

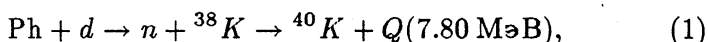
5.03;12

©1994

АНОМАЛИИ ТЕПЛОТЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ K_2PO_4 ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ ЧЕРЕЗ ТОЧКУ КЮРИ

А.Г.Липсон, Е.И.Саунин, В.А.Кузнецов,
Д.М.Саков

Ранее [1,2] в монокристаллах KD_2PO_4 (DKDP) нами была обнаружена генерация продуктов ядерного dd -синтеза (нейтронов и трития) при фазовом переходе через точку Кюри. Если в кристаллической решетке DKDP помимо процессов, ведущих к генерации нейтронов и трития, существуют возможности когерентной передачи виртуального нейтрона от ядер дейтерия, взаимодействующих с гигантскими флуктуациями упругой энергии, на соседние ядра-акцепторы (^{38}K , ^{31}P и др.) [3], то при фазовом переходе через T_c параметры теплоты перехода могут претерпевать определенные изменения, обусловленные появлением дополнительного источника тепла в решетке DKDP. При этом одним из возможных каналов тепловыделения может быть следующая экзоэнергетическая реакция:



в которой $Q = 7.97 \text{ МэВ}$ соответствует энергии связи нейтрона в ядре ^{40}K , условием же "расщепления" дейтерона в реакции $\text{Ph}+d$ будет $E_{\text{Ph}} > 2.22 \text{ МэВ}$, т. е. энергия многофотонного возбуждения (Ph) должна быть больше энергии связи дейтерона.

С целью исследования возможности дополнительного выхода тепла на сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристаллах DKDP нами проведено изучение кинетики теплового эффекта и его количественных изменений при фазовом переходе в окрестности T_c в процессе многократного термоциклирования (нагрев и охлаждение) образцов DKDP и KN_2PO_4 (KDP) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В работе использован микрокалориметр METTLER TA3000 SYSTEM (скорость охлаждения и нагрева образцов $s = 4.8 \text{ К/мин}$). В качестве образцов использовали монокристаллы DKDP массой $m_D = 5 \cdot 10^{-2} \text{ г}$ (содержание дейтерия $97.0 \pm 1.0\%$), вырезанные из одного

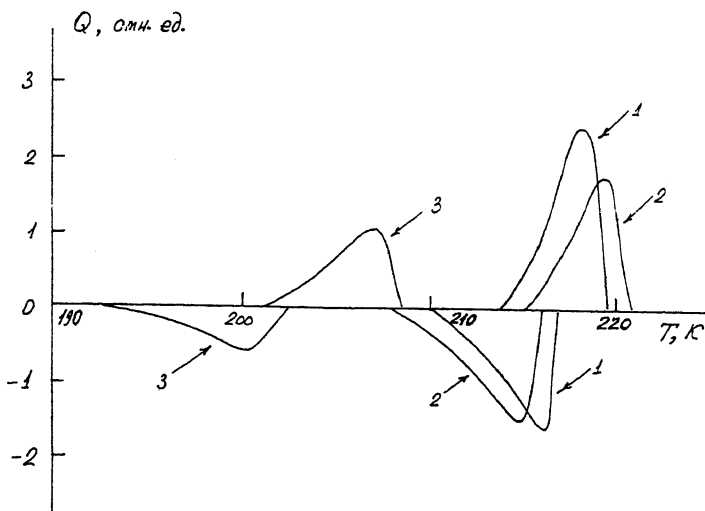


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности теплового эффекта $Q = f(T)$ при фазовом переходе в кристаллах DKDP:

1 — DKDP (97%), цикл 2; 2 — DKDP (97%), цикл 82; 3 — DKDP (70%), цикл 2.

моноблока, ориентированного в направлении (001), и аналогичные им кристаллы KDP массой $m_H = 6.5 \cdot 10^{-2}$ г, а также для контроля образцы с содержанием дейтерия $\sim 70\%$ ($m_{HD} = 5.0 \cdot 10^{-2}$ г). В кристаллах DKDP с содержанием дейтерия 97% величина эндоэффекта превосходит величину экзоэффекта (таблица и рис. 1, кривая 1) до тех пор, пока кристалл не насыщен дефектами ($\sim 10 - 20$ начальных термоциклов). При большом числе термоциклов происходит инверсия абсолютной величины теплового эффекта, так что экзоэффект становится больше эндоэффекта (рис. 1, кривая 2). В этом случае кристаллы уже сильно дефектны, что находит свое выражение в увеличении полуширины термоциклов и интервала ΔT между максимумами эндо- и экзоэффекта. Кристаллы DKDP с содержанием дейтерия $\sim 70\%$ демонстрируют поведение теплоты перехода, во многом аналогичное DKDP с максимальной степенью дейтерирования (рис. 1, кривая 3). Однако они имеют иные температурные положения, несколько меньшие (на 10–20%) величины ΔH (см. таблицу). В случае KDP при существенно меньших величинах ΔH , чем у DKDP, при любом числе термоциклов $\Delta H_{exo} \gg \Delta H_{endo}$ (рис. 2, кривая 2). Увеличение числа термоциклов до 80 приводит лишь к незначительному сужению термопиков ($\sim 50\%$) и некоторому понижению

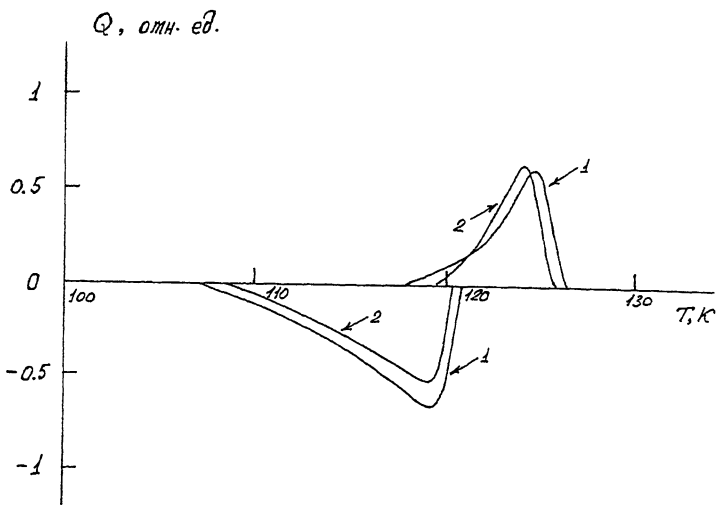


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности теплового эффекта $Q = f(T)$ при фазовом переходе в кристаллах KDP: 1 — KDP, цикл 2; 2 — KDP, цикл 82.

ΔH_{exo} (рис. 2, кривая 2). Таким образом, эксперименты показывают, что монокристаллы структуры KDP, содержащие дейтерий и не имеющие его в своем составе, демонстрируют совершенно различное поведение теплоты фазового перехода при термоциклировании в окрестности T_C .

Рассмотрим возможные физические причины наблюдаемых эффектов. Прежде всего следует отметить, что в отсутствие дополнительных внутренних источников тепла (или "холодильников") истинная теплота перехода, связанная лишь с перестройкой кристаллической структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, должна была бы быть одинаковой по модулю при нагреве и охлаждении образцов. Поскольку в действительности $\Delta H_{\text{exo}} \neq \Delta H_{\text{endo}}$, то следует предположить, что вклад в теплоту перехода вносят дополнительные "источники" энергии, размещенные в кристаллической решетке образцов. При этом для DKDP природа этих источников различна в первых термоциклах (в малодефектных кристаллах) и на многократноциклированных образцах (сильно дефектные кристаллы). Будем полагать, что в случае нагрева и охлаждения образцов DKDP при малом числе термоциклов соответствующие теплоты перехода могут быть записаны в виде

$$\begin{cases} -\Delta H_{\text{exo}} = -\Delta H_{\text{ист}} + \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{упр}} \\ +\Delta H_{\text{endo}} = +\Delta H_{\text{ист}} + \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{упр}} \end{cases}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{ист}}$ — истинная величина теплового эффекта, связанная исключительно с перестройкой структуры идеального кристалла DKDP; $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота пластических деформаций (диэлектрических потерь) в первых термоциклах, связанная с трением доменных стенок по причине низкой подвижности доменов в DKDP [4,5]; под $\Delta H_{\text{упр}}$ будем понимать теплоту, в которую переходит упругая энергия доменных стенок. Поскольку теплоты $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{упр}}$ выделяются и при нагреве, и при охлаждении образцов, то они имеют положительный знак. При большом числе термоциклов ($n \geq 80$) подвижность доменов в образце становится практически нулевой. В этом случае образец перегружен неравновесными точечными дефектами и дислокациями, локализованными на доменных границах [6]. В результате энергия $\Delta H_{\text{пл}}$, ранее выделяемая за счет трения, теперь должна диссипироваться за счет образования трещин в образце при пластическом течении. Поэтому величина $\Delta H_{\text{пл}}$ меняет знак на “минус” (что обозначает поглощение) в сравнении с $\Delta H_{\text{пл}}$ в системе уравнений (2). По модулю эти значения мы полагаем одинаковыми, поскольку они определяются диэлектрическими потерями в кристалле, которые в свою очередь заданы величиной спонтанной поляризации P_s , обусловленной исключительно природой самого сегнетоэлектрика. С учетом сделанных замечаний при большом числе термоциклов ($n > 80$) система (2) преобразуется к виду:

$$\begin{cases} -\Delta H_{\text{exo}} = -\Delta H_{\text{ист}} - \Delta H_{\text{пл}} \\ +\Delta H_{\text{endo}} = +\Delta H_{\text{ист}} - \Delta H_{\text{пл}} \end{cases} \quad (3)$$

Отсюда легко оценить $\Delta H_{\text{пл}}$ — энергию пластического течения (диэлектрических потерь) в кристалле DKDP $\Delta H_{\text{пл}} = (\Delta H_{\text{exo}} - \Delta H_{\text{endo}})/2$, или, с учетом данных таблицы, $\langle \Delta H_{\text{пл}} \rangle \simeq 0.33$ Дж/г. Полагая вклад $\Delta H_{\text{пл}}$ в начальных термоциклах таким же, как при $n > 80$, получим $\Delta H_{\text{упр}} = 0.16$ Дж/г для $n = 2, 3$; $\Delta H_{\text{упр}} = 0.04$ Дж/г для $n = 4$. Для $n = 1$ вклад $\Delta H_{\text{пл}}$ невелик, поскольку дефектов в кристалле еще мало и поэтому, полагая $\Delta H_{\text{пл}} \ll \Delta H_{\text{упр}}$, получим $\Delta H_{\text{упр}} = 0.17$ Дж/г. При значениях $n > 5$ вклад $\Delta H_{\text{упр}} \rightarrow 0$, и поэтому дополнительные “источники” подавлены.

Для кристаллов KDP (рис. 2) аналогичная система уравнений энергетического баланса будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} -\Delta H_{\text{exo}} = -\Delta H_{\text{ист}} - \Delta H_{\text{д}} \\ +\Delta H_{\text{endo}} = +\Delta H_{\text{ист}} \pm \Delta H_{\text{д}} \end{cases} \quad (4)$$

где $\Delta H_{\text{д}} = \Delta H_{\text{упр}} + \Delta H_{\text{пл}}$, т. е. энергия доменной стенки, равная сумме энергий упругих и пластических деформаций.

Параметры теплового эффекта в кристаллах DKDP и KDP

Тип кристалла	Номер цикла <i>n</i>	Экзоэффект (охлаждение)			Эндоэффект (нагрев)		
		ΔH , Дж/г	T_m , К	$\Delta T_{1/2}$, К	ΔH , Дж/г	T_m , К	$\Delta T_{1/2}$, К
DKDP (97%)	1	5.90 ± 0.10	216.3	3.1	6.25 ± 0.12	218.1	2.5
	2	5.43 ± 0.16	216.3	3.2	6.41 ± 0.19	218.1	2.5
	3	5.62 ± 0.17	215.8	3.3	6.60 ± 0.23	218.7	2.6
	4	5.69 ± 0.12	215.8	3.2	6.43 ± 0.15	218.5	2.5
	"						
	"						
DKDP (70%)	81	6.27 ± 0.19	214.8	3.9	5.56 ± 0.17	219.3	3.0
	82	6.10 ± 0.18	214.9	4.0	5.49 ± 0.18	219.3	2.8
KDP	1	4.68 ± 0.11	200.1	6.5	4.95 ± 0.12	206.9	4.3
	2	4.30 ± 0.13	200.4	6.3	5.11 ± 0.15	206.9	4.2
	1	3.52 ± 0.11	118.8	6.1	1.63 ± 0.05	124.4	2.4
	2	4.10 ± 0.12	119.3	6.0	1.80 ± 0.06	124.4	2.8
	"						
	"						
	81	3.10 ± 0.10	119.0	5.0	1.88 ± 0.06	124.0	2.5
	82	3.24 ± 0.10	119.5	6.0	1.61 ± 0.05	124.1	2.4

Примечание. ΔH — экспериментальное значение теплоты перехода. T_m — температурное положение максимума пика, $\Delta T_{1/2}$ — полуширина пика.

Если в системе (4) ΔH_d будет взято со знаком “плюс”, то мы получим $\Delta H_d = -0.95$ Дж/г (см. таблицу). Это означает, что в кристалле KDP наблюдается лишь поглощение энергии доменной стенки, т. е. указывает на отсутствие внутреннего источника энергии. Если же, как и в уравнении (3), ΔH_d берется со знаком “минус”, что предполагает наличие лишь энергии пластических деформаций (диэлектрических потерь), то это все равно означает отсутствие выделения упругой энергии. В таком случае за 80 термодвигов ΔH_d меняется незначительно — от 0.95 ($n = 1$) до 0.73 Дж/г ($n = 80$). Большая величина ΔH_d в KDP по сравнению с DKDP связана, по-видимому, с более высокой (на 6 порядков) подвижностью доменов в KDP [5]. Экспериментальные данные, полученные на контрольных образцах KDP, показывают, что при термоциклировании этих кристаллов в окрестности T_C для них отсутствует механизм выделения упругой энергии, наличие которого установлено для кристаллов DKDP. Это отличие, на наш взгляд, связано с возможностью протекания ядерных реакций типа (1) в кристаллической решетке DKDP при расщеплении дейтронов, взаимодействующих с гигантскими флуктуациями упругой энергии доменной стенки. В кристаллах KDP такие реакции невозможны, поскольку в них отсутствуют ядра элементов с малой энергией связи нейтронов. В [7] нами было показано, что в процессе сегнетоэлектрического фазового перехода в одном грамме кристалла DKDP может быть образовано $\sim 10^{11}$ возбуждений с энергией порядка 8 МэВ/нуклон. Если эти возбуждения провзаимодействовали с дейтронами по схеме (1), то выделенная в виде тепла энергия составит примерно 0.15 Дж/г, что сопоставимо со значениями $\Delta H_{упр}$, полученными из уравнения (2). Отметим, что данная энергия ни в коей мере не является “избыточной”, поскольку не превосходит полной величины энергии доменной стенки в DKDP.

Авторы благодарны И.А. Часовникову за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (94-02-04895).

Список литературы

- [1] Липсон А.Г., Саков Д.М., Калинин В.В., Дерягин В.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 16. С. 90-95.
- [2] Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. и др. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. В. 6. С. 1050-1061.
- [3] Hagelstein P.L. In: Anomalous nuclear effects in deuterium/solid systems. AIP Conf. Proc. N 228. N.Y., 1991. P. 734-781.
- [4] Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1965. 552 с.

- [5] *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981. 539 с.
- [6] *Атрощенко Л.В., Бородич М.П., Сало В.И.* и др. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. В. 5. С. 661–663.
- [7] *Кузнецов В.А., Липсон А.Г.* // Тр. междунар. симп. “Холодный ядерный синтез и новые источники энергии”. Минск, 1994. С. 150–155.

Институт физической химии
Москва

Поступило в Редакцию
27 сентября 1994 г.
