

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов ZnS : Ag, Cu, Mg

© Е.П. Денисов, А.Г. Арешкин, Д.Л. Федоров, С.Г. Конников

Балтийский технический университет,
198005 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 10 июля 1995 г.)

Обнаружено расщепление профиля дифракционных линий от плоскостей [110] монокристаллов ZnS : Ag, Cu, Mg на два, иногда на три пика. Проведено сравнение относительной интенсивности пиков с полученной из оптических экситонных спектров объемной долей прослоек гексагональной фазы в образцах.

Перспективность применения сульфида цинка в фото- и оптоэлектронике, квантовой радиопериферии, акустоэлектронике тесно связана с его уникальными кристаллографическими свойствами из-за его способности к полиморфным преобразованиям и вызывает интерес к дополнительным структурным исследованиям. В настоящей работе изучены профили дифракционных линий от плоскостей [110] сколов монокристаллов сильно разбавленных растворов ZnS : Ag, Cu, Mg.

Рентгеноструктурные исследования проводились на японском дифрактометре Rigaku D/max RC на CuK α -излучении. Глубина анализируемого слоя ZnS составляла $\sim 25 \mu\text{m}$. Изучены семь образцов ZnS, легированных серебром, один образец, легированный медью ZnS(Cu), два образца с магнием ZnS(Mg) (все образцы выращены из расплава) и эталонный, нелегированный образец, полученный методом гидротермального синтеза. Для всех образцов регистрировались положения и профиль двух порядков дифракционных максимумов от плоскостей скола [110], что соответствует рефлексам [220] и [440] кубической фазы (ZB — сфалерит) и рефлексам [110] и [220] гексагональной фазы (W — вюрцит). Эти две кристаллические решетки по модели плотнейшей упаковки атомов [1] отличаются только способом упаковки слоев вдоль пространственной диагонали кубической элементарной ячейки, и в идеале для них справедливо соотношение

$$c_{\text{hex}} = \sqrt{8/3}a_{\text{hex}} = \sqrt{4/3}a_{\text{cub}}, \quad (1)$$

где c и a — параметры элементарной ячейки для двух кристаллографических модификаций.

Эти соотношения хорошо выполняются для вюрцита ZnS.

$$c/a = 1/633 = \sqrt{8/3}.$$

При малой концентрации легирующих примесей, образующих растворы замещения, отношение c/a не должно заметно зависеть от концентрации, и формула (1) может использоваться для оценки параметра c в нашем эксперименте, где c не определяется непосредственно.

Примеры сравнения профилей линий приведены на рис. 1, 2, где профили линий нормированы по

максимальной интенсивности. За интенсивность составляющих профиль пиков принималась ордината максимальной разности двух профилей. В таблице относительных интенсивностей за единицу принимался пик с максимальной интенсивностью для данного профиля.

Относительные интенсивности пиков, их положение и объемная доля α прослоек гексагональной фазы, полученная из оптических экситонных спектров [2], приведены в таблице, где

$$\alpha = n_W / (n_W + n_{ZB}). \quad (3)$$

Здесь n_W и n_{ZB} — число гексагонально и кубически упакованных слоев. Прослойки гексагональной фазы в кубическом кристалле могут образовываться перпендикулярно каждой из четырех осей третьего порядка, но оптическая анизотропия возникает только в случае, если какие-то из этих осей получают преимущество по образованию гексагональных прослоек.

Для обнаружения и оценки возможной анизотропии в расположении прослоек гексагональной фазы съемки производились для двух ориентаций лежащего в отражающей плоскости одного из направлений $\langle 111 \rangle$ кубической фазы: вертикально (\uparrow) или горизонтально (\rightarrow), т. е. в плоскости дифракции.

Анализ полученных результатов позволяет отметить следующие особенности.

1) Профили всех линий независимо от атомного номера легирующего элемента могут быть разложены на три фиксированных пика A , B , C , относительная интенсивность которых зависит от концентрации легирующей примеси и ориентации оси $\langle 111 \rangle$ при съемке.

2) По совокупности известных экспериментальных фактов можно отнести соответствующий наименьшему параметру $a_{\text{cub}} = 0.54094 \text{ nm}$ пик C к кубической фазе (сфалериту), соответствующий наибольшему приведенному параметру $a_{\text{cub}} = 0.54190 \text{ nm}$ пик A — к широким прослойкам гексагональной фазы (вюрциту), а промежуточный пик B ($a = 0.54146 \text{ nm}$) — к областям, состоящим из тонких прослоек гексагональной и кубической фаз, и политипам, которые представляют собой упорядоченную структуру тонких прослоек кубической и гексагональной фаз.

Относительные интенсивности пиков A , B , C , составляющих профили дифракционных линий от плоскостей скола кристаллов ZnS:Co, Ag, Mg, и относительная доля объема гексагональной фазы по данным оптических экситонных спектров

№ п/п	Образец	α	Направление оси анизотропии	Относительная интенсивность пиков			$\frac{J(A + 0.5B)}{J(A + B + C)}$
				A	B	C	
1	ZnS: Ag № 5	0.006	↑	0.014	0.012	1	0.019
			→	0.014	0.012	1	0.019
2	ZnS: Ag № 7	0.008	↑	0.005	0.064	1	0.035
			→	0.012	–	1	0.012
3	ZnS: Ag № 6	0.018	↑	0.012	0.006	1	0.015
			→	0.009	0.004	1	0.011
4	ZnS: Ag № 3	0.024	↑	0.020	0.15	1	0.082
			→	0.020	0.034	1	0.035
5	ZnS: Ag № 9	0.041	↑	0.008	0.017	1	0.016
			→	0.008	0.008	1	0.012
6	ZnS: Ag № 10	0.056	↑	0.01	0.06	1	0.037
			→	0.01	0.03	1	0.024
7	ZnS: Ag № 8	0.097	↑	0.01	0.12	1	0.062
			→	0.01	0.03	1	0.024
8	ZnS (эталон)		↑	–	0.09	1	0.041
			→	–	0.02	1	0.010
9	ZnS: Cu		↑	0.018	0.047	1	0.038
			→	0.020	0.050	1	0.042
10	Zn _{1-x} Mg _x S ($x = 0.008$)	0.16	↑	–	1	0.1	0.45
			→	–	1	0.67	0.30
11	Zn _{1-x} Mg _x S ($x = 0.053$)	0.50	↑	0.10	1	–	0.55
			→	0.52	1	–	0.67
12	Приведенные пара- метры a_{cub} , nm ($\Delta a_{\text{cub}} = \pm 3 \cdot 10^{-5}$ nm)			0.54190	0.54146	0.54094	

Другими словами, пик B соответствует областям с дефектами упаковки, которые и по другим физическим параметрам (оптическим, пьезоэлектрическим и др.) имеют промежуточные между сфалеритом и вюрцитом свойства [2,3]. Это предположение о принадлежности пиков согласуется с результатами исследований пьезоспектроскопического эффекта кристаллов ZnS с дефектами упаковки [3], в которых показано, что прослойки гексагональной фазы по сдвигу экситонных линий соответствуют растянутой вдоль направления $\langle 111 \rangle$ кубической фазе.

3) Существование пика B практически посередине между пиками A и C заставляет считать области с дефектами упаковки, дающие пик B , самостоятельной кристаллической фазой, в которой объемы прослоек кубической и гексагональной фаз примерно одинаковы. Изменение энергии решетки приводит к перекристаллизации этих областей в чисто кубические или чисто гексагональные.

4) Физические свойства легированных кристаллов ZnS, вероятно, определяются не просто объемом гексагональной фазы, которая здесь встречается в двух модификациях (в виде тонких и толстых прослоек), а количественным соотношением этих трех фаз (куби-

ческой, гексагональной и кристаллитов с дефектами упаковки) и их взаимной ориентацией.

5) Объемную долю гексагональной фазы по профилям дифракционных линий можно оценить из площади пиков A , B , C в предположении, что в кристаллитах с дефектами упаковки объемы кубических и гексагональных прослоек одинаковы, по формуле

$$\alpha = J(A + 0.5B)/J(A + B + C) \quad (4)$$

(J — интенсивность пиков, пропорциональная их высоте); эта величина приводится в таблице. Видно, что этот параметр, определенный по рентгеновским данным, иногда близок, а иногда много больше полученного по оптическим данным.

6) Возможно несколько причин такого расхождения: различия глубины зондирования, анизотропия в распределении гексагональных прослоек поперек всех четырех осей третьего порядка сфалерита (пространственные диагонали куба), ориентация возникающей оси анизотропии относительно направления или плоскости наблюдения в том или ином методе.

7) Для ряда образцов обнаружена сильная зависимость интенсивности пиков A и, особенно, B от ориентации возникающей гексагональной оси или

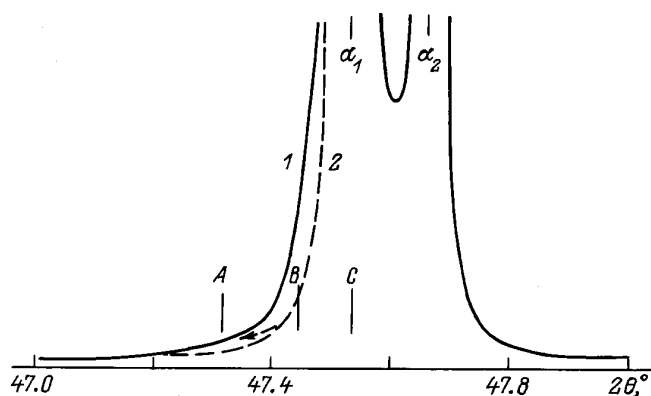


Рис. 1. Профили рефлекса (220) на $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучении образца ZnS:Ag № 7 для ориентации (1) и (2). A, B, C — пики $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения. 1 — \uparrow , 2 — \rightarrow

оси анизотропии относительно плоскости дифракции. Это явление можно объяснить формой и ориентацией узлов обратной решетки [4]. Для тонких кристаллических прослоек гексагональной и кубической фаз узлы имеют форму "палочек", перпендикулярных прослойке и, следовательно, параллельных гексагональной оси, совпадающей с осью третьего порядка кубического кристалла. Чем тоньше прослойки, тем длиннее "палочки". Угловая ширина дифракционного пика B пропорциональна толщине "палочки" в направлении нормали к поверхности образца, т. е. обратно пропорциональна размеру кристаллического блока в этом направлении, если прослойка проходит через весь блок. Интенсивность пика B зависит от ориентации "палочки" узла обратной решетки. Максимальная интенсивность должна наблюдаться в случае, когда "палочки" вертикальны (перпендикулярны плоскости дифракции) и, следовательно, направлены по касательной к сфере Эвальда в обратном пространстве. Именно это положение оси анизотропии обозначено в таблице вертикальной стрелкой (\uparrow). Реальный узел обратной решетки состоит из наложенных узлов отдельных кристаллитов, имеющих разброс по углам $\sim 0.09\text{--}0.5^\circ$.

За счет этого разброса и вертикальной расходимости рентгеновского пучка и соответствующего поворота сферы Эвальда максимальная площадь сечения этой сферы с узлом обратной решетки, а также пропорциональная ей интенсивность соответствуют указанному вертикальному положению (\uparrow) оси анизотропии тонких прослоек.

Интенсивность от толстых (десятки нм и более) прослоек гексагональной и кубической фаз, создающих пики A и C, не должна меняться при повороте образца вокруг нормали к анализируемой поверхности. Изменение интенсивности пиков A и C в строчках 10 и 11 таблицы и на рис. 2 кажущееся, так как в действительности меняется интенсивность пика B, а

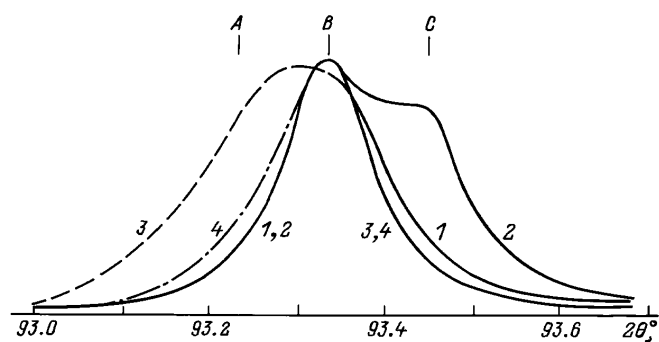


Рис. 2. Профили рефлекса (440) на CuK_{β} -излучении образцов $\text{Zn}_{x-1}\text{Mg}_x\text{S}$ для $x = 0.008$ (1, 2) и 0.053 (3, 4). 1, 4 — \uparrow , 2, 3 — \rightarrow .

именно по нему ведется в этих случаях нормирование профилей.

8) В тех образцах, в которых не наблюдается заметного изменения интенсивности всех пиков от поворота образца в плоскости скола (строчки 1, 9 и, возможно, 5, 6 таблицы), ось анизотропии лежит не в анализируемой плоскости скола, а в перпендикулярной плоскости, также содержащей две оси третьего порядка в кубической фазе.

9) Таким образом, метод анализа профилей рентгеновских дифракционных линий позволяет выделить в легированных кристаллах ZnS три кристаллические фазы (кубическую, гексагональную и кристаллиты с дефектами упаковки, состоящие из тонких прослоек кубической и гексагональных фаз), определить их количество и ориентацию оси анизотропии кристаллитов.

Авторы благодарят С.А. Пермогорова за участие в обсуждении результатов и ценные замечания.

Список литературы

- [1] Т. Пенкаля. Очерки кристаллохимии. Химия, Л. (1974).
- [2] A.G. Areshkin, L.S. Suslina, D.L. Fedorov. Phys. Stat. Sol. (b) **154**, 609 (1989).
- [3] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус, Л.Г. Суслина, Д.Л. Федоров, Е.В. Шадрин. ФТТ **13**, 12, 3561 (1971).
- [4] Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Недра, Л. (1975). С. 339.