

О СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ ZnS, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Е. И. Панасюк, А. И. Рыскин, Г. И. Хилько

Кристаллы ZnS являются характерным представителем весьма интересного класса кристаллов, которым свойственны полиморфизм и политипия, т.е. разнообразие структурных форм¹. До сравнительно недавнего времени общепринятой была та точка зрения, что сфалерит является низкотемпературной, а вюрцит - высокотемпературной модификацией ZnS, и точка фазового перехода между ними лежит при $T = 1024^{\circ}\text{C}$. Самельсон и Брофи², а также Гартман³ показали, что при $T > 1240^{\circ}\text{C}$ (и вплоть до $T = 1350^{\circ}\text{C}$, т.е. до максимальной температуры, используемой при росте кристаллов ZnS из газовой фазы) вновь растут кубические кристаллы со значительной структурной разупорядоченностью, т.е. с большей концентрацией дефектов упаковки. Результаты работ^{4,5} позволили распространить этот интервал до температур, близких к температуре плавления ZnS (1870°C). Таким образом, можно констатировать существование двух температурных интервалов, в которых растут преимущественно кубические кристаллы ZnS: при $T < 1020^{\circ}\text{C}$ и при $T > 1240^{\circ}\text{C}$. В связи с этим возникает следующий вопрос: насколько различаются между собой кристаллы, выращенные в пределах одного температурного интервала (например, от 1240°C до 1870°C). Для того, чтобы получить ответ на этот вопрос, мы исследовали кристаллы ZnS, выращенные из газовой фазы ($800^{\circ}\text{C} < T < 1350^{\circ}\text{C}$) и

сравнили их структуры со структурой кристаллов, полученных методом гидротермального синтеза ($T = 350^{\circ}\text{C}$) и из расплава под давлением ($T \approx 1850^{\circ}\text{C}$).

Кристаллы выращивались перекристаллизацией сульфида цинка в струе различных газов в двух температурных областях, при $1300 - 1340^{\circ}\text{C}$ и $800 - 850^{\circ}\text{C}$. Температура сублимации во всех случаях составляла 1340°C . Рост "чистых" кристаллов ZnS осуществлялся в атмосфере сероводорода. При получении кристаллов, легированных хлором, использовалась смесь сероводорода и хлористого водорода. Содержание хлористого водорода в газовой смеси изменялось от 30% до 75%. Скорость протекания газов через реакционную зону $1 - 3 \text{ см}^3/\text{мин}$. Подробно метод выращивания кристаллов описан в⁶.

В "чистых" ZnS - кристаллах хлор не обнаруживается (нефелометрический метод анализа, чувствительность $1 \cdot 10^{-3}\%$).

В кристаллах, полученных в газовой среде, содержащей 30% HCl , (температурная область $1325^{\circ}\text{C} - 1340^{\circ}\text{C}$), химическим анализом обнаружено $3,5 \cdot 10^{-3}\%$ хлора. Увеличение содержания хлористого водорода в газовой среде до 75% приводит к увеличению содержания хлора в кристаллах (от 3,5 до $5,5 \cdot 10^{-3}\%$). Кристаллы с хлором, выращенные при меньших температурах ($800 - 850^{\circ}\text{C}$), содержат несколько большее количество хлора ($1 \cdot 10^{-2}\%$ при содержании 75% хлористого водорода в газовой среде).

Кристаллы, выращенные в интервале $1240^{\circ}\text{C} < T < 1350^{\circ}\text{C}$, имели призматическую форму и были ограничены плоскостями типа $\{11\bar{2}0\}$ и $\{10\bar{1}0\}$. Не все грани были одинаково хорошо выражены. Грани имели рифленость, перпендикулярную оси призмы. Под поляризационным микроскопом кристаллы вели себя как одноосные. Рентгенографический анализ показал, что структура этих кристаллов подобна структуре кристаллов, выращенных из расплава, т.е. они представляют собой микродвойник сфалерита с параллельным расположением

ем двойниковых границ (дефектов упаковки). Для кристаллов подобного типа двупреломление Δn пропорционально концентрации дефектов упаковки^{5,7}.

Двупреломление определялось на тонких пластинках, выколотых из кристаллов, с помощью компенсатора Бера. Для большого числа исследованных кристаллов было найдено значение $\Delta n = 0,0020 \pm 0,0003$. Если исходить из двупреломления вюрцита $\Delta n_0 = 0,022$, то вероятность слою плотнейшей упаковки быть дефектным $\alpha = \Delta n / \Delta n_0 = 0,091 \pm 0,014$ (концентрация дефектов упаковки в процентах равна 100α). Для кристаллов ZnS , выращенных из расплава под давлением, $\alpha = 0,09 - 0,10$.

Сходство кристаллов, полученных на обоих концах температурного диапазона $1240 - 1870^\circ C$, иллюстрируется также влиянием примесей на структуру кристаллов. Ранее отмечалось, что катионные примеси увеличивают концентрацию дефектов упаковки в кристаллах, выращенных из расплава⁵. Мы обнаружили, что увеличение содержания хлористого водорода в газовой смеси также увеличивает концентрацию дефектов упаковки в кристаллах, выращенных из газовой фазы (таблица 1). Вместе с тем отчетливо проявляется роль хлора как минерализатора: кристаллы с хлором крупнее и их огранка лучше выражена.

Обратимся теперь к другому температурному интервалу, в котором растет кубическая модификация ZnS ($T < 1000^\circ C$). Сравнение кристаллов, полученных методом гидротермального синтеза ($T = 350^\circ C$) и из газовой фазы ($T = 800 - 900^\circ C$) показывает, что и в этом случае структура кристаллов практически не зависит от температуры выращивания. Как те, так и другие кристаллы огранены кубическими плоскостями. Под поляризационным микроскопом в кристаллах просматриваются обширные области, свободные от двойникования. Наряду с ними имеются области микродвойников с заметной концентрацией дефектов упаковки. Однако в этом температурном интервале двойникова-

ние происходит вдоль всех четырех осей третьего порядка и не нарушает макроскопической изотропии огранки кристаллов. Примеси сравнительно слабо воздействуют на структуру кристаллов, выращенных в этом температурном интервале, несмотря на то, что по крайней мере некоторые из них (хлор) входят в кристаллы этого типа в больших количествах, нежели в кристаллы, выращенные при $T > 1240^{\circ}\text{C}$ (см. также⁸).

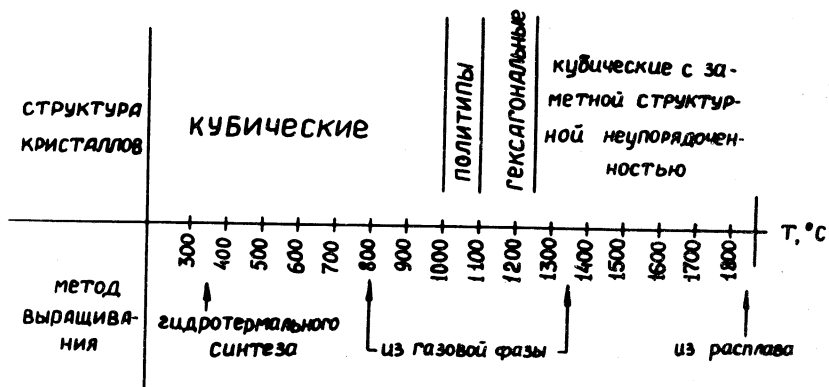
Таблица 1

Концентрация дефектов упаковки в кристаллах ZnS , выращенных из газовой фазы, в зависимости от содержания HCl в газовой смеси.

№ партии	температура роста, $^{\circ}\text{C}$	HCl %	Δn	α
1	1340	-	$0,0020 \pm 0,0003$	$0,091 \pm 0,014$
2	1325 - 1340	30	$0,0031 \pm 0,0006$	$0,141 \pm 0,027$
3	1250 - 1325	30	$0,0038 \pm 0,0005$	$0,173 \pm 0,023$
4	1305	70	$0,0052 \pm 0,0013$	$0,236 \pm 0,059$
5	1300	75	$0,0070 \pm 0,0008$	$0,318 \pm 0,036$
6	1300	75	$0,0065 \pm 0,0011$	$0,295 \pm 0,050$
7	1290	75	$0,0059 \pm 0,0012$	$0,268 \pm 0,055$

Настоящая работа вместе с анализом литературных данных⁹ позволяет прийти к определенным заключениям о структуре кристаллов ZnS , выращиваемых различными методами (рис. 1). Характерной чертой этой весьма сложной картины является существование двух температурных интервалов, в которых растут преимущественно кубические кристаллы. Образование дефектов упаковки, т.е. возникновение одномерного (вдоль оси третьего порядка) структурного беспорядка свойственно кристаллам, выращенным в обоих интервалах. Различие между ними состоит в следующем. В кристаллах низкотемпературной модификации одномерный бес-

порядок возникает (в отдельных микрообластях) вдоль всех четырех осей третьего порядка структуры сфалерита и не влияет на изотропию внешней огранки и спайности кристаллов. Наряду с разупорядоченными областями существуют обширные области, практически свободные от дефектов упаковки; таким образом, средняя концентрация дефектов в кристалле (с типичными



Р и с. 1. Структура кристаллов ZnS в зависимости от температуры их роста.

размерами несколько мм^3) невелика (значительно меньше 1%). Примеси, внедряясь в кристалл, мало изменяют указанную картину. Для высокотемпературной модификации характерно анизотропное двойникование (вдоль одной оси третьего порядка) по всему кристаллу, независимо от его размеров. Это двойникование обуславливает анизотропию огранки и спайности кристаллов, имитирующих по этим признакам структуру вюртцита. Концентрация дефектов упаковки в таких кристаллах равна примерно 10% и может быть увеличена примесями в несколько раз. В пределах одного интервала (низко- или высокотемпературного) структура кристаллов практически не зависит от температуры роста.

Мы признательны Г. В. Ананьевой за проведение рентгенографического анализа кристаллов.

Поступила в редакцию 8 июля 1970 г.

После переработки 13 июля 1970 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. Верма, П. Кришна. Полиморфизм и политипия в кристаллах. "Мир", Москва, 1969 г.
2. H. Samelson, V. A. Brophy. J. Electrochem. Soc., 108, 150 (1961).
3. H. Hartman. Phys. Stat. Sol., 2, 585 (1962).
4. A. Ebina and T. Takahasi. J. Appl. Phys., 38, 3079 (1967).
5. Г. В. Ананьева, К. К. Дубенский, А. И. Рыскин, Г. И. Хилько. Физика твердого тела, 10, 1800 (1968).
6. З. П. Илюхина, Е. И. Панасюк, В. Ф. Туницкая, Т. Ф. Филина. Труды ФИАН, 60, (1970).
7. O. Brafman, I. Steinberger. Phys. Rev., 143, 501 (1966).
8. А. И. Рыскин, Г. И. Хилько. Спектроскопия кристаллов. "Наука", Москва, 1970 г. стр. 330.
9. H. Hartman. Kristal und Technik, 1, 27 (1966).