

AUSTRALIAN ATOMIC ENERGY COMMISSION RESEARCH ESTABLISHMENT

Remarks on radiation-induced phase conversion
in barium titanate

by

M. SCHENK

Die Naturwissenschaften V.19, 1965, p.537-538

Translated from the German by Alfalfa
Translating and Interpreting Service

August, 1986

AUSTRALIAN ATOMIC ENERGY COMMISSION

LIB/TRANS SERIES

Translations in this series were prepared as working documents for the use of research scientists at the Australian Atomic Energy Commission.

In order that they might be made available with the least possible delay, no attempt has been made to edit them, nor have all typing errors necessarily been identified and corrected.

Copies of translations in this series are made available to interested organizations and individuals only on the express understanding that they may be imperfect and do not aim to meet the standards of a published document. The Commission will not be held responsible for any inaccuracies in the translated text or for any errors resulting therefrom.

If any further reproduction of this translation is made by the recipient thereof, this note must be reproduced together with the text of the translation.

TECHNICAL, SCIENTIFIC, LEGAL, MEDICAL AND LITERARY
TRANSLATION FROM AND INTO ALL LANGUAGES

TRANSLATION FROM GERMAN LANGUAGE ORIGINAL DOCUMENT

REMARKS ON RADIATION-INDUCED PHASE CONVERSION IN BARIUM TITANATE

In connection with investigations into the crystallography of radiation-induced phase conversions poly-crystalline, tetragonal BaTiO_3 and - for comparison - mono-clinic CaTiO_3 , cubic SrTiO_3 and cubic stabilised BaTiO_3 were irradiated under various conditions in the Rossendorf research reactor. The irradiation temperature was below 80°C , the maximum irradiation dosage amounted to approx. $2.5 \cdot 10^{19}$ fast neutrons per sq.cm. The specimens were investigated prior to and after the irradiations (lattice constants, combined radiographic-neutronographic intensity analyses, restorative behaviour, absorption analysis, dielectric constants, dissipation factor), and in addition the thermic dependent tetragonal \rightarrow cubic phase conversion in BaTiO_3 was studied radio-graphically.

With tetragonal BaTiO_3 , following a dosage of $4.2 \cdot 10^{18}$ fast neutrons per sq.cm., a radiation-induced phase transformation took place in the cubic modification. This phase was - as opposed to the thermically modified, cubic BaTiO_3 - to be obtained in a meta-stable manner at room temperature and was converted again into the tetragonal modification only after heating at above 1100°C for 20 hours.

CaTiO_3 , SrTiO_3 and cubic stabilised BaTiO_3 exhibited - following an irradiation dosage of maximum $6.2 \cdot 10^{18}$ fast neutrons per sq. cm - no conversions into other modifications.

The radiation-induced phase conversion in BaTiO_3 was induced with great probability by local defects. Spikes have no role to play in the transformation, i.e. they are to be disregarded.

The experiments indicated that several types of defect occurred side by side of which oxygen defects constituted the largest proportion. The defect density reached is very high at 1/2 atom percent.

The effect of the irradiation could be attributed to the predominant effect of the fast neutrons.

The nuclear conversions $^{50}\text{Ti}(n, \gamma)^{51}\text{Ti}$ and $^{51}\text{Ti} \rightarrow ^{51}\text{V} + \beta^-$ provided by WODOPIANOW and SKANAWI^{2), 3)} as well as by HILCZER^{4a)} as the only explanation for the development of the defect can be disregarded as the cause of the displacements.

The argument for a dumbbell arrangement of strontium-interstitial atoms in the irradiated SrTiO_3 by WEIK⁶⁾ could be disregarded as an erroneous interpretation.

A detailed description and discussion of the results and of the research conducted into the atomic significance of radiation-induced phase conversion is contained in⁷⁾.

German Academy of Sciences, Central Institute for Nuclear Research,
Materials and Solid State Bodies Division
Rossendorf via 805 Dresden-Weisser Hirsch

Received on 20th July 1965

M. Schenk

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Kristallstruktur des Lithiumcarbids

Lithiumcarbidge, Li_2C_2 , das einzige Alkalimetallcarbidge, das in direkter Reaktion aus den Elementen bildet, ist schon seit langem bekannt, es wurde jedoch noch nicht rein dargestellt. Durch Umsetzung von Kohle mit Lithium bei etwa 500°C wurde nun Lithiumcarbidge von 98,8 bis 99,2% Reinheit erhalten. Drehkristallaufnahmen sowie Pulveraufnahmen nach Straumanis ergaben eine rhombische Elementarzelle mit den Gitterdimensionen

$$a = 3,65, \text{ \AA}, \quad b = 5,44, \text{ \AA}, \quad c = 4,53, \text{ \AA}.$$

Raumgruppe D_{2h}^{22} ($Immm$) mit den Punktlagen 4Li^+ in g mit $z = 0,250$, 4C^- in i mit $z = 0,376$. Die pyknometrisch gemessene Dichte von $1,30\text{ g/cm}^3$ stimmt mit der Röntgendichte $1,31\text{ g/cm}^3$ für zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle überein. Der berechnete C-C-Abstand ist mit $1,20\text{ \AA}$ identisch mit dem C-C-Abstand der Erdalkalcarbidge. Li_2C_2 ist dem PbO_2 und Cs_2O_2 isotyp. Man kann die Struktur von dem Anfloritgitter ableiten, wenn die C_2 -Gruppen parallel einer flächendiagonale des Fluorits, die allerdings wesentlich vergrößert ist, stehen.

Von SECRIST²⁾ veröffentlichte Röntgenaufnahmen von Li_2C_2 betreffen möglicherweise eine andere Modifikation; die angegebene monokline Elementarzelle ist ferner wegen eines wesentlichen Rechenfehlers nicht richtig.

Kiel, Institut für anorganische Chemie der Universität

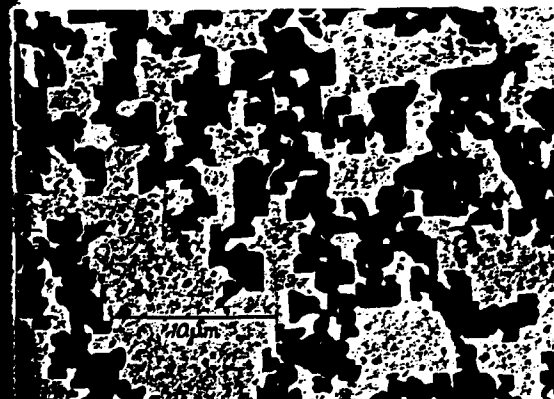
ROBERT JUZA und VOLKER WEHLE

Eingegangen am 3. August 1965

¹⁾ PERRET, A., u. J. RIETHMANN: Helv. Chim. Acta 26, 740 (1943). — ²⁾ FÖPPL, H.: Z. anorg. u. allg. Chem. 291, 12 (1957). — SECRIST, D. R.: Acta Cryst. 15, 1042 (1962); — KAPL 2182 AEC Research and Development Report.

Orientierte Kristallisation auf amorpher Unterlage

Bei Untersuchungen über den Einfluß der Oberflächenstruktur des Trägers auf die orientierte Kristallisation des Natriumchlorids wurden u. a. orientierte Aufwachsungen von NaCl auf



1. Orientierte Kristallisation von NaCl auf einem amorphen Kohlefilm

dem amorphen Kohlefilm hergestellt. KCl wurde an Luft gespalten und im Vakuum bei 400°C 5 min getempert. Von so behandelten KCl-Kristall wurde ein Kohleabdruck hergestellt. Der Kohlefilm wurde vom KCl abgelöst, gründlich gewaschen und auf Kupferträgernetze gebracht. Der so vorbereitete Kohlefilm wurde im Vakuum auf 250°C erhitzt mit NaCl bedampft. Auf der Seite des Kohlefilms, die dem KCl-Kristall direkt anlag, erfolgte eine orientierte Kristallisation des NaCl (Fig. 1). Bereits 1959 zeigten VERMOURT und DEKEYSER¹⁾ durch Versuche über orientierte Silberabscheidung auf Kohleabdrücken von NaCl, daß unter bestimmten Bedingungen eine zweidimensionale Orientierung

der Gastkristalle allein durch die Oberflächenstruktur des Substrats erzeugt werden kann.

Institut für Mineralogie der Humboldt-Universität zu Berlin

I. MIETZ

Eingegangen am 5. Juni 1965

¹⁾ VERMOURT, P., u. W. DEKEYSER: Physica 25, 53/54 (1959).

Oberflächenstruktur und orientierte Kristallisation

Bei Untersuchungen zur orientierten Kristallisation von Germanium auf Natriumfluorid zeigte sich eine deutliche Beziehung zwischen Gastkristallisation und der Oberflächenstruktur des Trägers. An $\{100\}$ - und $\{010\}$ -Stufen des Natriumfluorids erfolgte eine bevorzugte Keimbildung des Germaniums.



Fig. 1. Orientierte Kristallisation von Germanium auf Natriumfluorid

Die Orientierung an dieser Stufen ist — wie auf elektronenmikroskopisch „glatten“ Gebieten der Unterlage — $(100)_{\text{Ge}}$ \parallel $(100)_{\text{NaF}}$ mit $[100]_{\text{Ge}} \parallel [100]_{\text{NaF}}$. COLLINS und HEAVENS¹⁾ untersuchten dünne Einkristallfilme von Germanium auf Steinsalz und stellten neben der achsenparallelen Orientierung auch $(111)_{\text{Ge}} \parallel (100)_{\text{NaF}}$ mit $[110]_{\text{Ge}} \parallel [110]_{\text{NaF}}$ fest. Die Autoren halten einen Zusammenhang zwischen der (111) -Orientierung und Spaltstufen auf der Steinsalzoberfläche für wahrscheinlich. Eigene Untersuchungen ergaben, daß an $\{110\}$ - und $\{320\}$ -Stufen des Natriumfluorids (s. Fig. 1) Germanium nicht mit (100) als Auflagefläche auftritt.

Die Natriumfluoridkristalle wurden an Luft gespalten und im Vakuum bei 400°C 10 min getempert. Bei ebenfalls 400°C erfolgte die Germaniumaufdampfung.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Institut für Mineralogie der Humboldt-Universität, Berlin

I. MIETZ

Eingegangen am 5. Juni 1965

¹⁾ COLLINS, L. E., and O. S. HEAVENS: Proc. Phys. Soc. (London) B 65, 825—826 (1952).

Zur strahleninduzierten Phasenumwandlung in Bariumtitanat

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Kristallographie strahleninduzierter Phasenumwandlungen¹⁾ wurden polykristallines, tetragonales BaTiO_3 und — zum Vergleich — monoklines CaTiO_3 , kubisches SrTiO_3 und kubisch stabilisiertes BaTiO_3 im Rossendorfer Forschungsreaktor unter verschiedenen Bedingungen bestrahlt. Die Bestrahlungstemperatur lag unterhalb 80°C , die maximale Bestrahlungsdosis betrug etwa $2,5 \cdot 10^{19}$ schnelle Neutronen/cm². Die Proben wurden vor und nach den Bestrahlungen untersucht (Gitterkonstanten, kombinierte röntgenographisch-neutronographische Intensitätsanalyse, Ausheilungsverhalten, Absorptionsanalyse, Dielektrizitätskonstante, Verlustfaktor), außerdem wurde röntgenographisch die thermisch bedingte Phasenumwandlung tetragonal \rightarrow kubisch in BaTiO_3 studiert.

Bei tetragonalem BaTiO_3 trat nach einer Dosis von $4,2 \cdot 10^{18}$ schnellen Neutronen/cm² eine strahleninduzierte Phasentransformation in die kubische Modifikation auf. Diese

Phase war — im Gegensatz zu thermisch umgewandeltem, kubischem BaTiO_3 — bei Raumtemperatur metastabil zu erhalten und wandelte sich erst bei 20stündigem Glühen oberhalb 1100°C wieder in die tetragonale Modifikation um.

CaTiO_3 , SrTiO_3 und kubisch stabilisiertes BaTiO_3 zeigten nach einer Bestrahlungsdosis von maximal $6,2 \cdot 10^{18}$ schnellen Neutronen/cm² keinerlei Umwandlungen in andere Modifikationen.

Die strahleninduzierte Phasenumwandlung in BaTiO_3 wurde mit großer Wahrscheinlichkeit durch Punktdefekte hervorgerufen. „Spikes“ spielen bei der Transformation keine Rolle bzw. sind zu vernachlässigen.

Die Experimente ergaben, daß mehrere Defektarten nebeneinander auftreten, wobei Sauerstoffdefekte den größten Anteil stellen. Die erreichte Defektdichte ist mit etwa $\frac{1}{2}$ Atomprozent sehr hoch. Die Strahlenwirkung konnte als vorwiegende Wirkung schneller Neutronen nachgewiesen werden. Die von WODOPIANOW und SKANAWI²⁾,³⁾ sowie HILCZER⁴⁾ zur Deutung der Defektentstehung allein herangezogenen Kernumwandlungen $^{48}\text{Ti}(\alpha, \gamma)^{52}\text{Ti}$ und $^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{51}\text{V} + \beta$ können als Ursache für Deplazierungen vernachlässigt werden⁵⁾.

Die Begründung für eine Hantel-Anordnung von Strontium-Zwischengitteratomen in bestrahltem SrTiO_3 durch WEIK⁶⁾ konnte als Fehlinterpretation nachgewiesen werden.

Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse sowie der Versuch einer atomistischen Deutung der strahleninduzierten Phasenumwandlung erfolgt in⁷⁾.

Deutsche Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Kernforschung, Bereich Werkstoffe und Festkörper, Rossendorf über 8051 Dresden-Weißer Hirsck

M. SCHENK

Eingegangen am 26. Juli 1965

- ¹⁾ HAUSER, O., u. M. SCHENK: phys. stat. sol. 6, S3 (1964). —
²⁾ WODOPIANOW, L. K., u. G. I. SKANAWI: Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. 24, 254 (1960). — ³⁾ WODOPIANOW, L. K.: Fiz. tverd. tela 3, 2332 (1961). — ⁴⁾ HILCZER, B.: Phys. stat. sol. a) 2, 447 (1962); b) 5, K113 (1964). — ⁵⁾ SCHENK, M.: Phys. stat. sol. 4, K25 (1964). — ⁶⁾ WEIK, H.: Phys. Letters 9, 92 (1964). — ⁷⁾ SCHENK, M.: Kristall u. Technik (im Druck).

Neue ternäre Fluoride des Zinks: SrZnF_4 und CaZnF_4

Während sich in den Systemen BaF_2MF_2 ($M = \text{Zn, Cu, Ni, Co, Fe}$) nur Verbindungen vom Typ Ba_2MF_4 bzw. $\text{Ba}_2\text{N}_2\text{F}_{10}$ und in keinem Fall solche vom Typ BaMF_4 bilden^{1,2)}, existieren dagegen in den Systemen $\text{SrF}_2/\text{ZnF}_2$ und $\text{CaF}_2/\text{ZnF}_2$ die Phasen SrZnF_4 und CaZnF_4 . Zur Darstellung wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit Gemische der binären Komponenten im Platin-Tiegel (geschlossenes Quarzrohr; Argonatmosphäre) auf etwa 1100°C erhitzt und nach dem Schmelzen der Probe langsam abgekühlt. Dabei erhält man SrZnF_4 und CaZnF_4 in Form farbloser, derber tetragonaler Platten. Durch Guinier-Aufnahmen ließ sich zeigen, daß außer den angegebenen 1:1-Phasen keine weiteren Verbindungen entstehen. Es ergab sich ferner, daß auch nach den Umsetzungen stets geringe Mengen der beiden binären Komponenten erkennbar sind. Wahrscheinlich sind die Verbindungen nicht sehr beständig, worauf auch Beobachtungen bei nachträglichen Temperversuchen (600°C) hindeuten. Außerdem bilden sich beide Verbindungen aus den beiden Fluoriden unter Volumendilatation [ΔV_{R0} etwa 3–4%].

Die Strukturen von SrZnF_4 und CaZnF_4 wurden mit Hilfe von Einkristallmethoden bestimmt [Gitterkonstanten aus Guinier-Aufnahmen; Strukturbestimmung mit Hilfe integrierter Weissenberg- und Präzessions-Intensitäten ($\text{MoK}\alpha$); Verfeinerung mit Differentialsynthesen, Fourier- und Differenzsynthesen].

SrZnF_4 : tetragonal mit $a = 5,448 \text{ \AA}$, $c = 11,657 \text{ \AA}$, $c/a = 2,139$; Raumgruppe $C_{4h}^2 - I 4_1/a$; 4 Sr in 4(b); 4 Zn in 4(a); 16 F in 16(f) mit $x = 0,240$, $y = 0,145$, $z = 0,082$; $R(h0l) = 0,11$; $R(h1l) = 0,12$.

CaZnF_4 : tetragonal $a = 5,323 \text{ \AA}$, $c = 11,012 \text{ \AA}$, $c/a = 2,069$; Raumgruppe $C_{4h}^2 - I 4_1/a$; 4 Ca in 4(b); 4 Zn in 4(a); 16 F in 16(f) mit $x = 0,265$, $y = 0,160$, $z = 0,092$; $R(h0l) = 1,18$; $R(h1l) = 0,18$.

(Der Ursprung liegt für beide Strukturen in $\bar{4}$.)

Beide Verbindungen besitzen die Struktur des Scheelits CaWO_4 . Sie enthalten also abgeschlossene tetraedrische $[\text{ZnF}_4]^{2-}$ -Baugruppen, welche bei Zinkfluorverbindungen bisher noch nicht beobachtet worden sind. Die Abstände $d(\text{Zn-F})$ sind in beiden Verbindungen verschieden und betragen $1,80 \text{ \AA}$

(SrZnF_4) bzw. $1,95 \text{ \AA}$ (CaZnF_4), was möglicherweise auf die unterschiedliche Beeinflussung der F-Teilchen durch die Erdalkalimetallionen zurückgeführt werden kann. Die Abstände $d(\text{Sr-F})$ bzw. $d(\text{Ca-F})$ liegen im Bereich der Erfahrungen [Sr-F : 2,54; 2,58 \AA ; Ca-F : 2,31; 2,42 \AA (je 4x)]. Das Auftreten der Scheelitstruktur bei SrZnF_4 und CaZnF_4 erscheint zunächst überraschend, da dieser Typ meist nur bei stärkeren Komplexverbindungen auftritt (CaWO_4 , KJO_4), in welchem man das Vorliegen diskreter tetraedrischer Anionengruppen $[\text{MX}_4]$ auf Grund der größeren Ladung der Zentralatome M oder aber wegen starker kovalenter Bindungsanteile verstehen kann. Andererseits hat die Scheelitstruktur aber enge Beziehungen mit dem CaF_2 -Typ, und schließlich sind in jüngster Zeit Verbindungen wie LiYF_4 ³⁾ und LiMeF_4 ($\text{Me} = \text{Lanthanid}$)⁴⁾ mit inverser Scheelitstruktur bekannt geworden, d. h. mit den Li^+ -Teilchen in den Tetraederschwerpunkten ($Y[\text{LiF}_4]$), so daß die hier beschriebenen Verbindungen $A^{2+}B^{2+}X_4$ eine Mittelstellung zwischen den Typen $A^+B^{2+}X_4$ und $A^{2+}B^+X_4$ einnehmen.

Diese Untersuchungen werden durch thermoanalytische Studien vervollständigt. Die weitere Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung ist im Gange. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung auch dieser Arbeit. Herrn Professor Dr. H. SCHÄFER danken wir für die Unterstützung mit Institutsmitteln.

Münster/Westf., Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

HANS GEORG SCHNERING und PAUL BLECKMANN

Eingegangen am 13. Juli 1965

- ¹⁾ SCHNERING, H. G.: a) Habil.-Schr. Münster, Westf. 1963; — b) Angew. Chem. 76, 607 (1964). — ²⁾ THOMA, R. E., C. F. WEARER, H. A. FRIEDMAN, H. INSTEV, L. A. HARRIS u. H. A. YANEL JR.: J. Phys. Chem. 65, 1096 (1961). — ³⁾ KELLER, C., u. H. SCHMUTZ: J. Inorg. & Nuclear Chem. 27, 900 (1965).

Nitridhalogenide des Thoriums und des Urans

Durch Ammonolyse von ThCl_4 bei Temperaturen zwischen 650 und 1100°C im NH_3 -Strom wurde ein Produkt erhalten, das nach Analyse ThNCl ist. ThNCl hat — ebenso wie die Nitridhalogenide des Titans und Zirkons, die im FeOCl-Gitter kristallisieren¹⁾ — ein Schichtengitter. Es kristallisiert im PbFCl -Typ, EO_3 , Raumgruppe $D_{4h}^2 - P4_1/m$, mit den Achsen $a = 4,10 \text{ \AA}$; $c = 6,90 \text{ \AA}$. ThNCl wurde auch durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Thoriumtetrachlorid und Thoriumnitrid Th_2N_4 auf etwa 700°C dargestellt. Es entsteht auch beim Erhitzen von Thoriummetall mit Ammoniumchlorid oder von Thoriumtetrachlorid mit Ammoniumchlorid.

Ferner wurden die Nitridhalogenide ThNBr und ThNJ durch Umsetzung von Th_2N_4 mit freiem Halogen oder mit Thoriumtetrahalogenid dargestellt. Sie kristallisieren ebenfalls im PbFCl -Typ.

Uranatetetrachlorid reagiert mit einem Gemisch von Uranitriden der mittleren Zusammensetzung $\text{UN}_{1,20}$, dargestellt aus Uranmetall und Stickstoff, unter Bildung von UNCl , das analog den oben angeführten Verbindungen die PbFCl -Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 3,97$, und $c = 6,51 \text{ \AA}$ aufweist. Das gleiche Präparat haben wir durch Ammonolyse von UCl_4 bei 500°C erhalten.

BERTHOLD und KNECHT²⁾ finden bei der Ammonolyse von UCl_4 oder UCl_3 bei 500 bis 550°C ein Präparat, das röntgenographisch mit dem vorstehend beschriebenen übereinstimmt, für das aber die Zusammensetzung $\text{U}(\text{NH})\text{Cl}$ angegeben wird. Bei der Klärung dieses Widerspruchs muß man auch mit der Möglichkeit rechnen, daß in den genannten Verbindungen NH an Stelle von N unter Änderung der Oxidationsstufe des Urans treten kann, was aber noch zu überprüfen wäre. Nach Untersuchungen in dem System U-N haben wir Anhaltspunkte, daß eine solche Substitution erfolgen kann.

Kiel, Institut für anorganische Chemie der Universität

ROBERT JUZA und ROLF SIEVER

Eingegangen am 3. August 1965

- ¹⁾ JUZA, R., u. W. KLOSE: Angew. Chem. 71, 161 (1959); Z. anorg. u. allgem. Chem. 327, 207 (1964). — JUZA, R., u. J. HENKERS: Z. anorg. u. allgem. Chem. 332, 159 (1964). — ²⁾ BERTHOLD, H. J., u. H. KNECHT: Angew. Chem. 77 (9), 428 (1965).