

# 硫化鎘多晶體與氟化 鎂多晶體的彈性模量

王婉美

## 簡 介

硫化鎘多晶體與氟化鎂多晶體的彈性模量

熱壓硫化鎘與熱壓氟化鎂為緊密的多晶體，因其強度比成單晶形式時來得大，同時若經由適當之處理，它們的光性質和單晶體類似，所以近年來被發展來製造紅外線透射窗。Ballard 和 Browder<sup>(1,2)</sup> 曾對此兩種材料的線膨脹性質加以研究，Jirmanus<sup>(3)</sup> 等人也研究了該材料的熱導及熱容等熱性質。固體的彈性性質不僅在工程的使用上很重要，在物理的基本研究上也相當重要。一個材料的彈性係數資料可利用來測試固態中某些理論的準確性，例如：看看原子力常數與彈性係數的理論關係是否正確等。本文即對熱壓硫化鎘與熱壓氟化鎂的此一重要性質——彈性係數加以探討，一方面量出多晶體的均向性彈性係數，與由單晶體之係數應用理論所算出之值互相比較，由二者之關係，一些目前只能由單晶體的彈性數據計算出的資料，也許也可由複晶的數據來求出；另一方面找出這些均向性彈性係數與溫度之關係。

## 多晶體的彈性行爲

### (一)VRH近似法

至目前為止，有許多利用單晶體的彈性係數來計算多晶體的均向彈性係數的理論。其中仍以較早期Hill<sup>(4)</sup>所提出的Voigt-Reuss-Hill 近似法較為重要。Voigt<sup>(5)</sup>所計算的平均係數是以均勻局部應變的模式為基礎。此種假設，導致複晶與單晶係數之間的簡單關係：

$$9K_v = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31})$$

$$15G_v = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})$$

$K$  為體積彈性係數 ( bulk modulus )， $G$  為切變彈性係數 ( shear modulus )， $C_{ij}$  為單晶之彈性係數。Reuss<sup>(5)</sup> 則是以均勻局部應力的模式為基礎，由此種假設可得：

$$\begin{aligned} 1/K_r &= (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31}) \\ 15/G_r &= 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \end{aligned}$$

$S_{ij}$  為單晶之彈性常數 ( elastic constant )。Hill 由晶體能量密度方面著手，導出計算多晶體均向性彈性係數的方法。他指出，Voigt 和 Reuss 兩模式，各代表多晶體彈性係數的上界和下界，實際的體積彈性係數和切變彈性係數值應為：

$$K_r \leq K \leq K_v \quad (1)$$

$$G_r \leq G \leq G_v \quad (2)$$

將適當的  $K$  和  $G$  值代入下式：

$$1/E = 1/(3G) + 1/(9K)$$

則楊格係數 ( Young's modulus )  $E$  為：

$$E_r \leq E \leq E_v \quad (3)$$

Hill 建議若取 Voigt 和 Reuss 二數值的算術平均值，將能近似於多晶體的實驗值。

## (二) 彈性係數與溫度之關係

許多晶體在高溫時，其彈性係數與溫度的關係近似線性相依。但當溫度趨近於絕對溫度零度時，由熱力學第三定律，可知任意彈性係數對溫度的導數必須趨近於零。因此，當溫度自高溫降低時，彈性係數與溫度關係的曲線變化為：斜率必由高溫時的常數值  $B$  減少為絕對溫度零度時的零。此曲線方程式可表示為：

$$M = M_0 - BT f(T)$$

式中  $T$  為絕對溫度， $M$  為彈性係數， $M_0$  為在  $0^\circ\text{K}$  時的彈性係數， $f(T)$  為在高溫時趨近於 1，在絕對零度時為零的一個函數。Wachtman 等人<sup>(6)</sup> 指出  $f(T)$  是與波振動方式的激發程度有關，並建議一個簡單的函數，即 Boltzman 函數  $\exp(-T_0/T)$ ：

$$M = M_0 - BT \exp(-T_0/T)$$

$T_0$  為指數項  $\exp(-T_0/T)$  在彈性係數—溫度關係上的影響變為重要時的特性

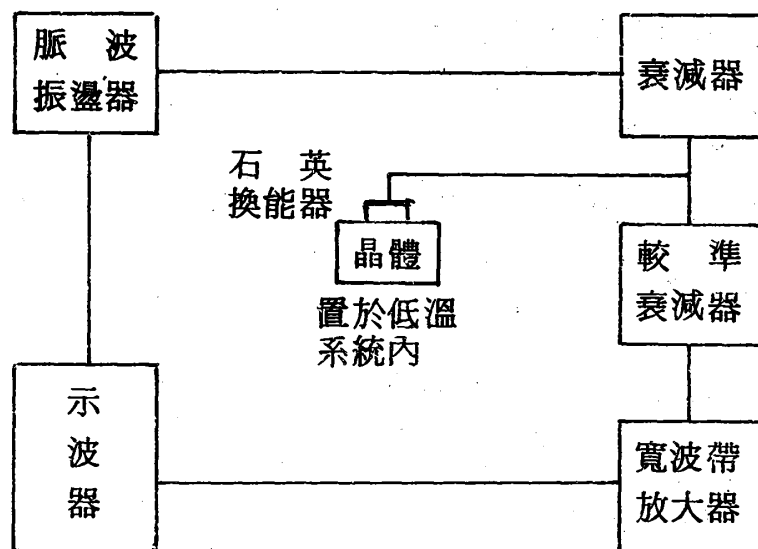
溫度。

## 實 驗

熱壓硫化鎘係購自伊士曼柯達公司。該晶體係在純  $H_2S$  大氣中，溫度為  $575^\circ C$  之下，將硫化鎘粉末加壓而成，顏色為橘紅色。由 x-ray 粉末繞射資料顯示，晶體為六角晶形結構 ( hexagonal wurtzite structure ) 的多晶體，密度為  $4.8213$  克/立方厘米，約為單晶密度的  $99.95\%$ 。由掃描電子顯微鏡所顯示的圖片，可知平均錯位密度 ( dislocation density ) 為  $4 \times 10^9$  /平方厘米，平均顆粒大小約為直徑  $2.1 \times 10^{-4}$  厘米。經攝譜儀之分析，此晶體內含有  $0.001\% \sim 0.01\%$  的鉛及少於  $0.001\%$  的其他雜質。

熱壓氟化鎂係購自美國 Harshaw 化學公司。晶體外形係每邊邊長為  $1$  厘米的正立方體，呈灰白色，半透明，為電的絕緣體。x-ray 粉末繞射分析顯示此材料屬於四角對稱 ( tetragonal symmetry ) 的 rutile ( $TiO_2$ ) 結構，為多晶體。掃描電子顯微圖片可知顆粒的平均直徑約為  $0.3 \times 10^{-4}$  厘米。由晶體的體積與重量可量得密度約為  $3.165$  公克/立方厘米，此值略小於單晶之密度 (  $3.178$  公克/立方厘米 )，可能是由於熱壓材料時有小孔 ( porosity ) 存在其間。

晶體的彈性係數係由聲波在晶體內傳播的速度計算而得，測量聲波速度的儀器裝置簡圖如下，係一般常用之脈動一回波<sup>(?)</sup>方法。



對均向性的多晶體而言，聲波速度與波進行之方向無關。取晶體任意兩相對面 ( 與波行進方向垂直 ) 磨光，並使兩面盡量平行達於  $\pm 0.01^\circ$ ，以減少表面對聲波的影響。在溫度  $4^\circ K \sim 180^\circ K$  時將一厚度約為  $10^{-3}$  吋之鋼薄片壓附於晶面上，再抹上一層薄薄的管門膏 ( stopcock grease )，用來匹配石英換能器與晶體

之阻抗 ( impedance )，使聲波能自石英換能器傳入晶體內，於示波器上得到完整的回波圖樣。在溫度  $180^{\circ}\text{K} \sim 300^{\circ}\text{K}$  時，石英換能器與晶面之間只需塗上一薄層管門膏做中間材料即可。

測量聲波在晶體內的速度時，將一方形波與回波圖形同時展示在示波器上。調整方波的頻率使方波數目與回波的數目相配合 ( 成有理數之比 )，利用 Hewlett Packard 電子頻率計數器決定方波之週期可推知兩回波之間的時間，配合上聲波傳播之距離 ( 即晶體磨光兩相對面之間的長度 )，便可得知聲速。

## 結果與分析

### (一) 熱壓硫化鎘

由實驗所測得的熱壓硫化鎘內聲波的速度與溫度之關係繪於圖 1。測量時，晶體係置於密閉的不透明容器內，使晶體隔絕於可見光，防止光電導性效應。同時因為所用之熱壓硫化鎘純度很高，具有高電阻率，所以電導效應可略去不計。

對於一均向性的多晶體而言，無論縱波或橫波聲速都與波傳播方向無關。本實驗所用超聲波之頻率範圍為百萬赫茲，聲波波長約為  $10^{-2}$  厘米，較晶體原子間的距離大很多，晶體可視為彈性連續體，因此，對某一傳播方向及某一偏振的波而言，其波頻率  $\omega$  與波矢  $q$  成直綫關係，亦即聲波速度  $\omega / q$  為一常數，與頻率無關。由圖 1 知靠近  $0^{\circ}\text{K}$  時，橫波聲速  $V_t$  為  $(1.87 \pm 0.06) \times 10^5$  厘米/秒，縱波聲速  $V_l$  為  $(4.21 \pm 0.06) \times 10^5$  厘米/秒。平均聲速  $V_m$  與  $V_t$ ， $V_l$  之關係為：

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (4)$$

所以平均聲速為  $(2.11 \pm 0.06) \times 10^5$  厘米/秒。Debye 溫度  $\theta_D$  可由  $V_m$  算出：

$$\theta_D = \frac{k}{k} \left( \frac{3pN\rho}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3}} V_m \quad (5)$$

$h$  為 Planck 常數， $k$  為 Boltzman 常數， $N$  是 Avogadro 數， $\rho$  為晶體密度， $M$  為晶體的分子量， $p$  為每一分子之原子數。由熱壓硫化鎘之數值。

$$p = 2 \text{ 原子/分子}$$

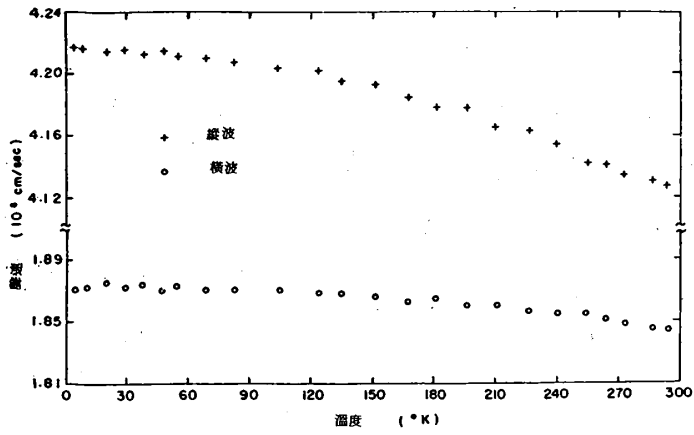
$$\rho = (4.820 \pm 0.002) \text{ 公克/立方厘米}$$

$$M = 144.464 \text{ 公克/克-摩爾}$$

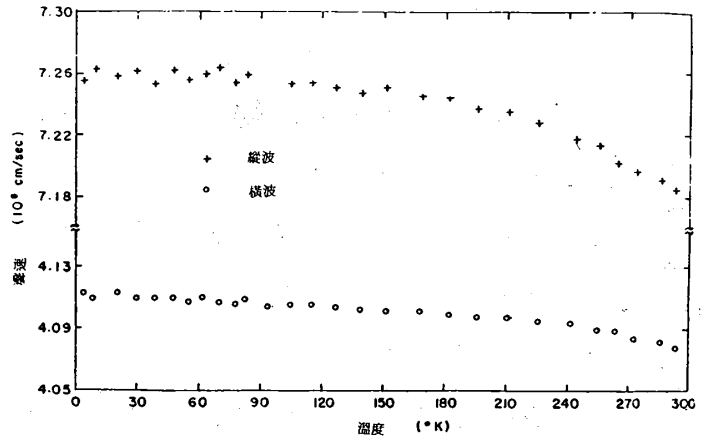
可得其 Debye 溫度為  $(215 \pm 6)^{\circ}\text{K}$ ，此與由低溫熱容實驗<sup>(3)</sup>所量得者相同。

均向性彈性係數與聲速之關係為：

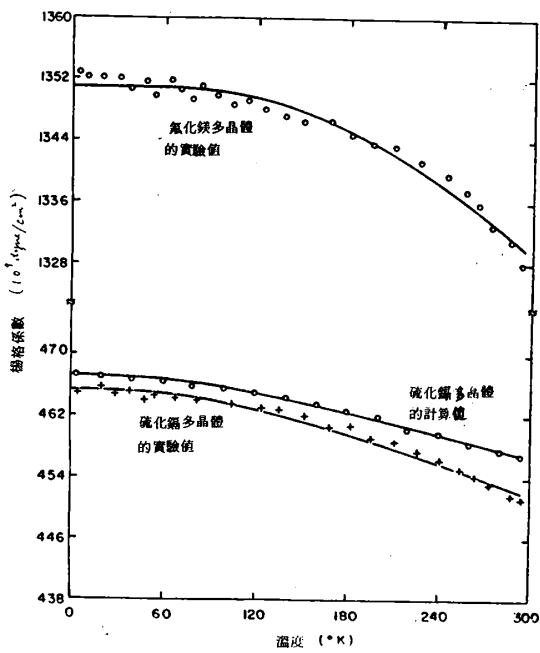
$$G = V_t^2 \rho \quad (6)$$



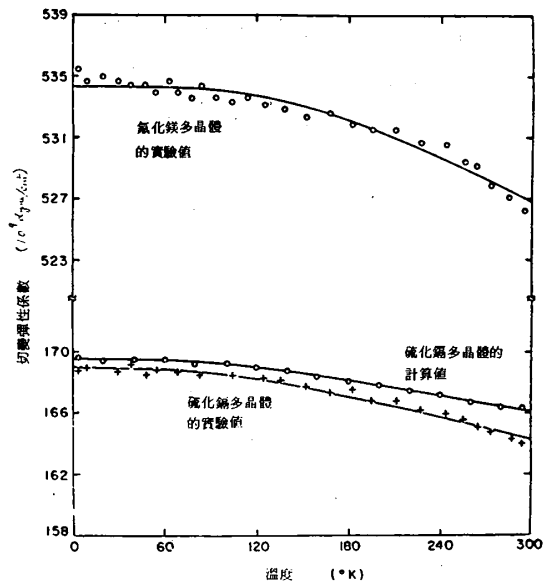
第 1 圖 聲波在硫化鎘多晶體內傳播的速度與溫度之關係



第 4 圖 聲波在氟化鎘多晶體內傳播的速度與溫度之關係



第 3 圖 楊格係數與溫度之關係



第 2 圖 切變彈性係數與溫度之關係

$$K = V^2 \rho - \frac{4}{3} G \quad (7)$$

$$E = 9KG / (G + 3K) \quad (8)$$

第 2 圖與第 3 圖係由量得的聲速所算出的彈性係數與溫度之關係。切變彈性係數之實驗誤差約為  $0.08 \times 10^{11}$  達因/平方厘米，楊格係數的實驗誤差約為  $0.2 \times 10^{11}$  達因/平方厘米。彈性係數隨溫度變化而改變的量很小，顯示晶體晶格的非諧效應 ( anharmonic effect ) 很小。用 Voigt - Reuss - Hill 近似法，以硫化鎘單晶的彈性係數<sup>(8)</sup>所計算出的多晶體彈性係數理論值，也繪於第 2 圖與第 3 圖。測量而得的多晶體均向性彈性係數與計算值頗為接近，兩者之差在實驗誤差之內。由於硫化鎘單晶的非均向性程度隨溫度之升高而加大，因此當溫度增加時，彈性係數的實驗值與計算值之間的偏差，也隨著增加。

將彈性係數與溫度之關係用 Wachtman 等人所建議的經驗公式  $M = M_0 - BT \exp(-T_0/T)$  做最小二乘法配合 ( least square fit )，以計算機分析所得到的參數  $M_0$ ， $B$  和  $T_0$  列於下面表一，並將結果用實線繪於第 2 及第 3 圖上。指數方程式與實驗之值頗為吻合，標準偏差 ( standard deviation ) 比實驗誤差小很多。

表一 計算而得與測量而得的 CdS 多晶體與 MgF<sub>2</sub> 多晶體的彈性係數

晶 體	彈性係數	E <sub>0</sub> 或 G <sub>0</sub>	B	T <sub>0</sub>	標準偏差
CdS	E <sub>VRH</sub>	4.6708	0.599	162	0.002
	E <sub>mea</sub>	4.653	0.77	162*	0.006
	G <sub>VRH</sub>	1.6952	0.2047	173	0.0006
	G <sub>mea</sub>	1.689	0.27	173*	0.002
MgF <sub>2</sub>	E <sub>mea</sub>	13.5082	2.6342	390.8	0.01
	G <sub>mea</sub>	5.3432	0.687	304	0.005

在測量不同於室溫的聲速和彈性係數時，必須考慮到材料因熱膨脹產生長度與密度的改變，並據此對實驗數據加以修正。Broeder 和 Ballard<sup>(2)</sup> 曾對熱壓硫化鎘自 0°K 至 300°K 的綫膨脹係數加以研究，從他們發表的結果，可知在本實驗中，各量的最大修正值是在當熱壓硫化鎘的熱膨脹係數為零時的 112°K。茲將各修正值列於下面表二：

表二 硫化鎘多晶體各量熱膨脹修正與實驗誤差的比較

物 理 量	熱膨脹修正	實 驗 誤 差
長度 $l$ ( 厘米 )	- 0.0005	$\pm 0.001$
密度 $\rho$ ( 克 / 立方厘米 )	+ 0.007	$\pm 0.002$
縱波聲速 $V_l$ ( 厘米 / 秒 )	- $0.002 \times 10^5$	$\pm 0.06 \times 10^5$
橫波聲速 $V_t$ ( 厘米 / 秒 )	- $0.001 \times 10^5$	$\pm 0.06 \times 10^5$
切變彈性係數 $G$ ( 達因 / 厘米 <sup>2</sup> )	+ $0.0008 \times 10^{11}$	$\pm 0.08 \times 10^{11}$
楊格係數 $E$ ( 達因 / 厘米 <sup>2</sup> )	+ $0.002 \times 10^{11}$	$\pm 0.2 \times 10^{11}$

硫化鎘多晶體與氟化鎂多晶體的彈性模量

熱膨脹的修正值比實驗誤差小很多，因此前面所述的聲速數據與彈性係數數據皆未包含熱膨脹的修正在內。

## (二) 熱壓氟化鎂

實驗所量得熱壓氟化鎂的縱波與橫波聲速繪於第 4 圖。氟化鎂為絕緣體，不必考慮到光電導性與電導性。在量聲速時，與熱壓硫化鎘一樣，將材料視為一均向性的彈性連續體。由第 4 圖可知靠近 0°K 時，橫波聲速為  $(4.11 \pm 0.06) \times 10^5$  厘米 / 秒，縱波聲速為  $(7.26 \pm 0.06) \times 10^5$  厘米 / 秒，因此平均聲速  $V_m$  為  $(4.57 \pm 0.06) \times 10^5$  厘米 / 秒。由熱壓氟化鎂之數值：

$$p = 3 \text{ 原子 / 分子}$$

$$\rho = (3.165 \pm 0.008) \text{ 克 / 立方厘米}$$

$$M = 62.32 \text{ 克 / 克 - 摩爾}$$

可得到其 Debye 溫度為  $(613 \pm 8)^\circ\text{K}$ 。由於尚無氟化鎂在低溫時的熱容資料，因此無法將 Debye 溫度做個比較。但是，Sirdeshmukh 和 Rao<sup>(9)</sup> 曾用室溫下的彈性係數計算出氟化鎂單晶的 Debye 溫度為 602°K。本實驗在室溫下所量得之縱波與橫波聲速分別為  $(7.18 \pm 0.06) \times 10^5$  厘米 / 秒和  $(4.08 \pm 0.06) \times 10^5$  厘米 / 秒，由此算得之 Debye 溫度為  $(609 \pm 8)^\circ\text{K}$ ，此與 Sirdeshmukh 和 Rao

的結果還算吻合。

由聲速所算出之彈性係數與溫度之關係也繪於第 2 圖和第 3 圖。切變彈性係數的實驗誤差約為  $0.1 \times 10^{11}$  達因/平方厘米，楊格係數之誤差約為  $0.3 \times 10^{11}$  達因/平方厘米。彈性係數隨溫度變化而改變的量較硫化鎘來得大，表示此晶體的晶格非諧效應顯然大於熱壓硫化鎘。表三為利用氟化鎂單晶在室溫（ $\sim 293\text{K}$ ）的彈性常數所算出之 V R H 彈性係數與氟化鎂多晶體的實驗彈性係數之比較。單晶的彈性係數係取自 Aleksandrov 等人<sup>(10)</sup>之研究報告。

表三 氟化鎂多晶體在 293°K 時的一些彈性性質

性 質	Voigt 理論值	Reuss 理論值	V R H 近似值	本實驗值
楊格係數 E ( $10^{11}$ 達因/厘米 <sup>2</sup> )	14.9	12.5	13.7	$13.3 \pm 0.3$
切變係數 G ( $10^{11}$ 達因/厘米 <sup>2</sup> )	5.95	4.83	5.39	$5.3 \pm 0.1$
平均速度 ( $10^5$ 厘米/秒 )	—	—	4.60	$4.54 \pm 0.06$

實驗量得之值介於 Voigt 與 Reuss 二理論值之間，適合第(2)式及第(3)式。然而實際量得之多晶體彈性係數與由 V R H 近似法計算之值的差異大於實驗誤差。Chung<sup>(11)</sup>曾經量熱壓鋁多晶體的彈性係數。在他研究中，Chung 指出測量值與 VRH 計算值之差異，取決於材料之多孔性。多晶體的多孔性愈大，所量得的彈性係數偏離 V R H 值愈遠。如前所述，此實驗所用之熱壓氟化鎂，其密度較單晶來得稍小，而第 3 圖顯示彈性係數的實驗值小於計算值，因此，這差異可解釋為多孔性的影響。由第(4)式及第(6)，(7)，(8)式可知平均聲速不受多孔性之影響，所以平均聲速的實驗值與 V R H 理論值之差在實驗誤差範圍內，此可由表三看出。在室溫時，氟化鎂的實際彈性係數與 V R H 彈性係數之差大於硫化鎘的情況，此乃因氟化鎂晶體的非均向性程度較硫化鎘為大。在溫度  $4.2\text{K} \sim 300\text{K}$  之範圍內，尚未有氟化鎂單晶的彈性係數與溫度之關係以及氟化鎂多晶體的熱膨脹係數等資料可資利用，因此無法算出整個溫度範圍的 V R H 值與實驗值做比較，也無法估計出彈性係數因熱膨脹所需的修正值。



量得的楊格係數及切變彈性係數與溫度之關係也以經驗公式  $M = M_0 - BT \exp(-T_0/T)$  做最小二乘法配合。計算機分析之結果也列於表一。指數方程與實驗值配合得很好，標準偏差在實驗誤差範圍內。

## 結 論

本實驗指出由緊密成形的均向性多晶體硫化鎘和氟化鎂所量得的彈性係數，與由單晶體的彈性常數利用 V R H 近似法所計算出的對應多晶體彈性係數相近。因此均向性多晶體可用來獲知某些目前必需由單晶體的數據才可得知之資料，例如 Debye 溫度等。本實驗同時指出楊格係數及切變彈性係數與溫度之關係，可用經驗公式  $M = M_0 - BT \exp(-T_0/T)$  來表示，此公式的重要性在於它能示出無法直接由實驗量出的在絕對溫度零度時的彈性係數。

## 參考資料

1. S. S. Ballard and J. S. Browder, *Appl. Optics*, 5, 1873 (1966)。
2. J. S. Browder and S. S. Ballard, *Appl. Optics*, 11, 841 (1972)。
3. M. Jirmanus, N. Jirmanus, W. Chu Wang, H. H. Sample and K. A. McCarthy, *Opt. Eng.*, Vol. 13, No. 1, 44 (1974)。
4. R. W. Hill, *Proc. Phys. Soc. (London)*, A 65, 349 (1952)。
5. W. P. Mason, *Physical Acoustics*, Vol. 3B, Academic Press, New York (1965)。
6. J. B. Wachtman, Jr., W. E. Tefft, D. G. Lam, Jr., and C. S. Apstein, *Phys. Rev.* 122, 1754 (1961)。
7. R. Truell, C. Elbaum and B. B. Chick, "Ultrasonic Methods in Solid State Physics", Academic, New-York, (1969)。
8. D. Gerlich, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 2575 (1967)。
9. D. B. Sirdeshmukh and M. Rao, *Phys. Stat. Sol. (b)* 44, K105 (1971)。
10. K. S. Aleksandrov, L. A. Shabanova and V. I. Zinenko, *Phys. Stat. Sol.* 33, K1 (1969)。
11. D. H. Chung, Master's thesis, Alfred Univ., New York (1961)。

*The Elastic Moduli of Polycrystalline Cadmium Sulfide and Polycrystalline Magnesium Fluoride*

*Wang Woan-Mei*

**ABSTRACT**

Elastic moduli of polycrystalline cadmium sulfide and polycrystalline magnesium fluoride have been obtained in a temperature range from 4.2°K to 293°K. The results for both substances show that the temperature dependence of the elastic moduli can be very well described by an exponential equation. The polycrystalline isotropic elastic moduli are in excellent agreement with the values calculated from the corresponding single crystal constants using the Voigt-Reuss-Hill approximation.