

ABHÄNGIGKEIT DER FORTPFLANZUNGSGESCHWINDIGKEIT MECHANISCHER LONGITUDINALWELLEN VOM GERMANIUMGEHALT IM AMORPHEN SELEN

CTIBOR MUSIL, FRIDRICH ŠTRBA, Žilina

EINLEITUNG

In letzter Zeit wurde neben dem Studium kristalliner Halbleiter auch den amorphen Halbleitern große Aufmerksamkeit gewidmet. Für die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von amorphen Halbleitern und insbesondere für die Ermittlung des Einflusses des Gehaltes an verschiedenen Verunreinigungen auf den Wärmeleitungskoeffizienten ist es notwendig die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Ultraschallwellen in diesen Materialien zu kennen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß des Germaniumgehaltes im amorphen Selen auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Ultraschallwellen untersucht. Einige unsere Ergebnisse wurden bereits in [1] für die Berechnung der Phononwärmeleitung im System $\text{Se} + \text{X}$ at. % Ge verwendet. In der Arbeit [1] wurde jedoch auf die Meßmethode sowie auf die Art der Korrekturausführung bei der Auswertung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen nicht eingegangen. In dieser Arbeit wird die von uns verwendete Meßmethode der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen mit Hilfe eines Interferometers mit konstanter Länge beschrieben und ihre Vorzüge gegen andere Methoden im Falle von Proben kleiner Dimensionen mit relativ hoher Absorption aufgezeigt.

BESCHREIBUNG DER MESSUNG

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen kann auf verschiedene Weise gemessen werden. Die Meßverfahren können in zwei Hauptgruppen unterteilt werden, und zwar:

- 1) Impulsmethoden,
- 2) kontinuierliche Methoden.

Die Impulsmethode besteht im wesentlichen aus der Zuleitung mechanischer Impulse zur Probe und der anschließenden Messung entweder der zum Übergang der Impulse durch die Probe benötigten Zeit, oder der Änderung ihrer Phase bei diesem Übergang. Die kontinuierlichen Methoden nutzen die Bildung von stehenden Wellen in der Probe aus.

In unserem Falle wurde die Meßmethode der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen mit Hilfe eines Interferometers konstanter Länge gewählt. Die kontinuierliche Methode haben wir deshalb gewählt, da die zur Verfügung stehenden Proben ca. 2 cm lang waren, was eine unvermeidbare Anspruchssteigerung an die Einrichtung bei Benutzung der Impulsmethode bedeutet hätte. Das würde einen höheren Anspruch an den Impuls bedeuten, d. h. seine Länge müßte unter Beibehaltung eines guten Aussehens kleiner sein. Überdies ist das Messen mit der Impulsmethode auch deshalb schwieriger, weil die Proben hohe Absorption mechanischer Wellen pro Längeneinheit besitzen, und darum ist es fast unmöglich mehrfache Übergänge des Impulses durch die Probe zur Messung zu gebrauchen. Der Vorteil der von uns verwendeten Meßmethode besteht in der Möglichkeit bei relativ niedriger Frequenz (2 MHz bis 12 MHz) zu messen, somit ist es möglich, die Messung bei relativ geringer Dämpfung durchzuführen.

Das Interferometer mit konstanter Länge wurde von einem planparallel abgeschliffenen Probezylinder gebildet, zu welchem genau gegeneinander äquivalente piezoelektrische Wandler (X oder Y Quartschnitt) mit einer Salol-schicht angeklebt wurden. Einer dieser Wandler war an einen regelbaren Hochfrequenzgenerator angeschlossen, der auf die Resonanzfrequenz des Interferometers einstellbar war. Der zweite piezoelektrische Wandler samt des angeschlossenen Hochfrequenzmillivoltmeters diente als Indikator der Resonanzen der stehenden Wellen im Interferometer. Die Generatorfrequenz wurde mit Hilfe eines universalen Frequenzzählers gemessen.

Die einen Teil des Interferometers bildende Probe muß so hergerichtet werden, damit die eben geschliffenen Stirnflächen der Probe (d. h. die Flächen an welchen die Wandler befestigt sind) nur eine gegenseitige Unparallelität von weniger als einer Winkelminute aufweisen.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen kann mit Hilfe der akustischen Resonanzfrequenz der Probe nach der Formel

$$c = 2l_s / f_{st}$$

bestimmt werden. Hierbei ist c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen, l_s die Probenlänge und f_{st} der Unterschied zwischen zwei nebeneinander liegenden eigenen Resonanzfrequenzen der Probe.

Wenn sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen längs

der Probe nicht ändert, so geht aus der Unplanparallelität der Stirnflächen die Unmöglichkeit der gleichzeitigen Resonanz des ganzen Interferometers hervor. Praktisch heißt das, daß es unmöglich ist, die genaue Resonanz zu bestimmen. Diese Ungenauigkeit beträgt zum Beispiel bei einer Probe mit $c_L = 2000 \text{ ms}^{-1}$ und $l_p = (20.000 \pm 0,002) \text{ mm}$ ca. $\pm 10 \text{ Hz}$. Außerdem, bei unplanparallelen Stirnflächen der Probe bildet sich in dieser wegen Reflexion von schiefen Ebenen ein kompliziertes Ultraschallfeld.

Die für den Betrieb des elektroakustischen Wandlers (Quarzplatte) notwendige Hochfrequenzspannung wird durch eine im Vakuum auf eine Fläche des Wandlers aufgedampfte Silberelektrode zugeleitet. Von dieser Schicht wird eine hohe elektrische Leitfähigkeit und auch geringe Dicke verlangt. Als zweite Elektrode diente die gemessene Probe selbst. Hat die Probe eine sehr kleine elektrische Leitfähigkeit, ist es notwendig, die geschliffenen Flächen ebenfalls mit einer im Vakuum aufgedampften Silberschicht zu überziehen. Winzige Dicke dieser Schicht ist deshalb erforderlich, damit ihr Einfluß als zusätzlicher akustischer Bindung zwischen Wandler und Probe vernachlässigt werden könne.

Da die Resonanzfrequenz des aus der verarbeiteten Probe mit angebrachten Wandlern bestehenden Interferometers mit den eigenen Resonanzfrequenz der Probe nie ganz übereinstimmt, ist es notwendig, den Einfluß der Wandler zu berücksichtigen.

Eine erste Korrektur der Resonanz des Interferometers auf die Resonanz der Probe war von Bolef und Menes [2] beschrieben. Diese Korrektur berücksichtigt den Einfluß des Wandlers, genügt aber nur bei relativ kleiner Verstimmung der Resonanzfrequenz desselben, bzw. bei Stoffen, deren akustische Impedanz etwa gleich der des Wandlers ist. Bei kurzen Proben und niedriger Frequenz ($2-12 \text{ MHz}$) steht die Bedingung kleiner Relativverstimmung von der Resonanzfrequenz des Wandlers sowie die Bedingung genauer Messung (d. h. die Bedingung der Ermittlung von mehreren Resonanzen) im Widerspruch zueinander. Deshalb haben wir die mit Hilfe dieser Korrektur berechnete Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen nur als eine erste Näherung sowie als Ausgangswert für die Iterationsrechnung nach [3] verwendet. Zur Berechnung der richtigen Resonanzfrequenz der Probe verwendeten wir die Korrektionsformel von [3] in der Form:

$$f_{st} - f_{or} = f_i - f_{or} + \frac{c_s}{\pi l_s} \left\{ \arctg \left[Z \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{f_{or}} (f_i - f_{or}) \right) \right] \right\} \quad (1)$$

Hierbei ist: f_{st} — eigene Resonanzfrequenzen der Probe, f_i — Resonanzfrequenzen des Interferometers, f_{or} — eigene Resonanzfrequenz des Wandlers, c_s — Fortpflanzungsgeschwindigkeit mechanischer Wellen in der Probe, l_s —

Länge der Probe, Z — Verhältnis der akustischen Impedanzen des Wandlers und der Probe.

Diese Formel kann bei der Berechnung von Δf_i , beim Messen von $\Delta f_i = f_i - f_{or}$ mit Hilfe der Methode der fortschreitenden Messungen, insofern die Werte $2(f_i - f_{or})$ den Wert von f_{or} nicht überschreiten, was bei unseren Untersuchungen eingehalten wurde, angewendet werden.

Ferner könnte die Frequenzabhängigkeit von f_{st} , verursacht durch den Einfluß der Bindung, in Erscheinung treten. Bei sehr genauer Messung wäre es daher nötig auch Korrektur auf den Einfluß der Bindung vorzunehmen. Da die ganze Schicht der Bindung sehr dünn und ihre Resonanzfrequenz demzufolge sehr hoch ist (in unserem Falle einige hundert MHz), ist es möglich, ihren Einfluß zu vernachlässigen und nach (1) berechnete f_{st} mit hinreichender Genauigkeit für die wirklichen Resonanzfrequenzen des Probezylinders zu betrachten. Das Zutreffen dieser Voraussetzungen wurde durch mehrfaches Messen an denselben Probezylindern bei verschiedenen Ankleben der Wandler an die Probezylinder bestätigt.

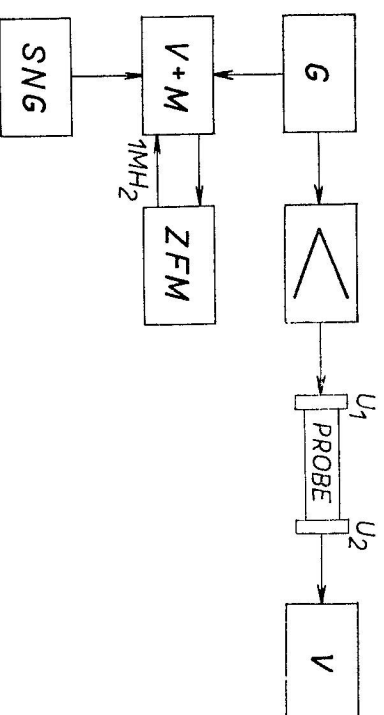


Abb. 1. Blockschaltung der Meßeinrichtung. G — Generator der Hochfrequenzspannung mit veränderlicher Frequenz zum Speisen des Senderwandlers; U_1 , U_2 — Breitbandverstärker zum Verstärken des vom Hochfrequenzgenerator an den Senderwandler geleiteten Signales; V — Hochfrequenzmillivoltmeter, verwendet als Indikator der Resonanzstellen mechanischer stehender Wellen im Interferometer; ZFM — Universalfrequenzzähler, benutzt zur Ermittlung der durch Mischen von Sender- und Standard-signal gewonnenen Differenzfrequenz. Außerdem wurde dieser als Quelle eines 1 MHz Etalonsignales verwendet; V + M — Vervielfacher und Mischstufe, verwendet zum multiplizieren der Etalonsignale (1 MHz) auf Standardsignal (3 MHz) und zur Differenzmischung von Standard- und Sendersignal für die Wandler; SNG — stabilisiertes Netzgerät zum Speisen des Anoden- und Heizkreises für V + M.

BESCHREIBUNG DER MEßEINRICHTUNG

Die Blockschaltung der Meßeinrichtung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen mit Hilfe des Interferometers mit konstanter Länge ist in Abb. 1.

ERGEBNISSE

Kenngrößen der Proben, die gemessenen Werte der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Ultraschallwellen sowie die Meßbedingungen sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

X [at. % Ge]	ρ [gcm ⁻³]	c_L [ms ⁻¹]	t [°C]	l_0 [mm]
0	4,20	1824 ± 9	27 ± 2	20,581
1	4,30	1841 ± 9	28 ± 2	24,560
5	4,32	1903 ± 9	28 ± 1	20,844
10	4,37	1952 ± 9	28 ± 2	22,692
13	4,35	2003 ± 9	21 ± 1	12,718
17	4,36	2062 ± 9	21 ± 1	14,839
20	4,39	2091 ± 9	29 ± 2	11,390

Da zur Bestimmung der Eigenschaften des Systems auch das Verhältnis der transversalen und der longitudinalen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen erforderlich ist, haben wir bei der Probe Se + 13 at % Gt auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der transversalen Ultraschallwellen gemessen. Bei einer Temperatur von (21,5 ± 0,5) °C wurde $c_T = (1068 \pm 10) \text{ ms}^{-1}$ gemessen. Dieser Wert entspricht einem Verhältnis $c_T : c_L = (0,533 \pm 0,006)$.

Die Verwendung der Korrektur nach [3] ermöglicht die Genauigkeit unserer Messung zu erhöhen, hauptsächlich beim Messen mit Hilfe von Quarzplatten (Schnitt X) mit einer Stärke von 1 mm ($f_{\text{or}} = 2,872 \text{ MHz}$). Die gemessenen Werte für reines amorphes Selen stimmen mit den in [4] angegebenen Werten gut überein. In der erwähnten Arbeit ist die Temperaturabhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Ultraschallwellen im Selen angegeben. Die Werte c_L wurden mit Hilfe der Impulsmethode bei der Frequenz $f = 1,67 \text{ MHz}$ und im Temperaturbereich von -95 °C bis +215 °C erhalten und die maximale Genauigkeit beträgt 0,5 %. Nach der angegebenen Kurve ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen

Ultraschallwellen im amorphen Selen bei einer Temperatur von +25 °C etwa 1820 ms^{-1} .

Es wurde eine monotonsteigende Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Ultraschallwellen vom Germaniumgehalt im Selen festgestellt. Diese Abhängigkeit kann im untersuchten Bereich durch eine lineare Funktion angenähert werden, deren Form lautet:

$$c_L(\text{Se} + \text{X at. \% Ge}) = 1330 \text{ ms}^{-1} \cdot \text{X} \cdot 10^{-2} + 1828 \text{ ms}^{-1}, \quad (2)$$

für $\text{X} \in (0-20) \% \text{ Ge}$. Diese Abhängigkeit ist zusammen mit den Meßergebnissen in Abb. 2 graphisch dargestellt und stimmt mit den gemessenen Werten auf 0,5 % überein.

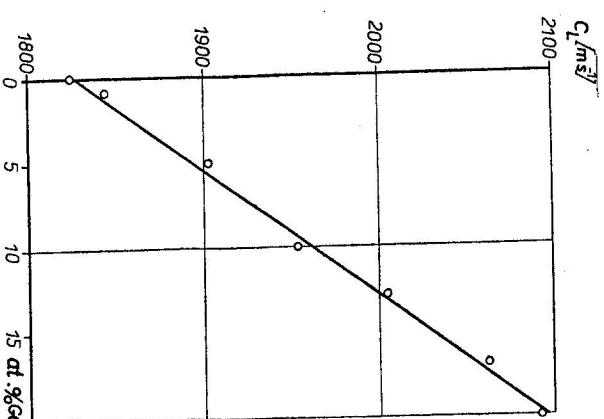


Abb. 2. Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Ultraschallwellen im amorphen Selen vom Germaniumgehalt. Ausgezogen — lineare Approximation nach (2); o — Meßwerte.

Die Steigung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Ultraschallwellen mit Erhöhung des Germaniumgehaltes im Selen wäre möglich damit zu begründen, daß die Ge-Atome die Van der Waals-Bindungen zwischen einzelnen Strukturelementen im Selen (Ketten Se_n und Se_∞ siehe z. B. [4]) durch kovalente Bindung ersetzen, wie auch in [1] angegeben ist.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse der gemessenen Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Ultraschallwellen im amorphen Selen

mit verschiedenem Germaniumgehalt, ermittelt nach der Methode des Interferometers mit konstanter Länge, angegeben. Große Aufmerksamkeit wurde der Analyse der angewendeten Methode und den notwendigen Korrekturen gewidmet.

Es wurde eine lineare Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Ultraschallwellen vom Germaniumgehalt im amorphen Selen gefunden.*

SCHRIFTTUM

- [1] Štourač L., Vaško A., Srb J., Musil O., Štrba F., Czech. J. Phys. B 18(1968), 1067.
- [2] Bolef D. I., Menes M., J. Appl. Phys. 31 (1960), 1010.
- [3] Bracinič J., Turek I., Fyz. časop. SAV 18 (1968), 118.
- [4] Раев Н. И., Халилов Х. М., Автор. журнал 13 (1967), 427.

Eingegangen am 28. 2. 1968

*Katedra fyziky
Vysoké školy dopravní,
Žilina*

* Wir danken Herrn Dr.-Ing. L. Štourač für wertvolle Anregungen und für die Proben, die er uns zur Verfügung gestellt hat. Gleichzeitig möchten wir uns auf diesem Wege auch den Herren Doz. Dr. L. Hrivnák, Dr. S. Kolník und Dipl.-Phys. I. Turek für die fruchtbare Diskussion und Ratschläge bedanken.