

А.В. ФРАНІВ, А.І. КАШУБА, О.В. БОВГИРА, О.В. ФУТЕЙ

Львівський національний університет імені Івана Франка

(Вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 79005; e-mail: AndriyKashuba07@gmail.com)

ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ШВИДКІСТЬ ПОШИРЕННЯ ЗВУКУ В ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ ЗАМІЩЕННЯ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$

УДК 539.32

Приводяться результати дослідження пружних властивостей твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. Теоретично розраховано значення модуля Юнга, модуля зсуву та об'ємного модуля пружності. Аналізується залежність зміни пружних властивостей залежно від компонентного складу твердого розчину $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в межах концентрації $0,375 \leq x \leq 1$. Експериментально досліджено швидкість поширення звуку в досліджуваних зразках. На основі одержаних значень розраховано пружну константу C_{22} . Наведено порівняння теоретичних та експериментальних значень, які добре узгоджуються.

Ключові слова: тверді розчини заміщення, пружні константи, п'єзоперетворювачі, ультразвукові хвилі.

1. Вступ

Практичний інтерес до твердих розчинів заміщення (ТРЗ) $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в першу чергу пов'язують з можливістю створення на їх основі вузько-смугових оптичних фільтрів широкого спектрального діапазону, чи детекторів іонізаційного випромінювання [1–4]. ТРЗ характеризуються неперервною зміною параметрів ґратки, що значно розширює перспективи використання даних кристалів. Однак нез'ясованим залишається вплив механічного навантаження на кристали, що є важливим для практичного застосування досліджуваних зразків. На даний момент ми не знайшли в літературі будь-яких робіт теоретичних або експериментальних із вивчення пружних властивостей ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$.

У даній роботі ми представляємо результати розрахунків пружних констант, об'ємного модуля пружності (B_0), модуль Юнга (Y_0) і модуль зсуву

(C') досліджуваних кристалів. Вперше наведено експериментальні значення пружної константи C_{22} та швидкості поширення звуку в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$, які порівнюємо із теоретично розрахованими значеннями.

2. Методика експерименту

Синтез кристалів $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ проводився із бінарних монокристалічних сполук TlI та InI , узятих в еквімолярних співвідношеннях. Кристали вирощували за методом Бріджмена–Стокбаргера з ампули у вертикальній печі з градієнтом температури $1^\circ\text{C}/\text{мм}$. У процесі росту ампулу опускали крізь зону кристалізації зі швидкістю $3\text{ мм}/\text{год}$, в кварцових ампулах, при температурі росту 450°C у випадку $\text{In}_{0,4}\text{Tl}_{0,6}\text{I}$, яка по мірі зростання вмісту InI зменшувалась до температури 430°C – $\text{In}_{0,9}\text{Tl}_{0,1}\text{I}$. Ріст відбувався протягом 48 годин. Після чого, ще протягом доби в тій самій печі при температурі від $T = 190^\circ\text{C}$ ($\text{In}_{0,4}\text{Tl}_{0,6}\text{I}$) до $T = 130^\circ\text{C}$ ($\text{In}_{0,9}\text{Tl}_{0,1}\text{I}$) здійснювався відпал вирощених кристалів.

© А.В. ФРАНІВ, А.І. КАШУБА, О.В. БОВГИРА,
О.В. ФУТЕЙ, 2017

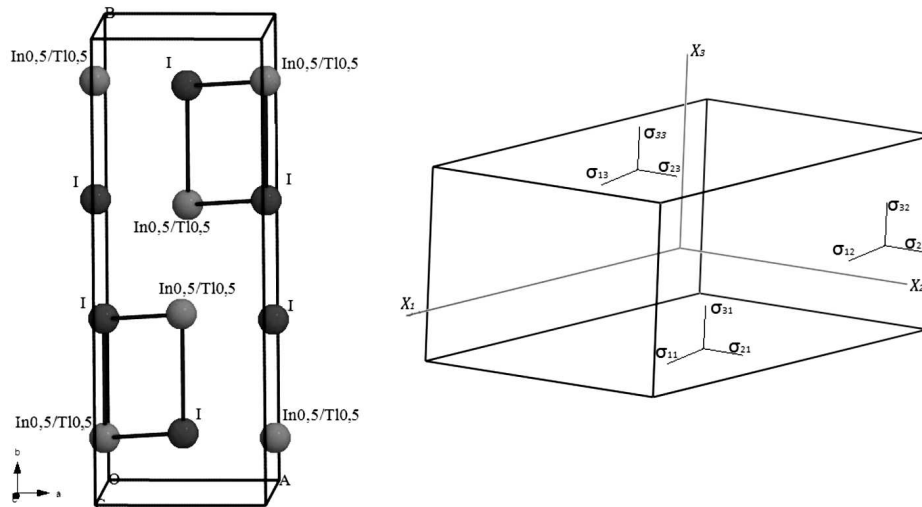


Рис. 1. Зображення елементарної комірки ТРЗ $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ (а) та компонентів напружень σ_{ij} на гранях одиничного куба (б)

X-структурні дослідження здійснювались на спектральному комплексі STOE Transmission Diffractometer System STADI P при кімнатній температурі $T = 297$ К. Зразками для досліджень були порошки, одержані внаслідок розтирання монокристалів $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в агатовій ступці [4–6].

Для визначення зонної структури ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ з перших принципів використано метод нелокального псевдопотенціалу, що зберігає норму. Методика розрахунку детально описана у роботах [7–11].

Розрахунки повної енергії кристалів проводились нами самоузгоджено в межах теорії функціонала густини (DFT), а електронні енергії та густини визначено з рівнянь Кона–Шема [12]. Для опису обмінно-кореляційного потенціалу було використано метод узагальненої градієнтної апроксимації (GGA). Представлення цього потенціалу наведено у вигляді Пердью–Бурке–Ернзергофа (PBE) [13, 14]. Розрахунки проводились для надґратки $2 \times 2 \times 1$.

Експериментальні дослідження швидкості поширення звуку в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ проводились з використанням ультразвукового методу, відомого як метод Пападакіса [15, 16]. В основі даного методу покладено визначення часу, за який звукова хвиля пройде від п'єзоперетворювача до грані кристала і повернеться назад. Розрахунок швидкості здійснювався за співвідношенням:

$$\vartheta = 2Nfl, \quad (1)$$

де N – різниця номерів двох суміщених відбитих імпульсів, f – частота синхронізації, l – розмір кристала вздовж напрямку поширення хвилі. Даний метод є достатньо точним, оскільки його чутливість до змін швидкості становить порядку 10^{-5} – 10^{-6} від величини самої швидкості [16]. Частота генерації сигналу становила 10 МГц, а діаметр п'єзоперетворювача становив ~ 3 мм. За таких умов поправка до абсолютної величини швидкості, зумовленої дифракційними ефектами, не перевищувала 2% [16].

3. Результати та їх обговорення

ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ кристалізуються у шаруватій орторомбічній структурі з просторовою групою симетрії $Cmcm (D_{2h}^{17})$. Структура зразків є шаруватою з двома шарами сендвічного типу в елементарній комірці та чотирма формульними одиницями в ній. Шари орієнтовані перпендикулярно до кристалографічної b -осі. Зображення елементарної комірки наведено на рис. 1.

Пружні властивості твердих тіл мають важливе значення як для фундаментальних досліджень, так і для практичного застосування. Вони визначаються міжатомними силами, що діють на атоми, коли вони зміщені з положень рівноваги. Метод псевдопотенціалу дозволяє проводити розрахунки повної енергії для довільних кристалічних структур. Таким чином ми можемо деформувати

отриману рівноважну структуру, визначити повну енергію кристала, і з отриманих результатів встановити пружні константи. Пружні константи є пропорційні до коефіцієнта другого порядку у поліноміальному розкладі повної енергії, як функції параметра деформації δ (2). При розрахунках враховувались тільки малі деформації, які не виходять за межу пружності кристала.

Під впливом таких деформацій симетрія ґратки залишається орторомбічною, проте змінюється об'єм комірки. Знаючи повну енергію кристала і її зміну при дії деформації δ можна визначити із рівнянь дев'ять пружних констант:

$$\begin{aligned}
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0(\tau_1\delta + C_{11}\delta^2/2), \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0(\tau_2\delta + C_{22}\delta^2/2), \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0(\tau_3\delta + C_{33}\delta^2/2), \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0(2\tau_4\delta + 2C_{44}\delta^2), \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0(2\tau_5\delta + 2C_{55}\delta^2), \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0(2\tau_6\delta + 2C_{66}\delta^2), \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left[(\tau_1 - \tau_2)\delta + \frac{(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})\delta^2}{2} \right], \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left[(\tau_1 - \tau_3)\delta + \frac{(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})\delta^2}{2} \right], \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left[(\tau_2 - \tau_3)\delta + \frac{(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})\delta^2}{2} \right].
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Пружні константи C_{12} , C_{13} , C_{23} визначаються як лінійна комбінація уже отриманих констант.

У даній роботі приведено пружні константи, а саме C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{23} для ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($0,375 \leq x \leq 0,125$) та розраховано на їх основі швидкість поширення звуку. Наші результати для ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ наведені в табл. 1. Зміну пружних констант залежно від компонентного складу x зображено на рис. 2. Зауважимо, що при зростанні ТІІ компоненти пружні константи показують якісно аналогічну поведінку. Тоді можна зробити висновок про те, що зростання ТІ в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$, приводить до збільшення міцності матеріалу в усіх напрямках крім (a , c) – площини.

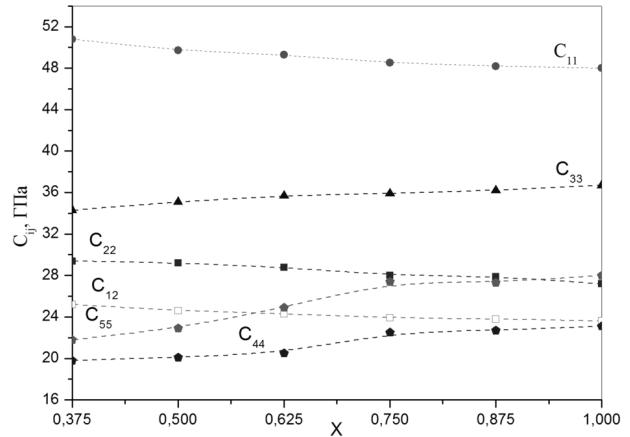


Рис. 2. Залежність пружних констант від компонентного складу ТРЗ $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$

Знаючи пружні константи можна встановити значення величини об'ємного модуля пружності (B_0), [100] модуль Юнга (Y_0) і модуль зсуву (C') [8, 17, 18] з використанням таких рівнянь:

$$\begin{aligned}
 B_0 &= (C_{11} + C_{12})/3, \\
 Y_0 &= (C'_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})/(C_{11} + C_{12}), \\
 C' &= (C_{11} - C_{12})/2.
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Значення B_0 , Y_0 і C' наведені в табл. 2. Композиційна залежність B_0 , Y_0 і C' показана на рис. 3. Звертаємо увагу на те, що при зростанні ТІІ компоненти всі параметри, а саме B_0 , Y_0 і C' , монотонно зростають. Об'ємний модуль пружності речовини визначає опір цієї речовини до рівномірного стиснення. Таким чином, збільшення B_0 з включенням ТІІ, дозволяє припустити, що ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ стає менш стисливим. Модуль Юнга є мірою жорсткості даного матеріалу. Отже, збільшення Y_0 дозволяє припустити, що досліджуваний матеріал стає більш стійким до прогину або деформації за

Таблиця 1. Пружні константи в ГПа ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ залежно від компонентного складу ТІІ

x	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
1	48,0	27,2	36,7	23,1	28,0	22,5	23,6	31,0	18,8
0,875	48,0	27,9	36,2	22,7	27,3	22,7	23,8	27,8	19,1
0,75	48,5	28,0	35,9	22,5	27,4	22,8	23,9	26,6	19,9
0,625	49,3	28,8	35,7	20,5	24,9	23,1	24,3	22,9	20,3
0,5	49,7	29,2	35,1	20,1	22,9	23,4	24,65	22,3	20,7
0,375	50,8	29,4	34,3	19,8	21,8	23,5	25,2	20,8	21,8

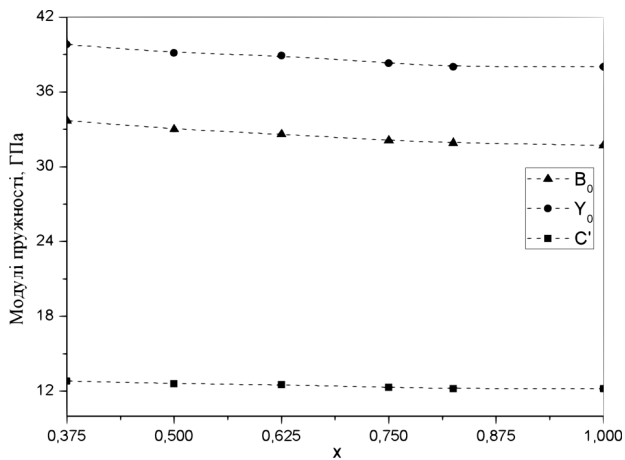


Рис. 3. Залежність об'ємного модуля пружності (B_0), [100] модуль Юнга (Y_0) і модуль зсуву (C') від компонентного складу ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$

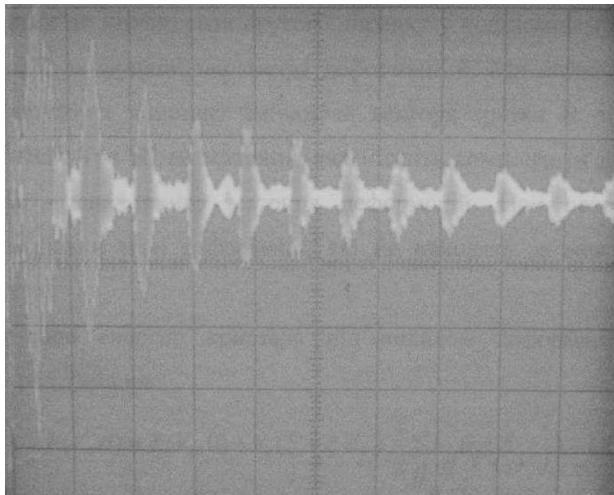


Рис. 4. Схема ехо-імпульсів ультразвукових хвиль у кристалі $In_{0,5}Tl_{0,5}I$

допомогою прикладеної сили. Модуль зсуву визначається як відношення напруги зсуву до деформації зсуву. Зростання C' в ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ показує, що матеріал стає більш жорстким.

За методом Пападакіса було проведено експериментальне дослідження швидкості поширення ультразвукових хвиль у ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ ($x = 0,9; 0,6; 0,5; 0,4$).

Шаруваті кристали легко сколюються вздовж шарів, а для проведення досліджень у напрямках, що лежать у площині шару, кристали потребують спеціального шліфування.

У даній роботі проведено вимірювання швидкості ультразвукових хвиль, які поширюються перпендикулярно до b -осі кристала. Робочій поверхні об'ємних зразків відповідає орієнтація у кристалографічній площині (a, c). Вісь c перпендикулярна до a в площині сколу, а вісь b орієнтована перпендикулярно до площини (a, c).

Ультразвукові хвилі в кристалах збуджувались за допомогою п'єзоперетворювачів, виготовлених із кристала $LiNbO_3$. Для збудження поздовжніх ультразвукових хвиль використовувались пластинки $Y + 36^\circ$ -зрізу цього кристала. Із п'єзоперетворювачів знімався сигнал, який відповідає серії відбитих акустичних імпульсів із спадною амплітудою (рис. 4).

Часовий інтервал між імпульсами становить 4,2 мкс. Товщина кристала 4,65 мм. Отже, швид-

Таблиця 2. Об'ємний модуль пружності (B_0), [100] модуль Юнга (Y_0) і модуль зсуву (C') ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$

x	B_0 , ГПа	Y_0 , ГПа	C' , ГПа
1	31,7	38,0	12,2
0,875	31,9	38,0	12,2
0,75	32,1	38,3	12,3
0,625	32,6	38,9	12,5
0,5	33,0	39,1	12,6
0,375	33,7	39,8	12,8

Таблиця 3. Експериментальні (е.з.) та теоретично розраховані (т.р.з.) значення пружної константи C_{22} та швидкості поширення звуку в ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$

x	C_{22} , ГПа, т.р.з.	v_{\perp} , км/с, т.р.з.	v_{\parallel} , км/с, т.р.з.
1	$27,2 \pm 0,9$	2,64	1,49
0,875	$27,9 \pm 0,6$	2,61	1,48
0,75	$28,0 \pm 0,7$	2,57	1,46
0,625	$28,8 \pm 1,7$	2,54	1,44
0,5	$29,2 \pm 1,0$	2,51	1,42
0,375	$29,4 \pm 1,1$	2,49	1,41

x	C_{22} , ГПа, е.з.	v_{\perp} , км/с, е.з.
0,9	28,3	2,254
0,6	30,2	2,238
0,5	30,6	2,214
0,4	31,4	2,206

кість поширення їх ультразвукових хвиль перпендикулярно до b -осі у кристалі $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ дорівнює 2,214 км/с. Значення швидкості поширення звуку для ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ наведено в табл. 3. Враховуючи густини кристалів [4] за рівнянням Крістоффеля обчислюємо пружну константу C_{22} :

$$C_{22} = \rho v^2. \quad (4)$$

Використовуючи класичну методику, викладену в роботі [19], можна теоретично розрахувати значення поперечних і поздовжніх хвиль, які поширюються в кристалі. Швидкість поширення поперечних хвиль (паралельних до (a, b) – площини шарів) визначається за співвідношенням:

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{Y_0}{\rho}}, \quad (5)$$

де ρ – густина кристала.

Натомість швидкість поширення поздовжніх хвиль (перпендикулярних до площини сколу) визначається за величиною модуля зсуву:

$$v_{\parallel} = \sqrt{\frac{C'}{\rho}}. \quad (6)$$

Порівнюючи отримані результати із експериментальними даними для різних шаруватих кристалів (GaS , GaSe , TiS_2 , TiSi_2) [20, 21] бачимо більшу анізотропію пружних властивостей орторомбічних сполук індію, зокрема, для напрямків, що лежать у площині шарів кристала. Також швидкість поширення звуку між шарами кристала v_{\perp} є вищою, ніж перпендикулярно до них v_{\parallel} , які по мірі зростання ТІ компоненти зменшуються.

4. Висновки

Обчислено енергію напруження для дев'яти деформацій ґратки кристалів, на основі яких отримано компоненти тензора пружних констант. Величини об'ємного модуля пружності (B_0), [100] модуля Юнга (Y_0) і модуля зсуву (C') розраховано із використанням пружних констант. Наведено їхня концентраційна залежність від компоненти ТІ в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$.

Виявлено сильну анізотропію модуля об'ємного стиску вздовж кристалофізичних осей.

На основі пружних констант розраховано швидкості поширення поздовжніх і поперечних звукових хвиль в досліджуваних зразках.

Експериментально встановлено швидкість поширення ультразвукових хвиль вздовж (ac) – площини сколу в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. На основі експериментальних значень розраховано пружну константу C_{22} .

Теоретичні та експериментальні значення добре узгоджуються між собою. Отже, вибрана нами методика може слугувати основою для подальших досліджень фізичних властивостей ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$.

1. A. Franiv, O. Bvgyra, O. Savchyn. Electron and phonon spectra of $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ substitutional solid solutions. *Ukr. J. Phys.* **51** (3), 269 (2006).
2. Ya.O. Dovhyi, S.V. Ternavska, A.V. Franiv, O.V. Bovgyra, O.V. Savchyn. Raman spectra of $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ substitutional solid solutions. *Funct. Mater.* **12** (3), 503 (2005).
3. Xu Zhao-Peng, Wang Yong-Zhen, Zhang Wei, Wang Qian, Wu Guo-Qing. First-principle study on the effects of Tl doping on the band gap and the band-edge of optical absorption of InI. *Acta Phys. Sin.* **63**, 147102 (2014).
4. А.І. Кашуба, С.В. Апуневич. Фононий спектр кристалів твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. *Журнал нано- та електронної фізики* **8** (1), 01010 (2016).
5. А. Кашуба. Концентраційна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* № 50, 3 (2015).
6. А.І. Кашуба, О.В. Бовгира, А.В. Франів, С.В. Апуневич. Діаграми Арганда та сили осциляторів кристала $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$. *Фізика і хімія твердого тіла* **17** (3), 350 (2016).
7. M.I. Kolinko, O.V. Bovgyra. Band Energy Diagram of Indium Bromide. *Ukr. J. Phys.* **46**(7), 707 (2001).
8. A. Bellouche, A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa. Elastic properties and optical spectra of $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ dilute semiconductor alloys. *Optik* **127**, 11374 (2016).
9. Y. Abed, F. Montagnani. Simulation investigations of structural, electronic, optical and elastic properties of the $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. *Nanosci. Nanotechnol.* **6** (4), 62 (2016).
10. R.M. Martin. Elastic properties of ZnS structure semiconductors. *Phys. Rev. B* **1** (10), 4005 (1970).
11. F. Kalarasse, B. Bennecer. Structural and elastic properties of the filled tetrahedral semiconductors LiZnX (X = N, P, and As). *J. Phys. Chem. Solids* **67** 846 (2006).
12. P. Hohenberg. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
13. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

14. I.V. Semkiv, B.A. Lukiyanets, H.A. Pchuk, R.Yu. Petrus, A.I. Kashuba, M.V. Chekaylo. Energy structure of β' -phase of Ag_8SnSe_6 crystal. *J. Nano-Electron. Phys.* **8** (1), 01011 (2016).
15. О.Г. Влох, О.М. Мокрый, А.В. Китык. А.с. СССР № 1608432 (1990).
16. E.P. Papadakis. Ultrasonic phase velocity by the pulse-echo-overlap method incorporating diffraction phase corrections. *J. Acoust. Soc. Am.* **42** (5), 1045 (1967).
17. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*. Edited by M. Levinshstein, S. Rumyantsev, M. Shur (World Scientific, 1999), Vol. 2.
18. N. Bouarissa, S. Saib. Elastic modulus, optical phonon modes and polaron properties in $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$ alloys. *Curr. Appl. Phys.* **13**, 493 (2013).
19. С.І. Мудрий. *Акустичні методи аналізу речовини: Навч. Посібник* (Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008).
20. Y. Honma, M. Yamada, K. Yamamoto. Elastic constants of GaS and GaSe layered crystals determined by Brillouin scattering. *J. Phys. Soc. of Japan* **52** (8), 2777 (1983).
21. P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi *et al.* Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi_2 . *J. Appl. Phys.* **84** (9), 4891 (1998).
Одержано 15.12.16

A. V. Franiiv, A. I. Kashuba, O. V. Bovgyra, O. V. Futey

ELASTIC PROPERTIES
OF SUBSTITUTIONAL SOLID SOLUTIONS $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$
AND SOUND WAVE VELOCITIES IN THEM

S u m m a r y

Elastic properties of substitutional solid solutions $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ have been studied. The corresponding Young modulus, shear modulus, and compression modulus are calculated theoretically. The dependence of the elastic properties of the $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ solid solution on the content x within the interval $0.375 \leq x \leq 1$ is analyzed. The velocity of sound propagation in examined specimens is studied experimentally. The obtained data are used to calculate the elastic coefficient C_{22} for $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. The theoretical results are found to be in good agreement with experimental data.