

Обратимые изменения структуры кристаллов сульфида цинка при упругой деформации

© С.А. Омельченко, М.Ф. Буланый

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 9 января 1997 г.)

С помощью метода ЭПР обнаружен эффект обратимого уменьшения количества дефектов упаковки при упругом одноосном сжатии микродвойниковых кристаллов сульфида цинка. Полученный результат объясняется поведением в процессе деформации некогерентных границ двойников — наклонных стенок, образованных ансамблями частичных дислокаций.

Известно, что при пластической деформации в результате движения частичных дислокаций происходит переориентация микродвойников (МД) и политипов сульфида цинка в одноориентированную структуру сфалерита с одновременным уменьшением количества дефектов упаковки (ДУ) [1–4]. В то же время некоторые экспериментальные результаты косвенно указывают на возможное уменьшение количества ДУ в процессе упругого одноосного сжатия метастабильных форм кристаллов ZnS. Так, например, своеобразное поведение экситонных линий в упругодеформированных кристаллах ZnS [5], а также изменение в них величины двулучепреломления [6] могут быть объяснены изменениями исходной макроструктуры образцов.

Действительно ли упругая деформация приводит к структурным изменениям в кристаллах сульфида цинка? Не являются ли такие изменения следствием того, что в каких-то участках объема образцов могла произойти пластическая деформация, и если нет, то каким тогда может быть их механизм?

В настоящей работе содержатся ответы на эти вопросы, полученные в результате изучения изменений спектров ЭПР Mn^{2+} , происходящих при одноосном сжатии кристаллов ZnS.

Необходимо отметить, что методика одноосного давления на кристаллы широко используется в ЭПР-исследованиях в связи с возможностью получения ценной информации о симметрии внутрикристаллических электрических полей, характере взаимодействия парамагнитных ионов с окружением и многим другим. Так, например, в цикле работ, посвященных сульфиду цинка [7–9], на основании подробного изучения деформационных изменений резонансных значений магнитных полей переходов, т. е. сдвигов линий спектров ЭПР, были определены константы спин-фононного взаимодействия для ионов Mn^{2+} , находящихся во всех возможных узлах кристаллической решетки ZnS. Однако авторы нигде не приводят данных о реакции на упругое сжатие кристаллов ZnS таких важных характеристик, как форма, ширина и интенсивность линий спектров ЭПР, а именно анализ этих параметров мог бы дать ответ на вопрос о возможных изменениях структуры исследуемых образцов.

1. Методика эксперимента

Исследовались кристаллы ZnS:Mn, выращенные по методу Бриджмена из расплава под давлением аргона. Образцы вырезались в виде параллелепипедов размером $2 \times 2 \times 4$ mm. Ориентация кристаллографических осей определялась характером эксперимента. Так, для сжатия образцов в максимально широкой области упругой деформации необходимо равенство нулю проекции деформирующей силы либо на плоскость, либо на направление скольжения. Известно, что система скольжения для кристаллов, имеющих структуру сфалерита, — $\{111\}$, $\langle 110 \rangle$. В исследуемых кристаллах скольжение может происходить только в одной из плоскостей $(111)_c$, выделенной двойникованием. В гексагональных индексах это плоскость (0001). Поэтому высота образцов, совпадающая с направлением механического напряжения, ориентировалась вдоль $[111]_c$ и $[1\bar{1}0]$.

ЭПР-измерения проводились на радиоспектрометре "RADIOPAN" SE/X-2543 в X-диапазоне при $T = 300$ и 77 К.

В качестве парамагнитных структурно-чувствительных зондов использовались примесные ионы двухвалентного марганца.

Отметим, что эффективность использования в данной работе метода ЭПР связана с тем, что полный спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в МД-кристаллах сульфида цинка однозначно отражает их кристаллическую структуру [3,4]. В нем можно четко выделить два спектра ЭПР ионов марганца, находящихся в узлах кристаллической решетки ZnS с локальной симметрией C_{3v} , располагающихся в областях ДУ (узлы типа AS и PN [10]), которые дальше будем называть соответственно "гексагональным" и "тригональным" спектрами, а также два одинаковых "кубических" спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в узлах с локальной симметрией T_d (узлы типа AN), находящихся в разноориентированных в результате двойникования в областях сфалерита (области типа I и II).

Поскольку площадь под линией ЭПР-поглощения пропорциональна концентрации парамагнитных центров, а примесные ионы марганца в ZnS равновероятно замещают атомы цинка во всех возможных типах узлов, исследуя соответствующие изменения спектров ЭПР в процес-

се упругого механического деформирования образцов, можно сделать достаточно точные заключения о наличии и характере происходящих при этом структурных изменений.

Деформирование кристаллов производилось непосредственно в резонаторе радиоспектрометра с помощью специально сконструированного устройства [11].

Об упругом характере деформации свидетельствовало то, что после снятия нагрузки размеры образцов полностью восстанавливались.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

В процессе упругой деформации кристаллов ZnS независимо от направления деформирования для линий всех спектров ЭПР Mn^{2+} наблюдаются сдвиги в магнитных полях, изменение формы от промежуточной между лоренцевой и гауссовой к преимущественно гауссовой, а также увеличение ширины и уменьшение интенсивностей (рис. 1, *a*). Все эти факты свидетельствуют о деформационных смещениях лигандов, приводящих к искажениям внутрикристаллических электрических полей, действующих на парамагнитные ионы. Очевидно, что если количество ионов Mn^{2+} в различных типах узлов ZnS будет оставаться неизменным, то, несмотря на все

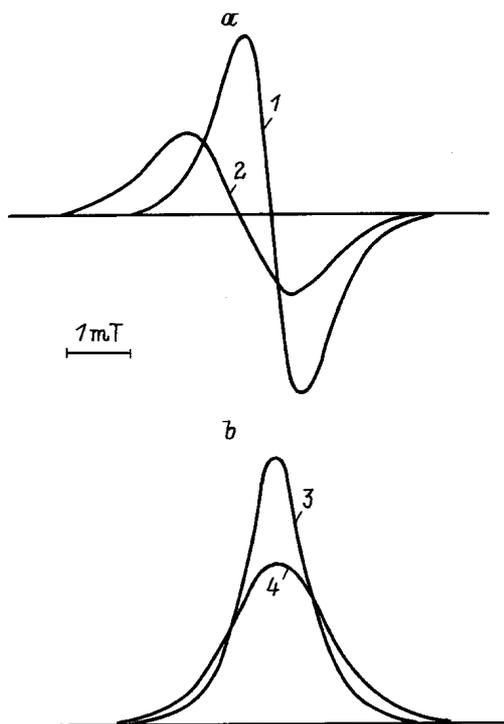


Рис. 1. Изменение линии ЭПР Mn^{2+} в узлах типа PN ($M = 5/2$, $m = 5/2$) при давлении $P \parallel [1\bar{1}0]$ ($H \parallel [111]$). *a* — регистрируемая экспериментально первая производная линии поглощения, P (МПа): 1 — 0, 2 — 70. Кривые 3, 4 (*b*) — проинтегрированные кривые 1 и 2 соответственно.

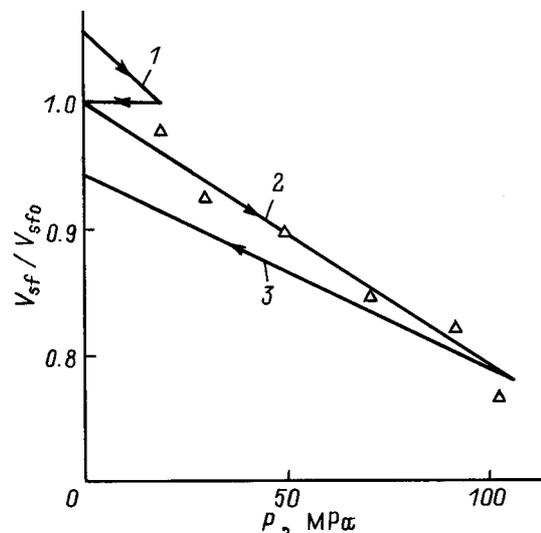


Рис. 2. Зависимость объема, занимаемого дефектами упаковки (V_{sf}/V_{sfo}) в кристаллах ZnS, от величины давления $P \parallel [111]$.

перечисленные выше изменения, площади под линиями поглощения будут оставаться постоянными.

Однако оказалось, что площади S для линий "гексагонального" и "тригонального" спектров ЭПР, а следовательно, и количество ионов Mn^{2+} в узлах кристаллической решетки ZnS типа AS и PN с увеличением степени упругой деформации уменьшаются (рис. 1, *b*), причем с одинаковой "скоростью". В то же время их концентрация в узлах типа AN увеличивается таким образом, что общее количество парамагнитных центров Mn^{2+} остается равным их количеству в исходно недеформированном образце. Именно этот факт позволяет считать, что наблюдаемые изменения площадей связаны с реакцией структуры исследуемых кристаллов ZnS на внешнюю нагрузку, а сами изменения S под линиями поглощения в "гексагональном", "тригональном" и "кубическом" спектрах ЭПР Mn^{2+} характеризуют изменения объемов, занимаемых в образцах ДУ (V_{sf}) и областями с кубической структурой (V_I и V_{II}).

На рис. 2 (кривая 2) представлена зависимость относительного объема, занимаемого ДУ (V_{sf}/V_{sfo}), от величины давления, прикладываемого к образцу ZnS вдоль направления $[111]_c$ при $T = 300$ К. Видно, что по мере увеличения давления происходит постепенное уменьшение объема V_{sf} , причем при $P = 102$ МПа изменение количества ДУ достигает 20–25%. Аналогичные изменения наблюдаются и при деформировании образцов вдоль направления $[1\bar{1}0]$.

При снятии механической нагрузки происходит, хотя и не полное, увеличение V_{sf} (кривая 3 на рис. 2). Степень необратимости растет с увеличением прикладываемого к образцу давления, его температуры и времени нахождения под нагрузкой. При температуре образцов $T = 77$ К наблюдалось практически полное восстановление объема, занимаемого ДУ. Если в образце, находящемся

под нагрузкой, возникают трещины, спектры ЭПР, а следовательно, и V_{sf} не восстанавливаются.

Слеует отметить, что все обратимые эффекты, наблюдаемые при упругой деформации кристаллов ZnS, начинаются после предварительного сжатия образцов давлением 10–20 МПа. Во время этой "подготовки" образцов в них происходят необратимые изменения структуры (кривая 1 на рис. 2), связанные, очевидно, с ее упорядочением и снятием внутренних напряжений. Об этом свидетельствует также то, что на начальных этапах деформации ширина линий всех спектров ЭПР Mn^{2+} несколько уменьшается.

Одновременно с наблюдением за стимулируемым деформацией "обратимым" уменьшением количества дефектов упаковки проводилось изучение влияния упругого сжатия кристаллов ZnS на изменение объемов разориентированных областей кубической структуры типа I и II, которые, как известно, в исходных образцах сульфида цинка одинаковы ($V_I = V_{II}$). Оказалось, что в случае сжатия образцов в направлениях [111] и $[1\bar{1}0]$ наблюдается одинаковое увеличение V_I и V_{II} , в сумме равное уменьшению объема, занимаемого ДУ. Если же нагружение образцов производить под углами 5–10° и выше к [111] и $[1\bar{1}0]$, то кроме этого происходит увеличение объема одной из кубических областей и уменьшение объема другой.

Совокупность полученных результатов позволяет считать, что в исследуемых кристаллах сульфида цинка обнаружено явление, аналогичное упругой монокристаллизации (или монодоменизации), наблюдаемое в некоторых сплавах металлов и сегнетоэлектриках, имеющих двойниковую структуру [12].

Объясним это явление на основании дислокационных представлений. Очевидно, что для того, чтобы происходили описанные выше деформационные изменения структуры, необходимым условием является движение частичных дислокаций, которое может быть вызвано наличием сдвиговой силы. Однако, как отмечалось, в результате выбранной ориентации образцов относительно прикладываемых напряжений сдвиговая сила в нашем случае должна быть равна нулю. Объяснить возможную причину появления сдвиговой силы позволяет наше предположение о существовании в МД-кристаллах ZnS некогерентных границ двойников, т.е. границ, не совпадающих с плоскостью двойникового.

Как известно [13], некогерентные границы располагаются по периметру двойниковых прослоек, не проходящих через весь образец. Некогерентные границы двойников представляют собой наклонные стенки, образованные рядами (ансамблями) частичных дислокаций. Искривления кристаллографических плоскостей, происходящие вблизи таких границ, приводят к появлению сдвиговых сил, смещающих наклонные стенки дислокаций даже при сжатии образцов вдоль направлений [111] и $[1\bar{1}0]$. Поскольку при этом отсутствует перераспределение объемов кубических областей V_I и V_{II} , а наблюдается лишь их одинаковое увеличение, можно

сделать вывод о статистическом распределении направлений углов поворота этих плоскостей, приводящем к равновероятной одновременной переориентации областей I в II, и наоборот. Поскольку при отклонении силы сжатия на 5–10° от направлений [111] и $[1\bar{1}0]$ происходит перераспределение объемов V_I и V_{II} , можно считать, что угол искривления кристаллографических плоскостей вблизи некогерентных границ не превышает этой величины. Следует отметить, что этот результат подтверждается данными работы [14], в которой была обнаружена разориентация направлений [111] на 2–3° относительно некоторого "среднего" направления главной оптической оси в кристаллах ZnS, и, возможно, объясняет причину этой разориентации.

При снятии нагрузки упругие силы кристалла изменяют направление сдвига на противоположное, что приводит к обратному ходу стенок частичных дислокаций и, следовательно, к восстановлению исходной структуры [4]. Частичную необратимость наблюдаемых изменений структуры можно объяснить процессами релаксации, приводящими к компенсации возникающих внутренних напряжений.

Таким образом, в результате исследований изменений спектров ЭПР Mn^{2+} при упругой деформации метастабильных форм кристаллов ZnS наблюдалось проявление двух типов процессов.

Один процесс, чисто "классический", связан с обратимыми изменениями расстояний между узлами кристаллической решетки, приводящими к искажениям симметрии локального окружения ионов Mn^{2+} . В результате происходит изменение действующих на них кристаллических электрических полей и, следовательно, начальных расщеплений уровней основного состояния. Это проявляется в изменениях положения линий в спектрах эпр и их уширении.

Другой процесс связан с квазиобратимым движением стенок частичных дислокаций, располагающихся на некогерентных границах двойников, что приводит к "обратимым" изменениям структуры исследуемых кристаллов.

Авторы выражают глубокую благодарность С.З. Шмураку и С.И. Бредихину за ценные дискуссии при обсуждении полученных результатов.

Список литературы

- [1] Б.А. Абдикамалов, С.И. Бредихин, М.П. Кулаков, В.Ш. Шехтман, С.З. Шмурак. ФТТ **18**, 11, 2468 (1976).
- [2] Б.А. Абдикамалов, М.П. Кулаков, В.Ш. Шехтман, С.З. Шмурак. ФТТ **17**, 11, 3463 (1975).
- [3] С.И. Бредихин, С.А. Омельченко, С.З. Шмурак, Н.А. Якунина. ФТТ **23**, 3, 903 (1981).
- [4] С.А. Омельченко, С.И. Бредихин, П.А. Берлов, М.Ф. Буланый, С.З. Шмурак, А.Я. Якунин. ФТТ **24**, 9, 2803 (1982).
- [5] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус, Л.Г. Суслина, Д.Л. Федоров, Е.Б. Шадрин. ФТТ **13**, 12, 3551 (1971).
- [6] В.Д. Кулаковский, В.И. Гринев, М.П. Кулаков. ФТТ **19**, 2, 600 (1977).

- [7] R. Parrot, C. Blanchard, D. Boulanger. Phys. Lett. **A34**, 2, 109 (1971).
- [8] C. Blanchard, R. Parrot, D. Boulanger. Phys. Rev. **B7**, 9, 4072 (1973).
- [9] C. Blanchard, R. Parrot. Phys. Chem. Sol. **38**, 139 (1977).
- [10] С.А. Омельченко. Автореф. канд. дис. ИФТТ АН СССР, Черноголовка (1984).
- [11] С.А. Омельченко, С.А. Куликов. ПТЭ, 5, 246 (1970).
- [12] М.В. Классен-Неклюдова. Механическое двойникование кристаллов. Изд-во АН СССР. М. (1960). 261 с.
- [13] Я.Д. Вишняков. Дефекты упаковки в кристаллической структуре. Металлургия, М. (1970). 215 с.
- [14] Т.И. Вознесенская, Н.Н. Григорьев, М.В. Фок. Кристаллография. **21**, 1, 178 (1976).