

Otrzymywanie monokryształów CdS i ZnS z substancji stopionych pod ciśnieniem oraz niektóre własności monokrystalicznych roztworów stałych CdS-ZnS

WSTĘP

Dysocjacja związków półprzewodnikowych typu $A^{II}B^{VI}$, do których należą siarczki cynku i kadmu, w wysokich temperaturach powoduje, że pod ciśnieniem atmosferycznym ulegają one rozkładowi jeszcze przed osiągnięciem punktu topnienia. Wiele prac badawczych i aplikacyjnych dotyczących monokryształów tych związków spowodowało szybki rozwój badań nad technologią ich monokryształizacji. Opracowano wiele nisko-temperaturowych metod krystalizacji /poniżej temperatury topnienia/ [1] - [7] oraz rozwinęto badania nad monokryształizacją z substancji stopionych [8] - [14]. Przegląd literatury z zakresu monokryształizacji dysocjujących związków półprzewodnikowych z substancji stopionych pod ciśnieniem gazu obojętnego lub lotnego składnika, podano w pracy [15], a omówienia badań nad technologią CdS i ZnS dokonano w pracy [16].

Monokryształy związków półprzewodnikowych, które zawierają w swoim składzie składniki lotne i ulegają dysocjacji w wysokich temperaturach, są szczególnie często narażone w czasie wzrostu na powstawanie defektów typu wtrąceń obcych faz, głównie fazy macierzystej substancji ciekłej i pęcherzy gazowych składnika lotnego. Do tej grupy należą związki $A^{II}B^{VI}$ - CdS i ZnS. Wyjaśnienie mechanizmu powstawania tego rodzaju makrodefektów ma z jednej strony charakter poznawczy, a z drugiej - stanowi istotną informację dla ustalania parametrów technologicznych procesu krystalizacji.

W niniejszej pracy przedstawiono najbardziej charakterystyczne mikroskopowe obrazy wtrąceń i "ujemnych kryształów", które występują w monokryształach CdS i ZnS otrzymywanych metodą Bridgmana pod ciśnieniem argonu. Zaproponowano model wyjaśniający mechanizm powstawania takich defektów, jak mikrokanaty wtrąceń i "ujemne kryształy" oraz pasma niejednorodności dwójtomności występujące w kryształach ZnS.

Występowanie zarówno CdS, jak i ZnS w tych samych modyfikacjach strukturalnych, sprzyja tworzeniu przez te związki roztworów stałych ciągłych. Możliwość monokryształizacji takich roztworów stwarza warunki do otrzymywania materiałów o określonych własnościach fizycznych, pośrednich pomiędzy CdS i ZnS.

Zagadnieniem mieszanych kryształów CdS-ZnS zajmowali się m.in. autorzy prac [17] - [21]. W pracy [17] omówiono niektóre własności kryształów mieszanych

CdS-ZnS otrzymywanych z fazy gazowej. W pracy [21] przedstawiono wyniki badań struktur politypowych w kryształach CdS-ZnS w zakresie ich występowania, tzn. przy niskiej zawartości procentowej CdS.

W niniejszej pracy zwrócono uwagę przede wszystkim na określenie własności fizycznych i strukturalnych kryształów o strukturze heksagonalnej /typu wurcytu/. Badania nad monokryształizacją związków półprzewodnikowych o zmiennym składzie $Cd_xZn_{1-x}S$ ze stopionych roztworów siarczku kadmu i metalicznego cynku miały na celu ustalenie możliwości uzyskiwania monokryształów i zbadanie na ile ich własności są zbliżone do własności kryształów otrzymywanych z mieszaniny CdS+ZnS, chodziło także o sprawdzenie, w jakim stopniu ponadstechiometryczne ilości metali w stopionej mieszaninie zachowują się w kryształach otrzymywanych z substancji stopionej oraz określenie tendencji wyboru kationów w węzłach sieci krystalicznej.

1. MONOKRYSTAŁY SIARCZKÓW KADMU I CYNKU

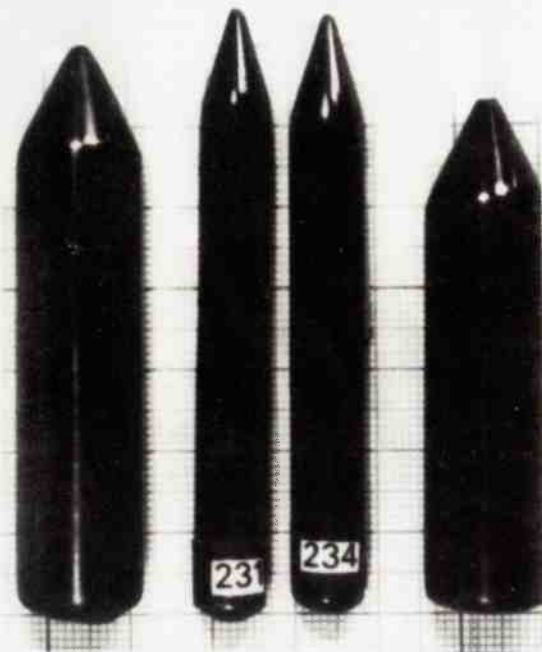
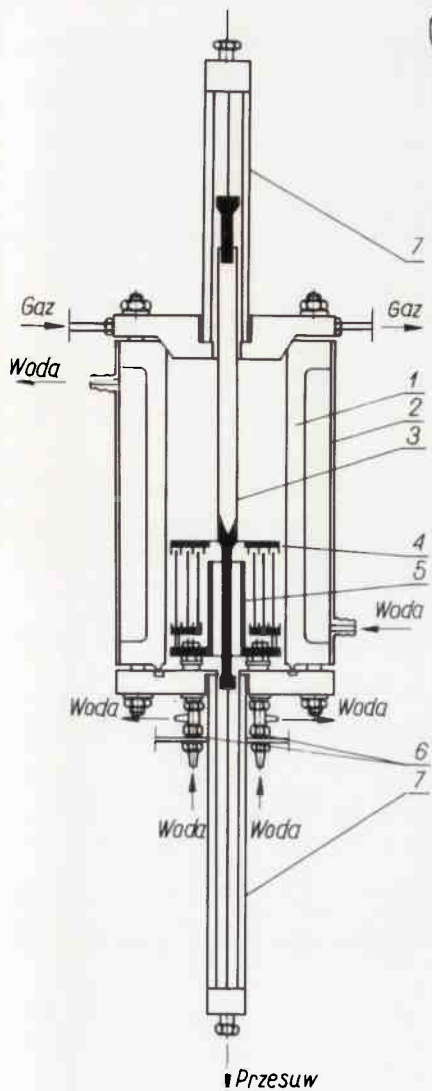
Monokryształizację prowadzono w urządzeniu pokazanym schematycznie na rys. 1. Dokładny opis tego oraz innych urządzeń do monokryształizacji pod ciśnieniem, jakie opracowano i stosowano w WAT, podano w pracy [22].

Jako materiał wyjściowy do monokryształizacji CdS wykorzystywano produkt firmy "PPH Polskie Odczynniki Chemiczne" w postaci proszku do luminoforów. Stwierdzono, że zastosowanie tego typu materiału bez wstępnego przygotowania powoduje bardzo szybkie zużywanie się grzejników i innych grafitowych elementów wyposażenia komory; wynika to z pozostawiania resztek powietrza i pary wodnej w materiale wsadowym. Z tego względu w dalszych doświadczeniach wykorzystywano jako materiał wyjściowy, CdS spiekany w atmosferze argonu lub też drobnokryształiczny produkt otrzymywany po procesie oczyszczania proszku na drodze sublimacji, w ampułach zamkniętych. Ten ostatni materiał okazał się materiałem wyjściowym najbardziej odpowiednim do monokryształizacji z substancji stopionej, zarówno ze względów technologicznych, jak też z uwagi na czystość otrzymywanych kryształów.

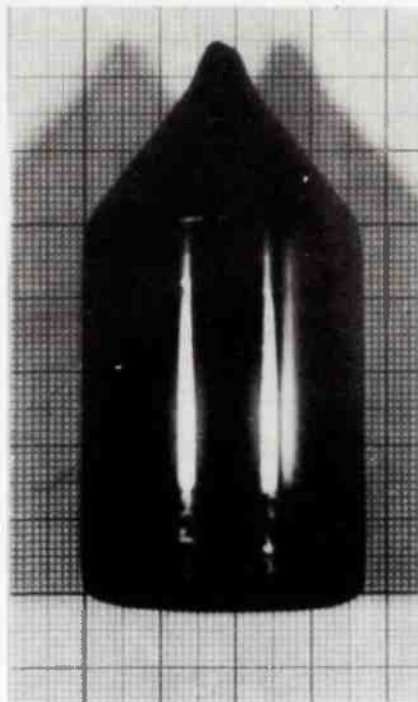
Materiał wyjściowy umieszczano w tyglu grafitowym, który po zamknięciu dobrze dopasowanym korkiem był wprowadzany do wnętrza autoklawu przez otwór w dolnej płycie zamykającej /rys. 1/. Po ustaleniu właściwego położenia tygla wewnątrz nagrzewnika, montowano dolną tuleję prowadzącą, zamykając tym samym autoklaw. Po uszczelnieniu dławic teflonowych, przez które przechodzą linki przenoszące ruch tygla do wnętrza autoklawu oraz ustalając w nim jego położenie, autoklaw poddawano pięciokrotnemu przepłukiwaniu argonem, przy każdorazowym wypełnieniu do ciśnienia 10 atm i opróżnieniu do 2 atm.

Tak przygotowany autoklaw wypełniono argonem do ciśnienia 30 atm i włączono zasilanie nagrzewnika. Kontrolując wskazania termopary Pt-PtRh, umieszczonej pomiędzy drugim i trzecim ekranem, oraz kontrolując przyrost ciśnienia i temperaturę ścianek autoklawu, doprowadzono autoklaw do stanu niezbędnego do rozpoczęcia procesu krystalizacji.

Ustalono następujące warunki technologiczne tego procesu: temperatura w środku strefy gorącej nagrzewnika - 1600°C , temperatura wewnętrzna ścianki autoklawu - 200°C , temperatura zewnętrzna ścianki - $90 - 95^{\circ}\text{C}$, ciśnienie - 88 atm. W tych warunkach wytrzymywano autoklaw przez ok. 30 min, a następnie włączono przesuw tygla z szybkością 14 mm/h.

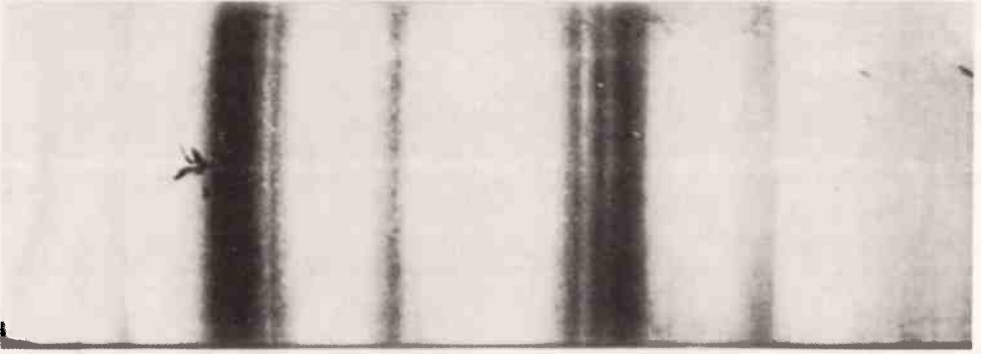


b.

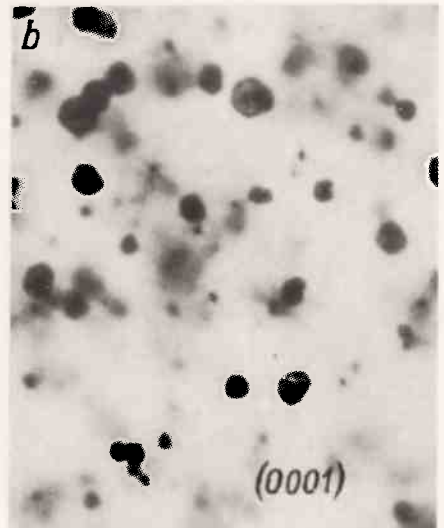


Rys. 1. Schemat autoklawu do monokryształizacji CdS i ZnS z fazy ciekłej pod ciśnieniem argonu metodą Bridgmana: 1-korpus, 2-płaszcz wodny, 3-tygiel, 4-ekrany, 5-nagrzewnik, 6-elektrody, tuleje przewodzące

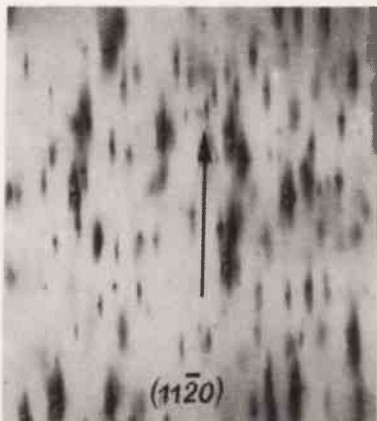
Rys. 2. Typowe kryształy CdS otrzymane metodą Bridgmana pod ciśnieniem argonu: a/ monokryształy o średnicy 9 i 16 mm, b/ kryształy o średnicy 38 mm



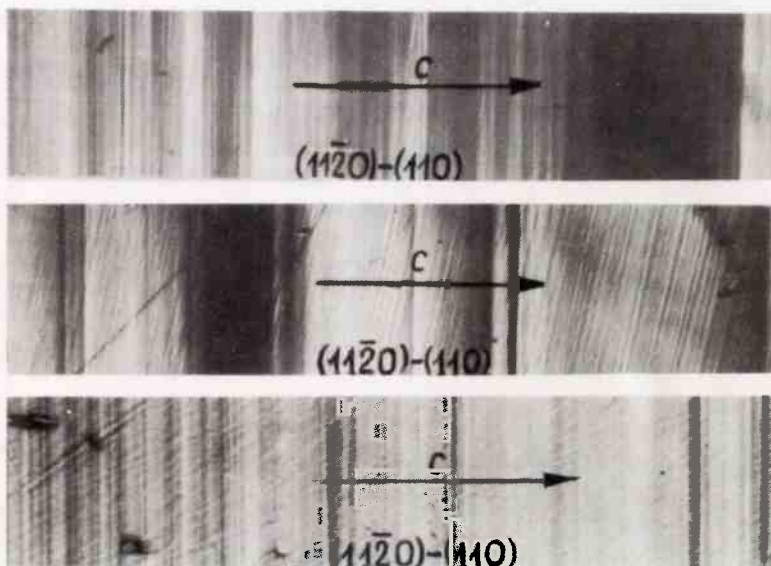
Rys. 3. Zdjęcie kryształu CdS otrzymanego w warunkach braku stabilności układu zasilania; są widoczne ciemne prążki niejednorodności składu stechiometrycznego i segregacji zanieczyszczeń



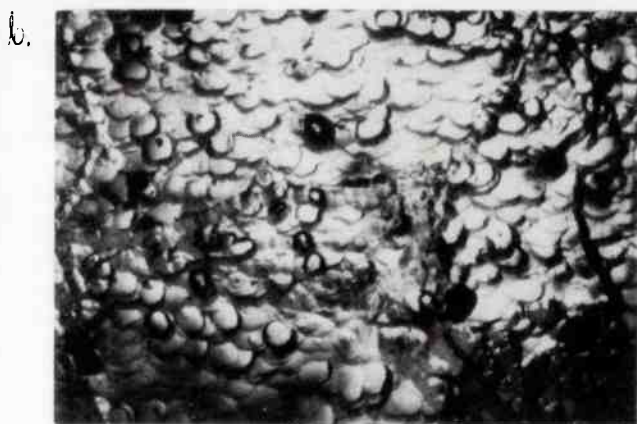
Rys. 4. Wtrącenia w kryształach CdS widziane w świetle przechodzącym w kierunku $\langle 0001 \rangle$: a/ wtrącenia symetryczne rozpraszające światło, b/ wtrącenia nieregularne /pow. 600x/



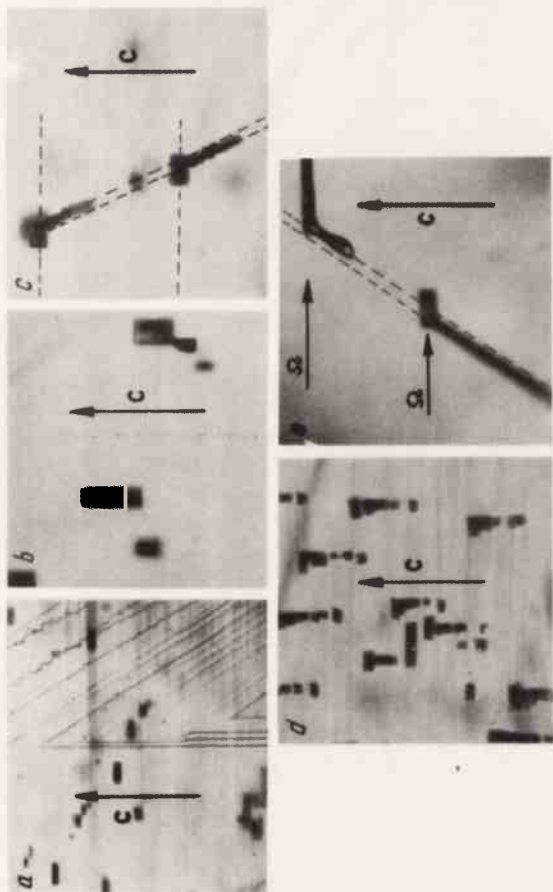
Rys. 5. Obraz wtrąceń w kryształach CdS widziany w świetle przechodzącym w kierunku $\langle 1120 \rangle$ /pow. 600x/



Rys. 6. Pasma niejednorodnej struktury dwójłomności w kryształach ZnS /pow. 600x/



Rys. 7. a/ Zdjęcie mikrostruktury powierzchni kryształu ZnS równoległej do osi (c) po wytrawieniu /pow. 360x/, b/ Zdjęcie mikrostruktury powierzchni kryształu ZnS prostopadłej do osi (c) po wytrawieniu /pow. 360x/



Rys. 9. Obraz wtrąceń gazowych i ujemnych kryształów w świetle przechodzącym w monokryształach ZnS

Dla ułatwienia tworzenia się pojedynczego zarodka w części stożkowej tygla, wiercono otwór o średnicy 1 mm na głębokości 20 mm.

Monokryształizację siarczku cynku prowadzono z materiałów czystych do analiz firmy "PPH Polskie Odczynniki Chemiczne" oraz firmy "SERVA INTERNATIONAL Chemie-H. Handels-GmbH Co. Heidelberg", spiekanych w atmosferze argonu. Ustalono parametry technologiczne procesu monokryształizacji: ciśnienie początkowe w autoklawie - 30 atm, ciśnienie końcowe - 98 atm, temperatura w środku strefy gorącej nagrzewnika - 1900°C, temperatura wewnętrzna ścianki autoklawu - 200°C, temperatura zewnętrzna ścianki 90-95°C, szybkość przesuwu - 14 mm/h.

W tych warunkach straty masy zarówno siarczku kadmu, jak i siarczku cynku, wynikające z parowania, dyfuzji i konwekcji naturalnej wewnątrz autoklawu, były mniejsze od 1%.

Dla uniknięcia wewnętrznych pęknięć kryształów, co mogło nastąpić w wyniku naprężeń powstających przy zbyt szybkim ich studzeniu po zakończeniu procesu monokryształizacji do temperatury pokojowej, stosowano w przybliżeniu liniowe obniżanie temperatury nagrzewnika w ciągu 2-3 godzin. W przypadku średnic 9-16 mm okazało się to wystarczające, jednak kryształy o większych średnicach uległy pękaniu często nawet wiele godzin po wyjęciu z autoklawu. Obecnie są prowadzone w specjalnie przygotowanym autoklawie doświadczenia nad odprężeniem kryształów bezpośrednio po zakończeniu procesu wyciągania. Konstrukcję tego autoklawu omówiono w pracy [22].

Wymiary uzyskanych monokryształów wynikały z wymiarów zastosowanych tygli grafitowych, które pozwalały na uzyskanie monokryształów o średnicach 9, 16 i 38 mm. Pozbawionych pęknięć kryształów o średnicy 38 mm nie udało się dotychczas uzyskać.

Na rysunku 2 pokazano zdjęcie typowych kryształów CdS. Były one barwy ciemno-pomarańczowej i brzowej i posiadały strukturę heksagonalną z osią (c) skierowaną pod kątem 45-90° w stosunku do kierunku wzrostu.

Istotną rolę w procesie wzrostu monokryształu o jednorodnym składzie stechiometrycznym odgrywa stabilność temperatury w trakcie wzrostu. Wszelkie zmiany temperatury odbijają się w kryształach w postaci ciemnych prążków niejednorodności stechiometrycznej składu i segregacji zanieczyszczeń. Prążki takie pokazano na rys. 3.

Oporność właściwa monokryształów CdS zmieniała się w granicach $10^{-1} - 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$. Kryształy nie wykazywały światłoczułości. Zależność oporności właściwej, koncentracji nośników, ruchliwości i stałej Halla od temperatury jest zbliżona do uzyskiwanej dla monokryształów z fazy pary.

Próbki monokryształów CdS, poddawane wygrzewaniu dyfuzyjnemu w parach siarki pod ciśnieniem około 1,6 atm w temperaturze 900°C w ciągu 120 godzin stawały się światłoczułe, z opornością ciemną $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ i jasną $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ / przy oświetleniu żarówką 100 W z odległości 30 cm/. Położenie maksimum fotoczułości było różne w zależności od długości fali światła padającego, i od rodzaju materiału wyjściowego użytego w procesie monokryształizacji.

Otrzymywane monokryształy ZnS posiadały, jak wykazały to badania zdjęć Debye-Scherrera oraz zdjęć odbiciowych Lauego, strukturę mieszaną heksagonalną i regularną. Fakt ten potwierdzają również badania prowadzone przez autorów [23]. Należy przy tym zaznaczyć, że doniesienia na temat struktury kryształów ZnS uzyskiwanych

z substancji stopionej, jakie znajduje się w różnych pracach nie rozstrzygają ostatecznie tego problemu w sposób ogólny, a odnoszą się jedynie do konkretnie otrzymanych kryształów. Jak wiadomo kryształy ZnS występują w dwóch modyfikacjach: regularnej /sfaleryt/ i heksagonalnej /wurcyt/. Taka struktura ZnS sprzyja powstawaniu w trakcie wzrostu defektów upakowania /nieprawidłowego następowania warstw: w przypadku wurcytu mających kolejność ABAB..., a w przypadku sfalerytu - ABCABC.../. Ilość takich defektów rośnie w miarę zwiększania temperatury wzrostu kryształów.

Defekty takie badano metodami rentgenowskimi i metodami mikroskopii elektronowej [23]. Stwierdzono, że przedstawiają one płaskie, prawie dwuwymiarowe, twory w płaszczyźnie [111] struktury regularnej i w płaszczyźnie [0001] struktury heksagonalnej.

Do niedawna uważano, że sfaleryt jest niskotemperaturową, a wurcyt wysokotemperaturową modyfikacją ZnS i że punkt przejścia fazowego $T=1020^{\circ}\text{C}$ rozdziela obie te modyfikacje. Wkrótce jednak stwierdzono, że również przy wzroście kryształów w temperaturach wyższych obserwuje się strukturę sfalerytu - występują tu już jednak defekty upakowania i bliźniaki z symetrią sześciokątną.

Opierając się na fakcie występowania dwójłomności i sześciokrotnej symetrii lauegramów w wyhodowanych przez siebie kryształach, Addamiano, badając wzrost kryształów ZnS z substancji stopionej pod ciśnieniem w temperaturze 1050°C , zaliczył je do modyfikacji heksagonalnej; badania prowadzone przez autorów [23] oraz przez autorów niniejszej pracy nad kryształami otrzymanymi metodą Bridgmana wykazały, że stanowią one swego rodzaju mieszaninę zbliżonych warstw sfalerytu i wurcytu.

Wszystkie kryształy wykazywały efekt dwójłomności, z tym, że dwójłomność ta miała charakter niejednorodny: można było obserwować w kierunku prostopadłym do osi optycznej linie i pasma, tak jak to pokazano na rys. 6. W dalszym ciągu pracy podjęto próbę wyjaśnienia tej niejednorodności opierając się na modelu wzrostu warstwowego kryształu. Orientacja osi wzrostu w stosunku do osi optycznej /oś [0001] - [111] / tworzyła kąt $70-80^{\circ}$.

Zdjęcia rentgenowskie wykonane metodą Deby'a-Scherrera z rozdrobnionych kryształów wykazywały obecność zarówno regularnej, jak i heksagonalnej modyfikacji, przy czym intensywność prążków struktury heksagonalnej była bardzo słaba.

Wykorzystanie dyfrakcyjnych zdjęć rentgenowskich do ilościowej analizy fazowej było niemożliwe, z powodu nakładania się lub częściowego nakładania się prążków struktury sfalerytu i wurcytu z jednej strony, z drugiej zaś - ze względu na możliwość wystąpienia zmian w strukturze podczas rozdrabniania próbek. Można jednakże stwierdzić, że podstawową strukturą występującą w kryształach jest struktura sfalerytu.

Kryształy otrzymane z materiału wyjściowego firmy "PPI Polskie Odczynniki Chemiczne" były bezbarwne lub z odcieniem zielonkawym, natomiast kryształy otrzymane z proszku ZnS firmy SERVA INTERNATIONAL miały zabarwienie niebiesko-zielone.

Otrzymane monokryształy ZnS były wysokopropowe. Ich oporność właściwa zawierała się w granicach $10^{11}-10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$.

2. CHARAKTERYSTYCZNE DEFEKTY W KRYSZTAŁACH CdS I ZnS I MODELE MECHANIZMU ICH POWSTAWANIA W PROCESIE WZROSTU FAZY CIEKŁEJ

Obserwacje defektów w postaci wydzieliń obcych faz wewnątrz kryształów CdS i ZnS prowadzono na mikroskopie MIN-8, w świetle przechodzącym spolaryzowanym oraz w świetle rozpraszonym.

Monokrystaliczne próbki CdS wycinano z optycznie niejednorodnych obszarów kryształu w taki sposób, aby można było je obserwować w kierunkach $[0001]$ i $[1120]$.

Obserwacje w kierunku $[0001]$ wykazały istnienie pustych przestrzeni o średnicy $10 \mu m$, rozpraszających światło w charakterystyczne rezety o symetrii sześciokrotnej, tak jak pokazuje rys. 4a.

Oprócz mikropustek rozpraszających światło przechodzące można było również obserwować obszary z przewagą zniekształconych wtrąceń o symetrii sześciokrotnej lub kulistej, nie wykazujących efektu symetrycznego rozproszenia światła. Wtrącenia takie są widoczne na rys. 4b.

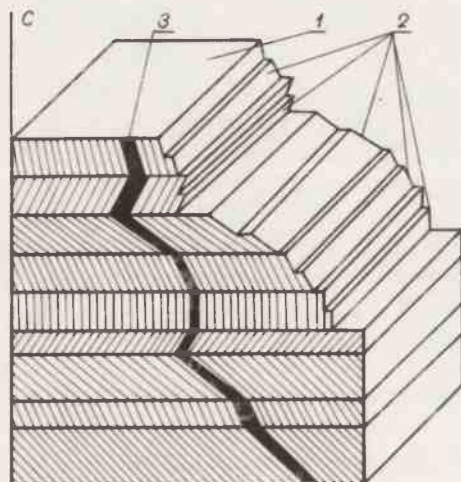
Obserwacje w kierunku $[1120]$ wykazały wokół skupionych wtrąceń wydłużonych w kierunku osi $[0001]$ nieregularne ciemne obszary, jak to pokazuje rys. 5. Istnienie tych obszarów świadczyłoby o wyraźnej zmianie składu stechiometrycznego i segregacji zanieczyszczeń wokół skupionych wtrąceń. Rozmycie w kierunku $[0001]$, znacznie przewyższające rozmycie w kierunku $[1120]$, można dla tych kierunków struktury wycytu tłumaczyć różnicą współczynników dyfuzji w fazie stałej.

Głębokość obserwowanych efektów zmieniała się od zera, /w obszarach kryształu wykazujących optyczną jednorodność, w których wzrost kryształu przebiegał w sposób niezaburzony/ do 10^2 cm^2 /w obszarach kryształu silnie optycznie niejednorodnych - ciemne prążki wynikają z zakłócenia procesu wzrostu przez miejscowe przegrzania substancji krystalizującej/.

Próbki monokryształów ZnS przygotowywano w postaci płytek utrzymywanych przez łupanie. Ze względu na niejednorodną strukturę, dla uniknięcia nieścisłości, charakterystyczne kierunki i płaszczyzny obserwowanych próbek określano stosując oznaczenia podwójne /odpowiadające strukturze heksagonalnej i strukturze regularnej/; ograniczono się przy tym do płaszczyzn i kierunków wybranych dla obserwacji, tzn. $[0001]$ - $[111]$ i $[1120]$ - $[110]$.

Obserwacje płytek ZnS w kierunku $[1120]$ - $[110]$ wykazały istnienie charakterystycznych pasm niejednorodnej dwójtomności $[24]$, prostopadłych do kierunku $[0001]$ - $[111]$. Takie pasma, widziane w świetle spolaryzowanym, pokazano na rys. 6.

Obrazy mikrostruktury monokryształu ZnS w płaszczyznach $[1120]$ i $[0001]$ po trawieniu wykazują równie wyraźnie warstwowy charakter wzrostu kryształu /rys. 7/. Na szczególną uwagę zasługuje pokazany na rys. 7a obraz mikrostruktury na płaszczyźnie $[1120]$. Są tu widoczne warstwy niejednorodnej struktury siarczku cynku, przejawiające się w istnieniu linii i pasm niejednorodnej dwójtomności kryształu. Jest tu charakterystyczne przekazywanie przez kolejne warstwy defektów wynikających najprawdopodobniej z fluktuacji pola temperatur na froncie narastającego makrostopnia. Szczególnie wyraźnie widoczne defekty tego rodzaju pokazano na zdjęciu strzałkami. Linie równoległe w poszczególnych warstwach można tłumaczyć warstwowym rozbudowaniem czoła narastającego makrostopnia, tak jak to pokazano modelowo na rys. 8.

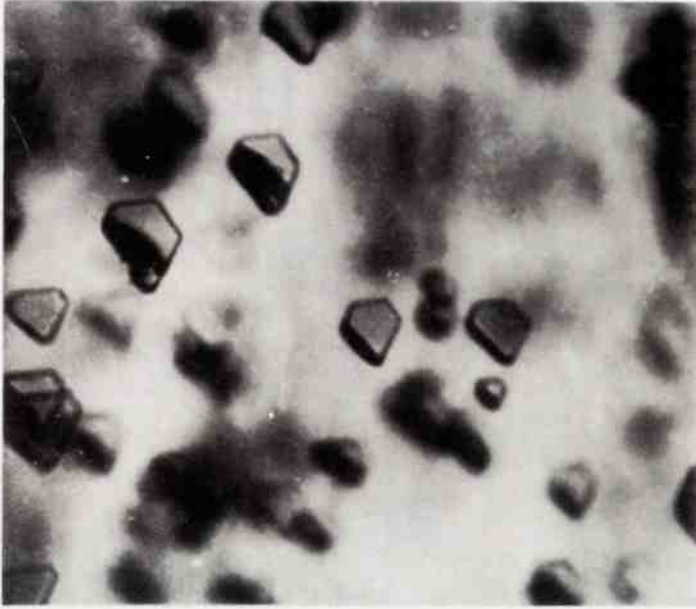


Rys. 8. Model warstwowej budowy kryształu ZnS. Ukazano mechanizm kolejnego przekazywania narastającym warstwom defektu wzrostu: 1 - makrostopień, 2 - warstwy na czołach makrostopni, 3 - mechanizm przekazywania defektu wzrostu

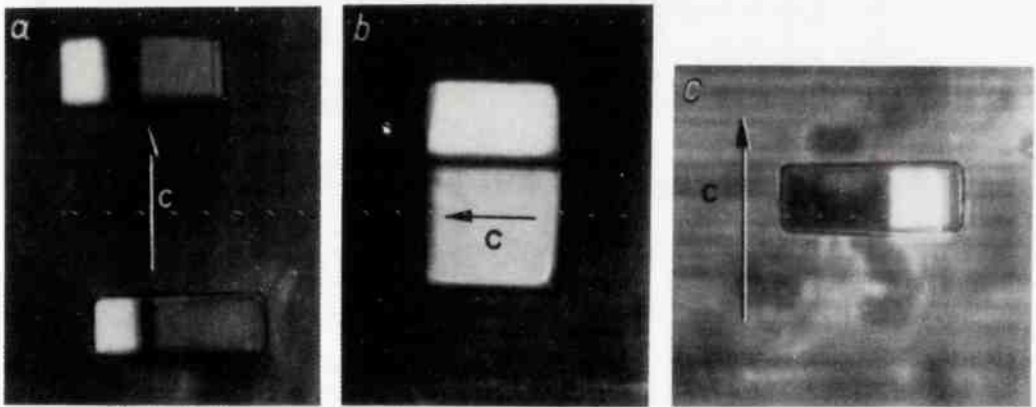
Zgodnie z zaproponowanym modelem, warstwową niejednorodność optyczną kryształu w kierunku prostopadłym do osi (c) oraz warstwową niejednorodność optyczną poszczególnych warstw makrostopni można tłumaczyć istnieniem przejściowych obszarów o strukturze innej, niż struktura zasadniczego obszaru makrostopnia. Obszary te są bardzo wąskie i z jednej strony wynikają z różnicy w orientacji powierzchni czoła kolejnego makrostopnia w stosunku do orientacji powierzchni czoła makrostopnia poprzedniego, a z drugiej - z faktu rozbudowywania makrostopnia na drodze narastania warstwowego. Niewielkie rozmiary obszarów przejściowych w porównaniu z wymiarami poszczególnych warstw mogły być powodem, że cytowany w pracy [24] Singer, badając rentgenogramy otrzymane za pomocą wiązki $10\ \mu\text{m}$ od poszczególnych pasm, nie stwierdził korelacji między pasmami podwójnego załamania i zmianami w strukturze poszczególnych pasm. Jego twierdzenie, że zmiany w strukturze były widoczne również w pasmach optycznie jednorodnych, można wyjaśnić za pomocą zaproponowanego przez nas modelu mechanizmu wzrostu.

Podobnie jak w przypadku CdS do obserwacji defektów w postaci wtrąceń obcych faz wewnątrz kryształów wybierano obszary wykazujące prążki niejednorodności optycznej. Stwierdzono, że w kierunku prostopadłym do osi (c), w świetle przechodzącym, są widoczne wyraźnie ciemne prostokąty wtrąceń o wymiarach $100\text{--}200\ \mu\text{m}$, o dłuższym boku równoległym do pasm niejednorodnej dwójłomności, tak jak to pokazano na rys. 9a, lub prostopadłym do tych pasm, tak jak to pokazano na rys. 9b. Takie charakterystyczne ułożenie obejmowało na ogół większy obszar niejednorodnego fragmentu kryształu i najprawdopodobniej wynikało z szybkości przemieszczania się frontu krystalizacji.

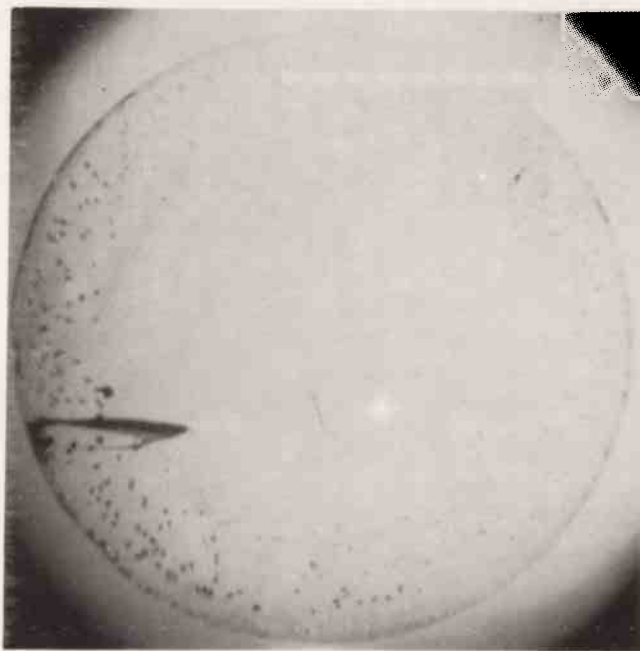
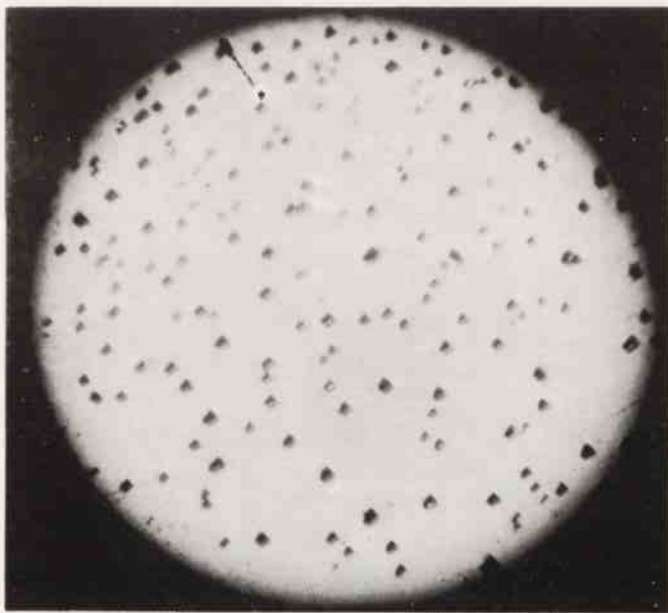
Pewne obszary badanych próbek wykazywały istnienie wtrąceń, w regularny sposób uszeregowanych nad sobą, /rys. 9c/, lub też wtrąceń posiadających wydłużone kanały zakończone pustką w postaci płytki widocznej w świetle przechodzącym w formie prostokąta, /rys. 9d/. Kąt między osią prostokąta i osią kanału zachował się dla ca-



Rys. 11. Obraz płytek "ujemnych kryształów" w kryształach ZnS widziany w kierunku osi (c) w świetle przechodzącym /pow. 600x/



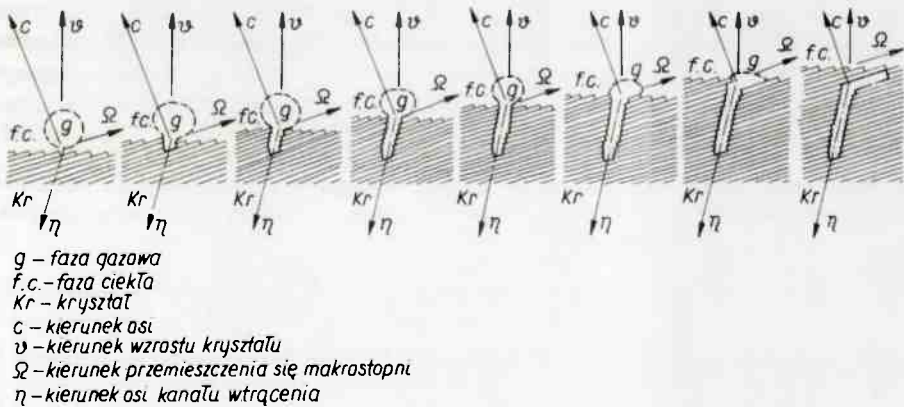
Rys. 12. "Ujemne kryształy" w monokryształe ZnS widziane w świetle rozproszonym /pow. 1200x/



Rys. 13. Obraz wtrąceń w poprzecznym przekroju monokryształu ZnS w świetle przechodzącym: a/ przy froncie krystalizacji zbliżonym do płaskiego, b/ przy wypukłym froncie krystalizacji

tego obszaru, na którym występował ten rodzaj defektów, co świadczy o wyraźnym związku warunków krystalizacji z geometrycznym kształtem wtrąceń, a więc z omówionym na wstępie mechanizmem ich tworzenia. Jest charakterystyczne, że zarówno geometryczna oś kanału, jak i położenie osi płytki "ujemnego kryształu" kończącej taki kanał, są ściśle związane z kierunkami krystalograficznymi, pozostają natomiast całkowicie niezależne od kierunku przemieszczania się makroskopowego frontu krystalizacji. Orientację osi kanału /rys. 9d/ można wyjaśnić anizotropią kinetycznego współczynnika krystalizacji; trudniej natomiast wyjaśnić powstawanie na końcu kanału płytki "ujemnego kryształu", zakładając powszechnie przyjmowany w takich przypadkach mechanizm wzrostu normalnego. Szczególnie trudno wyjaśnić na podstawie tego mechanizmu zabudowania górnej powierzchni zamykającej płytkę "ujemnego kryształu".

Powstawanie oddzielnych "ujemnych kryształów" oraz płytek "ujemnego kryształu" powstających na zakończeniu pustego wąskiego kanału, jest potwierdzeniem warstwowego mechanizmu wzrostu kryształu związanego z ruchem makrostopni. Zabudowywanie czołowej powierzchni makrostopnia odbywa się na drodze mechanizmu normalnego lub warstwowego, tak jak to pokazano na modelu /rys. 8/. Ciśnienie panujące wewnątrz pustki gazowej, częściowo znajdującej się w środku fazy stałej, a częściowo w fazie ciekłej, ma wartość określoną przez ciśnienie hydrostatyczne i ciśnienie gazu nad lustrem cieczy. Ciśnienie to oraz zaburzenie pola przesyceń, stanowią przeszkodę w zabudowywaniu kolejnych makrostopni osiągających krawędź kanału, aż do czasu, kiedy całkowita jego objętość jest na tyle duża, że może pomieścić w sobie objętość fazy gazowej przy danym ciśnieniu, a zaburzone pole przesyceń ulegnie wyrównaniu. Przemierzający się w tym momencie makrostopień zamyka całkowicie pustkę wewnątrz kryształu. Kolejne fazy powstawania wtrącenia znajdującego się na rys. 9d pokazuje rys. 10.



Rys. 10. Schemat kolejnych stadiów powstawania wtrącenia w monokryształe ZnS

Może się zdarzyć, że w wyniku konwekcyjnego lub innego miejscowego zaburzenia termicznego, rozwijający się kanał wtrącenia zostaje przerwany przez narastający kolejny makrostopień; widać wówczas charakterystyczne sąsiedztwo wtrąceń /zob. rys. 9c/. W przypadku przerwania kanału wskutek wyżej wymienionych przyczyn wtrącenia gazowego dokonuje warstwa cieczy macierzystej; wypełnia ona kanał, tworząc, w wyniku występującego w nim dużego przechłodzenia, wtrącenie stałe.

Obserwacje omawianych defektów w kierunku osi (c) wykazały brak charakterystycznego rozpraszania światła, tak jak to miało miejsce w krysztalach CdS. Obraz wtrąceń w tym kierunku zachowuje postać nieregularnych wielokątów /zob. rys. 11/.

Dla lepszej obserwacji przestrzennej "ujemnych kryształów" zastosowano światło rozproszone; w ten sposób uzyskano bardziej plastyczne obrazy przestrzenne, tak jak to pokazują zdjęcia na rys. 12.

Przeprowadzono również obserwacje rozmieszczenia omawianych defektów w poprzecznym przekroju kryształu ZnS, przy wypukłym i zbliżonym do płaskiego froncie krystalizacji. Jak należało oczekiwać, w przypadku zbliżonego do płaskiego frontu krystalizacji, rozmieszczenie wtrąceń gazowych jest równomierne w całym przekroju poprzecznym /zob. rys. 13a/. W przypadku wypukłego frontu wtręcenia rozkładały się natomiast w obszarze pierścienia zewnętrznego. Wielkość wtrąceń malała wraz ze zbliżaniem się do środka. Przykład takiego rozmieszczenia wtrąceń pokazano na rys. 13b.

3. KRYSZTAŁY NA BAZIE ROZTWORÓW CdS-ZnS

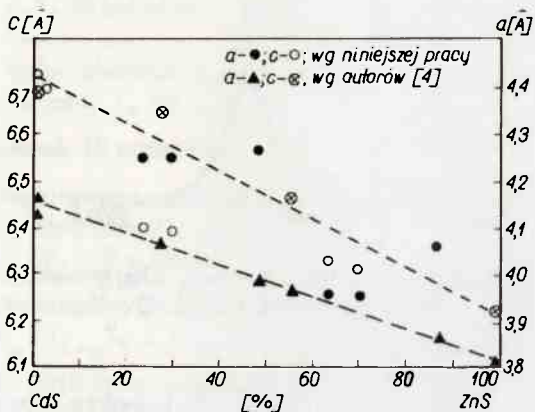
Materiały wyjściowe w postaci proszków o czystości luminiforowej mieszano w określonym składzie, a następnie, po lekkim sprasowaniu, krystalizowano pod ciśnieniem 80 atm argonu metodą Bridgmana, w tyglach grafitowych. Otrzymano w ten sposób kryształy o średnicy 9 mm i długości do 80 mm. Lite i niespękane kryształy uzyskiwano w przypadku przewagi CdS powyżej 80%. Pozostałe kryształy wykazywały liczne bloki i spękania wewnętrzne. Można było z nich wybierać kawałki monokrystaliczne o objętości ok. 0,5 cm³.

Z przygotowanych kryształów pobierano próbki z odcinka długości 2 cm od podstawy części stożkowej kryształu. Na próbkach tych wykonywano analizę polarograficzną dla ustalenia zawartości procentowej CdS i ZnS w kryształach. Stwierdzono, że ubytki masy w procesie krystalizacji, sięgające 10%, pochodziły głównie od CdS, co stawało się powodem niezgodności procentowej składów początkowych ze składami po procesie krystalizacji. I tak na przykład, jeśli skład początkowy wynosił 20% ZnS i 80% CdS, to skład końcowy zmienił się do 29,47% ZnS i 70,53% CdS.

Oprócz próbek do analizy polarograficznej pobierano również próbki do pozostałych badań strukturalnych optycznych i oporności właściwej. Metodą piknometryczną określano gęstość dla całego kryształu.

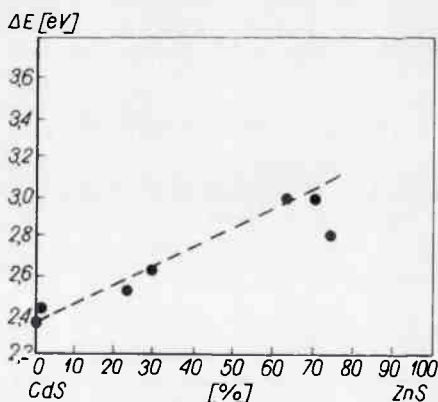
Pomiary stałych sieciowych wykonywano metodą proszkową Deby'a-Scherrera. Używano kamery DKK-60. Do naświetlania stosowano promieniowanie lampy chromowej $Cr_{K\alpha}$ przy napięciu $V_A = 40$ kV i naprężeniu $I_A = 19$ mA oraz filmu Agfa-Gevaert D-7.

Obliczenia stałych sieciowych prowadzono metodą Cohena /metoda najmniejszych kwadratów, obliczenia wykonywano numerycznie/. Określano stałe sieciowe materiałów wyjściowych oraz topionego ZnS, a następnie poszczególnych kryształów CdS-ZnS. Siarczki cynku charakteryzował się strukturą kubiczną o stałej sieci 5,42 Å. W tym CdS i wszystkich pozostałych badanych kryształach CdS-ZnS stwierdzono wyłączenie odmiany heksagonalnej. W kryształach o niskiej zawartości CdS /do 10%/, stwierdzono istnienie mieszaniny obydwu faz: regularnej i heksagonalnej. W kryształach tych nie określano parametrów sieci. Na rysunku 14 pokazano zależność parametrów sieci (a) i (c) w kryształach CdS-ZnS o strukturze heksagonalnej.

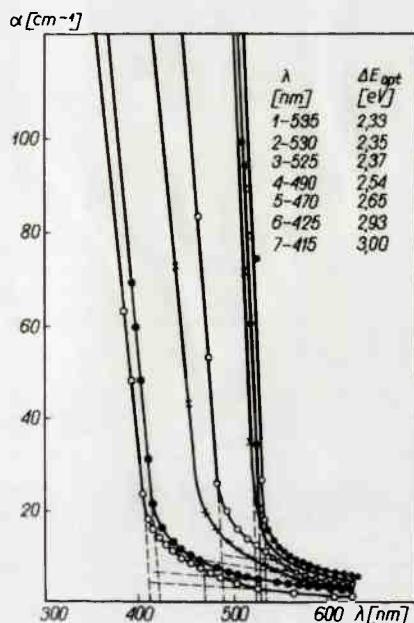


Rys. 14. Wykres zmian parametru sieci w kryształach CdS-ZnS w zależności od składu

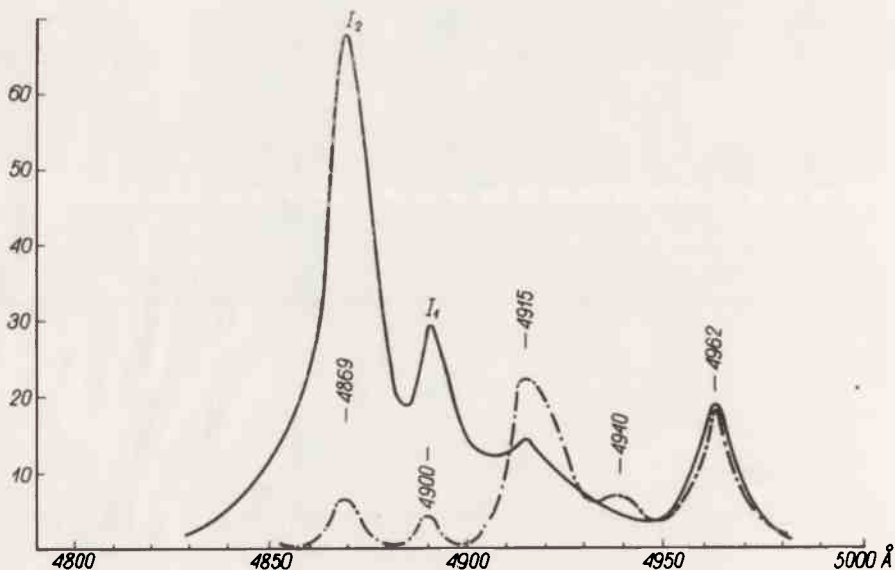
Szerokość przerwy energetycznej wyznaczono na podstawie ekstrapolacji krzywych zależności współczynnika absorpcji α od długości fali. Zależność szerokości przerwy energetycznej ΔF od składu procentowego przedstawiono na rys. 16. Ze względu na procedurę ekstrapolacyjną, wyznaczone w ten sposób wartości ΔF można uznać za przybliżone.



Rys. 16. Zależność przerwy energetycznej od składu



Rys. 15. Zależność współczynnika absorpcji od λ i od składu



Rys. 17. Zależność poziomów ekscytonowych od długości fali. Krzywy, ciągły wektor polaryzacji $E \perp C$, krzywa przerywana - wektor polaryzacji $B \perp C$

Zmiany szerokości przerwy energetycznej ze składem obarczone będą jednakże znacznie mniejszym błędem, aniżeli bezwzględne wartości F . Na próbce o zawartości 0,01% ZnS mierzono luminescencję w temperaturze ciekłego helu. Luminescencję pobudzano światłem wysokociśnieniowej lampy rtęciowej. Obserwowane widmo luminescencji przedstawia rys. 17. Jest to typowe widmo obserwowane w CdS w obszarze blisko krawędzi podstawowej, interpretowane jako rekombinacja w kompleksach ekscytonowych. Położenie obserwowanych linii ekscytonów związanych I_1 i I_2 ściśle odpowiada położeniu identycznych linii w czystym CdS [25]. Nie zaobserwowano w luminescencji linii odpowiadających ekscytonom swobodnym, co sugeruje, że już przy niewielkiej zawartości ZnS prawdopodobieństwo rekombinacji promienistej przez ekscytony swobodne jest niewielkie. Być może wiąże się to z większym zdefektowaniem mierzonego kryształu.

Przeprowadzono badania zmian gęstości i oporności właściwej w kryształach CdS-ZnS o różnych składach.

Badania oporności właściwej kryształów wykazały, że przy niskiej zawartości ZnS /do kilku procent/ kryształy są niskooporowe $/1 \div 10^3 \Omega \cdot \text{cm}/$. Przy większych zawartościach oporność kryształów gwałtownie wzrasta i zawiera się w granicach $10^{10} \div 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. Światłoczułość tych kryształów jest w granicach 1-2 rzędów wielkości.

4. MONOKRYSTAŁY STOPÓW CdS+Zn

4.1. Monokrystały stopów CdS+Zn

Materiały wyjściowe do monokrystalizacji w postaci proszków /CdS - o czystości spektralnej i Zn o czystości 5N/ mieszano w ilościach od 3 do 32% wagowych w stosunku do CdS. Przygotowane mieszaniny poddawano topieniu w tyglach grafitowych,

po czym uzyskane wlewki polikrystaliczne rozdrabniano i przeprowadzono topienie celem ujednorodnienia wsadu. Proces ten powtarzano czterokrotnie, po czym przeprowadzono monokryształizację metodą Bridgmana w autoklawie pod ciśnieniem argonu, tak jak to opisano wyżej.

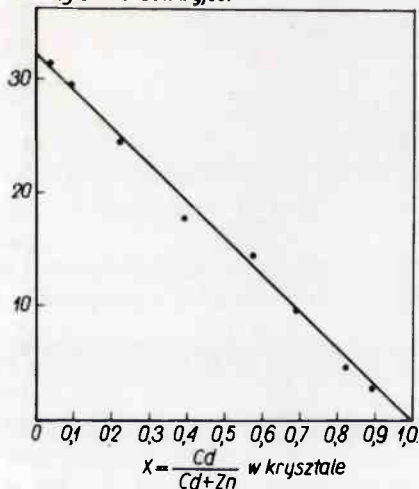
Na ogół wlewki po procesie monokryształizacji składały się z kilku bloków monokryształicznych. Z takich wlewków wycinano fragmenty o długości 2 cm od podstawy części stożkowej i poddawano analizie chemicznej oraz badaniom własności fizycznych takich, jak parametry sieci krystalicznej, wielkość przerwy energetycznej, położenie krawędzi absorpcji podstawowej i oporność elektryczna.

4.2. Skład chemiczny i jednorodność kryształów $Cd_xZn_{1-x}S$

Skład chemiczny substancji wyjściowych oraz uzyskiwanych z nich kryształów podano w tabl. 1, na podstawie której sporządzono wykresy przedstawione na rys. 18-21.

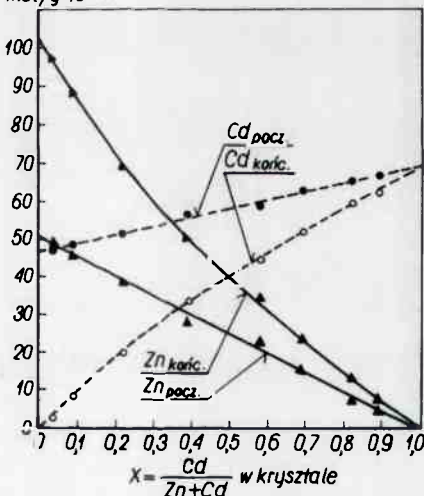
Rysunek 18 przedstawia zależność stosunku $\frac{Cd}{Zn+Cd} = x$ w produkcie krystalizacji od procentowego udziału cynku w mieszaninie wyjściowej CdS. Na podstawie tego wykresu można określić skład mieszaniny wyjściowej niezbędny dla uzyskania kryształów $Cd_xZn_{1-x}S$ o złożonej wartości x . Wykresy na rys. 19 i 20 przedstawiają zawartość poszczególnych składników w 1 g substancji wyjściowej i uzyskanego kryształu związku $Cd_xZn_{1-x}S$. Z rysunku 19 widać, że w miarę zwiększenia udziału cynku w mieszaninie wyjściowej następuje zmniejszanie się zawartości kadmu w produkcie krystalizacji. Mamy do czynienia z przechodzeniem od czystego CdS przez mieszaninę CdS-ZnS do ZnS domieszkowanego kadmem na poziomie poniżej 10^{-4} mola/g. Zmiany zawartości, zarówno Zn jak i Cd w funkcji x odbiegają dość znacznie od liniowych.

% wag Zn w subst. wyjśc.



Rys. 18. Zależność składu końcowego kryształu $Cd_xZn_{1-x}S$ od procentowego składu substancji wyjściowej

mol/g · 10⁻⁴

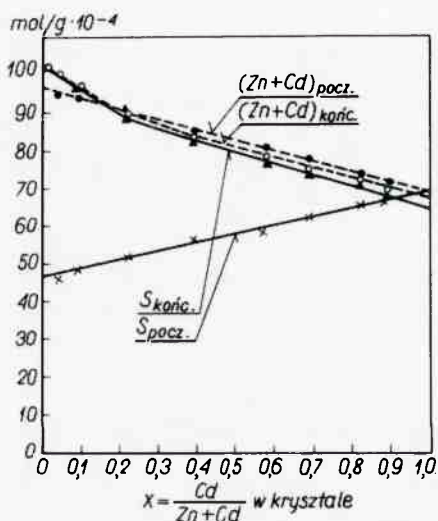


Rys. 19. Zawartość kadmu i cynku w 1 g substancji wyjściowej i 1 g kryształu jako funkcja $x = \frac{Cd}{Zn+Cd}$ w kryształach

Na podstawie rys. 20 można stwierdzić, że sumy zależności Zn+Cd od x w zakresie $0,2 < x < 1,0$ jest w dużym przybliżeniu liniowa.

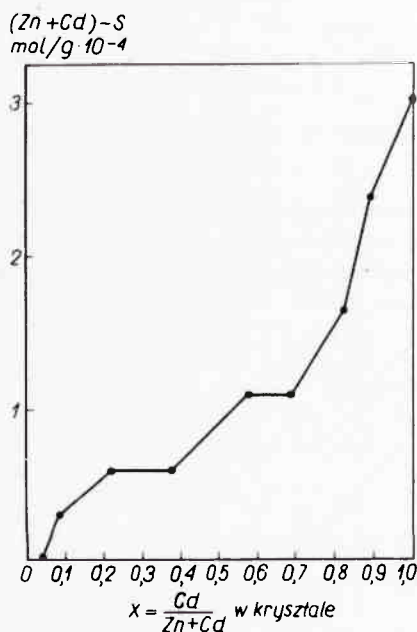
Odchylenie od liniowo występującej dla składów $x < 0,2$ oraz nieznacznie dla $x > 0,9$. Dla składów $0,2 < x < 0,9$ uzyskuje się bez większych trudności znacznej wielkości bloki monokrystaliczne. Natomiast dla $x < 0,2$ i $x > 0,9$ występuje duża tendencja do polikrystalizacji. Fakt ten można tłumaczyć znacznymi naprężeniami występującymi wokół tworzących się wydzielonych obszarów, w pierwszym przypadku CdS w ZnS, a w drugim - ZnS w CdS.

Zawartość siarki w kryształach w całym zakresie zmienności x jest praktycznie niższa od sumy Zn+Cd, jak to pokazuje wykres na rys. 20, przy czym wielkość odchylenia od stechiometrii w stronę kationów zmienia się wraz z x /zob. rys. 21/. Jak widać na wykresie, w miarę zwiększania udziału Zn w kryształach maleje odchylenie od stechiometrii, aż do wartości poniżej 10^{-4} mola/g dla ZnS domieszkowanego kadmem na poziomie poniżej 10^{-4} mola/g /przy $x = 0$ /. Fakt ten tłumaczy znacznie niższą tendencja do dysocjacji ZnS niż CdS w temperaturze topnienia tych związków.



Rys. 20. Zależność początkowej i końcowej zawartości /Zn+Cd/ i S w 1 g jako

$$\text{funkcja } x = \frac{\text{Cd}}{\text{Zn+Cd}} \text{ w kryształach}$$



Rys. 21. Odchylenie od stechiometrii w stronę nadmiaru metali w 1 g kryształach jako

$$\text{funkcja } x = \frac{\text{Cd}}{\text{Zn+Cd}} \text{ w kryształach}$$

Dla oszacowania niejednorodności składu kryształów przeprowadzono analizę punktową w płytce kryształu za pomocą mikrosondy. Wyniki przeprowadzonej analizy wraz ze schematem rozmieszczenia punktów pomiarowych przedstawiono w tabl. 2. Jak wynika z danych zamieszczonych w tej tabelicy, niejednorodności składu wynoszą $x = \pm 0,03$. Analiza wykazała poza tym, że mimo iż średnie odchylenie od stechiometrii jest przesunięte w stronę nadmiaru metali, w poszczególnych punktach występują również niekiedy odchylenia w stronę nadmiaru siarki. Odchylenia od stechiometrii mierzo-

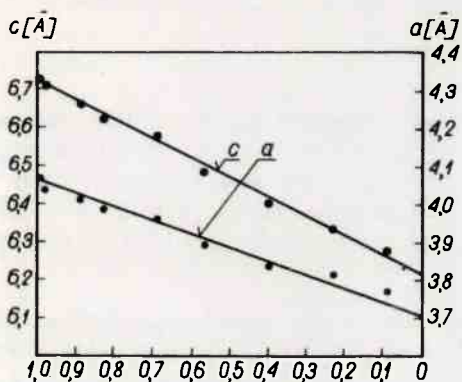
ne w poszczególnych punktach z reguły znacznie przewyższają co do wartości bezwzględnej, wartość średniego odchylenia.

4.3. Podstawowe własności fizyczne otrzymanych kryształów

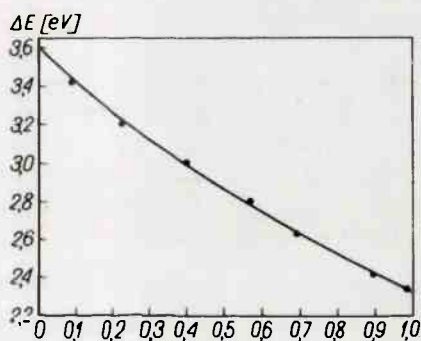
Wyniki pomiarów podstawowych własności fizycznych kryształów $Cd_xZn_{1-x}S$ uzyskanych w procesie krystalizacji ze stopów CdS+Zn zebrano w tabl. 3.

Pomiary rentgenowskie parametrów sieci kryształów $Cd_xZn_{1-x}S$ wykazały istnienie głównie struktury wurcytu w przybliżeniu z liniową zmianą parametrów sieci zarówno (a) jak i (c): od wartości odpowiednich dla CdS /przy $x = 1$ / do wartości odpowiednich dla ZnS /przy $x = 0$ / tak, jak to pokazano na rys. 22. Jednakże w miarę wzrostu x pojawiają się w kryształach politypy, a przy $x < 0,4$ stwierdza się na zdjęciach Debye-Scherrera obecność prążków struktury regularnej. Przy małych wartościach $x < 0,3$ stwierdza się charakterystyczne dla ZnS pasma niejednorodnej dwójtomności.

Na rysunku 23 pokazano przebieg zmian szerokości przerwy energetycznej obliczonej na podstawie pomiarów optycznych krawędzi absorpcji podstawowej, które wykonano przez porównanie transmisji dla różnych grubości tych samych próbek.

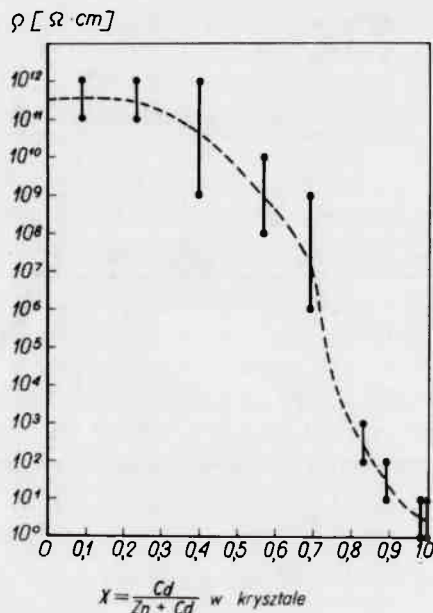


Rys. 22. Zależność parametrów sieci heksagonalnej w kryształach $Cd_xZn_{1-x}S$ od wartości x



Rys. 23. Zależność przerwy energetycznej w kryształach $Cd_xZn_{1-x}S$ od wartości x

Zależność oporności właściwej kryształów od x przedstawia rys. 24. Zmiany oporności właściwej są podobne do obserwowanych w przypadku kryształów CdS+ZnS. Charakterystyczny kształt krzywej na tym rysunku można tłumaczyć opierając się na wykresie odchyłek od stechiometrii w stronę nadmiaru metali - przedstawiony na rys. 21. W miarę zwiększania zawartości ZnS w związku $Cd_xZn_{1-x}S$ odchylenie stechiometrii w stronę nadmiaru metali maleje, natomiast oporność wzrasta.



Rys. 24. Zależność oporności właściwej kryształów $C_xZn_{1-x}S$ od wartości x

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały możliwość otrzymywania monokryształów siarczku cynku i kadmu metodą Bridgmana o wymiarach: 9-16 mm średnicy i ok. 75 mm długości, o własnościach elektrycznych i optycznych zbliżonych do własności kryształów otrzymywanych z fazy pary. Prowadzone są prace nad uzyskaniem monokryształów o średnicy 36 mm i długości 300 mm. Dotychczas w tyglach o tej średnicy uzyskuje się pojedyncze bloki monokryształiczne o masie ponad 150 g.

Dużo efektywność procesów monokryształizacji z substancji stopionych, w porównaniu z innymi metodami, stanowi o przydatności tej metody do otrzymywania monokryształów związków typu $A_{1-x}B_xVI_2$. Wzrost oporności niskooporowych kryształów po wygrzewaniu w parach siarki tłumaczy się zmniejszeniem koncentracji kadmu i siarki w międzywęzłach i zwiększeniem się koncentracji wakansów w postaci kationów, przy jednoczesnym zmniejszaniu się koncentracji wakansów anionowych.

Z przedstawionych obserwacji makroskopowych wtrąceń w kryształach CdS, ZnS i ZnSe, otrzymywanych z substancji stopionych pod ciśnieniem, wynika przede wszystkim wniosek, że mimo dużych szybkości wzrostu /do 3 cm/h/ i dużych przechłodeń w strefie wzrostu, mamy tu do czynienia z mechanizmem warstwowym wzrostu kryształów.

Bezpośrednią przyczyną powstawania wtrąceń gazowych i substancji macierzystej jest przegrzewanie substancji stopionej przy niedostatecznym ciśnieniu lotnego składnika nad cieczą.

Wtrącenia gazowe w postaci "ujemnych kryształów" posiadają wykształcone formy wielościanów ograniczonych ścianami o niskich wskaźnikach Millera, analogicznych jak kryształy rzeczywiste. Podlegają one tym samym prawom, co kryształy rzeczywiste,

z tą różnicą, że ich objętość nie wynika głównie ze wzrostu, w tym przypadku przez przyłączenie kolejnych wakansów /choć zwiększanie na tej drodze jest możliwe/, lecz w zasadniczej części ogranicza się do objętości fazy gazowanej zbudowanej ścianami krystalicznymi substancji krystalizującej. Położenie i formy "ujemnych kryształów" w kryształach rzeczywistym są całkowicie podporządkowane jego strukturze i symetrii.

Obserwowane obrazy wtrąceń dobrze ilustrują teoretycznie rozważane mechanizmy ich powstawania.

Nieregularny kształt pustych przestrzeni, zbliżonych do zdeformowanych wielościannów, można tłumaczyć tym, że wskutek gromadzenia się domieszek w pobliżu "ujemnego kryształu" obniża się temperatura topnienia obszaru kryształu bezpośrednio do niego przylegającego i może następować jego wytopienie już po przejściu frontu przez strefę wzrostu.

Przedstawione na rys. 14 zmiany parametrów sieci kryształów mieszanych CdS-ZnS uzyskanych w niniejszej pracy wskazują, że wszystkie punkty, zarówno wynikające z literatury, jak i uzyskane przez nas dla parametru (a), układają się w granicach błędu doświadczalnego liniowo /zgodnie z prawem Vegarda/. Natomiast punkty dla parametru (c) odbiegają od zależności prostej i wykazują rozrzut. Dwa punkty uzyskane w niniejszej pracy /dla 64,63% ZnS i 70,0% ZnS/ wykazują wyraźnie zaniżone wartości parametru (c). Jest to prawdopodobnie spowodowane wzrostem układu silniejszego wiązania ZnS oraz zwiększania się możliwości defektów upakowania wraz ze wzrostem zawartości cynku. Czysty ZnS otrzymywany tą metodą posiada struktury mieszane: regularną i heksagonalną.

Jeżeli założymy, że w naszych kryształach występuje politypia, to szacunkowe obliczenia wykazują, że parametr sieci (c) powinien ulegać zmniejszeniu. Takie zmiany są obserwowane, a wielkość ich odpowiada 1-2% ewentualnej zawartości regularnej odmiany ZnS. Przyjmując taką interpretację zawyżonych wartości parametru (c), jaką obserwowano w pracy [19], można ją tłumaczyć zawartością fazy regularnej CdS. Należy pamiętać o tym, że omawiane tutaj zawartości faz leżą poniżej granicy wykrywalności ilościowej analizy rentgenowskiej faz krystalicznych.

Pomiary luminescencji CdS zawierającego 0,01% ZnS w obszarze bliskim krawędzi absorpcji wskazują na małe prawdopodobieństwo rekombinacji promienistej przez ekscytyny swobodne.

Przyczyny tego faktu mogą być następujące:

1. W kryształach domieszkowanych powstaje znacznie większa koncentracja defektów, aniżeli w czystych kryształach CdS. W związku z tym znacznie bardziej prawdopodobna jest rekombinacja przez ekscytyny związane, aniżeli swobodne.

2. Zaburzenia spowodowane wbudowywanymi się w sieć atomami cynku prowadzą do znacznego skrócenia czasu życia ekscytonów swobodnych. Sprawdzono możliwość otrzymywania pod ciśnieniem argonu monokryształów $Cd_xZn_{1-x}S$ ze stopów CdS+Zn o własnościach fizycznych takich jak kryształów otrzymywanych ze stopów CdS+Zn. Ponad stechiometryczny nadmiar metali w kryształach jest znacznie mniejszy, niż to wynikałoby ze składu stopionej mieszaniny wyjściowej. W miarę dodawania cynku następuje ubytek kadmu. Jak się tego należało spodziewać w przypadku krystalizacji ze stopów CdS+Zn mamy do czynienia z typowym przypadkiem tworzenia roztworu stałego

zamiennowęzłowego, gdzie atomy Cd w węzłach sieci zostają zamienione przez atomy Zn. Ilość Cd, jaka pozostaje w kryształach w charakterze domieszki, jest niższa od 10^{-4} mola/g. Zasadniczym problemem technologicznym przy otrzymywaniu kryształów $Cd_xZn_{1-x}S$ ze stopów CdS+Zn metodą Bridgmana jest problem niejednorodności składu. Problem ten może być rozwiązany w przypadku zastosowania metody Czochralskiego pod ciśnieniem, gdzie można znacznie lepiej zabezpieczyć mieszanie substancji i uzupełnienie jej składu w trakcie wzrostu kryształu. Wymaga to jednakże nowej konstrukcji aparatury. W miarę zwiększania udziału ZnS w związku $Cd_xZn_{1-x}S$ pojawiają się typowe dla ZnS zaburzenia struktury: faza regularna i politypy.

Tablica 1

Skład chemiczny substancji wyjściowej oraz kryształów $Cd_xZn_{1-x}S$

Nr próbki	Procentowy skład substancji wyjściowej Zn/CdS	Zawartość Cd w substancji wyjściowej		Zawartość Zn w substancji wyjściowej		Zawartość Cd+Zn po krystalizacji		Zawartość S w substancji wyjściowej		$x = \frac{Cd}{Cd+Zn}$ w kryształach	Odchylenia od stechiometrii /mol/g/
		/obliczona/ /mol/g·10 ⁻⁴ /	/mierzona/ /mol/g·10 ⁻⁴ /	/obliczona/ /mol/g·10 ⁻⁴ /	/mierzona/ /mol/g·10 ⁻⁴ /	/obliczona/ /mol/g·10 ⁻⁴ /	/mierzona/ /mol/g·10 ⁻⁴ /	/obliczona/ /mol/g·10 ⁻⁴ /	/mierzona/ /mol/g·10 ⁻⁴ /		
1	$\frac{3}{99}$	66,9	62,2	4,59	7,58	69,78	66,9	67,4	0,89	M 2,38	
2	$\frac{5}{95}$	65,8	59,8	7,65	13,1	72,9	65,8	71,3	0,82	M 1,6	
3	$\frac{16}{90}$	62,3	51,8	15,3	23,3	75,1	62,3	74,0	0,69	M 1,1	
4	$\frac{15}{85}$	58,8	44,9	22,9	34,1	79,0	58,8	76,7	0,56	M 1,1	
5	$\frac{18}{82}$	56,8	33,3	27,6	50,7	84,0	56,8	83,4	0,39	M 0,6	
6	$\frac{25}{75}$	52,0	20,2	36,2	69,8	90,0	52,0	89,4	0,22	M 0,6	
7	$\frac{30}{70}$	48,5	8,5	45,9	88,5	97,0	48,5	96,7	0,09	M 0,3	
8	$\frac{32}{68}$	45,9	2,8	49,0	97,5	100,3	45,9	100,3	0,04	M 0	
9	$\frac{0}{100}$	69,0	67,5	0	0	67,5	69,0	64,5	1,00	M 3,0	

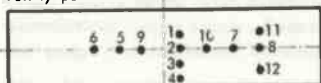
* M - metal

Tablica 2

Wyniki punktowej analizy składu w płytce monokryształu $Cd_{0,29}Zn_{0,71}S^{**}$

Nr punktu pomiarowego	Zawartość poszczególnych składników związku w ułamkach atomowych			Odchylenie od stechiometrii w ułamkach atomowych ^{**}	Zn+Cd w ułamkach atomowych	$x = \frac{Cd}{Zn+Ca}$
	S	Zn	Cd			
1	0,478	0,363	0,159	0,044M	0,522	0,30
2	0,470	0,396	0,134	0,060M	0,530	0,25
3	0,504	0,367	0,129	0,008S	0,496	0,26
4	0,498	0,354	0,148	0,004M	0,502	0,29
5	0,516	0,340	0,144	0,032S	0,484	0,30
6	0,474	0,364	0,162	0,052M	0,526	0,31
7	0,515	0,354	0,131	0,030S	0,485	0,27
8	0,499	0,346	0,155	0,002M	0,501	0,30
9	0,508	0,352	0,140	0,016S	0,492	0,28
10	0,501	0,350	0,149	0,002S	0,499	0,30
11	0,518	0,346	0,136	0,036S	0,482	0,28
12	0,504	0,344	0,152	0,008S	0,496	0,31
Średnice w próbce	0,499	0,356	0,146	0,003M	0,502	0,29 ± 0,03

^{**} Punkty pomiarowe



Skala 1:1

^{**} M - metal
S - siarka

Tablica 3

Podstawowe własności kryształów $Ca_{1-x}Zn_xS$ w zależności od wielkości x

Nr próbki	x	Parametry sieci [*]		Krawędź absorpcji /mm/	E_{opt} /eV/	$\Omega \cdot cm$
		a	c			
1	0,98	4,137	6,712	531	2,34	1-10
2	0,89	4,113	6,662	514	2,42	10 ⁻¹⁰²
3	0,83	4,090	6,626	491	2,54	10 ²⁻¹⁰³
4	0,69	4,062	6,558	472	2,63	10 ⁶⁻¹⁰⁹
5	0,57	3,990	6,482	444	2,80	10 ⁸⁻¹⁰¹⁰
6	0,40	3,937	6,401	412	3,01	10 ⁹⁻¹⁰¹²
7	0,23	3,915	6,337	388	3,20	10 ¹¹⁻¹⁰¹²
8	0,09	3,869	6,278	363	3,42	10 ¹¹⁻¹⁰¹²
9	1,00	4,168	6,729	535	2,33	1-10

Literatura

1. Reynolds D. C., Czyzak S. J.: Phys. Rev. 79, 543, 1950
2. Green L. G., Reynolds D. C., Czyzak S. J., Baker W. M.: J. Chem. Phys. 29, 1375, 1958
3. Piper W. W., Polich S. J.: J. Appl. Phys. 32, 1278, 1961
4. Żmija J.: Technologia i defekty strukturalne a własności monokryształów związków półprzewodnikowych typu A^{II}B^{VI}. Dodatek do Biul. WAT 2, 210, 1970
5. Żmija J.: Seminarium Związków Półprzewodnikowych A^{II}B^{VI}, Jaszowiec 1971. Materiały cz. I, 98-142, 1971
6. Żmija J., Demianiuk M.: Seminarium Związków Półprzewodnikowych A^{II}B^{VI}, Jaszowiec 1971. Materiały cz. I, 143-161, 1971
7. Aven A., Prener J. S.: Fizika i chemia sojedinienij A^{II}B^{VI} /tłum. z ang./ Moskwa, Izd. "Mir" 1970
8. Fisher A. G.: Z. Naturforsch 13a, 105, 1958
9. Šternberg A. A., Kuzmina I. P., Kuzniecov V. A.: Kristallografia 7, 334-336, 1962
10. Sysojev L. A., Krajniukov N. T.: Fiz. tverdogo tela 4, 311-317, 1962
11. Kozielski M.: J. Crystal Growth 1, 5, 293, 1967.
12. Sysojev L. A., Konvisar L. V., Rajsikin F. K.: US Patent Office nr 3, 414, 387, 1968
13. Demianiuk M., Janiszewski A., Łukasiewicz T., Żmijo J.: I Ogólnopolskie Seminarium Technologii Monokryształów, Szklarska Poręba 1972. Materiały cz. II
14. Łożykowski H., Polakiewicz L.: I Ogólnopolskie Seminarium Technologii Monokryształów, Szklarska Poręba 1972. Materiały cz. II
15. Demianiuk M.: II Ogólnopolskie Seminarium Technologii Monokryształów na temat "Monokryształy z fazy ciekłej", Uniejów 1974 /referaty/
16. Demianiuk M., Żmija J.: Biul. WAT XXIV, 6, 274, 1975
17. Gisolf I. B.: Physica 6, 84, 1939
18. Kröger F. A.: Physica 7, 1, 1940
19. Miżeckaja I. B.: Fiz. tverdogo tela 10, 2, 2579, 1960
20. Geol W. Van: Philips Res. Repts, Suppl nr 3, 1961
21. Pałosz B., Pałosz W.: I Ogólnopolskie Seminarium Technologii Monokryształów, Szklarska Poręba 1972, Materiały cz. II
22. Demianiuk M., Żmija J.: Biul. WAT XXIV, 4, 272, 1975
23. Ananieva G. V., Dubienskij K. K., Ryskin A. I., Hülko G. I.: Fiz. tverdogo tela 10, 6, 1968
24. Aven M., Prener J. S.: Fizika i chemia sojedinienij A^{II}B^{VI} /tłum. z ang./ Moskwa, Izd. "Mir" 1970
25. Hopfields J. J., Thomas D. G.: Phys. Rev. 122, 35, 1961.

№	nazwa	wzrost	rodzaj pomiaru		zakres	zakres
			rodzaj	zakres		
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10