

# Сравнительное исследование влияния малых доз гамма-облучения на фазовые переходы в монокристаллах триглицинсульфата и его дейтерированного аналога

© В.А. Федорихин, Б.А. Струков\*, С.А. Тараскин\*, И.В. Шнайдштейн\*, С.Т. Давитадзе\*

Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,  
400074 Волгоград, Россия  
E-mail: postmaster@vgasa.ru

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия  
E-mail: strukov@phys.msu.ru

Приводятся результаты сравнительного исследования влияния малых (менее 0.5 MR) доз  $\gamma$ -облучения на теплоемкость ( $C_p$ ) кристаллов триглицинсульфата и его дейтерированного аналога, полученные методом прецизионной вакуумной адиабатической калориметрии в температурном интервале от 80 до 350 К. Заметные изменения поведения  $C_p$  номинально чистых и  $\gamma$ -облученных кристаллов обнаружены вблизи температуры фазового перехода ( $T_c$ ), понижающейся с увеличением дозы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-16873-а).

PACS: 65.40.Ba, 81.40.Wx

Проблема прогнозирования поведения сегнетоэлектриков в зависимости от их степени дефектности и стойкости к облучению является актуальной и практически важной для радиационной физики конденсированного состояния. Наглядную картину эффектов, обусловленных облучением — размытие фазового перехода, возникновение внутреннего смещающего поля, понижение  $T_c$  — дают прецизионные измерения  $C(T)$ , позволяющие определить общую избыточную энергию, изменение энтропии при фазовом переходе, коэффициенты разложения термодинамического потенциала ( $F$ )  $\beta$ ,  $\gamma$  и параметр трикритичности  $k$ . Перспективным материалом для пиродатчиков являются кристаллы дейтерированного триглицинсульфата (ДТГС),  $T_c$  которого превышает  $T_c$  кристаллов триглицинсульфата (ТГС) на 5–10 К. Важным параметром пиродатчика является его теплоемкость. Исследования зависимостей  $C(T)$  номинально чистых кристаллов ДТГС с различным содержанием дейтерия были проведены в основном методами динамической калориметрии [1–5]. До настоящего времени влияние  $\gamma$ -облучения на закономерности фазовых переходов кристаллов ДТГС не изучено методами прецизионной вакуумной адиабатической калориметрии.

Цель работы — детальное сопоставление зависимостей  $C(T)$  номинально чистых и  $\gamma$ -облученных малыми дозами монокристаллов ДТГС. Зависимости получены с помощью адиабатического вакуумного калориметра в температурном интервале от 80 до 350 К.

## 1. Методика эксперимента

Образцы были вырезаны из монокристалла ДТГС, выращенного В.П. Константиновой в ИКРАН, и имели форму цилиндра диаметром 0.8 см, высотой 1.2 см.

При изготовлении они не ориентировались относительно кристаллографических осей. Для необлученного образца ДТГС значение  $T_c \approx 57.5^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о степени дейтерирования примерно 80–85%. Два других образца были подвергнуты диффузному  $\gamma$ -облучению от источника  $^{60}\text{Co}$ : мощность дозы составляла 66 R/s, температура в канале — 25–30°C. Первый образец получил дозу 0.012 MR, второй — 0.099 MR.

Теплоемкость измерялась на эталонированной вакуумной установке, состоящей из компьютера, низкотемпературного калориметра и системы сбора данных и управления. Точность измерения теплоемкости была не ниже 0.3%. Интервалы нагрева 0.5–1.0 К вдали от  $T_c$  и 0.01–0.02 К в окрестности  $T_c$ . Массы образцов от 1.103 до 1.159 g.

Температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов ДТГС получены на установке мостового типа [6] (частота 1 kHz, напряженность измерительного поля  $\approx 0.4\text{ V/cm}$ ) с отдельным отсчетом по действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой составляющим с погрешностью  $\approx 1\%$  ( $\epsilon'$ ) и использованы для определения постоянной Кюри–Вейсса.

Результаты измерений  $C(T)$  кристаллов ДТГС сопоставлены с данными для кристаллов ТГС, выращенных при температуре  $\approx 325\text{ K}$  [7].

## 2. Результаты эксперимента

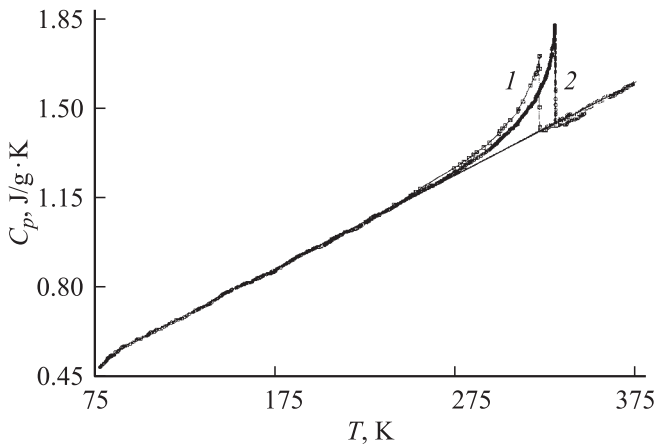
На рис. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости номинально чистых кристаллов ТГС и ДТГС в широком температурном интервале 200–380 К для ТГС и 80–350 К для ДТГС. Сплошной линией

показана решеточная теплоемкость  $C_{lat}$ , полученная линейной аппроксимацией (известно, что возможна ее интерполяция дебаевской и эйнштейновской функциями [8]).

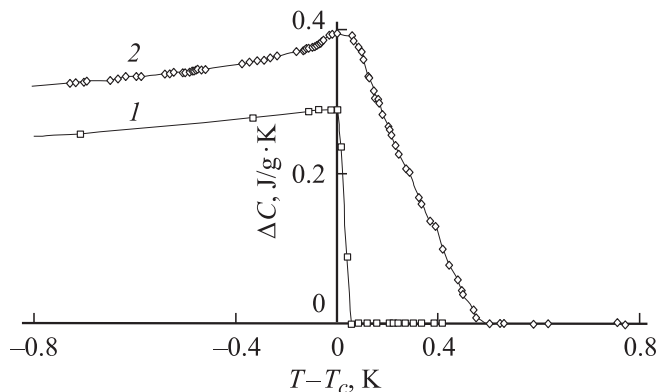
$C_{lat}$  обоих кристаллов практически совпадают для всей области аппроксимации в отличие от результатов [1], где в параэлектрической фазе ДТГС обнаружен anomalно крутой наклон зависимости — существенно большее (по сравнению с ТГС) значение  $dC_{lat}/dT$ .

Рис. 2 представляет температурные зависимости аномальной части теплоемкости ( $\Delta C = C - C_{lat}$ ) кристаллов в окрестности  $T_c$ . Основные особенности зависимостей  $\Delta C(T)$ : теплоемкость кристалла ДТГС больше, чем ТГС (скачки теплоемкости в  $T_c$   $\Delta C(T_c)$  составляют 0.29 и 0.40 J/g · К для ТГС и ДТГС соответственно); „размытие“ фазового перехода в кристалле ДТГС больше, чем в ТГС ( $\Delta T$  в параэлектрической фазе  $\approx 0.02$  и  $\approx 0.40$  К для ТГС и ДТГС соответственно).

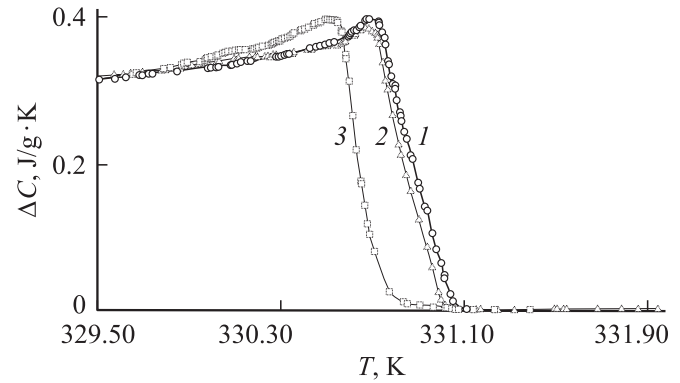
Отмеченные особенности качественно соответствуют результатам работ [1,5]; количественное расхождение



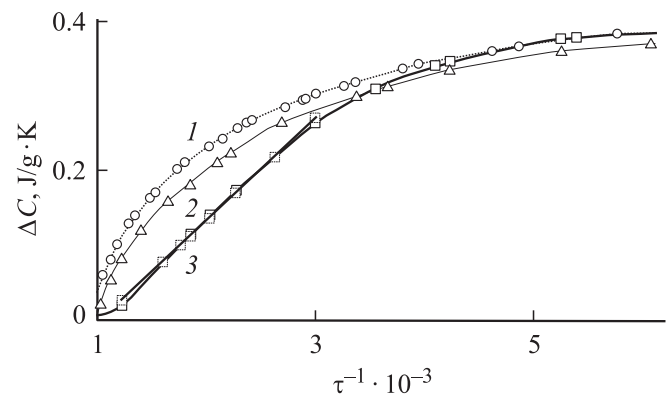
**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкости кристаллов ТГС и ДТГС в широком температурном интервале: 1 — ТГС, 2 — ДТГС.



**Рис. 2.** Температурные ( $T - T_c$ ) зависимости аномальной части теплоемкости кристаллов ТГС и ДТГС в окрестности  $T_c$ : 1 — ТГС, 2 — ДТГС.



**Рис. 3.** Температурные зависимости аномальной части теплоемкости кристаллов ДТГС (чистого и гамма-облученных) в окрестности  $T_c$ : 1 — 0, 2 — 0.012 и 3 — 0.099 MR.



**Рис. 4.** Зависимости аномальной части теплоемкости кристаллов ДТГС (чистого и гамма-облученных) от обратной приведенной температуры: 1 — 0, 2 — 0.012 и 3 — 0.099 MR.

для кристалла ТГС объясняется использованием в [1,5] кристаллов более низкого качества [7]. Для кристалла ДТГС  $\Delta C(T_c)$  составляют 0.48 [1] и 0.41 J/g · К [5]. Завышенное значение  $\Delta C(T_c)$  в [1], вероятно, связано с обнаруженным в этой работе anomalно большим (по сравнению с ТГС) значением  $dC_{lat}/dT$  в параэлектрической фазе, повлиявшим на результат линейной аппроксимации  $C_{lat}$ . На рис. 3 приведены температурные зависимости аномальной части теплоемкости в окрестности  $T_c$  чистого и  $\gamma$ -облученных кристаллов ДТГС. Выявленные особенности поведения зависимостей  $\Delta C(T)$  аналогичны результатам [7], где исследовано влияние малых (до 0.5 MR) доз  $\gamma$ -облучения на зависимости  $C(T)$  кристаллов ТГС, выращенных в параэлектрической фазе, а именно: смещение  $T_c$  в область низких температур; появление избыточной теплоемкости выше смещенной  $T_c$ ; увеличение теплоемкости для дозы 0.099 MR в области  $T < T_c$ ; увеличение „размытия“ фазового перехода для этой дозы в области  $T > T_c$ .

Параметры фазовых переходов кристаллов ТГС и ДТГС

Кристалл	$C$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$T_c$	$k$	$\Delta C$	$\Delta Q$	$\Delta S$	$n$
	К	1/К	м <sup>3</sup> /J	м <sup>6</sup> /J <sup>2</sup>	К	—	J/g · К	J/g	J/g · К	см <sup>-3</sup>
ТГС(0 MR)	3300	1.90E-03	1.19E-9	4.11E-17	322.18	1.42E-02	0.29	5.04	1.56E-02	*1E+18
0.1 MR	3800	1.65E-03	0.95E-9	2.61E-17	321.94	1.61E-02	0.33	5.04	1.57E-02	3E+19
0.3 MR	3800	1.65E-03	1.02E-9	1.92E-17	321.54	2.56E-02	0.33	5.04	1.57E-02	1E+20
0.5 MR	3600	1.74E-03	1.18E-9	1.89E-17	321.35	3.28E-02	0.25	5.04	1.57E-02	—
ДТГС (0MR)	3000	2.09E-03	1.09E-9	6.71E-17	330.68	0.65E-02	0.40	5.61	1.70E-02	—
0.012 MR	3400	1.84E-03	0.91E-9	3.05E-17	330.66	1.11E-02	0.38	5.61	1.70E-02	—
0.099 MR	3400	1.84E-03	0.86E-9	5.20E-17	330.50	0.58E-02	0.40	5.61	1.70E-02	2E+19

Примечание.  $C$  — постоянная Кюри-Вейсса,  $\alpha$  — коэффициент при  $P^2$ , определенные из измерений действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (частота измерения — 1 kHz, напряженность измерительного поля — 0.4 V/cm);  $\beta$  — коэффициент при  $P^4$ ;  $\gamma$  — коэффициент при  $P^6$ ;  $T_c$  — температура Кюри, определенная по максимальному значению теплоемкости;  $k$  — параметр трикритичности ( $k = \frac{\beta^3}{4\alpha\gamma T_c}$ );  $\Delta C = (C - C_{\text{lat}})$  — скачок теплоемкости в  $T_c$ ,  $\Delta Q$  — избыточная теплота фазового перехода;  $\Delta S$  — изменение энтропии при фазовом переходе;  $n$  — концентрация точечных дефектов, обусловленных  $\gamma$ -облучением, в приближении невзаимодействующих дефектов  $S$ -типа. \* — значение, полученное при экстраполяции зависимости концентрации точечных дефектов ( $n$ ) от дозы  $\gamma$ -облучения ( $D$ ) на величину  $D = 0$  MR.

Проанализируем полученные результаты в рамках феноменологической теории в приближении невзаимодействующих дефектов  $S$ -типа [9]

$$\Delta C(T_c) = n \frac{d^3 P_{ZO}^2 \alpha^2}{4T_c} \left( 1 + \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right)^{-1} \cdot \tau^{-1},$$

где  $n$  — концентрация дефектов,  $d$  — радиус ядра дефекта,  $P_{ZO}$  — параметр порядка в области локализации дефекта,  $\alpha$  — коэффициент при  $P^2$  в разложении термодинамического потенциала,  $\tau^{-1} = \frac{T_c}{T - T_c}$  — обратная приведенная температура. Для численных оценок положим значения  $d \approx 5 \cdot 10^{-8}$  см и  $P_{ZO} \approx 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Тогда, построив зависимость  $\Delta C(\tau^{-1})$ , можно оценить численное значение  $n$ .

На рис. 4 приведены зависимости  $\Delta C(\tau^{-1})$  кристаллов ДТГС. Видно, что только для дозы облучения 0.099 MR на определенном участке можно выделить линейную зависимость  $\Delta C(\tau^{-1})$ , позволяющую оценить концентрацию дефектов  $n \approx 2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (в кристалле ТГС, облученном дозой 0.1 MR,  $n \approx 3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> [7]).

На рис. 5 приведены дозовые зависимости смещения  $T_c$  ( $\Delta T_c = T_c(D = 0) - T_c(D \neq 0)$ ) для  $\gamma$ -облученных

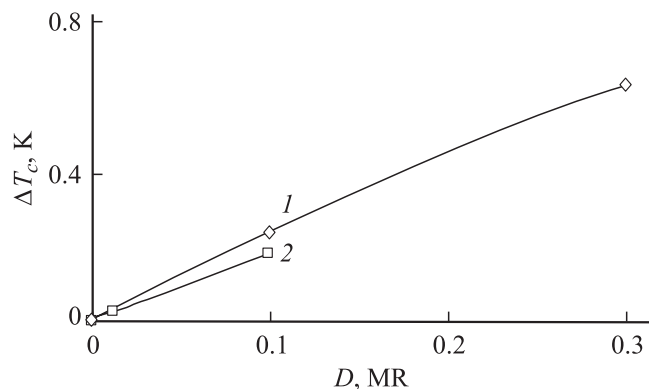


Рис. 5. Дозовые зависимости смещения  $T_c$  гамма-облученных кристаллов ТГС и ДТГС: 1 — ТГС, 2 — ДТГС.

кристаллов ТГС и ДТГС. Отметим, что близкая к линейной зависимость смещения температуры фазового перехода, обусловленного малыми дозами  $\gamma$ -облучения, наблюдается в обоих кристаллах:  $\frac{dT_c}{dD} \approx 2.1$  и  $\approx 1.8$  К/MR для ТГС и ДТГС соответственно. Представляет значительный интерес продолжение изучения зависимостей  $C(T)$  кристаллов ДТГС, облученных малыми дозами.

Для кристаллов ТГС и ДТГС аналогично работам [10,11] определены коэффициенты разложения термодинамического потенциала ( $F$ )  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и параметры трикритичности  $k$  (см. таблицу).

Из таблицы следует, что увеличение дозы облучения обуславливает рост параметра трикритичности кристалла ТГС, т.е. „приближение“ последнего в сторону фазового перехода 2 рода (для кристалла ДТГС недостаточно экспериментальных данных).

### 3. Заключение

1) Обнаружено качественно аналогичное поведение зависимостей  $C(T)$  номинально чистых и  $\gamma$ -облученных кристаллов ТГС и ДТГС в широком температурном интервале и вблизи  $T_c$ .

2) Определены коэффициенты разложения термодинамического потенциала ( $F$ )  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и параметр трикритичности  $k$ , приблизительно одинаковые по порядку величины для номинально чистых и  $\gamma$ -облученных кристаллов ТГС и ДТГС.

3) Для дозы облучения 0.099 MR кристалла ДТГС в приближении невзаимодействующих дефектов  $S$ -типа оценена их концентрация (ранее это было осуществлено для кристалла ТГС, облученного дозами 0.1 и 0.3 MR).

4) В окрестности  $T_c$  численные значения теплоемкости в сегнето- и параэлектрической фазах, ее скачок и протяженность „хвоста“ зависимости  $C(T)$  в параэлектрической фазе для кристалла ДТГС (как избыточная

теплота и изменение энтропии при фазовом переходе) заметно выше, чем в ТГС.

Авторы выражают благодарность Н.В. Ратиной за участие в проведении диэлектрических измерений кристаллов ДТГС.

## Список литературы

- [1] A.J. Camnasio, J.A. Gonzalo. *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 2, 451 (1975).
- [2] A.J. Camnasio, J.A. Gonzalo. *Solid State Commun.* **16**, 1169 (1975).
- [3] P. Felix, P. Gamot, P. Lacheau, Y. Raverdi. *Ferroelectrics* **17**, 3–4, 543 (1978).
- [4] H.E. Muser, J. Helwig, E. Barth. *Ferroelectrics* **25**, 371 (1980).
- [5] G.M. Loiacono, G. Kostecky. *Mat. Res. Bull.* **16**, 53 (1981).
- [6] А.В. Шильников, В.А. Федорихин, Н.В. Ратина. *Мат. межд. н.-практ. конф. INTERMATIS–2004. МИРЭА, М. (2004). Ч. 1. С. 76.*
- [7] Б.А. Струков, А.С. Сигов, В.А. Федорихин, С.А. Тараскин. *Письма в ЖЭТФ* **31**, 3, 184 (1980).
- [8] Б.А. Струков, Е.П. Рагула, С.В. Архангельская, И.В. Шнайдштейн. *ФТТ* **40**, 1, 106 (1998).
- [9] А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собянин. *ЖЭТФ* **76**, 1, 345 (1979).
- [10] Б.А. Струков, С.А. Тараскин, А.В. Сувханов. *Пьезоэл. мат. и преобраз. Ростов н/Д (1991). С. 19.*
- [11] С.И. Вон. *Автореф. док. дис. М. (1995). 16 с.*