

©1994

**СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД ВЮРЦИТ-СФАЛЕРИТ В ZnS,  
ИНИЦИИРОВАННЫЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ**

*А.Х.Арсланбеков, С.С.Хасанов, В.Ш.Шехтман, М.Ш.Шихсаидов,  
С.З.Шмурак*

Показано, что при ориентированной пластической деформации вюрцитная модификация ( $2H$ ) ZnS переходит в кубическую  $3C$ -структуру. Обнаружено, что этот переход осуществляется через промежуточную политипную  $12R$ -фазу, которая возникает при прохождении частичных дислокаций в среднем через каждый четвертый плотноупакованный слой.

Известно, что сульфид цинка ZnS образует структуры вюрцита ( $2H$ ), сфалерита  $3C$  и большое количество политипных и микродвойниковых модификаций [1]. Механизм возникновения политипов при выращивании сульфида цинка из расплава остается невыясненным. Возможный, на наш взгляд, путь решения этой проблемы — это направленное получение политипных структур вследствие движения частичных дислокаций при ориентированной пластической деформации.

Выполненные еще в 1966 г. электронно-микроскопические исследования тонких пластинок ZnS показали, что наблюдаемые в соседних областях  $2H$  и  $3C$ -фазы сопрягаются частичными дислокациями, находящимися в каждом втором плотноупакованном слое [2]. О решающей роли частичных дислокаций в формировании структуры ZnS свидетельствуют работы [3-9], в которых при пластической деформации обнаружен переход метастабильных форм ZnS ( $4H$ ,  $6H$ , микродвойниковых структур) в устойчивую при комнатной температуре  $3C$ -структуру. Согласно представлениям, развитым и подтвержденным экспериментально в работах [3-9], этот процесс происходит в результате послынной переориентации деформируемого кристалла путем прохождения частичных дислокаций. Процессы структурной перестройки при движении частичных дислокаций рассмотрены также в работах [10,11].

В настоящей работе проведен последовательный анализ структурных трансформаций в вюрците, протекающих при пластической деформации. Обнаружен переход  $2H - 3C$ , который осуществляется через промежуточную политипную  $12R$ -структуру.

## 1. Методика эксперимента

Кристаллы 2H-модификации ZnS выращивались из расплава под давлением по методу Бриджмена. В качестве стабилизирующей 2H-структуру примеси, как и в работе [12], применялось легирование Al до  $10^{-2}\%$ .

В настоящей работе проводились рентгеновские исследования и изучались спектры комбинационного рассеяния исходных и деформированных кристаллов.

Использовались образцы размером  $1 \times 1 \times 2$  мм. Они вырезались таким образом, чтобы активная при пластической деформации плоскость скольжения — базисная плоскость (0001) — располагалась под углом  $45^\circ$  по отношению к деформирующему напряжению (рис. 1). Пластическая деформация кристаллов ZnS осуществлялась на испытательной машине «Instron». Образцы деформировались при температуре  $150^\circ\text{C}$ . Скорость деформации  $5 \mu\text{m}/\text{min}$ .

Для определения структурного состояния деформированных кристаллов ZnS проводились съемки рентгенограмм качания. При этом образцы ориентировались так, что ось качания совпадала с осью [0001] в гексагональной установке. Рентгенограммы качания снимались на камере РКВ-86 на рентгеновском аппарате УРС-2.0. Также проводились съемки на дифрактометре D500, при этом сканирование проводилось вдоль узлового ряда ( $\bar{1}\bar{2}.L$ ).

Спектры комбинационного рассеяния возбуждались лазером ЛГН-215 ( $\lambda_{\text{возб}} = 6328 \text{ \AA}$ , мощность 50 mW) и исследовались на установке «Microdil-28» при комнатной температуре и спектральной ширине щели, равной  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Все спектры комбинационного рассеяния исследовались в геометрии рассеяния  $y(xx)\bar{y}(z \parallel (0001), x \parallel (1120))$ . При этом каждый спектр, соответствующий определенной степени деформации образца ZnS, получен усреднением 10–15 спектров в различных точках центральной части образца (рис. 1).

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 1. Рентгеновские исследования.

Анализ рентгенограмм качания показал, что исходные недеформированные образцы имеют кристаллическую структуру 2H без видимых признаков наличия других модификаций.

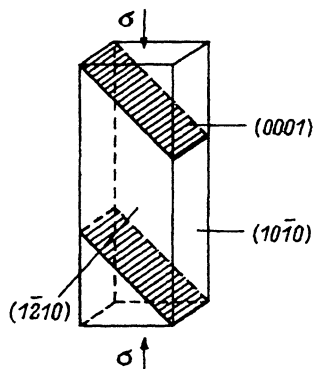


Рис. 1. Схема нагружения образца.

Область между заштрихованными плоскостями — (001) — центральная часть образца.

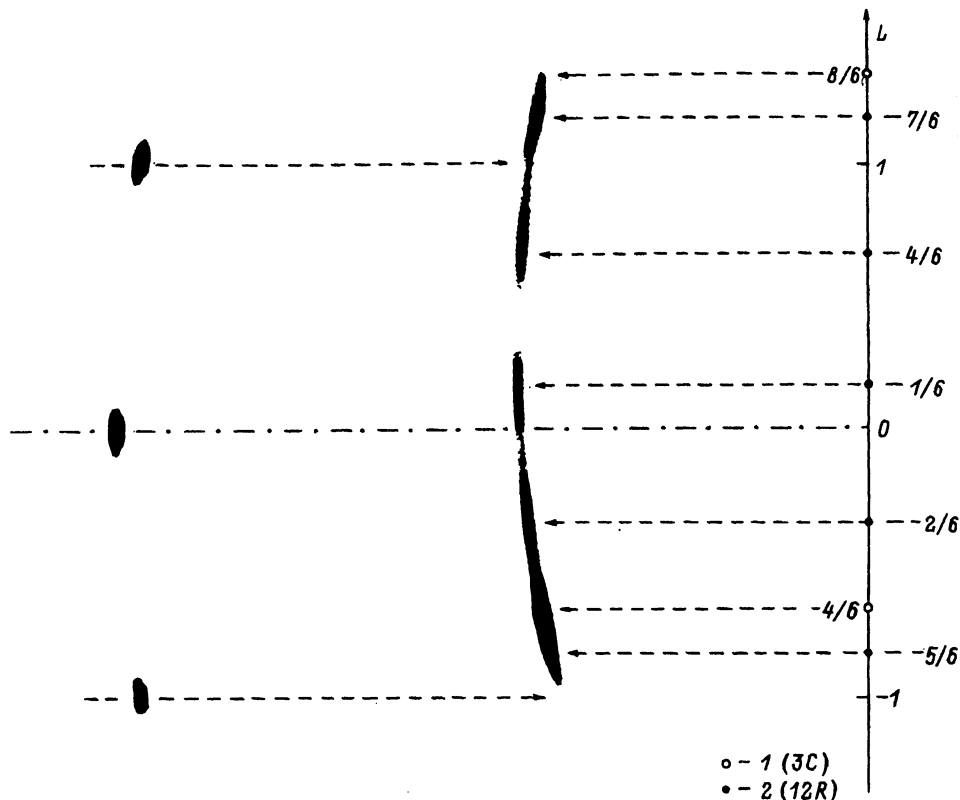
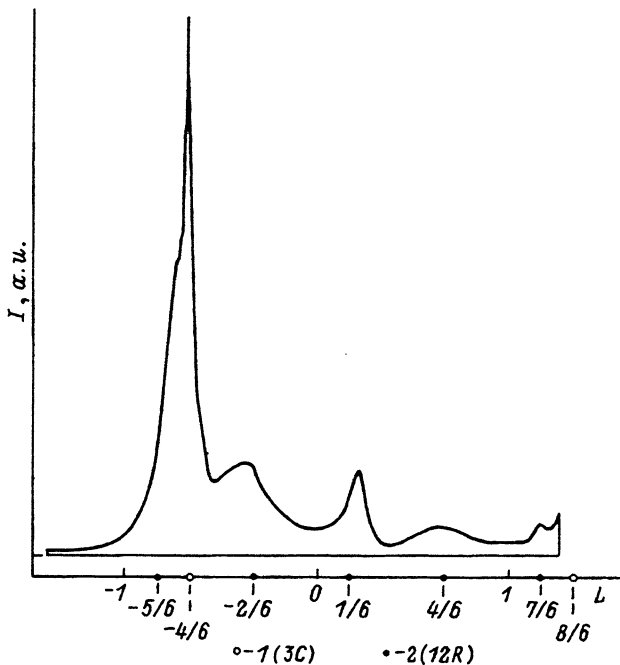


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм качания деформированных образцов ZnS. а — деформация 2%; б — деформация 10%; с — схема, поясняющая расположение групп рефлексов для деформированных образцов, Ось качания [0001]. Индексы  $L$  указаны в единицах  $2H$ -структуры.

Начальная стадия деформации образца (2%) характеризуется появлением на рентгенограммах слабых диффузных рефлексов (тяжей), растянутых между рефлексами исходной структуры вдоль направления [0001] (рис. 2, а). Это свидетельствует об увеличении концентрации дефектов упаковки в  $2H$ -структуре. При дальнейшем увеличении степени деформации (до 5%) интенсивность тяжей сильно возрастает, возникает модуляция интенсивности вдоль [0001]. Таким образом, постепенно формируются дополнительные рефлексы, свидетельствующие об образовании нового структурного состояния в образце ZnS. На рис. 2, б, с приведены фрагмент рентгенограммы качания и схема, поясняющая расположение группы рефлексов с узловым рядом ( $\bar{1}2.L$ ) для образца, деформированного на 10%. Соответствующий участок рентгеновской дифракционной картины, полученной при сканировании узлового ряда ( $\bar{1}2.L$ ) на дифрактометре, приведен на рис. 3.

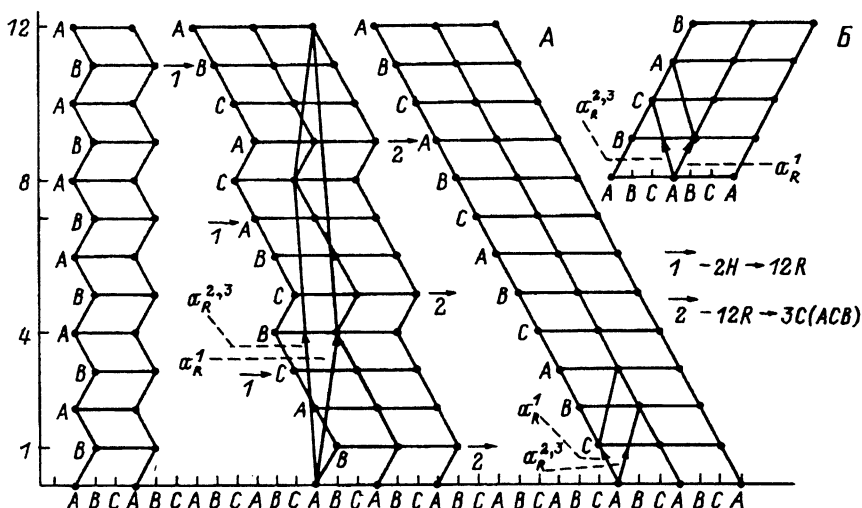
После 10% сжатия дифракционная картина на рентгенограммах качания существенно трансформируется: во-первых, возникают дополнительные рефлексы, которые располагаются на слоевых линиях, отвечающих 6-кратному увеличению периода трансляции вдоль оси ка-



**Рис. 3.** Участок спектра рентгеновской дифракции вдоль узлового ряда  $(\bar{1}2, L)$  кристалла ZnS. Деформация 10%, индексы  $L$  указаны в единицах  $2H$ -структуры.

чания  $[0001]$ ; во-вторых, исчезает зеркальная симметрия относительно «0»-слоевой линии рентгенограммы качания, рефлексы  $2H$ -структуры уже не наблюдаются; в-третьих, можно разделить по характеру расположения и чередования интенсивностей «дополнительные» рефлексы на две группы, одна из которых расположена в 4 раза чаще вдоль  $[0001]$ , чем другая. По периоду качания для рефлексов группы 1 (рис. 2, c), равному  $9.6\text{ \AA}$ , можно установить, что они являются результатом дифракции на  $3C$ -структуре, т.е. кубической модификации ZnS. Рефлексы группы 2 располагаются в 4 раза чаще, что соответствует 12-слойной структуре, а с учетом симметрии — это  $12R$ -структура. Заметим, что положения рефлексов, соответствующих  $12R$ -структуре (рис. 2, b и 3), не точно совпадают с расчетными для идеальной  $12R$ -структуры. Это связано скорее всего с возникновением дефектов упаковки при деформации кристалла. Тем не менее эти «неправильные» рефлексы, если рассматривать совокупность узловых рядов, располагаются строго закономерным образом, отражая симметрию ромбоэдрического кристалла, а количество наблюдаемых рефлексов между реперными рефлексами  $3C$ -структуры (четыре) однозначно свидетельствует о 12-слойной структуре. Таким образом, перечисленные выше общие закономерности поведения рефлексов не оставляют сомнения в том, что в процессе деформации возникает  $12R$ -структура.

Схема структурного перехода  $2H - 12R$  представлена на рис. 4. Видно, что этот переход происходит при прохождении одной частичной дислокации через каждые четыре слоя структуры. При этом осуще-



**Рис. 4.** Схема структурного перехода  $2H$ -ZnS при пластической деформации. Стрелками 1 и 2 указаны места прохождения частичных дислокаций для перевода  $2H$ - в  $12R$ - и  $12R$ - в  $3C$ -структуры соответственно. А — вариант  $3C$ -структуры, реализующийся в результате пластической деформации  $12R$ -структуры, указанной на схеме; В — вариант  $3C$ -структуры с последовательностью слоев (ABC).  $a_R^1$  и  $a_R^{2,3}$  — векторы элементарных ячеек ромбоэдрических структур.

ствляется послойная переориентация 0.25 всего объема исходного кристалла  $2H$ -ZnS.

Важной особенностью дифракционной картины для образца, деформированного на 10%, является несовпадение рефлексов от образовавшихся в результате пластической деформации  $12R$ - и  $3C$ -структур (рис. 2, б и 3). Несовпадение рефлексов означает, что здесь наложены друг на друга рефлексы от разноименных узловых рядов обратных решеток двух структур, т.е. их решетки и ромбоэдры элементарных ячеек развернуты относительно друг друга на  $180^\circ$  ( $60^\circ$ ). Кубическая  $3C$ -модификация ZnS, возникающая при деформации  $12R$ -политипа, может иметь последовательность слоев как  $ACB$ (А), так и  $ABC$ (В) (рис. 4). Видно, что в случае А ориентации ромбоэдров для  $12R$ -и  $3C$ -структур не совпадают. Именно данный вариант и реализуется в результате пластической деформации, и в этом случае рефлексы не совпадают. Для выяснения того, почему в условиях эксперимента реализуется вариант А для  $3C$ -структуры с чередованием слоев  $ACB$ , а не вариант В с чередованием слоев  $ABC$ , при котором рефлексы  $12R$ -и  $3C$ -структур совпали бы, рассмотрим деформационно-дислокационную модель перехода. Нетрудно показать, что для перевода  $12R$ -структуры в кубическую  $3C(ABC)$ -структуру (которая не реализуется в нашем эксперименте) необходимо было бы движение в среднем трех частичных дислокаций на четыре слоя структуры, т.е. в этом случае требуется послойная переориентация 0.75 объема кристалла. Напротив, для перевода  $12R$ -структуры в кубическую  $3C(ACB)$ -структуру необходимо прохождение в среднем одной частичной дислокации на четыре слоя. В данном случае, который и реализуется в результате эксперимента, происходит переориентация 0.25 объема кристалла (рис. 4). Следу-

ет также отметить, что в варианте *A* направления движения частичных дислокаций для перевода  $2H$  в  $12R$  и  $12R$  в  $3C(ACB)$  совпадают. В варианте *B* для перевода  $2H$  в  $12R$  и  $12R$  в  $3C(ABC)$  направления движения частичных дислокаций составляют угол  $60^\circ(180^\circ)$ . Это, по видимому, также затрудняет переход  $12R - 3C(ABC)$ , так как одно из этих направлений выделено огранкой кристалла (рис. 1). Таким образом, в результате эксперимента реализуется энергетически более выгодный вариант преобразования  $12R$ - в  $3C$ -структуру, возникающий в результате меньшей деформации. Значит, для перевода  $2H$ - $ZnS$  в  $12R$ , а затем и в  $3C(ACB)$  необходимо прохождение частичных дислокаций через каждый второй плотноупакованный слой.

Сопоставление дифракционных картин образцов, деформированных на 5 и 10%, позволяет сделать следующие выводы: 1) после 5% деформации интенсивность рефлексов, соответствующих  $2H$ -структуре, значительно меньше, чем для  $12R$ -структуры, а в образце, деформированном на 10%, рефлексы, соответствующие  $2H$ -структуре, полностью отсутствуют; 2) после 5% деформации рефлексы, соответствующие  $3C$ -структуре, намного слабее, чем для  $12R$ -структуры, а после 10% деформации интенсивность рефлексов, соответствующих  $3C$ -структуре, значительно больше, чем для  $12R$ -структуры. Это означает, что структурная перестройка  $2H$ -модификации  $ZnS$  при пластической деформации вначале происходит преимущественно с образованием  $12R$ -политипа, а затем  $12R$ -политип переходит в  $3C$ -модификацию. При этом, естественно, в реальном кристалле (и при других условиях эксперимента) может осуществляться и прямой переход  $2H$ - в  $3C$ -структуру.

Проведенный анализ результатов рентгеновских исследований свидетельствует о дислокационном механизме перехода  $2H - 12R - 3C$ . В пользу дислокационной модели наблюдаемых превращений свидетельствует также то, что этот переход практически завершается в центральной части образца при  $\epsilon = 10\%$ . Это соответствует прохождению одной частичной дислокации через каждый второй плотноупакованный слой [4-9]. Так как  $12R$ -политип возникает при прохождении частичных дислокаций в каждом четвертом плотноупакованном слое, можно высказать предположение, что образование  $12R$ -политипа осуществляется путем коррелированного движения дислокаций в среднем к каждому четвертому слою  $2H$ - $ZnS$ .

## 2. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Подробное исследование спектров комбинационного рассеяния  $2H$ - и  $4H$ -модификаций  $ZnS$  проведено в работе [13]. Спектры комбинационного рассеяния вюрцитной, сфалеритной и других политипных модификаций  $ZnS$  существенно отличаются. Кубическая ( $3C$ ) и гексагональная ( $2H$ ) модификации  $ZnS$  содержат соответственно два и четыре атома в примитивной ячейке. Это приводит к уменьшению в  $2H$ -модификации в два раза зоны Бриллюэна, из-за чего дисперсионные кривые «складываются» относительно линии  $k = 0.5k_{\max}$ , где  $k_{\max}$  — граничный вектор зоны Бриллюэна вдоль оси  $C$  в  $3C$ -структуре. Вследствие этого в спектре комбинационного рассеяния  $2H$ - $ZnS$  появляются два дополнительных фоновых симметрии  $E_2$  с частотами  $67 \text{ см}^{-1}$  ( $TA$ -ветвь сфалерита) и  $283 \text{ см}^{-1}$  ( $TO$ -ветвь сфалерита),

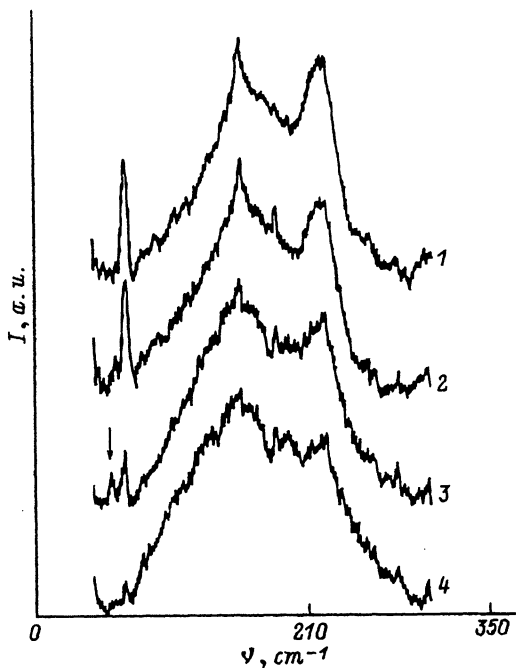


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния при различных степенях деформации  $\epsilon$   $2H$ - $ZnS$ .

1 — исходный; 2 —  $\epsilon = 2.0$ , 3 — 5.5, 4 — 10.0%.

которые отсутствуют в спектре комбинационного рассеяния сфалерита.

Спектры комбинационного рассеяния политипа  $12R$ - $ZnS$  также должны иметь дополнительные моды по сравнению со сфалеритом. Это обусловлено тем, что примитивная ячейка структуры  $12R$ - $ZnS$  содержит восемь атомов и период  $12R$ -структуры вдоль оси  $C$  в четыре раза больше, чем у  $3C$ -структуры. Аналогично, как и в  $2H$ - $ZnS$ , это приводит к «складыванию» фоновой зоны относительно линии  $k = 0.25k_{\max}$ , в результате чего становятся активными моды с  $k = 0.5k_{\max}$  и  $k = k_{\max}$ .

На рис. 5 приведены спектры комбинационного рассеяния для исходного и деформированных образцов  $2H$ - $ZnS$ . Для недеформированного кристалла в соответствии с описанными выше литературными данными [13] в области  $67 \text{ см}^{-1}$  проявляется максимум, соответствующий  $E_2$ -моду  $2H$ -модификации  $ZnS$ . В диапазоне  $80$ – $250 \text{ см}^{-1}$  наблюдается широкий максимум, соответствующий спектру комбинационного рассеяния второго порядка. В настоящей работе мы не будем обсуждать изменения спектра второго порядка в зависимости от степени деформации образца. Увеличение степени деформации образца  $2H$ - $ZnS$  приводит к монотонному уменьшению интенсивности линии  $67 \text{ см}^{-1}$ . При деформации  $\epsilon = 10\%$  она уменьшается больше чем на порядок. Этот результат согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа, в соответствии с которым при больших степенях деформации центральная часть образца практически вся переходит в  $3C$ -структуру.

В спектрах комбинационного рассеяния деформированных кристаллов на частоте  $56 \text{ см}^{-1}$  возникает более слабый максимум. Его интен-

сивность вначале увеличивается при росте деформации, а затем начинает уменьшаться. Возможно, эта линия связана с модой  $12R$ -ZnS ( $k = 0.5k_{\max}$ ). Следует, однако, отметить, что примерно на той же частоте ( $58 \text{ см}^{-1}$ ) имеется слабая линия излучения плазмы He-Ne лазера. Поэтому можно было бы предположить, что полоса  $56 \text{ см}^{-1}$  связана с рассеянием линии излучения плазмы. Однако отсутствие этой полосы в исходном образце и исчезновение ее в деформированном на 10% кристалле свидетельствуют о том, что наблюдаемая при деформации 5% линия  $56 \text{ см}^{-1}$  связана скорее всего с  $E$ -модой, обусловленной возникающей в процессе пластической деформации  $12R$ -структурой ZnS.

Из-за слабой интенсивности линии комбинационного рассеяния первого порядка в области  $260 - 290 \text{ см}^{-1}$  мы не анализировали изменение этих линий при пластической деформации.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при ориентированной пластической деформации кристаллов сульфида цинка по схеме одноосного сжатия реализуется структурный переход вюрцит-сфалерит. Этот структурный переход осуществляется при прохождении частичных дислокаций через каждый второй плотноупакованный слой, так же как и при деформации исследованных ранее других метастабильных форм ZnS [<sup>3-9</sup>].

Обнаружено, что переход  $2H-3C$  осуществляется через промежуточную ромбоэдрическую фазу  $12R$ , которая возникает при прохождении частичных дислокаций в каждом четвертом плотноупакованном слое  $2H$ -ZnS. При этом, возможно, движение дислокаций является скоррелированным.

Заметим, что возникновение политипной структуры  $12R$  в результате движения частичных дислокаций при пластической деформации  $2H$ -ZnS может свидетельствовать о возможности дислокационного механизма перехода  $2H$  в политипные модификации при охлаждении выращенных высокотемпературными ( $T > 1024^\circ$ ) методиками ZnS. В этих условиях локальные механические напряжения, возникающие при охлаждении образца, могут вызывать движение частичных дислокаций, которые и переориентируют кристалл. Конечное состояние, в которое переходит  $2H$ -ZnS, зависит от конкретных условий, при которых такой переход осуществляется (примесного состава, скорости охлаждения, конечной температуры). Несомненно, что для подтверждения высказанного предположения необходимо проведение дальнейших экспериментов, в первую очередь направленных на поиски условий получения других политипных структур при пластической деформации.

Авторы выражают благодарность М.П.Кулакову за предоставление кристаллов ZnS для исследований.

#### Список литературы

- [1] Варма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М., 1969. 273 с.
- [2] D'Agosta F.S., Delavignette P., Amelinckx S. // Phys. Stat. Sol. 1966. V. 14. P. K115-K118.
- [3] Абдикамалов Б.А., Кулаков М.П., Шехтман В.Ш., Шмурак С.З. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3463-3466.
- [4] Абдикамалов Б.А., Бредихин С.И., Кулаков М.П., Шехтман В.Ш., Шмурак С.З. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 9. С. 2468-2470.
- [5] Kulakov M.P., Shmurak S.Z. // Phys.Stat.Sol. (a). 1980. V. 59. P. 147-153.



- [6] Шехтман В.Ш., Шмытько И.М., Абдикамалов Б.А., Аристов В.В. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 5. С. 1358-1361.
- [7] Гуров А.Ф., Кулаков М.П., Половов В.М., Шмурак С.З. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 12. С. 3706-3708.
- [8] Полетаев А.В., Прокопюк Н.Ф., Шмурак С.З. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 1909-1912.
- [9] Омельченко С.А., Бредихин С.И., Берлов П.А., Буланый М.Ф., Шмурак С.З., Якунин А.Я. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 2803-2808.
- [10] Pandey D., Lele S., Krishna P. // Proc. Roy. Soc. Lond.A. 1980. V. 369. P. 451-461.
- [11] Allen C.W., Liao K.C. // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. V. 184. P. 673-681.
- [12] Рыскин А.И., Сысоев Л.А., Хилько Г.И. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 4. С. 911-913.
- [13] Schneider J., Kirby R.D. // Phys. Rev.B. 1972. V. 6. N 4. P. 1290-1294.

Институт физики твердого тела РАН  
Черноголовка  
Московская обл.

Поступило в Редакцию  
25 октября 1993 г.