

Sonderdruck aus **physica status solidi** Band 1, Heft 1,  
Akademie-Verlag · Berlin

---

FEB 15 1966

GUTS E61 0145

~~01-0145~~

*Physikalisch-Technisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Bereich elektrischer Durchschlag*

## Über die elastischen Eigenschaften von Kristallgittern mit Wurtzitstruktur<sup>1)</sup>

### I. Experimentelle Untersuchungen an hexagonalen Kadmiumsulfid-Einkristallen

Von

E. GUTSCHE

Im Teil I der Arbeit wird über die Messung der linearen Kompressibilitäten und des vollständigen Satzes der fünf unabhängigen elastischen Konstanten von hexagonalen Kadmiumsulfid-Einkristallen berichtet. Die Meßwerte zeigen eine angenäherte elastische Isotropie und eine beträchtliche Verletzung der CAUCHY-Relationen.

Part I of this paper reports measurements of the linear compressibilities, and of the complete set of the five independent elastic constants, of hexagonal cadmium sulphide mono-crystals. The measured quantities show an approximate elastical isotropy and furnish a remarkable violation of the CAUCHY relations.

#### 1. Einleitung

In der Wurtzitstruktur kristallisiert eine Reihe von *AB*-Verbindungen, die als Photohalbleiter und Phosphore eine gewisse physikalische und technische Bedeutung erlangt haben, z. B. Zinksulfid, Kadmiumsulfid, Zinkoxyd u. a. Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe standen bis vor kurzem naturgemäß vor allem Fragen der Photoleitfähigkeit und der Lumineszenz im Vordergrund des Interesses. Die systematische Untersuchung so wesentlicher Grundgittereigenschaften wie z. B. der Energiebandstruktur oder der mit den Gitterschwingungen verknüpften Erscheinungen wurde dagegen erst in jüngster Zeit in Angriff genommen. Auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften sind nicht nur für die Kristalle mit Wurtzitstruktur, sondern darüberhinaus auch für die meisten Kristalle mit der der Wurtzitstruktur nahe verwandten Zinkblendestruktur noch weitgehend unbekannt.

Unter den Stoffen mit Wurtzitstruktur spielt das Kadmiumsulfid wegen einer Reihe hervorragender physikalischer Eigenschaften, insbesondere seiner außerordentlich hohen Photoempfindlichkeit bei extrem niedrigem Dunkelstrom, eine besondere Rolle. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Einfluß elastischer Deformationen auf optische und photoelektrische Eigenschaften von Kadmiumsulfid-Einkristallen<sup>2)</sup> wurden auch die makroskopischen elastischen Parameter von CdS bestimmt. Über diese Messungen wird im vorliegenden Teil I dieser Arbeit berichtet.

Die Ergebnisse dieser experimentellen Untersuchungen regten dazu an, die elastischen Eigenschaften von Gittern mit Wurtzitstruktur auch vom gittertheoretischen Standpunkt genauer zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden Teil II<sup>3)</sup> behandelt.

<sup>1)</sup> Teilauszug aus der Dissertation des Verfassers (Humboldt-Universität, Berlin 1960).

<sup>2)</sup> Eine ausführliche Veröffentlichung über diese Untersuchungen erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

<sup>3)</sup> Teil II der Arbeit erscheint im nächsten Heft.

## 2. Die Kristalle

Es wurden synthetische Einkristalle untersucht, die durch Sublimation von hochgereinigtem CdS-Pulver bei etwa 950 °C hergestellt worden waren. Dieses Züchtungsverfahren liefert in der Regel plättchenförmige Kristalle mit Abmessungen von etwa 10 mm × 2 mm × 0,05 mm. Gelegentlich fallen auch nadelförmige Kristalle mit einem angenähert regelmäßigen Sechseck als Querschnittsfläche an. Die Länge dieser Nadeln beträgt etwa 10–20 mm, ihre Dicke etwa 0,1 mm. Beide Formen wurden bei den Messungen verwendet.

Die Lage der kristallographischen Achsen wurde an den untersuchten Proben röntgenographisch bestimmt. Die hexagonale Achse (*c*-Achse) lag in Übereinstimmung mit diesbezüglichen Literaturangaben [1] bei den plättchenförmigen Kristallen in der Plättchenebene, parallel zu einer schwach erkennbaren Riefelung. Bei den nadelförmigen Kristallen fiel die Richtung der hexagonalen Achse mit der Nadelachse zusammen.

Die untersuchten Proben wurden sorgfältig aus einer Vielzahl von Kristallen ausgesucht. Es wurden nur glatte und gut gewachsene Kristalle bei den Messungen verwendet.

## 3. Messung der Kompressibilität

Bei Kristallen mit hexagonaler Symmetrie sind die linearen Kompressibilitäten parallel und senkrecht zur hexagonalen Achse prinzipiell verschieden. Zur vollständigen Bestimmung des Kompressibilitätsverhaltens ist daher die Messung der beiden linearen Kompressibilitäten  $\kappa_{\parallel}$  und  $\kappa_{\perp}$  erforderlich, aus denen sich die Volumenkompressibilität gemäß der Beziehung  $\kappa = \kappa_{\parallel} + 2\kappa_{\perp}$  ergibt.

### a) Die Meßanordnung

Die geringen Abmessungen der zur Verfügung stehenden Kristalle und die Tatsache, daß die Kristalle praktisch nicht durch mechanische Bearbeitung in eine für die Messung geeignete Form gebracht werden können, schlossen die Anwendung eines der bekanntesten Präzisionsverfahren zur Bestimmung der Kompressibilität von vornherein aus. Es wurde daher ein Meßverfahren gewählt, daß den gegebenen Kristallen angepaßt war und bei dem Hochdruckapparaturen, die für die Messung des Einflusses hohen hydrostatischen Druckes auf optische und photoelektrische Eigenschaften entwickelt worden waren, ohne wesentliche Änderungen benutzt werden konnten.

Alle Messungen wurden bei 20 °C ausgeführt. Der Druckbereich erstreckte sich zunächst bis 4000 kp/cm<sup>2</sup> und wurde später bis 12000 kp/cm<sup>2</sup> erweitert. Zur Druckerzeugung diente im Bereich bis 4000 kp/cm<sup>2</sup> eine einstufige Spindelpresse, im Bereich bis 12000 kp/cm<sup>2</sup> eine zweistufige hydraulische Presse. Die Druckkammern waren als Kreuzkammern ausgebildet, die mit zwei diametral angeordneten Fenstern versehen waren. Als Druckflüssigkeiten dienten Rhizinusöl bzw. ein Glycerin-Wasser-Gemisch im Verhältnis 1 : 1. Die Druckmessung erfolgte mit einem geeichten Manganin-Widerstandsmanometer mit einer Genauigkeit von 1,5%<sup>4)</sup>.

Für die Bestimmung der Kompressibilität wurden ausschließlich plättchenförmige Kristalle verwendet. Der Kristall befand sich für die Messung auf einem Halter bekannter Kompressibilität und wurde von zwei Federn fest gegen einen

<sup>4)</sup> Eine genauere Beschreibung der Hochdruckapparaturen erfolgt in einer späteren Veröffentlichung.

Anschlag des Halters gedrückt (Fig. 1). Der Halter war so in der Druckkammer angeordnet, daß sich der in Fig. 1 durch den kleinen Kreis  $S$  markierte Ausschnitt unmittelbar vor einem der beiden Fenster der Druckkammer befand. Durch dieses Fenster wurde der durch das zweite Fenster intensiv beleuchtete Ausschnitt  $S$  dann in etwa 100-facher Vergrößerung auf eine photographische Platte abgebildet und bei verschiedenen Drücken photographiert.

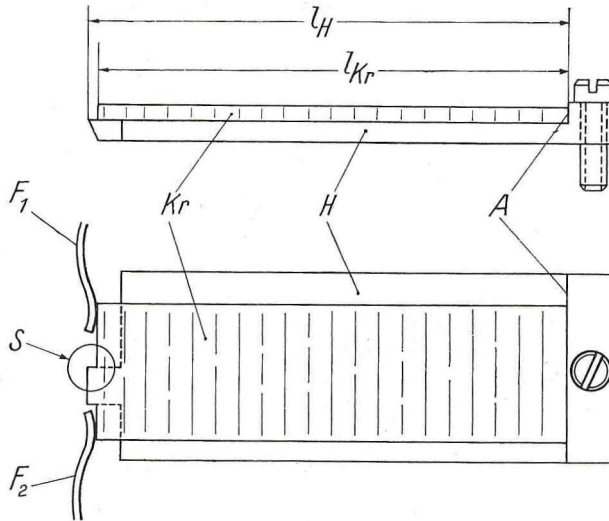


Fig. 1. Meßanordnung zur Bestimmung der Kompressibilität  
( $Kr$  Kristall;  $H$  Kristallhalter;  $l_{Kr}$  Länge des Kristalls;  $l_H$  Vergleichslänge des Kristallhalters;  
 $A$  Anschlag;  $F_1, F_2$  Federn;  $S$  abgebildeter Ausschnitt)

Die Änderungen  $\Delta l$  des Abstandes zwischen Kristallkante und Halterkante wurden an den bei den verschiedenen Druckstufen gemachten Aufnahmen mit Hilfe eines Photometers ausgemessen. Die gesuchte lineare Kompressibilität des Kristalls ergibt sich dann aus der einfachen Beziehung

$$\kappa_l^{CdS} = \frac{\Delta l}{V \cdot \Delta p \cdot l_{CdS}} + \frac{l_H}{l_{CdS}} \kappa_l^H.$$

$\Delta l$  ist die auf der Platte ausphotometrierte Änderung des Abstandes zwischen Kristallkante und Halterkante bei der Druckänderung  $\Delta p$ ,  $V$  der Abbildungsmaßstab,  $l_H$  die Vergleichslänge des Kristallhalters,  $l_{CdS}$  die Kristalllänge,  $\kappa_l^H$  die lineare Kompressibilität des Haltermaterials.

Als Haltermaterial wurde bei einigen Messungen Nickel, bei den meisten Messungen jedoch Eisen mit einem Reinheitsgrad von 99,8% benutzt. Als Vergleichswerte wurden die von BRIDGMAN [2] gemessenen Werte  $\kappa_l^{Fe} = 0,1942 - 0,23 \cdot 10^{-6} p$  [ $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kp}$ ] bzw.  $\kappa_l^{Ni} = 0,175 - 0,7 \cdot 10^{-6} p$  [ $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kp}$ ] benutzt.

#### b) Meßergebnisse

Es wurden Messungen an insgesamt acht Kristallen ausgeführt. Als Mittelwerte über alle Einzelwerte ergaben sich für die linearen Kompressibilitäten von CdS:

$$\begin{aligned} \kappa_{\perp} &= (5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} [\text{cm}^2/\text{kp}] \\ \kappa_{\parallel} &= (5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} [\text{cm}^2/\text{kp}], \end{aligned}$$

und hieraus für die Volumenkompressibilität

$$\kappa = (1,66 \pm 0,05) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kp.}$$

Die angegebenen Fehler wurden aus der Streuung der Einzelwerte ( $\approx 5\%$ ) und den systematischen Fehlern (Ungenauigkeit der Druckmessung, des Abbildungsmaßstabes, Änderung des Abbildungsmaßstabes mit dem Druck u. a.), die teils durch Kontrollmessungen ermittelt, teils geschätzt wurden, bestimmt.

Um darüber hinaus einen weiteren zusätzlichen Anhaltspunkt für die Zuverlässigkeit des benutzten Meßverfahrens zu erhalten, wurden auch einige Kontrollmessungen durchgeführt, bei denen der CdS-Kristall durch Metallproben aus Silber bzw. Aluminium ersetzt worden war. Dabei konnten die Tabellenwerte für diese Stoffe mit einem Fehler kleiner als  $2\%$  reproduziert werden.

Eine Auswertung der für die einzelnen Druckstufen ermittelten Kompressibilitätswerte ergab für die Änderung der linearen Kompressibilität mit dem Druck einen Wert von  $-2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^4/\text{kp}^2$ . Der Fehler dieses Wertes ist allerdings von der gleichen Größenordnung.

#### 4. Bestimmung des vollständigen Satzes der elastischen Konstanten

Das elastische Verhalten von Kristallen des hexagonalen Systems ist durch fünf unabhängige makroskopische elastische Konstanten bestimmt. Zur Ermittlung des vollständigen Satzes der elastischen Konstanten sind daher auch fünf unabhängige Messungen erforderlich. Bei wenigstens einer dieser Messungen muß der Kristall auf Scherung beansprucht werden.

Da die linearen Kompressibilitäten bereits zwei Bestimmungsgleichungen für die elastischen Parameter liefern, lag es nahe, den vollständigen Satz der elastischen Konstanten durch Ausführung dreier weiterer statischer Messungen zu ermitteln. Da bei den statischen Methoden die Verformung bei gegebener Belastung gemessen wird, bestimmt man bei ihnen primär die Elastizitätskoeffizienten  $s_{i,k}$ , und zwar im Gegensatz zu den heute gebräuchlicheren dynamischen Methoden, bei denen man die adiabatischen Konstanten mißt, die isothermen Größen.

Die den gegebenen Kristallen am besten angepaßten Meßanordnungen sind Biegungs- und Torsionsmessungen. Die Biegung von Kristallplättchen senkrecht zur Längsachse bedeutet eine Biegung um die  $c$ -Achse und liefert direkt den Elastizitätskoeffizienten  $s_{11}$ . Bei entsprechenden Biegungsmessungen an nadel-förmigen Kristallen erhält man  $s_{33}$ , und Torsionsmessungen ergeben bei Drillung um die Längsachse sowohl an Plättchen als auch an Nadeln die Konstante  $s_{44}$  (vgl. [3]).

##### a) Meßanordnung für die Biegungsmessungen

Die Biegungsmessungen wurden mit der in Fig. 2 schematisch wiedergegebenen Versuchsanordnung durchgeführt. Zur Messung der Auslenkung  $s$  wurde der Kristall in etwa 40-facher Vergrößerung auf eine Skala projiziert. Die Aus-

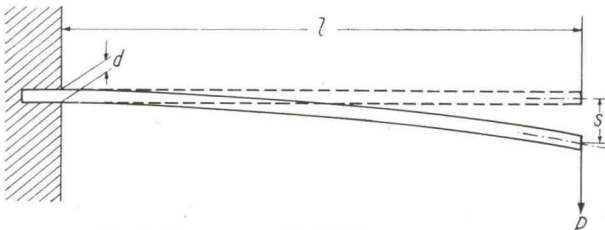


Fig. 2. Meßanordnung für die Biegungsmessungen

lenkung war bei allen untersuchten Kristallen bis zum Maximalwert der Belastung streng proportional und ausgezeichnet reproduzierbar.

Der Elastizitätskoeffizient  $s_{11}$  ergibt sich für plättchenförmige Kristalle aus den Meßdaten nach der Beziehung [3].

$$s_{11} = \frac{d^3 b}{4 l^3} \frac{(s - \gamma l)}{P}.$$

$d, b, l$  kennzeichnen die Dicke, Breite, Länge des Kristalls;  $P$  die Belastung.

Für nadelförmige Kristalle wurde eine ähnlich gebaute Formel benutzt.

Die obige Formel gilt, solange die Querschnitte eben bleiben und senkrecht auf der neutralen Faser stehen. Damit dies der Fall ist, muß  $d \ll \rho$  ( $\rho$  Krümmungsradius der Probe) und  $s \ll l$  sein. Diese Bedingungen waren im Experiment durchweg sehr gut erfüllt. Das Glied  $\gamma l$  berücksichtigt in erster Näherung die zwischen benachbarten Querschnitten auftretenden Schubspannungen. Für  $d \ll l$ , was bei den untersuchten Kristallen der Fall war, ist  $\gamma l \ll s$  und kann vernachlässigt werden.

Um bei den nadelförmigen Kristallen Meßfehler, die sich aus Unregelmäßigkeiten der Querschnittsfläche ergeben könnten, nach Möglichkeit auszuschalten, waren diese Kristalle in einer Trommel mit Kreisteilung drehbar gelagert. An jedem Kristall wurden insgesamt 12 Meßreihen aufgenommen, wobei der Kristall nach jeder Meßreihe um einen Winkel von  $30^\circ$  um seine Längsachse gedreht wurde.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Dickenbestimmung verwandt, die insbesondere bei den Kristallplättchen entscheidend für die Meßgenauigkeit des Endergebnisses war. Da die Dicke  $d$  im allgemeinen nicht genau konstant war, wurde  $d$  an 10 bis 20 äquidistanten Punkten längs des Kristalls mit einem Meßmikroskop bestimmt. Über die einzelnen so ermittelten Dickenwerte bzw. ihre Potenzen wurde dann in geeigneter Weise gemittelt<sup>5)</sup>. Bei einigen Kristallen wurde zur Kontrolle die Messung nach Vertauschung von eingespanntem und belastetem Probenende wiederholt.

#### b) Meßanordnung für die Torsionsmessungen

Zur Bestimmung von  $s_{44}$  wurden die Kristalle mit der in Fig. 3 schematisch wiedergegebenen Versuchsanordnung tordiert, wobei die Auslenkung als Funktion der Belastung gemessen wurde. Die Reibung der Umlenkrollen wurde durch Lagerung auf Spitzen so gering gehalten, daß sie auf die Meßergebnisse keinen Einfluß hatte, wie durch Kontrollmessungen sichergestellt wurde. Der Fehler, der dadurch entsteht, daß Drehachse und Spiegelachse nicht zusammenfallen, ist von der Ordnung  $D/L$  und war beim Versuch kleiner als 1%. Auch bei diesen Messungen war die Auslenkung der Belastung streng proportional und gut reproduzierbar.

$s_{44}$  ergibt sich für Kristallplättchen aus den Meßdaten gemäß der Beziehung

$$s_{44} = \frac{d^3 b \left(1 - 0,63 \frac{d}{b}\right)}{6 l D L} \cdot \frac{s}{P}.$$

<sup>5)</sup> Da bei den beschriebenen Biegungsversuchen die Belastung eines Querschnittes proportional dem Abstand vom belasteten Probenende zunimmt, wurden den einzelnen Dickenwerten nach der Einspannstelle hin anwachsende Gewichte beigelegt.

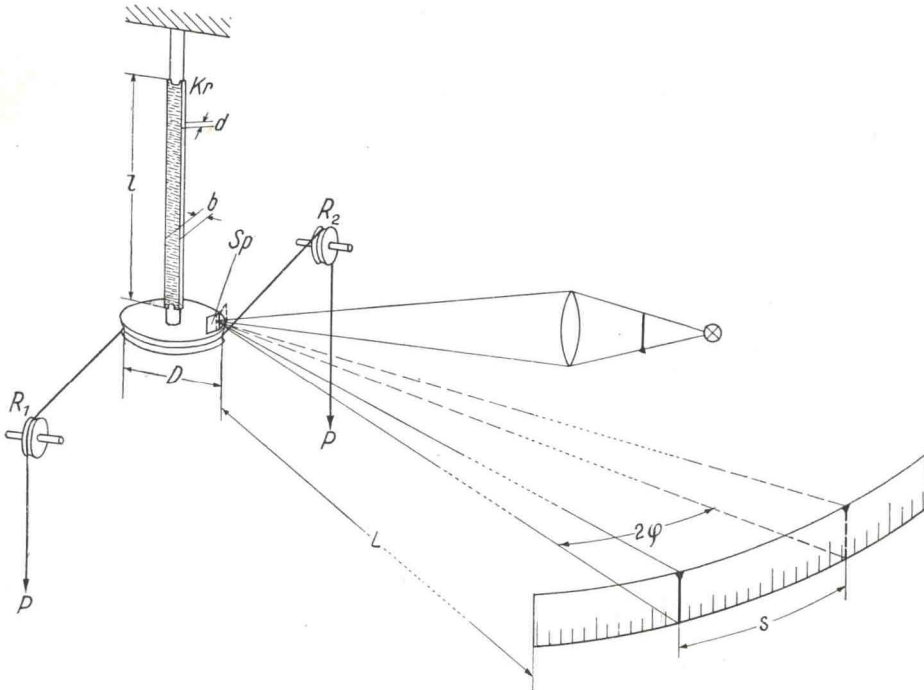


Fig. 3. Meßanordnung für die Torsionsmessungen ( $Kr$  Kristall;  $Sp$  Spiegel;  $R_1, R_2$  Umlenkrollen;  $d, b, l$ , Dicke, Breite, Länge des Kristalls;  $D$  Durchmesser der zur Erzeugung des Drehmomentes dienenden Scheibe;  $L$  Abstand Spiegel-Skala,  $\varphi$  Torsionswinkel;  $s$  auf der Skala gemessene Auslenkung;  $P$  Belastung)

Die Bedeutung der Symbole ist aus Fig. 3 ersichtlich. Diese Formel gilt unter ähnlichen Voraussetzungen wie diejenigen, die zur Auswertung der Biegunsmessungen benutzt wurden. Auch hier waren diese Voraussetzungen im Experiment gut erfüllt. Die Dickenbestimmung erfolgte in gleicher Weise wie bei den Biegunsmessungen.

### c) Meßergebnisse

Es wurden Biegungs- und Torsionsmessungen an jeweils fünf Kristallen durchgeführt. Für die Elastizitätskoeffizienten  $s_{ik}$  ergaben sich dabei folgende Mittelwerte:

$$s_{11} = (2,22 \pm 0,06) \cdot 10^{-12} \text{ [cm}^2\text{/dyn) ,}$$

$$s_{33} = (2,19 \pm 0,08) \cdot 10^{-12} \text{ [cm}^2\text{/dyn) ,}$$

$$s_{44} = (7,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-12} \text{ [cm}^2\text{/dyn)}^6 \text{ .}$$

Bei den angegebenen Fehlern wurden die verhältnismäßig geringe Streuung der Einzelwerte und die systematischen Fehler berücksichtigt.

Aus den obigen Größen und den linearen Kompressibilitäten lassen sich die beiden restlichen unabhängigen Elastizitätskoeffizienten  $s_{12}$  und  $s_{13}$  mit Hilfe der Beziehungen

$$\kappa_{\perp} = s_{11} + s_{12} + s_{13} \quad , \quad \kappa_{\parallel} = s_{33} + 2s_{13}$$

<sup>6)</sup> Dieses Ergebnis für  $s_{44}$  wurde an nadelförmigen Kristallen erhalten. Die Torsionsmessungen an Kristallplättchen ergaben  $s_{44} = (7,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\text{/dyn}$ .

ermitteln. Man erhält

$$s_{12} = (-0,87 \pm 0,07) \cdot 10^{-12} \text{ (cm}^2\text{/dyn)}$$

$$s_{13} = (-0,80 \pm 0,04) \cdot 10^{-12} \text{ [cm}^2\text{/dyn)].}$$

Durch Auflösen des Gleichungssystems, das die Verzerrungskomponenten als Funktion der Spannungskomponenten darstellt, nach den Spannungskomponenten lassen sich aus den Elastizitätskoeffizienten  $s_{ik}$  die Elastizitätsmoduln  $c_{ik}$  berechnen. Es ergeben sich folgende Werte:

$$c_{11} = 8,1 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{12} = 4,9 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{13} = 4,8 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{33} = 8,0 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{44} = 1,43 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2,$$

sowie  $c_{66} = 1/2 (c_{11} - c_{12}) = 1,60 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ .<sup>7)</sup>

Man entnimmt diesen Meßwerten das bemerkenswerte Resultat, daß sich hexagonales CdS offenbar näherungsweise wie ein isotropes elastisches Medium verhält<sup>8)</sup>. Weiter ist eine beträchtliche Verletzung der CAUCHY-Relationen des hexagonalen Systems  $c_{13} = c_{44}$  und  $c_{11} = 3 c_{12}$  festzustellen. Diese Sachverhalte bildeten den Ausgangspunkt für eine gittertheoretische Untersuchung der elastischen Eigenschaften des Wurtzitgitters auf der Grundlage eines Zentralkraftmodells, über die im folgenden Teil II dieser Arbeit berichtet wird.

Herrn Prof. Dr. K. W. BÖER danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

### Literatur

- [1] H. GOBRECHT und A. BARTSCHAT, Z. phys. **136**, 224 (1953).
- [2] W. BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. **74**, 11 (1940).
- [3] W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, 2. Aufl., S. 716 ff., B. G. Teubner, Leipzig 1928.
- [4] E. GUTSCHE, Naturwiss. **23**, 566 (1958).
- [5] T. MASUMI und T. TANAKA, J. Phys. Soc. Jap. **14**, 1313 (1959).
- [6] BOLEF, MELAMED und MENES, Bull. Am. Phys. Soc. **5**, 169 (1960).

(Eingegangen am 21. 3. 1961)

<sup>7)</sup> Diese Meßergebnisse wurden bereits früher in [4] mitgeteilt. In der Zwischenzeit wurden die Elastizitätsmoduln  $c_{ik}$  von CdS auch von MASUMI und TANAKA [5] (außer  $c_{13}$ ) sowie von BOLEF, MELAMED und MENES [6] nach der Impulsmethode bestimmt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Autoren mit unseren Werten ist in Anbetracht der grundsätzlichen Verschiedenheit der Meßmethoden und der Tatsache, daß von diesen Autoren die adiabatischen, hier aber die isothermen Konstanten bestimmt wurden, als recht gut zu bezeichnen.

<sup>8)</sup> Die Bedingungen für den isotropen Fall sind  $c_{11} = c_{33}$ ,  $c_{12} = c_{13}$  und  $c_{44} = c_{66}$ .