

УДК 621.315.612

©1995

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАБИЛЬНОЙ И МЕТАСТАБИЛЬНОЙ КЕРАМИКИ WO_3 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДОЗЫ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Л.Е.Сошников, С.И.Урбанович, Н.Ф.Курилович

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук Белоруссии,
220027, Минск, Белоруссия
(Поступила в Редакцию 23 марта 1995 г.)

Проведены исследования электрофизических свойств стабильной и полученной применением высокого ($7 \cdot 10^4$ МПа) давления и высоких (600–1100 К) температур метастабильной керамики WO_3 в зависимости от температуры и дозы γ -излучения. Облучение стабилизирует электрофизические свойства, тем не менее на дозовых зависимостях удельного объемного электросопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь метастабильной керамики наблюдаются осцилляции. В зависимости от режима получения керамики для температурных зависимостей диэлектрической проницаемости наблюдается потеря устойчивости и смена поведения от характерного при структурном фазовом переходе второго рода к поведению, характерному для структурного фазового перехода первого рода.

Трехокись вольфрама WO_3 имеет деформированную структуру типа перовскита, которая построена из октаэдров, соединенных друг с другом вершинами и образующих трехмерную сетку. Несмотря на простую химическую формулу, структура соединения достаточно сложна. В элементарной ячейке содержатся восемь формульных единиц или двадцать четыре атома. При комнатной температуре пространственная группа симметрии $C_{2h}^5 - P2_1/n$, точечная группа симметрии — моноклинная. Структура обладает тенденцией к образованию двойниковых антисегнетоэлектрических доменов и, таким образом, к возникновению сверхструктуры с умножением элементарной ячейки. При изменении температуры в трехокиси вольфрама наблюдается последовательность структурных переходов: моноклинная $\xrightarrow{223\text{ К}}$ триклинная $\xrightarrow{290\text{ К}}$ моноклинная $\xrightarrow{603\text{ К}}$ ромбическая $\xrightarrow{1013\text{ К}}$ тетрагональная фаза. Выше $T = 1013\text{ К}$ происходят фазовые переходы между различными тетрагональными фазами [1]. Наши температурные исследования ограничивались диапазоном 180–350 К, где наблюдаются фазовые превращения, поскольку выше по температуре существует вероятность разрушения метастабильного состояния.

Процесс синтеза соединения со сложной структурой и ионно-ковалентными связями в условиях высоких температур и давлений приводит к получению керамических образцов веществ в стабильном и метастабильном состояниях в зависимости от способа получения и как следствие с различными физическими свойствами. Для веществ с определенными структурами и типом химической связи можно рассчитать необходимый диапазон давлений, при котором реализуется материал с определенными физическими свойствами [2]. На основе обычных диэлектриков в рассчитанном диапазоне давлений удалось синтезировать примерно двадцать новых искусственных сегнетоэлектриков и полупроводников в метастабильном состоянии.

Теоретически интервал давлений составляет $(0.3-8.0) \cdot 10^4$ МПа, на опыте было достигнуто давление $\sim 5 \cdot 10^4$ МПа. Таким образом, можно на основе теоретических расчетов осуществить переход одного и того же сложного вещества по ряду диэлектрик-сегнетоэлектрик-полупроводник-металл (см. [3] и ссылки там).

Целью настоящей работы являлись исследования электрофизических свойств стабильной и метастабильной керамики на основе WO_3 в зависимости от дозы γ -излучения и температуры.

1. Методика эксперимента

Объектом исследования служила керамика, синтезированная из смеси 85 масс. % WO_3 + 15 масс. % CoO марки «ч». Стабильную керамику получали по обычной керамической технологии, метастабильную — путем дополнительной обработки стабильной керамики в условиях высоких температур от 500 до 1100 К и высоких ($7 \cdot 10^4$ МПа) давлений, вызывающих дестабилизацию ковалентных химических связей.

Величина диэлектрической проницаемости ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $tg \delta$, величина удельного объемного электрического сопротивления ρ образцов определялись с помощью измерителя L, C, R типа Е7-12 на частоте 1.0 Нз при величине измерительного напряжения 0.25 В и вольтметра-электромметра типа В7-30. Образцы в форме дисков с нанесенными графитовыми электродами помещались в измерительную ячейку с полированными латунными электродами. Температурные измерения проводились в режиме медленного нагрева со скоростью 0.5 К/мин.

Керамика облучалась с помощью радиоактивного источника γ -излучения ^{60}Co в гамма-установке «Исследователь». Мощность дозы γ -излучения составляла около 300 R/s.

2. Результаты эксперимента

Результаты измерений электрофизических величин в зависимости от дозы облучения представлены на рис. 1. Удельное объемное электрическое сопротивление стабильной керамики (кривая 1) плавно увеличивается при малых дозах облучения с быстрым выходом на горизонтальный участок. Кривые удельного объемного сопротивления метастабильной керамики (кривые 2-5) осциллируют с уменьшением амплитуды осцилляций по мере увеличения дозы облучения, группируясь вокруг кривой 1, соответствующей стабильной керамике. Аналогичная картина наблюдается и для тангенса угла диэлектрических потерь.

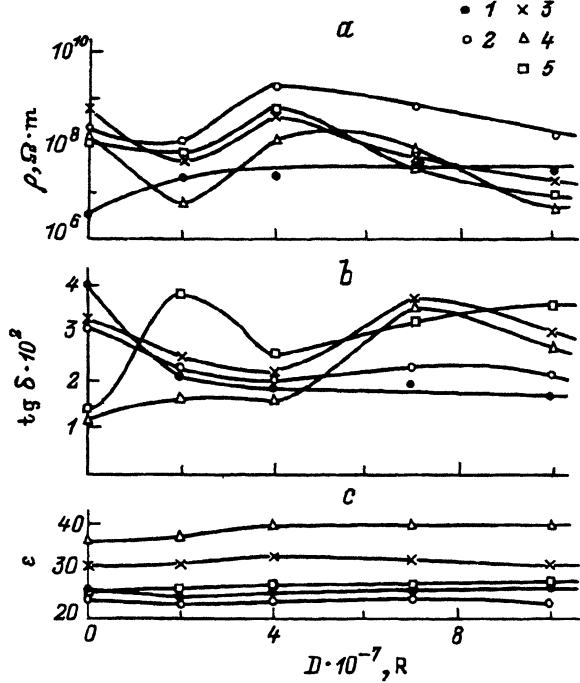


Рис. 1. Зависимости удельного объемного электросопротивления (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б), диэлектрической проницаемости (с) от дозы облучения для стабильной (1) и метастабильной (2–5) керамик (давление — $7 \cdot 10^4$ МПа, время выдержки — 5 min).

T (°C): 2 — 200, 3 — 400, 4 — 600, 5 — 800.

Величина диэлектрической проницаемости для стабильной и метастабильной керамики практически не изменяется при различных дозах облучения, хотя эти величины могут и значительно отличаться друг от друга.

На рис. 2, 3 представлены результаты измерений величины диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для стабильной (обозначения те же, что и на рис. 1) и метастабильных керамик в зависимости от температуры.

Значение величины диэлектрической проницаемости повышается при увеличении температуры, на кривых зависимостей диэлектрической проницаемости от температуры наблюдается аномальное поведение в области $T_1 = 200-230$ К и $T_2 = 300$ К. Аномалия при $T_1 = 220-230$ К имеет вид излома и, по-видимому, обусловлена структурным переходом из моноклинной в триклинную фазу. Температура перехода T_1 изменяется от кривой 1 к кривой 5 в сторону повышения в пределах $\Delta T = 10$ К. В области $T_2 = 300$ К аномалия имеет более сложный характер и, по-видимому, связана со структурным переходом из триклинной в моноклинную фазу. Аномалия эволюционирует от типа «излом» с небольшим, но хорошо выраженным экстремумом для стабильной керамики (кривая 1) к скачкообразному изменению ϵ и размытию (уширению) пика в области перехода для метастабильной керамики (кривые 2–5). Температура перехода оказалась несколько выше в наших экспериментах, чем для монокристаллов (300 К вместо 290 К), что связано, возможно, с дефектностью керамического образца и влиянием допирующихся ионов кобальта. Небольшой пик диэлектрической проницаемости обусловлен, по нашему мнению, перестройкой антисегнетоэлектрической доменной структуры.

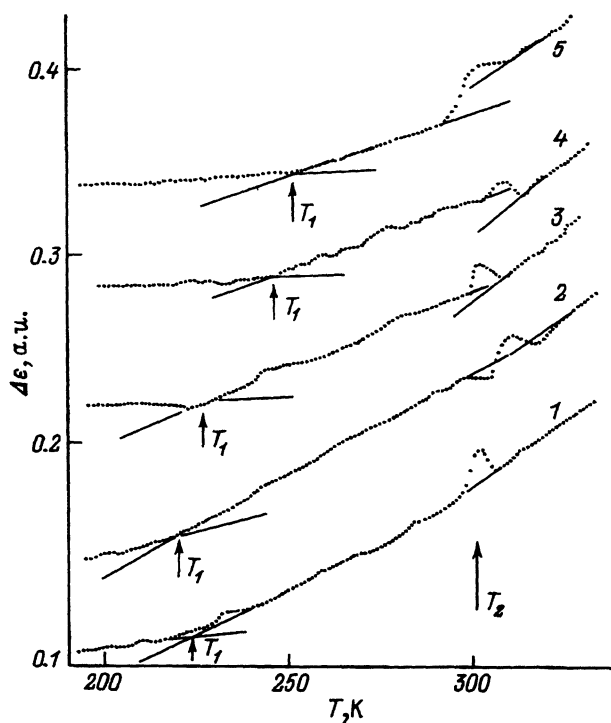


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов стабильной (1) и метастабильной (2-5) керамики WO_3 , измеренные на частоте 1.0 Hz.

T_1 и T_2 — температуры структурных фазовых переходов.

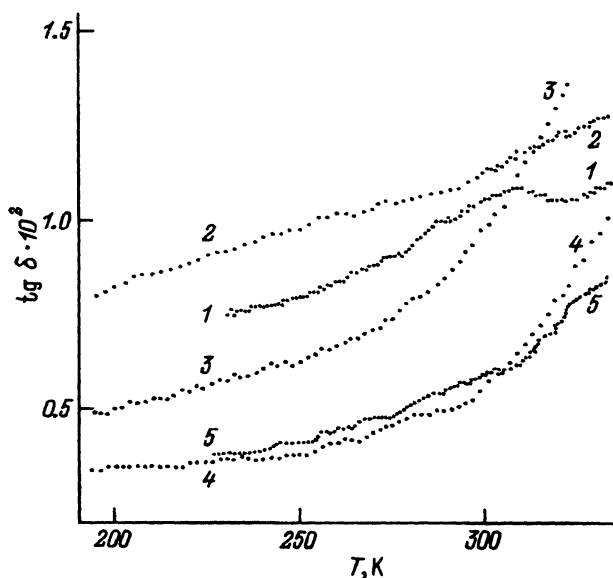


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 1.0 Hz для стабильной (1) и метастабильной (2-5) керамики WO_3 .

Рост диэлектрических потерь (рис. 3) при высоких температурах вызван, вероятно, увеличением ионной проводимости. В области структурного перехода при $T_2 = 300$ К наблюдается слабый скачок на кривых температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь.

3. Обсуждение результатов

Осцилляции на кривых удельного объемного электрического сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от дозы ионизирующего излучения (рис. 1) образцов метастабильной керамики WO_3 не проявляют явной зависимости от режима термообработки и, по-видимому, связаны с конкурирующими процессами радиационного возбуждения электронов, дающих вклад в проводимость, и радиационного дефектообразования с последующим захватом на ловушки (уровни прилипания) электронов проводимости. При увеличении дозы облучения превалирует процесс дефектообразования аналогично стабильной керамике.

Температура структурного фазового перехода T_1 моноклинная-тригональная фаза, по данным диэлектрической проницаемости (рис. 2), изменяется в зависимости от режима термообработки при получении образцов метастабильной керамики WO_3 . Температура T_2 фазового перехода тригональная-моноклинная фаза не изменяется от образца к образцу, однако изменяется вид аномалии диэлектрической проницаемости при фазовом переходе от типа «излом» к типу «ступенька». Другими словами, для диэлектрической проницаемости стабильной и метастабильной керамики в зависимости от режима получения наблюдается либо сдвиг температуры фазового перехода, либо потеря устойчивости и переход (кроссовер) от зависимости, характерной для поведения диэлектрической проницаемости при структурном фазовом переходе второго рода, к поведению, характерному при структурном фазовом переходе первого рода. Не исключено, что кроссоверный режим обусловлен существованием трикритической точки, близкой к температурной оси [4] на фазовой диаграмме $P-T$ соединения WO_3 .

Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л. (1971). 476 с.
- [2] Урбанович С.И., Никифоров Л.Г. Изв. АН СССР. Неорган. материалы 14, 6, 1017 (1982).
- [3] Урбанович С.И., Курилович Н.Ф., Ракицкий Э.Б., Сошников Л.Е. Неорган. материалы 30, 7, 1006 (1994).
- [4] Соколов А.И. Изв. АН СССР. Сер. физ. 49, 2, 234 (1985).