

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
 $\text{HfO}_2 - 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$  И  $\text{ZrO}_2 - 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$

В. И. Александров, В. В. Воронов, Ю. С. Кузьминов,  
В. В. Осико, В. М. Татаринцев

УДК 539.54.03

В монокристаллах  $\text{HfO}_2 - 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2 - 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$  измерены температурная зависимость электропроводности  $\rho$  в интервале  $100-800^\circ\text{C}$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  в интервале температур  $20-300^\circ\text{C}$  и частот  $10^2-2 \cdot 10^8$  гц. Высказано предположение, что диэлектрические свойства определяются движением заряженных кислородных вакансий.

Монокристаллы двуокиси гафния и двуокиси циркония, стабилизированные 10 мольными % окиси иттрия, получены в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР из расплава методом прямого ВЧ нагрева в холодном контейнере /1/. Кристаллы имеют кубическую решетку типа  $\text{CaF}_2$  и характеризуются наличием кислородных вакансий, возникающих при замещении  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Hf}^{4+}$  на  $\text{Y}^{3+}$ . Кислородные вакансии могут образоваться также вследствие термической диссоциации соединений в расплаве при высокой температуре, которая достигает  $3000^\circ\text{C}$ .

В работе /2/ установлено, что в керамической двуокиси циркония, стабилизированной добавками  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , преобладает ионная проводимость. В работе /3/ приводятся данные по электропроводности поликристаллических образцов двуокиси гафния и циркония в интервале температур  $500-1300^\circ\text{C}$ .

Нами измерено удельное сопротивление монокристаллических образцов на постоянном токе в интервале температур  $100-800^\circ\text{C}$ . Измерения проводились трехзондовым методом на термометре Е6-3. Измерительные и охранный электроды получены вжиганием палладиевой пасты.

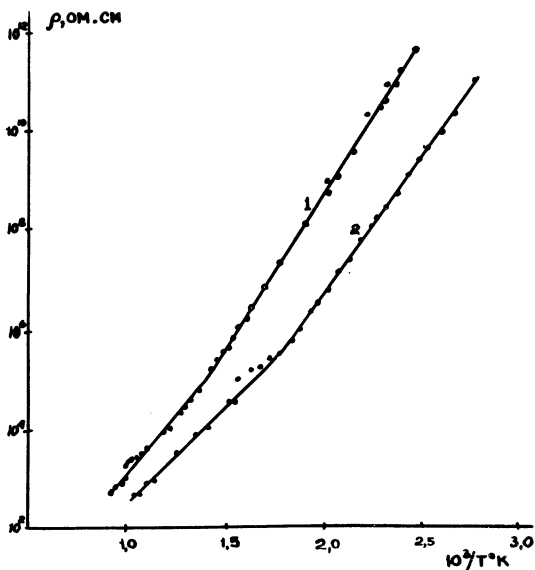
Зависимости логарифма удельного сопротивления от обратной температуры приведены на рис.1. В области низких температур

экспериментальные точки ложатся на прямые, описываемые уравнениями:

$$\rho_1 = 1,6 \cdot 10^{-4} \exp(I,20/kT) \text{ для } \text{HfO}_2 - 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$$

и

$$\rho_2 = 3,1 \cdot 10^{-5} \exp(I,12/kT) \text{ для } \text{ZrO}_2 - 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3,$$

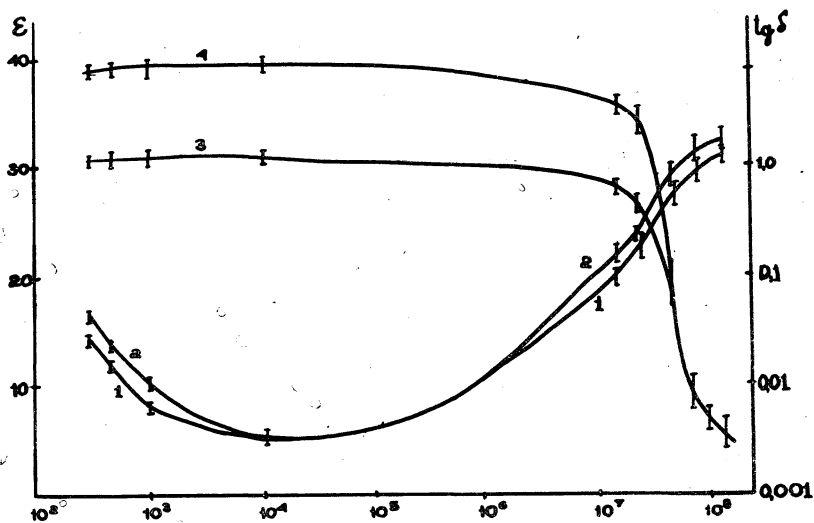


Р и с. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления для монокристаллов  $\text{HfO}_2 - 10\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  (1), и  $\text{ZrO}_2 - 10\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  (2)

где  $kT$  выражено в электронвольтах,  $\rho$  в ом.см. Интересно отметить, что для исследованных материалов отклонение от экспоненциального закона начинается при разных температурах, но при одной величине  $\rho_k = 5 \cdot 10^5$  ом.см. При  $\rho$  ниже  $\rho_k$  изменение  $\rho = f(1/T)$  не описывается экспоненциальным законом с одной энергией активации; возможно, что этот участок соответствует переходной области, ниже которой имеют место другие механизмы электропроводности.

Полученные значения удельного сопротивления для монокристаллов  $\text{HfO}_2 - 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$  близки к данным, приведенным в работе [2] для керамики состава  $\text{HfO}_2 + 0,1\% \text{ Ti} + 0,006\% (\text{Fe} + \text{Si}) + 0,0002\% \text{ Zr}$ .

Удельное сопротивление монокристаллов различных образцов  $ZrO_2 - 0,1 Y_2O_3$  изменяется в широких пределах от значений приведенных на рисунке, до величин, близких к удельному сопротивлению двуокиси гафния. Такие колебания величин удельного сопротивления могут

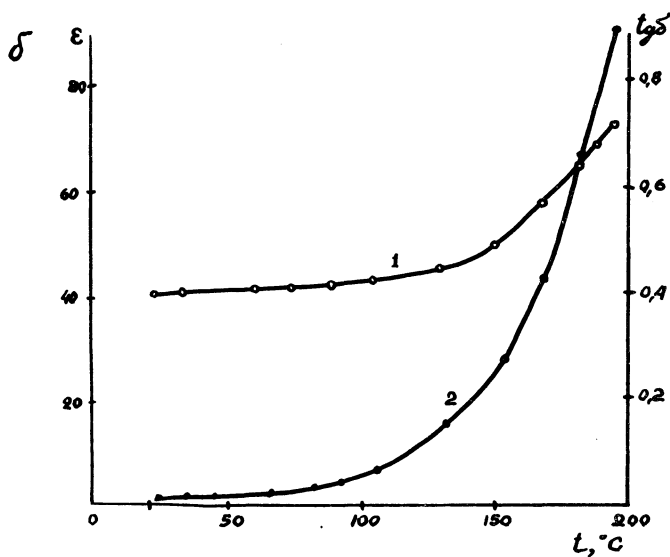
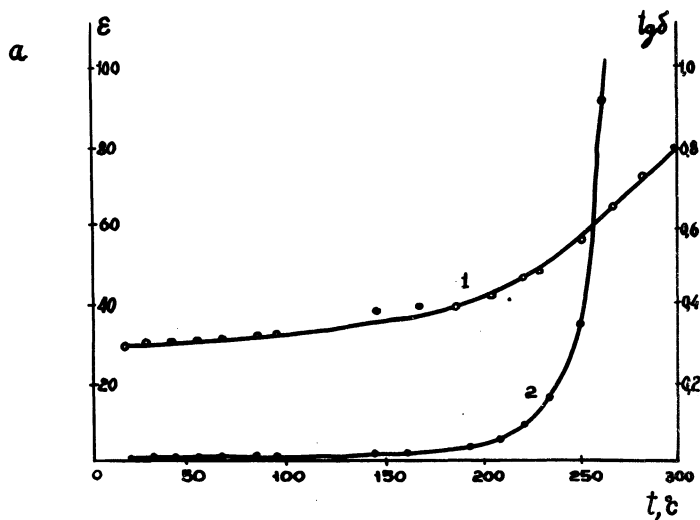


Р и с. 2. Частотная зависимость  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  монокристаллических образцов  $HfO_2 - 10\% Y_2O_3$  (1 -  $\text{tg}\delta$ ; 3 -  $\epsilon$ ) и  $ZrO_2 - 10\% Y_2O_3$  (2 -  $\text{tg}\delta$ ; 4 -  $\epsilon$ ).

быть вызваны различным содержанием дефектов в кристаллах, которые могут меняться в зависимости от условий кристаллизации.

При температуре  $300^\circ\text{C}$  и выше и приложенном электрическом поле наблюдается движение окрашенной области кристаллов от отрицательного электрода к положительному, аналогичное перемещение F-центров в щелочноземельных галогидных кристаллах. Однако, отличие состоит в том, что нет резко очерченной границы, окрашивание происходит неравномерно по объему кристалла. Возможно, что это явление также связано с дефектностью кристаллов.

Спектры поглощения окрашенных кристаллов, снятые в интервале длин волн  $3300-10000 \text{ \AA}$ , имеют широкую полосу поглощения вблизи собственного края. Широкая полоса поглощения свойственна обра-



Р и с.3. Температурная зависимость  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  монокристаллов  $\text{HfO}_2 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{ZrO}_2 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$  (б) (1 -  $\epsilon$ ; 2 -  $\text{tg}\delta$ )

зованию в кристалле  $F'$  - центров, характерных для кислородных вакансий, захвативших два электрона.

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла потерь  $\text{tg}\delta$  измерялись в диапазоне частот  $10^2 - 2 \cdot 10^8$  гц при комнатной температуре.

Частотные зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  представлены на рис. 2. На низких частотах  $\epsilon$  составляет  $31 \pm 0,5$  для  $\text{HfO}_2 - 0,10 \text{ Y}_2\text{O}_3$  и  $39 \pm 0,5$  для  $\text{ZrO}_2 - 0,10 \text{ Y}_2\text{O}_3$ . На частоте  $5 \cdot 10^7$  гц происходит резкий спад  $\epsilon$  до величины  $5 \pm 1,5$ , которая имеет место на частоте  $2 \cdot 10^8$  гц. Относительно низкая дисперсия  $\epsilon$  показывает, что поляризация в исследуемых кристаллах носит релаксационный характер и, возможно, обусловлена смещением слабо связанных ионов примесей и кислородных вакансий.

Температурные зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  для исследованных материалов представлены на рис. 3. В исследованном интервале температур происходит возрастание  $\epsilon$ . Измерения при более высоких температурах были невозможны вследствие увеличения проводимости образцов.

Известно, что поляризуемость единицы объема кристалла, содержащего слабосвязанные ионы, описывается формулой /4/:

$$\eta = e^2 b^2 n_0(T) / 12kT,$$

где  $e$  - заряд иона,  $b$  - смещение иона,  $n_0(T)$  - число слабосвязанных ионов в единице объема. Наблюдаемое возрастание  $\epsilon$  с температурой может происходить, если количество слабо связанных ионов в сильной степени зависит от температуры.

Таким образом, можно сделать вывод, что электропроводность и диэлектрические свойства монокристаллов  $\text{HfO}_2 - 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2 - 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$  в основном обусловлены имеющимися в структуре кислородными вакансиями.

Поступила в редакцию  
4 октября 1974 года.

## Л и т е р а т у р а

1. В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев. ПТЭ № 5, 222 (1970).
2. A. Anthony a. o. Rev. internat. hautes temper. et refract., 1966, №2, p. 147.
3. Р. Б. Котельников и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения. Справочник. "Металлургия", 1969 г.
4. И. С. Желудев. Физика кристаллических диэлектриков. "Наука", 1968 г.