

УДК 546.536

**Сергій Козицький**

*Одеська національна морська академія,  
м. Одеса, Україна*

## **ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ZnS, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ САМОПОШИРЮВАНОВОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ**

В роботі [1] доведена можливість отримання полікристалічних зразків ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС). Отримані монолітні зразки циліндричної форми (діаметр 3-5 см, довжина 10-30 см) на поперечному зрізі мають три характерні зони: зовнішня – товщиною 0,5 мм, яка утворена з кристалів, характерний розмір 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, яка утворена рівноосними кристалами з характерним розміром  $\sim 30$  мкм.

Синтезовані зразки являють собою полікристали, де якісні кристали розділені прошарками, в яких відхилення від стехіометрії знаходиться на рівні  $\sim 1$  моль % [1]. Провідність на постійному струмі синтезованих зразків ZnS  $\sigma > 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , тобто практично відсутня. 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  $tg\delta$  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.

Рівняння Пуассона  $\Delta\varphi = 0$  для електродів циліндричної форми та для граничних умов  $\varphi(0) = 0$  та  $\varphi(d) = U$  має розв'язок:

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

тут  $d$  - віддаль між електродами, а  $U$  - різниця потенціалів між електродами,  $J_0$  - функція Бесселя нульового порядку.

Формула (1) дозволяє визначити напруженість електричного поля, скористатися законом Ома, розраховувати струм  $I$  між електродами, тоді для питомої провідності зразків отримуємо

$$\sigma = \frac{\Sigma \cdot d}{S_{\text{до}}} \quad (2)$$

де

$$S_{\text{до}} = \frac{\pi \cdot d \cdot a \cdot J_1(ka/2)}{sh(kd) \cdot J_0(kb/2)} \quad (3)$$

ефективний перетин комірки, де проводились вимірювання,  $J_1$  - функція Бесселя першого порядку. Щоб розрахувати  $S_{\text{ef}}$  необхідно знати сталу  $k$ , яку знаходимо з умови рівності повного струму через обидва електроди [2]:

$$aJ_1(ka/2) = b \cdot ch(kd)J_1(kb/2) \quad (5)$$

Розв'язок трансцендентного рівняння (5) для двох типів зразків, які використовувались:  $d_1 = 2 \text{ мм}$  та  $d = 3 \text{ мм}$  дають:  $k_{(2)} = 0,26 \text{ мм}^{-1}$ ,  $k_{(3)} = 0,27 \text{ мм}^{-1}$  тоді  $S_{\text{ef}(2)} = 160 \text{ мм}^2$ ,  $S_{\text{ef}(3)} = 200 \text{ мм}^2$ .

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

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S_{\text{ef}}} \quad (6)$$

Дослідження проводили на синтезованому ZnS, отриманому із стехіометричної суміші. 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  $\sigma$  та діелектричну проникність  $\varepsilon$  розраховували за формулами (2) та (6), за результатами вимірів повної провідності зразків  $\Sigma$  та ємності  $C$ . Крім цього для підтвердження отриманих результатів, розраховували провідність  $\sigma$  на основі результатів вимірювань тангенсу кута втрат  $tg\delta$  за формулою:

$$\sigma = \omega \cdot \varepsilon \cdot tg\delta \quad (7)$$

Таблиця 1

№	Зразок	Густина $\rho, \text{кг} / \text{м}^3$	$\varepsilon$	$\sigma_2, 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$		$tg\delta, 10^{-3}$		$\sigma_1, 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$	
				1кГц	1МГц	1кГц	1МГц	1кГц	1МГц
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

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

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

Отримані результати по діелектричній проникності можна пояснити в рамках моделі [3], яка розглядає рівномірний розподіл сферичних включень з діелектричною проникністю  $\varepsilon_1$  в матеріал, густина якого  $\rho_2$  та діелектрична проникність  $\varepsilon_2$ . В цьому випадку [3]

$$\varepsilon_p = \varepsilon_2 + \frac{3\Omega\varepsilon_p(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(2\varepsilon_p + \varepsilon_1) - \Omega(\varepsilon_1 - \varepsilon_p)}, \quad (8)$$

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:  $\varepsilon_\delta=7,6$  для ZnS та  $\varepsilon_\delta=6,2$  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 Остина-Мотта:

$$\ln \sigma = s \cdot \ln \omega \quad (9)$$

з однаковим значенням  $s=0,66$ . Як встановлено авторами роботи [4], 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:

$$s = 1 - \frac{2(2 + \alpha)}{(4 + \alpha)\sqrt{1 + \alpha}} \quad (10)$$

Скориставшись цією формулою, отримуємо  $\alpha=26$ , що вказує на суттєву неупорядкованість нашої системи, оскільки для неупорядкованої системи  $\alpha \gg 1$ .

В синтезованих полікристалічних зразках ZnS виникнення міграційних бар'єрів різної енергії зумовлено відхиленням від стехіометрії в прошарках між якісними кристалами [4] та високою концентрації кисню в них [1].

Автор висловлюють подяку В. М. Бондареву за цінні зауваження.

1. С.В. Козицький, В.П. Писарський, Д.Д. Поліщук, *Фізика і хімія твердого тіла* **4**, 749 (2003)
2. Ю.В. Воробьев, Ж. Гонсалес-Эрнандес, С. Химесес-Сандовал, С.В. Козицкий, Р.В. Захарченко, В.Н. Захарченко, *Неорганические материалы* **35**, 19 (1999).
3. Л.Г. Гречко, В.В. Мотрич, В.М. Огенько, *Химия, физика и технология поверхности* **1**, 17 (1993).
4. V.N. Bondarev, P.V. Pikhitsa, *Phys.Lett. A* **196**, 247 (1994).