

ГИСТЕРЕЗИС СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_{1-x}Zn_xSb$

Виміряні концентраційні та температурні залежності швидкостей поширення ультразвукових хвиль у твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xSb$. Визначено компоненти тензора пружності $C_{ij}(x, T)$. В температурній залежності швидкостей поширення поздовжніх хвиль $v_l(T)$ виявлено гістерезисний ефект

Ключові слова: швидкості ультразвукових хвиль, тверді розчини, тензор пружності

Измерены концентрационные и температурные зависимости скоростей распространения ультразвуковых волн в твердых растворах $Cd_{1-x}Zn_xSb$. Определены компоненты тензора упругости $C_{ij}(x, T)$. В температурной зависимости скоростей распространения продольных волн $v_l(T)$ выявлен гистерезисный эффект

Ключевые слова: скорости ультразвуковых волн, твердые растворы, тензор упругости

Н. Д. Раранский

Доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой*
Контактный тел.: (0372) 54-44-00
E-mail: ftt2010@bigmir.net

В. Н. Балазюк

Кандидат физико-математических наук, доцент*
Контактный тел.: (0372) 54-44-00
E-mail: ftt2010@bigmir.net

Н. И. Мельник

Аспирант*
Контактный тел.: (03722) 4-48-34
E-mail: EM.MEL@bigmir.net

О. Н. Книгиницкая

Аспирант*
Контактный тел.: (03722)-4-48-34
E-mail: olja-ok@mail.ru

В. Б. Гевик

Кандидат физико-математических наук, доцент
Кафедра общей и прикладной физики
Ивано-Франковский национальный
технический университет нефти и газа
ул. Карпатская, 15, г. Ивано-Франковск, Украина, 76019
Контактный тел.: (0342)-35-55-91
E-mail: Gevyk@yandex.ru

М. Н. Гунько

Студент
Контактный тел.: (03722) 4-48-34
E-mail: gunko125@mail.ru

*Кафедра физики твердого тела

Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича
ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, Украина, 58012

Введение

Полупроводниковые соединения $Cd_{1-x}Zn_xSb$ образуют систему твердых растворов с неограниченной растворимостью. При их кристаллизации формируется орторомбическая решетка, пространственная группа симметрии D_{2h}^{15} – $Pbca$. Структурно совершенные монокристаллы $Cd_{1-x}Zn_xSb$, обладая высокой фоточувствительностью, успешно используются в качестве

приемников ИК-диапазона, фоторезисторов, фильтров, измерителей мощности СВЧ излучения и других устройств. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию оптических, электрических и гальваномагнитных свойств $CdSb$ и $ZnSb$ (см., например, обзор [1]), сведения об упругих свойствах, которые крайне необходимы для изучения анизотропии сил межатомных связей, достаточно ограничены [2–5]. Это связано с необходимостью получения высокосо-

вершенных монокристаллов больших размеров для измерения скоростей распространения ультразвуковых (УЗ) волн. Что касается твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xSb$, то, насколько нам известно, исследования их упругих свойств, практически отсутствуют, за исключением нескольких работ [6, 7].

В данной работе проведено измерения скоростей распространения УЗ волн v_i в монокристаллах $Cd_{1-x}Zn_xSb$ в интервале температур 80–320 К при концентрациях $x=0; 0,03; 0,09; 0,125$ и 1. Монокристаллы $CdSb$ и $ZnSb$ выращены методом Чохральского, а твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xSb$ – методом зонной плавки [6]. Степень структурного совершенства монокристаллов определялась методом Ланга. Плотность дислокаций находилась в пределах $2,1 \cdot 10^2 \leq N_g \leq 2,7 \cdot 10^3$ лин./см² [3]. Образцы для исследований изготавливались в виде параллелепипедов размером 15×15×25 мм с огранкой кристаллографическими плоскостями (100), (010), (001), а также (110), (101), (011). Ориентация плоскостей (*hkl*) осуществлялась на дифрактометре ДРОН-3М с точностью ±5 угловых минут. Точность определения периодов кристаллической решетки $a(x)$, $b(x)$ и $c(x)$ была не хуже ±0,0002 Å. Плотность образцов $\rho(x)$ измерялась гидростатическим взвешиванием и рентгенографическим методом. Скорость распространения УЗ волн измерялась методом совмещения отраженных эхо-импульсов на частоте 10 МГц. Ошибка в измерении v_i не превышала 0,5%. Используя экспериментальные значения $v_i(x, T)$, определены концентрационные и температурные зависимости компонент тензора упругости $C_{ijk}(x, T)$, а также макроскопические параметры упругости: модуль Юнга $E_i(x, T)$ линейные $\chi_i(x, T)$ и объемные $\chi_V(x, T)$ сжимаемости.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для произвольного направления в кристалле существуют три независимые волны с разными скоростями распространения и взаимно перпендикулярными векторами поляризации. Вследствие несовпадения направлений распространения волн с вектором смещения, каждая из них не является ни чисто продольной, ни чисто поперечной. В то же время для высокосимметричных кристаллов могут существовать такие направления, вдоль которых будут распространяться чисто продольные и чисто поперечные волны. Для кристаллов орторомбической сингонии $Cd_{1-x}Zn_xSb$ такими направлениями будут кристаллографические оси [100], [010], и [001]. Учитывая элементы симметрии $Cd_{1-x}Zn_xSb$, уравнение Кристоффеля можно записать в виде [2, 8]:

$$\begin{vmatrix} (C_{11}k_1^2 + C_{66}k_2^2 + C_{55}k_3^2) - \rho\omega^2 & (C_{12} + C_{66})k_1k_2 & (C_{13} + C_{55})k_1k_3 \\ (C_{12} + C_{66})k_1k_2 & (C_{66}k_1^2 + C_{22}k_2^2 + C_{44}k_3^2) - \rho\omega^2 & (C_{23} + C_{44})k_2k_3 \\ (C_{13} + C_{55})k_1k_3 & (C_{23} + C_{44})k_2k_3 & (C_{55}k_1^2 + C_{44}k_2^2 + C_{33}k_3^2) - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

где волновой вектор $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$; \vec{n} – вектор волновой

нормали; ω – циклическая частота. Здесь модули упругости записаны в обозначениях Фойгта. Для главных

кристаллографических направлений скорость распространения упругой монохроматической волны v_i совпадает с направлением волнового вектора \vec{k} , как и для изотропного тела, и определяется производной от

частоты ω по волновому вектору $v_i = \frac{\partial \omega_i}{\partial k}$. Таким

образом, из соотношения (1) получим зависимость скоростей распространения v_i^α от модулей упругости C_{ij} ($i=1, 2, 3$ – направления распространения волн; $\alpha=1, 2, 3$ – направление поляризации волн).

$$v_1 = v_{[100]}^{[100]} = \left(\frac{C_{11}}{\rho} \right)^{1/2}; v_2 = v_{[010]}^{[010]} = \left(\frac{C_{22}}{\rho} \right)^{1/2}; v_3 = v_{[001]}^{[001]} = \left(\frac{C_{33}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2)$$

для продольных волн;

$$v_{4,5} = v_{[010]}^{[001]} = v_{[001]}^{[010]} = \left(\frac{C_{44}}{\rho} \right)^{1/2}; v_{6,7} = v_{[001]}^{[100]} = v_{[100]}^{[001]} = \left(\frac{C_{55}}{\rho} \right)^{1/2};$$

$$v_{8,9} = v_{[100]}^{[010]} = v_{[010]}^{[100]} \left(\frac{C_{66}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3)$$

для поперечных волн.

Соотношения между v_i и C_{ij} для недиагональных компонент тензора упругости можно найти в [9], и, в связи с их громоздкостью, здесь не приведены. Нами были измерены 18 скоростей распространения в различных направлениях, в том числе для квазипоперечных и квазипродольных УЗ волн.

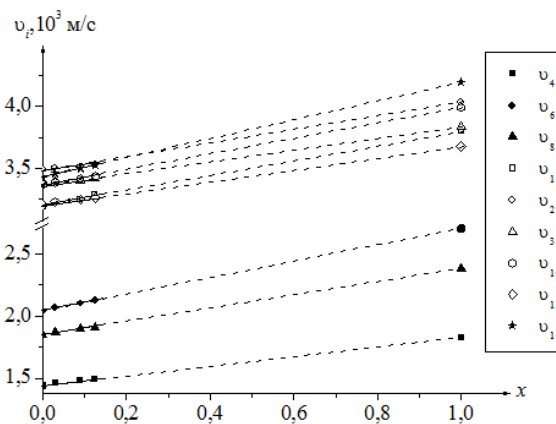


Рис. 1. Концентрационная зависимость $v_i(x)$, $T=300$ К

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости основных скоростей распространения УЗ волн.

Концентрационная зависимость $a(x)$, $b(x)$, $c(x)$, а также плотности $\rho(x)$, которые необходимы для определения

модулей упругости C_{ij} , приведены на рис. 2.

Экспериментальные результаты подтверждают образование непрерывного ряда

твердых растворов и удовлетворительно согласуются с означениями, полученными другими авторами [10, 11]. Из экспериментальных значений $v_i(x)$ определены концентрационные зависимости всех девяти независимых

компонент тензора упругости $C_{ij}(x)$ при $T=300\text{K}$ [6]. Отметим, что увеличение содержания Zn в твердом растворе $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ приводит к линейному возрастанию всех компонент $C_{ij}(x)$, за исключением $C_{23}(x)$. Характерно, что при увеличении концентрации Zn наблюдается повышение упругой устойчивости кристаллической решетки и выравнивание анизотропии механических свойств твердых растворов.

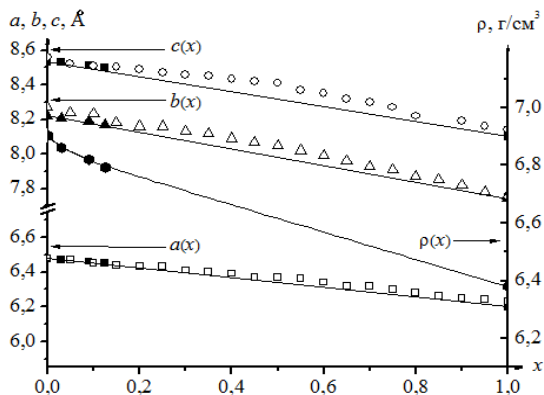


Рис. 2. Концентрационная зависимость $a(x)$ (■, ▲, ● – данная работа, □, △, ○ – [10]) и $\rho(x)$.

Проведено также исследование температурной зависимости скоростей распространения $v_i(T)$ в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ в интервале температур 80–340 К. Для продольных волн $v_l(T)$, распространяющихся вдоль направления [010] с поляризацией [010] в монокристаллах CdSb, нами впервые выявлено гистерезисное поведение $v_l(T)$ в интервале температур 318–325К (рис. 3, кривая 1) [7]. С увеличением концентрации Zn в твердом растворе, площадь гистерезиса уменьшается, а его максимум смещается в сторону высших температур – 332К (рис. 3, кривая 2). При достижении концентрации $x=0,09$, гистерезисный эффект полностью исчезает (рис. 3, кривая 3).

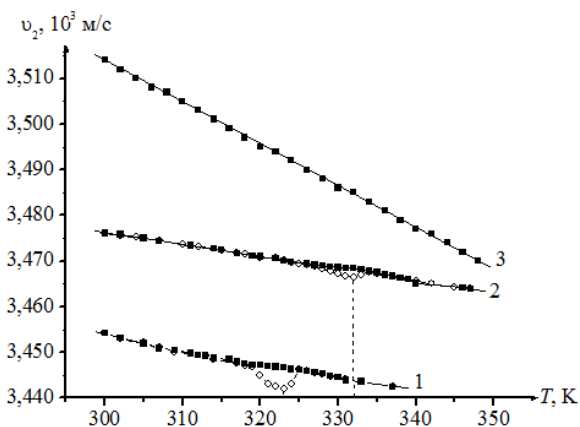


Рис. 3. Температурная зависимость $v_2(T)$: 1 – CdSb; 2 – $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Sb}$; 3 – $\text{Cd}_{0,91}\text{Zn}_{0,09}\text{Sb}$; ○ – нагрев; ■ – охлаждение

Гистерезисам соответствуют максимумы затухания УЗ волн, которые охватывают указанные интервалы температур 310–340К (рис. 4).

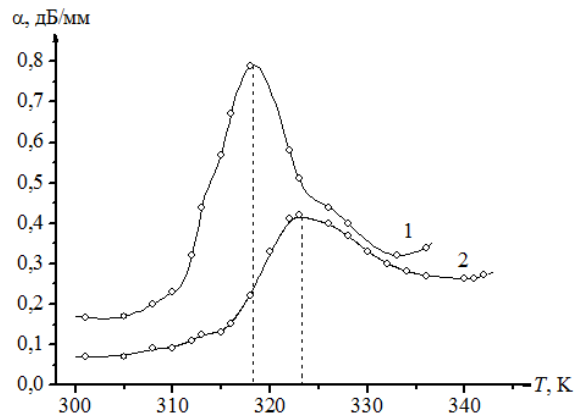


Рис. 4. Затухание УЗ волн $v_2(T)$: 1 – CdSb; 2 – $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Sb}$

В твердых растворах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ наблюдается некоторое отклонение от закона Вегарда в сторону увеличения периодов $a(x)$, $b(x)$, $c(x)$, которое связано с процессами упорядочения или кластерообразования [10–13]. Авторы работы [13] считают, что изменение связей Cd–Cd и Zn–Zn в структуре CdZnSb являются причиной ближнего упорядочения и, следовательно, нарушения закона Вегарда.

Основными параметрами химической связи являются длина связи, и углы между гибридными орбиталями. В кристаллах CdSb угол между связями металл-металл равен $62^\circ 50'$, что значительно меньше стандартного угла тетраэдрической связи – 109° . Поэтому решетку CdSb можно рассматривать как сильно деформированную решетку сфалерита [1]. Напряженное состояние в кристалле подтверждается наблюдаемым экспериментально изменением дифракционного контраста изображения отдельных дислокаций и маятниковых полос [3]. Неравномерное распределение напряжений вдоль главных кристаллографических направлений, вследствие анизотропии структуры, может приводить к образованию искаженных тетраэдрических кластеров.

Отсутствие гистерезисных эффектов в температурных зависимостях скоростей распространения УЗ волн $v_1(T)$ и $v_3(T)$, можно объяснить тем, что углы между связями Cd–Cd и Cd–Sb равны $124^\circ 10'$ и 104° , соответственно [7, 13]. Эти величины значительно ближе к стандартному углу 109° и искажение тетраэдрической координации в данном случае меньше. Отметим, что при образовании твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ замена атомов Cd на Zn (тетраэдрические радиусы $r_{\text{Cd}}^T = 1,48 \text{ \AA}$; $r_{\text{Zn}}^T = 1,31 \text{ \AA}$) может приводить не только к уменьшению длин химических связей, но и к увеличению углов между неэквивалентными орбиталями (Cd–Zn), что сопровождается ослаблением гистерезисных эффектов и полным исчезновением их при $x \geq 0,09$.

Температурные зависимости скоростей распространения $v_i(T)$ измерены для всех продольных (v_1 , v_2 , v_3), поперечных (v_4 , v_6 , v_8) и квазипродольных (v_{10} , v_{13} , v_{16}) волн.

На рис. 5, для примера, приведены температурные зависимости $v_l(T)$ для твердого раствора $\text{Cd}_{0,91}\text{Zn}_{0,09}\text{Sb}$. В интервале 80–300К наблюдается линейная зависимость $v_l(T)$. Все значения $C_{ij}(T)$ являются монотонно

убывающими функциями, за исключением $C_{12}(T)$ и $C_{13}(T)$, для которых наблюдается линейное возрастание (рис.6). Линейность зависимостей $C_{ij}(T)$ представляет возможность определить величины логарифмических производных по температуре $d\ln C_{ij}/dT$. Положительные значения $d\ln C_{12}/dT=10,174 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $d\ln C_{13}/dT=0,782 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ свидетельствуют о неустойчивости кристаллической решетки к упругим деформациям. Анализ логарифмических производных $d\ln C_{ij}/dT$ для концентраций $x=0; 0,03; 0,09; 0,125; 1$ показывает, что скорость изменения упругих модулей с температурой наибольшая для C_{22}, C_{44}, C_{66} и C_{13} .

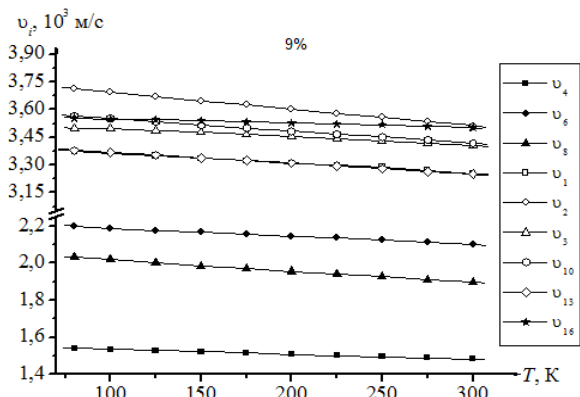


Рис. 5. Температурная зависимость $v_i(T)$ для $\text{Cd}_{0,91}\text{Zn}_{0,09}\text{Sb}$

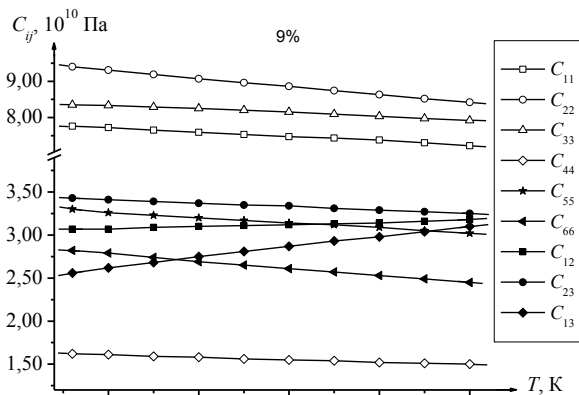


Рис. 6. Температурная зависимость $C_{ij}(T)$ для $\text{Cd}_{0,91}\text{Zn}_{0,09}\text{Sb}$

Следовательно, градиенты температур будут существенно влиять на уменьшение сил межатомного взаимодействия при деформациях растяжения-сжатия в направлении [010], деформациях сдвига в направлениях [100] и [001] и поперечного противодействия – [010]. С увеличением концентрации Zn величины $d\ln C_{ij}/dT$ уменьшаются, за исключением C_{55} (направление [010]). Это означает, что вероятность разупорядочения под влиянием изменения температуры в направлении [010] меньшая, по сравнению с направлениями [100] и [001].

3. Выводы

1. Концентрационная зависимость периодов решетки $a(x)$, $b(x)$ и $c(x)$ для

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ подтверждает образование непрерывного ряда твердых растворов.

2. На температурной зависимости скорости распространения упругих волн $v_i(T)$ обнаружен гистерезисный эффект в интервале $T=320-340\text{K}$. Характерно, что при увеличении концентрации Zn до $x=0,09$ гистерезисный эффект полностью исчезает. Объяснена природа возникновения данного эффекта.
3. Логарифмические зависимости $d\ln C_{ij}/dT$ обнаруживают аномалии для упругих модулей C_{12} и C_{13} , что свидетельствует об явно выраженной анизотропии сил межатомного взаимодействия и увеличении вероятности возникновения процессов разупорядочения при увеличении температуры.

Литература

1. Полупроводниковые соединения группы АПВ / В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. – М.:Наука, 1987. – 256 с.
2. Анатычук, Л.И. Упругие модули CdSb / Л.И. Анатычук, В.Д. Искра, И.М. Раренко, Б.М. Шарлай // ФТТ. – 1968. – Т. 10, №11. – С. 3419–3421.
3. Мельничук, И.В. Маятниковые полосы в монокристаллах CdSb / Л.И. Анатычук, В.Д. Искра, И.М. Раренко, Б.М. Шарлай // УФЖ. – 1974. – Т. 19, №8. – С. 1384–1385.
4. Балазюк, В.Н. Температурная зависимость упругих модулей CdSb / В.Н. Балазюк, В.П. Михальченко, И.М. Раренко, Б.М. Шарлай // ФТТ. – 1976. – Т. 18, №10. – С. 2843–2845.
5. Балазюк, В.Н. О зависимости констант упругости CdSb от гидростатического давления / В.Н. Балазюк, Г.И. Пересада, И.М. Раренко // ФТТ. – 1978. – Т. 20, №7. – С. 2224–2225.
6. Balazyuk, V.N. Temperature and composition effects on elastic properties of CdZnSb solid solution single crystals / V.N. Balazyuk, A.I. Eremenko, N.D. Raransky // Functional Materials. – 2008. – V.15, №3. – P. 343–346.
7. Балазюк, В.Н. Гистерезна поведінка швидкості ультразвуку в твердих розчинах CdZnSb / В.Н. Балазюк, О.І. Єрьоменко, Н.Д. Раранський // Металлофізика і новітні технології. – 2009. – Т.31, №9. – С. 1303–1307.
8. Ландау, Л. Д. Теория упругости. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1965. – 202 с.
9. Brugger, K. Pure modes for elastic waves in crystals / K. Brugger // J. Appl. Phys. – 1965. – V. 36. – № 3. – Part 1. – P. 759–768.
10. Pearson, W. B. Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Vol. 2. / W. B. Pearson. – Oxford: Pergamon Press, 1967. – 1446 p.
11. Record, M.C. Phase transformations in the Zn–Cd–Sb system / M.C. Record, V. Izard, M. Bulanova, J.C. Tedenac // Intermetallics. – 2003. – V. 11, Issues 11–12. – P. 1189–1194.
12. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. ч.1 / У. Пирсон. – М.:Наука, 1977. – 419 с.
13. Манник, О.М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві / О.М. Манник. – Чернівці: Прут, 1999. – 432 с.

Abstract

Despite the great number of works devoted to the research of optical, electrical and galvanomagnetic properties of double compound semiconductors CdSb and ZnSb, the information of their elastic properties, necessary to study anisotropy of chemical bond and powers of interatomic interaction in crystal lattice, is rather limited. The research of elastic properties of solid solutions $Cd_{1-x}Zn_xSb$ practically does not exist.

In the given work, the supersonic wave velocity was measured by the coincidence method of reflected echo pulses on the frequency of 10 MHz. The lattice spacing was determined by the diffractometer ДРОН-3М.

For the first time the propagation velocities of supersonic waves v_i were measured (including quasi-longitudinal and quasi-diametrical) in single crystals $Cd_{1-x}Zn_xSb$ at temperature intervals from 80 to 320K and atoms concentration Zn $x=0; 0,3; 0,09; 0,125$ and 1. The concentration dependencies of lattice spacing $a(x)$, $b(x)$ and $c(x)$, and supersonic waves' propagation velocities $v_i(T)$ were measured. The temperature dependencies of elastic modulus $C_{ij}(T)$ were calculated.

For the first time the hysteresis effect at temperature dependence of propagation velocities of supersonic waves $v_i(T)$ at the temperature interval from 318 to 325K and anomalies in temperature dependencies $C_{ij}(T)$ were revealed.

The results obtained may be used to correct the operating practices of single crystal growth, and while producing and maintaining semiconductor devices.

Keywords: supersonic wave velocity, solid solutions, elastic tensor

Розроблена установка для вимірювання питомого електричного опору сипучих вуглецевих матеріалів гранулометричним складом від 0 до 20 мм в температурному діапазоні 20 – 1000 °С. Отримані дані питомого електричного опору однокомпонентної шихти з різними пропорціями її складових та різного фракційного складу

Ключові слова: питомий електричний опір, коксовий дріб'язок, однокомпонентна шихта, вимірювальна установка

Разработана установка для измерения удельного электрического сопротивления сыпучих углеродных материалов гранулометрическим составом от 0 до 20 мм в температурном диапазоне 20 – 1000 °С. Получены данные удельного электрического сопротивления однокомпонентной шихты с различными пропорциями ее составляющих и различного фракционного состава

Ключевые слова: удельное электрическое сопротивление, коксовая мелочь, однокомпонентная шихта, измерительная установка

УДК 537.311.32

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Т. В. Чирка

Аспірант

Кафедра хімічного, полімерного та
силікатного машинобудуванняНаціональний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут"

пр. Перемоги 39, м. Київ, Україна, 03056

Контактний тел.: (044) 406-83-09, 096-706-86-01

E-mail: mustford@ukr.net

Постановка проблеми

Дослідження, про які йде мова в статті, належать до галузі енергозбереження в графітувальних печах.

Вугільні матеріали являються не тільки сировиною для виготовлення електродної та вуглеграфітової продукції, але й активним опором завантаження печі графітації, відновником та теплоізоляцією. Питомий електричний опір (ПЕО) вугільної шихти проявляє значний вплив на рівномірність розподілу електричної потужності в об'ємі печі, що безпосередньо впливає на якість продукту та енергетичні витрати виробництва.

Аналіз досліджень і публікацій

Значний внесок у дослідження питомого електричного опору (ПЕО) вугільних матеріалів (бурого, кам'яного вугілля) було зроблено Агроскіним А.А. [1]. Агроскін встановив залежність питомого електричного опору від розміру частинок коксу, тиску і температури.

В роботі [2] Агроскін А.А. наводить дані ПЕО вугілля і сланців при їхньому нагріванні від кімнатної температури до 900 °С, які змінюють своє значення від $10^{10} \div 10^9$ до $10^2 \div 10^3$ Ом·см. Отримані дані по електрич-