

БАЛАЗІЮК В.Н., МИХАЛЬЧЕНКО В.П.,  
РАРАНСЬКИЙ М.Д., КУРЕК І.Г.

## ПРУЖНІ МОДУЛІ ДІАРСЕНІДУ ЦИНКА В ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР 83, 303 К

Імпульсним ультразвуковим методом виміряні температурні залежності швидкостей розповсюдження пружних хвиль в монокристалах діарсеніду цинка (моноклінна сингонія, просторова група  $P2_1/c$ ) в інтервалі 83÷303К. Розраховані пружні модулі  $C_{ij}(T)$ , пружні податливості  $S_{ij}(T)$ , модулі Юнга  $E_i(T)$ , лінійна  $\chi_i$  і об'ємна  $\chi_v$  стисливості, коефіцієнт всестороннього стискування  $K(T)$  виявились лінійними функціями температури, що дало можливість визначити величини їх логарифмічних похідних. Коротко обговорені питання про анізотропію пружності і характер хімічних зв'язків в кристалічній ґратці діарсеніду цинка, виходячи з відхилень від співвідношень Коші  $g_{kk}$ .

Діарсенід цинка відноситься до групи н/п сполук  $A^2B^5$  і кристалізується в моноклінній сингонії, просторова група  $P2_1/c$  [1]. Як показано в [2], особливістю діарсеніду цинка є наявність, поряд з існуванням зв'язків цинк-миш'як, взаємодії між атомами миш'яку, які утворюють між собою зигзагоподібні ланцюги. Внаслідок цього, слід чекати суттєвої анізотропії фізичних властивостей і, особливо, пружних властивостей по аналогії з арсенідом цинка [3]. Монокристали  $ZnAs_2$  вирощені методом направленої кристалізації із розчину по методу Бріджмена. Степінь монокристалічності і структурна досконалість зразків перевірялась традиційними рентгенопографічними методами.

Швидкості розповсюдження пружних хвиль  $V_i$  та їх температурні залежності  $V_i(T)$  ( $i=1\div 18$ ) вимірювались ультра-

звуковим імпульсним методом з дискретною затримкою в інтервалі 83÷303 К через кожні 10 К. Охолодження зразків здійснювалось в струмені парів азоту. Температура вимірювалась мідь-константановими термопарами з точністю 1 К. Датчиками ультразвукових хвиль (УЗ) використовувались кварцеві перетворювачі Х та Y зрізів з власними частотами 10 МГц. Густина зразків визначалась з рентгенівських даних [4], а також методом гідростатичного зважування. Вона виявилась рівною 5,145 г/см<sup>3</sup>, що добре узгоджується з літературними даними [5]. В роботі [6] показано, що максимальна жорсткість зв'язку спостерігається в напрямку [001] і мінімальна - в [100], оскільки  $C_{33} > C_{22} > C_{11}$ ;  $E_{001} > E_{010} > E_{100}$  і, відповідно,  $S_{33} < S_{22} < S_{11}$ . Числові значення  $C_{ij}$  дозволили оцінити характер хімічного зв'язку в решітці ZnAs<sub>2</sub>, виходячи із відхилень від співвідношень Коші [7]:  $q_{11}=7,72$ ;  $q_{22}=2,67$ ;  $q_{33}=-8,98$ ;  $q_{44}=10,78$  (в одиницях ГПа). Згідно [7], слід чекати чітко вираженого ковалентного зв'язку вздовж напрямку [001] і послаблення його в [010] та в [100].

В таблиці 1 приведені швидкості розповсюдження УЗ хвиль в досліджуваному інтервалі температур (в одиницях 10<sup>3</sup> м/с), які необхідні для визначення всіх незалежних компонент тензора пружних модулів  $C_{ij}(T)$  діарсеніду цинка. Похибка вимірювання  $V_i(T)$  складала величину не більше 0,5%. Зміна густини і розмірів зразків, визваних термічним розширенням, враховувалась шляхом внесення відповідних поправок, використовуючи дані роботи [4].

Таблиця 1.

	T, K							
	83	103	143	183	223	263	283	303
V <sub>1</sub>	4,371	4,365	4,354	4,343	4,332	4,321	4,316	4,310
V <sub>2</sub>	2,842	2,839	2,831	2,824	2,817	2,809	2,806	2,801
V <sub>3</sub>	2,764	2,761	2,754	2,747	2,741	2,734	2,731	2,728
V <sub>4</sub>	4,528	4,521	4,509	4,497	4,484	4,472	4,466	4,461
V <sub>5</sub>	2,833	2,830	2,822	2,814	2,806	2,798	2,794	2,790
V <sub>6</sub>	2,051	2,048	2,041	2,034	2,028	2,021	2,018	2,015

V <sub>7</sub>	4,745	4,739	4,728	4,717	4,705	4,694	4,689	4,683
V <sub>8</sub>	2,043	2,039	2,033	2,027	2,020	2,014	2,011	2,008
V <sub>9</sub>	2,755	2,752	2,745	2,739	2,733	2,726	2,723	2,721
V <sub>10</sub>	4,648	4,642	4,629	4,617	4,604	4,591	4,585	4,578
V <sub>11</sub>	2,456	2,451	2,441	2,432	2,423	2,413	2,409	2,404
V <sub>12</sub>	2,520	2,516	2,509	2,501	2,494	2,486	2,483	2,479
V <sub>13</sub>	4,700	4,694	4,682	4,670	4,657	4,645	4,639	4,633
V <sub>14</sub>	2,442	2,439	2,433	2,426	2,420	2,414	2,410	2,407
V <sub>15</sub>	2,498	2,494	2,487	2,479	2,471	2,465	2,461	2,457
V <sub>16</sub>	4,210	4,205	4,193	4,180	4,170	4,159	4,153	4,146
V <sub>17</sub>	2,920	2,916	2,909	2,902	2,894	2,887	2,883	2,879
V <sub>18</sub>	2,700	2,696	2,687	2,677	2,688	2,659	2,654	2,650

З таблиці слідує, що залежності  $V_i(T)$  в границях точності експерименту - лінійні. Кутові коефіцієнти  $\Delta V_i/\Delta T$  (для квазі-поздовжніх і квазіпоперечних хвиль в загальному випадку), відповідно, мало відрізняються між собою, що свідчить про незначну зміну анізотропії пружних властивостей діарсеніду цинка в досліджуваному інтервалі температур. Температурні залежності  $C_{ij}(T)$  і  $S_{ij}(T)$ , в межах точності експерименту, являються лінійними, що дає можливість визначити величини логарифмічних похідних по температурі всіх параметрів пружності діарсеніду цинка:  $C_{ij}$ ,  $S_{ij}$ , модуля Юнга  $E_i$ , лінійної  $\chi_i$  і об'ємної  $\chi_v$  стисливостей, модуля всестороннього стискування  $K$ , а також відхилень від співвідношень Коші  $g_{kk}$ , числові значення яких зведені в таблицю 2 (абсолютні значення вище згаданих параметрів при кімнатній температурі і помилки визначення  $C_{ij}$  приведені в [7]).

Аналіз цих результатів дає можливість побачити тенденцію до посилення сил зв'язку в головних кристалофізичних напрямках з пониженням температури. Максимальна жорсткість зв'язку проявляється в напрямку [010] і мінімальна - в [001] так як  $d/dT(\ln C_{22}) > d/dT(\ln C_{11}) > d/dT(\ln C_{33})$  і відповідно  $d/dT(\ln S_{33}) > d/dT(\ln S_{11}) > d/dT(\ln S_{22})$ .

Таблиця 2.

ij	d/dT(lnC <sub>ij</sub> )	d/dT(lnS <sub>ij</sub> )	d/dT(lnM <sub>ij</sub> )
11	-0,128	0,166	E <sub>1</sub> =-0,169
22	-0,138	0,049	E <sub>2</sub> =-0,169
33	-0,119	0,187	E <sub>3</sub> =-0,194
44	-0,162	0,160	χ <sub>1</sub> = 0,161
55	-0,123	0,460	χ <sub>2</sub> =- 0,01
66	-0,131	0,129	χ <sub>3</sub> =-0,355
12	0,029	-0,117	χ <sub>V</sub> =-0,355
13	0,020	-0,232	K=-0,329
15	-0,135	0,349	
23	0,434	-0,574	g <sub>11</sub> =C <sub>23</sub> -C <sub>44</sub> =-2,04
25	-0,245	0,210	g <sub>22</sub> =C <sub>13</sub> -C <sub>55</sub> =-1,73
35	0,319	-0,317	g <sub>22</sub> =C <sub>12</sub> -C <sub>66</sub> =0,69
46	-0,135	0,349	g <sub>44</sub> =C <sub>25</sub> -C <sub>46</sub> =-2.08

З іншого боку, відхилення від співвідношень Коші  $g_{kk}$  в напрямках [100] і [010] від'ємні і, згідно [6], зниження температури приводить до підсилення ковалентного зв'язку в цих напрямках. Аномальне поведіння модулів  $C_{35}(T)$ ,  $C_{23}(T)$  і  $C_{13}(T)$ , для яких, відповідно,  $d/dT(\ln C_{ij}) > 0$ , в загальному випадку не суперечить теорії температурної залежності модулів пружності [7]. Воно свідчить про те, що із зниженням температури в ґратці діасеніду цинка має місце пом'якшення деяких акустичних мод, що і може бути причиною незначної анізотропії пружності даного кристалу.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Fleet M.E. The crystal structure of ZnAs<sub>2</sub> // Acta Cryst.-1974.-**B30**.- P.122-126.
2. Маренкин С.Ф., Пищиков Д.И., Лазарев В.Г. Анизотропия электрических и термоэлектрических свойств монокристаллов диарсенида цинка // Докл. АН СССР. Неорганические материалы.-1989.-**25**, №6.-С.905-907.

3. Угай Я.Ф., Зюбина Т.А. Получение и исследование некоторых электрических свойств монокристаллов арсенидов цинка // Докл. АН СССР. Неорганические материалы.-1966.-2, №1.-С.9-16.
4. О температурной зависимости рентгеновских интерференций монокристаллов диарсенида цинка / Балазюк В.Н., Богачев Г.Ю., Михальченко В.П. и др. // ФТТ.-1993.-35, №10.-С.2845-2847.
5. Глазов В.М., Касимова М.К. Плотность арсенидов цинка и кадмия в твердом и жидком состоянии и объемные изменения при их плавлении // Докл. АН СССР.-1968.-183.-С.141-143.
6. Упругие модули диарсенида цинка / Балазюк В.Н., Богачев Г.Ю., Михальченко В.П. и др. // ФТТ.-1991.-33, №9.-С.2777-2779.
7. Haussuhl S. Die Abweichungen von den Cauchy-Relationen // Phys. Kondens.-1967.-6.-P.181-192.
8. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах.-М.: ИЛ, 1963.-280 с.

#### SUMMARY

BALAZIUK V.N., MIHCALCHENKO V.P.,  
RARANSKY N.D., KUREK I.G.

#### **THE ELASTIC PROPERTIES OF $ZnAs_2$ IN TEMPERATURE RENGЕ OF 83, 303K**

The temperature dependences of the velocities of elastic waves  $V_i$  ( $i=1+18$ ) in monocrystals  $ZnAs_2$  (monoclinic singony, space group  $P2_1/c$ ) ware measured by means the puls-echo overlap tehniqe in temperature range of 83+303 K. Elastic stefnes moduli  $C_{ij}(T)$ , compliances  $S_{ij}(T)$ , Yong  $E_i(T)$  and bulk  $K(T)$  moduls, lineare  $\chi_i(T)$  and volumetric  $\chi_v(T)$  exhibit liniar temperatures dependces. It has given an opportunity to determine sizes their logarithmic derivative. Some questions about elastic anisotropy and chemical bands character in  $ZnAs_2$  crystal lattice using Cauchy ratio are briefly discussed.