

MIECZYŚLAW DEMIANIUK
SŁAWOMIR KACZMAREK
EDWARD MICHAŁSKI
JÓZEF ŻMIJA

STRUKTURA POLITYPOWA 12H (66) W KRYSZTAŁACH ZnS DOMIESZKOWANYCH Cu + In

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki badania wspólnego wpływu domieszek Cu + In w zakresie 0,005% do 0,5% wagowych na strukturę kryształów ZnS. Określono ogólny charakter zmian struktury ze wzrostem ilości tych domieszek. Przy koncentracji In + Cu równej 0,005% wagowych stwierdzono występowanie struktury politypowej 12H. Zidentyfikowano ułożenie warstw w komórce elementarnej politypu 12H jako (66) — ABCABCACBACB.

*

* *

1. Wstęp

Wyniki badania osobnego wpływu domieszek In oraz Cu na strukturę kryształów ZnS podano w pracy [1]. Zgodnie z tą pracą w miarę wzrostu koncentracji In w zakresie 10^{-3} ‰- 10^{-2} ‰ wagowych rośnie heksagonalność struktury. Natomiast domieszki Cu nie wykazują w zakresie koncentracji 10^{-2} ‰— 10^{-1} ‰ wagowych zauważalnego wpływu na strukturę kryształów ZnS. Istnieją również inne doniesienia [2, 3, 4] na temat wpływu domieszek Cu w różnych zakresach stężeń na strukturę ZnS.

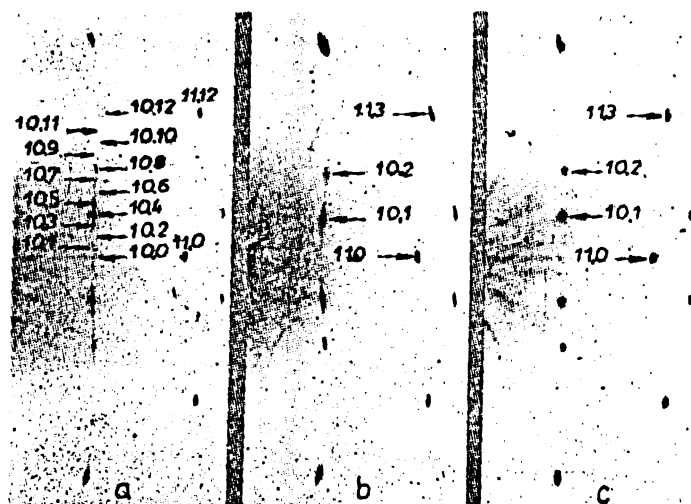
Na przykład w pracy [2] przy koncentracji Cu od $3,9 \times 10^{-3}$ do $1,5 \times 10^{-2}$ ‰ wagowych stwierdzono występowanie regularnej fazy Cu_2S i stabilizację struktury 3C kryształów ZnS. Wobec różniących się wyników nadal prowadzone są badania tego wpływu.

Potrzeba zbadania wspólnego wpływu domieszek In+Cu zaistniała na skutek trudności w interpretacji wyników badań luminescencji i termoluminescencji w takich kryształach [5] bez uwzględnienia zmian strukturalnych.

2. Wyniki badań

Badane kryształy ZnS otrzymywano z fazy stopionej pod ciśnieniem argonu [6].

Badania strukturalne prowadzono metodą obracanego kryształu przy użyciu kamer DKK-60. Próbki do badań wybierano odłupując kryształki o grubości około 0,3 mm i długości około 3 mm, zorientowane w przybliżeniu zgodnie z osią C.



Rys. 1. Rzędy 10./ i 11./ rentgenogramów obracanego kryształu badanych próbek

Na rysunku 1 przedstawiono wywskaźnikowane rzędy refleksów 10./ i 11./ rentgenogramów obracanego kryształu z próbek o następujących zawartościach In+Cu (w % wagowych): a) 0,005%; b) 0,05%; c) 0,5%.

Rentgenogram przedstawiony na rys. 1a wykazuje sieć heksagonalną (brak wygaszeń charakterystycznych dla sieci romboedrycznej) i okres identyczności 12. Jest to więc rentgenogram politypu 12H. Sposób ułożenia warstw w komórce elementarnej tego politypu określono drogą porównania względnych intensywności refleksów rzędu 10./, obserwowanych doświadczalnie z policzonymi od wszystkich możliwych ułożeń warstw w dwunastowarstwowej heksagonalnej komórce elementarnej.

Teoretyczne intensywności refleksów liczone według wziętych z pracy [7] i dostosowanych do metody obracanego kryształu następujących wzorów:

$$(1) \quad I_{10.l} = (f_{Zn}^2 + f_S^2 + 2 f_{Zn} f_S \cos 2 \pi l p) (A_{Zn}^2 + B_{Zn}^2) \frac{1 + \cos^2 2 \theta}{\sin 2 \theta}$$

gdzie:

$$A_{Zn} = \sum \cos 2 \pi (hx + ky + lz); \quad B_{Zn} = \sum \sin 2 \pi (hx + ky + lz);$$

$p = 3/4n$; m jest numerem warstwy modelu struktury;

$n = 12$ jest liczbą warstw w komórce elementarnej;

$l = 0, 1, \dots, n = 12$;

wartości x, y, z zależnie od położenia warstwy są podane w następującej tabelce:

	x	y	z
A	0,	0,	$m-1/n$
B	$2/3$	$1/3$	$m-1/n$
C	$1/3$	$2/3$	$m-1/n$

kąt Bragga Θ określa się z równania

$$\sin \Theta_{10.l} = \frac{\lambda}{2} \sqrt{a^{*2} + l^2 c^{*2}} = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\left(\frac{2\sqrt{3}}{3a}\right)^2 + l^2 \left(\frac{1}{nc}\right)^2}$$

a, c są parametrami komórki elementarnej;
 λ jest długością fali promieniowania X.

Dostosowanie wymienionych wzorów do metody obracanego kryształu wymaga uwzględnienia faktu, że wobec pełnego obrotu kryształu na rzędzie $10.l$ rentgenogramów są rejestrowane refleksy pochodzące od sześciu rzędów węzłów sieci odwrotnej $10.l; 01.l; \underline{11}.l; \underline{10}.l; \underline{01}.l; \underline{11}.l$. Spośród nich w ogólnym przypadku sieci heksagonalnej można wyróżnić dwie trójki rzędów $10.l; \underline{11}.l; \underline{01}.l$ oraz $01.l; \underline{10}.l; \underline{11}.l$, które są identyczne w trójkach, lecz różnią się od drugiej trójki intensywnościami. Ponadto zgodnie z prawem Friedela pierwsza trójka rzędów powinna na rentgenogramach dawać zwierciadlane odbicie drugiej trójki w płaszczyźnie $a^* b^*$ sieci odwrotnej, tzn. $I_{10.l} = I_{\underline{01}.l}, I_{\underline{11}.l} = I_{11.l}, I_{01.l} = I_{\underline{10}.l}$. Wobec tego intensywności refleksów rejestrowanych na rentgenogramach obracanego kryształu należy liczyć ze wzoru

$$(2) \quad I_{10.l} = I_{10.l} + I_{10.l}^-$$

gdzie składnikami sumy po prawej stronie są intensywności liczone ze wzoru (1). Jedynie dla politypów o symetrii heksagonalnej takie dostosowanie nie jest konieczne.

Wszystkie możliwe dwunastowarstwowe heksagonalne komórki elementarne wybrano korzystając z obowiązującego dla politypów heksagonalnych [7] warunku $n_+ - n_- = 3r$, gdzie n_+ i n_- są liczbami odpowiednich znaków symbolu Hegga, natomiast $r = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Wyniki obliczeń wykonanych na EMC przedstawione są w tabeli 1. Pierwsze 18 modeli struktur 12H otrzymano przy warunku $n_+ - n_- = 0$. Dla pozostałych $n_+ - n_- = 6$. Modele struktur z $n_+ - n_- = -6$, tzn. różniące się od ostatnich tylko przestawieniem znaków $+$ i $-$ w symbolu Hegga (pozostające względem nich w stosunku enancjomorficznym) dają na rentgenogramach obracanego kryształu identyczne obrazy dyfrakcyjne. Tak więc tabelka zawiera teoretyczne względne intensywności refleksów od wszystkich możliwych modeli dwunastowarstwowych, heksagonalnych komórek elementarnych.

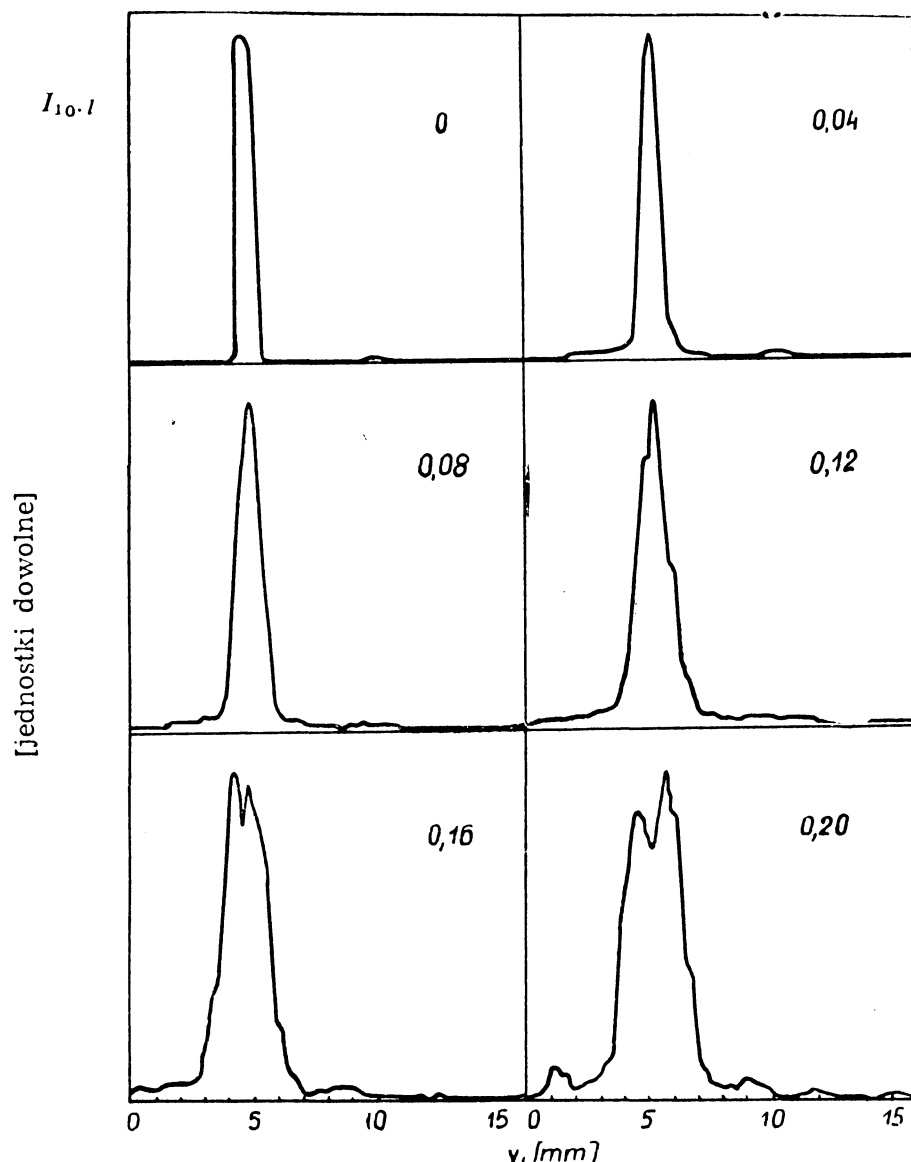
Tabela 1

Względne intensywności refleksów $I_{10.l}$ dla różnych politypów 12H krysztalów ZnS

Poniżej zestawiono wyniki pomiarów względnych intensywności refleksów rzędu 10./ badanego politypu:

10./	10.0	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	10.8	10.9	10.10	10.11	10.12
110./	0	20	0	60	100	50	0	25	30	20	0	5	0

Na podstawie porównania obserwowanych intensywności refleksów z tabelą można łatwo stwierdzić, że obserwowaną strukturą politypową jest (66) ABCABCACBACB z grupą przestrzenną $P6_2mc$. Parametr heksagonalności α takiej struktury wynosi $\alpha = 2/12 = 0,167$ (16,7%). Wobec braku wyraźnego rozmycia refleksów rzędu 10./ badanego politypu, a także dobrej zgodności ich intensywności z teoretycznymi można przyjąć, że błąd określenia heksagonalności tej struktury mieści się w granicach dokładności metody, tzn. wynosi $\pm 5\%$.



Rys. 2. Wybrane teoretyczne krzywe rozkładu intensywności wzdłuż rzędów 10.l dla modeli struktur 3C z błędami ułożenia o zmieniającej się heksagonalności od $\alpha = 0$ do $\alpha = 0,20$

Zdjęcia na rysunkach 1b i 1c przedstawiają rzędy 10.l rentgenogramów struktur 3C z błędami ułożenia. Parametry heksagonalności tych struktur określono metodą modelowej analizy, opisaną szczegółowo w pracy [8]. Struktury nieuporządkowane modelowano długookresowymi (ok. 200 warstw) strukturami uporządkowanymi o podobnym rozkładzie warstw. Wobec długich okresów identyczności węzły rzędów 10.l sieci odwrotnych takich modeli struktur rozłożone są bardzo gęsto. Refleksy na rentgenogramach wypadają więc w odległościach mniejszych od ich rozmycia aparaturowego. Powodowałoby to sumowanie się zaczerwień błony od wielu refleksów, w obszarach w których nakładałyby się one na siebie. W efekcie otrzymano by na rentgenogramach krzywe rozkładu intensywności wzdłuż rzędów 10.l.

Dla teoretycznego wyznaczenia przebiegu takich krzywych należy w każdym punkcie sumować natężenia refleksów z obszaru rozmycia aparaturowego. Wielkość tego rozmycia określa się na podstawie szerokości refleksów 11.*l*, które nie ulegają rozmyciu na skutek błędów ułożenia [7].

Identyfikację parametrów struktury badanej z parametrami określonego modelu przeprowadza się na podstawie porównania krzywej eksperymentalnej z szeregiem krzywych teoretycznych, najbardziej do niej podobnych [8].

Obliczenia prowadzono wg wzorów [9]:

$$(3) \quad \sum_{-\frac{k(\Delta y)}{2}}^{+\frac{k(\Delta y)}{2}} \frac{I_{10.l+k(\Delta y)} \cdot (1 - k^2(\Delta y) \cdot 10^{-3})}{[I_{10.l+k(\Delta y)} \cdot (1 - k^2(\Delta y) \cdot 10^{-3})]_{max}} = f(y_l)$$

gdzie y_l — jest współrzędną liniową refleksów 10.*l*, mierzoną od zerowej warstwy w mm. Zgodnie z pracą [10] y_l związana jest z kątem Bragga następującym wzorem

$$y_l = 28,65 \cdot \text{tg arc cos} \frac{\cos 2 \Theta_l}{\cos 2 \Theta_{l=0}}$$

$I_{10.l}$ — są teoretycznymi intensywnościami dyskretnych refleksów od modeli około 200 warstwowych, liczonymi wg wzoru (2);

$k(\Delta y)$ — jest liczbą refleksów liczoną wzdłuż rzędu 10.*l*, zawartą w obszarze rozmycia aparaturowego Δy (za Δy przyjęto średnią wartość zmierzonego rozmycia refleksów 11.0 i 11.12; w naszym przypadku $\Delta y = 0,8$ mm).

Na rys. 2 zestawiono szereg teoretycznych krzywych rozkładu intensywności wzdłuż rzędów 10.*l*, wybranych dla modeli o zmieniających się parametrach heksagonalności w zakresie od $\alpha = 0$ do $\alpha = 0,20$.

Porównano obserwowane rozmycie refleksów rzędów 10.*l* rentgenogramów (w stosunku do refleksów rzędu 11.*l*) z rozmyciem refleksów 10.*l* na kolejnych krzywych teoretycznych. Na tej podstawie oceniono parametr heksagonalności badanych struktur. Otrzymano w przypadku rysunku 1b; $\alpha = 0,10 \pm 0,05$, w przypadku rys. 1c; $\alpha = 0,05 \pm 0,05$.

3. Dyskusja

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wspólny wpływ domieszek Cu+In w ilości 0,005% jest powodem bardzo rzadko spotykanych uporządkowań w ułożeniu warstw tworzących struktur 12H (66). Takie ułożenie warstw jest zgodne z ogólnie obserwowaną [1, 11, 9, 12] tendencją do najbardziej równomiernego rozkładu warstw heksagonalnych w strukturach politypowych i nieuporządkowanych kryształów ZnS. Ponadto w ogólności ze wzrostem wspólnej zawartości domieszek Cu+In w kryształach ZnS w zakresie 0,005% do 0,5% wagowych zmniejsza się ilość warstw heksagonalnych w strukturze (efekt stabilizacji struktury 3C).

W świetle wyników literaturowych [1, 11], a także wcześniejszych wyników [9, 12, 13] autorów niniejszej pracy jest to nietypowy, odwrotny niż zazwyczaj spotykany wpływ domieszek na strukturę kryształów ZnS i ZnSe.

Wpływ taki trudno jest wytłumaczyć w oparciu o teorię statystyczną, jak również na podstawie analizy energii błędów ułożenia struktur politypowych i nieuporządkowanych.

Wydaje się, że wspólnej obecności w kryształach ZnS domieszek In + Cu towarzyszy nie tylko dystorsja sieci, ale także inne zjawiska, których efektem są obserwowane zmiany w strukturach. Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga jeszcze dalszych badań.

LITERATURA

- [1] M. J. K o z i e l s k i –Prace Instytutu Fizyki, Politechnika Warszawska, 16, 1976.
- [2] L. G. Suslina, D. L. Fedorow –Phys. Stat. Sol. 21, 389 (1974).
- [3] J. B ą k, G. J a s i o ł e k –Szkoła Fizyki Związków Półprzewodnikowych Jaszowiec, 1979 (w druku).
- [4] M. D e m i a n i u k –Praca habilitacyjna, WAT, 1978.
- [5] J. Zmija, J. Mochniak, M. Demianiuk, E. Michalski – Szkoła Fizyki Związków Półprzewodnikowych, Jaszowiec, 1979. (w druku).
- [6] M. Demianiuk, J. Zmija –Biul. WAT XXIV, 4, 1975.
- [7] A. R. V e r m a, P. K r i s h n a –*Polymorphism and polytypism in Crystals*. John Wiley Sons Inc., 1966.
- [8] B. P a ł o s z –Praca doktorska, Politechnika Warszawska, 1977.
- [9] E. Michalski, M. Demianiuk, S. Kaczmarek, J. Zmija –Acta Phys. Pol., wrzesień, 1979 (w druku).
- [10] L. J. M i r k i n –*Rentgenostrukturalny analiz*. Tzd. Nauka, 1976.
- [11] M. J. K o z i e l s k i –J. Cryst. Growth, 30, 86–92, 1975.
- [12] E. Michalski, M. Demianiuk, S. Kaczmarek, J. Zmija – Szkoła Fizyki Związków Półprzewodnikowych, Jaszowiec, 1979. (w druku).
- [13] E. Michalski, M. Demianiuk, S. Kaczmarek, J. Zmija – Szkoła Fizyki Związków Półprzewodnikowych, Jaszowiec, 1979.

Abstract

The results are presented of the study on the joint effect of Cu+In impurities within the range of 0.005 weight per cent to 0.5 weight per cent upon the structure of ZnS crystals. The general nature of changes in the structure with the growing amount of these impurities is defined. At In+Cu concentration equal to 0.005 weight per cent, the occurrence has been found of a 12H polytype structure. The layer packing in the unit cell of the 12H polytype has been identified as (66) — ABCABCACBACB.