

ПОДАВЛЕНИЕ СПОНТАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА ($D_{0.6}H_{0.4}$) ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СО СЛАБЫМ НЕЙТРОННЫМ ПОТОКОМ В ОКРЕСТНОСТИ T_C

А.Г.Липсон, Д.М.Саков, Е.И.Саунин

Институт физической химии РАН

117915 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 октября 1995 г.

Обнаружено подавление спонтанных деформаций (зажатие) в частично дейтерированных монокристаллах триглицинсульфата при их взаимодействии со слабыми потоками тепловых нейтронов в окрестности точки Кюри.

Известно [1], что малые дозы рентгеновского излучения наносят значительные радиационные повреждения при взаимодействии с кристаллами триглицинсульфата (ТГС) и изоморфных ему соединений. Это выражается, в частности, в изменении формы петли гистерезиса, что обусловлено возникновением деформаций кристаллической решетки и разрывом водородных связей в ней. Установлено, что дозы рентгеновского излучения, вызывающие радиационные повреждения решетки ТГС столь малы, что ставится под сомнение правильность определения его кристаллографической структуры с помощью методов рентгеноструктурного анализа. В отличие от ионизирующих излучений, нейтронные потоки способны вызвать заметные радиационные повреждения в диэлектриках лишь при достаточно больших дозах. Это связано с тем, что нейтроны практически не генерируют электронно-дырочные пары, а дефекты, созданные ими, определяются смещением атомных позиций (отдачей ядер) в процессах упругого и неупругого рассеяний и радиационного захвата [2]. Вместе с тем хорошо известно, что в процессах сегнетоэлектрического фазового перехода через точку Кюри (T_C), сопровождающегося переполаризацией кристалла, создаются сильно неравновесные условия. В этом случае содержащиеся в кристалле атомы водорода (дейтерия) приобретают значительную подвижность. Кроме того, при фазовых переходах типа порядок-беспорядок и разбиснии кристаллов на домены генерируются упругие деформации в виде неравновесных фононов и многофононных возбуждений. При фазовых переходах такого типа химические связи в кристалле будут находиться в напряженном состоянии. Отсюда следует, что самые слабые из них (водородные) могли бы эффективно разрушаться под действием даже сверхмалых доз не только ионизирующего излучения, но и нейтронов. Это возможно в том случае, если в сегнетоэлектрическом кристалле созданы условия для эффективного захвата нейтронов. Так в процессе захвата теплового нейтрона выделяемая энергия связи ядра может целиком передаваться решетке [3, 4], то есть расходоваться на разрыв химических связей (создание радиационных повреждений). Поскольку типичные величины энергии связи ядер лежат в области 7–8 МэВ, а энергия ионизации химических связей $\sim 1 - 5$ эВ, то при захвате одного нейтрона могло бы генерироваться не менее 10^6 электронных возбуждений. Поэтому облучение сегнетоэлектрических кристаллов именно в процессе перехода через T_C даже сверхмалыми дозами нейтронов способно привести к измеримым электрическим эффектам.

Особенно ярко такие процессы будут выражены в частично дейтерированных сегнетоэлектриках (содержащих одновременно и водород, и дейтерий), в которых возможно аномальное увеличение сечения захвата тепловых нейтронов при образовании в них молекулярных комплексов типа $[D^+H^-]$ [5]. В связи с изложенным выше, целью настоящей работы явилось исследование электрофизических свойств сегнетоэлектрических кристаллов ТГС (D,H), облученных сверхмалыми дозами термализованных нейтронов в окрестности T_C , а также изучение процессов захвата таких нейтронов в кристаллической решетке.

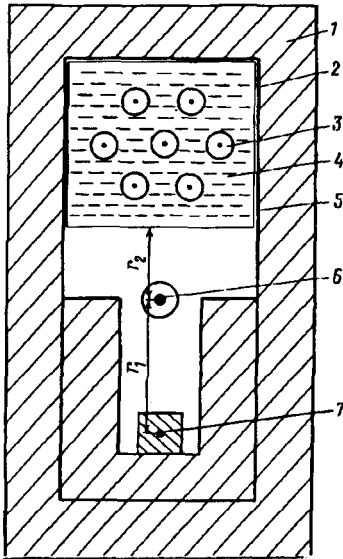


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1 - полиэтилен (Co), 2 - детектор, 3 - счетчики, 4 - силиконовое масло, 5 - Cd-фольга, 6 - криостат с кристаллом ТГС, 7 - Cf^{252} -источник нейтронов

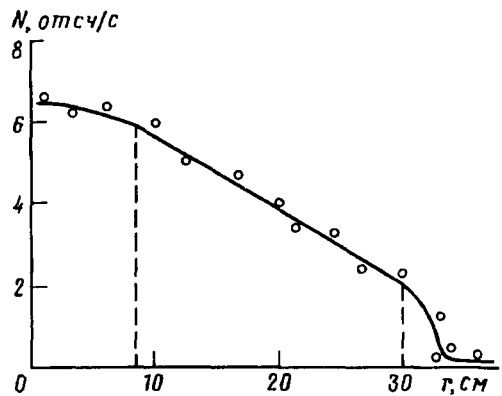


Рис.2. Зависимость интенсивности счета нейтронов от расстояния источник-детектор внутри полиэтиленовой защиты

В качестве образцов использовали монокристаллы триглицинсульфата $(ND_2CD_2COOH)_3 \cdot D_2SO_4$ с общим содержанием дейтерия $\sim 60\%$ ($T_C = 57.6^\circ C$). Образцы, размером $10 \times 10 \times 2$ мм, вырезались из монокристаллической пластины в направлении (010). Контроль температурного положения и электрической активности сегнетоэлектрического фазового перехода осуществлялся методом термостимулированной деполяризации (ТСД). С этой целью образцы с нанесенными омическими контактами закреплялись с дозированной нагрузкой ($F = 100 \pm 10$ г) между двумя электродами [6]. Нагрев и охлаждение образцов осуществлялись в линейном режиме со скоростью 0.15 К/с в интервале $283-373$ К. Для регистрации нейтронов использовали покрытый кадмиевым листом блок пропорциональных счетчиков нейтронов NWI-62 [7,8], окруженный пассивной защитой из полиэтиленовых блоков "neutrostop" (Co) толщиной 15 см. Схема установки представлена на рис.1. Для экспериментов с нейтронными потоками различной интенсивности (выше космического нейтронного фона) и калибровки детектора использовали Cf^{252} -источник нейтронов с интенсивностью ~ 270 н/с в телесный угол 4π . Источник, находящийся внутри

свинцовой капсулы диаметром 4 см, помещали внутрь полиэтиленового блока с толщиной стенок 2.5 см. Источник располагался на расстоянии $r_1 = 10$ см от поверхности образца, который, в свою очередь, находился на расстоянии $r_2 = 6$ см от детектора нейтронов. В качестве контрольных (фоновых) экспериментов проводилось измерение фона в температурных интервалах, лежащих вне области электрической активности образцов ТГС, то есть вне окрестности T_C : (283–303 К ($T \ll T_C$) и 353–373 К ($T \gg T_C$)).

Параметры нейтронного фона установки в сериях экспериментов в отсутствие (I) и с Cf^{252} -источником нейтронов (II) при фазовом переходе кристалла ТГС через точку Кюри

Серия	$\langle N_\phi \rangle$, отсч/с	$\langle N_{\phi\text{ф}} \rangle$, отсч/с	$\Delta N \cdot 10^{-3}$, отсч/с
I (50 циклов)	$(1.41 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$	$(1.00 \pm 0.10) \cdot 10^{-2}$	$-(4.1 \pm 1.1)$
II (40 циклов)	$1.260 \pm 0,016$	1.176 ± 0.015	$-(84 \pm 20)$

Примечание $\langle N_{\phi\text{ф}} \rangle$ – среднее число отсчетов, полученных в циклах нагрев–охлаждение в окрестности T_C ; $\langle N_\phi \rangle$ – среднее число отсчетов, полученных в циклах нагрев–охлаждение при $T \ll T_C$ и $T \gg T_C$ (фон контрольных экспериментов); $\Delta N = \langle N_{\phi\text{ф}} \rangle - \langle N_\phi \rangle$.

Как следует из таблицы, отрицательный эффект в температурном интервале, соответствующем окрестности точки Кюри, наблюдается как для случая космического нейтронного фона (серия I), так и при использовании Cf^{252} -источника нейтронов (серия II). При этом абсолютная величина отрицательного эффекта увеличивается примерно в 20 раз в экспериментах с Cf^{252} -источником нейтронов по сравнению с экспериментами в космическом фоне. В результате взаимодействия с кристаллом ТГС вблизи T_C происходит ослабление потока нейтронов от Cf^{252} -источника на величину $\sim 2.0 - 2.5\%$.

На первый взгляд этот результат кажется парадоксальным, поскольку в отсутствие замедлителя поток нейтронов, падающий на кристалл (I), должен убывать с расстоянием как $I \sim r^{-2}$. В присутствие больших масс замедлителя этот закон, однако, не выполняется (рис.2). На графике зависимости $N(r)$ в этом случае можно выделить три участка: 1) $r \geq 30$ см (источник нейтронов вне полиэтиленовой защиты: $N \sim r^{-2}$); 2) $10 < r < 30$ см (источник внутри защиты $N \sim r^{-1}$), и, наконец, 3) $r < 10$ см, $N \sim r^{-1/n}$ (где $2 < n < 3$). Данная зависимость $N(r)$ обусловлена тем, что термализованные внутри полиэтиленовой защиты нейтроны могут многократно (несколько десятков раз) пересекать одну и ту же плоскость (кристалл), испытывая внутренние отражения от полиэтиленовых стенок [9]. Это означает, что внутри защиты в пространстве между источником и детектором (источником и кристаллом) создается "поле" тепловых нейтронов, хаотически движущихся в различных направлениях [10]. С учетом полной площади поверхности образца ($S_{\text{обр}} = 2,8 \text{ см}^2$) количество термализованных нейтронов, пересекающих образец в единицу времени в данной геометрии, составит ~ 20 н/с, из которых почти треть захватывается в

кристалле. Отсюда следует, что сечение захвата тепловых нейтронов в образцах ТГС в окрестности T_C должно быть по крайней мере на 3 порядка выше (~ 700 барн), чем для водорода, входящего в состав кристалла ТГС.

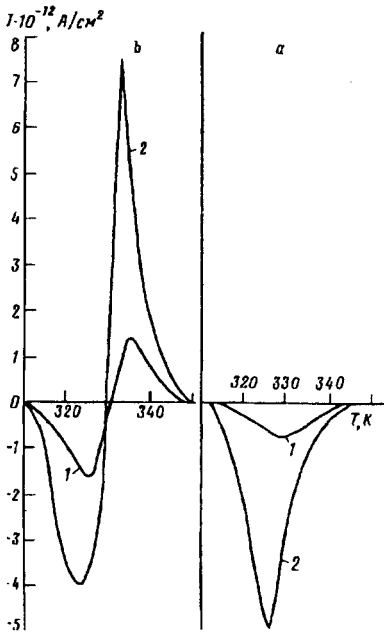


Рис.3. а – Спектры ТСД образца ТГС при охлаждении в условиях космического нейтронного фона (кривая 1), с Cf^{252} -источником нейтронов (кривая 2); б – то же для случая нагрева

Захват термализованных нейтронов в кристалле ТГС в окрестности T_C , как видно из рисунка 3, приводит к значительному изменению спектров ТСД по сравнению с аналогичными спектрами, полученными для этого же кристалла в отсутствие Cf^{252} -источника (в условиях космического фона). Во-первых, резко увеличивается интенсивность сигнала ТСД для облученных образцов (2). Во-вторых, для образцов 2 наблюдается смещение максимумов тока ТСД как в нагреве, так и в охлаждении на 3,5 К в область низких температур, что указывает на соответствующее уменьшение T_C по сравнению с образцами, термоциклированными в условиях космического нейтронного фона (образец 1). В-третьих, энергия активации процесса ТСД для образца 2, рассчитанная по методу Гарлика-Гибсона [6], составляет в охлаждении $(\delta_{ох})_2 = 1.3 \pm 0.1$ эВ, в нагреве $(\delta_{н})_2 = 1.5 \pm 0.1$ эВ, тогда как для образца 1 соответственно: $(\delta_{ох})_1 = 1.0 \pm 0.1$ эВ, $(\delta_{н})_1 = 1.2 \pm 0.1$ эВ. То есть для облученных образцов имеет место возрастание энергии активации процесса переполаризации кристалла ТГС примерно на 0.3 эВ. Отметим, что облучение кристалла Cf^{252} -источником нейтронов до перехода $T < T_C$, а также при $T > T_C$ не приводит к последующему изменению спектров ТСД (в отличие от γ -облученных образцов ТГС [1]). После облучения кристалла ТГС в окрестности T_C и последующего перехода через T_C в отсутствие источника спектр ТСД не отличается от спектра, полученного в условиях космического фона. Таким образом, изменение электрической активности кристалла ТГС при облучении малыми потоками тепловых нейтронов происходит лишь в момент облучения и только в окрестности T_C .

Рассмотрим возможные причины наблюдаемых эффектов изменения электрической активности кристалла ТГС, облучаемого слабым потоком тепловых нейтронов. Сдвиг T_C в область низких температур в сегнетоэлектрических кристаллах на величину $\sim 3.5\text{K}$ указывает на то, что кристалл в процессе проведения измерений становится механически зажатым между электродами [11]. Причиной этого эффекта является частичное подавление спонтанных деформаций в кристалле, приводящее к подавлению спонтанной поляризации в области $T > T_C$ по сравнению со "свободным" кристаллом, то есть к уменьшению сегнетоэлектрической области. Подавление спонтанной деформации, очевидно, обусловлено переходом части упругой энергии доменных стенок в энергию пластических деформаций при взаимодействии кристалла ТГС с потоком тепловых нейтронов, поскольку в условиях космического фона кристалл остается "свободным". Выделяемая в таком процессе энергия пластических деформаций расходуется на диэлектрические потери при трении доменов, генерацию заряженных дислокаций в приповерхностном слое ТГС, микротрещин и так далее. Это приводит к возрастанию поверхностного заряда в кристалле. Последний процесс влечет за собой увеличение электрической активности образца [12]. При этом возрастает интенсивность сигнала ТСД и увеличивается энергия активации переполаризации вследствие увеличения механического сопротивления переключению доменов при возрастании дефектности структуры ТГС. Процесс переполаризации кристалла ТГС в обычном случае (без облучения) определяется переходом водорода из группы COOH иона глициния на дипольный ион $(\text{ND}_2)\text{D}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$: $((\text{ND}_2)\text{D}^+\text{CD}_2\text{COO}^-)$ $(\text{ND}_3^+\text{CDCOOH})_2\text{SO}_4^{2-}$. В результате происходит смещение и переупорядочение атомов азота глициновых групп и ионов глициния, следствием чего является образование поляризованного состояния. В случае облучения, то есть при наличии избыточной энергии пластических деформаций вблизи доменной стенки, может происходить разрыв короткой водородной связи COOH в группе $(\text{ND}_2)\text{D}^+\text{CD}_2\text{COO}^-$. При этом атом водорода становится подвижным, и может перейти на группу $(\text{ND}_2)\text{D}^+$, где, по-видимому, происходит образование комплекса $[\text{D}^+\text{H}^-]$. Кроме того, образуется дополнительный отрицательный заряд COO^- , который увеличивает поляризацию образца. Энергия разрыва короткой водородной связи $E_H = 0.3$ эВ/атом. Эта энергия по величине соответствует разности $\delta_2 - \delta_1$, то есть разности энергий активации процессов переполаризации облученного и необлученного кристаллов.

Нетрудно убедиться, что энергия, необходимая для увеличения электрической активности ТГС при облучении, может быть обеспечена при захвате пересекающих кристалл тепловых нейтронов. Действительно среднее увеличение заряда в облученных кристаллах, рассчитанное из рис.2а, составило $\Delta Q = 8 \cdot 10^{-10}$ Кл/см²·с, что соответствует $n \sim 2 \cdot 10^7$ элементарных зарядов, образованных дополнительно в кристалле под действием облучения. Энергия, необходимая для образования такого числа зарядов, с учетом приведенных выше рассуждений составит $W_e = n_e E_H$, где E_H – энергия короткой водородной связи в ТГС; отсюда $W_e \simeq 6 \cdot 10^6$ эВ/с. В то же время, как показано выше, ежесекундно на переходе через T_C в кристалле захватывается I_n нейтронов: $I_n \simeq 6$ нейтрон/с. Полагая, что захват нейтронов на доменных стенках происходит безызлучательно (по аналогии с эффектом Мессбауэра [3,13]), с передачей энергии захватного излучения ($E_\gamma \geq 2,22$ МэВ) решетке получим суммарную мощность, выделяемую при нейтронном облучении кристалла $W_n \geq 1.32 \cdot 10^7$

эВ/с. Очевидно, что $W_n > W_e$, и поэтому энергии, выделяемой в неупругой форме при захвате тепловых нейтронов от Cf^{252} -источника, достаточно для создания экспериментально наблюдаемого "избыточного" заряда в облученных образцах ТГС.

Причиной подавления спонтанной деформации и, возможно, увеличения сечения захвата тепловых нейтронов может являться аномально высокий коэффициент взаимодействия фононов решетки ТГС с угловыми моментами квазимолекулы HD, который более чем на 2 порядка выше, чем аналогичный коэффициент для молекул H_2 и D_2 [14]. Это связано со значительной асимметрией молекулы HD, в которой центр масс и центр взаимодействия зарядов смещены друг относительно друга на величину $0,12\text{Å}$. В этом случае образующиеся в ТГС в окрестности T_C комплексы $[D^+H^-]$ будут являться, по существу, стоками энергии упругой деформации. При нейтронном облучении количество таких стоков резко возрастает, и поэтому становится возможным процесс подавления спонтанной деформации.

Авторы благодарны А.В.Стрелкову за полезное обсуждение.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 94-02-04895.

-
1. Ф.Иона, Д.Ширане, *Сегнетоэлектрические кристаллы*, М.: Мир, 1965.
 2. E. Fatuzzo, *Helv. Phys. Acta* **33**, 501 (1960).
 3. H. Frauenfelder, *The Mossbauer effect*, Benjamin, New York, 1962.
 4. P.L. Hagelstein, *Trans. Fusion Tech.* **26** (4T), 461 (1994).
 5. G.F. Cerofolini, G. Boara, S. Agosteo, and A.F. Para, *Fusion Technol.* **23**, 465 (1993).
 6. А.Г.Липсон, Д.М.Саков, В.В.Громов, Письма в ЖЭТФ **55** (7), 402 (1992).
 7. А.Г.Липсон, Д.М.Саков, Е.И.Саунин и др., ЖЭТФ **103** (6), 2142 (1993).
 8. А.Г.Липсон, Д.М.Саков, Письма в ЖТФ **20**, 46 (1994).
 9. И.И.Гуревич, Л.В.Тарасов, *Физика нейтронов низких энергий*, М.: Наука, 1965.
 10. Ю.А.Александров, *Фундаментальные свойства нейтрона*, 2 изд., М.: Наука, 1982.
 11. М.Лайнс, А.Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*, М.: Наука, 1981.
 12. *Electrets*, Ed. by G.M.Sessler, Springer-Verlag, New York, 1980.
 13. H.Kozima, *Nuovo Cim. A* **27**, 1781 (1994).
 14. J.Ganem, P.A.Fedders, and R.E.Norberg, *Phys. Rev. B* **47** (5), 2581 (1993).