

УДК 537.226.4:537.226.8:546.03:546.06

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА (ОБЗОР)

© 2020 г. С. А. Иванов^а, А. И. Сташ^б, *

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: astas@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Нейтронное облучение современных неорганических материалов является эффективным способом дозированного введения дефектов в их кристаллическую и реальную структуры. Получаемые при этом экспериментальные данные важны как для фундаментального радиационного материаловедения, так и для нахождения путей полезного модифицирующего влияния облучения на свойства практически важных многофункциональных материалов со структурой перовскита. В обзоре рассмотрена специфика влияния нейтронного облучения на параметры кристаллической и реальной структур, многофункциональные свойства (сегнетоэлектрические, сверхпроводящие, нелинейно-оптические, магнитные и др.) кристаллов семейства перовскита со структурными фазовыми переходами различной природы. Подробно рассмотрено влияние радиационных дефектов на изменение локальных и макроскопических свойств кристаллов, что отражается на аномалиях этих свойств в области фазовых переходов. Показано, что особенно чувствительны к наличию дефектов свойства кристаллов-сегнетоэлектриков со структурой перовскита. Рассмотрены основные типы радиационно-индуцированных структурных состояний, включая механизмы и закономерности их формирования. Рассмотрены корреляционные зависимости между структурными изменениями в процессе облучения и эволюцией температур фазовых превращений. Показано, что, изменяя параметры облучения (дозу, радиационный отжиг, содержание примесей и концентрацию исходных дефектов определенного типа), можно направленно управлять кинетикой радиационной перестройки и в итоге радиационной стойкостью структуры. Кроме того, учет этих факторов позволяет обеспечить условия для формирования практически любого устойчивого при комнатной температуре метастабильного структурного состояния, близкого к тем, которые образуются в необлученных кристаллах на стадии предперехода. Изучение влияния нейтронного облучения прецизионными методами рентгеноструктурного анализа показывает, что структурные состояния, реализующиеся под действием радиации, стабильны в широком температурном интервале, включая комнатную температуру, причем устойчивость метастабильных состояний, как правило, возрастает с дозой облучения. Показано, что указанные радиационно-индуцированные состояния являются фактически новыми структурными состояниями, промежуточными между низко- и высокотемпературной модификациями кристаллов с перовскитной структурой. Из анализа литературных данных можно заключить, что радиационно-индуцированная перестройка структуры, аморфизация и распад исходного соединения являются во многих случаях конкурирующими процессами, активность которых зависит от дозы и температуры нейтронного облучения. Понижение температуры облучения часто приводит к замедлению распада и подавлению сопутствующей деформации кристалла, что имеет существенное значение для реализации и выявления структурных изменений в облученных кристаллах.

Ключевые слова: ионизирующее излучение, сегнетоэлектрики, радиационные дефекты, спонтанная поляризация, диэлектрические и магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X20120041

ВВЕДЕНИЕ

В период интенсивного развития ядерной энергетики и космонавтики проблема воздействия излучения на структуру кристаллов является

одной из актуальных проблем радиационной физики и физики твердого тела [1–4]. Широкое применение сегнетоэлектрических материалов в устройствах квантовой электроники, использова-

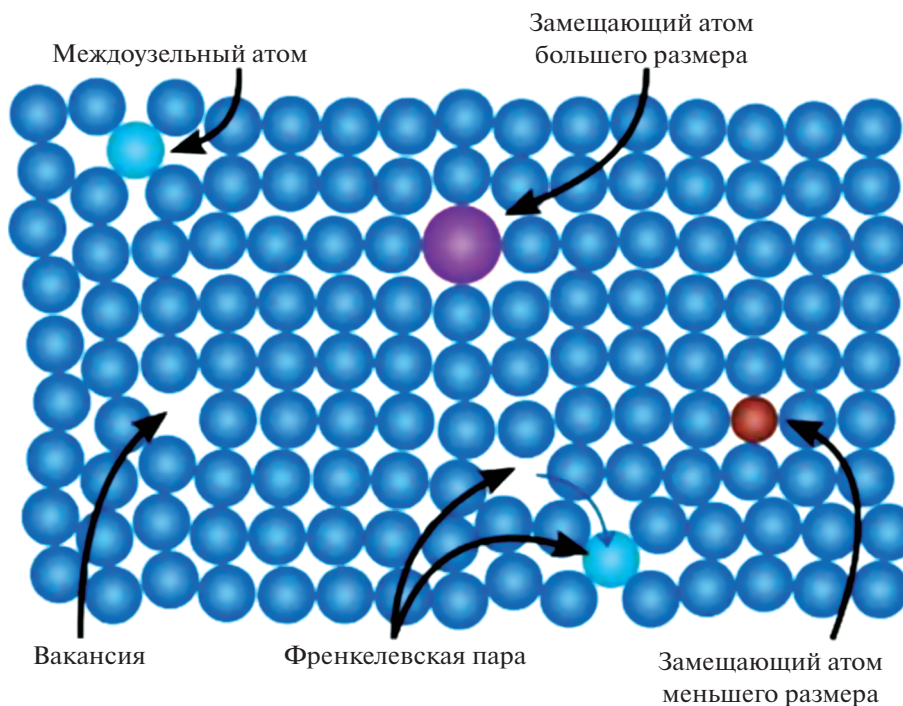


Рис. 1. Основные типы точечных радиационных дефектов, создаваемых при облучении быстрыми нейтронами.

ние ионизирующей радиации для широкого спектра технологических целей выдвигают в число важнейших научно-технических задач вопросы управления свойствами данных материалов путем воздействия на них облучения и повышения радиационной устойчивости материалов [5]. Изменение многофункциональных свойств сегнетоэлектриков под действием ионизирующего излучения может существенно повлиять на рабочие параметры аппаратуры, в которой используются данные материалы. Вместе с тем следует отметить, что в настоящий момент степень разработки методов прогнозирования поведения материалов в радиационных полях и совершенствования радиационных технологий обработки материалов до конца не соответствует уровню поставленных задач [6–11]. Необходимо проведение дополнительных исследований, расширяющих современные представления о механизмах радиационного дефектообразования в сегнетоэлектриках и дающих возможность разработки более адекватных моделей для их описания. Важно подчеркнуть, что радиационно-индуцированные структурные состояния устойчивы не только при комнатной, но и при более высоких температурах. Это позволяет надеяться на возможность направленного изменения физических характеристик кристаллов и получение новых свойств при образовании принципиально новых структурных состояний. Поэтому систематическое изучение изменений кристаллической структуры и многофункциональных

свойств сегнетоэлектриков под действием радиации и факторов, способствующих или подавляющих их осуществление, имеет большое значение для разработки фундаментальных вопросов взаимодействия излучения с веществом [6–9].

Существует несколько типов радиационных дефектов, создаваемых при облучении быстрыми нейтронами (рис. 1). Кратко остановимся на описании основных из них [1–4, 6–9]. Из имеющихся экспериментальных данных следует, что для многих соединений со структурой перовскита решающую роль в перестройке структуры играют точечные дефекты радиационного происхождения [5]. Точечными дефектами будем считать дефекты, размеры которых во всех трех направлениях сравнимы с межатомным расстоянием.

Искажения кристаллической структуры в случае точечных дефектов начинаются с изменения положения отдельных атомов, занимающих нерегулярные позиции.

Вакансии. Образование вакансий в кристаллической решетке происходит в результате столкновений между быстрыми нейтронами и ядрами или атомами. Энергия, передаваемая быстрым нейтроном ядру, обычно так велика, что каждое первичное соударение приводит к выбиванию атома и последующему каскаду столкновений с образованием вакансий.

Междоузельные атомы — атомы, смещенные при соударениях в междоузельные или нерегу-

лярные неравновесные положения и не рекомбинированные с ближайшими вакансиями.

Примесные атомы – атомы, которые имеются в кристалле до облучения или образуются при ядерных превращениях в результате соударений нейтронов с регулярными ядрами материалов ядерных реакторов.

Перечисленные выше три типа искажений принято считать основными дефектами кристаллического строения, возникающими при облучении материалов нейтронами [1–5]. Существуют и более сложные радиационные несовершенства структуры, представляющие собой скопления кристаллических дефектов [6–8].

При упругом столкновении нейтрона с атомом возбужденный атом покидает свое место в решетке. При этом он может пройти одно или несколько межатомных расстояний, пока не остановится в междоузлии. В момент перемещения такой атом теряет связь с решеткой, но оказывает возбуждающее влияние на электронные связи атомов окружения. Образуется пара типа Френкеля – вакансия–междоузельный атом [1–4]. Важно отметить, что вакансии (пустые узлы кристаллической решетки) и междоузельные атомы при радиационном воздействии рождаются одновременно в одном акте.

Нейтронное облучение вызывает смещения атомов или каскад смещений в решетке в зависимости от количества энергии, передаваемой нейтроном атому кристалла. Подвергшийся удару нейтроном первый атом, подобно бильiardному шару, ударяет по другим атомам, вызывая в решетке дополнительные смещения. В результате развития каскада образуются объемы с высокой концентрацией вакансий, по периферии окруженные зонами с повышенной плотностью междоузельных атомов [1–3].

Размеры и структура образующегося при нейтронном облучении каскада атомных столкновений в значительной степени определяются атомным весом элементов, входящих в состав облучаемого материала. Для легких элементов (O) столкновения, вызывающие смещения атомов, локализованы вблизи узлов решетки и значительно удалены друг от друга. Для более тяжелых элементов (Ba, Ti) характерна высокая плотность смещающих столкновений [12]. Зависимость числа смещенных атомов, приходящихся на один нейтрон с энергией 1 МэВ, от атомного веса элементов, входящих в состав BaTiO₃, представлена на рис. 2. По этим данным указанная величина для Ba, Ti и O равна 250, 380 и 440 соответственно.

Необходимо также учитывать, что реальные кристаллы всегда содержат различные дефекты. Концентрация и характер распределения дефектов в необлученном кристалле могут решающим образом влиять на кинетику образования и отжига ра-

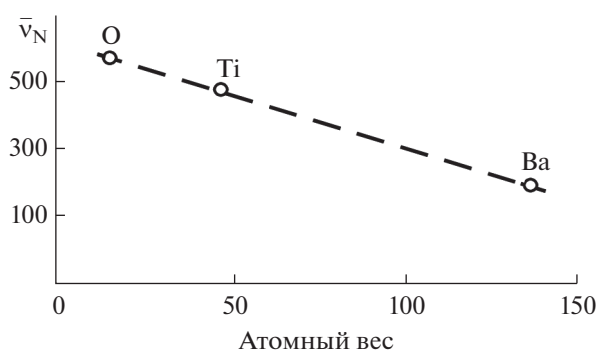


Рис. 2. Зависимость числа смещенных атомов \bar{v}_N , приходящихся на один нейтрон с энергией 1 МэВ, от атомного веса элементов в перовските BaTiO₃ [12].

диационных дефектов и, следовательно, на формирование радиационно-индуцированных структурных состояний [6–8]. Особо важную роль в этом процессе могут играть примеси, поскольку из-за разницы как в размерах катионов кристаллической матрицы и примесей, так и в силах межатомного взаимодействия они вносят более заметные, чем собственные дефекты, искажения в решетку кристалла [9].

Радиационные дефекты являются метастабильными образованиями, их концентрацию и природу можно во многих случаях изменить нагревом (термический отжиг дефектов) [6, 7]. Такая термообработка иногда может сопровождаться полным восстановлением исходной структуры [5]. В то же время в зависимости от условий отжига (температура, скорость ее изменения, время, газовая среда, характер возбуждения электронной системы атомов и дефектов) процесс восстановления может сопровождаться появлением новых типов дефектов [9].

Напомним, что нейтронное излучение – это форма ионизирующего излучения, представленная в виде свободных нейтронов. Не обладая зарядом, нейтронное излучение сталкиваясь с веществом, слабо взаимодействует с элементами атомов на атомном уровне, поэтому обладает высокой проникающей способностью. Подобный выбор обусловлен тем, что из всех имеющихся видов облучения наиболее сильное влияние на изменение структуры и свойства оказывает именно нейтронное облучение [8].

В данном обзоре основное внимание будет уделено влиянию нейтронного облучения на структуру и свойства перовскитных сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. Далее уместно кратко обсудить структуру соединений со структурой перовскита [13–17]. Перовскиты относятся к классу сложных оксидов с общей химической формулой ABX₃. В идеальной (неискаженной) структуре перовскита катионы типа А

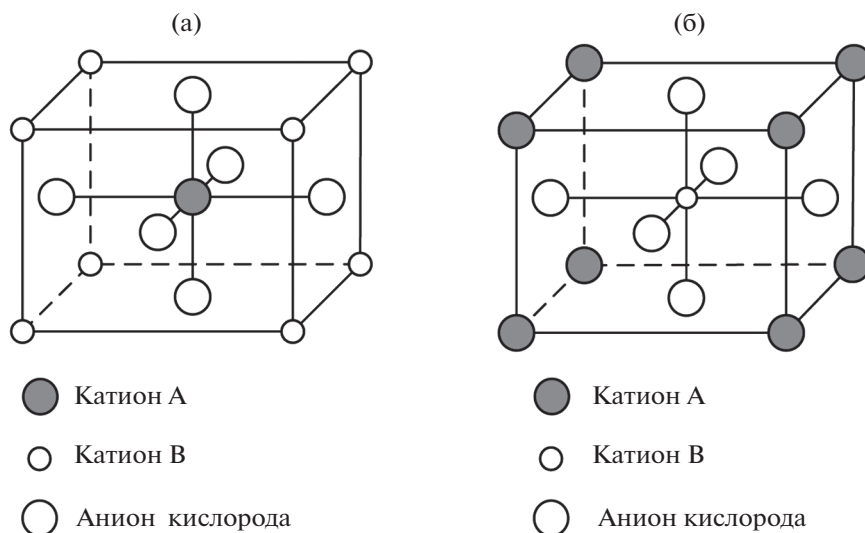


Рис. 3. Два способа представления элементарной ячейки кубического перовскита ABO_3 .

обычно больше по размерам, чем катионы типа В, и примерно совпадают по размерам с анионами Х. Рис. 3а показывает, что в этой структуре катионы типа А окружены 12 анионами в кубооктаэдрической координации, а катионы типа В окружены шестью анионами и находятся в октаэдрической координации. Анионы Х окружены двумя катионами В и четырьмя катионами типа А. Такая идеальная кристаллическая структура перовскита относится к пр. гр. $Pm\bar{3}m$ [14, 16, 17]. Наиболее близким по своей структуре к данной модели является кубический перовскит $SrTiO_3$.

При изображении структуры перовскита кубическую Р-ячейку обычно выбирают по катионам типа В, в которой катионы типа А центрируют ее объем, а анионы располагаются в центре каждого ее ребра (рис. 3а). Структуру перовскита удобно изображать в полиэдрическом виде: структурными мотивами в этом случае являются BO_6 -октаэдр, которые соединяются между собой по всем своим вершинам, а кубооктаэдрические пустоты между ними заняты катионами типа А (рис. 3б).

Сегнетоэлектричество связано с возникновением в кристалле диэлектрика в определенном интервале температур и давлений спонтанной поляризации (даже в отсутствие внешнего электрического поля), которая может быть переориентирована его приложением (а в отдельных случаях и механическим воздействием) [13, 15]. Сегнетоэлектрики отличаются от пирозлектриков тем, что при определенной температуре, так называемой диэлектрической точке Кюри, их кристаллическая модификация меняется и спонтанная поляризация пропадает.

Таким образом, в дальнейшем будем называть сегнетоэлектриками кристаллические диэлектрики, обладающие в определенных интервалах температур и давлений спонтанной поляризацией P_s , направление которой может быть изменено внешним электрическим, а в отдельных случаях и механическим воздействием.

После открытия в 1945 г. Б.М. Вулом и И.М. Гольдманом [18] сегнетоэлектричества в титанате бария $BaTiO_3$ стало ясно, что явление сегнетоэлектричества распространено значительно шире, чем было принято считать ранее; в частности, оно возможно и в сравнительно простых кристаллических структурах со структурой перовскита. Кристаллическая структура $BaTiO_3$ изображена на рис. 4. Она достаточно проста для исследования методом рентгеноструктурного анализа, давая детальную картину атомных смещений, сопутствующих установлению сегнетоэлектричества. Выше температуры Кюри T_C (около 120°C) кристалл имеет кубическую решетку ($Pm\bar{3}m$). При температуре, равной T_C , катион Тi скачком смещается вдоль одной из осей куба (рис. 4), в результате чего возникает тетрагональная структура [14, 16, 17]. Соседние ионы Тi смещаются в том же направлении, что и приводит к появлению макроскопической поляризации, т.е. к сегнетоэлектричеству. При температурах ниже комнатной по мере того, как ионы Тi смещаются вдоль других осей куба, происходит два дальнейших фазовых перехода в орторомбическую и ромбоэдрическую структуры, сопровождаемых аномалиями параметров решетки и диэлектрических свойств (рис. 5) [13, 14]. Было выявлено много соединений, обладающих подобной простой струк-

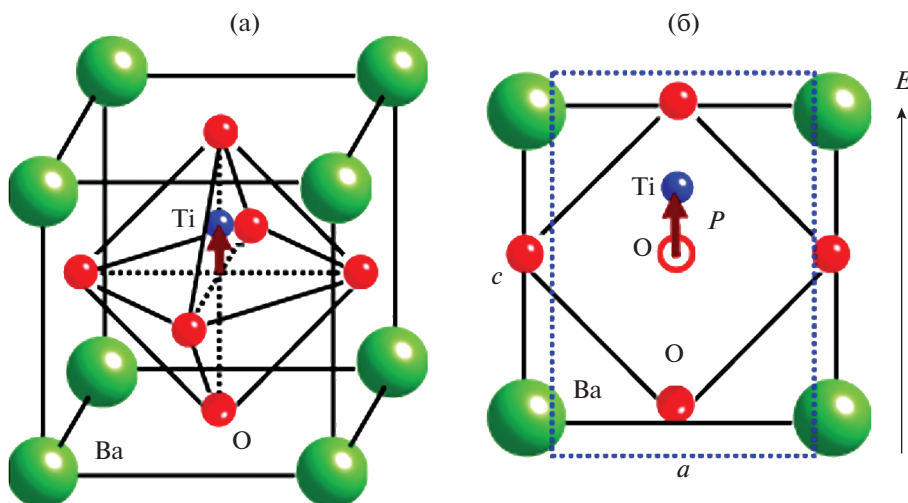


Рис. 4. Кубическая ячейка BaTiO₃ (а); тетрагональная ячейка BaTiO₃ с указанием вектора смещения катиона Ti (б).

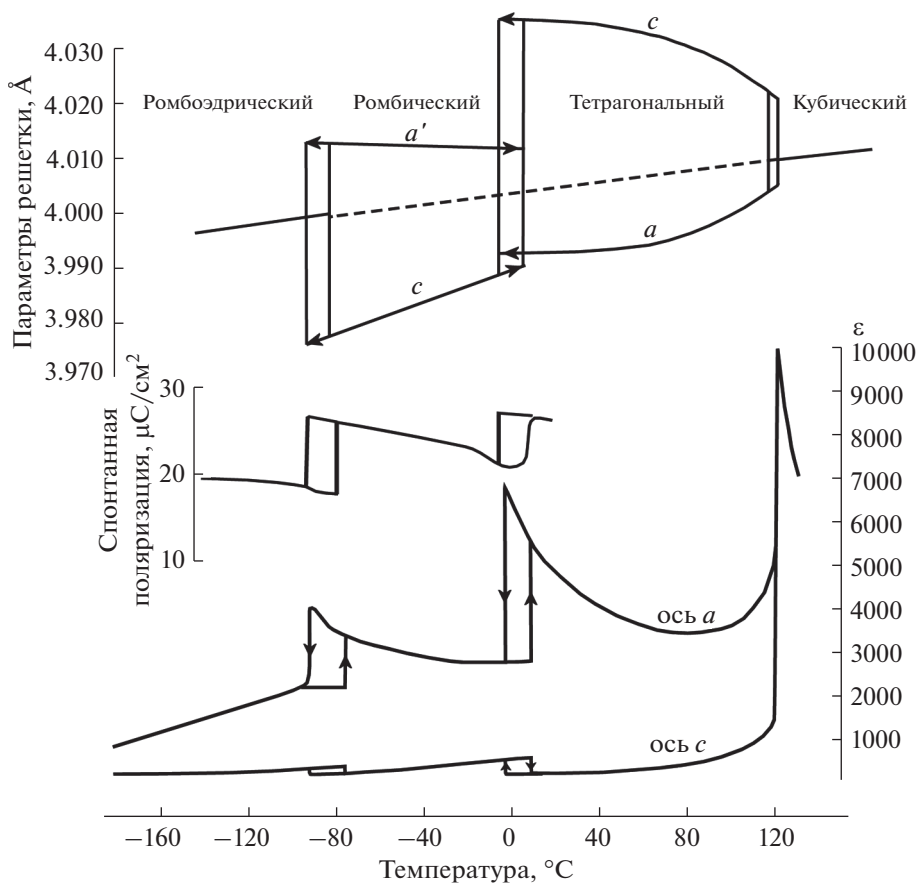


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ , спонтанной поляризации и параметров ячейки BaTiO₃.

турой перовскита или близкой к ней. Установлено, что температура Кюри и другие сегнетоэлектрические характеристики существенно зависят от химического состава таких соединений [16, 17].

В данном обзоре будут рассматриваться кристаллы с преобладающей ионной связью, не содержащие атомных комплексов с постоянным электрическим моментом. В таких кристаллах

спонтанная поляризация P_s возникает при сегнетоэлектрическом фазовом переходе вследствие смещений ионов, и соответствующий фазовый переход часто называют фазовым переходом смещения. Важными представителями сегнетоэлектриков с данным типом фазового перехода являются BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 и др. Многочисленные данные рентгеноструктурного анализа показывают, что для сегнетоэлектрических фаз сложных оксидов семейства перовскита (типа ABO_3) характерно тетрагональное, ромбоэдрическое, ромбическое или моноклинное искажение [13–17].

ТИТАНАТ БАРИЯ (BaTiO_3)

Изменение структуры и сегнетоэлектрических свойств кристаллов при нейтронном облучении целесообразно изучать на модельных соединениях, в которых уже обнаружена радиационно-индуцированная перестройка. Уникальным объектом, удовлетворяющим всем этим требованиям, является BaTiO_3 . Этот перовскит имеет относительно простую хорошо изученную структуру и является одним из соединений, на которых широко исследовалось влияние радиации на кристаллическую структуру [5]. Поэтому BaTiO_3 можно считать модельным кристаллом для изучения радиационных эффектов. Кроме того, из всех сегнетоэлектрических перовскитов только для BaTiO_3 процесс перестройки кристаллической структуры под действием облучения удалось полностью проследить на монокристаллах. В других исследованных перовскитах процессы амортизации и распада исходного соединения, конкурирующие со структурой перестройки, происходят более активно и мешают выявить структурные изменения в широком интервале доз. Важно заметить, что под действием нейтронного облучения в BaTiO_3 структурная перестройка идет по высокотемпературному типу, когда состояния, возникающие в кристаллах на определенном этапе облучения, по симметрии и параметрам элементарной ячейки близки к высокотемпературной модификации необлученного кристалла [19].

Интенсивное изучение влияния нейтронного облучения на физические свойства BaTiO_3 как сегнетоэлектрика со структурой перовскита началось в 60-х годах прошлого столетия и обуславливалось перспективой их применения в качестве элементной базы в различных приборах и устройствах, эксплуатирующихся в радиационных полях. В начале цикла исследований в основном определялись пределы радиационной стойкости данного типа материалов. Было надежно установлено, что сегнетоэлектрические свойства BaTiO_3 претерпевают значительные изменения после облучения максимально допустимыми в то время дозами. Было также показано, что облучение

быстрыми нейтронами приводит к возникновению в облученном кристалле BaTiO_3 специфических состояний, которые во многих случаях невозможно получить с помощью традиционных технологических приемов. В таком термодинамически неравновесном состоянии сегнетоэлектрические свойства сильно изменяются, что открывает возможность создания на основе BaTiO_3 новых материалов с ранее неизвестными свойствами.

Кратко остановимся на основных результатах, полученных при изучении влияния нейтронного облучения на свойства BaTiO_3 .

Тетрагональная структура BaTiO_3 при определенной дозе облучения становится кубической при комнатной температуре, и сегнетоэлектрические свойства пропадают [20] (рис. 6). Следует отметить, что после облучения дозой 2.3×10^{19} н/см² замечен анизотропный рост параметра решетки a , скорость увеличения которого в 4 раза быстрее, чем для параметра c . При дозе 1.8×10^{20} н/см² тетрагональная решетка ($c_0 = 4.0349$, $a_0 = 3.9923$ Å) трансформируется в кубическую ($a_0 = 3.9923$ Å). Облученный данной дозой материал остается кубическим до минимальной температуры измерения. При этом дополнительные фазовые переходы, наблюдаемые в необлученном BaTiO_3 , отсутствуют. После отжига при 1000°C образец BaTiO_3 остается кубическим с меньшим параметром ячейки. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что облучение BaTiO_3 дозами в интервале 2.3×10^{19} – 1.8×10^{20} н/см² позволяет контролировать метрику кристаллов и тем самым получать фазы с контролируемыми сегнетоэлектрическими свойствами. Этот результат был подтвержден в [21], где было установлено, что тетрагональный BaTiO_3 после облучения нейтронами дозой 4.2×10^{18} н/см² при 35°C становится кубическим. При этом происходит увеличение параметров элементарной ячейки вдоль a на 2.26% и вдоль c на 1.17%.

В более позднем исследовании той же группы авторов дозовая зависимость параметров решетки BaTiO_3 была уточнена [22] (рис. 7). Видно, что при повышении температуры постоянные решетки BaTiO_3 увеличиваются до точки фазового перехода, в высокотемпературной фазе происходит скачок параметра решетки. Решетка BaTiO_3 при переходе в кубическую фазу в районе 120°C сжимается ($\Delta a = -0.0010$ Å). Установлено, что при воздействии дозы 4.2×10^{18} н/см² BaTiO_3 преобразуется в кубическую фазу. После дозы облучения $\sim 4.0 \times 10^{18}$ н/см² сдвиг точки перехода от тетрагональной фазы в кубическую для BaTiO_3 составляет более 10°C по сравнению с необлученным образцом (рис. 8). Это исследование примечательно тем, что впервые для BaTiO_3 была получена дозо-

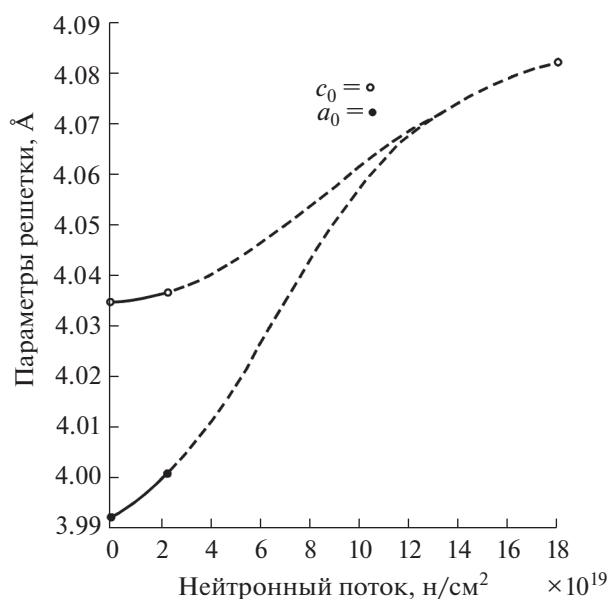


Рис. 6. Дозовая зависимость параметров решетки для BaTiO_3 [20].

вая зависимость температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

К аналогичным выводам о существовании кубической фазы BaTiO_3 при определенной дозе облучения пришли и авторы [23].

Одними из первых диэлектрические свойства BaTiO_3 были изучены в [24]. Основные результаты данного исследования приведены на рис. 9. Величина диэлектрической проницаемости ϵ зависит от дозы облучения, и пик, связанный с сегнетоэлектрическим переходом при 120°C , пропадает при облучении дозой 2.1×10^{20} н/см².

В [25] исследовано влияние нейтронного облучения на сегнетоэлектрические свойства BaTiO_3 с небольшой добавкой PbTiO_3 (рис. 10). Как видно из приведенных данных, наблюдается заметный

сдвиг максимума ϵ при увеличении дозы облучения, хотя сегнетоэлектрические свойства пока еще сохраняются для дозы 1.0×10^{15} н/см². При увеличении дозы до 1.0×10^{18} н/см² характер сегнетоэлектрических свойств заметно меняется, и обратимая спонтанная поляризация уже не наблюдается. Интересно отметить, что тангенс диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ показывает непрерывное увеличение с радиационной дозой (рис. 10б).

В работе [26] было показано, что облучение дозой 10^{19} н/см² приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости на 40%. Изменение диэлектрических свойств монокристаллов BaTiO_3 было также позднее детально изучено в [27] в интервале доз 1×10^{18} – 1×10^{20} н/см² (рис. 11). Установлено, что для низких доз (ниже 2×10^{18}) величина пика диэлектрической проницаемости ϵ остается практически неизменной по сравнению с необлученным кристаллом с небольшим сдвигом в сторону низких температур. Для промежуточных доз (между 2×10^{18} – 8×10^{18} н/см²) диэлектрический максимум заметно размывается. При использовании больших доз ($>1 \times 10^{19}$ н/см²) величина ϵ заметно уменьшается, оставаясь постоянной при изменении температуры. При данной дозе сегнетоэлектрические свойства пропадают.

Подробное исследование дозовой зависимости диэлектрических свойств BaTiO_3 в интервале доз 2.4×10^{16} – 7.7×10^{19} н/см² проведено также в [28]. Установлено, что в случае керамических образцов BaTiO_3 облучение не приводит к монотонному уменьшению диэлектрической константы и понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (рис. 12). Вплоть до значений доз $\sim 10^{18}$ н/см² облучение приводит к увеличению ϵ . С ростом дозы до 10^{20} н/см² значение ϵ становится ниже, чем для необлученного образца. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_C практически не меняется вплоть до дозы 10^{17} н/см². Однако при облучении дозой $\sim 10^{18}$ н/см²

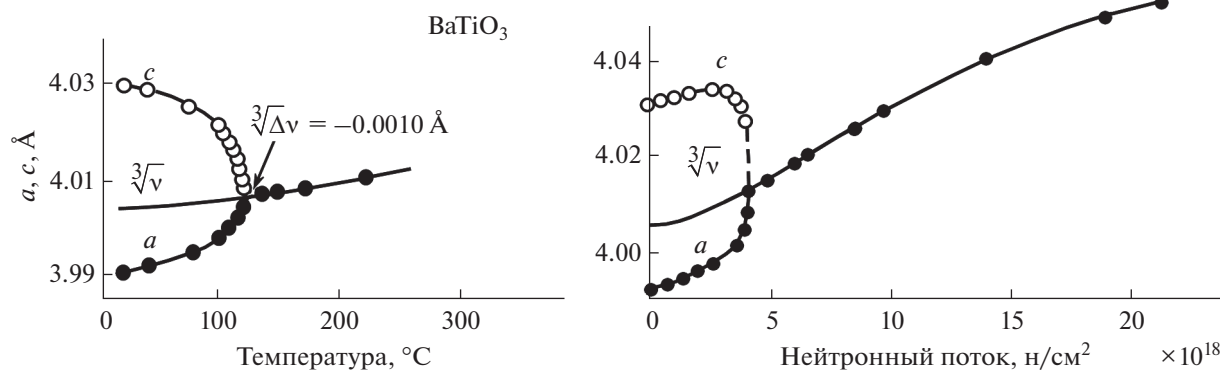


Рис. 7. Температурная и дозовая зависимость параметров решетки для BaTiO_3 [22].

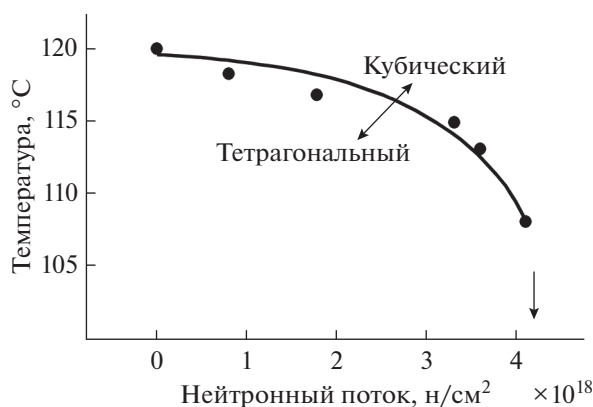


Рис. 8. Зависимость температуры сегнетоэлектрического перехода от дозы нейтронного облучения BaTiO_3 [22].

T_C сдвигается в сторону низких температур на 6° . Последующий отжиг возвращает облученный BaTiO_3 к исходным характеристикам. По мнению автора, этот эффект связан с уменьшением концентрации кислородных вакансий и снижением внутренних напряжений.

Фазовый переход, сопровождаемый исчезновением сегнетоэлектрических свойств, был найден также в [29] при изучении диэлектрических свойств облученных нейтронами керамических образцов BaTiO_3 в интервале доз $(3-6) \times 10^{18}$ н/см².

В серии работ [12, 30–35] BaTiO_3 был выбран модельным объектом для выяснения механизма влияния радиационных дефектов на структуру и свойства перовскитных сегнетоэлектриков. Показано, что на начальной стадии облучения происходит некоторое “улучшение” диэлектрических характеристик, связанных с процессами поляризации и переполяризации электрическим полем [12, 30, 31]. При постепенном увеличении дозы начинается “ухудшение” диэлектрических параметров вплоть до превращения их в почти линейные зависимости. В случае облучения дозами порядка 10^{17} н/см² эти изменения обратимы отжигом практически полностью. Это свидетельствует о том, что на начальной стадии облучения влияние образовавшихся дефектов на структуру и свойства еще достаточно мало. Дальнейшее облучение образцов BaTiO_3 потоками выше 10^{17} н/см² приводит к накоплению специфических дефектов (дислокации, разупорядоченные области или кластеры дефектов, аморфные области и др.). Это проявляется в необратимом изменении диэлектрических свойств. Подавляются петли диэлектрического гистерезиса (рис. 13а) и характерные зависимости ϵ с выраженными максимумами в точке сегнетоэлектрического перехода (рис. 13б). Эти изменения уже невозможно отжечь полностью при температурах порядка 1000°C . Было по-

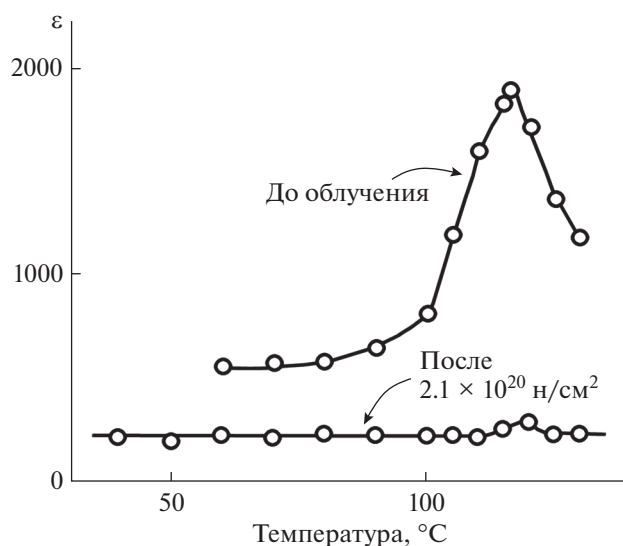


Рис. 9. Аномалия диэлектрической проницаемости ϵ BaTiO_3 до и после облучения [24].

казано, что в интервале доз $10^{17} - 10^{18}$ н/см² поведение ϵ и $\text{tg } \delta$ носит сложный характер, обусловленный специфическим влиянием образовавшихся сложных дефектов. Поведение сдвига температуры сегнетоэлектрического фазового перехода необычно. При потоках немного выше 10^{17} н/см² T_C смещается сначала в сторону высоких температур на $2^\circ - 3^\circ$. При увеличении дозы этот небольшой положительный сдвиг сменяется большим отрицательным сдвигом. Найдено также, что при дозах выше 10^{17} н/см² начинается необратимое изменение параметров кристаллической решетки, связанное с увеличением концентрации точечных дефектов [12, 30, 31]. Тетрагональное искажение c/a постепенно уменьшается, и этот процесс развивается вплоть до появления радиационно-индуцированного фазового перехода из тетрагональной в кубическую модификацию при дозе $(4-7) \times 10^{18}$ н/см².

Несмотря на проведенные интенсивные исследования, остается открытым вопрос о механизмах радиационного воздействия, виде дефектов и способах их влияния на сегнетоэлектрические свойства BaTiO_3 . Высказано предположение [30, 31] о влиянии радиационных дефектов на процесс образования и движения доменов, хотя тип дефектов при этом не конкретизируется. Указано, что необратимые эффекты в BaTiO_3 могут быть проявлением разрыва внутримолекулярных связей с образованием атомов внедрения Ва, Тi и О в виде высокобарьерных дефектов [12, 30, 31].

До недавнего времени воздействие нейтронного облучения на структуру и свойства BaTiO_3 было изучено только для керамических материалов. В работе [36] было впервые рассмотрено вли-

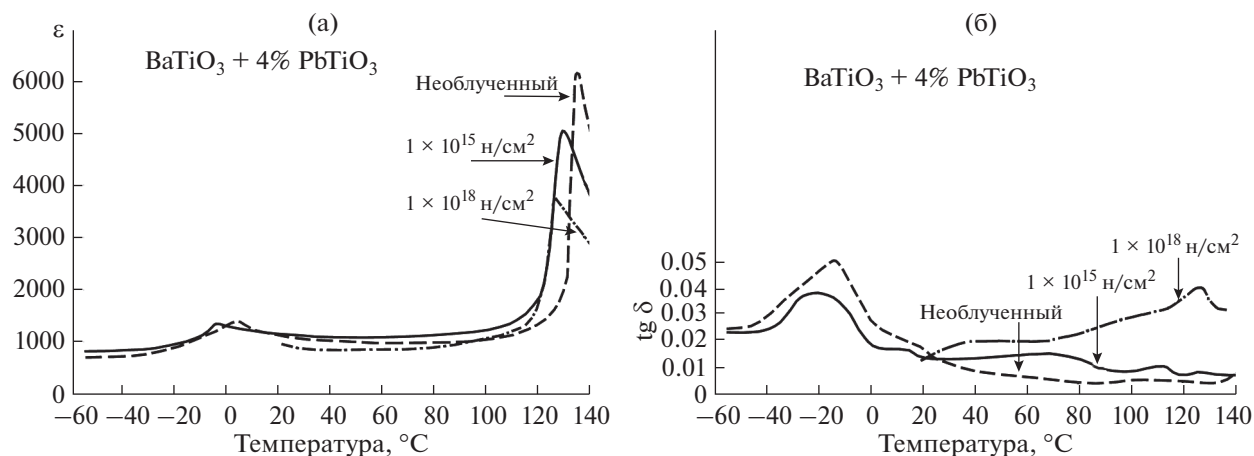


Рис. 10. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (а) и $\text{tg } \delta$ (б) до и после облучения BaTiO_3 , легированного 4% PbTiO_3 [25].

яние облучения быстрыми нейтронами дозой 1×10^{17} н/см² на структуру и свойства монокристаллов BaTiO_3 . Проведен анализ структурных изменений, происходящих в BaTiO_3 , и их корреляции с поведением диэлектрических и нелинейно-оптических характеристик. Сравнение диэлектрических спектров показывает, что для облученного образца значение ϵ_{max} в области фазового перехода уменьшится, а аномалия в виде максимума на кривой $\epsilon(T)$ смещается в область более низких температур. Смещение T_C не сопровождается заметным размытием аномалии, а характеризуется лишь уменьшением величины пика. Обращает на себя внимание λ -образная форма аномалий, что характерно для фазового перехода второго рода. При измерении ϵ в режиме охлаждения–нагревание обнаружен гистерезис данной величины, причем значения ϵ при охлаждении несколько больше, чем при нагревании (рис. 14а), что обусловлено термическим отжигом образцов. Гистерезис температуры перехода при этом составляет $\Delta T = 10$ К. Значения ϵ_{max} практически не зависят от частоты, а изменяется только форма кривой $\epsilon(T)$. На рис. 14б представлены также температурные зависимости сигнала генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения для исследованных образцов [36]. Из приведенных данных следует, что в монокристаллах BaTiO_3 указанный сигнал надежно наблюдается лишь до температуры сегнетоэлектрического фазового перехода со сдвигом этого перехода в сторону меньших температур для облученного кристалла. Это наблюдение полностью согласуется с результатами диэлектрических измерений. Показано также, что облучение данной дозой сохраняет полярную структуру BaTiO_3 и приводит к незначительным изменениям атомных смещений. В табл. 1 проведено сравнение полученных в данной работе

структурных параметров монокристаллов тетрагонального BaTiO_3 с пр. гр. $P4mm$ до и после облучения и отжига с имеющимися экспериментальными данными [37–41].

Основные длины связей представлены в табл. 2. На основании полученных структурных данных сделан вывод, что указанное облучение пока еще не оказывает заметного влияния на величину

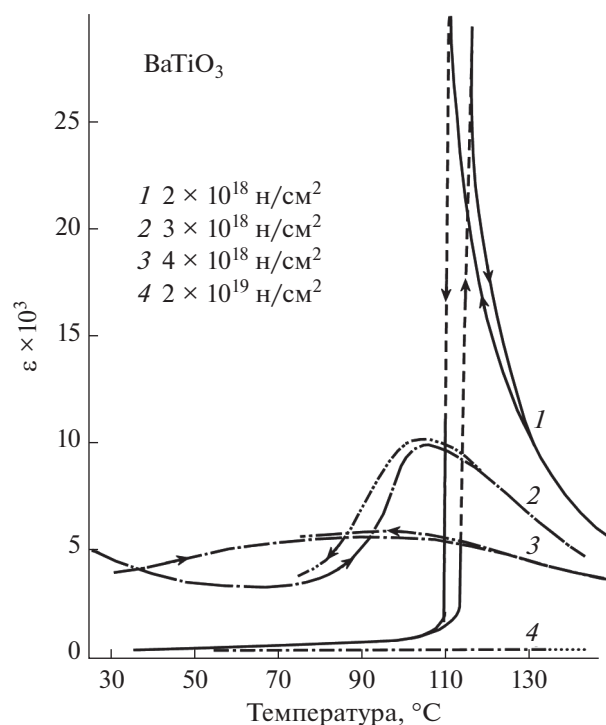


Рис. 11. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ BaTiO_3 в зависимости от величины дозы нейтронного облучения [27].

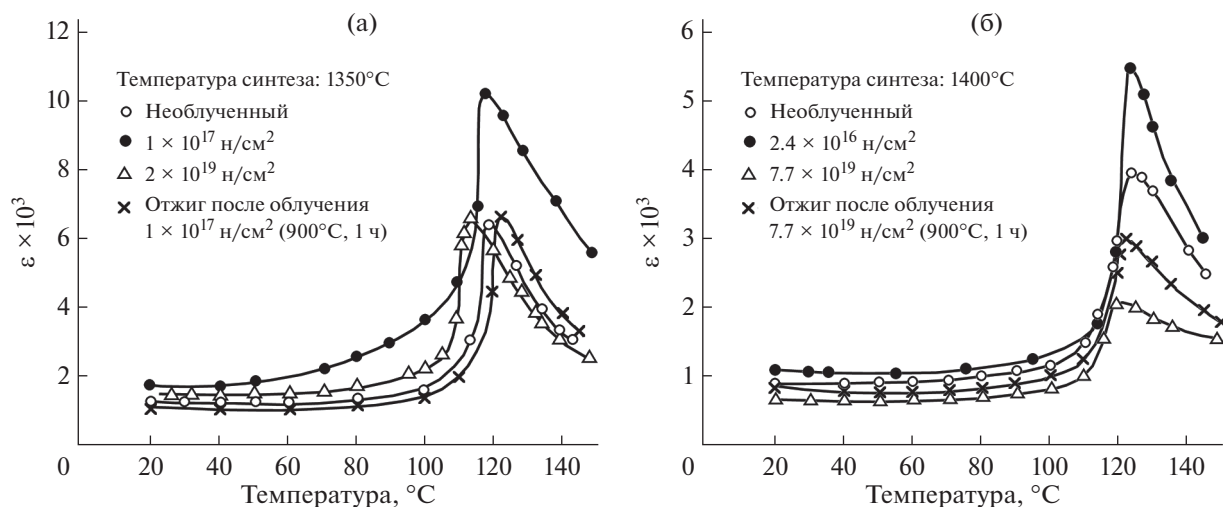


Рис. 12. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ BaTiO_3 , синтезированного при 1350°C (а) и 1400°C (б), в зависимости от величины дозы облучения и отжига после нейтронного воздействия [28].

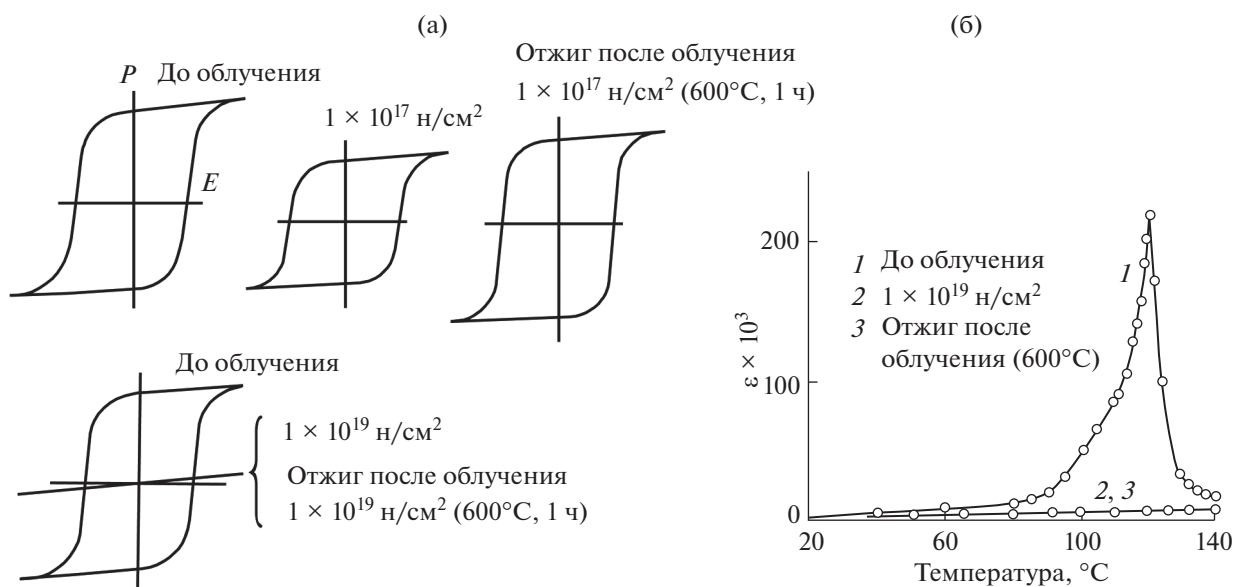


Рис. 13. Петли диэлектрического гистерезиса BaTiO_3 , полученные до и после облучения с дополнительным отжигом (а); температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ исходного BaTiO_3 , а также после его облучения и отжига [12] (б).

атомных смещений исходного кристалла BaTiO_3 . Отношение c/a , характеризующее тетрагональное искажение, остается практически неизменным после облучения. Абсолютные величины атомных смещений как мера отклонения от centrosymmetric структуры имеют тенденцию к уменьшению (увеличению) для атомов кислорода (титана) облученных образцов. Мерой этого смещения может служить параметр η , определяемый как

$$\eta = \frac{(\text{Ba}-\text{Ti})_{\text{длинная}} - (\text{Ba}-\text{Ti})_{\text{короткая}}}{(\text{Ba}-\text{Ti})_{\text{длинная}} + (\text{Ba}-\text{Ti})_{\text{короткая}}}$$

и возрастающий в случае облученного кристалла. Сравнение межатомных расстояний изученных кристаллов показывает, что для облученного образца наблюдается незначительное возрастание искажений решетки η , которое в случае отожженного образца практически возвращается к исходному состоянию. Приведены аргументы в пользу того, что радиационно-индуцированное изменение структуры проходит по высокотемпературному типу, формируя структуру, близкую к кубической модификации необлученного кристалла BaTiO_3 .

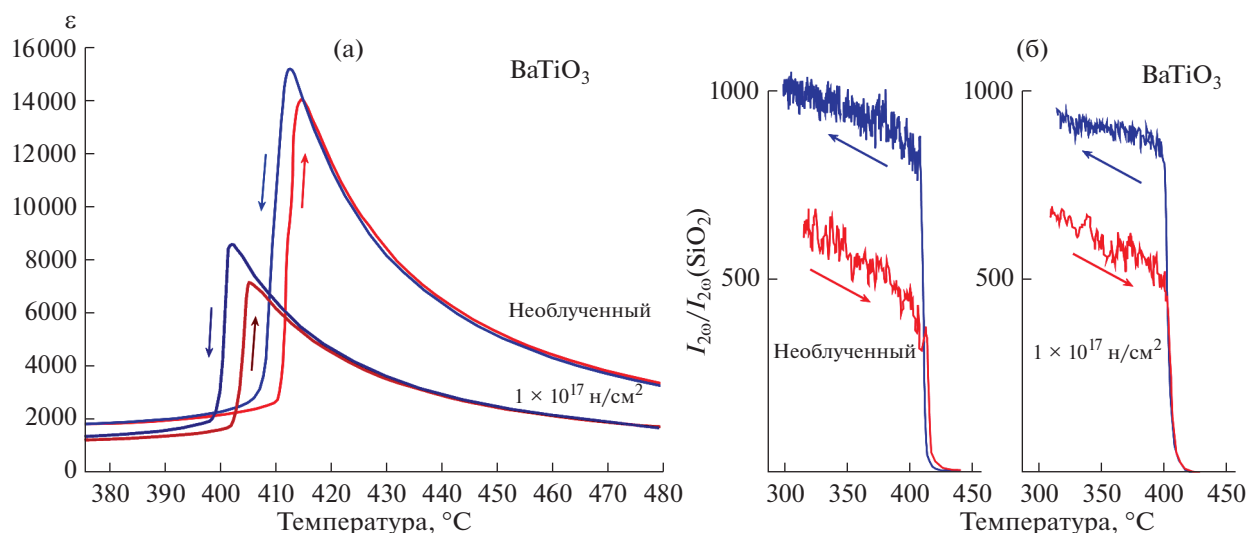


Рис. 14. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (а) и сигнала генерации второй гармоники лазерного излучения (б) монокристаллов BaTiO_3 до и после облучения [36].

На основании результатов данного структурного исследования были проведены расчеты величин полярных смещений и их зависимости от дозы облучения при 295 К (табл. 3). Сделан вывод, что тенденция влияния облучения на величины полярных смещений связана с уменьшением искажений и стремлением структуры BaTiO_3 стать более симметричной, чем до облучения.

Как было сказано выше, точечные дефекты в кислородной подрешетке играют важную роль в определении параметров наблюдаемых структурных и сегнетоэлектрических свойств перовскитных материалов, включая BaTiO_3 . Поэтому пред-

ставляет заметный интерес выяснение природы этих дефектов. Электронная структура нестехиометрического по кислороду BaTiO_3 была предметом изучения теоретических вычислений, выполненных в [42]. Показано, что в тетрагональной структуре BaTiO_3 существует два типа вакансий (V_z и V_x) в зависимости от того, как расположены ближайшие два катиона Ti (параллельно или перпендикулярно полярной оси). Вычисления показали, что для BaTiO_3 энергетически выгоднее наличие вакансий V_x (разница в энергии ~ 0.01 эВ). Кислородная вакансия является положительно заряженной, и мобильность вакансий определена

Таблица 1. Сравнение структурных параметров, полученных на монокристаллах BaTiO_3 при 295 К, по данным разных авторов (N – число независимых отражений)

Параметр	[37]	[38]	[39]	[40]	[41]	[36]			
						необлученный	доза 1×10^{17} н/см ²	доза 3×10^{17} н/см ²	после отжига 1×10^{17} н/см ²
a , Å	3.994	3.9945	3.995	3.9909(3)	3.9998(8)	3.9916(7)	3.9919(5)	3.9918(5)	3.9917(6)
c , Å	4.038	4.0335	4.034	4.0352(3)	4.0180(8)	4.0363(3)	4.0364(5)	4.0366(5)	4.0365(7)
c/a	1.011	1.009	1.010	1.011	1.005	1.011	1.011	1.011	1.011
$z(\text{Ti})$	0.515	0.5135(4)	0.514	0.5224(6)	0.482(1)	0.5138(8)	0.5157(6)	0.5151(6)	0.5124(15)
$z(\text{O}_1)$	-0.024	-0.024(1)	-0.023	-0.0244(4)	0.016(5)	-0.0245(12)	-0.0218(14)	-0.023(1)	-0.022(2)
$z(\text{O}_2)$	0.480	0.4850(9)	0.486	0.4885(5)	0.515(3)	0.4854(15)	0.4873(13)	0.486(1)	0.484(2)
R_B	0.037	0.024	0.03	0.045	0.013	0.011	0.013	0.013	0.017
N						530	532	532	532
$\delta(\text{Ti})$, Å	0.061	0.054	0.056	0.090	-0.072	0.056	0.063	0.064	0.050
$\delta(\text{O}_1)$, Å	-0.097	-0.096	-0.093	-0.098	0.064	-0.099	-0.088	-0.093	-0.089
$\delta(\text{O}_2)$, Å	-0.081	-0.061	-0.056	-0.046	0.060	-0.059	-0.051	-0.052	-0.065

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град) для кристаллов BaTiO₃ [36]

Связь, угол	Необлученный	Доза 1 × 10 ¹⁷ н/см ²	Доза 3 × 10 ¹⁷ н/см ²	После отжига 1 × 10 ¹⁷ н/см ²
Ba–Ti	3.503(2)	3.507(2)	3.506(2)	3.499(4)
	3.438(2)	3.433(2)	3.435(2)	3.441(3)
Ba–O1	2.8242(5)	2.8241(4)	2.8242(4)	2.8240(6)
	2.881(4)	2.875(4)	2.879(4)	2.885(6)
Ba–O2	2.797(4)	2.802(4)	2.798(4)	2.792(6)
	2.173(5)	2.170(6)	2.174(5)	2.157(10)
Ti–O1	1.863(5)	1.867(6)	1.863(5)	1.879(10)
	1.9991(5)	1.9992(4)	1.9994(4)	1.9992(7)
Ti–O2	180	180	180	180
TiO1Ti	173.4(4)	173.4(3)	173.2(3)	173.4(5)
TiO2Ti	0.009	0.011	0.010	0.008
Искажение η*				

$$*\eta = (\text{Ba-Ti})_{\text{длинная}} - (\text{Ba-Ti})_{\text{короткая}} / ((\text{Ba-Ti})_{\text{длинная}} + (\text{Ba-Ti})_{\text{короткая}})$$

Таблица 3. Дозовая зависимость полярных атомных смещений BaTiO₃ при переходе из тетрагональной (*P4mm*) в кубическую (*Pm3m*) фазу [36]

Доза, н/см ²	Позиция		Атом	Атомные смещения	
				δ _z	δ *, Å
0	1a	(0, 0, z)	Ba	0.0085	0.0339
1 × 10 ¹⁷				0.0076	0.0306
3 × 10 ¹⁷				0.0072	0.0287
0	1b	(½, ½, z)	Ti	0.0203	0.0811
1 × 10 ¹⁷				0.0201	0.0803
3 × 10 ¹⁷				0.0192	0.0770
0	1a	(½, ½, z)	O(1)	–0.0136	0.0546
1 × 10 ¹⁷				–0.0135	0.0543
3 × 10 ¹⁷				–0.0131	0.0526
0	2c	(½, 0, z)	O(2)	–0.0074	0.0298
1 × 10 ¹⁷				–0.0071	0.0286
3 × 10 ¹⁷				–0.0067	0.0267

* Стандартное отклонение δ не превышает 0.0006.

как относительно низкая. Наличие в структуре BaTiO₃ такого типа V_x-вакансий несущественно сказывается на величине спонтанной поляризации.

В случае V_z-вакансий ситуация несколько иная. На рис. 15а показано влияние этого дефекта на расположение ближайших к вакансии атомов. Видно, что благодаря кулоновскому взаимодействию катионы и анионы смещаются разнонаправленно в зависимости от их заряда. Поскольку эффективный заряд кислородной вакансии положительный, катионы Ba и Ti смещаются от кислородной вакансии на величину 0.052 и 0.038 Å соответственно. В то же самое время анионы кис-

лорода сдвигаются по направлению к дефекту на 0.042 Å. Важно отметить, что в случае V_z-вакансии суммарная спонтанная поляризация уменьшается вследствие компенсации вкладов в нее от атомов, расположенных вдоль полярной оси выше и ниже дефекта. На рис. 15б схематически показано расположение атомов до и после образования V_z-вакансий с указанием межатомных расстояний.

НИОБАТ КАЛИЯ (KNbO₃)

Ниобат калия (KNbO₃) – перспективный материал для широкого применения в электронике

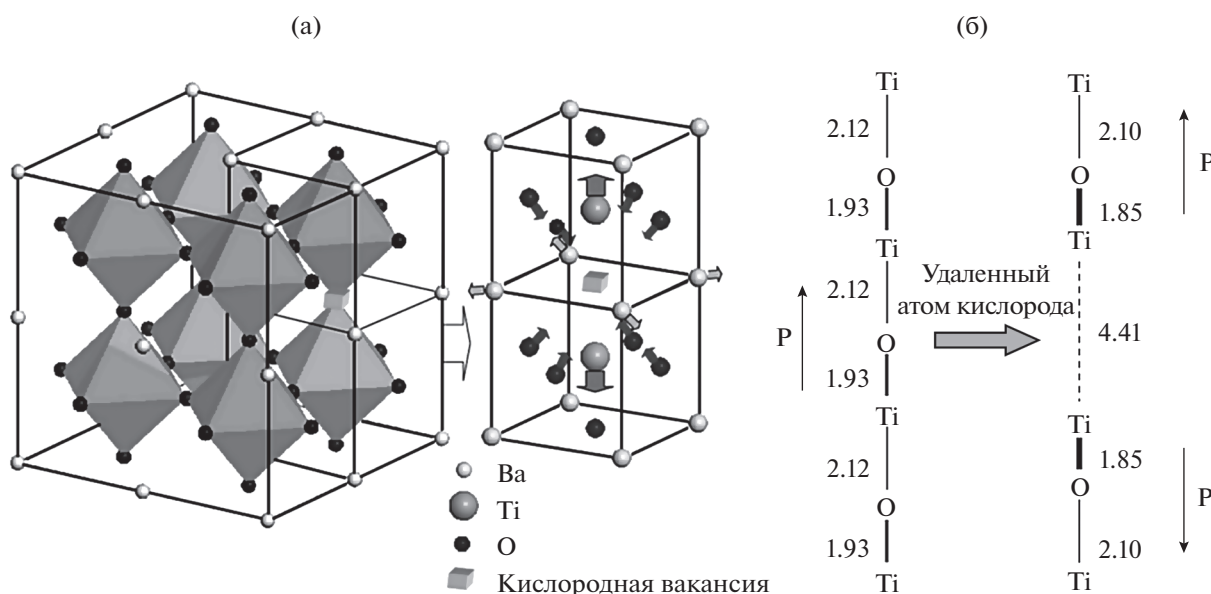


Рис. 15. Расположение кислородной вакансии в структуре BaTiO₃ и смещения ближайших к этому дефекту атомов с указанием векторов смещений (а); расположение атомов в структуре BaTiO₃ до и после возникновения кислородной вакансии [42] (б).

и нелинейной оптике. KNbO₃ обладает одним из самых больших значений спонтанной поляризации [43], что определяет наличие у него высоких пьезоэлектрических, нелинейно-оптических и электрооптических коэффициентов, а также высокого коэффициента электромеханической связи для поверхностно-акустических волн [13, 14]. Это делает ниобат калия незаменимым материалом в современной опто- и акустоэлектронике. При понижении температуры KNbO₃ претерпевает серию сегнетоэлектрических фазовых переходов: из кубической фазы в тетрагональную при 435°C, из тетрагональной в ромбическую при 225°C и из ромбической в ромбоэдрическую при –50°C [14]. При комнатной температуре KNbO₃ имеет ромбическую структуру (пр. гр. *Amm2*) [16, 17]. Последовательность фазовых переходов KNbO₃ аналогична BaTiO₃. По сравнению с другими сегнетоэлектриками исследования нейтронного радиационного воздействия на KNbO₃ крайне ограничены. Несмотря на фрагментарные исследования облученного KNbO₃ [44], в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии нейтронного облучения на структуру и сегнетоэлектрические свойства как монокристаллических, так и керамических образцов KNbO₃. Указано лишь, что радиационно-индуцированный переход в этом материале обнаружен при облучении дозой 2×10^{19} н/см² [44].

Однако с точки зрения понимания реальных процессов в облученных материалах монокристаллические объекты представляют наибольший интерес, так как исключают влияние искажаю-

щих реальную картину дополнительных эффектов, наблюдаемых в керамических образцах. Остановимся кратко на результатах недавнего исследования облученного KNbO₃, проведенного в [45]. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости необлученного и облученного нейтронной дозой 1×10^{17} н/см² образца приведены на рис. 16. Анализ диэлектрических спектров показывает, что для облученного образца аномалии в виде максимумов на кривой $\epsilon(T)$ смещаются в область более низких температур на 7° и 3° соответственно.

На рис. 17 представлены температурные зависимости сигнала ГВГ для двух исследованных образцов. Из приведенных данных следует, что в KNbO₃ эффект ГВГ существует лишь до температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (708 К). Для облученного образца наблюдается некоторое размытие и сдвиг как высокотемпературного, так и промежуточного фазового перехода в сторону меньших температур (на 22° и 9° соответственно). Подобная тенденция хорошо согласуется с результатами диэлектрических измерений.

В табл. 4 проведено сравнение полученных в настоящей работе структурных параметров монокристаллов орторомбического KNbO₃ с пр. гр. *Amm2* до и после облучения с ранее опубликованными экспериментальными данными [46–49]. Важно заметить, что с увеличением дозы облучения заселенности подрешеток К и О(2) показывали тенденцию к уменьшению, тогда как подобное поведение не было присуще подрешеткам Nb и О(1). Появление некоторой “вакансионности” в пози-

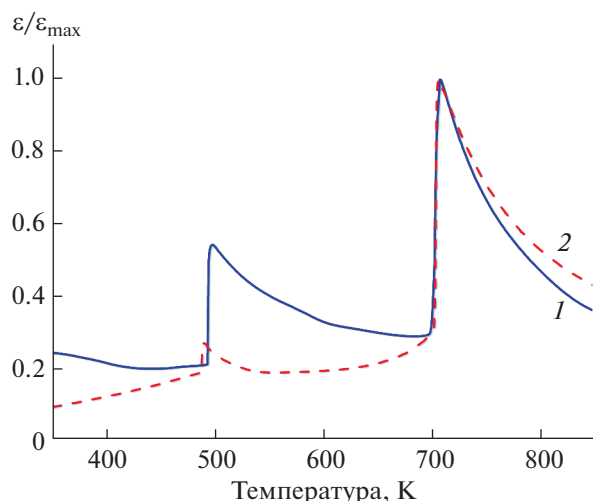


Рис. 16. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости необлученного (1) и облученного дозой 1×10^{17} н/см² (2) кристалла KNbO₃ [45].

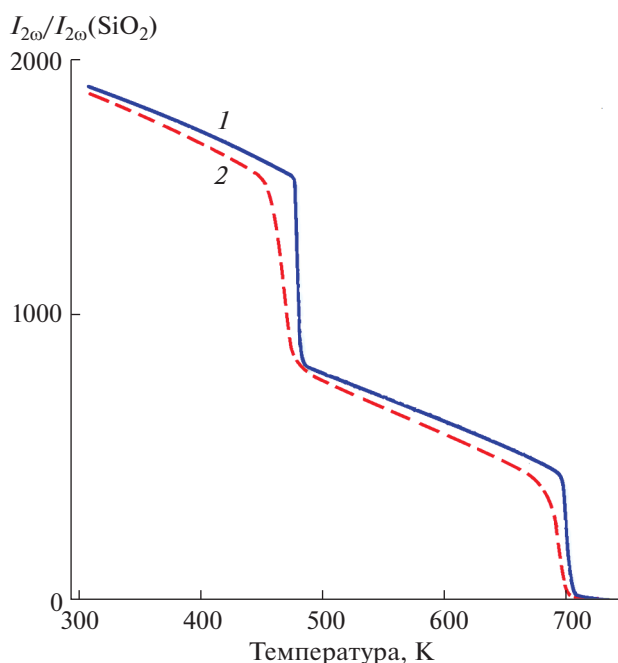


Рис. 17. Температурная эволюция сигнала генерации второй гармоники лазерного излучения в кристалле KNbO₃ до (1) и после облучения дозой 1×10^{17} н/см² (2) [45].

циях К и О(2) несомненно требует дополнительных исследований с использованием нейтронографии, более чувствительной к подрешетке кислорода. Основные межатомные расстояния (Å) для кристаллов KNbO₃ приведены в табл. 5. Дозовая зависимость полярных атомных смещений KNbO₃ при переходе из орторомбической (*Amm*2) в кубическую (*Pm* $\bar{3}$ *m*) фазу показана в табл. 6.

На основании полученных структурных данных можно констатировать, что в случае кристаллов KNbO₃, облученных дозами 1×10^{17} и 3×10^{17} н/см², не замечено существенного влияния облучения на величину атомных смещений исходного кри-

сталла. Спонтанная деформация ромбической ячейки ($\Delta = (c - b)/(c + b)$) уменьшается с дозой облучения (табл. 4), подтверждая вывод, что структура облученного KNbO₃ становится менее искаженной. Абсолютные величины атомных смещений как мера отклонения от centrosymmetric структуры также имеют тенденцию к уменьшению для катионов облученных образцов.

Таблица 4. Сравнение структурных параметров, полученных на монокристаллах и керамических образцах KNbO₃ при комнатной температуре, по данным разных авторов (пр. гр. *Amm*2, К: (0, 0, z); Nb: (1/2, 0, 1/2); O₁: (0, 0, z); O₂: (1/2, y, z)); Δ – спонтанная деформация

Параметры	[46]	[47]	[48]	[49]	[45]		
					необлученный	доза 1×10^{17} н/см ²	доза 3×10^{17} н/см ²
<i>a</i> , Å	3.971(1)	3.971(1)	3.971(1)	3.976(2)	3.9718(4)	3.9722(4)	3.9723(4)
<i>b</i> , Å	5.697(1)	5.692(1)	5.697(1)	5.695(4)	5.6941(9)	5.6938(8)	5.6944(8)
<i>c</i> , Å	5.721(1)	5.719(1)	5.723(1)	5.717(3)	5.7214(9)	5.7216(8)	5.7196(8)
<i>V</i> , Å ³	129.4(2)	129.3(1)	129.5(1)	129.4(2)	129.40(4)	129.39(4)	129.37(4)
<i>z</i> (К)	0.017(1)	0.014(7)	0.0154(3)	0.015(1)	0.0157(2)	0.0155(2)	0.0159(2)
<i>z</i> (O ₁)	0.521(2)	0.536(1)	0.5355(3)	0.534(3)	0.5347(4)	0.5339(4)	0.5341(5)
<i>y</i> (O ₂)	0.254(2)	0.248(1)	0.2473(2)	0.258(2)	0.2473(4)	0.2472(4)	0.2472(4)
<i>z</i> (O ₂)	0.285(2)	0.284(1)	0.2841(2)	0.293(2)	0.2833(3)	0.2835(3)	0.2838(3)
<i>R</i> _B	0.097	0.021	0.018	0.020	0.017	0.016	0.018
Δ , 10 ⁻³					2.44	2.39	2.21

Таблица 5. Основные межатомные расстояния (Å) для кристаллов KNbO₃ [45]. Количество одинаковых длин связей обозначено как ×2 и ×4

Атом	Связь с атомом кислорода	Необлученный	Доза 1 × 10 ¹⁷ н/см ²	Доза 3 × 10 ¹⁷ н/см ²
К	O1	2.7519(6)	2.7555(5)	2.7554(5)
	O1 ×2	2.8491(6)	2.8488(5)	2.8491(3)
	O1	2.9695(6)	2.966(3)	2.964 (3)
	O2 ×4	2.789(2)	2.789(2)	2.789(2)
	O2 ×4	2.877 (2)	2.877(2)	2.877(2)
Nb	O1 ×2	1.9958(2)	1.9955(6)	1.9957(4)
	O2 ×2	1.875(2)	1.875(2)	1.874(2)
	O2 ×2	2.169(2)	2.169(2)	2.170(2)

Примечание. Сумма ионных радиусов ^{VI}Nb⁵⁺ + O²⁻ (= 2.04 Å); ^{XII}K⁺ + O²⁻ (= 3.04 Å).

ТИТАНАТ КАЛЬЦИЯ (CaTiO₃)

Особый интерес к данным материалам связан с тем, что перовскит CaTiO₃ является одним из основных синтетических материалов на основе сложных титанатов, рассматриваемых в качестве матрицы для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов. Детальное структурное исследование облученных нейтронами керамических образцов CaTiO₃ было выполнено в работе [50]. Показано, что нейтронное облучение вызывает анизотропное расширение параметров перовскитной решетки (рис. 18). При этом отношения изменений этих параметров зависят от дозы облучения. Параметр *c* незначительно изменяется с дозой облучения до ее значения 10²⁰ н/см², тогда как параметры *a* и *b* непрерывно увеличиваются вплоть до максимальной дозы 2.2 × 10²⁰ н/см². Тепловое расширение CaTiO₃ нелинейно с дозой облучения. Параметр *c* перестает изменяться при более низкой дозе, чем параметры *a* и *b*. Установлено, что дозовая зависимость коэффициента объемного расширения может быть представлена как $\Delta V/V = A(1 - e^{-BV})$, где $A = 0.038$ и $B = 1.4 \times 10^{-20}$ см²/н. Образец CaTiO₃ не аморфизуется в результате данного облучения, хотя рентгеновские рефлексы заметно уширяются. При отжиге при 1100°C параметры облученного образца CaTiO₃ не возвращаются к исходным значениям до облучения. Процесс восстановления образца CaTiO₃ после облучения не до конца понят, хотя ясно, что он сопровождается несколькими механизмами с различной энергией активации. Линейное расширение объема псевдокубической ячейки CaTiO₃ с ромбическим искажением, представленного усредненным параметром $\sqrt[3]{V}$, подтверждено также в [51] (рис. 19).

Квантово-механические вычисления, выполненные для изучения структурных изменений в облученном CaTiO₃, представлены в [52]. Обнару-

жено, что радиационно-поврежденная структура связана с искажениями кислородных октаэдров Ti, для которых были определены два типа дефектов: дефекты, образованные двумя многогранниками TiO₆, соединенными мостиком O—O (рис. 20а), и дефекты с многогранниками TiO₆ с общим ребром (рис. 19б). Карты деформационной электронной плотности были вычислены для этих двух типов радиационных дефектов, различающихся кислородными связями двух соседних атомов Ti. Для сравнения приведена карта плотности для необлученного CaTiO₃ (рис. 20в). Изучен вопрос аморфизации данного перовскита при облучении и показано, что этот процесс реализуется, если материал способен формировать систему ковалентных связей. Сделан вывод, что аморфи-

Таблица 6. Дозовая зависимость полярных атомных смещений KNbO₃ при переходе из орторомбической (*Amm*2) в кубическую (*Pm* $\bar{3}$ *m*) фазу [45]

Доза, н/см ²	Позиция	Атом	Атомные смещения	
			δ_z	$ \delta $, Å
0	2a (0, 0, z)	К	-0.0079	0.0447
1 × 10 ¹⁷			-0.0078	0.0443
3 × 10 ¹⁷			-0.0077	0.0435
0	2b (½, 0, z)	Nb	-0.0236	0.1340
1 × 10 ¹⁷			-0.0235	0.1335
3 × 10 ¹⁷			-0.0233	0.1322
0	2a (0, 0, z)	O1	0.0111	0.0634
1 × 10 ¹⁷			0.0106	0.0604
3 × 10 ¹⁷			0.0106	0.0602
0	4e (½, y, z)	O2	0.0101	0.0597
1 × 10 ¹⁷			0.0102	0.0602
3 × 10 ¹⁷			0.0103	0.0606

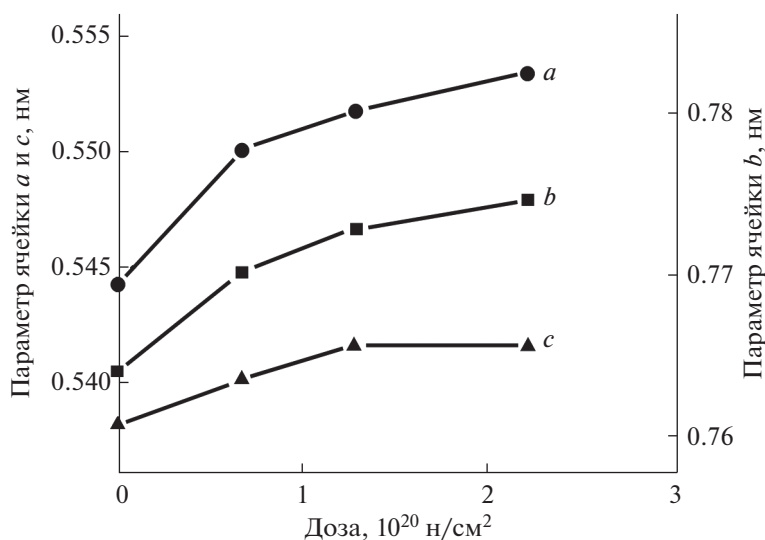


Рис. 18. Параметры ячейки перовскита CaTiO_3 как функция дозы облучения быстрыми нейтронами [50].

зация данного перовскита определяется соотношением между силами ковалентных и ионных связей.

ТИТАНАТ СТРОНЦИЯ (SrTiO_3)

Титанат стронция (SrTiO_3) является важным электрооптическим материалом для многофункциональной электроники [13–15, 53]. Несмотря на важность этого перовскита, эволюция его свойств под действием нейтронного излучения практически не изучена. Лишь в серии проведенных исследований [51, 54] кубический образец SrTiO_3 облучался нейтронами дозой до 10^{19} н/см² (при $T = 80^\circ\text{C}$). Показано, что расширение кристаллической решетки происходит линейно с дозой (рис. 21). Интересно отметить работу [55], где

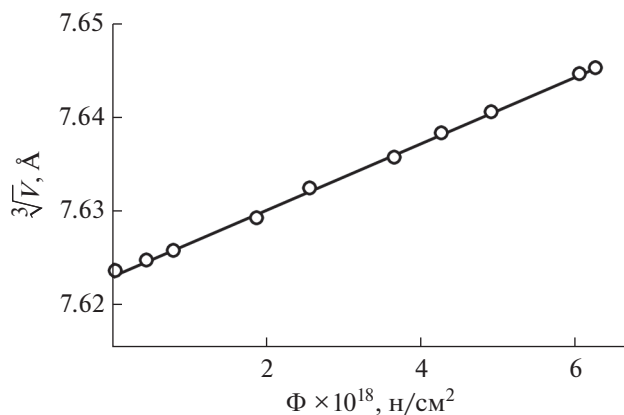


Рис. 19. Зависимость усредненного параметра псевдокубической решетки CaTiO_3 с ромбическим искажением от дозы облучения [51].

EPR-спектры, измеренные на монокристалле SrTiO_3 после облучения дозой 10^{17} н/см², показали, что происходит образование катиона Ti^{3+} , который неожиданно оказывается в позиции Sr^{2+} . Из-за малого размера катион Ti^{3+} не занимает идеальную позицию в тетрагональной низкотемпературной фазе ($T < T_C = 105$ К), а смещен к одному из 12 окружающих его анионов кислорода на 0.03 Å, создавая ромбический локальный дефект. В кубической фазе SrTiO_3 этот дефект понижает только локальную симметрию вокруг него до тетрагональной, сохраняя общую кубическую симметрию кристалла.

ТИТАНАТ СВИНЦА (PbTiO_3)

Сегнетоэлектрические свойства PbTiO_3 подробно описаны в работах [14, 16, 17]. Влияние нейтронного облучения на структуру PbTiO_3 было впервые изучено в [22]. На рис. 22 показана эволюция параметров ячейки с температурой и дозой. Параметры решетки непрерывно изменяются с повышением температуры до фазового перехода в кубическую параэлектрическую фазу при 490°C , решетка PbTiO_3 при переходе в кубическую фазу сжимается ($\Delta a = -0.007$ Å). Объем элементарной ячейки PbTiO_3 уменьшается в области температур от 20 до 490°C и только после фазового перехода имеет нормальный положительный температурный коэффициент расширения.

При увеличении дозы PbTiO_3 показывает необычное поведение, когда постоянные решетки не приближаются друг к другу, а напротив, даже удаляются друг от друга. При этом объем решетки расширяется с увеличением дозы. С помощью дифференциального термического анализа (ДТА)

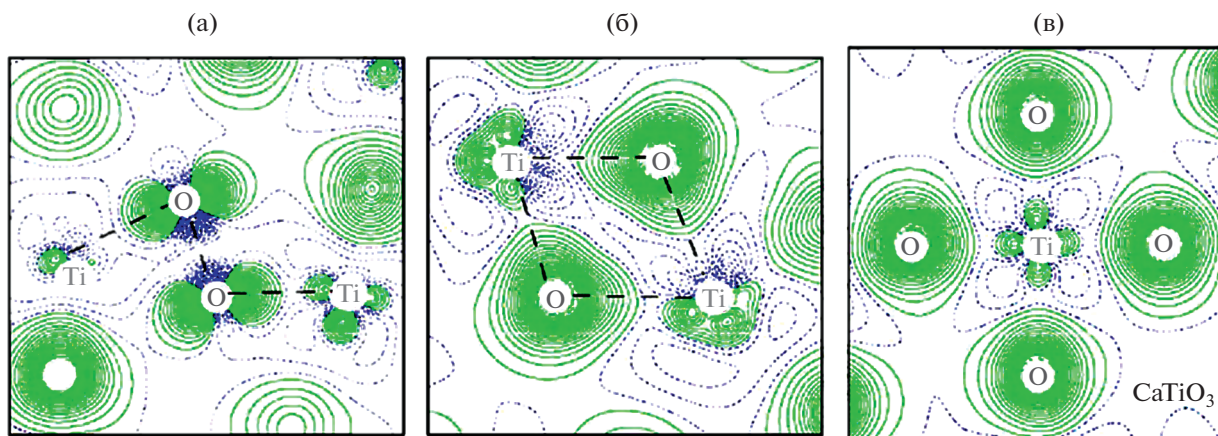


Рис. 20. Контурные карты деформационной электронной плотности, рассчитанные для дефекта 1 (а), дефекта 2 (б) и совершенного кристалла CaTiO_3 (в). Контурные карты построены между -0.25 и 0.25 э, и каждая линия соответствует шагу 0.006 э. Пунктирные синие и сплошные зеленые линии соответствуют отрицательным и положительным значениям соответственно [52].

и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были также исследованы образцы PbTiO_3 , облученные дозой $\sim 1.4 \times 10^{18}$ н/см². Размытый максимум проявляется для облученного PbTiO_3 при температуре $\sim 605^\circ\text{C}$. Радиационно-индуцированный сдвиг точки Кюри (точки преобразования тетрагональной фазы в кубическую) для PbTiO_3 составляет примерно $+115^\circ\text{C}$. Важно заметить, что для облученного образца PbTiO_3 теплота перехода существенно меньше, чем до облучения. Подобный эффект может свидетельствовать в пользу предположения, что наблюдаемое фазовое превращение утрачивает черты перехода первого рода.

Однако позднее в [32] было показано, что особое поведение PbTiO_3 ограничено лишь областью не очень больших доз; при дозах, превышающих 10^{20} н/см², возрастание параметра c сменяется уменьшением и тетрагональность начинает уменьшаться, проходя через максимум ($c/a = 1.14$) при дозе 9×10^{19} н/см² (рис. 23). Разумно предположить, что при дозе, превышающей 10^{20} н/см², следует ожидать радиационно-индуцированный фазовый переход в кубическую фазу. В этом проявляется основное отличие PbTiO_3 от BaTiO_3 и PbZrO_3 , для которых фазовый переход в кубическую фазу найден при дозах $< 10^{19}$ н/см².

Следует также отметить, что при столь больших дозах изучение радиационных эффектов на PbTiO_3 существенно осложняется побочными структурными изменениями. С увеличением нейтронной дозы был обнаружен эффект радиолитиза [31]. Рентгенограмма образца для дозы $> 10^{20}$ н/см² не содержала пики, характерные для PbTiO_3 . В то же время было замечено появление пиков, связанных с фазой $\beta\text{-PbO}_2$ (и даже металлического Pb).

Важно отметить, что после проведенного отжига образцов при 300°C в течение 3 ч пики $\beta\text{-PbO}_2$ на рентгенограмме исчезали и восстанавливался набор дифракционных отражений PbTiO_3 с немного измененными параметрами. Последующий длительный отжиг при 600°C не приводил к дополнительным изменениям наблюдаемой дифракционной картины. Аморфизация образцов PbTiO_3 отличается от других перовскитов из-за довольно низкой температуры отжига дефектов. Это может свидетельствовать о том, что радиационные дефекты возникают скорее из-за разупорядоченности АО и ВО₂ структурных элементов, чем из-за статистических точечных дефектов типа пара Френкеля [31]. Данные рис. 23 указывают на то, что поведение c/a можно связать с возможным фазовым переходом в кубическую фазу при дозе выше 2×10^{20} н/см².

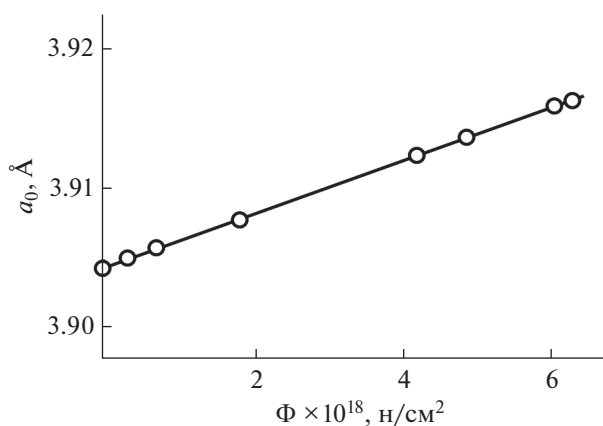


Рис. 21. Зависимость параметра решетки SrTiO_3 от дозы нейтронного облучения [51].

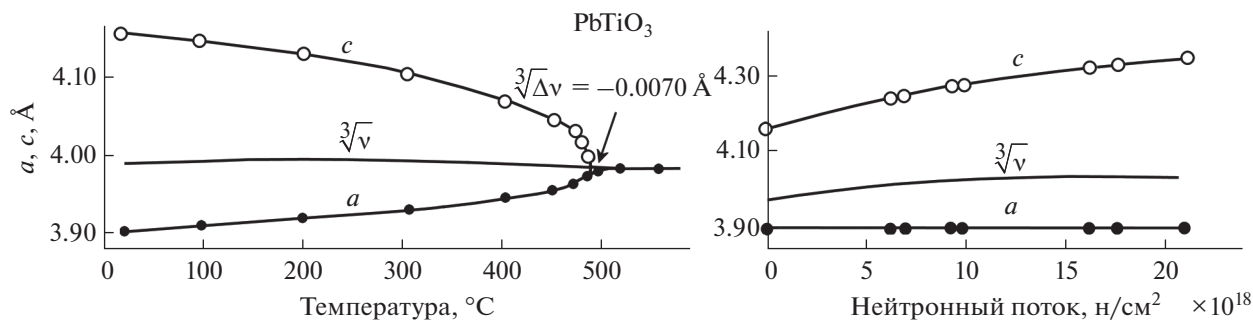


Рис. 22. Зависимость параметров кристаллической решетки RbTiO_3 от температуры или от дозы нейтронного излучения [18].

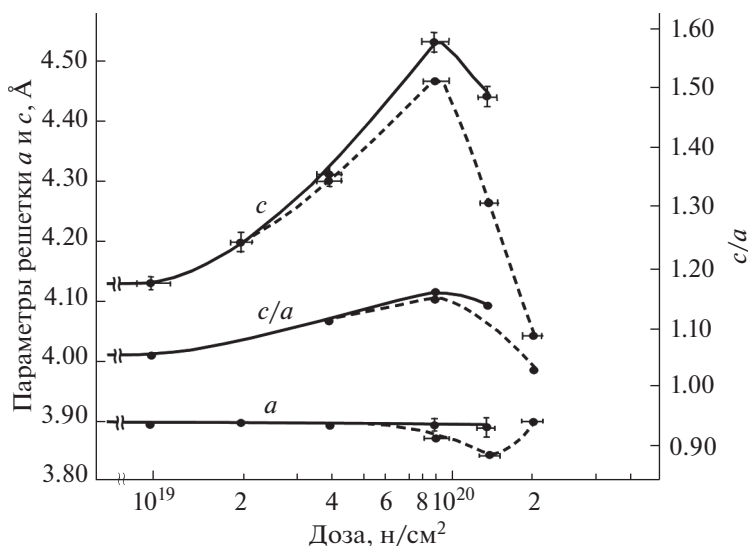


Рис. 23. Зависимость параметров решетки RbTiO_3 от интегрального потока быстрых нейтронов до и после отжига при 300°C в течение 3 ч (пунктирные линии). Точность измерений $\Delta a = \pm 0.01 \text{ \AA}$; $\Delta c = \pm 0.03 \text{ \AA}$ до отжига и $\Delta a = \Delta c = \pm 0.003 \text{ \AA}$ после отжига [32].

Микроскопическое исследование дефектов, связанное с вакансиями в кислородной подрешетке RbTiO_3 , было проведено в [56] с помощью расчетов общей энергии с использованием метода псевдопотенциала, основанного на приближении локальной плотности. Были сделаны определенные выводы относительно природы релаксационных механизмов вокруг таких дефектов. В тетрагональной ячейке RbTiO_3 существуют две разные кислородные подрешетки: $O1$ и $O2$. Высказано предположение, что два типа кислородных вакансий могут существовать в результате облучения нейтронами: вакансия на месте атома $O1$ вдоль оси (V_c) и вакансия в плоскости $a-b$ (V_{ab}) (рис. 24).

В случае кислородной вакансии V_{ab} в плоскости $a-b$ наблюдались две возможные конфигурации с различной связью $\text{Ti}-\text{O}$ и поляризацией вдоль оси c (рис. 24в, 24г). Поляризация вокруг

вакансии направлена или в том же направлении, что и макроскопическая величина (рис. 24в), или компенсируется двумя разнонаправленными компонентами (рис. 24г). Величины атомных смещений не сильно отличаются от величин, характерных для V_c -вакансий, энергетически V_c более устойчива. Таким образом, можно сделать вывод, что вакансии, представленные на рис. 24б и 24г, содержат компоненты (выше и ниже вакансий), которые компенсируются и приводят к снижению макроскопической поляризации, в отличие от механизма, представленного на рис. 24в.

Было количественно продемонстрировано, каким образом нейтральные и $+2$ заряженные кислородные вакансии вдоль цепочек $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, перпендикулярных оси поляризации и вдоль нее, влияют на величину поляризации в микроскопическом масштабе. Сделано предположение, что захват дырок или ионизация электронов в вакан-

сии усиливает атомные релаксации вокруг нее и для некоторых конфигураций приводит к созданию противоположно направленных векторов поляризации [56].

В случае заряженной вакансии V_c^{+2} величины смещений от идеальных тетрагональных позиций до ближайших к вакансии атомов Ti, O и Pb оценены как 0.2, 0.04 и 0.16 Å соответственно. Смещения меньше, когда вакансия находится в нейтральном зарядовом состоянии (V_c^0), и составляют 0.17, 0.02 и 0.06 Å для атомов Ti, O и Pb соответственно. Карты зарядовой электронной плотности для вакансий V_c для двух различных плоскостей представлены на рис. 25. Донорное состояние сильно локализовано вокруг ближайших атомов Ti (рис. 25а). В нейтральном состоянии, когда донорный уровень занят дважды, наблюдается ослабленное отталкивающее взаимодействие между вакансией и соседними катионами, приводящее к меньшим релаксационным эффектам (рис. 25б).

Поскольку источником радиационных напряжений являются статические смещения ионов в результате образования дефектов, в качестве возможного критерия оценки степени радиационного модифицирования логично рассмотреть эволюцию таких смещений. Следует отметить, что в случае монокристаллов $PbTiO_3$, исследованных в [57], величина этих смещений заметно больше, чем в $BaTiO_3$. Подобный эффект был ранее установлен и для керамических образцов $PbTiO_3$ [33]. Для исследованных монокристаллов информация о средних по кристаллу некоррелированных смещениях ионов содержится также в тепловых параметрах, которые представляют собой средне-статистические тепловые и статические смещения ионов из положения равновесия. Сопоставление этих параметров для облученных образцов показывает их незначительное изменение (табл. 7, 8). Несмотря на внесенные радиационные дефекты, монокристаллы $PbTiO_3$ сохраняют структурное совершенство. Структурные характеристики необлученных кристаллов находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися литературными данными, хотя для кристаллов, исследованных в [57], наблюдается систематическое уменьшение параметра c . Влияние облучения на структурные параметры $PbTiO_3$ отличается от прогнозируемого (на основе полученных нами данных по $BaTiO_3$ и $KNbO_3$) уменьшения структурных искажений. Установлено увеличение тетрагонального искажения c/a и ионных смещений, определяющих это искажение. При повышении дозы параметр a уменьшается незначительно, тогда как рост параметра c весьма значительный. Изменение структурных характеристик является реакцией кристалла на структурное и химическое разупорядочение

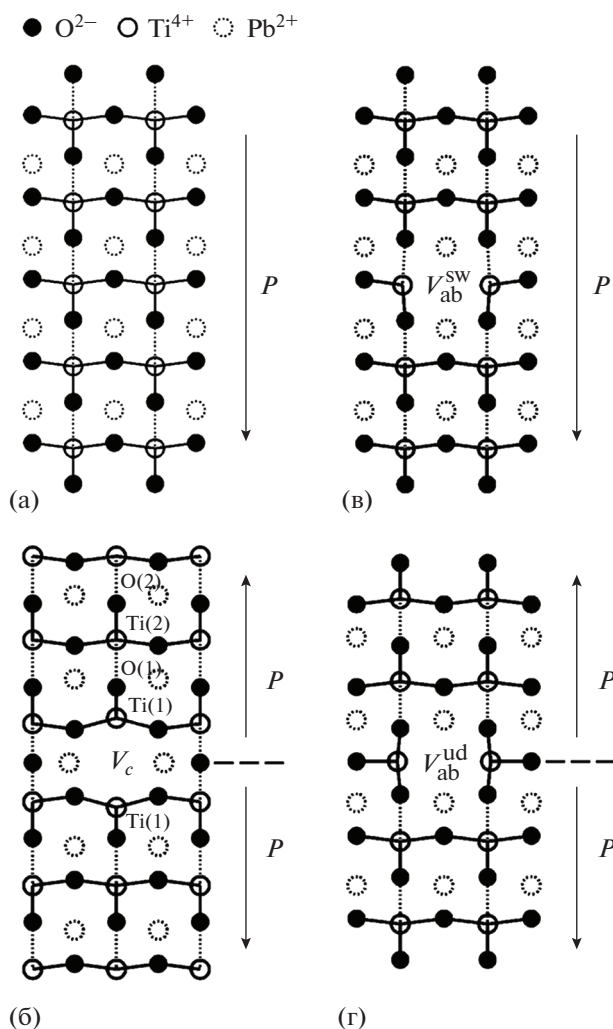


Рис. 24. Схематические атомные структуры: а – тетрагональная фаза $PbTiO_3$, б – кислородная вакансия V_c , в – кислородная вакансия V_{ab}^{sw} и г – кислородная вакансия V_{ab}^{ud} . Атомы Pb расположены в другой плоскости (пунктирные круги) [56].

при облучении. Под структурным разупорядочением понимается образование различных дефектов (вакансии, внедренные атомы, дислокации и пр.), а под химическим – радиационное перераспределение атомов (ионов) по кристаллографическим неэквивалентным позициям в элементарной ячейке. Анализ результатов проведенных структурных исследований позволяет сделать вывод, что в ряду изученных облученных перовскитов $PbTiO_3$ занимает особое место, показывая противоположную дозовую зависимость структурных параметров. Найденная закономерность требует уточнения с привлечением новых данных по облучению более высокими дозами, хотя и на

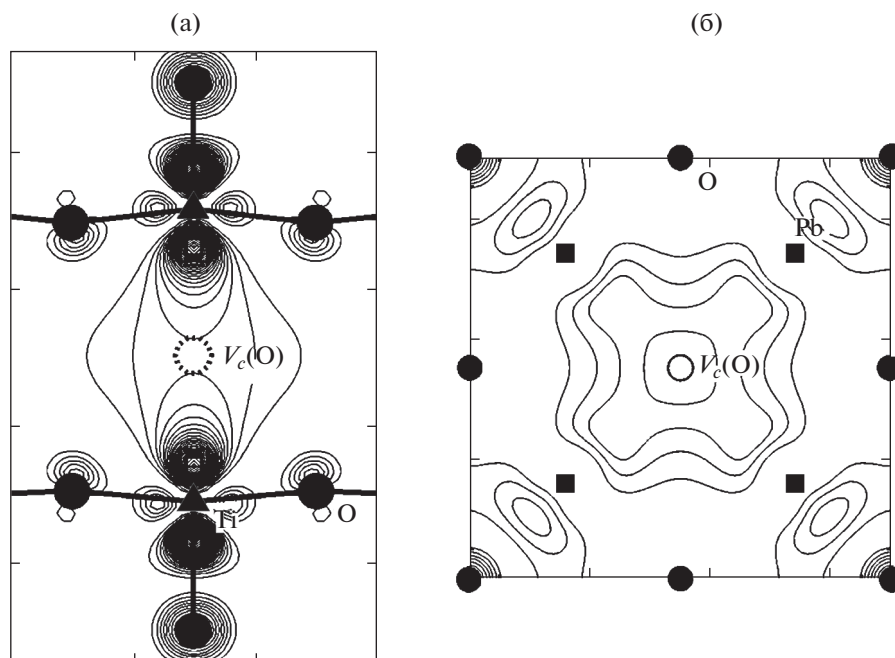


Рис. 25. Контурные карты электронной плотности донорного состояния кислородной вакансии V_c типа в плоскости Ti–O–Ti (а) и в плоскости Pb–O (б). Интервал между контурами составляет 5 электронов на ячейку с 40 атомами. Заполненные кружки, треугольники и прямоугольники описывают расположение атомов O, Ti и Pb соответственно, а незакрашенные кружки указывают расположение кислородных вакансий [56].

данном этапе очевидно, что наличие неподеленной пары электронов в PbTiO_3 вносит дополнительные особенности, которые для ряда закономерностей могут оказаться определяющими.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и интенсивности сигнала второй гармоники лазерного излучения $I_{2\omega}$ для исходного и облученного дозой 1×10^{17} н/см² кри-

сталлов PbTiO_3 представлена на рис. 26 и 27. Установлено, что облучение данной дозой приводит к ухудшению диэлектрических свойств и сдвигу T_C на величину 24° . При этом наблюдаемый сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода сильно размыт (рис. 27). Видно, что пик диэлектрической проницаемости почти совпадает с точкой перегиба на $I_{2\omega}(T)$ для облученных кристаллов.

Таблица 7. Сравнение структурных параметров, полученных на монокристаллах PbTiO_3 при 295 К разными авторами, с данными [57]; N – число независимых отражений

Параметр	[58]	[59]	[60]	[61]	[57]			
					необлученный	доза 1×10^{17} н/см ²	доза 3×10^{17} н/см ²	доза 5×10^{17} н/см ²
a , Å	3.902(3)	3.905	3.904	3.9039(2)	3.9018(6)	3.8993(6)	3.8994(6)	3.8983(4)
c , Å	4.156(3)	4.156	4.152	4.1348(3)	4.1357(8)	4.1539(8)	4.1543(8)	4.1375(4)
c/a	1.065	1.064	1.064	1.059	1.060/1.061	1.065	1.065	1.061
$z(\text{Ti})$	0.5377(4)	0.539(2)	0.540(6)	0.528(3)	0.5333(5)	0.5381(8)	0.5386(4)	0.5374(4)
$z(\text{O}_1)$	0.1118(3)	0.114(2)	0.112(7)	0.134(4)	0.107(2)	0.110(4)	0.113(2)	0.110(2)
$z(\text{O}_2)$	0.6174(3)	0.617(2)	0.612(6)	0.613(3)	0.614(1)	0.620(3)	0.617(2)	0.615(2)
R_B	0.025	0.100	0.052	0.042	0.022	0.034	0.031	0.018
N					516	464	522	541
$\delta(\text{Ti})$, Å	0.157	0.162	0.166	0.116	0.138	0.158	0.160	0.155
$\delta(\text{O}_1)$, Å	0.465	0.473	0.465	0.554	0.442	0.457	0.469	0.455
$\delta(\text{O}_2)$, Å	0.488	0.486	0.465	0.467	0.471	0.498	0.485	0.476

Таблица 8. Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град) для кристаллов PbTiO₃

Связь, угол	Необлученный	Доза 1 × 10 ¹⁷ н/см ²	Доза 3 × 10 ¹⁷ н/см ²	Доза 5 × 10 ¹⁷ н/см ²
Pb–Ti	3.532(1)	3.549(1)	3.551(1)	3.541(1)
	3.361(1)	3.359(2)	3.358(1)	3.356(1)
Pb–O1	2.794(1)	2.795(3)	2.797(2)	2.794(2)
	Pb–O2	2.521(4)	2.508(9)	2.517(5)
Ti–O1		3.202(4)	3.231(11)	3.220(6)
	Ti–O2	2.372(8)	2.376(17)	2.384(9)
TiO1Ti		180	180	180
	TiO2Ti	160.6(3)	160.2(8)	161.1(4)
Искажение η*		0.0248	0.0275	0.0279

*η = (Pb–Ti)_{длинная} – (Pb–Ti)_{короткая} / ((Pb–Ti)_{длинная} + (Pb–Ti)_{короткая}).

ЦИРКОНАТ СВИНЦА (PbZrO₃)

Структурные и диэлектрические свойства модельного антисегнетоэлектрика PbZrO₃ подробно описаны в работах [14, 16, 17]. Влияние облучения на структурные параметры впервые было изучено в [22] (рис. 28).

PbZrO₃ показывает непрерывное изменение постоянных решетки при повышении температуры. В высокотемпературной фазе происходит

скачок параметров ячейки и решетка PbZrO₃ расширяется ($\Delta a = +0.0046$ Å). Фазовое превращение в кубическую фазу для PbZrO₃ определено при 230°C. Переход в кубическую фазу для PbZrO₃ происходит после дозы $\sim 2.1 \times 10^{18}$ н/см². По данным ДТА и ДСК, для PbZrO₃, облученного дозой $\sim 1.4 \times 10^{18}$ н/см², наблюдается максимум вблизи 180°C, соответствующий переходу в параэлектрическую фазу. Таким образом, радиационно-индуцированные сдвиги точки Кюри (точки преобразования в ку-

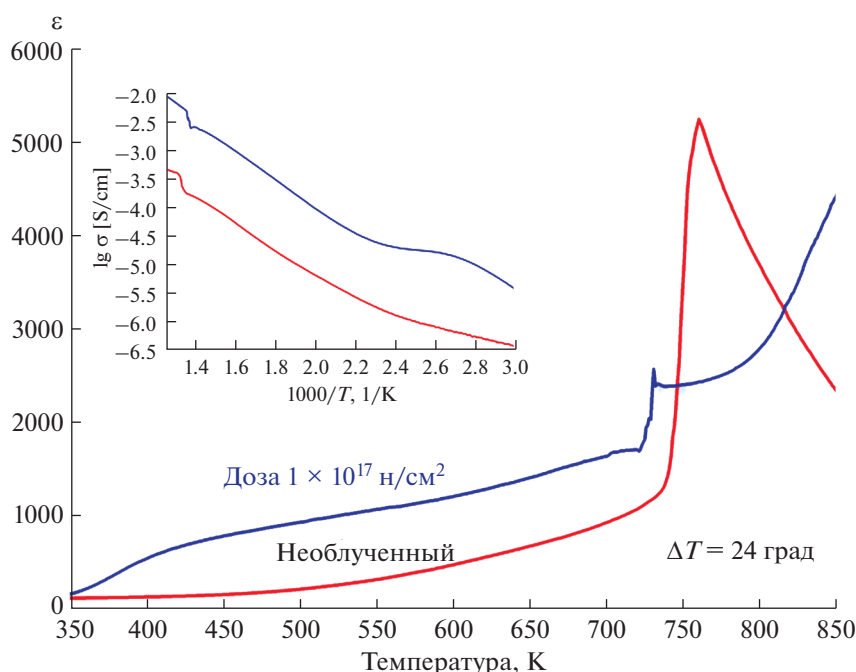


Рис. 26. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε для необлученного и облученного быстрыми нейтронами кристаллов PbTiO₃ в режиме охлаждения. На вставке показана зависимость электрической проводимости lg σ от температуры для необлученного и облученного кристаллов [57].

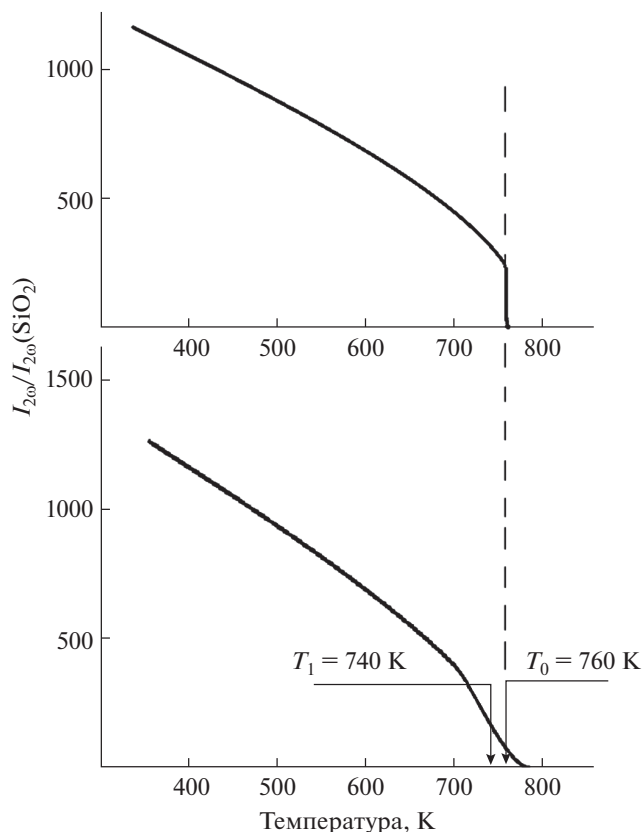


Рис. 27. Температурная эволюция сигнала генерации второй гармоники лазерного излучения для необлученного (вверху) и облученного дозой 1×10^{17} н/см² (внизу) кристаллов PbTiO_3 . Стрелки в нижней части фигуры обозначают температурные позиции максимумов диэлектрической проницаемости, необлученного (T_0) и облученного (T_1) кристаллов [57].

бическую фазу) в случае PbZrO_3 составляют около -50° .

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)

Твердые растворы $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) представляют собой важные сегнетоэлектрические/пье-

зоэлектрические материалы с прекрасными электромеханическими свойствами, которые сильно зависят от радиационного воздействия [62–67]. Проведенные исследования показали, что облучение нейтронами вызывает необратимые изменения этих свойств, хотя природа этих изменений, возможно, связанная с точечными дефектами и другими структурными преобразованиями, пока остается неясной [68, 69]. В [68] было показано, что электромеханический фактор начинает меняться с дозой $\sim 1 \times 10^{15}$ н/см² и сильно деградирует с повышением дозы. Было замечено, что объем элементарной ячейки увеличивается, а тетрагональное искажение уменьшается с дозой. Эти результаты нашли подтверждение в работе [69], где было предложено связывать подобное поведение с увеличением кислородных вакансий. При этом оценка концентраций этих вакансий до определенного периода оставалась невыясненной. Впервые эта задача была решена в работе [70], где для состава $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда) были прослежены структурные изменения при облучении данного материала дозой 7×10^{15} н/см². Показано, что тетрагональное искажение слабо меняется при данной дозе (табл. 9). Вместе с тем авторы отметили заметные уменьшения заселенностей позиций Pb и O с образованием вакансий. В кислородной подрешетке вакансии более заметны в позиции O1 по сравнению с позицией O2 (рис. 29). Обращает на себя внимание изменение соотношения Zr/Ti при нейтронном облучении (46 : 54 вместо 50 : 50).

Дозовая зависимость параметров тетрагональной ячейки была подробно исследована для PZT-керамики с соотношением Zr/Ti = 51.5/48.5 с небольшой добавкой Nb^{5+} (2 вес. %) (рис. 30) [69]. Хорошо видно, что тетрагональное искажение уменьшается с дозой (рис. 30б), предполагая наличие фазового перехода в кубическую фазу с большим объемом ячейки с увеличением дозы. Необычная зависимость параметров ячейки, ве-

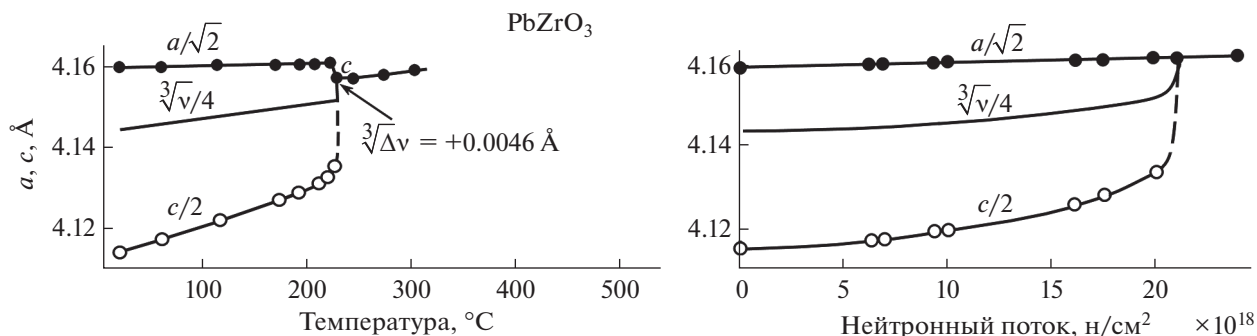


Рис. 28. Зависимость параметров кристаллической решетки PbZrO_3 от температуры или от дозы нейтронного излучения [22].

Таблица 9. Параметры кристаллографической тетрагональной структуры (пр. гр. $P4mm$) из уточнений необлученного и облученного PZT. Значения в скобках отражают расчетное стандартное отклонение [70]

Необлученный PZT					Облученный PZT				
$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	c/a		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	c/a	
4.0383(2)	4.12764(3)	67.313(6)	1.0221(2)		4.0385(2)	4.1298(2)	67.355(5)	1.0225(7)	
координаты атомов					координаты атомов				
	x	y	z	заселенность позиции атома		x	y	z	заселенность позиции атома
Pb	0.0	0.0	0.0	0.968(7)	Pb	0.0	0.0	0.0	0.911(2)
Zr	0.5	0.5	0.453(2)	0.511(2)	Zr	0.5	0.5	0.446(1)	0.459(6)
Ti	0.5	0.5	0.453(2)	0.489(2)	Ti	0.5	0.5	0.446(1)	0.541(6)
O1	0.5	0.5	-0.075(1)	1.002(7)	O1	0.5	0.5	-0.0819(9)	0.961(9)
O2	0.5	0.0	0.3961(9)	1.00(1)	O2	0.5	0.0	0.3941(6)	1.014(8)

роятно, связана с проявлением различных механизмов релаксации, связанных с разными типами радиационных дефектов.

Диэлектрические свойства двух PZT-керамических образцов с разным соотношением Zr/Ti (PZT1 с Zr/Ti = 51.5/48.5, PZT2 с Zr/Ti = 60/40) были подробно изучены в работе [69]. Замечено, что облучение малыми дозами практически не сказывается на величинах ϵ и $\text{tg}\delta$. Вместе с тем при облучении дозами 10^{16} – 10^{18} н/см² величина $\text{tg}\delta$ снижается на 60%, а значение ϵ – на 30% (рис. 31, 32). Это снижение одинаково для обоих образцов, т.е. не зависит от соотношения Zr/Ti в образцах. Таким образом, облучение такой дозой приводит к деградации сегнетоэлектрических свойств и снижению величины спонтанной поляризации образцов PZT (табл. 10).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

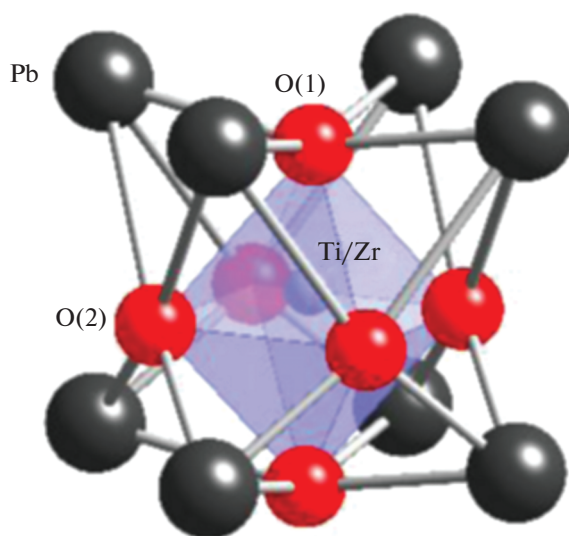
Влияние нейтронного облучения на свойства высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ было достаточно подробно изучено в работах [71–75]. При исследовании изменений электрофизических свойств этих материалов (в виде керамик и пленок) со структурой, родственной перовскиту, в процессе низкотемпературного (20 К) нейтронного облучения дозами 10^{17} – 10^{18} н/см² обнаружен эффект, связанный с повышением критической температуры сверхпроводящего перехода T_C от 92.3 до 95.3 К [76] (рис. 33). При исследовании критического тока в пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ получены также его температурные и дозовые зависимости [76].

Эволюция критической температуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при малых дозах облучения прослежена в [77]. Происходит уменьшение ее значений

более чем на 1° , когда доза достигает значений 4.9×10^{17} н/см². Удивительно, что при дальнейшем увеличении дозы до 9.98×10^{17} н/см² T_C снова увеличивается на 0.5° (рис. 34).

Вместе с тем облучение монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ дозами до 8.16×10^{17} н/см², выполненное в [78], показало, что критическая температура сверхпроводящего перехода линейно уменьшается с дозой.

Влияние нейтронного облучения и последующего за ним отжига для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ было изучено в [78, 79]. Изменения T_C с дозой и отжигом (рис. 35) связывают с изменением концентрации точечных дефектов.

**Рис. 29.** Модель тетрагональной кристаллической структуры PZT (пр. гр. $P4mm$) [70].

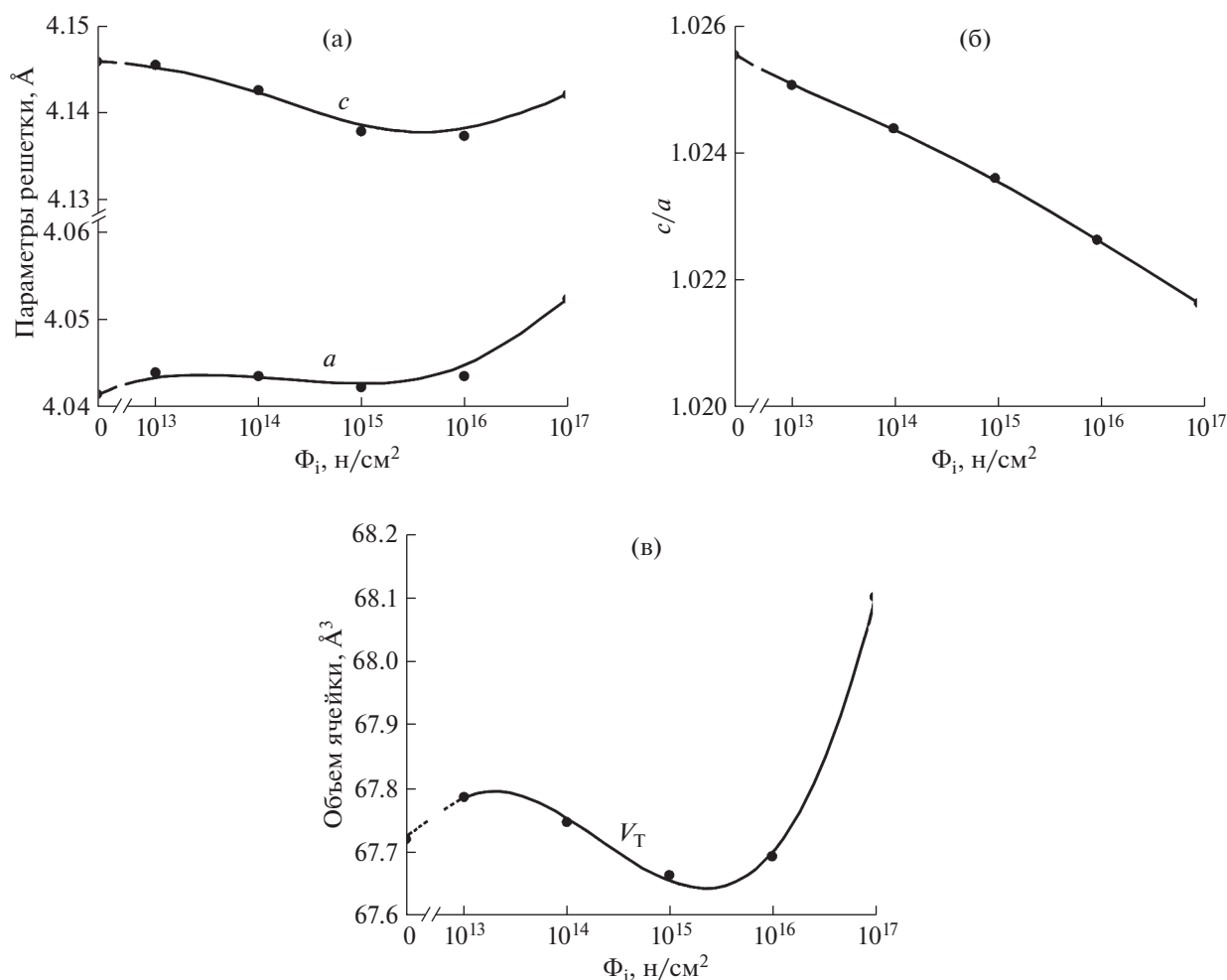


Рис. 30. Параметры элементарной ячейки (a , c) (а), тетрагональное отношение c/a (б) и изменения объема элементарной ячейки как функция дозы облучения [69] (в).

Исследование сверхпроводящих составов Bi-2223 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, облученных дозой 7×10^{10} n/cm^2 , показало, что основные физические характеристики этих составов слабо меняются после облучения [80]. Было также замечено, что подобное облучение приводит к образованию изотопов ^{207}Bi и ^{60}Co , хотя их концентрация была невелика [81, 82].

В высокотемпературных сверхпроводниках методом радиационного разупорядочения обнаружены [71–75]: экспоненциальная зависимость электросопротивления от концентрации радиационных дефектов атомного масштаба, начиная с самых малых степеней беспорядка; чрезвычайная близость электронной системы этих соединений к переходу металл–диэлектрик; определяющая

Таблица 10. Сегнетоэлектрические свойства образцов PZT1 и PZT2 до и после облучения [68]

Образцы	Температура Кюри T_C , °C	Термический гистерезис $\Delta T_C = T_C^+ - T_C^-$, °	Постоянная Кюри–Вайса C , К	Пик диэлектрической проницаемости ϵ_r^{\max}	$\Delta \epsilon_r$, %
PZT-1	338	3	43.6×10^4	23920	—
PZT-1, облученный	345	6.7	34.4×10^4	13880	40
PZT-2	195	5.6	31×10^4	8945	—
PZT-2, облученный	193	20.9	27×10^4	7610	27

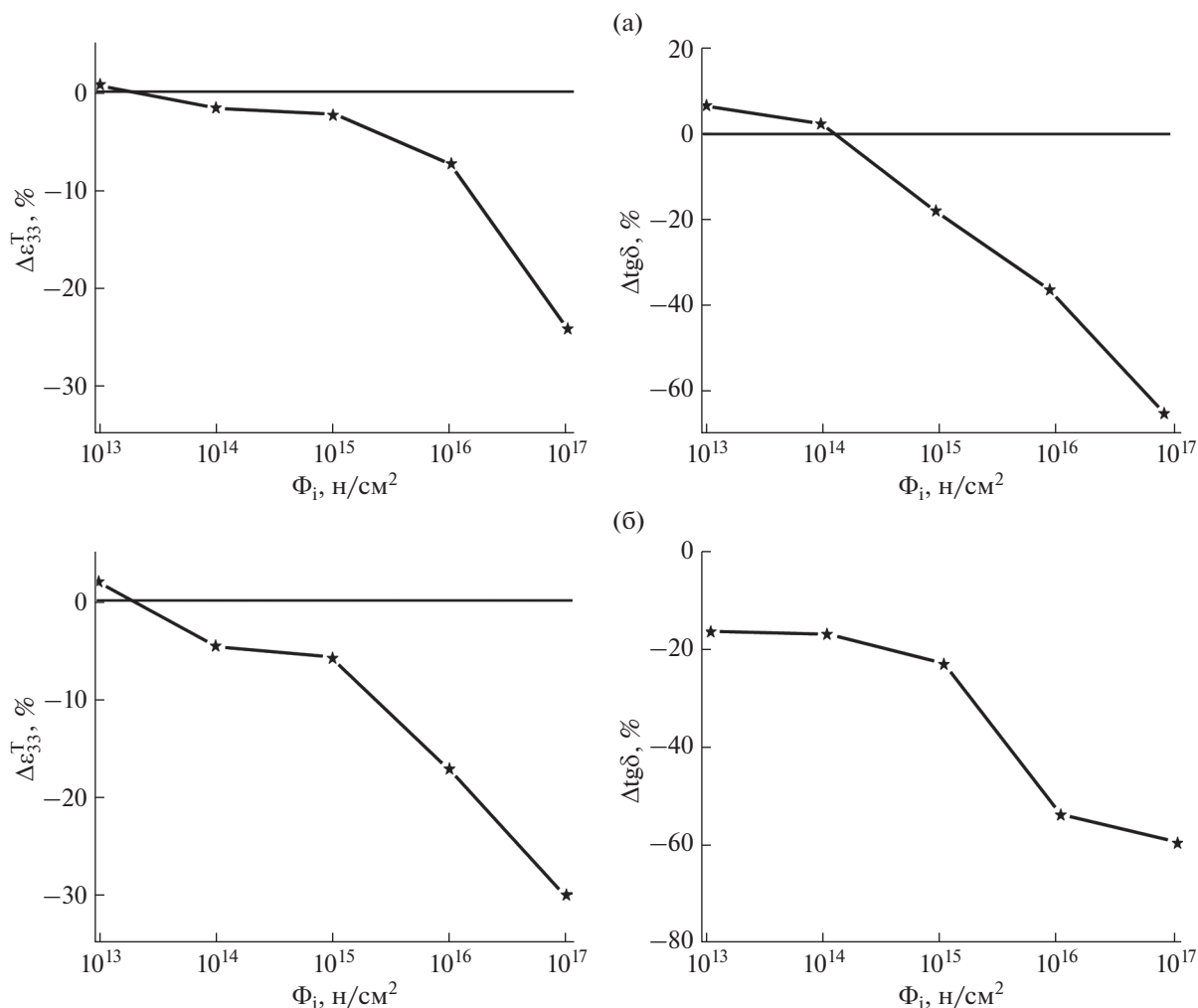


Рис. 31. Диэлектрические параметры образцов PZT1 и PZT2 до (а) и после облучения (б).

роль двумерного характера движения носителей заряда и слабой локализации в формировании свойств нормального состояния с высокими T_C ; сохранение d -симметрии энергетической щели до высоких значений степеней беспорядка.

МАГНИТНЫЕ ПЕРОВСКИТЫ

Исследования воздействия нейтронного излучения на различные свойства магнитных перовскитов наряду с чисто практической потребностью представляют значительный научный интерес как для радиационной физики, так для физики магнитных явлений. Изменяя степень дефектности путем облучения или последующего отжига, можно получить возможность целенаправленного изменения магнитных свойств кристаллов. Очевидно, что радиационные дефекты в зависимости от их характера могут существенно изменить тип спинового упорядочения и соответственно всю совокупность магнитных свойств

оксидов. В результате проведенных исследований стало ясно, что облучение быстрыми нейтронами может не только создавать в облучаемых кристаллах единичные точечные дефекты, но и приводить зачастую к возникновению специфического разупорядочения, которое во многих случаях невозможно получить путем применения традиционных технологических методов. Обнаружение такого радиационного разупорядочения, в принципе, открывает новые, малоизученные ранее возможности для экспериментального и теоретического изучения магнетизма сложных оксидов металлов, исследования зависимости типа химической связи, параметров обмена от характера локального окружения и межионных расстояний, изучения зависимости типа магнитного упорядочения от топологии обменных связей и т.д. Однако эти радиационные исследования ограничивались лишь отдельными образцами и, естественно, не могут дать общего представления о закономерностях и возможностях радиационного разупорядочения.

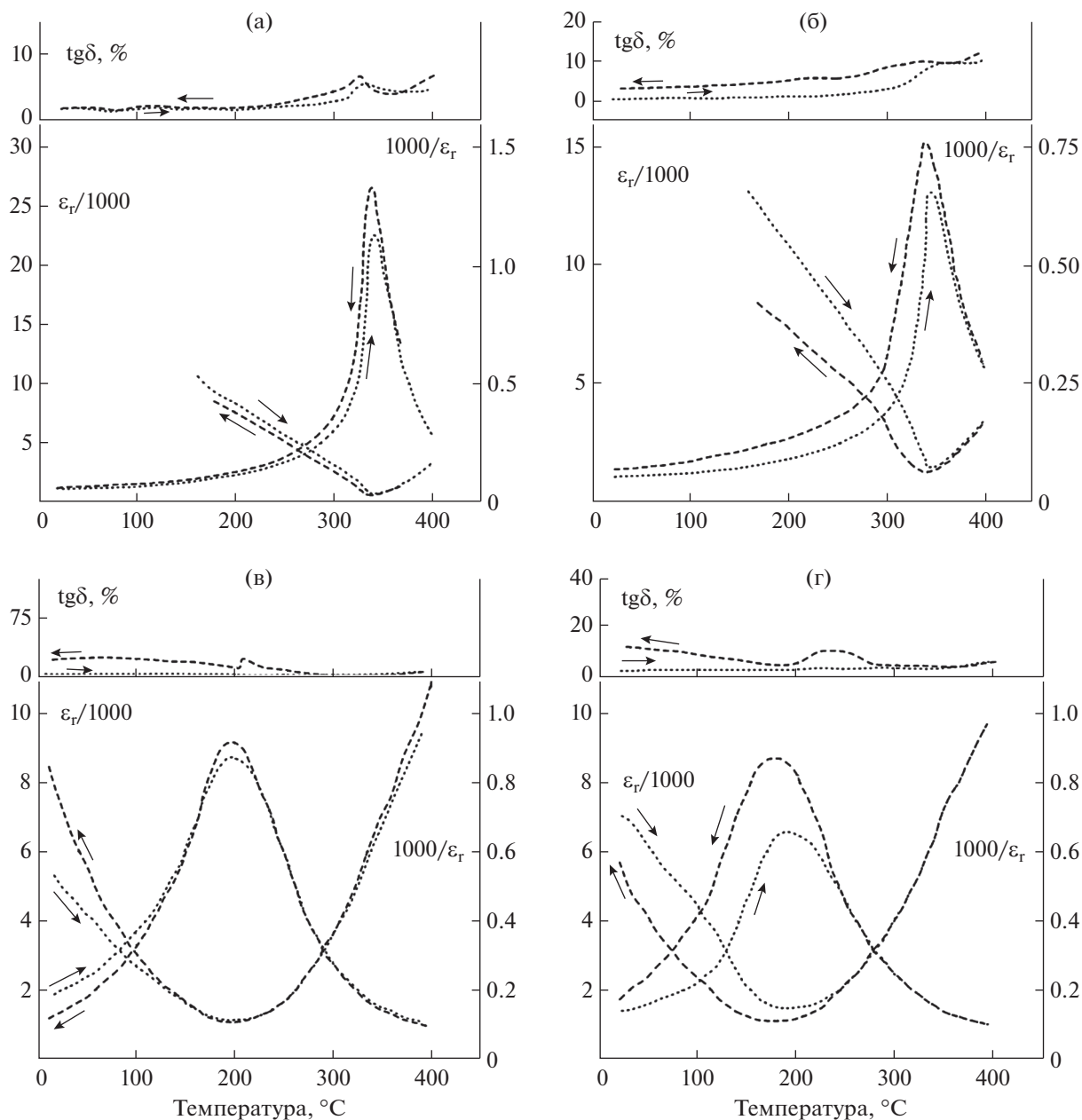


Рис. 32. Температурная зависимость диэлектрических параметров двух образцов PZT с разным отношением Zr/Ti: а – необлученный образец PZT-1; б – образец PZT-1 после облучения дозой 1.8×10^{18} н/см²; в – необлученный образец PZT-2; г – образец PZT-2 после облучения дозой 1.8×10^{18} н/см² [68].

дочения в таких системах. Приходится констатировать, что малоизученными остаются радиационные повреждения для магнитных оксидов со структурой перовскита.

Нейтронное облучение нередко приводит к изменению фазового состава магнитного перовскитного материала [83]. Так, в случае облученного дозой 4.6×10^{19} н/см² $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ количество исходных примесей ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (5%) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (7%)) заметно уменьшается (1 и 5% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ соответственно) (рис. 36), то-

гда как в $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$, наоборот, количество примесей Fe_3O_4 и Bi_2O_3 резко возрастает и сопровождается частичным разложением исходной фазы (рис. 37). В случае $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ облучение данной дозой стимулирует переход исходной антиферромагнитной фазы в магнитное состояние с отличной от нуля спонтанной намагниченностью (вставка на рис. 36).

В случае $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ облучение приводит к уменьшению искажений Fe/MnO_6 -октаэдров и сокращению разницы в длинах связей $\text{Fe}/\text{Mn}-\text{O}$. В

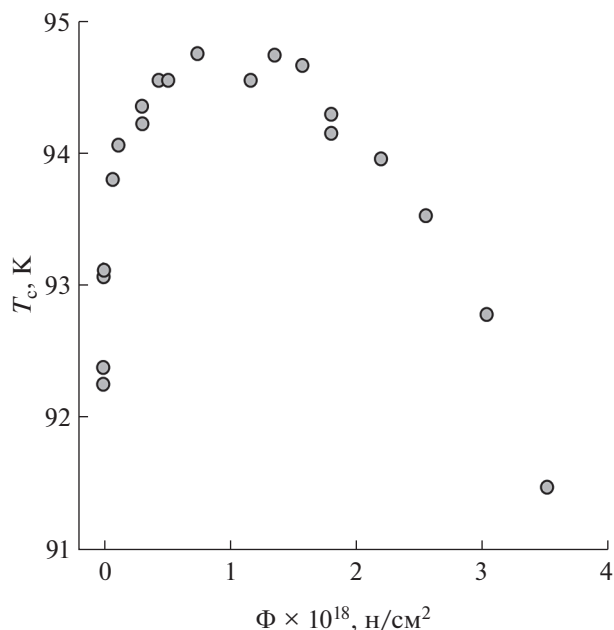


Рис. 33. Дозовая зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [76].

необлученном кристалле их значения составляют 2.125(2) и 1.932(2) Å, а угол $\phi(\text{Fe}/\text{Mn}-\text{O}-\text{Fe}/\text{Mn}) = 154.7(1)^\circ$. После облучения эти величины определены как 2.090(6) и 1.963(4) Å, а угол $\phi(\text{Fe}/\text{Mn}-\text{O}-\text{Fe}/\text{Mn}) = 156.1(1)^\circ$. Как видно из рис. 36, на вставке кривые намагниченности в случае облученного и необлученного образцов сильно отличаются. В необлученном образце намагниченность ведет себя линейно с увеличением внешнего магнитного поля, указывая на антиферромагнитную природу свойств. В облученном образце увеличение намагниченности происходит нелинейно, и ее величина в 3 раза превышает значение для исходного образца. Следовательно, магнитное поле вызывает переход из антиферромагнитного состояния в фазу с ферромагнитными свойствами. На рис. 38 показана исходная антиферромагнитная модель структуры необлученного образца. Благодаря удалению кислородных анионов вследствие облучения первоначальная схема претерпевает изменения с отклонением спинов от идеального антиферромагнитного порядка, приводя к слабому ферромагнетизму.

Известно, что получение беспримесного магнитного перовскита ViFeO_3 сопряжено со значительными трудностями из-за появления при синтезе примесных фаз $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [84]. Облучение нейтронами с дозой 10^{12} н/см² приводит к исчезновению данных примесей.

Перовскит YFeO_3 является антиферромагнетиком с $T_N = 654$ К [85]. Влияние нейтронного облучения на его структуру и магнитные свойства

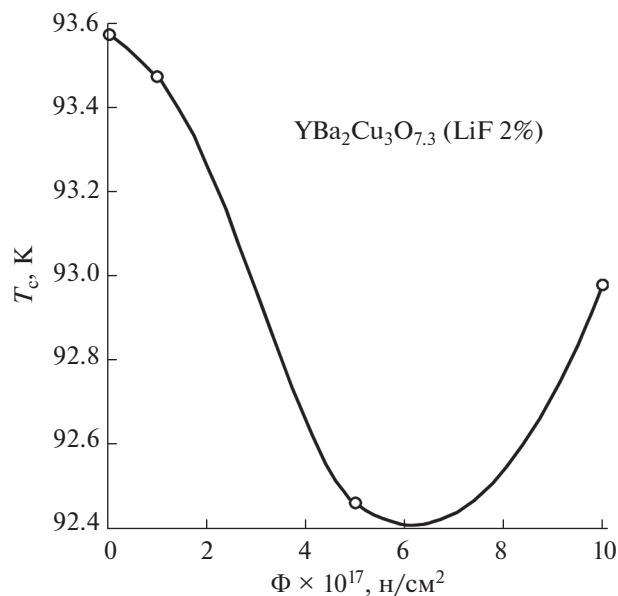


Рис. 34. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ от дозы нейтронного облучения [77].

было изучено в работе [86]. Монокристалл YFeO_3 облучали нейтронной дозой 3×10^{20} н/см². Рентгенограмма исходного и облученного YFeO_3 показана на рис. 39. Видно, что облучение вызывает существенные изменения в кристаллической структуре, когда набор дифракционных пиков полностью пропадает, заменяясь диффузным максимумом, характерным для аморфного состо-

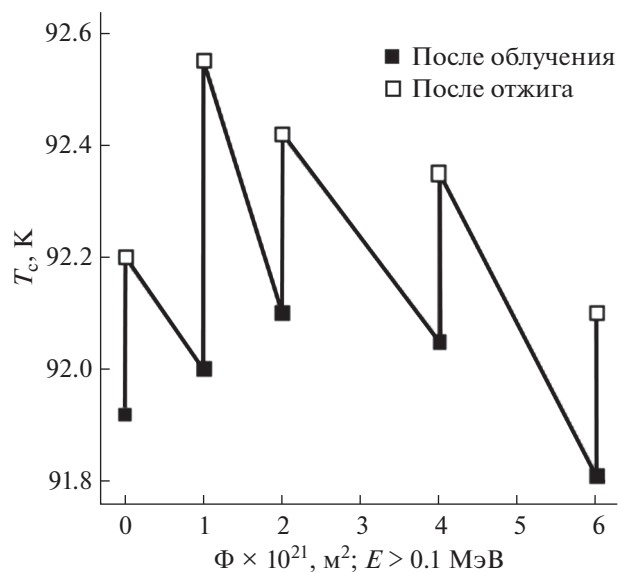


Рис. 35. Дозовая зависимость температуры сверхпроводящего перехода $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ после облучения и отжига [78].

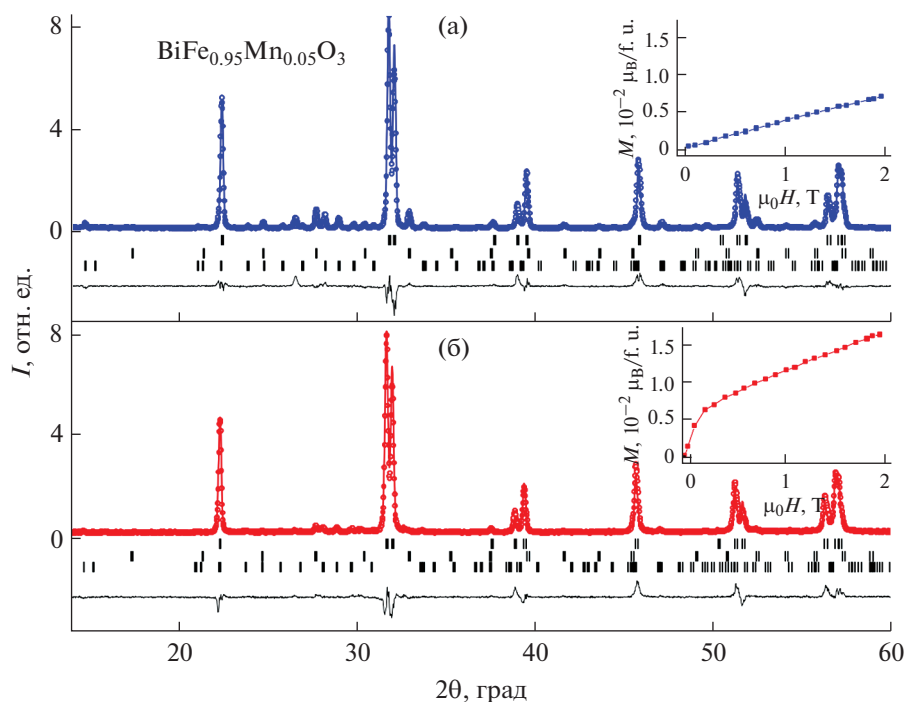


Рис. 36. Результаты уточнения структуры $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ методом Ритвелда до (а) и после облучения (б). Показано положение рефлексов для $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Зависимость намагниченности, измеренной при 293 К, приведена на вставке [83].

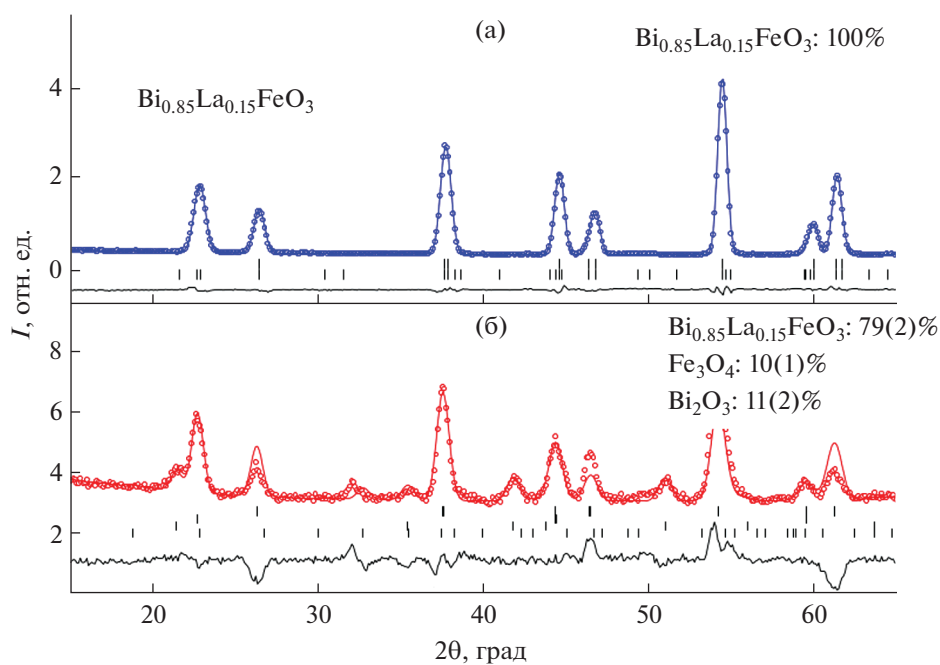


Рис. 37. Результаты уточнения структуры $\text{BiFe}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{O}_3$ методом Ритвелда до (а) и после облучения (б). Показано положение рефлексов для $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$, Fe_3O_4 , Bi_2O_3 [83].

яния. Магнитные свойства тоже деградируют с превращением YFeO_3 из антиферромагнетика в спиновое стекло. Сделан вывод, что радиацион-

ное разупорядочение вызывает заметные по величине неоднородные ионные связи, которые приводят к радиационной аморфизации.

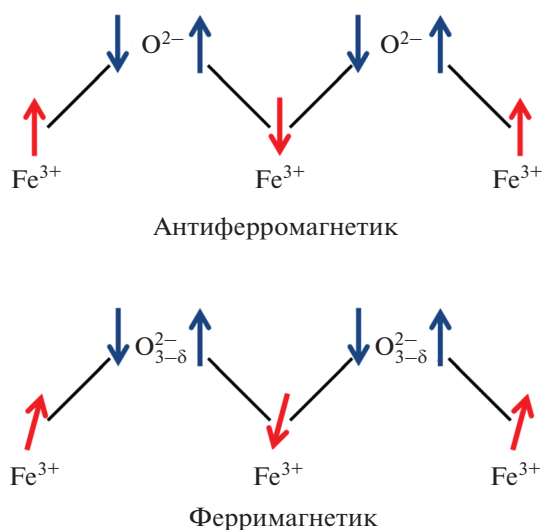


Рис. 38. Нарушение антиферромагнитного спинового порядка в случае образования дефектов в анионной подрешетке кислорода после нейтронного облучения.

Структурные и магнитные свойства антиферромагнетика LaMnO_3 исследованы [87] до и после облучения дозой 5.5×10^{19} н/см². Установлено, что данное облучение приводит к частичному разупорядочению подрешеток La и Mn. Этот структурный эффект сопровождается магнитным фазовым переходом в ферромагнитное состояние.

Нейтроннографические структурные исследования монокристалла перовскита $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, облученного нейтронами дозой 2×10^{19} н/см² ($T_{\text{обл}} = 340$ К), показали, что структура нарушается в результате каскада атомных столкновений [88]. Показано также, что под действием облучения образуются дефекты, связанные с катионными замещениями в подрешетках (~15% катионов La замещают Mn в его подрешетке). Сделан вывод, что вплоть до дозы 3×10^{20} н/см² замещение катиона La катионом Ba не приводит к заметному изменению дефектной структуры.

В заключительной части обзора хотелось кратко остановиться еще на одном важном вопросе, связанном с аморфизацией перовскитов под действием нейтронного облучения. Одним из условий успешного развития ядерной энергетики является поиск радиационно-стойких материалов, исключаяющих структурные превращения под действием ионизирующего излучения, которые приводят к нежелательным изменениям эксплуатационных свойств. В результате нейтронного облучения происходит возникновение каскадов атом-атомных столкновений и в исходно упорядоченной кристаллической матрице образуются сильно разупорядоченные либо аморфные микрообласти. При больших дозах облучения, когда практически весь объем массивного образца подвергнут воздействию каскадов атом-атомных столкновений, возникает структурное состояние, когда кристаллическая структура сохраняется, но атомы статистически перераспределяются по узлам решетки (полностью или частично исчезает дальний

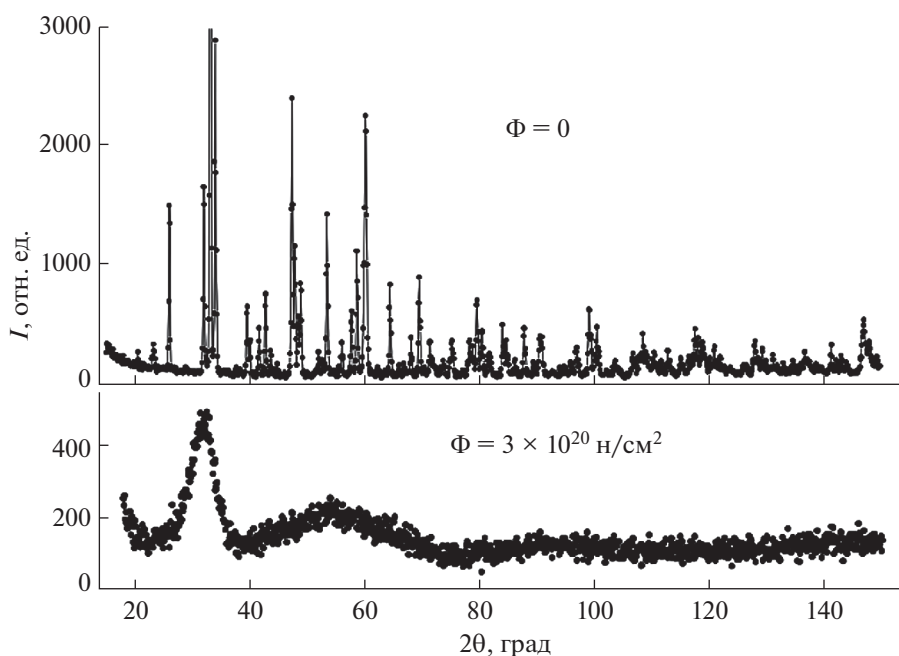


Рис. 39. Рентгенограммы YFeO_3 , полученные до и после нейтронного облучения [86].

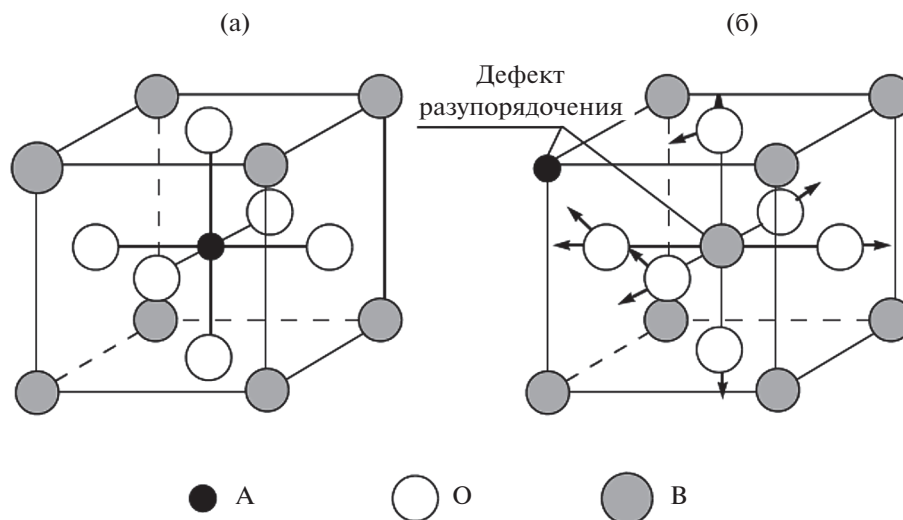


Рис. 40. Кубическая элементарная ячейка перовскита ABO_3 : а – исходная ячейка, б – ячейка, содержащая дефект разупорядочения катионов А и В [89].

порядок); при дальнейшем увеличении дозы происходит исчезновение кристаллической структуры и образец полностью аморфизуется. К аморфному состоянию приводит возникновение в облученном кристалле критической концентрации дефектов. Очевидно, что такие кардинальные структурные изменения сильно меняют свойства исходных материалов.

Детальный анализ условий возникновения аморфизации как результата создания критической концентрации дефектов при нейтронном облучении перовскитов проведен в [89–94]. Показано, что процесс аморфизации определяется реакцией кристалла на структурный и химический беспорядок, возникающий в процессе облучения. Структурный беспорядок включает в себя образование различных дефектов (вакансии, междоузельные атомы, дислокации и др.), тогда как под химическим беспорядком понимают перераспределение атомов по нескольким неэквивалентным кристаллографическим позициям в решетке под действием облучения. В случае перовскитной структуры ABO_3 ее стабильность определяется соотношением размеров катионов А и В. Относительно малые по размеру катионы В (ионный радиус 0.5–0.9 Å) расположены в кислородных октаэдрах, тогда как большие катионы А (ионный радиус 1.0–1.5 Å) занимают додекаэдрические позиции. Заметное перераспределение катионов А и В по другим позициям вызывает необратимые смещения к кислородной подрешетке, что ведет к потере стабильности структуры перовскита. При возникновении такого дефекта кислородные анионы смещаются от октаэдра, занятого катионом А, по направлению к полиэдру, где находится катион В. Направления таких смещений

показаны на рис. 40. Важно отметить, что такого типа смещения не могут компенсировать друг друга. Такие статические сдвиги являются источником напряжений в решетке, и их величина может рассматриваться как возможный критерий аморфизации [89]. Установлено, что для материалов со структурой перовскита таким критерием считается значение $\sim 0.28 \text{ \AA}$ [89].

Таким образом, облучение способствует интенсивному взаимному обмену местами атомов в кристалле со структурой перовскита, приводя к радиационному разупорядочению, которое в значительной степени определяет радиационное изменение свойств [89, 94]. Установлено, что оксиды с перовскитной структурой, как правило, аморфизуются при облучении нейтронной дозой $(2-3) \times 10^{20} \text{ н/см}^2$ [89]. Стойкость к разрушающему воздействию нейтронного излучения является определяющим критерием при оптимизации старых и поиске новых перспективных составов с перовскитной структурой. Например, было обнаружено [95], что поляризованная сегнетоэлектрическая фаза $BaTiO_3$ более подвержена радиационному повреждению, чем неполяризованная кубическая фаза. Было также показано [50], что из всех рассмотренных перовскитов только $BaTiO_3$ и $CaTiO_3$ являются наиболее стойкими к аморфизации. Одним из основных способов создания композиций, устойчивых к воздействию нейтронного облучения, является легирование известных материалов с образованием систем твердых растворов. В ряде случаев этот метод позволяет провести оптимизацию химического и фазового состава и получить материалы, стойкие к облучению в определенном интервале доз. Так, в [96] предложен новый материал на основе $BaTiO_3$, ле-

гированный Ca и Sn ($Ba_{0.88}Ca_{0.12}Ti_{0.975}Sn_{0.025}O_3$). Исследования данного состава показали, что вплоть до дозы 1.4×10^{10} н/см² удалось сохранить структурную стабильность и набор сегнетоэлектрических свойств практически без изменений. Дополнительную информацию о создании перспективных сегнетоэлектрических материалов, устойчивых к радиационному повреждению, можно найти в [97–101].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После проведенного выше анализа влияния нейтронного облучения на структуру и свойства сложных оксидов со структурой перовскита можно сделать определенные выводы. Можно констатировать, что количество опубликованных результатов пока до конца еще не соответствует важности проблемы и не позволяет говорить о насыщении, хотя в данной области знаний это лишь вершина айсберга и основная доля информации не доходит до открытой печати. Известная информация по данному вопросу зачастую достаточно фрагментарна и не связана общей логикой. Тем не менее основные моменты в общих чертах понятны, хотя для каждого конкретного материала требуется детализация. При рассмотрении проблем радиационного материаловедения, как правило, возникают два основных вопроса: какой вид дефектов создается в результате облучения и как эти дефекты меняют многофункциональные свойства исследованного материала? Поэтому основное внимание уделялось описанию существующих взглядов на природу радиационных дефектов, особенностей кристаллического строения, особых диэлектрических свойств сложных оксидов металлов со структурой перовскита, подвергнутых нейтронному облучению. Кратко изложены основы теории радиационного повреждения данных материалов с рассмотрением качественных закономерностей процессов дефектообразования. Для выяснения механизма влияния облучения на параметры структуры проведен анализ имеющихся данных по изучению влияния нагрева на облученные и необлученные кристаллы наиболее важных перовскитных составов ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $KNbO_3$ и др.) параллельно с исследованием дозовой зависимости их структурных состояний. Проведено также сопоставление наблюдающихся в них радиационных эффектов с целью определения радиационной стойкости их параметров и выяснения возможностей использования нейтронного облучения для оптимизации набора полезных свойств. Из-за относительной простоты кристаллической структуры и достаточно хорошо изученной связи структуры и многофункциональных свойств именно на этих сегнетоэлектриках целесообразно выяснять механизмы радиационного воздействия и влияния радиационных дефектов на набор практически важных эксплуатационных характеристик. Показано, что имеются достаточные физико-химические основания, чтобы рассматривать возможность мо-

дифицирования свойств сегнетоматериалов нейтронным облучением. Это прежде всего возможность довольно строго дозировать воздействие на сегнетоматериал и высокая чувствительность их свойств к облучению. Центральной идеей данного обзора является тезис, что нейтронное облучение сегнетоэлектрических кристаллов является эффективным способом дозированного введения дефектов в их кристаллическую структуру. При этом происходит образование термодинамически неравновесных структурных состояний, которые практически невозможно получить другими методами. Важно отметить, что облучение практически не меняет химический и фазовый состав материала, заметно модифицируя лишь его структуру и свойства благодаря радиационному структурному разупорядочению, связанному со статистическим перераспределением различных катионов по разным неэквивалентным позициям. Показано, что общая картина вызываемых облучением изменений по мере увеличения дозы может быть описана на первом этапе смещением атомов из узлов решетки с образованием пары Френкеля. По мере увеличения дозы концентрация этих точечных дефектов возрастает, начинается их сегрегация с образованием специфических областей новых фаз, состоящих из продуктов радиолиза. В ряде случаев при нейтронном облучении происходит образование новых примесей за счет ядерных реакций и легирование ими исходного материала, приводящее к заметному изменению свойств. При высокой концентрации таких дефектов можно получить фактически новый материал с измененным набором структурных и физико-химических параметров. К таким характеристикам, например, можно отнести температурный сдвиг точки структурного фазового перехода, расширение области существования данной структурной модификации, переход из сегнетоэлектрического состояния в фазу с другим полярным порядком. Получаемые при этом экспериментальные данные крайне важны также для нахождения путей полезного модифицирующего влияния облучения на свойства материалов. Установление надежных закономерностей влияния различных несовершенств кристаллической решетки на многофункциональные физико-химические свойства и параметры фазовых превращений, связанных с возникновением спонтанной поляризации, может служить ценной информацией о выяснении самого механизма структурной перестройки в перовскитах, который до конца не всегда понят.

Как показывают результаты проведенных исследований, радиационные изменения в различных сегнетоэлектриках со структурой перовскита объединены определенной качественной общностью: похожим образом меняются температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов, спонтанная поляризация, аномалии диэлектрических свойств вблизи фазового перехода. Все это дает основания рассматривать проблему структурной чувствительности свойств данных облученных материалов с единой точки зрения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность И.И. Кузьмину за ценные советы при написании обзора и предоставление результатов его исследований облученных нейтронами перовскитов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-50268. The reported study was funded by RFBR, project number 19-13-50268.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Динс Дж., Винийард Дж. // Радиационные эффекты в твердых телах. М.: Изд-во иностр. литер., 1960. 243 с.
2. Келли Б.Т. Радиационное повреждение твердых тел. М.: Атомиздат, 1970. 234 с.
3. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971. 367 с.
4. Вайниард Дж. // Успехи физ. наук. 1961. V. 74. № 3. P. 435.
<https://doi.org/110.3367/UFNr.0074.196107b.0435>
5. Пешиков Е.В. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках Ташкент: Фан, 1986. 135 с.
6. Was G.S. Fundamentals of Radiation Materials Science. Springer: Heidelberg, 2007. 227 p.
7. Stoller R.E. Comprehensive Nuclear Materials: Primary Radiation Damage Formation. N.Y.: Elsevier, 2012. 293 p.
8. Holmes-Siedle A., Adams L. Handbook of Radiation Effects. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1993. 640 p.
9. Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы. М.: Атомиздат, 1967. 401 с.
10. Гощицкий Б.Н., Мень А.Н., Сеницкий И.А. и др. Структура и магнитные свойства окисных магнетиков, облученных быстрыми нейтронами. М.: Наука, 1986. 176 с.
11. Улманис У.А. Радиационные явления в ферритах М.: Энергоатомиздат, 1984. 160 с.
12. Solov'ev S.P., Kuzmin I.I. // Izv. Akad. Sci. USSR, Ser. Fiz. 1970. V. 34. № 12. P. 2604.
13. Желудев И.С. Физика кристаллов и их симметрия. М.: Наука, 1987. 187 с.
14. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
15. Барфут Д., Тейлор Д. Полярные диэлектрики и их применение. М.: Мир, 1981. 526 с.
16. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1973. 248 с.
17. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 150 с.
18. Вул Б.М., Гольдман И.М. // Докл. АН. 1945. V. 46. № 4. С. 154.
19. Kolontsova E.V. // Sov. Phys. Usp. 1987. V. 30. № 1. P. 64.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0151.198701g.0149>
20. Wittels M.C., Sherrill F.A. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. № 5. P. 606.
<https://doi.org/10.1063/1.1722811>
21. Schenk M. // Phys. Status Solidi. 1969. V. 36. № 1. P. K31.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19690360150>
22. Hauser O., Schenk M. // Phys. Status Solidi. 1966. V. 18. № 2. P. 547.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19660180208>
23. Weik H., Schneider J.R. // Phys. Letters. 1966. V. 19. № 8. P. 619.
[https://doi.org/10.1016/0031-9163\(66\)90410-0](https://doi.org/10.1016/0031-9163(66)90410-0)
24. Rogers F.T. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. № 9. P. 1066.
<https://doi.org/10.1063/1.1722542>
25. Lefkowitz I., Mitsui T. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. № 2. P. 269.
<https://doi.org/10.1063/1.1735149>
26. Hilczer B. // Phys. Status Solidi. 1964. V. 5. № 3. P. K113.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19640050327>
27. Quittet A.M., Lambert M. // J. Phys. Colloques. 1972. V. 33. № C2. P. 142.
<https://doi.org/10.1051/jphyscol:1972247>
28. Kobayashi S. // Electrical Engineering in Japan. 1974. V. 94. № 3. P. 15.
<https://doi.org/10.1002/ej.4390940303>
29. Demjanov V.V., Solov'ev S.P. // Revue de Physique Appliquee. 1972. V. 7. № 2. P. 81.
<https://doi.org/10.1051/rphysap:019720070208100>
30. Соловьев С.П., Кузьмин И.И., Харченко В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. V. 31. № 11. P. 1751.
31. Соловьев С.П., Кузьмин И.И., Закуркин В.В. // Радиационные эффекты в титанате бария. Титанат бария / Под ред. акад. Белова Н.В. М.: Наука, 1973. С. 77.
32. Solov'ev S.P., Kuzmin I.I., Zakurkin V.V. et al. // J. de Physique. 1972. V. 33. № 4. P. 443.
<https://doi.org/10.1051/jphys:019720033040443000>
33. Solov'ev S.P., Kuzmin I.I., Zakurkin V.V. // Ferroelectrics. 1970. V. 1. № 1. P. 19.
<https://doi.org/10.1080/00150197008237663>
34. Kuzmin I.I., Solov'ev S.P., Zakurkin V.V. // Izv. Akad. Sci. USSR. Ser. Fiz. 1969. V. 33. P. 354.
35. Zakurkin V.V., Solov'ev S.P., Kuzmin I.I. // Izv. Akad. Sci. USSR. Ser. Fiz. 1971. V. 35. P. 2018.
36. Stash A., Ivanov S., Stefanovich S. et al. // Crystallography Reports. 2015. V. 60. № 5. P. 620.
<https://doi.org/10.1134/S1063774515050168>
37. Evans H.T. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 1019.
38. Harada J., Pedersen T., Barnea Z. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1970. V. 26. P. 336.
<https://doi.org/10.1107/S0567739470000815>
39. Frazer B.C., Danner H.R., Pepinsky R. // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 745.
40. Kwei G.H., Lawson A.C., Billinge S.J.L. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 2368.
<https://doi.org/10.1021/j100112a043>
41. Buttner R.H., Maslen E.N. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1992. V. 48. P. 764.
<https://doi.org/10.1107/S010876819200510X>
42. Cuong D.D., Lee J. // Integrated Ferroelectrics. 2011. V. 84. № 1. P. 23.
<https://doi.org/10.1080/10584580601077849>
43. Scott J.F. Ferroelectric Memories. Berlin: Springer, 2000. 248 p.
44. Schenk M. // Phys. Status Solidi. 1969. V. 36. № 1. P. K31.

45. *Stash A.I., Ivanov S.A., Stefanovich S.Yu. et al.* // Crystallography Rep. 2017. V. 62. P. 31. <https://doi.org/10.1134/S1063774517010230>
46. *Katz L., Megaw H.D.* // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 639.
47. *Hewat A.D.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1973. V. 6. P. 2559.
48. *Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu.* // Crystallography Reports. 1995. V. 40. P. 466.
49. *Kumada N., Kyoda T., Yonesaki Y. et al.* // Mater. Res. Bull. 2007. V. 42. P. 1856.
50. *Ball C.J., Blake R.G., Cassidy D.J. et al.* // J. Nuclear Mater. 1988. V. 151. P. 151.
51. *Schenk M.* // Krist. Tech. 1966. V. 1. № 2. P. 305. <https://doi.org/10.1002/crat.19660010216>
52. *Trachenko K., Pruneda M., Artacho E. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 134112.
53. *Rice W.D., Ambwani P., Bombeck M. et al.* // Nat. Mater. 2014. V. 13. P. 481.
54. *Schenk M.* // Phys. Status Solidi. 1964. V. 4. № 1. P. K25.
55. *Schirmer O.F., Müller K.A.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. № 7. P. 2986. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.2986>
56. *Park C.H., Chadi D.J.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. R13961.
57. *Сташ А.И., Иванов С.А.* // Тез. VIII Национальной кристаллохимической конф. Суздаль, 2016. С. 216.
58. *Nelms R.J., Kuhs W.F.* // Solid State Commun. 1985. V. 54. P. 721.
59. *Glazer A.M., Mabud S.A.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1978. V. 34. P. 1065. <https://doi.org/10.1107/S0567740878004938>
60. *Shirane G., Pepinsky R., Frazer B.C.* // Acta Crystallogr. 1956. V. 9. P. 131.
61. *Joseph J., Vimala T.M., Sivasubramanian V. et al.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 1571.
62. *Haertling G.H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 4. P. 797.
63. *Zhu W., Fujii I., Ren W. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 2906.
64. *Sternberg A., Shebanovs L., Birks E. et al.* // Ferroelectrics. 1996. V. 183. № 1. P. 301.
65. *Kundzins K., Zauls V., Kundzins M. et al.* // Ferroelectrics. 2001. V. 258. № 1. P. 285.
66. *Sternberg A., Spula A., Shebanovs L. et al.* // Key Eng. Mater. 1997. V. 132–136. P. 1096. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.132-136>
67. *Sternberg A., Shebanovs L., Birks E. et al.* // Ferroelectrics. 1996. V. 183. № 1. P. 301. <https://doi.org/10.1080/00150199608224117>
68. *Miclea C., Tanasoiu C., Miclea C.F. et al.* // J. Phys. IV France. 2005. V. 128. P. 115.
69. *Toacsan M.I., Ioachim A., Nedelcu L. et al.* // Prog. Solid State Chem. 2007. V. 35. P. 531.
70. *Henriques A., Graham J.T., Landsberger S. et al.* // AIP Advances. 2014. V. 4. № 11. P. 117125. <https://doi.org/10.1063/1.4902179>
71. *Weber H.W.* // In Studies of High Temperature Superconductors. V. 3 / Ed. Narlikar A.V. N.Y.: Nova, 1989. P. 197.
72. *Weber H.W., Crabtree G.W., Umezawa A. et al.* // High-TC Superconductors / Ed. Weber H.W. N.Y.: Plenum Press, 1988. P. 273.
73. *Umezawa A., Crabtree G.W., Liu J.Z. et al.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 7151.
74. *Kirk M.A., Frischherz M.C., Liu J.Z. et al.* // Philosophical Magazine Lett. 1990. V. 62. № 1. P. 41.
75. *Atobe K., Yoshida H., Okada M. et al.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1988. V. 25. P. 410.
76. *Коноплева Р.Ф., Борисов Б.А., Назаркин И.В. и др.* // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. С. 1961.
77. *Sandu V., Popa S., Sandu E. et al.* // Rom. J. Phys. 2006. V. 51. P. 611.
78. *Kulikov D.V., Trushin Yu.A., Sauerzopf F.M. et al.* // Physica C. 2001. V. 355. P. 245.
79. *Kulikov D.V., Trushin Yu.A.* // Ferroelectrics. 2004. V. 308. № 1. P. 5. <https://doi.org/10.1080/00150190490508666>
80. *Aoki T., Ueda H., Ishiyama A. et al.* // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011. V. 21. P. 3200.
81. *Fuger R., Eisterer M., Hengstberger F. et al.* // Physica C. 2008. V. 468. P. 1647.
82. *Ueda H., Ishiyama A., Miyahara N. et al.* // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2008. V. 19. № 3. P. 2872.
83. *Lee S., Parkhomenko V.D., Skryabin Yu.N. et al.* // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 551. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.11.078>
84. *Dash P., Dash B.N., Rath H. et al.* // Indian J. Phys. 2009. V. 83. P. 485. <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0008-0>
85. *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. Group III. V. 4. Part B.* Berlin: Springer-Verlag, 1970.
86. *Chukalkin Yu.G., Goshchitskii B.N.* // Phys. Status Solidi A. 2003. V. 200. № 2. P. R9.
87. *Chukalkin Yu., Teplykh A., Goshchitskii B.* // Phys. Status Solidi B. 2005. V. 242. № 8. P. R70.
88. *Dubinin S., Arkhipov V., Parkhomenko V. et al.* // Physics of Metals and Metallography. 2002. V. 94. P. 565.
89. *Chukalkin Yu.G.* // Phys. Solid State. 2013. V. 55. № 8. P. 1714.
90. *Weber W.J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2000. V. 166–167. P. 98.
91. *Motta J.T.* // J. Nucl. Mater. 1997. V. 244. P. 227.
92. *Trachenko K.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. R1491.
93. *Weber W.J., Zhang Y., Wang L.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2012. V. 277. P. 1.
94. *Meldrum A., Boatner L.A., Weber W.J. et al.* // J. Nuclear Mater. 2002. V. 300. P. 242.
95. *Gemmel D.S., Mikkelsen R.C.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 1613.
96. *Ahmadu U., Usman A.B., Muhammad A.M. et al.* // Advanced Materials Proceedings. 2017. V. 2. № 9. P. 587.
97. *Cain M.G., Weaver P.M., Reece J.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 27. P. 10394.
98. *Paternò G.M., Robbiano V., Santarelli L.* // Sustainable Energy Fuels. 2019. V. 3. P. 2561.
99. *Wu Y.* Material Neutron Irradiation Damage // Neutronics of Advanced Nuclear Systems. Singapore: Springer, 2019. P. 161. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6520-1_6
100. *Paternò G.M., Robbiano L., Santarelli L. et al.* // Sustainable Energy Fuels. 2019. V. 3. P. 2561.
101. *Bittner R., Humer K., Weber H.W. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 3239.