

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА ЦИНКА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Г. Е. Архангельский, М. В. Фок, Н. А. Якунина

УДК 541.62.2

Обнаружено три вида дефектов упаковки в кубических кристаллах  $ZnS:Eu$  и прослежено их преобразование в кубическую фазу в процессе пластической деформации.

Одной из причин политипизма соединений  $A^{II}B^{IV}$ , и особенно кристаллов  $ZnS$ , является образование послынных дефектов упаковки. В кубической решетке сульфида цинка такие дефекты создают гексагональные прослойки одно-, двух- и трехслойной толщины. При этом только дефекты упаковки, состоящие из нечетного числа гексагонально упакованных слоев, приводят к двойникованию решетки кубического кристалла.

При пластической деформации кристаллов  $A^{II}B^{IV}$ , благодаря сдвигу слоев относительно друг друга, гексагональная фаза преобразуется в кубическую /1-4/. Мы исследовали происходящие при этом преобразования различных видов дефектов упаковок. Для этого были выбраны монокристаллы  $ZnS$ , активированные европием в процессе выращивания по методике, близкой к описанной в /5/. В решетке  $ZnS$  обнаружено четыре типа парамагнитных центров, образованных  $Eu^{2+}$ : три из них  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  находятся в поле аксиальной симметрии и один  $A_K$  - кубической /6/. Существование эквивалентных кубических центров  $A_K^+$  и  $A_K^-$  двух различных ориентаций говорит о двойниковании кристалла /7/, а наличие трех центров аксиальной симметрии указывает на существование трех видов аксиальных полей. По изменению интенсивности соответствующих линий ЭПР можно судить о структурных превращениях в кристалле в процессе деформации.

Измерения спектров ЭПР показали, что в гексагональном окружении находится 60% ионов  $Eu^{2+}$ , т.е. больше, чем ожидалось на

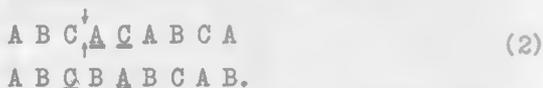
основании рентгеноструктурного анализа и оценки величины двулучепреломления, проведенной в работе /8/, согласно которой решетка кристаллов  $ZnS:Eu$  содержит всего 20% гексагональной фазы. Различие свидетельствует о том, что растворимость  $Eu^{2+}$  в гексагональной фазе выше, чем в кубической. Это позволяет обнаружить даже незначительные включения гексагональной фазы в кубические кристаллы и проследить за их разрушением при деформации.

Схематически процесс деформации в области одинарного гексагонального слоя можно представить следующим образом:

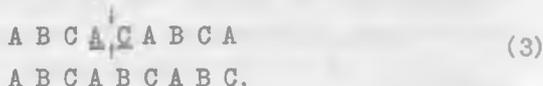


Видно, что в области одинарного гексагонального слоя происходит послойная переориентация одной кубической последовательности (ABC) в другую (ACB). При этом сам гексагональный слой (он подчеркнут) перемещается в направлении [111].

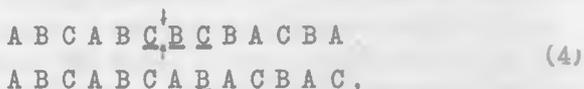
Две возможности пластической деформации в области двойного гексагонального слоя: скольжение между слоями кубической и гексагональной упаковки или между двух слоев гексагональной упаковки, приводят к различным результатам. В первом случае двойной гексагональный слой распадается на два одиночных по схеме:



Во втором случае единичный акт скольжения преобразует упаковку из двух гексагональных слоев в кубическую последовательность:



Деформация тройного слоя также может идти двумя путями. Единичный акт скольжения между двумя гексагональными слоями преобразует их упаковку в кубическую:

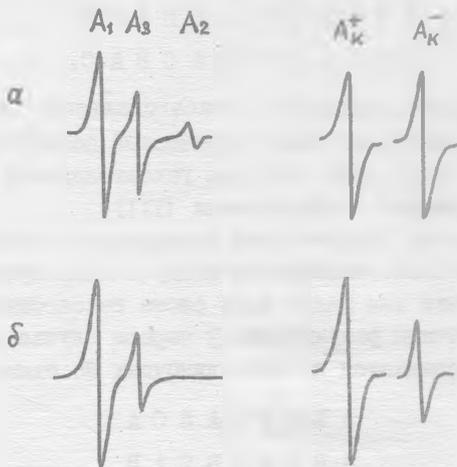


и из тройного получается одинарный гексагональный слой, а скольжение между слоями различной упаковки

$\overset{1}{\text{A}} \text{ B C A } \underline{\text{B}} \underline{\text{C}} \text{ B C B A C B A}$   
 $\text{A B C A B } \underline{\text{A}} \underline{\text{C}} \underline{\text{A}} \text{ C B A C B,}$

разбивает тройной слой на одинарный и двойной.

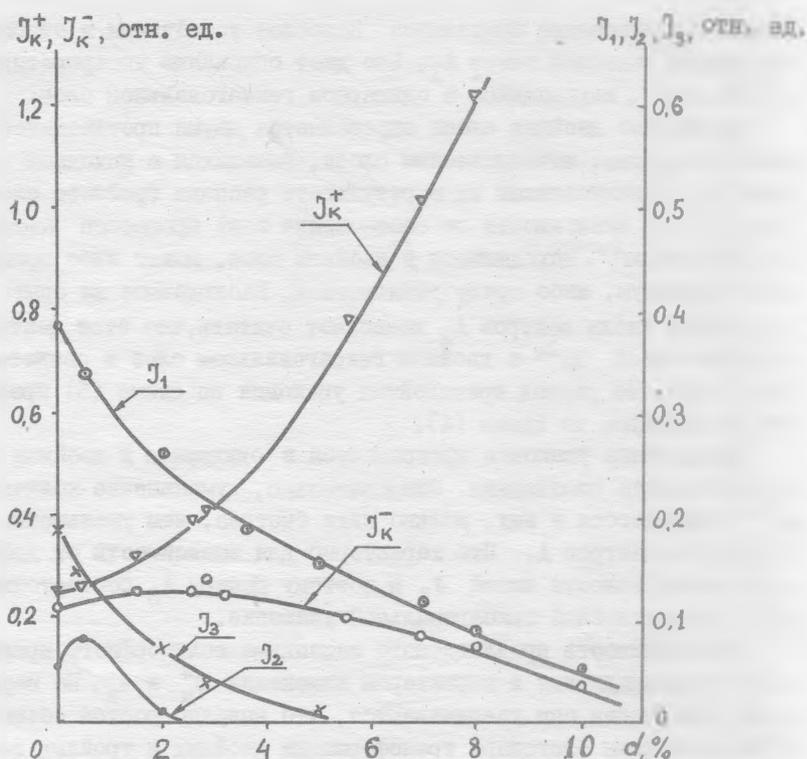
В исходных образцах интенсивности линий  $J_1, J_2, J_3$  спектра ЭПР тригональных центров  $A_1, A_2, A_3$ , соответственно, имеют следующее соотношение:  $J_1:J_2:J_3 = 10:1:5$ , а интенсивности линий  $J_K^+$  и  $J_K^-$  кубических центров  $A_K^+$  и  $A_K^-$  равны (рис. 1). Как и в работе /3/, деформация осуществлялась путем одноосного сжатия



Р и с. 1. Линии ЭПР аксиальных ( $A_1, A_2, A_3$ ) и кубических ( $A_K^+, A_K^-$ ) центров  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{ZnS:Eu}$ : а) до деформации, б) после деформации кристалла. Представлена одна компонента линии перехода

$M = -5/2 \rightarrow -3/2$  в каждом центре

под углом  $45^\circ$  к направлению [111] и сопровождалась изменением указанных соотношений, что свидетельствует о полиморфных превращениях различных кристаллических фаз в образце. На рис. 2 показана зависимость интенсивности линий ЭПР аксиальных и кубических центров от величины пластической деформации. Различие в поведении парамагнитных центров позволяет решить вопрос о структуре гексагональных включений.



Р и с. 2. Изменение интенсивностей линий ЭПР аксиальных ( $J_1, J_2, J_3$ ) и кубических ( $J_k^+, J_k^-$ ) центров  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{ZnS}:\text{Eu}$  в процессе пластической деформации кристалла

Действительно, для исчезновения одинарного слоя необходимо большое число актов скольжения, в результате которых он либо выйдет на поверхность кристалла, либо дойдет до соседнего дефекта упаковки. Интенсивность линий ЭПР центров, находящихся в этом слое, будет поддерживаться также из-за того, что при своем движении одинарные слои могут снова входить в области, которые уже были переведены из гексагональной в кубическую и, следовательно, содержат повышенную концентрацию ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . По этим причинам некоторое количество одинарных слоев, а, следовательно, и центров, находящихся в них, должно сохраняться до тех пор, пока сохра-

няется двойникование кристаллов. Наиболее устойчивым в отношении деформации оказался центр  $A_1$ . Это дает основание интерпретировать его как  $Bu^{2+}$ , находящийся в одинарном гексагональном слое.

Количество двойных слоев определяется двумя противодействующими процессами: исчезновением слоев, имевшихся в исходном кристалле, и возникновением их в результате распада тройного слоя по схеме (5). В зависимости от соотношения этих процессов концентрация центров  $Bu^{2+}$ , находящихся в двойном слое, может либо проходить через максимум, либо сразу уменьшаться. Наблюдаемое на опыте увеличение числа центров  $A_2$  позволяет считать, что этот центр представляет собой  $Bu^{2+}$  в двойном гексагональном слое и свидетельствует о том, что распад трехслойных упаковок по схеме (5) преобладает над распадом по схеме (4).

Трехслойные упаковки превращаются в одинарные и двойные при первом же акте скольжения. Следовательно, уменьшение количества  $Bu^{2+}$ , находящегося в них, должно идти быстрее, чем уменьшение количества центров  $A_1$ . Это характерно для зависимости от деформации интенсивности линий  $J_3$  и поэтому центру  $A_3$  соответствует  $Bu^{2+}$  в трехслойной гексагональной упаковке.

Справедливость предлагаемого механизма полиморфного превращения подтверждается и характером изменения  $J_R^+$  и  $J_R^-$ . На первом этапе деформации они увеличиваются, что вызвано ростом объема кубической фазы благодаря трансформации двойных и тройных гексагональных слоев. По мере снижения количества двойных и тройных слоев этот рост замедляется. Дальнейшая деформация сопровождается, главным образом, перемещением одинарных гексагональных слоев. При этом одна из кубических последовательностей преобразуется в другую, что четко проявляется в снижении  $J_R^-$  и увеличении  $J_R^+$ .

Поступила в редакцию

11 ноября 1979 г.

## Л и т е р а т у р а

1. G. S. Van Wieringer, *Physica*, **19**, 397 (1959).
2. Г. Е. Архангельский, Н. А. Горбачева, М. В. Фок, *ЖПС*, **19**, вып. 3, 460 (1973).
3. Б. А. Абдикамалов, С. И. Бредихин, М. П. Кулаков, В. Ш. Шехтман, С. З. Шмурак, *ФТТ*, **18**, 2468 (1976).
4. А. Я. Якунин, И. В. Штамбур, А. С. Кушнир, С. А. Омельченко, С. П. Хоришко. Проблемы физики соединений  $A^{IV}B^{IV}$ , Материалы III Всесоюзного совещания, т. 2, Вильнюс, 1972 г., с. 273.
5. Г. Е. Архангельский, Н. А. Горбачева, Т. С. Решетина, М. В. Фок, *ЖПС*, **19**, 675 (1973).
6. Г. Е. Архангельский, А. В. Коваленко, Д. Л. Лыфарь, И. В. Штамбур, Н. А. Якунина. Тезисы VI Всесоюзного симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, Краснодар, 1979 г., стр. 39.
7. А. Я. Якунин, И. В. Штамбур, А. С. Кушнир, С. А. Омельченко, изв. ВУЗов, "Физика", изд. Томского ГУ, № 10, 44 (1973).
8. Г. Е. Архангельский, Е. Е. Букке, Т. И. Вознесенская, Н. А. Горбачева, Н. Н. Григорьев, М. В. Фок. Труды IV Всесоюзного симпозиума по изоморфизму, ч. II, Элиста, 1977г., с. 311.