

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА РАДИАЦИОННУЮ И ТЕРМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРНУЮ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Е. В. Колонцова, С. В. Редько

Изучение свойств $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ (ТГС) в зависимости от содержания примесей, их изменение под влиянием нагрева и облучения привлекает внимание многих исследователей, использующих самые разные методы. Это соединение, широко применяемое в приборостроении, представляет интерес при исследовании влияния радиации на кристаллическую структуру, поскольку действие облучения на диэлектрические свойства до некоторой степени подобно введению примесей [1]. Кроме того, ТГС является удобным объектом для определения роли точечных дефектов в радиационно-индуцированном изменении кристаллической структуры как представитель кристаллов со слабыми межатомными связями, в которых можно ожидать заметные изменения структуры под действием рентгеновских лучей X.

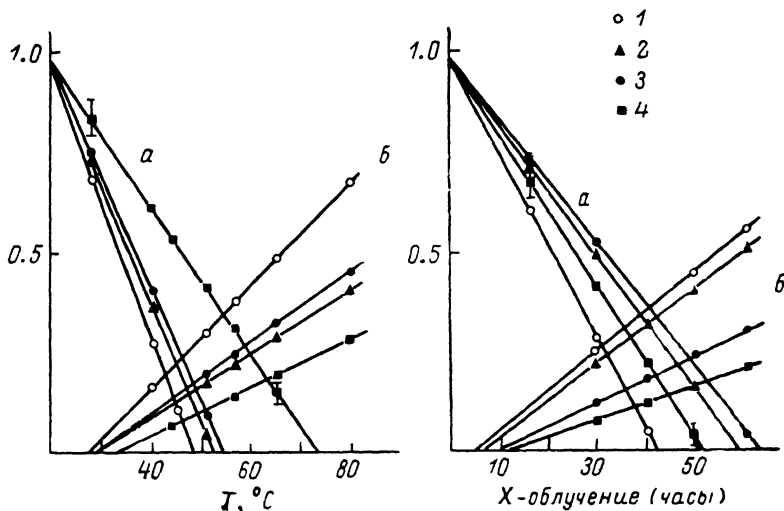


Рис. 1. Качественное подобие в изменении соотношений интенсивностей лауэвских максимумов при нагреве и облучении ТГС.

$a - I(2105)/I(184)$, $b - I(102)/I(236)$. 1 — беспримесных, 2 — с примесью Cr^{3+} , 3 — L, α -аланина, 4 — L, α -аланина и Cr^{3+} . Для беспримесных кристаллов $T_{\text{ф. п.}} = 49^\circ\text{C}$ [1].

В данной работе методом Лауэ проведено изучение влияния X-облучения и нагрева на кристаллическую структуру беспримесных монокристаллов ТГС и монокристаллов, содержащих примеси замещения (L, α -аланин, 10 % в растворе), внедрения (хром 2.10^{-3} вес. %) и комплексного типа (L, α -аланин, хром).

Метод Лауэ, как показали ранее проведенные исследования фазовых переходов и радиационно-индуцированной перестройки структуры [2], пригоден для исследования изменений кристаллической структуры, причем чувствительность его значительно превосходит дифрактометрический метод прямого определения структурных параметров кристалла.

Целесообразность сопоставления изменений, выявляемых при облучении и при нагреве, объясняется тем, что для широкого класса неметаллов происходящая в облученных кристаллах перестройка структуры приводит к формированию структурных состояний, по симметрии соответствующих высокотемпературной модификации [3]. Изучение дозовой и температурной зависимости интенсивности дифракционных максимумов проводилось на прецизионно ориентированных кристаллах ($\Delta = 3-5'$), полученных из одного моноблока, при использовании методики высокотемпературной рентгено съемки, описанной в работе [4].

Наиболее чувствительными к облучению и нагреву для всех кристаллов оказались интенсивности ослабляющихся лауэвских максимумов. В соответствии с ранее опубликованными данными по беспримесным кристаллам ТГС [5] полученные результаты показали, что

подготовка к перестройке структуры при фазовом переходе начинается задолго до температуры перехода $T_{ф.п}$ как в беспримесных кристаллах, так и в кристаллах, содержащих примеси разного типа. Введение примесей повышает значение $T_{ф.п}$ и соответственно понижает податливость кристаллической структуры к нагреву на стадии предперехода (рис. 1). Максимальный сдвиг $T_{ф.п}$ в область более высоких температур наблюдается на кристаллах ТГС с примесями комплексного типа.

Общие изменения в соотношении интенсивности дифракционных максимумов, выявляемые при облучении, качественно подобны тем, которые характеризуют нагрев необлученных кристаллов.¹ Выражаются они не только в ослаблении, но и в усилении интенсивности той

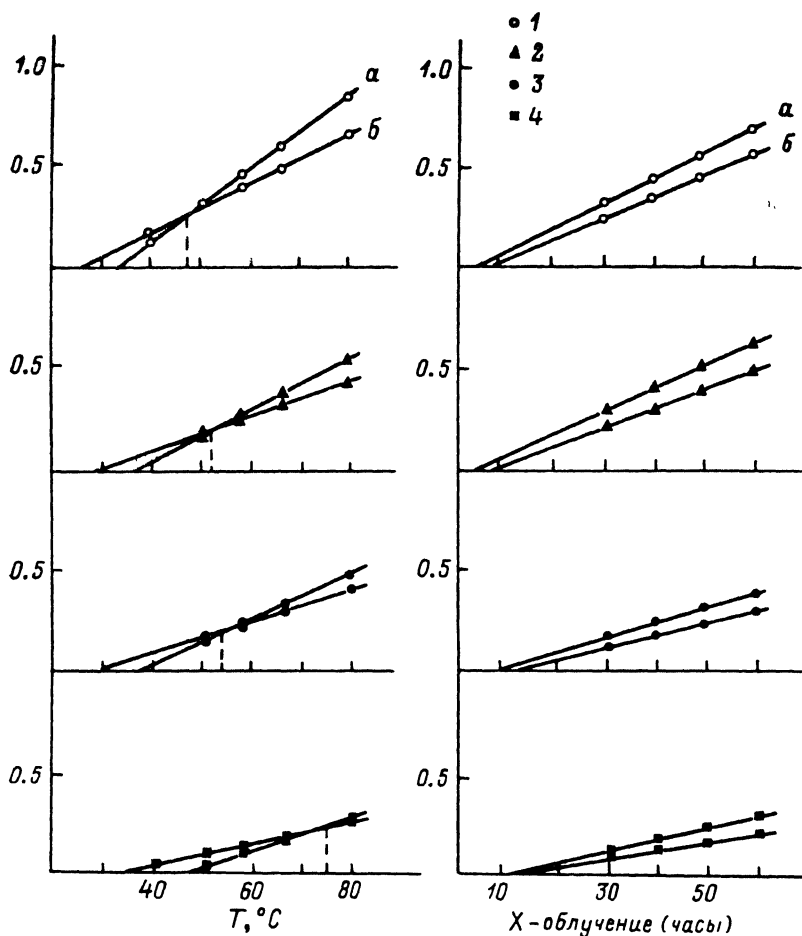


Рис. 2. Различия в характере увеличения интенсивности лауэвских максимумов при нагреве и при облучении ТГС.

$a - I(20\ 5)/I(2\ 3\ 6)$, $b - I(1\ 0\ 2)/I(2\ 3\ 6)$. 1 — беспримесных, 2 — с примесью Cr^{3+} , 3 — L, α -аланина, 4 — L, α -аланина и Cr^{3+} .

группы рефлексов, которая наиболее чувствительна к изменению структуры при фазовом переходе (рис. 1). С учетом того что при облучении наблюдается как появление, так и исчезновение тех рефлексов, интенсивность которых возрастает и понижается до нуля в окрестности фазового перехода, можно заключить, что в кристаллах ТГС на некотором этапе облучения происходит перестройка кристаллической структуры по высокотемпературному пути.

Следует, однако, подчеркнуть, что полного соответствия в температурной и дозовой зависимостях интенсивностей дифракционных максимумов не наблюдается. Оно проявляется в различии характера нарастания интенсивности появляющихся в окрестности фазового перехода дифракционных максимумов (рис. 2). Из приведенных данных можно заключить,

¹ В качестве источника облучения использовалась рентгеновская трубка БСВ-23 с Мо анодом ($U = 42\text{ кВ}$, $I = 24\text{ мА}$), $T_{\text{обл}} \sim 20^\circ\text{C}$. Дозовая зависимость заменена экспозиционной (в часах), поскольку корректного определения дозы X -облучения нет.

что, как и для большинства соединений, в которых выявляются радиационно-индуцированные изменения структуры, зафиксировать завершающую стадию перестройки в ТГС не удастся [6]. Образующиеся при увеличении дозы облучения сложные дефекты приводят к структурным нарушениям, вызывающим заметное понижение степени дальнего порядка, проявляющееся в ослаблении всей дифракционной картины и, особенно, в понижении интенсивности вплоть до исчезновения слабых рефлексов.

Полученные данные позволяют утверждать, что на формирование структурных состояний в облученных кристаллах существенное значение оказывают примеси. Из рис. 1 видно, что с учетом ошибки эксперимента наилучшее соответствие в температурной и дозовой зависимости изменения интенсивности, определяющее взаимное расположение графиков, наблюдается для беспримесных кристаллов и кристаллов с примесью замещения. Как и в кварце [6], отмечается определенная корреляция между термической и радиационной структурной неустойчивостью: более чувствительны к воздействию облучения и нагрева беспримесные кристаллы триглицинсульфата.

Понять вышеописанное различие между термической и радиационной стойкостью исследованных кристаллов позволяют результаты изучения структуры необлученных кристаллов с примесями. При введении L , α -аланина атом водорода глицина замещается группой CH_3 , что приводит к растяжению элементарной ячейки в направлениях [100] и [001] [7]. В рамках феноменологической теории Ландау—Гинзбурга последствия этой деформации удобно описывать с помощью некоторого внутреннего поля смещения, приводящего к повышению $T_{ф.п.}$ Величина сдвига $T_{ф.п.}$ в область более высоких температур определяется концентрацией примесей. Повышенную устойчивость структуры ТГС с примесями к воздействию радиации можно объяснить тем, что деформационные дефекты, возникающие при замещении глицина молекулой аланина, являются стоками для точечных дефектов радиационного происхождения, а параметром структурной неустойчивости кристаллов ТГС является их концентрация.

Неполное соответствие между температурной и дозовой зависимостями интенсивности дифракционных максимумов для ТГС: Cr^{3+} , особенно ТГС: Cr^{3+} и L , α -аланина, можно объяснить тем, что ион хрома образует с атомами ТГС сложный полярный комплекс, вызывающий, также как и примесь аланина, локальную деформацию [8]. Если учесть, что нагрев и облучение будут по-разному влиять на эти комплексы и связанные с ними деформационные поля, то корреляция между влиянием таких примесей на перестройку структуры в облученных кристаллах и на изменение ее при фазовом переходе ожидать не приходится.

В совокупности с данными по воздействию радиации и нагрева на монокристаллы SbNbO_4 и SiO_2 с различным содержанием примесей [9, 10] и установленной в работе [11] корреляцией между радиационной стойкостью структуры изоструктурных соединений MP_5O_{14} ($M = \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Pr}$) и температурой фазового перехода полученные результаты представляют интерес для управления радиационной стойкостью кристаллической структуры. Кроме того, результаты исследований подтверждают вывод о решающей роли точечных дефектов радиационного происхождения в изменении структуры облученных кристаллов [8] и заключение о том, что характер термического фазового перехода определяет поведение структуры под действием радиации [12].

Литература

- [1] Гаврилова Н. Д., Белугина Н. В., Мелешина В. А. и др. Электронная техника. Сер. 6. Материалы, 1975, в. 1, с. 69—74.
- [2] Колонцова Е. В. Автореф. докт. дис. М., 1983.
- [3] Колонцова Е. В. Радиационные эффекты в твердых телах. Киев, 1977, с. 102—110.
- [4] Колонцова Е. В., Кулагю Э. Е. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1971, в. 7, с. 64—65.
- [5] Shiba J., Mitsui T. J. Phys. Soc. Jap., 1961, v. 16, N 3, p. 479—489.
- [6] Колонцова Е. В. УФН, 1987, т. 151, № 1, с. 149—172.
- [7] Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Галастян Г. Т. Кристаллография, 1983, т. 28, № 6, с. 1165—1171.
- [8] Nishimura K., Hashimoto J. J. Phys. Soc. Jap., 1973, v. 35, N 6, p. 1699—1703.
- [9] Колонцова Е. В., Погосова И. С., Корнеев А. Е. и др. ДАН СССР, 1983, т. 271, № 1, с. 102—105.
- [10] Колонцова Е. В., Погосова И. С., Фотченков А. А., Абдукадырова И. Х. ДАН СССР, 1984, т. 275, № 6, с. 1411.
- [11] Колонцова Е. В., Погосова И. С., Редько С. В. Тез. докл. XIV Всес. совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. Кишинев, 1985, с. 127—128.
- [12] Колонцова Е. В. Физические основы радиационной технологии твердотельных электронных приборов. Киев, 1978, с. 145—151.