

Диэлектрические свойства поликристаллического ZnS

© Д.Н. Шеваренков[¶], А.Ф. Щуров

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 23 марта 2005 г. Принята к печати 8 апреля 2005 г.)

Представлены результаты исследований температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости поликристаллического сульфида цинка. Произведен теоретический расчет диэлектрической проницаемости по параметрам электронной структуры. Показано, что увеличение диэлектрической проницаемости в области частот ниже 10 кГц происходит из-за объемнозарядовой поляризации, которая обусловлена наличием заряженных дислокаций в межслоевых и межзеренных границах.

PACS: 78.20.Ci, 77.22.Ej, 77.22.Gm

Поликристаллический сульфид цинка нашел широкое распространение в оптическом приборостроении благодаря удачному сочетанию оптических и механических свойств. Исследование влияния внешних воздействий на свойства ZnS представляют интерес для понимания происходящих при этом процессов. Знание механизмов протекающих явлений, их природы позволяет осознанно управлять свойствами материала как в процессе получения, так и с помощью различных видов обработок.

Так как сульфид цинка используется в качестве оптического материала, изучение диэлектрических свойств представляет значительный интерес.

Нами был произведен теоретический расчет диэлектрической проницаемости (для структуры сфалерита) в рамках метода связывающих орбиталей, описанного Харрисоном [1].

Для вычисления статической (ϵ_0) и высокочастотной (ϵ_∞) диэлектрической проницаемости идеального монокристалла достаточно знать атомные термы Zn и S, параметр решетки и плотность валентных электронов. Оптическая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_\infty = n^2$, где n — показатель преломления) определяется откликом электронной подсистемы кристалла на высокочастотное электрическое поле [2]:

$$\epsilon_\infty = 1 + 4\pi \frac{N(eyd)^2}{12V_2} \alpha_c^3. \quad (1)$$

Здесь N — плотность валентных электронов, d — равновесная длина связи, γ — масштабный множитель (для ZnS $\gamma = 1.5$ [1]), α_c — степень ковалентности кристалла, e — заряд электрона, V_2 — энергия ковалентной связи, которая определяется как

$$V_2 = \eta \frac{\hbar^2}{md^2}, \quad (2)$$

где \hbar — постоянная Планка, m — масса электрона, η — безразмерный коэффициент, определяющий значение матричных элементов межатомного взаимодействия.

При вычислении статической диэлектрической проницаемости следует учесть решеточный (ионный) вклад

в дополнение к электронному [2]. В итоге статическая диэлектрическая проницаемость может быть выражена как

$$\epsilon_0 = 1 + 4\pi \left\{ \frac{N(eyd)^2}{12V_2} \alpha_c^3 \cdot \left[1 + \frac{\alpha_p^2(1 + \alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \right] \right\}, \quad (3)$$

где α_p — степень ионности кристалла.

Полученные теоретические результаты и литературные данные приведены в таблице.

Из таблицы видно, что теоретические значения диэлектрической проницаемости не совпадают с экспериментальными. Расхождение можно объяснить тем, что расчет производился для идеального монокристалла, без учета границ зерен, дефектов и пр.

Как показали рентгеноструктурные исследования, в процессе получения образуется дефектная разупорядоченная структура — исследованные образцы ZnS, полученные методом химического газофазного осаждения (CVD), являются нестехиометричными [4], с микронапряжениями II рода. Данные факты не могут не влиять на электронную подсистему.

Несовершенство геометрии связей, наличие незавершенных связей мы учли через изменение ковалентной связи кристалла. В формуле (2) коэффициент η , определяющий значение матричных элементов межатомного взаимодействия, принимает значения от 2.16 (взаимодействие p -орбиталей) до 4.37 для матричного элемента по двум гибридизированным орбиталям, направленным друг на друга, (перекрытие s - и p -орбиталей) и отвечает за длину, ориентацию и перекрытие (гибридизацию) связей. Чем больше число разорванных и неправильно

Теоретические и экспериментальные значения диэлектрической проницаемости ZnS

Диэлектрическая проницаемость	Теория	Эксперимент *	Эксперимент [3]
ϵ_0	14.6	12	8.3
ϵ_∞	4.6	6	5.0

Примечание. * Значения ϵ_0 и ϵ_∞ приведены для CVD-ZnS на частотах 0.1 кГц и 30 МГц соответственно.

[¶] E-mail: Shevarenkov@phys.unn.ru

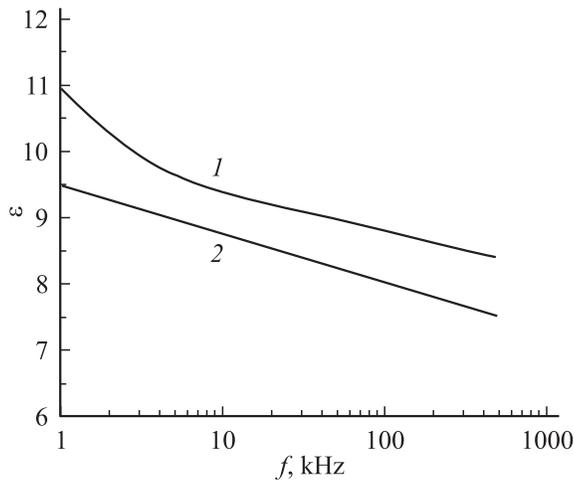


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости CVD-ZnS (1) и CVD-ZnS + HIP (2).

ориентированных связей, тем меньше значение коэффициента η . Теоретический расчет диэлектрической проницаемости показал, что для CVD-ZnS значение параметра η для хорошего согласования с экспериментом следует брать ~ 2.8 .

Для экспериментальных исследований использовались поликристаллические пластины, полученные CVD-методом, а также образцы, прошедшие высокотемпературную обработку давлением (HIP-обработку). Исследованные образцы имели форму диска толщиной 1 мм, диаметром 20 мм с напыленным слоем Pd. Частотные зависимости электрической емкости, из которых рассчитывались значения диэлектрической проницаемости, измерялись при комнатной температуре на 2 приборах: в области частот $f = 50\text{--}30000$ кГц на измерителе добротности Tesla BM 560 и с помощью измерителя RCL 5030 на частотах $f = 0.1$ и 1 кГц. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ регистрировалась на термосканирующем спектрометре дипольной релаксации с помощью цифрового измерителя E7-8 при частоте 1 кГц, скорость нагрева составляла 2 град/мин.

На рис. 1 приведены результаты измерений частотной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ до и после HIP-обработки CVD-ZnS. Для образцов CVD-ZnS до HIP-обработки в области частот $f = 10\text{--}1000$ кГц $\epsilon \approx 8.5\text{--}9.5$. Ниже 10 кГц ϵ увеличивается, достигая 11.0 при частоте 1 кГц. Такое поведение диэлектрической проницаемости связано с низкочастотной поляризацией, которая обусловлена смещением связанных поверхностных зарядов — объемнозарядовая (миграционная) поляризация, характерная для неоднородных диэлектриков [5].

Как показали микроструктурные исследования, при CVD-процессе в ZnS образуется слоистая структура с широкими межзеренными границами. По данным рентгеноструктурного анализа и кинетики травления было

установлено, что широкие межкристаллитные и межзеренные границы содержат высокую плотность неравновесных дефектов: точечные дефекты и их комплексы, дислокации, нанопоры в тройных стыках и др. В результате межкристаллитные границы имеют разупорядоченную структуру и повышенную энергию [4].

Из литературы известно [6], что в соединениях $A^{II}B^{VI}$ существуют дислокации с ненасыщенными оборванными связями в ядре. Эти оборванные связи и являются основной причиной электрической активности дислокаций и наличия на них заряда.

Таким образом, в сульфиде цинка поверхностными зарядами являются заряды на оборванных связях в ядрах дислокаций и дефектах упаковки, которые находятся в межкристаллитных неравновесных границах. Логично предположить, что такие области обладают повышенной диэлектрической проницаемостью по отношению к „внутризеренной“ диэлектрической проницаемости.

В образцах CVD-ZnS после HIP-обработки не наблюдалось увеличения диэлектрической проницаемости в низкочастотной области [7], а величина $\epsilon \approx 9.5$ при 1 кГц, очевидно, обусловлена упругими механизмами поляризации.

Подобный характер частотной зависимости диэлектрической проницаемости ZnS авторы [8] связывают с наличием заряженных точечных дефектов на поверхностях пор.

После HIP-обработки вырастают крупные зерна, размером от 40 до 200 мкм, без слоев и широких межслоевых границ. Зерна состоят из двойников и крупных блоков размером более 100 мкм [4]. В результате рекристаллизации в таком материале объемная плотность дефектов значительно ниже, чем в CVD-ZnS, что сказывается не только на диэлектрических, но и на механических свойствах [7].

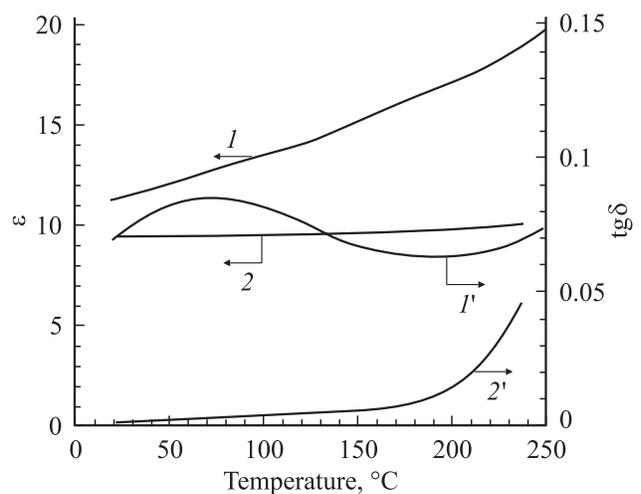


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1, 2) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (1', 2') CVD-ZnS до (1, 1') и после (2, 2') газостатической обработки.

Особый интерес представляют температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь CVD-ZnS и CVD-ZnS + HIP, которые представлены на рис. 2. Известно, что диэлектрические потери связаны с концентрацией дефектов структуры кристаллов [5]. Из рисунка видно, что в области 70°С наблюдается максимум, который мы связываем с переходом электронов с дислокационных уровней, находящихся в запрещенной зоне, в зону проводимости. Характерно, что после HIP-обработки этот максимум не наблюдается.

Аналогичный вид температурной зависимости коэффициента заполнения дислокаций электронами наблюдали в германии [9]. Максимум коэффициента заполнения (заряд на дислокации) авторы связывают с переходом электронов с дислокаций в зону проводимости, так как дислокация оказывается „пересыщенной“ электронами.

Итак, проведен теоретический расчет диэлектрической проницаемости с использованием метода связывающих орбиталей. Несоответствие между полученными теоретическими и экспериментальными данными можно объяснить, если учесть, что в CVD-ZnS формируется дефектная разупорядоченная структура, в которой происходит неполное перекрытие атомных орбиталей.

Исследованы диэлектрические свойства сульфида цинка, полученного методом CVD, а также образцов, подвергнутых высокотемпературной обработке давлением. Из совокупности экспериментальных фактов следует, что в CVD-ZnS есть заряженные дислокации, локализованные в межслоевых и межзеренных границах, которые в свою очередь обуславливают низкочастотную поляризацию.

В образцах, прошедших газостатическую обработку, не наблюдается миграционной поляризации в результате уменьшения объемной доли заряженных дислокаций. В таком материале показатель преломления остается постоянным по всем объемам материала, в котором не происходит многократного рассеяния. Это является одной из причин увеличения оптической прозрачности CVD-ZnS после HIP-обработки [7].

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории оптических материалов ИХВВ РАН Е.М. Гаврищуку, Э.В. Яшиной и В.Б. Иконникову за предоставленные образцы и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983) т. 1. с. 381.
- [2] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТТ, **37** (1), 3044 (1995).
- [3] Дж. Рейсленд. *Физика фононов* (М., Мир, 1975) с. 365.
- [4] А.Ф. Щуров, В.А. Перовошиков, Т.А. Грачева, Н.Д. Малыгин, Д.Н. Шеваренков, Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников, Э.В. Яшина. Неорг. матер., **40** (2), 138 (2004).
- [5] Н.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тареев. *Теория диэлектриков* (М.–Л., Энергия, 1965) с. 344.

- [6] Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко. *Физика соединений A²B⁶*, под ред. А.Н. Георгобяни, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986).
- [7] А.Ф. Щуров, Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников, Э.В. Яшина, А.Н. Сысоев, Д.Н. Шеваренков. Неорг. матер., **40** (4), 400 (2004).
- [8] Y. Drezner, S. Berger, M. Hefetz. J. Mater. Sci., **B87**, 59 (2001).
- [9] А.И. Колобакин, Ю.А. Осипьян, С.А. Шевченко. ФТТ, **25** (7), 2146 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

Dielectric properties of polycrystalline ZnS

D.N. Shevarenkov, A.F. Shchurov

Lobachevski State University,
603950 Nizhni Novgorod, Russia

Abstract The results of studying the temperature and frequency dependences of the permittivity of polycrystalline zinc sulfide are reported. Theoretical calculation of the permittivity on parameters of electronic structure has been made. It is shown, that the increase in permittivity in the range of frequencies lower than 10 kHz occurs because of an interfacial polarization which is caused by the presence of charged dislocations in the interlayer and intergrain boundaries.