



КРИСТАЛЛОХИМИЯ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ – 2014

Материалы XVIII Международного совещания



Екатеринбург, Россия
13–15 октября 2014 г.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Уральское отделение

Российское минералогическое общество
Комиссия по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов
Международный Союз кристаллографов
Институт геологии и геохимии
Санкт-Петербургский государственный университет
Уральский федеральный университет



Материалы XVIII Международного совещания

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ,
РЕНТГЕНОГРАФИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ
МИНЕРАЛОВ - 2014**

13–15 октября 2014 г.

РОССИЯ, ЕКАТЕРИНБУРГ

**RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
Ural Branch**

**Russian Mineralogical Society
Commission on Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals
International Union of Crystallography
Institute of Geology and Geochemistry
Saint-Petersburg State University
Ural Federal University**



Book of Abstracts of the XVIII International Conference

**CRYSTAL CHEMISTRY,
X-RAY DIFFRACTION AND SPECTROSCOPY
OF MINERALS – 2014**

October 13–15, 2014

EKATERINBURG, RUSSIA

УДК 548.3 : 73 + 539.26 + 549.08

Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2014. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2014. 242 с.

ISBN 978-5-94332-116-0

В сборник вошли материалы **XVIII Международного совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов** (13–15 октября 2014 г.), посвященного Международному году кристаллографии, объявленному ООН в 2014 году.

Сборник посвящен актуальным проблемам общей кристаллохимии, результатам рентгенографического и спектроскопического изучения природных минералов и их синтетических аналогов, нано- и биоматериалов, включая исследования при высоких температурах и давлениях. Особое внимание уделено соотношению структура – свойства минералов.

Проведение Совещания и издание материалов осуществлено при поддержке РФФИ (проект № 14-05-20343), УрФУ, Европейской кристаллографической ассоциации (ECA), Международного центра дифракционных данных (ICDD), фирм Техноинфо Лтд., Квантум Лаб, Элемент, Уральское бюро РЕ.

Илл. 138, табл. 37.

Ответственные редакторы: С.Л. Вотяков, С.К. Филатов, С.В. Кривовичев.

Члены редколлегии: Ю.В. Щапова, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, Е.Н. Котельникова, О.В. Франк-Каменецкая, Н.Р. Хисина, О.В. Якубович, Д.В. Киселева.

Макет и техническое редактирование: М.М. Патракеева.

Дизайн обложки: А.Ю. Одинцова.

UDC 548.3 : 73 + 539.26 + 549.08

Crystal chemistry, X-Ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals – 2014. Ekaterinburg: IGG UB RAS, 2014. 242 p.

ISBN 978-5-94332-116-0

The book of abstracts contains the materials of **XVIII International Conference on Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals** (October 13–15, 2014) dedicated to the International Year of Crystallography promoted in the 2014 by the United Nations.

The book of abstracts is dedicated to the actual problems of general crystal chemistry, diffraction and spectroscopic studies of minerals, nano- and biomaterials including the studies under non-ambient conditions. Special attention has been drawn to the structure - properties relations.

The conference is supported by Russian Foundation for Basic Research (RFBR, grant № 14-05-20343), Ural Federal University, European Crystallographic Association (ECA), International Center for Diffraction Data (ICDD), Technoinfo Ltd., Quantum Lab, Element, Ural Bureau Perkin Elmer.

Figures 138, tables 37.

Editors in chief: S.L. Votyakov, S.K. Filatov, S.V. Krivovichev.

Editorial board: Yu. V. Shchapova, R.S. Bubnova, M.G. Krzhizhanovskaya, E.N. Kotelnikova, O.V. Frank-Kamenetskaya, N.R. Khisina, O.V. Yakubovich, D.V. Kiseleva.

Technical editor: M.M. Patrakeeva.

Cover design: A. Odintsova.

© Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2014

© Авторы тезисов

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ BaTiO_3 INFLUENCE OF NEUTRON IRRADIATION ON STRUCTURAL CHANGES IN BaTiO_3

А.И. Сташ, С.А. Иванов, С.Ю. Стефанович, А.В. Мосунов, В.М. Бойко, А.В. Корулин,

А.И. Калюканов, Н.Н. Исакова

A.I. Stash, S.A. Ivanov, S.Yu. Stefanovich, A.V. Mosunov, V.M. Boyko, A.V. Korulin,

A.I. Kalyukanov, N.N. Isakova

NIFHI named after L.Ya. Karpov, Moscow

An intriguing question related with an irradiation influence on ferroelectric properties of perovskites still remains open. In order to answer this question which is the subject of many controversies, the crystal structure of these materials must be studied in detail. Single crystals of BaTiO_3 irradiated by reactor neutrons (neutron fluence $F = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $T = 340 \text{ K}$) were firstly studied by X-ray single crystal diffractometry, dielectric spectroscopy and non-linear optic measurements. The accurate intensities were carefully measured by means of a scanning technique on CAD-4 diffractometer using a small ($< 0.16 \text{ mm}$) untwinned single crystal, and $\text{MoK}\alpha$ radiation. The intensities were corrected for absorption and secondary extinction effects. The original technique for calculation of total diffuse scattering was proposed and used for this particular crystal. The reasonable values of cation displacements and thermal parameters at room temperature for initial and irradiated samples have been obtained. The structural parameters are consistent with an assumption concerning a mechanism of radiation phase transformation determined by a concentration of radiation-induced point defects which appears to be a radiation instability parameter of the structure relative to the high-temperature cubic structure of BaTiO_3 . The results are compared with those published by other workers on ceramic samples of BaTiO_3 . It has been shown that the irradiation of BaTiO_3 by fast neutrons with integrated flux of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ gives rise to the Curie point shift to lower temperatures and to the decrease of the tetragonality of the crystal lattice (c/a). Lattice parameter measurements indicate a tendency toward the radiation induced tetragonal-cubic phase transformation. Qualitatively reversible changes in the dielectric constant and SHG signal have been revealed. Radiation induced changes partially vanish as a result of subsequent annealing above T_c . Possible structural mechanism of phase transition in BaTiO_3 induced by irradiation is discussed in details.

BaTiO_3 является уникальным модельным объектом для изучения закономерностей и механизмов ради-

ационного модифицирования сегнетоэлектриков со структурой перовскита [1-3]. Нейтронное облучение является эффективным способом дозированного введения дефектов в кристаллическую структуру. При этом такие структурные состояния, которые во многих случаях невозможно получить путем применения традиционных технологических методов, особенно важны для нахождения путей целенаправленного влияния облучения на структуру и свойства сегнетоэлектрических материалов. До настоящего времени воздействие нейтронного облучения на структуру и свойства BaTiO_3 наиболее полно было изучено только для керамических материалов [1-3].

В работе впервые рассмотрено влияние облучения быстрыми реакторными нейтронами на структуру и свойства монокристаллов BaTiO_3 . Представлены экспериментальные результаты по влиянию облучения на диэлектрические и нелинейно-оптические характеристики (Рис.1), впервые методом дифракции рентгеновских лучей исследовалось структурное состояние монокристаллов BaTiO_3 до и после воздействия быстрых нейтронов. Облучение нейтронами проводили в вертикальных каналах исследовательского ядерного реактора ВВР-ц ($F = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $T = 340 \text{ K}$). Для исследований использовались монокри-

сталлы BaTiO_3 , полученные методом кристаллизации из раствора в расплаве KF. На основе полученных точных значений структурных амплитуд с использованием разработанного метода по учету экспериментальной поправки на диффузное рассеяние (Рис.2) представлен подробный анализ происходящих структурных изменений в образцах с различным исходным состоянием после облучения быстрыми нейтронами. Обсуждаются структурные механизмы воздействия облучения и влияние дефектов на свойства BaTiO_3 . На основании результатов диэлектрических и нелинейно-оптических измерений облученных кристаллов установлено небольшое уменьшение температуры Кюри до 8K (Рис.1). Обнаружено, что нейтронное облучение данной дозой, сохраняя полярную тетрагональную структуру, приводит к заметному изменению величин и знаков атомных смещений.

Приведены аргументы в пользу того, что радиационно-индуцированное изменение структуры проходит по высокотемпературному типу и сопровождается формированием структурного состояния, близкого к высокотемпературной кубической модификации необлученного кристалла BaTiO_3 .

Полученные структурные данные позволяют утверждать, что радиационная перестройка тетраго-

нальной структуры BaTiO_3 при комнатной температуре обусловлена направленными коррелированными смещениями атомов, вызываемыми точечными дефектами радиационного происхождения. Сравнение атомных смещений до и после облучения (Рис.3)

показывает, что влияние данной дозы облучения дает тот же структурный эффект, что и переполяризация кристалла электрическим полем.

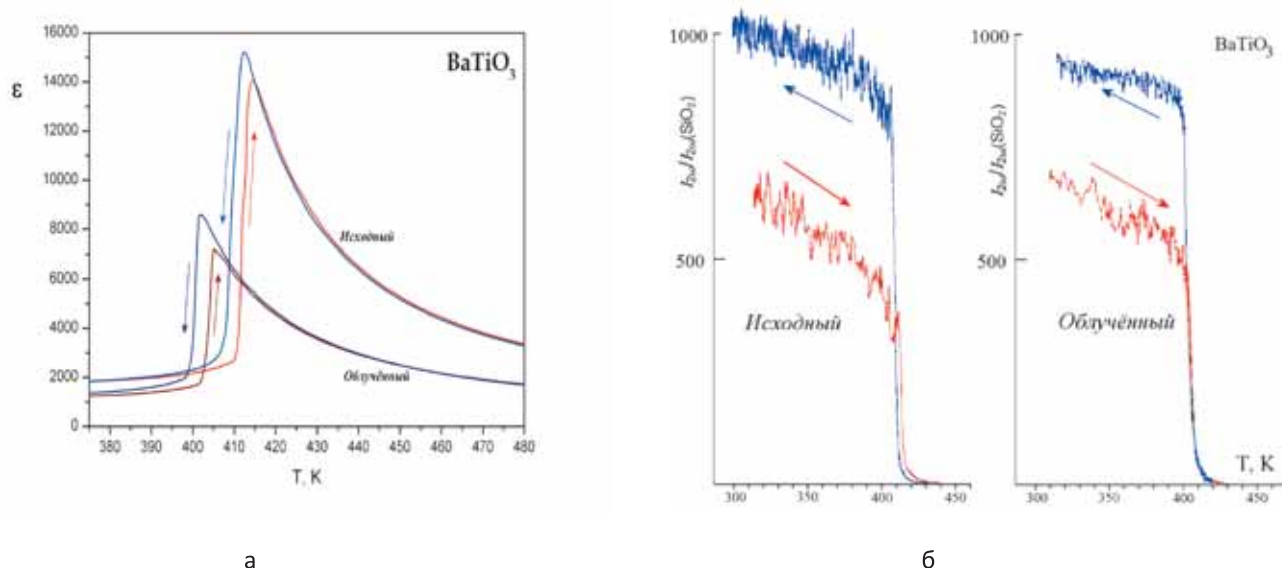


Рис. 1. Сдвиг температуры фазового перехода в облученных монокристаллах BaTiO_3 по результатам диэлектрических (а) и нелинейно-оптических измерений (генерация второй гармоники лазерного излучения) (б)

Fig. 1. Shift of phase transition temperature in irradiated BaTiO_3 single crystals based on the results of dielectric (a) and non-linear optic (second harmonic generation) (b) measurements.

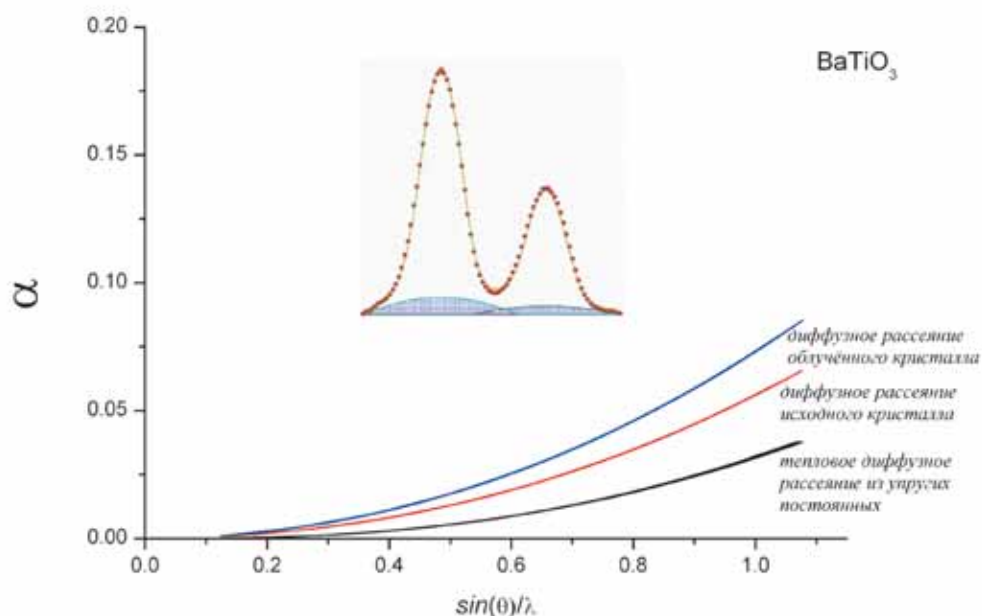


Рис. 2. Процедура учета поправки диффузного рассеяния в дифракционные пики.

Fig. 2. Calculation procedure of total diffuse scattering correction in X-ray diffraction reflections.

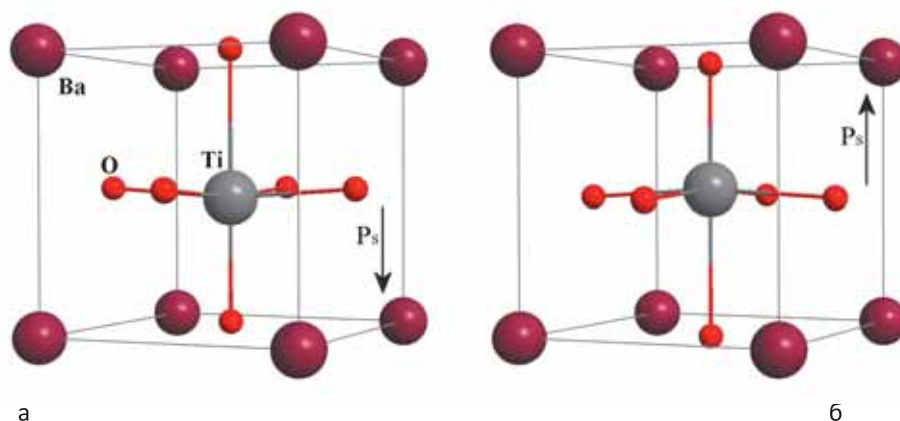


Рис. 3. Схематическое изображение величин атомных смещений в облученном (а) и необлученном (б) монокристаллах BaTiO_3 . P_s – спонтанная электрическая поляризация.

Fig. 3. Schematic diagram indicating the atomic displacements in irradiated (a) and initial (b) BaTiO_3 single crystals. P_s – a spontaneous electric polarization.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00112).

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев С.П., Кузьмин И.И., Закуркин В.В. // Титанат бария. М.: Наука, 1973, 263.
2. Закуркин В.В., Соловьев С.П., Кузьмин И.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. т. 35, 1148
3. Пешиков Е.В. // Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Ташкент: Изд. Фан, 1986. с. 126.