

© 2001 р. В.Н.Балазюк, Б.М.Грицюк, Л.С.Драпак\*, В.Б.Лотоцький,  
С.М.Новіков, А.І.Паренко

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

\* Технологічний університет Поділля, Хмельницький

## АНИЗОТРОПІЯ ПРУЖНОСТІ І МІКРОТВЕРДОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ CdSb-ZnSb

Експериментально встановлено, що анізотропія пружності, мікротвердості, пластичності погоджується з характером хімічних зв'язків у досліджуваних кристалах.

It is experimentally obtained that anisotropy of elasticity, microhardness, plasticity is agreement with the character of chemical bonds in researching samples.

Антимоніди кадмію і цинку, а також їх тверді розчини, володіють цінними напівпровідниковими властивостями – значною електрорушійною силою, високим коефіцієнтом пропускання випромінювання, великим показником заломлення і т. д., що зумовлює помітну увагу дослідників до цих сполук. Водночас багато фізичних властивостей, в тому числі й пружних, для цих твердих розчинів практично не вивчались.

У даній роботі дослідження пружності і мікротвердості проводились на монокристалах твердих розчинів системи CdSb-ZnSb, вирощених методом зонної плавки із концентрацією  $x=0; 3; 9; 12,5; 100$  атомних процентів цинку. Ступінь монокристалічності та структурна досконалість зразків визначалась традиційними рентгенопографічними методами. Орієнтація зразків здійснювалась рентгендифрактометричним методом з точністю до 10 кутових мінут.

У таблиці 1 наведені експериментальні концентраційні залежності періодів ґраток і густини визначені за зсувом рентгенівських правильних відбивань високих порядків. Густина визначалась також методом гідростатичного зважування і усереднювалась.

Ультразвуковим імпульсним методом з дискретною затримкою визначені швидкості поширення пружних хвиль у досліджуваних кристалах. Похибка визначення швидкостей не перевищувала 0,5%. У границях точності експерименту концентраційні залежності швидкостей поширення УЗ хвиль – лінійні. У таблиці 2 наведені всі незалежні компоненти тензора пружних модулів досліджуваних кристалів  $C_{ij}$ . Абсолютні значення  $C_{ij}$  антимонідів кадмію і цинку при кімнатній температурі добре узгоджуються з даними, наведеними у працях [1,2].

Таблиця 1. Концентраційні залежності періодів ґраток і густини CdSb-ZnSb

% Zn	0	3	9	12,5	100
$a, \text{Å}$	6,4743	6,4673	6,4560	6,4480	6,2016
$b, \text{Å}$	8,2213	8,2087	8,1843	8,1640	8,7416
$c, \text{Å}$	8,5307	8,5203	8,4997	8,4910	8,0995
$\rho, \text{кг/м}^3$	6900	6860	6820	6790	6380

Таблиця 2. Пружні модулі кристалів CdSb-ZnSb ( $10^{10}$  Па)

% Zn	0	3	9	12,5	100
$C_{11}$	7,025	7,139	7,204	7,566	9,204
$C_{22}$	8,220	8,302	8,511	8,592	11,622
$C_{33}$	7,281	7,304	7,452	7,532	9,372
$C_{44}$	1,410	1,432	1,485	1,498	2,136
$C_{55}$	2,831	2,882	2,992	3,064	4,656
$C_{66}$	2,261	2,287	2,371	2,398	3,460
$C_{12}$	3,684	3,676	3,652	3,632	3,385
$C_{13}$	3,240	3,262	3,284	3,302	3,664
$C_{23}$	3,470	3,452	3,436	3,425	3,174

Оскільки міжатомні сили взаємодії у кристали пропорційні пружному модулю і обернено пропорційні міжплощинним віддалям, то з даних, наведених у таблицях 1 і 2, впливає, що збільшення концентрації цинку супроводжується зростанням сил зв'язку, особливо у напрямку [010], в якому приріст модуля  $\Delta C_{22}/\Delta x$  – максимальний, а приріст  $\Delta b/\Delta x$  – мінімальний. Виняток складають залежності  $C_{12}$ ,  $C_{23}$ , де спостерігається послаблення міжатомних сил взаємодії.

Числові значення компонент тензора  $C_{ij}(x)$ , не в повній мірі відображають анізотропію пружних властивостей. У зв'язку з цим, нами визначена поведінка інших пружних характеристик у залежності від концентрації Zn. Концентраційні залежності при кімнатній температурі для податливостей  $S_{ij}(x)$ , модулів Юнга  $E_i(x)$ , лінійної  $\chi_i$  і об'ємної стисливостей  $\chi_v$ , наведені в таблицях 3 і 4.

Таблиця 3. Концентраційні залежності пружних податливостей CdSb-ZnSb ( $10^{-10}$  Па $^{-1}$ )

% Zn	0	3	9	12,5	100
$S_{11}$	0,2047	0,2000	0,1962	0,1827	0,1363
$S_{22}$	0,1740	0,1704	0,1631	0,1589	0,1004
$S_{33}$	0,1891	0,1878	0,1824	0,1787	0,1317
$S_{44}$	0,7092	0,6983	0,6734	0,6676	0,4682
$S_{55}$	0,3532	0,3470	0,3342	0,3264	0,2148
$S_{66}$	0,4423	0,4373	0,4218	0,4170	0,2890
$S_{12}$	-0,0667	-0,0640	-0,0606	-0,0553	-0,0277
$S_{13}$	-0,0593	-0,0591	-0,0585	-0,0549	-0,0439
$S_{23}$	-0,0533	-0,0519	-0,0485	-0,0480	-0,0232

Таблиця 4. Модулі Юнга ( $10^{10}$  Па), лінійна і об'ємна стисливість ( $10^{-10}$  Па $^{-1}$ )

% Zn	0	3	9	12,5	100
$E_1$	4,885	5,000	5,097	5,473	8,337
$E_2$	5,747	5,868	6,131	6,293	9,960
$E_3$	5,288	5,368	5,482	5,595	7,593
$\chi_1$	0,078	0,077	0,076	0,072	0,065
$\chi_2$	0,054	0,060	0,054	0,055	0,049
$\chi_3$	0,076	0,077	0,076	0,075	0,064
$\chi_v$	0,208	0,214	0,206	0,202	0,178

З наведених у таблицях результатів витікає, що досліджувані монокристали твердих розчинів CdZnSb володіють чітко вираженою анізотропією пружності, бо  $C_{22} > C_{33} > C_{11}$ ,  $S_{11} > S_{33} > S_{22}$ ,  $E_2 > E_3 > E_1$ ,  $\chi_1 > \chi_3 > \chi_2$ . Аналіз відхилень від співвідношень Коші [3] доводить, що збільшення концентрації цинку веде до зростання ковалентної складової хімічного зв'язку і, особливо, у напрямках [010] і [001], оскільки  $\Delta q_{11}/\Delta x = -1,266 \cdot 10^8$  Па,  $\Delta q_{22}/\Delta x = -2,12 \cdot 10^8$  Па,  $\Delta q_{33}/\Delta x = -1,498 \cdot 10^8$  Па.

Більш наочну картину анізотропії пружності у монокристалах CdZnSb дають центральні перерізи хвильових поверхонь фазових швидкостей головними кристалографічними площинами. Дані швидкості були знайдені при розв'язуванні нами характеристичного рівняння Крістофеля [4]. Три корені рівняння відповідають трьом швидкостям розповсюдження пружних хвиль. У загальному випадку одна хвиля квазіповздовжня, а дві – квазіпоперечні. Тільки якщо хвиля поширюється вздовж особливих напрямків, то одна з них повздовжня, а дві поперечні. Розв'язок рівняння Крістофеля відносно швидкостей поширення пружних хвиль проводився за оригінальною програмою для ЕОМ з кроком  $5'$ .

Для прикладу, на рис.1, 2 зображені центральні перерізи хвильових поверхонь фазових швидкостей кристалографічними площинами (010) та (001) для монокристалів трьох складів: CdSb, Cd<sub>0,91</sub>Zn<sub>0,09</sub>Sb, ZnSb. В даних площинах найбільш

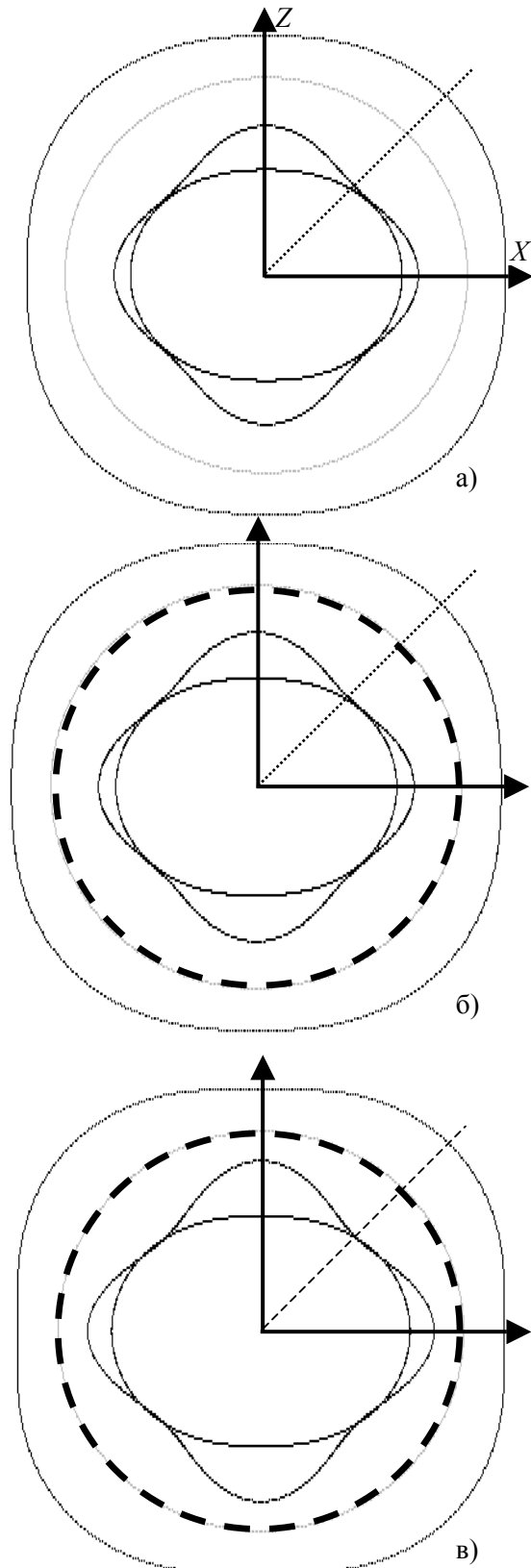


Рис.1. Перерізи хвильової поверхні для монокристалів CdSb-ZnSb. Площина (010). Концентрація Zn: 0 (а), 9% (б), 100% (в). Пунктирна лінія відповідає швидкості  $V_2 = 3,4515 \cdot 10^3$  м/с $^2$ .

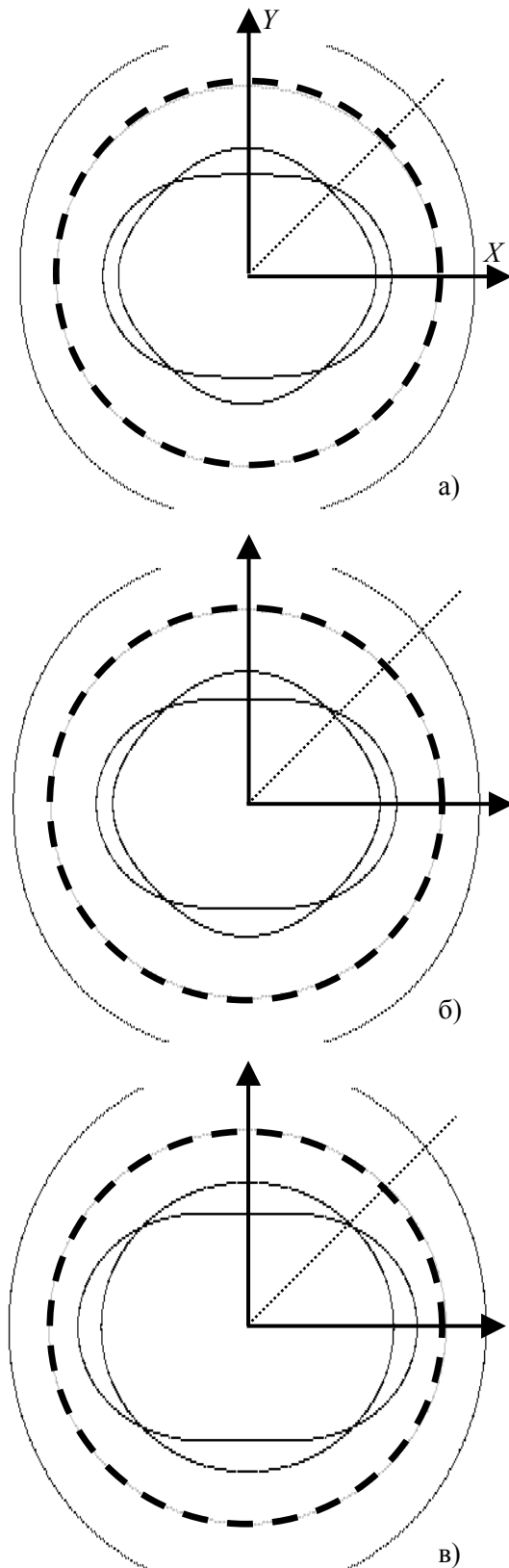


Рис.2. Перерізи хвильової поверхні для монокристалів CdSb-ZnSb. Площина (001). Концентрація Zn: 0 (а), 9% (б), 100% (в). Пунктирна лінія відповідає швидкості  $V_3 = 3,3236 \cdot 10^3$  м/с<sup>2</sup>.

Таблиця 5. Концентраційні залежності мікротвердості CdSb-ZnSb (кГ/мм<sup>2</sup>).

% Zn	0	3	9	12,5	100
$H_{100}$	170	173	179	184	8,382
$H_{010}$	188	191	197	201	10,379
$H_{001}$	179	182	189	193	8,725

чітко проявляється анізотропія пружності, що, приводить до перекриття квазіпоперечних хвиль, яке зміщується в сторону менших кутів із збільшенням концентрації цинку (дивись пунктир на рис.1, 2). Експериментальні значення швидкостей пружних хвиль добре узгоджуються із розрахованими.

Отже, найбільша кількість ковалентних зв'язків у потрійних твердих розчинах системи CdSb-ZnSb визначена нами в напрямках [010] і [001]. Цим самим напрямкам відповідають максимальні значення пружних модулів  $C_{22}$ ,  $C_{55}$ , і  $C_{33}$ ,  $C_{66}$ . Для напрямку [100] значення пружних модулів  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  – мінімальні і кількість ковалентних зв'язків, які перетинаються площиною (100), очевидно, повинна бути найменшою.

На цих самих зразках нами досліджені концентраційні залежності мікротвердості у головних кристалографічних напрямках, числові значення яких наведені у таблиці 5. Вимірювання мікротвердості проводились на мікротвердомірі МПТ-3 при навантаженні 0,03 кг (навантаження, починаючи з якого мікротвердість практично залишається постійною).

Аналіз даних мікротвердості  $H_{hkl}$ , наведених у таблиці 5, свідчить про анізотропію мікротвердості досліджуваних кристалів. Лінійна екстраполяція експериментальних значень мікротвердості на 100% цинку і значення наведені в таблиці 5, добре узгоджуються між собою. Порівнюючи нахили концентраційних залежностей пружних модулів, мікротвердості та періодів ґратки, встановлено, що анізотропія пружності і мікротвердості визначається однозначно, оскільки:

$$\Delta C_{11}:\Delta C_{22}:\Delta C_{33}=1:1,56:1,05;$$

$$\Delta C_{44}:\Delta C_{55}:\Delta C_{66}=1:2,12:1,32;$$

$$\Delta E_1:\Delta E_2:\Delta E_3=1:1,04:0,96;$$

$$\Delta H_{100}:\Delta H_{010}:\Delta H_{001}=1:0,96:1,0;$$

$$\Delta a:\Delta b:\Delta c=1:2,17:1,48.$$

Деяку розбіжність в анізотропії пружності і мікротвердості можна пояснити різною чутливістю методів, застосованих нами для визначення цих величин.

При визначенні мікротвердості анізотропія чітко проявляється у формі відбитків індентора і крихких руйнувань, що виникають внаслідок неоднорідності.

рідної деформації. На рис. 3 для CdSb (для твердих розчинів CdZnSb картина аналогічна) представлена форма відбитків індентора алмазної піраміди у головних кристалографічних напрямках і видно утворення крихких руйнувань у вигляді тріщин у площині (100).

На рис.3а видно, що утворення тріщин не залежить від прикладеного навантаження (відбитки отримані при  $P=0,01; 0,02; 0,03$  кг). Форма відбитка відображає анізотропію пружності, так, до прикладу, відношення відповідних модулів Юнга  $E_i$  і сторін відбитка добре погоджуються між собою. Поява крихких руйнувань, які спостерігаються у вигляді окремих тріщин, які утворюють квадрат довкола індентора, пов'язано з характером сил зв'язку в площині (100). Порівнюючи відхилення від співвідношень Коші  $q_{kk}$  для

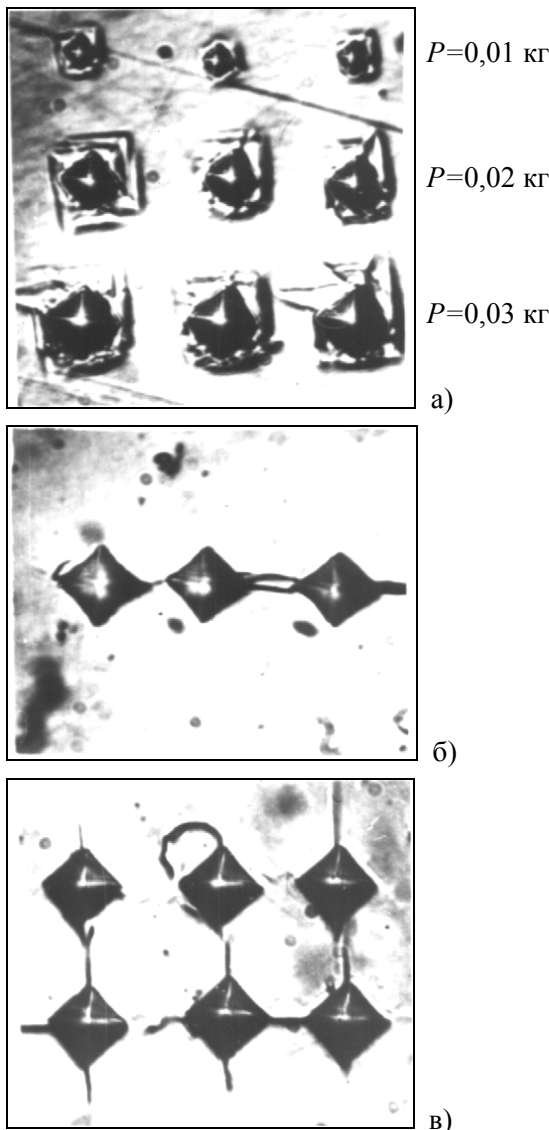


Рис. 3. Відбитки індентора алмазної піраміди мікротвердоміра МПТ-3 для кристала CdSb у площинах (100) (а), (010) (б), (001) (в).

антимонідів кадмію і цинку [1,2], а також результати дослідження хімічних зв'язків у цих кристалах [5], бачимо, що хімічний зв'язок у кристалах CdZnSb носить більш виражений ковалентний характер у напрямках [010] та [001] порівняно з [100]. Отже, згідно з [3] найбільше перекриття електронних оболонок вздовж напрямків [010] та [001] і мінімальне перекриття у [100].

Температура Дебая  $\theta_d$  – це ефективний параметр, який часто використовують для оцінки динамічних характеристик твердих тіл. Значення концентраційної залежності  $\theta_d$  розраховані для досліджуваних кристалів за співвідношенням Кестера [6]

$$\theta_d = 17,04 \frac{E^{1/2}}{A^{1/3} \rho^{1/6}},$$

де  $E$  – модуль Юнга,  $A$  – атомна вага, наведені в таблиці 6.

З аналізу даних таблиці 6 випливає, що максимальна жорсткість зв'язку  $f \sim \langle m \rangle \theta_d^2$  відповідає напрямку [010]. Збільшення концентрації Zn супроводжується зростанням жорсткості зв'язку. Отримані результати узгоджуються з даними робіт [7, 2], відповідно для CdSb і ZnSb.

Таблиця 6. Концентраційні залежності температури Дебая (К) для CdSb–ZnSb

% Zn	0	3	9	12,5	100
$\theta_{d100}$	178,2	180,8	183,5	190,8	254,2
$\theta_{d010}$	193,3	195,9	201,3	204,6	277,9
$\theta_{d001}$	185,4	187,4	190,3	192,9	242,6

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Балазюк В.Н., Пересада Г.И., Раренко И.М. О зависимости констант упругости от гидростатического давления // ФТТ. - 1976. - **18**. - С.2843-2845.
2. Балазюк В.Н., Гешко Е.И., Грицюк Б.Н., Михальченко В.П., Шарлай Б.М. Температурная зависимость компонент тензора упругих модулей ZnSb // Респ. межвед. научно-технический сборник. Физическая электроника. - №19. - Львов: 1979. - С.34-41.
3. Haussuhl S. Die Abweichungen von den Cauchy-Relation // Phis. Rondens. Mater. - 1967. - **6**. - S.181-192
4. Федоров Ф.И. Теория упругих волн в кристаллах. - М.: Наука, 1965.
5. Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов / Под ред. Н.Н.Сироты. - Минск: Наука и техника, 1973.
6. Булаевский Л.Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений // УФЖ. - 1975. - **116**. - С.449-453.
7. Михальченко В.П., Шарлай Б.М. Упругие модули поликристаллического CdSb // УФЖ. - 1971. - **15**. - С.1560-1561.