

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. М. Грабов, С. Ю. Давыдов, Ю. П. Миронов,
А. М. Джумиго, Упругие свойства и силы связи
в полуметаллах V группы и их сплавах,
Физика твердого тела, 1985, том 27, вы-
пуск 7, 2017–2022

<https://www.mathnet.ru/ftt2106>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.82

13 мая 2025 г., 06:23:57



УДК 539.32

УПРУГИЕ СВОЙСТВА И СИЛЫ СВЯЗИ В ПОЛУМЕТАЛЛАХ V ГРУППЫ И ИХ СПЛАВАХ

В. М. Грабов, С. Ю. Давыдов, Ю. П. Миронов, А. М. Джумиго

Ультразвуковым импульсно-фазовым методом «перекрывающихся импульсов» на частоте 10 МГц измерены модули упругости второго порядка монокристаллов системы висмут—сурьма с содержанием сурьмы до 20 ат. % в зависимости от гидростатического давления. Получены производные по давлению модулей упругости.

Из силовой модели Китинга получены аналитические выражения для модулей упругости кристаллов V группы. Проведенные для Bi, Sb, As расчеты показывают, что упругие свойства этих кристаллов удовлетворительно описываются двумя силовыми константами, характеризующими нецентральное взаимодействие ближайших соседних атомов β и центральное взаимодействие более удаленных γ . В сплавах Bi—Sb с возрастанием содержания сурьмы до 20 ат. % β увеличивается на 30 %, а γ остается практически постоянной. Под воздействием давления до 1 ГПа во всех сплавах величина γ почти на два порядка меняется быстрее, чем β . Решетка как по параметрам, так и по силовым константам приближается к изотропной.

Физические свойства кристаллов типа висмута и их анизотропия обнаруживают значительные изменения под воздействием давления. Однако межатомные силы связи и их поведение в монокристаллах висмута и сплавов висмут—сурьма исследованы недостаточно.

Целью данной работы является экспериментальное исследование модулей упругости второго порядка (ВП) монокристаллов системы висмут—сурьма под действием гидростатического давления, расчет силовых констант межатомных связей из модели Китинга и их изменения в зависимости от концентрации сурьмы в сплавах и воздействия всестороннего сжатия.

1. Экспериментальные исследования

Для измерения шести независимых адиабатических модулей упругости ВП и их зависимости от гидростатического давления в монокристаллическом висмуте и его сплавах с сурьмой был применен один из наиболее точных в настоящее время ультразвуковых методов «перекрывающихся импульсов», предложенный Мак-Скимингом [1] для определения скоростей распространения упругих волн в образцах небольших размеров. Измерения проводились на частоте 10 МГц по методике, разработанной в [2].

Исследованные образцы были выращены методом горизонтальной зонной перекристаллизации со скоростью прохода зоны не более 0.5 мм/ч. Состав, качество и однородность образцов контролировались рентгенографическим [3, 4] и акустическим методами [5]. Погрешности в определении модулей упругости ВП составили: для модулей c_{11} , c_{33} , c_{44} и c_{66} — не более 1.5 %, для c_{14} и c_{13} — 2 и 3 % соответственно. В определении точности учитывались разориентационные ошибки при вырезании образцов (0.1 %), ошибки, обусловленные измерением скоростей ультразвука (0.1 %), плотностей сплавов (0.01 %) и величины гидростатического давления (1 %).

Измеренные значения скоростей распространения ультразвука и модулей упругости ВП для висмута и его сплавов с сурьмой при $T=290$ К и $P=0$ хорошо согласуются с данными, полученными авторами [6, 7].

На основании проведенных экспериментальных исследований можно утверждать, что в интервале до 10^9 Па модули упругости ВП сплавов висмут—сурьма линейно увеличиваются с возрастанием давления и монотонно растут с увеличением сурьмы в сплавах. Последнее хорошо согласуется с данными [7].

Производные по давлению модулей упругости ВП для висмута и сплава с содержанием сурьмы 19.3 ат. % приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и расчетные значения модулей упругости ВП полуметаллов V группы (c_{ij} в ед. 10^9 Н/м², β и γ в ед. 10^3 Н/м)

| | | c_{11} | c_{12} | c_{13} | c_{14} | c_{33} | c_{44} |
|----|-------------|----------------|----------|-----------------|----------|----------|----------|
| Bi | Эксперимент | 63.37 | 24.49 | 24.84 | 7.21 | 38.37 | 11.57 |
| | Теория | 65.0 | 26.12 | 24.84 | 0 | 26.8 | 17.79 |
| | | $\beta = 1.11$ | | $\gamma = 0.44$ | | | |
| Sb | Эксперимент | 99.4 | 30.9 | 26.4 | 21.6 | 44.6 | 39.5 |
| | Теория | 123.0 | 54.4 | 26.4 | 0 | 55.4 | 32.7 |
| | | $\beta = 1.8$ | | $\gamma = 0.77$ | | | |
| As | Эксперимент | 123.6 | 19.7 | 62.3 | -4.16 | 59.1 | 22.6 |
| | Теория | 175.0 | 71.2 | 48.1 | 0 | 59.1 | 27.44 |
| | | $\beta = 3.52$ | | $\gamma = 0.51$ | | | |

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и теоретические значения зависимости модулей упругости ВП от давления (β_1 и γ_1 в ед. 10^{-9} м)

| | | dc_{11}/dP | dc_{13}/dP | dc_{33}/dP | dc_{44}/dP | dc_{66}/dP | |
|--|-------------|------------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|--|
| Bi | Эксперимент | 7.41 | 5.4 | 7.12 | 3.86 | 2.14 | |
| | Теория | 8.02 | 5.4 | 5.74 | 3.90 | 2.14 | |
| | | $\beta_1 = 0.01$ | | $\gamma_1 = 0.99$ | | | |
| Bi _{80,7} — Sb _{19,3} | Эксперимент | 7.86 | 5.7 | 7.6 | 3.95 | 2.33 | |
| | Теория | 8.53 | 5.7 | 6.07 | 4.08 | 2.33 | |
| | | $\beta_1 = 0.06$ | | $\gamma_1 = 1.04$ | | | |

Высокая анизотропия упругих свойств определяет поведение кристаллической решетки под действием всестороннего сжатия. Расчет коэффициентов сжимаемостей по данным табл. 1 показал, что с ростом давления и увеличением концентрации сурьмы в сплавах кристаллы становятся «жестче»; при этом коэффициент линейной сжимаемости вдоль тригональной оси β_z (табл. 3) почти в три раза больше коэффициента сжимаемости в плоскости, перпендикулярной тригональной оси β_x , что указывает на значительно более слабые связи вдоль направления тригональной оси.

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты сжимаемостей сплавов висмут—сурьма (в ед. 10^{-12} м²/Н, β_v — коэффициент объемной сжимаемости)

| | β_x | | β_z | | β_v | |
|--|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| | $P = 0$ | $P = 1$ ГПа | $P = 0$ | $P = 1$ ГПа | $P = 0$ | $P = 1$ ГПа |
| Bi | 6.33 | 5.76 | 17.86 | 14.32 | 30.5 | 25.84 |
| Bi _{94,3} —Sb _{5,7} | 6.1 | 5.57 | 18.02 | 14.27 | 30.23 | 25.42 |
| Bi _{87,3} —Sb _{12,7} | 5.86 | 5.24 | 17.9 | 14.41 | 29.63 | 24.84 |
| Bi _{80,7} —Sb _{19,3} | 5.78 | 5.28 | 17.58 | 14.04 | 29.15 | 24.61 |

2. Теория упругих постоянных полуметаллов V группы

Насколько известно авторам, опубликована только одна работа [8], где рассчитывались модули упругости висмута, сурьмы и мышьяка. Для этого использовалось выражение для потенциальной энергии V вида

$$V = \frac{\alpha}{2a^2} \sum_{\text{бл. сос}} (r_{ij}^2 - d_1^2)^2 + \frac{\beta}{2a^2} \sum_{\Phi} (r_{ij}r_{ih} - d_1 \cos \Phi_0)^2 + \frac{\gamma}{2a^2} \sum_{\text{вт. сос}} (r_{im}^2 - d_2^2)^2. \quad (1)$$

Здесь d_1 и d_2 — расстояние между ближайшими и вторыми соседями в недеформированном кристалле; Φ_0 — угол между связями с ближайшими соседями в отсутствие деформации; a — длина ребра гексагональной ячейки; α , β и γ — силовые константы (α и γ описывают соответственно центральное взаимодействие первых и вторых соседей, β — нецентральное взаимодействие). Суммирование в первом и третьем слагаемых идет по парам первых и вторых соседей, во второй сумме — по углам между связями. Разложение типа (1) использовалось ранее Китингом [9] для описания упругости кристаллов с решеткой алмаза.

Авторы [8] предложили машинный метод расчета упругих постоянных, исключаящий какие-либо аналитические результаты.

В данной работе на основе подхода Китинга [9] были получены выражения для расчета модулей упругости ВП в явном виде, что позволило проанализировать характер межатомных сил в полуметаллах V группы и их сплавах.

Кратко опишем процедуру нахождения модулей упругости ВП (подробности в [9]). Перейдем в выражении (1) к смещениям атомов. Так, например, для первого слагаемого получим

$$2\alpha \sum_{i=1}^3 (r_{0i} \delta r_{0i})^2,$$

где $\delta r_{0i} = a(u_{0i}, v_{0i}, w_{0i})$. Учитывая, что $u_{0i} = u' + e_{xx}x_{0i} + e_{xy}y_{0i} + e_{xz}z_{0i}$ и т. д., найдем выражение для V в зависимости от компонентов тензора деформации e_{ij} и внутренних смещений u' , v' , w' . Минимизируя полученное выражение по u' , v' и w' , найдем связь последних с макроскопической деформацией e_{ij} . Исключая u' , v' и w' , определим $V = V(e_{ij})$. Из сравнения $V(e_{ij})$ с зависимостью упругой энергии от деформации для тригональной системы [10] получим модули упругости ВП в виде

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \frac{a^2}{Q} \left\{ \alpha \left[\frac{2 + (1 - \zeta)^2}{6} + 4f_1\eta(3f_1\eta - 1) \right] + \beta \left[\frac{2 + (\zeta + 2)^2}{24} + 2f_1\eta(6f_1\eta + 1) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \gamma \left[\frac{2 + (1 + \zeta)^2}{6} + 4f_2\eta(3f_2\eta + 1) \right] \right\}, \\ c_{12} &= \frac{a^2}{Q} \left\{ \alpha \left[\frac{2 - (1 - \zeta)^2}{6} + 4f_1\eta(3f_1\eta - 1) \right] + \beta \left[\frac{2 - (\zeta + 2)^2}{24} + 2f_1\eta(6f_1\eta + 1) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \gamma \left[\frac{2 - (1 + \zeta)^2}{6} + 4f_2\eta(3f_2\eta + 1) \right] \right\}, \\ c_{14} &= 0, \\ c_{13} &= \frac{a^2}{Q} \left\{ \gamma \frac{f_1f_2(f_1 + f_2)}{(\alpha + \beta)f_1^2 - \gamma f_2^2} [24f_1f_2\eta(\alpha + \beta) + 2\alpha(f_1 + f_2) + \beta(2f_1 + f_2)] \right\}, \\ c_{33} &= \frac{a^2}{Q} \left\{ 12f_1^2f_2^2(f_1 + f_2)^2(\alpha + \beta) \gamma \frac{(\alpha + \beta)f_1^2 + \gamma f_2^2}{[(\alpha + \beta)f_1^2 - \gamma f_2^2]^2} \right\}, \\ c_{44} &= \frac{a^2}{Q} \left[2(f_1 + f_2)^2 \left(\alpha + \frac{\beta}{4} \right) \gamma \frac{\alpha + \beta/4 + \gamma}{(\alpha + \beta/4 - \gamma)^2} \right], \\ c_{66} &= \frac{a^2}{Q} \left[\frac{\alpha}{6} (1 - \zeta)^2 + \frac{\beta}{24} (\zeta + 2)^2 + \frac{\gamma}{6} (1 + \zeta)^2 \right], \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где

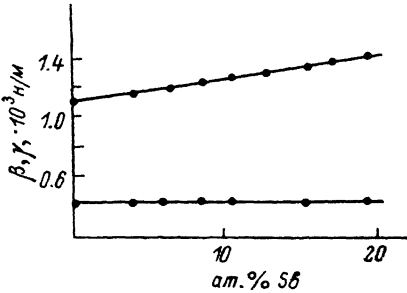
$$c_{66} = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}),$$

$$\zeta = \frac{\alpha - \beta/2 + \gamma}{\alpha + \beta/4 - \gamma}, \quad \eta = \frac{1}{6} \frac{\left(\alpha - \frac{\beta}{2}\right) f_1 + \gamma f_2}{(\alpha + \beta) f_1^2 - \gamma f_2^2},$$

Ω — объем элементарной ячейки, $f_1 = h_1/a$, $f_2 = h_2/a$, где h_1 и h_2 — расстояния от центрального атома, лежащего в начале координат до плоскостей, в которых лежат первые и вторые соседи соответственно.

Следует отметить, что в принятой модели (1) модуль c_{14} оказывается равным нулю. Поэтому результаты работы [8], в которой на основе выражения (1) получены отличные от нуля значения c_{14} , следует признать ошибочными, что связано, по-видимому, с особенностями машинного расчета. Для того чтобы модуль c_{14} не обращался в нуль, в разложении (1) нужно ввести дополнительные члены, например, взаимодействие третьих соседей.

Это, однако, приводит к увеличению числа подгруппочных констант, снижая тем самым ценность теории. Так как c_{14} самый малый по величине модуль упругости, могущий к тому



Зависимость силовых констант β и γ от концентрации сурьмы в сплаве висмут—сурьма.

же принимать даже отрицательное значение (для As [11]), мы в данной работе ограничились только тремя силовыми константами.

Формулы (2) довольно громоздки. Воспользовавшись тем обстоятельством, что $\alpha \gg \beta$, γ (что следует как из физического смысла силовых констант, так и из результатов работы [8]), упростим их. В линейном приближении по β/α и γ/α получим

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \frac{a^2}{\Omega} \left\{ \frac{27}{24} \beta + \gamma \left[1 + \frac{2f_2}{3f_1} \left(\frac{f_2}{2f_1} + 1 \right) \right] \right\}, \\ c_{66} &= \frac{a^2}{\Omega} \left(\frac{9}{4} \beta + 4\gamma \right), \\ c_{13} &= \frac{2a^2}{\Omega} \frac{f_2}{f_1} (f_1 + f_2)^2 \gamma, \\ c_{33} &= \frac{12a^2}{\Omega} f_2^2 (f_1 + f_2)^2 \gamma, \\ c_{44} &= \frac{2a^2}{\Omega} (f_1 + f_2)^2 \gamma, \\ c_{14} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Из (3) следует, что в линейном приближении модули упругости ВП определяются только константами β и γ . Физический смысл этого результата заключается в том, что упругость определяется наиболее «слабыми звеньями». Используя два из пяти модулей для определения силовых констант (c_{13} для Bi и Sb, c_{33} для As и c_{66} во всех трех случаях), рассчитаем оставшиеся три (табл. 1). Данные по модулям упругости сурьмы и мышьяка были взяты из [11, 12], по структуре — из [13]. Учитывая простоту расчетных формул (3), согласие для Bi и Sb следует признать вполне удовлетворительным. Для мышьяка соответствие теории и эксперимента хуже, вследствие большого значения константы нецентрального взаимодействия β (как правило, в легких элементах нецентральные силы играют большую роль).

Мы рассчитали также силовые константы для системы Bi—Sb (см. рисунок), воспользовавшись результатами измерений упругих постоянных, полученных ранее [14]. Из рисунка видно, что в интервале от нуля до 19 ат. % Sb константа

центрального взаимодействия вторых соседей почти не изменяется, тогда как нецентральное взаимодействие существенно возрастает. Интересно отметить также, что изменение упругих констант в этом интервале концентраций сурьмы связано почти целиком с изменением относительных вкладов сил связи, а не с изменением геометрических параметров в формулах (2) и (3) (о параметрах твердого раствора Bi-Sb см. работу [15]).

3. Зависимость модулей упругости ВП от давления

Известно, что зависимость модулей упругости ВП от давления определяется не только их значением при $P=0$, но и упругими модулями третьего порядка (ТП), описывающими ангармонические свойства кристаллов [16]. В рамках метода силовых констант это требует введения дополнительных членов в разложении упругой энергии (1). Однако модули упругости ТП для полуметаллов V группы, насколько нам известно, не измерены. Поэтому воспользуемся квазигармоническим приближением [17], которое состоит в том, что в разложении потенциальной энергии по смещениям удерживаются только члены до второго порядка, но коэффициенты разложения (силовые константы) считаются зависящими от внешней деформации.

В нашем случае, следовательно, можно записать

$$\alpha \rightarrow \bar{\alpha} = \alpha + \alpha_1 P, \quad \beta \rightarrow \bar{\beta} = \beta + \beta_1 P, \quad \gamma \rightarrow \bar{\gamma} = \gamma + \gamma_1 P.$$

Тогда в линейном приближении по $\bar{\beta}/\bar{\alpha}$ и $\bar{\gamma}/\bar{\alpha}$ получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_{11}}{dP} &= c_{11} (\beta_v - \beta_t) + \frac{a^2}{Q} \left\{ \frac{27}{24} \beta_1 + \gamma_1 \left[1 + \frac{2f_2}{3f_1} \left(\frac{f_2}{2f_1} + 1 \right) \right] \right\}, \\ \frac{dc_{13}}{dP} &= c_{13} (\beta_v - 2\beta_x) + \frac{2a^2}{Q} \frac{f_2}{f_1} (f_1 + f_2)^2 \gamma_1, \\ \frac{dc_{33}}{dP} &= c_{33} (\beta_v - 2\beta_x) + \frac{12a^2}{Q} f_2 (f_1 + f_2)^2 \gamma_1, \\ \frac{dc_{44}}{dP} &= c_{44} (\beta_v - 2\beta_x) + \frac{2a^2}{Q} (f_1 + f_2)^2 \gamma_1, \\ \frac{dc_{66}}{dP} &= c_{66} (\beta_v - 2\beta_t) + \frac{a^2}{Q} \left(\frac{9}{4} \beta_1 + 4\gamma_1 \right). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2. Как и ранее, две экспериментальные величины dc_{13}/dP и dc_{66}/dP использовались для определения параметров β_1 и γ_1 . Согласие с экспериментом вполне удовлетворительное. Обращает на себя внимание тот факт, что изменение γ_1 от давления на один-два порядка превышает зависимость β_1 от P . Объясняется это слабостью центрального взаимодействия вторых соседей по сравнению с нецентральным взаимодействием. С другой стороны, наличие примеси сурьмы резко изменяет β_1 , тогда как γ_1 практически не меняется. Аналогичные зависимости от концентрации сурьмы наблюдаются и для β , γ (см. рисунок). Отметим также, что вклад в dc_{ij}/dP от изменения геометрии решетки сравнительно мал — порядка 17 % для dc_{11}/dP и dc_{66}/dP и 2—3 % для c_{13} , c_{33} и c_{44} .

Таким образом, на основании проведенных исследований можно утверждать, что упругость Bi , Sb и их сплавов удовлетворительно описывается в рамках модели Китинга двумя силовыми константами: β — константой нецентрального взаимодействия первых соседей и γ — константой центрального взаимодействия вторых соседей.

В системе Bi-Sb с увеличением концентрации сурьмы в сплавах растет доля нецентрального взаимодействия с первыми соседями, что приводит, с одной стороны, к увеличению «жесткости» кристаллов, с другой — к более выраженной слоистости вдоль направления тригональной оси. Под воздействием гидростатического сжатия возрастает вклад центральных сил вторых соседей, что ведет к уменьшению анизотропии силовых и геометрических параметров кристаллической решетки.

Л и т е р а т у р а

- [1] *McSkimin H. J.* J. Appl. Phys., 1953, vol. 24, № 8, p. 988—997.
- [2] *Воров Ю. Г., Джумиго А. М., Миронов Ю. П.* В сб.: Физика твердого тела. Барнаул: БГПИ, АГУ, 1982, с. 98—99.
- [3] *Иванов Г. А., Клецинский Л. И., Николаев В. И.* В сб.: Полуметаллы, ЛГПИ им. А. И. Герцена. Л., 1968, с. 17—20.
- [4] *Налетов В. Л., Николаев В. И.* В сб.: Низкотемпературные термоэлектрические материалы, АН МССР, Кишинев, 1970. с. 15—17.
- [5] *Джумиго А. М.* Автореф. канд. дис. Л., 1980. 20 с.
- [6] *Eckstein Y., Lawson A. W., Renekert D. H.* J. Appl. Phys., 1960, vol. 31, № 9, p. 1534—1538.
- [7] *Джумиго А. М., Иванов Г. А.* В сб.: Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы: Материалы V Всесоюзного симпозиума. Львов, 1980, ч. II, с. 243—244.
- [8] *Guttman L., Rothstein J. A.* Phys. Rev. B, 1979, vol. 19, № 12, p. 6062—6067.
- [9] *Keating P. N.* Phys. Rev., 1966, vol. 145, № 2, p. 637—645.
- [10] *Балакирев М. К., Гилинский И. А.* Волны в пьезокристаллах. Новосибирск: Наука, 1982. 239 с.
- [11] *Pace N. G., Saunders G. A., Zümmen P. J.* Phys. Chem. Sol., 1970, vol. 31, № 7, p. 1467—1476.
- [12] *Epstein S., de Bretteville A. P.* Phys. Rev., 1965, vol. 138, № 3A, p. A771—A779.
- [13] *Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971. 304 с.
- [14] *Воров Ю. Г., Джумиго А. М., Грабов В. М., Миронов Ю. П.* В сб.: Физика твердого тела. Барнаул: БГПИ, АГУ, 1982, с. 100—101.
- [15] *Cuska P., Barrett C. S.* Phys. Rev., 1962, vol. 15, № 9, p. 865—872.
- [16] *Birch F.* Phys. Rev., 1974, vol. 71, № 11, p. 809—824.
- [17] *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: ИЛ, 1963. 231 с.

Ленинградский государственный
педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило в Редакцию
5 сентября 1984 г.
В окончательной редакции
21 января 1985 г.