

Л.І. Анатичук, В.В. Малишко, В.П. Михальченко, В.В. Моцкін

Пружні сталі сплаву $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ при $T=293\text{K}$

Інститут термоелектрики, Чернівці, Україна

Ультразвуковим імпульсним методом при $T=293\text{ K}$ виміряні 14 швидкостей поширення ультразвукових хвиль v_i різної поляризації в напрямках високої симетрії монокристалу сплаву $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ (тригональна сингонія, клас симетрії $\bar{3}m$, просторова група D_{3d}^5), що володіє максимальною термоелектричною добротністю в системі Bi-Sb. Чотири значення v_i використані для визначення діагональних компонентів тензора пружних сталих C_{ijkl} , а інші – для визначення недіагональних і перевірки самоузгодженості результатів. За експериментальними значеннями шести незалежних компонентів C_{ijkl} , а саме C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , C_{13} і C_{14} , (C_{ij} у позначеннях Фойгта) обчислені наступні пружні параметри монокристалу $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$: пружні піддатливості S_{ij} , модулі Юнга E_i , зсуву G_i , всебічного стиску B , лінійна χ_i та об'ємна стисливості χ_v , ступінь пружної анізотропії A^I і A^{II} , а також коефіцієнти Пуассона μ_i . Отримані пружні параметри можуть знайти безпосереднє застосування для розрахунку термічних напруг, а також при конструюванні і виготовленні термоелектричних приладів і інших пристроїв, що працюють у широких інтервалах температур.

Усередненням за схемою Фойгта-Ройсса-Хілла визначені макроскопічні модулі E^x , G^x і B^x полікристалічного сплаву $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Теоретичні та експериментальні дослідження пружності твердих тіл є актуальними як з гносеологічної, так і прикладної точок зору.

Дійсно, у кристалічних твердих тілах пружні властивості визначаються станом матеріальних часток, що утворюють кристал: атомів, йонів, молекул, тобто характером хімічного зв'язку. Пружні сталі C_{ijkl} , що фігурують в узагальненому законі Гука та являють собою матеріальний тензор четвертого рангу, широко використовуються в дослідженнях багатьох фізичних властивостей твердих тіл при впливі на них зовнішніх полів різної природи (теплових, електричних, магнітних, механічних напруг і ін.).

Можна зтверджувати, що C_{ijkl} фактично визначають закони дисперсії акустичних фононів $\omega(\vec{q})$ (ω – частота, (\vec{q}) – хвильовий вектор) у довгохвильовій межі динаміки кристалічної ґратки, а також деформаційні ефекти, що виникають в енергетичних спектрах $\varepsilon(\vec{p})$ (ε – енергія, (\vec{p}) – квазіімпульс) елементарних збуджень – як ферміонів, так і бозонів.

З іншого боку аналіз і співставлення анізотропії пружності з різними фізичними властивостями, що залежать від напрямку в кристалі, дає можливість знайти не тільки кореляції цих властивостей вздовж напрямків високої симетрії, але, що не менш важли-

во, осмислити ці кореляції з метою прогнозування величини і напрямків нових ефектів.

З прикладної точки зору, цілий ряд пружних параметрів, що можуть бути отримані з даних C_{ijkl} – модулі Юнга E_i , зсуву G_i , всебічного стиску B , лінійна χ_i та об'ємна стисливості χ_v , коефіцієнти Пуассона μ_i та ін. необхідні в повсякденній інженерній практиці.

Зокрема для кількісних розрахунків термічних напруг, що виникають у різних термоелектричних приладах згадані пружні параметри використовуються в процесі проектування і виготовлення цих пристроїв [1, 2].

Експериментальні дослідження C_{ijkl} монокристалів середніх і нижчих сингоній, що використовуються у термоелектричному приладобудуванні нечисленні [3-6].

Тому нові експериментальні дані C_{ijkl} таких матеріалів, отримані прецизійними методами фізичної акустики є необхідними та істотними.

Мета даної роботи – визначення компонент тензора C_{ijkl} монокристалічного сплаву $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ (тригональна сингонія, просторова група D_{3d}^5) ультразвуковим імпульсним методом [3, 4] при $T=293\text{ K}$, що володіє максимальною термоелектричною добротністю ($Z=6.5 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$) у системі Bi-Sb.

I. Експеримент

Напівпровідниковий твердий розчин $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ n -типу отриманий модифікованим методом витягування з розплаву [7]. Монокристалічність і орієнтування зразків здійснювалося рентген-дифрактометричним методом, а ступінь їх досконалості контролювався методами рентгенівської топографії. Пружні властивості $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ представляються шістьма незалежними компонентами C_{ijk} : C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , C_{13} і C_{14} (у позначеннях Фойгта) при збереженні властивій гексагональним і тригональним сингоніям пружно-трансверсальної ізотропії $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$.

Було виготовлено 3 зразки: один у виді паралелепіпеда розмірами $8 \times 11 \times 15$ мм, орієнтованими у відповідних напрямках ортогональної кристалофізичної системи координат) і 2 зразки з кутами зрізу $\approx 45^\circ$ і 35° відповідно стосовно ортогональних осей (див. рис.1 і табл.1). Використана система орієнтування, запропонована в [8] стосовно до тригональних кристалів, показана на рис.1. Тут вісь Z вибирається паралельно до тригональної осі $[111]$ а X і Y , перпендикулярні до Z , у напрямках $[0\bar{1}1]$ і $[2\bar{1}\bar{1}]$ відповідно (ці напрямки віднесені до осевих векторів примітивної ромбоєдричної комірки). На рис.1 показані проєкції згаданої комірки з осевими векторами \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 на площину (111) з $Y \parallel \vec{a}_1$ і Z обраної в напрямку $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$. Таким шляхом здійснюється зв'язок між тригональною координатною системою (a_1 , a_2 , a_3) для індексів Міллера та ортогональною системою XYZ для напрямків “напруга – деформація”.

Збудження поздовжніх і поперечних ультразвукових коливань у зразках $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ здійснювалася за допомогою пластинок X і Y -зрізів кварцу з власними частотами 5 і 2.5 МГц відповідно.

Густина зразків $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, визначена методами гідростатичного зважування і розрахована за рентген-дифрактометричними даними, приймалася рівною $\rho = 9.31 \text{ г/см}^3$.

Як акустичний контакт використовувалося вакуумна змазка для поздовжніх хвиль і салол для поперечних. Відзначимо, що тільки чотири із шести незалежних компонентів тензора C_{ij} можуть бути визначені з даних вимірювань швидкостей ультразвукових хвиль v_i на одному зразку у виді паралелепіпеда (див. нижче). Для визначення недіагональних компонентів C_{ik} потрібно ще 2 зразки зі зрізом $\sim 45^\circ$ і 35° відповідно до осей X , Y і Z . Усього було виміряно 14 величин v_i різної поляризації на 3-х зразках (див. співвідношення (1)-(14) і табл.1), що забезпечувало можливість одержання не тільки всіх шести незалежних компонентів C_{ij} , але і провести всебічну перевірку самоузгодженості результатів.

Можливі джерела похибок у визначенні пружних сталих можуть бути обумовлені обмеженою точністю у вимірюванні розмірів зразка, плоскопаралельності,

кутів зрізу, а також часу поширення пружної хвилі в кристалі. Істотно також вплив акустичного контакту між зразком і кварцовою пластинкою і перехідними процесами в приладах вимірювальної установки. У діапазоні використаних частот (2.5÷5 МГц) поправки на геометричну та фізичну дисперсію не враховувалися.

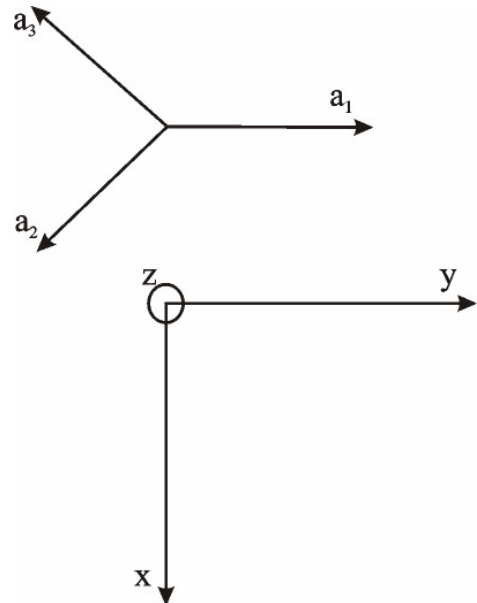


Рис. 1. Проєкція ромбоєдричної комірки на площину (111) та кристалофізичні вісі XYZ

Аналіз можливих помилок у визначенні C_{ijk} по відтворюваності і самоузгодженості результатів дає підставу вважати відносну похибку у визначенні діагональних компонентів C_{ii} не більш 1%. Трохи складніше в цьому сенсі ситуації з недіагональними компонентами C_{ik} : крім помилок у визначенні швидкостей квазіпоздовжніх і квазіпоперечних ультразвукових хвиль додаються ще помилки у визначенні діагональних C_{ii} і кутів зрізу. З врахуванням цих факторів величини C_{ik} визначені з точністю не гірше 3.5%. Підкреслимо ще раз, що остаточним критерієм точності проведених вимірювань є самоузгодженість отриманих результатів: цінність ультразвукового імпульсного методу в тому і полягає, що він дозволяє виявити помилки зв'язані як з виміром часу поширення ультразвукової хвилі (а отже і швидкості v_i) так і з механічною обробкою та орієнтацією використаних зразків. Це особливо важливо, коли такі вимірювання проводяться в кристалах середніх і нижчих сингоній.

Робочі формули, тобто співвідношення між швидкістю звуку v_i , густиною ρ і C_{ijk} одержуються

Таблиця 1

Швидкості v_i та напрямки розповсюдження ультразвукових хвиль в монокристалі $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$.

№ п/п	Напрямок поширення	Мода	Обмірювана швидкість v_i (м/с)
1	Вісь X	Поздовжня	$v_1=2672$
2	Вісь X	Зсувна, поляризована паралельно осі Y	$v_2=1688$
3	Вісь X	Зсувна, поляризована паралельно осі Z	$v_3=983.7$
4	Вісь Y	Поздовжня	$v_4=2561$
5	Вісь Y	Зсувна, поляризована паралельно осі X	$v_5=1509$
6	Вісь Y	Зсувна, поляризована паралельно осі Z	$v_6=1122$
7	Вісь Z	Поздовжня	$v_7=2060$
8	Вісь Z	Зсувна, поляризована паралельно осі X	$v_8=1240$
9	У напрямку зрізу, що утворює кут 45° з віссю Z		$v_9=2206$
10	У напрямку зрізу, що утворює кут 45° з віссю Z , 45° з віссю Y і кут 90° з віссю X	Зсувна, поляризована паралельно осі X	$v_{10}=1668$
11	Те ж	Зсувна, поляризована перпендикулярно осі X	$v_{11}=1220$
12	У напрямку зрізу, що утворює кут 45° з віссю Z , 35° з віссю Y і кут 90° з віссю X	Поздовжня	$v_{12}=2615$
13	Те ж	Зсувна, поляризована паралельно осі X	$v_{13}=1016$
14	Те ж	Зсувна, поляризована перпендикулярно осі X	$v_{14}=1123$

традиційним шляхом з рішень рівняння Крісто-
фереля – кубічного рівняння щодо квадрата v_i з
коефіцієнтами, що є функціями C_{ijkl} (див. напр. [9,

10]).

Згадані формули (співвідношення (1)-(14))
наведені нижче

$$\rho v_1^2 = C_{11} \quad (1)$$

$$\rho v_2^2 = \frac{1}{2} \left\{ [C_{66} + C_{44}] + [(C_{44} - C_{66})^2 + 4C_{14}^2]^{1/2} \right\} \quad (2)$$

$$\rho v_3^2 = \frac{1}{2} \left\{ [C_{66} + C_{44}] - [(C_{44} - C_{66})^2 + 4C_{14}^2]^{1/2} \right\} \quad (3)$$

$$\rho v_4^2 = \frac{1}{2} \left\{ [C_{11} + C_{44}] + [(C_{44} - C_{11})^2 + 4C_{14}^2]^{1/2} \right\} \quad (4)$$

$$\rho v_5^2 = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) = C_{66} \quad (5)$$

$$\rho v_6^2 = \frac{1}{2} \left\{ [C_{11} + C_{44}] - [(C_{44} - C_{11}) + 4C_{14}^2]^{1/2} \right\} \quad (6)$$

$$\rho v_7^2 = C_{33} \quad (7)$$

$$\rho v_8^2 = C_{44} \quad (8)$$

$$2\rho v_9^2 = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{33}) + C_{44} - C_{14} + \left\{ \left[\frac{1}{2}(C_{11} - C_{33}) - C_{14} \right]^2 + (C_{13} + C_{44} - C_{14})^2 \right\}^{1/2} \quad (9)$$

$$\rho v_{10}^2 = \frac{1}{2}(C_{66} + C_{44}) + C_{14} \quad (10)$$

$$2\rho v_{11}^2 = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{33}) + C_{44} - C_{14} + \left\{ \left[\frac{1}{2}(C_{11} - C_{33}) - C_{14} \right]^2 + (C_{13} + C_{44} - C_{14})^2 \right\}^{1/2} \quad (11)$$

$$2\rho v_{12}^2 = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{33}) + C_{44} + C_{14} + \left\{ \left[\frac{1}{2}(C_{11} - C_{33}) + C_{14} \right]^2 + (C_{13} + C_{44} + C_{14})^2 \right\}^{1/2} \quad (12)$$

$$\rho v_{13}^2 = \frac{1}{2}(C_{66} + C_{44}) - C_{14} \quad (13)$$

$$2\rho v_{14}^2 = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{33}) + C_{44} + C_{14} - \left\{ \left[\frac{1}{2}(C_{11} - C_{33}) + C_{14} \right]^2 + (C_{11} + C_{33} + C_{14})^2 \right\}^{1/2} \quad (14)$$

Як уже відзначалося, тільки чотири компоненти C_{ii} можуть бути отримані безпосередньо з рівнянь (1), (5), (7) і (8), а саме C_{11} , C_{33} , C_{44} і C_{66} . Підсумовуючи (чи віднімаючи) різні пари інших десяти рівнянь, можна визначити як недиагональні компоненти C_{14} і C_{13} , так і провести всебічну перевірку самоузгодженості результатів для всіх шести незалежних C_{ijkl} сплаву $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ при $T=293$ К.

Величини виміряних v_i ($i=1\div 14$) і відповідні їм напрямки поширення, поляризації і типи мод коливань зведені в таблицю 1.

II. Результати експерименту і їх обговорення

Визначені за допомогою співвідношень (1)-(14) за експериментальними даними v_i пружні сталі C_{ijkl} представлені в табл.2.

З даних табл.2 можна переконатися насамперед в тому, що C_{ij} задовольняють умовам термодинамічної стабільності. Дійсно, для кристалів тригональної симетрії маємо [7]:

$$|C_{12}| > C_{14}; (C_{11} + C_{12}) \cdot C_{23} > 2C_{13}^2 \text{ і } (C_{11} - C_{12}) \cdot C_{44} > 2C_{14}^2 \quad (15)$$

Співвідношення Коші $C_{12}=C_{66}$ і $C_{13}=C_{44}$, що утворюють симетричний тензор другого рангу

порушуються (як і для всіх виміряних до даного часу C_{ijkl} кристалічних твердих тіл):

$$C_{12} - C_{66} = 0.28 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2 \text{ і } C_{13} - C_{44} = 1.05 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \quad (16)$$

тобто обидві компоненти цього тензора позитивні, свідчаючи про явний внесок нецентральної взаємодії і ангармонійності в міжатомні сили ґратки $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$. З (16) можна бачити анізотропію хімічного зв'язку: міцність зв'язку вздовж тригональної осі приблизно втричі нижче такої в напрямку бінарної осі. Остання обставина узгоджується з анізотропією термічного розширення $\alpha_{||}$, α_{\perp} і рентгенівських харак-

теристичних температур Дебая $\Theta_{||}$, Θ_{\perp} , визначених одним з авторів [11] раніше за даними температурних залежностей інтенсивностей і зсуву рентгенівських правильних відбивань $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ в інтервалі 78÷300 К.

Виходячи з інтерпретації відхилення від співвідношень Коші запропонованої в [12], позитивні відхилення характерні для металів, іонних, молекулярних і квантових кристалів, у той час як негативні властиві

ковалентним кристалам і сполукам зі змішаною іонно-ковалентним зв'язком.

Ця якісна інтерпретація була більш строго розглянута одним з авторів у [13] виходячи з детальної перевірки співвідношення М. Борна для кристалів зі структурою алмаза і сфалериту:

$$A = \frac{4C_{11}(C_{11} - C_{44})}{(C_{11} + C_{12})^2} = 1 \quad (17)$$

На основі (17) була запропонована нова шкала іонності по відхиленню $(1 - A)$. З цього погляду співвідношення (17) можна модифікувати стосовно

до тригональних кристалів, що і було зроблено в роботі [14]:

$$A_1 = 3C_{66}/C_{11} = 1; A_2 = C_{44}/C_{13} = 1$$

З урахуванням даних табл.2 одержимо:

$\Lambda_1=0.958$; $\Lambda_2=0.576$; $1-\Lambda_1=0.04$ і $1-\Lambda_2=0.424$, тобто міцність зв'язку в напрямку тригональної осі сплаву $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ майже на порядок менша, ніж у напрямку бінарної. Ця обставина узгоджується зі структурою сплаву: шари розташовуються перпендикулярно до головної осі

Таблиця 2

Пружні постійні C_{ij} $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ при $T = 293 \text{ K}$.

C_{ij}	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
В од. 10^{10} Н/м^2	6.64 ± 0.05	3.95 ± 0.04	1.43 ± 0.01	2.12 ± 0.02	2.40 ± 0.07	2.48 ± 0.08	0.81 ± 0.02

Таблиця 3

Експериментальні та розраховані за правилом Вегарда C_{ij} монокристалу $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$.

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
C_{ij} експ, в од. 10^{10} Н/м^2	6.64	3.95	1.37	2.19	2.40	2.48	0.81
C_{ij} розрах, в од. 10^{10} Н/м^2	6.60	3.89	1.43	2.00	2.48	2.48	0.77

Таблиця 4

Пружні параметри $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ при $T=293 \text{ K}$

S_{ij}	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{33}	S_{44}	S_{66}	Співвідношення
$\times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$	2.348	-0.661	-1.059	-1.705	3.862	8.920	6.002	$S_{ij} = (-1)^{i+j} \frac{\Delta C_{ij}}{\Delta^C}$, де Δ^C – детермінант матриці пружних сталих, ΔC_{ij} – відповідний мінор $E_{\parallel} = 1/S_{33}$ $E_{\perp} = 1/S_{11}$
$E_{\parallel} \times 10^{10} \text{ Н/м}^2 = 0.259 = 0.259 \times 10^{11} \text{ Н/м}^2$ $E_{\perp} \times 10^{10} \text{ Н/м}^2 = 0.425 = 0.425 \times 10^{11} \text{ Н/м}^2$								
$\chi_{\parallel} \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н} = 1.742$ $\chi_{\perp} \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н} = 0.631$								$\chi_{\parallel} = S_{33} + 2S_{13}$ $\chi_{\perp} = S_{11} + S_{12} + S_{13}$
$\chi_V \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н} = 3.004$								$\chi_V = \chi_{11} + 2\chi_{\perp}$
$B \times 10^{11} \text{ Н/м}^2 = 0.333$								$B = 1/\chi_V$
$C_{\parallel} \times 10^{11} \text{ Н/м}^2 = 0.166$ $C_{\perp} \times 10^{11} \text{ Н/м}^2 = 0.112$								$G_{\parallel} = 1/S_{66}$ $G_{\perp} = 1/S_{44}$
$\mu_{\parallel} = 0.259$ $\mu_{\perp} = 0.280$								$\mu_{\parallel} = -E_{\parallel} S_{13}$ $\mu_{\perp} = -E_{\perp} S_{12}$

представляючи собою міру відносного опору кристала двом деформаціям зсуву: C_{44} характеризує зсув по площині (001) у напрямку [100], а $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ – опір

зсуву по площині (110) у напрямку $[1\bar{1}0]$. Оскільки величина A чутлива до питомих внесків відповідних компонентів енергії взаємодії в повну енергію грат-

ки, її часто використовують у різних силових моделях кристалічних твердих тіл [15]. Досить ефективним і незалежним індикатором характеру хімічного зв'язку в кристалі є ступінь пружної анізотропії, яку необхідно проаналізувати стосовно до $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ виходячи з кількісних її оцінок. Звичайно в якості параметра пружної анізотропії A кристалів будь-яких сингоній розглядається відношення двох модулів зсуву, виходячи із системи ковання, характерної для даного класу симетрії (тобто площини і напрямки зсуву). Для кристалів кубічної симетрії, наприклад, величина A не залежить від напрямку і визначається як:

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}), \quad (18)$$

Для кристалів середніх і нижчих сингоній співвідношення (18) може бути модифіковане з врахуванням того, що число незалежних компонентів тензора C_{ijkl} для них зростає в порівнянні з кубічною сингонією. Наприклад, для кристалів тригональної сингонії, що є трансверсально-ізотропною, з врахуванням того, що $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ одержимо:

$$A' = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) = C_{44} / C_{66}, \quad (19)$$

тобто в даному випадку C_{44} характеризує зсув по площині (111) у напрямку $[00\bar{1}]$. Подальше узагальнення (18) стосовно до тригональних кристалів здійснюється шляхом заміни: $C_{11} \Rightarrow (C_{11} \cdot C_{33})^{1/2}$ і $C_{12} \Rightarrow C_{13}$, в результаті чого маємо:

$$A'' = 2C_{44} / ((C_{11} \cdot C_{33})^{1/2} - C_{13}) \quad (20)$$

З врахуванням даних табл.2 одержуємо $A' = 0.67$ і $A'' = 1.08$, тобто суттєві відмінності в ступені пружної анізотропії, а відношення $A''/A' = 1.61$ відображає певну шаруватість структури. Такий висновок узгоджується і з анізотропією термічного розширення. Дійсно, відношення $\alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp} = 1.5$, тобто взаємодія між шарами істотно слабкіше взаємодії атомів розташованих у шарі. З погляду кристалічної структури елементи III групи As, Sb, і Bi можна в деякій мірі вважати шаруватими, однак кількісне визначення шаруватості, наскільки нам відомо, ще ніким не обговорювалося.

Виходячи з того, що система Bi-Sb утворює неперервний ряд твердих розчинів, становить певний інтерес перевірка застосованості правила Вегарда для C_{ij} сплаву $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, використовуючи відповідні експериментальні дані чистих компонентів Bi і Sb наведені в [16].

У табл.3 співставлені експериментальні значення C_{ijkl} сплаву $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ з розрахованими за правилом Вегарда:

$$C_{ij}^{\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}} = 0.85 C_{ij}^{\text{Bi}} + 0.15 C_{ij}^{\text{Sb}} \quad (21)$$

З табл.3 випливає, що має місце позитивне відхилення від лінійності для діагональних компонентів C_{11} , C_{33} , C_{44} і C_{66} хоча для недіагональних C_{12} і C_{14} ця закономірність порушується. У цілому це слід було очікувати виходячи з анізотропії міжатомних зв'язків у ґратці Bi і Sb, а збіг для C_{13} очевидно є випадковим.

Не виключено, однак, що за відхилення від правила Вегарда в системі Bi-Sb можуть бути відповідальні ефекти упорядкування в ґратці сплаву $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$. Остання обставина може скласти предмет спеціального рентген-дифрактометричного дослідження.

З прикладної точки зору становить інтерес на основі даних C_{ijkl} обчислити пружні параметри як залежні від напрямку (модуль Юнга, зсуву, лінійні стисливості, коефіцієнт Пуассона) так і не залежні від напрямку в кристалі (об'ємна стисливість, модуль всебічного стиску). Ці пружні параметри разом із пружними піддатливостями S_{ijkl} зведені в табл.4.

За даними табл.4 легко бачити кореляції між анізотропією пружних властивостей і анізотропією інших динамічних характеристик ґратки $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$. Наприклад, модулі Юнга $E_{\perp} > E_{\parallel}$, що узгоджуються з анізотропією термічного розширення та анізотропією температур Дебая Θ_{\parallel} , Θ_{\perp} . Лінійні стисливості $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$ також узгоджуються з термічним розширенням ґратки.

Для більш чіткого порівняння цих характеристик доцільно розглянути термопружні аксіальні ефекти в ґратці $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$. Згідно з [1, 2] стосовно до тригональних кристалів повинне бути

$$\frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{\chi_V} \approx \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\beta},$$

де $\beta = \alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}$ - коефіцієнт об'ємного розширення.

З даних табл.4 і α_{ij} (див. вище) одержимо:

$$\frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{\chi_V} = 0.37 \text{ і } \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\beta} = 0.17$$

Звідси випливає, що термопружні аксіальні ефекти узгоджуються за знаком, хоча відрізняються за абсолютною величиною майже вдвічі. З погляду динаміки ґратки це означає, що сили відштовхування, відповідальні за опір одноосьовому стиску є більш короткодійними в порівнянні із силами притягання. Такий висновок цілком адекватно відбиває загальні властивості потенціалів взаємодії між частками, що утворюють кристалічні тверді тіла.

Важливо також відзначити, що обидва поздовжніх модулі E_{\parallel} і E_{\perp} перевищують поперечні (зсувні) модулі G_{\parallel} і G_{\perp} як і повинно бути для всіх ізотропних і квазіізотропних твердих тіл, хоча допускаються і зворотні нерівності для деяких напрямків у кристалах з параметрами пружної анізотропії $A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \approx 6 \div 8$, як це спостерігається в деяких лужних металах [17].

Для ілюстрації пружної анізотропії звичайно використовують орієнтаційні залежності модулів

$E(\vec{q}_i)$ і $G(\vec{q}_i)$ (\vec{q}_i - одиничний вектор) у виді показникових поверхонь чи їх перетинів головними площинами кристала. На рис. 2 і 3 приведені показникова поверхня модуля Юнга E , розрахована за допомогою відомих співвідношень для тригональних кристалів і її перетину площинами $\{001\}$

$$E_{(q)}^{-1} = S_{11}(1 - q_3^2)^2 + S_{33}q_3^4 + (S_{44} + 2S_{13})q_3^2(1 - q_3^2) + 2S_{14}(3q_1^2 - q_3^2)q_2q_3. \quad (22)$$

З рис.1 і 2 легко бачити, що для відповідних напрямків, в узгодженні з принципом Неймана, є чітко виражені екстремуми, які необхідно мати на увазі при конструюванні і розробці монокристалічних термоелектричних пристроїв [1,2].

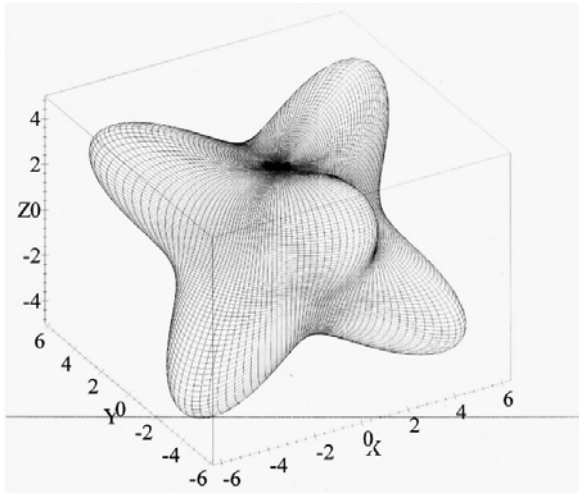


Рис. 2. Залежність модуля Юнга від напрямку в кристалі $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$

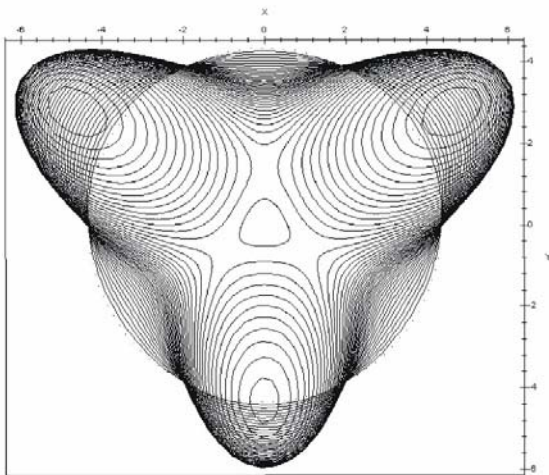


Рис. 3. Перетину показникової поверхні модуля Юнга в кристалі $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ площинами $\{001\}$.

Безпосередній практичний інтерес являють також полікристалічні пружні модулі Юнга E^x , зсуву G^x і стиску B^x , що використовуються при виготовленні згаданих пристроїв з полікристалічних матеріалів. З цього погляду корисно розраховувати E^x , G^x і B^x використовуючи відому процедуру усереднення C_{ijkl}

монокристалу за схемою Фойгта-Ройсса-Хілла (ФРХ) [14].

Модифікуючи співвідношення (23)-(26) приведені в [16] для триklinних кристалів, формули для розрахунку E , G і B тригональних кристалів наступні:

$$9B^{\Phi} = (2C_{11} + C_{33}) + 2(C_{12} + 2C_{13}) \quad (23)$$

$$15G^{\Phi} = (2C_{11} + C_{33}) - (C_{12} + 2C_{13}) + 3(2C_{44} + C_{66}) \quad (24)$$

$$1/B^P = (2S_{11} + S_{32}) + 2(S_{12} + S_{13}) \quad (25)$$

$$15/G^P = 4(S_{11} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13}) + 3(2S_{44} + S_{66}), \quad (26)$$

при цьому

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (27)$$

$$E^X = \frac{E^{\Phi} + E^P}{2}; \quad G^X = \frac{G^{\Phi} + G^P}{2}; \quad B^{\Phi} = B^P = B^X, \quad (28)$$

де індекси Φ , P , X відносяться до типу усереднення.

Використовуючи дані таблиці 2 чисельні значення модулів E^x , G^x , B^x , полікристалічного Bi_2Te_3 виявилися такими (в од. 10^{11} Н/м^2):

$$E^x = 0.34, G^x = 0.13, B^x = 0.333.$$

При цьому величина E^x розрахована з використанням G^x і B^x як для пружного-ізотропного середовища. Отримані нами значення цих макроскопічних модулів можуть трохи відрізнятися від справжніх, вимірних експериментально. Причини можливих розходжень полягають не тільки в типі використовуваних усереднень (до даного часу відомо понад 15 процедур усереднення C_{ijkl} запропоновані різними авторами [18]), але і рядом вимог, що накладаються на полікристал як макроскопічно-ізотропне пружне середовище. Ці вимоги, що зводяться до розмірів кристалітів у полікристалі, мінімальній пористості та відсутності текстури щонайкраще виконуються для тонко стертих порошків матеріалів, підданих гарячому пресуванню при досить високих тисках. Тому являє самостійний науковий і прикладний інтерес експериментальне визначення модулів E^x , G^x і B^x полікристалічного сплаву $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ із заздалегідь ізотропною макроскопічною структурою. Дані таких вимірів дозволять не тільки порівняти експериментальні пружні модулі з розрахованими вище, але і по їх розходженню (якщо таке буде мати місце) оцінювати текстурні ефекти, що виникають в процесі гарячого пресування порошків. Тим самим можна уникнути досить громіздких рентген-дифрактометричних

побудов полюсних фігур, текстурованих термоелектричних матеріалів.

Висновки

1. Ультразвуковим імпульсним методом визначені шість незалежних компонентів тензора пружних сталей C_{ijkl} монокристалу $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ при $T=293\text{ K}$.
2. На основі отриманих експериментальних даних C_{ijkl} розраховано ряд пружних параметрів як моно- так і полікристалічного $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, що можуть бути використані безпосередньо при конструюванні і виготовленні різних термоелектричних приладів і пристроїв.
3. Проведені кількісні оцінки ступеня пружної анізотропії відхилень від співвідношень Коші, від спів-

відношень Борна і термопружних аксіальних ефектів, інтерпретовані, виходячи з анізотропії хімічних зв'язків у ґратці $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$.

4. Висловлено міркування щодо оцінки ступеня текстурованості порошкових пресованих матеріалів по відхиленню експериментальних значень модулів Юнга і зсуву від розрахованих за схемою ФРХ.

Анатичук Л.І. – д-р. фіз-мат наук, проф., акад. НАН України;

Малишко В.В. – головний науковий співробітник Інституту термоелектрики НАН та МОН України;

Михальченко В.П. – д-р. фіз-мат наук, проф. старший науковий співробітник Інститут термоелектрики НАН та МОН України.

- [1]. Л.И. Анатичук, В.П. Михальченко. // *Термоэлектричество*, (4), с. 32 (2001).
- [2]. Л.И. Анатичук, В.П. Михальченко. // *Термоэлектричество*, (3), с. 31 (2002).
- [3]. Л.И. Анатичук, В.Д. Искра, И.М. Раренко, Б.М. Шарлай. // *ФТТ*, **10**, с. 3419 (1968).
- [4]. В.П. Михальченко, Б.М. Шарлай. // *Укр. Физ. журнал*, **16**, с. 1556 (1971).
- [5]. В.И. Ковтун, В.П. Михальченко. // *Изв. АН СССР, Неорган. материалы*, **16**, с. 1203 (1980).
- [6]. В.Я. Курячий, Г.Ю. Богачев, В.П. Михальченко, И.М. Стахира. // *Изв. АН СССР, Неорган. материалы*, **22**, с. 855 (1986).
- [7]. Абрикосов Н.С., Земенов В.С., Рождественская В.В. // *Физика и химия обработки материалов*, **5** с. 178 (1968).
- [8]. S. Epstein, A.P. De-Bretevill. // *Phys.Rev.* **138**, с. A771 (1965).
- [9]. Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики*. Наука, М. 639 с. (1979).
- [10]. Ф.И. Федоров. *Теория упругих волн в кристаллах*. Наука, М. 386 с. (1965).
- [11]. В.П. Михальченко. *Материалы V Всесоюзной конференции по химической связи в полупроводниках и полуметаллах*. Минск, с.87. (1974).
- [12]. S. Haussühl. // *Phys. Kondens. Materie*, **6**, с. 181 (1967).
- [13]. V.P. Mikhachenko. // *Phys. Sol. State*, **45**, с. 453 (2003).
- [14]. E.F. Skelton. // *Phys. Rev.*, **B5**, с. 3193 (1972).
- [15]. С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. *Упругость и дислокационная неупругость кристаллов*, Наука, М. 253с. (1985).
- [16]. О. Андерсон. *Динамика решетки. Физическая акустика*. под ред. Х. Мэзона. Мир, М., с. 391. (1968).
- [17]. Г. Лейбфрид. *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*. Физмагиз, М.-Л., 312 с. (1963).
- [18]. T.T.C. Ting. *Anisotropic elasticity*, Oxford Univ. Press, Oxford, p.670. (1996).

L.I. Anatychuk, V.V. Malyshko, V.P. Mikhalchenko, V.V. Motskin

Elastic Constants of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ Alloy At $T=293\text{ K}$

Institute of Thermoelectricity, Chernivtsi, Ukraine

Ultrasonic pulse method at $T=293\text{ K}$ was applied to measure 14 propagation velocities v_i of ultrasonic waves of different polarization pattern in the direction of high symmetry in $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ alloy-based single crystal (trigonal symmetry, $\bar{3}m$ symmetry class, D_{3d}^5 space group) possessing the highest thermoelectric figure-of-merit among Bi-Sb-alloys. Four of the values v_i are used to determine diagonal tensor components of elastic constants C_{ijkl} while the other are applied to determine non-diagonal ones and to assure that the obtained results agree. Using experimental values of the six independent C_{ijkl} components, comprising C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , C_{13} and C_{14} (C_{ij} as denoted by Voigt) the following elastic parameters of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ single crystal were calculated: elastic compliances S_{ij} , Young modules E_i and shear G_i , bulk modules B , linear χ_i and volumetric χ_v compressibilities, levels of elastic anisotropy A^I and A^{II} , as well Poisson coefficients μ_i . Obtained elastic parameters can be directly applied to calculate thermal stresses and as well as in design and manufacture of thermoelectric and other devices operating in the wide temperature range.

Using Voigt-Reuss-Hill for averaging procedures macroscopic modules E^x , G^x and B^x of polycrystalline $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ alloy were obtained.