

УДК 546.536

С.В. Козицький<sup>1</sup>, О.А. Рімашевський<sup>2</sup>, Т.Ю. Чеська<sup>2</sup>  
**Електричні властивості ZnS, отриманого методом СВС**

<sup>1</sup>Державна морська академія, вул. Дідріхсона 8, Одеса, 65029, Україна

<sup>2</sup>Національний університет ім. І. Мечникова, вул. Дворянська 2, Одеса, 65000, Україна

Досліджені діелектрична проникність  $\epsilon$  і провідність  $\sigma$ , отриманих методом самопоширеного високотемпературного синтезу (СВС) полікристалічних зразків на частотах 1кГц – 1МГц. Величина  $\epsilon$  не проявляє анізотропії, а основним параметром, який впливає на неї, є густина  $\rho$  синтезованого зразку. Отримані результати можна пояснити в рамках моделі, коли в кристалічну матрицю ZnS, включені сферичні повітряні пори. Провідність синтезованих полікристалічних зразків задовольняє закону Остина-Мотта  $\ln \sigma \approx \ln \omega$  з однаковим значенням показника ступеня  $s=0.66$ , що вказує на суттєве розупорядкування в системі та існування єдиного механізму провідності в СВС-матеріалах. Він пов'язаний з виникненням міграційних бар'єрів, зумовлених відхиленням від стехіометрії в синтезованих зразках та великою кількістю концентрації кисню в них.

**Ключові слова:** провідність, діелектрична проникність, сульфід цинку, самопоширюваний високотемпературний синтез.

*Стаття поступила до редакції 14.05.2001; прийнята до друку 23.05.2001*

В роботі [1] доведена можливість отримання полікристалічних зразків ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) [2]. Отримані монолітні зразки циліндричної форми на поперечному зрізі мають три характерні зони [3]:

- зовнішня – товщиною 0,5 мм, яка утворена з кристалів, характерні розміри яких  $\sim 1$  мм;
- зона радіально орієнтованих стовбчастих кристалів з характерною довжиною  $\sim 0,1$  мм та характерним поперечним розміром  $\sim 0,03$  мм;
- центральна зона, утворена рівновісними кристалами з характерним розміром  $\sim 30$  мкм.

Синтезовані зразки являють собою полікристали, у яких якісні кристали розділені прошарками, з відхиленням від стехіометрії на рівні  $\sim 1$  моль % [4]. В роботах [5,6] було показано, що провідність

на постійному струмі синтезованих зразків ZnS  $\sigma > 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , тобто практично відсутня на постійному струмі, а на частоті 200 МГц суттєва:  $\sigma > 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ . В даній роботі досліджені діелектричні властивості отриманих методом СВС зразків ZnS, на різних частотах та їх кореляції зі структурними властивостями отриманих зразків.

Ємність зразків  $C$ , повна провідність  $\Sigma$  та тангенс діелектричних втрат  $\text{tg} \delta$  вимірювались на частотах 1 кГц та 1 МГц з допомогою мостів Е7-8 та Е7-12, відповідно. Зразки товщиною 2-3 мм вирізались перпендикулярно осі злитку. Вимірювальна комірка складалась з двох плоских мідних електродів круглої форми, центри яких лежали на осі симетрії. Для зменшення впливу крайових ефектів та можливості визначення  $\Sigma$  та  $\sigma$  у різних областях зразка, використовували електроди різного

№	Зразок	Густина $\rho, \text{кг/м}^3$	$\varepsilon$	$\sigma_2, 10^{-6} \text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$		$\text{tg}\delta, 10^{-3}$		$\sigma_1, 10^{-6} \text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$	
				1 кГц	1 МГц	1 кГц	1 МГц	1 кГц	1 МГц
1	ZnS	3020	6,5	0,040	4,0	100	9,4	0,036	3,4
2	ZnS +20% кін.прод.	3650	7,6	0,014	1,6	28	2,8	0,012	1,2

діаметра  $a = 22$  мм та  $b = 11$  мм.

Рівняння Пуассона  $\Delta\varphi = 0$  для електродів, якими ми користувалися, та для граничних умов  $\varphi(0) = 0$  та  $\varphi(d) = U$ , має розв'язок:

$$\varphi(\rho, z) = A \cdot \text{sh}(kz) \cdot J_0(k\rho); \quad (1)$$

тут  $\varphi$  – електричний потенціал,  $A$  та  $k$  – сталі,  $z, \rho$  – циліндричні координати,  $d$  – віддаль між електродами,  $U$  – різниця потенціалів між електродами,  $J_0$  – функція Бесселя нульового порядку.

Формула (1) дозволяє визначити напруженість електричного поля

$$E = -\text{grad}\varphi \quad (2)$$

та скористатися законом Ома

$$j = \sigma \cdot E, \quad (3)$$

і розраховувати струм  $I$  між електродами:

$$I = 2\pi \int \sigma \cdot E \cdot \rho \cdot d\rho. \quad (4)$$

Тоді для провідності зразка отримуємо:

$$\Sigma = I/U = \sigma \cdot S_{\text{еф}} / d, \quad (5)$$

де

$$S_{\text{еф}} = \frac{\pi \cdot d \cdot a \cdot J_1(ka/2)}{\text{sh}(kd) \cdot J_0(kb/2)} \quad (6)$$

– ефективний перетин комірки, у якій проводились вимірювання,  $J_1$  – функція Бесселя першого порядку. Щоб розрахувати  $S_{\text{еф}}$  необхідно знати сталу  $k$ , яку знаходимо з умови рівності повного струму через обидва електроди:

$$aJ_1(ka/2) = b \cdot \text{ch}(kd)J_1(kb/2). \quad (7)$$

Розв'язок трансцендентного рівняння (7) для двох типів зразків, які використовувались:  $d_1 = 2$  мм та  $d_1 = 3$  мм дають:

$$k_{(2)} = 0,26 \text{мм}^{-1}, \quad k_{(3)} = 0,27 \text{мм}^{-1},$$

тоді

$$S_{\text{еф}}(2) = 160 \text{мм}^2, \quad S_{\text{еф}}(3) = 200 \text{мм}^2,$$

що дозволяє по результатом вимірювань повної провідності  $\Sigma$  згідно формулі (5) розрахувати питому провідність зразків:

$$\sigma = \frac{\Sigma \cdot d}{S_{\text{еф}}}. \quad (8)$$

Діелектричну проникність зразків визначали з використанням формули для ємності  $C$  зразків:

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S_{\text{еф}}}. \quad (9)$$

Дослідження проводили на синтезованому ZnS. Крім того, досліджували зразки, які отримані при введенні 20% синтезованого попередньо ZnS у вигляді порошку в початкову шихту. Це зумовило збільшення центрів кристалізації, в результаті чого суттєво збільшилась густина синтезованого зразка і практично зникла зона стовпчастих кристалів за рахунок розширення центральної зони рівноважних кристалів. Експериментальні та розраховані дані для двох типів зразків наведені в таблиці. Густина  $\rho$  визначили пікнометричним методом, питому провідність  $\sigma$ , діелектричну проникність  $\varepsilon$  розраховували за формулами (8) та (9), по результатах вимірів повної провідності зразків  $\Sigma$  та ємності  $C$ . Крім цього, для підтвердження отриманих результатів, розраховували провідність  $\sigma$  на основі результатів вимірювань тангенсу кута втрат  $\text{tg}\delta$  за формулою:

$$\sigma = \omega \cdot \varepsilon \cdot \text{tg}\delta. \quad (10)$$

Зауважимо, що було отримано близькі значення, але розраховане за формулою (10) значення провідності на 10% менше, ніж  $\sigma$ , отримане з прямих вимірювань, що пов'язано з методикою вимірювання.

Зауважимо, що діелектрична проникність не проявляє анізотропії, а основний параметр, який впливає на величину  $\varepsilon$  – це густина  $\rho$  синтезованих зразків. Ізотропність дозволяє вважати достатню однорідність розподілу пор в зразках.

Отримані результати по діелектричній

проникності можна пояснити в рамках моделі [7], яка розглядає рівномірний розподіл сферичних включень з діелектричною проникністю  $\Sigma_1$  в матеріал, густина якого  $\rho_2$  та діелектрична проникність  $\Sigma_2$ . В цьому випадку [7]

$$\varepsilon_p = \varepsilon_2 + \frac{3\Omega\varepsilon_p(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(2\varepsilon_p + \varepsilon_1) - \Omega(\varepsilon_1 - \varepsilon_p)}, \quad (11)$$

де  $\Omega = (\rho_2 - \rho_1) / \rho_2$ .

Проведені розрахунки за формулою (11) для  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=8,7$ ,  $\rho_2=4,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  дають значення:  $\varepsilon_p=7,6$  для ZnS та  $\varepsilon_p=6,2$  для ZnS з додатком кінцевого продукту. Отримані в рамках вказаної моделі значення для діелектричної проникності добре узгоджуються з визначеними експериментально для даних типів зразків.

Зауважимо, що для досліджених зразків при збільшенні частоти зростає провідність, при цьому виконується закон Остїна-Мотта:

$$\ln \sigma = s \cdot \ln \omega \quad (12)$$

з однаковим значенням  $s=0,66$ . Як встановлено авторами роботи [8], основні закономірності  $\sigma(\omega)$  в широкому інтервалі

частот для неупорядкованих систем зумовлені виникнення міграційних бар'єрів для носіїв струму. Вони отримали вираз для величини  $s$  через параметр  $\alpha$ , який характеризує ступінь розупорядкованості системи:

$$s = 1 - \frac{2(2 + \alpha)}{(4 + \alpha)\sqrt{1 + \alpha}}. \quad (13)$$

Скориставшись цією формулою, отримуємо  $\alpha=26$ , що вказує на суттєву неупорядкованість нашої системи, оскільки для неупорядкованої системи  $\alpha=1$ . В синтезованих полікристалічних зразках ZnS виникнення міграційних бар'єрів різної енергії обумовлено відхиленням від стехіометрії в прошарках між якісними кристалами [4] та високою концентрації кисню в них [1].

Автори висловлюють подяку В.М. Бондареву та Ю.В. Вороб'йову за цінні зауваження та обговорення результатів і В.П. Писарському за допомогу при синтезі зразків.

- [1] С.В. Козицкий, В.П. Писарский, Д.Д. Полищук, И.С. Чаус, Н.М. Компаниченко, В.Г. Андрейченко. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **26**(12), сс.2472 – 2476 (1990).
- [2] А.Г. Мержанов. Самораспространяющийся высотемпературный синтез // *В сб. Физическая химия. Современные проблемы*. Под ред. акад. Я. М. Колотыркина, сс.6-45, Химия, М. (1983).
- [3] И.Э. Молодецкая, С.В. Козицкий, Д.Д. Полищук. Особенности структурообразования сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **27**(6), сс.1142-1146 (1991).
- [4] С.В. Козицкий, В.П. Писарский, О.О. Уланова. Структура и фазовый состав сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Физика горения и взрыва*, **34**(1), сс.39-44 (1998).
- [5] Ю.В. Воробьев, В.Н. Захарченко, С.В. Козицкий. Электрические свойства сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Квантовая электроника*, **4**, сс.73-79 (1995).
- [6] Ю.В. Воробьев, Ж. Гонсалес-Эрнандес, С. Химесес-Сандовал, С.В. Козицкий, Р.В. Захарченко, В.Н. Захарченко. Исследование самоорганизации в поликристаллах сульфида цинка, полученного по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Неорганические материалы*, **35**(1), сс.19-24 (1999).
- [7] Л.Г. Гречко, В.В. Мотрич, В.М. Огенко. Диэлектрическая проницаемость дисперсных систем // *Химия, физика и технология поверхности*, **1**, сс.17-36 (1993).
- [8] V.N. Bondarev, P.V. Pikhitsa. <Universal> frequency response of disordered conductors and related problems: a novel approach // *Phys.Lett A*, **196**, pp.247-252 (1994).

S.V. Kozytsky, O.A. Rimashevsky, T.Yi. Ches'ka

## **Electrical Property of ZnS, Obtained by S H S Method**

<sup>1</sup>*Odessa Sea State Academy, 8, Didrikhsona Str., Odessa, 65029, Ukraine*

<sup>2</sup>*I. Mechnikov National University, 2, Dvoryanska Str., Odessa, 65000, Ukraine*

Dielectric constant  $\varepsilon$  and conductivity  $\sigma$  of the polycrystalline samples of ZnS obtained by method of Self-Propagation High-Temperature Syntes (SHS) was investigated with the frequency  $10^3 - 10^6$  c/s. Value of  $\varepsilon$  was not anyzotropy and depended on the density of the samples. These results were explained in the frame of model where spherical pores of air were included into the crystalline material. Conductivity of samples was satisfied of Ostin-Mott's law:  $\ln \sigma \approx s \ln \omega$  with the same index  $s=0.66$ . Its indicated that we had substantial disorder in SHS-ZnS due to appearance of barriers as the result of deflection of stehiomerty and a lot of oxygen into polycrystals.