

## ФИЗИКА ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ

PACS numbers: 62.20.de, 62.20.dj, 62.20.dq, 62.65.+k, 63.10.+a, 63.20.-e

### Критерії та механізми виникнення ауксетичності кристалів кубічної сингонії

М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М. М. Гунько

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2,  
50012 Чернівці, Україна*

Використовуючи модулі пружності  $C_{ijkl}$  та піддатливості  $S_{ijkl}$ , розраховано Пуассонові коефіцієнти  $\mu_{ijkl}$ , кутові залежності  $\nu_i$  та  $E_i$  для деяких кристалів кубічної сингонії. Вперше побудовано вказівні поверхні ауксетичності монокристалів. На основі аналізу анізотропії пружних властивостей виявлено основні умови і критерії виникнення ауксетичності — аномальної деформації монокристалів кубічної сингонії.

Используя модули упругости  $C_{ijkl}$  и податливости  $S_{ijkl}$ , рассчитаны коэффициенты Пуассона  $\mu_{ijkl}$ , угловые зависимости  $\nu_i$  и  $E_i$  для некоторых кристаллов кубической сингонии. Впервые построены указательные поверхности ауксетичности монокристаллов. На основе анализа анизотропии упругих свойств выявлены основные условия и критерии возникновения ауксетичности — аномальной деформации монокристаллов кубической сингонии.

The moduli of elasticity  $C_{ijkl}$  and pliability  $S_{ijkl}$  are used to calculate Young's modulus  $E_i$ , Poisson's ratios  $\mu_{ijkl}$ , and the  $\nu_i$  and  $E_i$  angular dependences are plotted using the propagation velocities of ultrasonic waves  $\nu_i$  for more than 50 crystals of cubic syngony. Pointing auxeticity surfaces of single crystals are plotted for the first time. Basic conditions and criteria of occurrence of auxeticity (i.e. abnormal deformation) of cubic-syngony single crystals are revealed based on analysis of anisotropy of elastic properties.

**Ключові слова:** модулі пружності, Пуассонові коефіцієнти, аксіальна ауксетичність, неаксіальна ауксетичність, вказівні поверхні ауксетичності, ультразвукові хвилі.

*(Отримано 17 грудня 2014 р.; остаточн. варіант — 20 січня 2015 р.)*

## 1. ВСТУП

В теорії пружності ізотропних тіл механічні властивості середовищ описуються модулями Юнга  $E$ , зсуву  $G$ , всебічного стиску  $B$ , Пуассоновим коефіцієнтом  $\mu$  та ін., які є фундаментальними константами конструкційних матеріалів. При розгляді анізотропних середовищ переважна більшість вказаних технічних параметрів постає тензорними величинами, компоненти яких визначають пружні властивості матеріалів у певних кристалографічних напрямках. Побудова характеристичних поверхонь тензорів дозволяє однозначно відтворити анізотропію пружних властивостей, виявити екстремальні (іноді аномальні) значення фізичних параметрів і є ефективним та найбільш інформативним методом дослідження в сучасній кристалофізиці і теорії пружності анізотропних твердих тіл. Перше повідомлення про аномальний деформаційний характер анізотропних кристалів, який не узгоджувався з класичною теорією пружності — збільшення поперечних розмірів монокристалів піриту ( $\text{FeS}_2$ ) при повздовжньому одноосному розтягу — належить Вольдемару Фойгту [1], яке у пізніших дослідженнях не підтвердилось [2]. У той же час ідея В. Фойгта привела до виявлення в кінці ХХ століття нового класу матеріалів з аномальними деформаційними властивостями — від'ємним значенням коефіцієнтів Пуассона  $\mu < 0$  — які названі ауксетиками. Актуальність дослідження ауксетиків мотивується можливістю одержання матеріалів з унікальними деформаційно-міцнісними характеристиками: високе ударно-енергетичне поглинання, сейсмічна та адгезійна стійкість, велика гранична плинність тощо. Огляд властивостей матеріалів з від'ємними коефіцієнтами Пуассона можна знайти в роботі [3]. Переважна більшість робіт зосереджена на визначенні екстремальних значень Пуассонових коефіцієнтів ( $-1 \leq \mu \leq 0,5$ ) та модулів Юнга в певних кристалографічних напрямках. При цьому найбільша кількість ауксетиків виявлена серед металів та інтерметалідних фаз деяких напівпровідникових і лужногалоїдних бінарних сполук з кубічною ґратницею [4–9].

У даній роботі із застосуванням сучасних методів фізичної акустики і комп'ютерної технології оброблення експериментальних результатів визначено швидкості поширення УЗ хвиль  $v_i$ , модулі пружності  $C_{ijkl}$ , піддатливості  $S_{ijkl}$ , модулі Юнга  $E_i$ , Пуассонові коефіцієнти  $\mu_{ijkl}$  та побудовані кутові залежності  $v_i$  та  $E_i$ . Вперше побудовані вказівні поверхні ауксетичності монокристалів кубічної сингонії. На основі аналізу анізотропії пружних властивостей виявлено основні умови і критерії виникнення аномальних деформацій — ауксетичності монокристалів кубічної сингонії.

## 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ

В класичній теорії пружності Пуассонів коефіцієнт визначається

за співвідношенням [10]:

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{3B - 2G}{3B + G}, \quad (1)$$

де  $B$  — модуль всебічного стиску,  $G$  — модуль зсуву, які рівні відповідно:

$$B = [3(S_{11} + 2S_{12})]^{-1}, G = [2(S_{11} - S_{12})]^{-1}. \quad (2)$$

Максимальних значень Пуассонів коефіцієнт досягає при  $G = 0$ , при цьому  $\mu = 1/2$ , а мінімальних — при  $B = 0$  і  $\mu = -1$ . У роботі [10] стверджується, що «у природі невідомі тіла, для яких було б  $\mu < 0 \dots$ ».

Для анізотропних твердих тіл Пуассонів коефіцієнт в загальному випадку записується у вигляді:

$$\mu_{ijj} = \frac{S_{ijj}}{S_{iii}} \quad (3)$$

або у Фойгтових позначеннях:

$$\mu_{ij} = \frac{S_{ij}}{S_{jj}}. \quad (4)$$

Для визначення залежності Пуассонового коефіцієнта від напрямків необхідно записати загальний вираз ортогонального переходу від системи координат  $XYZ$  до системи  $X'Y'Z'$ , яка повернута на деякий кут відносно первинної  $XYZ$  [11]:

$$S'_{ijkl} = \alpha_{im} \alpha_{jn} \alpha_{ko} \alpha_{lp} S_{mnop}, \quad (5)$$

де  $\alpha_{f(ijkl)g(mnop)}$  — напрямні косинуси, а  $f, g = 1, 2, 3$ . Підставивши (5) в (3), одержуємо вираз, який визначає залежність Пуассонового коефіцієнта від напрямків, і для кристалів кубічної сингонії він має вигляд:

$$\begin{aligned} \mu'_{ij} = & -[(\alpha_{11}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{22}^2 + \alpha_{13}^2 \alpha_{23}^2)S_{11} + (\alpha_{11}^2 \alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{21}^2 + \\ & + \alpha_{11}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{13}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{22}^2 \alpha_{13}^2)S_{12} + (\alpha_{12} \alpha_{13} \alpha_{22} \alpha_{23} + \\ & + \alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{21} \alpha_{23} + \alpha_{11} \alpha_{12} \alpha_{21} \alpha_{22})S_{44}] / [(\alpha_{21}^4 + \alpha_{22}^4 + \alpha_{23}^4)S_{11} + \\ & + (2\alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2 + 2\alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 + 2\alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2)S_{12} + (\alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 + \\ & + \alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2)S_{44}]. \end{aligned} \quad (6)$$

Зауважимо, що напрямні косинуси формують матрицю ортогонального перетворення:

$$\alpha_{fg} = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix}. \quad (7)$$

У співвідношенні (6) компоненти  $\alpha_{31}$ ,  $\alpha_{32}$ ,  $\alpha_{33}$  не фігурують, оскільки значення Пуассонового коефіцієнта залежить від розташування двох взаємно перпендикулярних векторів, а не трьох. При цьому компоненти матриці ортогонального перетворення  $\alpha_{fg}$  задовольняють наступним рівнянням:

$$\begin{aligned} \alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2 + \alpha_{13}^2 &= 1, \\ \alpha_{21}^2 + \alpha_{22}^2 + \alpha_{23}^2 &= 1, \\ \alpha_{11}\alpha_{21} + \alpha_{12}\alpha_{22} + \alpha_{13}\alpha_{23} &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

З (8) випливає, що в співвідношенні (6) фігурують три незалежних аргументи, тобто величини  $\mu'_{ij}$  зображуються чотиривимірною фігурою. Отже, побудувати чотиривимірну поверхню в тривимірній системі координат неможливо, реально можна побудувати тільки певні перерізи характеристичної поверхні  $\mu_{ij}$ . Тому, нами була створена програма, яка дозволяє за співвідношенням (6) розрахувати значення Пуассонових коефіцієнтів у всіх можливих напрямках, вибрати напрямки, в яких  $\mu'_{ij} < 0$ , та побудувати вказівні поверхні ауксетичности монокристалів.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Умови та критерії ауксетичности монокристалів

Від'ємні значення Пуассонових коефіцієнтів було вперше експериментально виявлено при дослідженні температурної залежності модулів пружности монокристалів  $\text{SiO}_2$  в інтервалі температур 293–923 К [12]. Однак модулі пружности  $C_{ij}(T)$  визначалися із інтенсивности дифузного розсіяння X-променевих хвиль з дуже низькою точністю ( $\cong 10\text{--}30\%$ ). Дослідження анізотропії модулів Юнга, зсуву і Пуассонових коефіцієнтів монокристалів кубічної сингонії було вперше виконано в роботах [13, 14]. Монокристали кубічної сингонії розподіляють на аксіяльно- і неаксіяльно-ауксетичні. Якщо від'ємні значення Пуассонових коефіцієнтів виявляються в головних кристалографічних напрямках типу  $\langle 100 \rangle$ , монокристали називають аксіяльно-ауксетичними. У неаксіяльно-ауксетичних монокристалах від'ємні значення Пуассонових коефіцієнтів спостерігаються в кристалографічних напрямках, які не збігаються з  $\langle 100 \rangle$ . Пуассонові коефіцієнти набувають від'ємних значень за умови  $S'_{12} > 0$ . З урахуванням (5) ця умова запишеться у вигляді:

$$\alpha_{im}\alpha_{jn}\alpha_{ko}\alpha_{lp}S_{mnop} > 0. \quad (9)$$

Для переважної більшості кубічних кристалів від'ємні значення  $\mu_{ij}$  спостерігається в напрямках  $\langle 110 \rangle$ . Якщо розписати (9) для напрямків  $[110]$  і  $[\bar{1}10]$ , одержуємо:

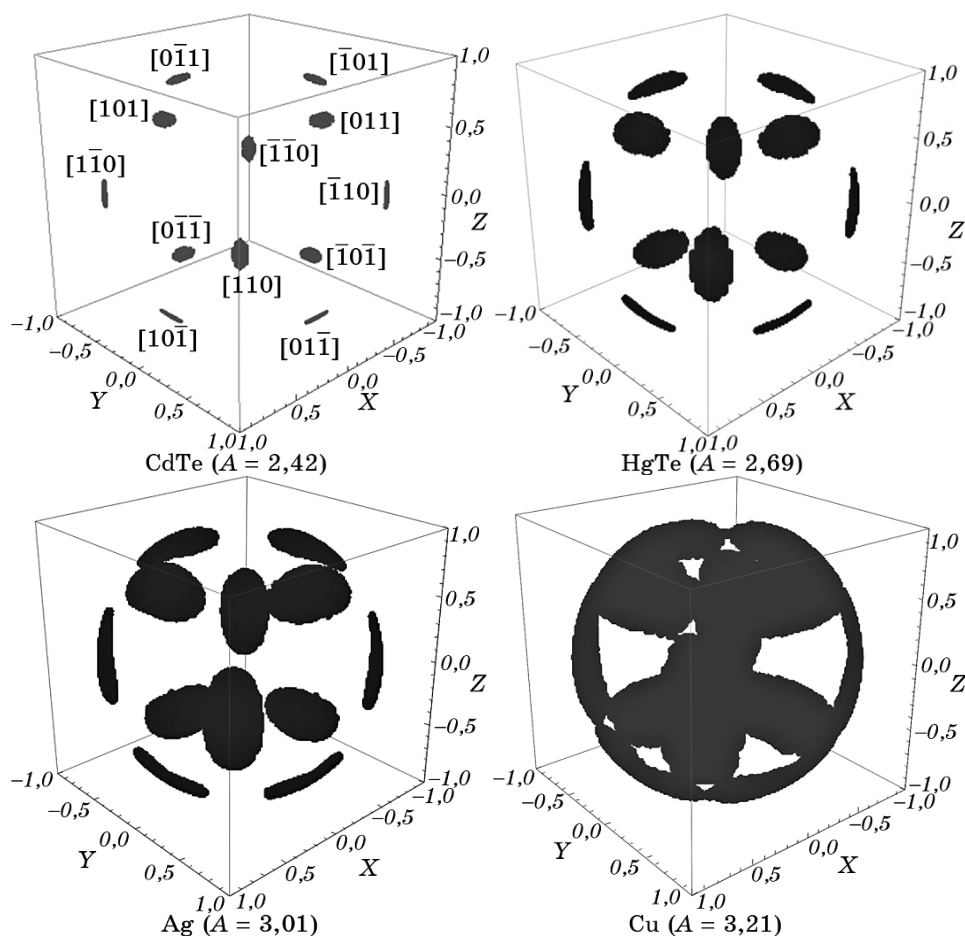
$$\frac{1}{4}S_{11} + \frac{1}{2}S_{12} + \frac{1}{4}S_{22} - \frac{1}{4}S_{66} > 0. \quad (10)$$

З урахуванням елементів симетрії кубічної сингонії співвідношення (10) запишеться у вигляді:

$$S_{11} + S_{12} - \frac{1}{2}S_{44} > 0. \quad (11)$$

Співвідношення (11) є необхідною і достатньою умовою неаксіальної ауксетичності кристалів кубічної сингонії. Умовою аксіальної ауксетичності є нерівність  $S_{12} > 0$ .

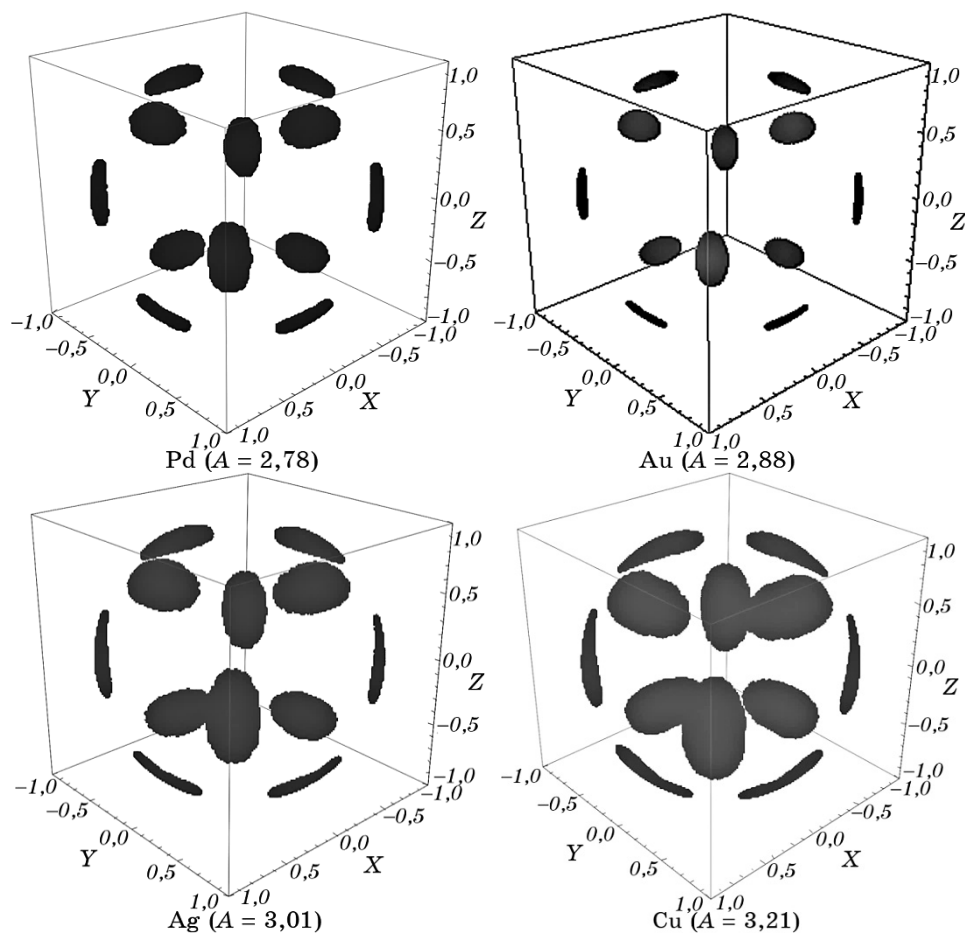
Розрахунок від'ємних значень Пуассонових коефіцієнтів  $\mu_{ij}$  та виявлення ауксетичних напрямків у монокристалах виконувалось за співвідношенням (6) з використанням експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$  і піддатливості  $S_{ij}$ , визначених нами для монокристалів CdTe, HgTe [15]. Для інших кубічних монокристалів використані модулі пружності  $C_{ij}$ , взяті з роботи [16]. На рисунку 1 наведено вказівні поверхні ауксетичності деяких монокристалів бінарних сполук  $A^2B^6$  (CdTe, HgTe) і  $A^1B^7$  (CuBr, CuI) з ґратницями типу сфалериту, які розміщені в порядку зростання множника пружної анізотропії  $A = 2(S_{11} - S_{12})/S_{44}$ . Від'ємні значення Пуассонових коефіцієнтів  $\mu'_{ij}$ , виявлені в кристалографічних напрямках  $\langle 110 \rangle$ , чітко зображуються у вигляді окремих точок для монокристалу CdTe. Для монокристалів CdTe і HgTe ауксетичні властивості виявлено нами вперше. З ростом множника пружної анізотропії  $A$  (див. рис. 1), а відповідно, і ступеня йонності кристалів бінарних сполук  $f_i$ , відбувається поступове «розмиття» напрямків, в яких спостерігаються від'ємні значення  $\mu'_{ij}$  — напрямків ауксетичності — і збільшення площі вказівних поверхонь. Для монокристалу CuBr  $A = 6$  і поверхня ауксетичності вироджується в пояси (зони) площин, у напрямку яких виявляються від'ємні значення Пуассонових коефіцієнтів  $\mu'_{ij}$ . У той же час ауксетичність не спостерігається в кристалографічних напрямках  $\langle 100 \rangle$ . Отже, з ростом анізотропії  $A$  кристали поступово наближаються до абсолютних ауксетиків. Характерно, що ступінь йонності монокристалу CuBr  $f_i = 0,735$  майже рівний критичному значенню  $f_i^k = 0,785$ . Це призводить до збільшення анізотропії  $A$ , нестійкості кристалічної ґратниці і наближення фазового переходу з ґратниці типу сфалериту до ґратниці типу NaCl [17]. Для кристалів з ґратницею типу алмаза ауксетичні властивості не виявлено.



**Рис. 1.** Вказівні поверхні ауксетичності монокристалів з ґратницею типу сфалериту;  $A$  — множник анізотропії пружності.

Вказівні поверхні ауксетичності перехідних металів Pd, Au, Ag, Cu з ГЦК-ґратницями зображено на рис. 2. Напрямки від'ємних значень Пуассонових коефіцієнтів не змінюються, а площа вказівних поверхонь ауксетичності збільшується з ростом множника пружної анізотропії  $A$ .

Для лужних металів Li, Na, K, Rb, які кристалізуються з утворенням ОЦК-ґратниці, вказівні поверхні ауксетичності наведено на рис. 3. У порівнянні з кристалами, які мають ґратниці типу ГЦК та сфалериту (рис. 1, 2), площа вказівних поверхонь ауксетичності значно більша і зростає пропорційно збільшенню  $A$ . Напрямки від'ємних значень  $\mu'_{ij}$  не змінюються. Механізм структурних аномальних деформацій та появи від'ємних значень коефіцієнтів Пуа-



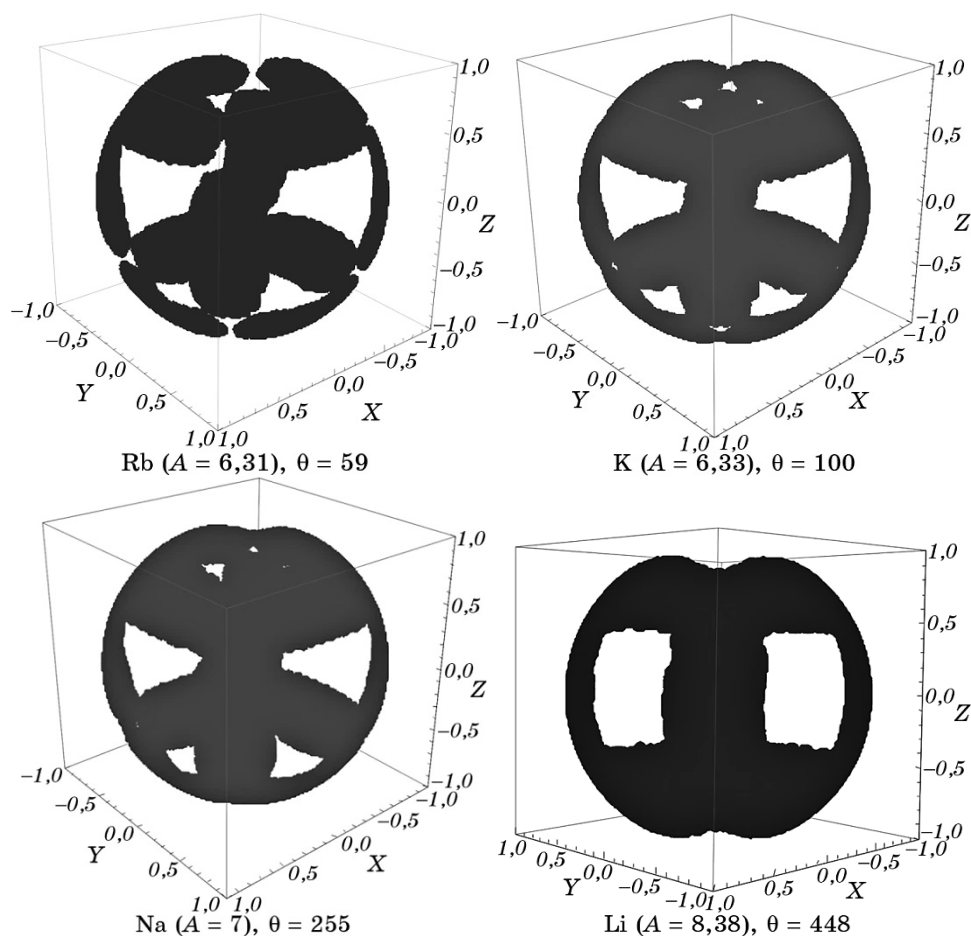
**Рис. 2.** Вказівні поверхні ауксетичності монокристалів з ГЦК-ґратницею;  $A$  — множник анізотропії пружності.

ссона в кристалах з ОЦК-ґратницею описано в роботі [14] (рис. 3).

Як показано в роботі [5], «кубічні ауксетики мають високий ступінь анізотропії, що відображається на різниці між максимальним і мінімальним значеннями модулів Юнга». Для аналізу екстремальних значень  $E_i$  нами було вивчено закономірності формування характеристичних поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії [18]. Модуль Юнга кристалів кубічної сингонії можна представити у вигляді:

$$E_{\langle hkl \rangle}^{-1} = S_{11} - S_{44}(A - 1) \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}, \quad (12)$$

де  $h, k, l$  — Міллерові індекси,  $A$  — множник пружної анізотропії.



**Рис. 3.** Вказівні поверхні акустичності монокристалів з ОЦК-ґратницею;  $A$  — множник анізотропії пружності,  $\theta$  — Дебайова температура в К.

Із співвідношення (12) модуль Юнга в основних кристалографічних напрямках рівний:

$$E_{\langle 100 \rangle} = \frac{1}{S_{11}}, \quad E_{\langle 110 \rangle} = \frac{1}{S_{11} - \frac{1}{4}S_{44}(A - 1)}, \quad E_{\langle 111 \rangle} = \frac{1}{S_{11} - \frac{1}{3}S_{44}(A - 1)}. \quad (13)$$

За класифікацією Кулеєва [19], кубічні кристали, у відповідності до величин їх пружних модулів  $C_{ij}$ , можна розподілити на два типи: кристали з додатною анізотропією, для яких  $\Delta C = C_{12} + 2C_{44} - C_{11} > 0$  або  $A > 1$ ; кристали з від'ємною анізотропією, для яких  $\Delta C < 0$  або  $A < 1$ . Для даних двох типів кристалів спектри коливань атомів у кристалічних ґратницях відрізняються суттєво.



Якщо  $A = 1$  (монокристали Re, Co, W), то із співвідношення (13) одержуємо  $E_{(100)} = E_{(110)} = E_{(111)}$ , і характеристична поверхня модуля Юнга вироджується в сферу. Для даних пружньо-ізотропних кристалів ауксетичні властивості не виявлено. Для кристалів, представлених на рис. 1–3,  $A > 1$  і  $E_{(111)} > E_{(110)} > E_{(100)}$ . Оскільки абсолютні значення модулів Юнга для різних кристалів в одному і тому ж напрямку  $\langle hkl \rangle$  відрізняються суттєво, то для кількісного аналізу ступеня анізотропії характеристичних поверхонь модулів Юнга доцільно ввести відносні величини [18]:

$$X = \frac{E_{(111)}^{\max}}{E_{(100)}^{\min}}. \quad (14)$$

Аналіз характеристичних поверхонь модулів Юнга, виконаний нами для більш ніж 50 кристалів кубічної сингонії, показує, що між множителем пружньої анізотропії  $A$  і ступенем анізотропії характеристичних поверхонь модулів Юнга  $X$  спостерігається чітка кореляція. Наприклад, для ауксетиків мінімальні значення вказаних величин виявляються для кристалів LiF ( $A = 1,94$ ;  $X = 1,72$ ), а максимальні — для Li ( $A = 8,38$ ;  $X = 6,94$ ). Для кристалів, в яких  $1,94 \leq A \leq 8,38$ , виявляються від’ємні значення коефіцієнтів Пуассона в кристалографічних напрямках  $\langle 110 \rangle$  (рис. 1–3).

Для кристалів, в яких  $A < 1$  (галогеніди Na, K, Rb, Cs, телуриди Rb та інші), відбувається інверсія експериментальних значень модулів Юнга внаслідок зміни форми характеристичної поверхні [18]. Тепер максимальних значень набувають величини  $E_{(100)}$ , а мінімальних —  $E_{(111)}$  і  $E_{(100)} > E_{(110)} > E_{(111)}$ . Ступінь анізотропії характеристичних поверхонь модулів Юнга  $X = E_{(100)}^{\max} / E_{(111)}^{\min}$  зростає при  $A \rightarrow 0$  і досягає максимального значення для SnTe ( $X = 3,5$ ). У той же час від’ємних значень  $\mu_{ij}$  для даних кристалів не виявлено.

Отже, високий ступінь анізотропії  $X$  не є необхідною умовою для появи ауксетичних властивостей, як це показано в [5]. Зважаючи на точність визначення модулів пружності  $C_{ij}$  (3–5%), визначальною умовою ауксетичності можна вважати  $A \geq 2,0$ . Площа вказівних поверхонь ауксетичності зростає пропорційно збільшенню пружньої анізотропії кристалів  $A$ . При  $A \rightarrow \infty$  ступінь йонності  $f_i \rightarrow f_i^k$ , при якому виявляється нестійкість кристалічної ґратниці і наближення фазового переходу. У даному випадку кристали наближаються до абсолютних ауксетиків. Характерно, що критерії ауксетичності та напрямки від’ємних значень  $\mu'_{ij}$  не залежать від типу кристалічних ґратниць і характеру хемічного зв’язку. Спостерігається кореляція між площею вказівних поверхонь ауксетичності і порядковим номером атомів  $Z$  в групах періодичної системи елементів (Li, Na, K, Rb; Cu, Ag, Au і т. ін.) та порядковим номером  $Z$  катіонів (ZnTe, CdTe, HgTe) або аніонів (CuCl, CuBr, CuI) і,

відповідно, Дебайовою характеристичною температурою  $\theta$ .

### 3.2. Температурна залежність ауксетичних властивостей

Модулі пружности  $C_{ij}$  визначаються через другі похідні від вільної енергії  $F$  за деформаціями  $\varepsilon_{ij}$ , які виникають при дії на кристал зовнішніх чинників (механічних напруг, температури, тиску тощо). В квазігармонічному наближенні адіабатичні модулі пружности рівні [20]:

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0(1 - D_{ij}\bar{\varepsilon} + d_{ij}P), \quad (15)$$

де  $C_{ij}^0$  — модулі пружности в гармонічному наближенні, які визначаються лінійною екстраполяцією експериментальних значень на 0 К, а  $\bar{\varepsilon}$  — середня енергія осцилятора ( $3sN\bar{\varepsilon} = U_s$ ).

Величини  $D_{ij}$  і  $d_{ij}$  залежать від типу кристалічної ґратниці і вибраної мікроскопічної моделі кристалу. При  $P=0$  співвідношення (15) можна записати у вигляді:

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0(1 - \beta_{ij}T). \quad (16)$$

Температурний коефіцієнт модуля пружности  $\beta_{ij} = -\frac{1}{C_{ij}} \frac{dC_{ij}}{dT}$  в Дебайовому наближенні рівний:

$$\beta_{ij} = D_{ij} \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 k, & \text{при } \frac{\theta}{T} \gg 1, \\ 3k, & \text{при } \frac{\theta}{T} \ll 1, \end{cases} \quad (17)$$

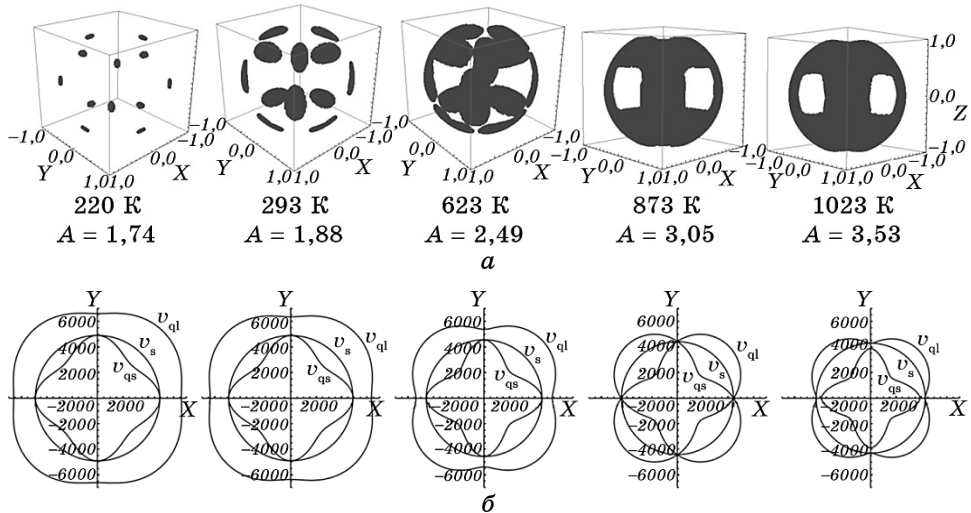
де  $k$  — Больцманова стала,  $\theta$  — Дебайова температура. Розрахунки величин  $D_{ij}$  для деяких кубічних і гексагональних кристалів наведено в роботі [20]. Отже, при температурах, близьких до абсолютноного нуля (0 К), модулі пружности зменшуються з ростом температури пропорційно  $T^4$ , а при високих температурах — пропорційно  $T$ . Зауважимо, що швидкість зміни модулів пружности з температурою  $d \ln C_{ij} / dT$  є анізотропною величиною. Анізотропна температурна залежність  $C_{ij}(T)$  може призвести до появи аномальних деформаційних властивостей і, відповідно, від'ємних значень Пуассонових коефіцієнтів  $\mu_{ij}$  — ауксетичности кристалів. На рисунку 4, а наведено температурну залежність ауксетичности монокристалу LiF (ґратниця типу NaCl,  $A > 1$ ). Розрахунки  $\mu'_{ij}$  виконувались з використанням експериментальних значень  $C_{ij}(T)$ , наведених у роботі

[16]. Від’ємні значення Пуассонових коефіцієнтів LiF виявлено нами при  $T = 220$  К і  $A = 1,74$  (у роботі [21] стверджується, що  $\mu_{ij} < 0$  виникають при  $T = 260$  К). З ростом температури множник пружної анізотропії  $A$  зростає і досягає максимальних значень  $A = 3,53$  при  $T = 1023$  К ( $T_{пл.} = 1143$  К). Площа вказівних поверхонь ауксетичності збільшується пропорційно росту величини  $A$ , і поблизу  $T_{пл.}$  кристал поступово наближається до абсолютного ауксетика.

Для аналізу умов виникнення і температурної залежності ауксетичності необхідно розглянути особливості деформацій, які виникають при поширенні ультразвукових (УЗ) хвиль та ангармонічності теплових коливань атомів в монокристалі LiF. На рисунку 4, б показано перетини поверхонь кутових залежностей швидкостей поширення УЗ хвиль площиною (001). У кожному напрямку поширення УЗ хвиль у кристалі існують незалежно одна квазіпоперечна  $v_{ql}$  і дві квазіпоперечні  $v_{qt_{1,2}}$  хвилі. Характер кутового розподілу швидкостей хвиль є типовим для кубічних кристалів другого типу, для яких  $A > 1$ . І тільки у високосиметрійних напрямках поширюються чисті моди зі швидкостями:

$$v_{l[100]}^{[100]} = (C_{11}/\rho)^{\frac{1}{2}}, v_{t_1[100]}^{[010]} = (C_{44}/\rho)^{\frac{1}{2}}, v_{t_2[100]}^{[001]} = (C_{44}/\rho)^{\frac{1}{2}}, \quad (18)$$

де нижні індекси вказують напрямки поширення хвиль, а верхні — напрямки поляризації,  $\rho$  — густина кристалу. З (18) випливає, що в напрямках типу  $\langle 100 \rangle$   $v_1 > v_{t_1} = v_{t_2}$ , оскільки  $C_{11} > C_{44}$ . Отже, при



**Рис. 4.** Температурна залежність ауксетичності (а) та перетинів поверхонь кутових залежностей швидкостей УЗ хвиль площиною (001) (б) для монокристалу LiF;  $A$  — множник анізотропії пружності.

аналізі швидкостей поширення УЗ хвиль необхідно враховувати їх поляризацію.

На рисунку 5, *a* наведено температурну залежність швидкостей поширення повздовжніх  $v_l$  і поперечних  $v_{t_{100}}$  хвиль у напрямку [100], які розраховано нами за наведеними в [16] експериментальними значеннями  $C_{ij}(T)$ . В інтервалі температур 0–220 К швидкість поширення  $v_t$  є постійною величиною, а залежність  $v_l(T)$  є нелінійною функцією. При  $T > 220$  К швидкість поширення повздовжніх хвиль різко спадає з ростом температури. Поблизу температури топлення LiF  $v_l < v_t$ . Нагадаємо, що в класичній теорії пружності завжди має місце нерівність  $v_l > (4/3)^{1/2} v_t$ .

При поширенні пружних хвиль у кристалах зміщення атомів із положення рівноваги описується співвідношенням:

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}) = U_0 \mathbf{e}_i \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)], \quad (19)$$

де  $U_0$  — амплітуда хвиль,  $\mathbf{e}_i$  — вектор поляризації,  $\mathbf{k}$  — хвильовий вектор, а швидкість поширення  $v = \omega/|\mathbf{k}|$ . Поширення повздовжніх хвиль  $v_l$  супроводжується об'ємним стиском і розтягом у кристалі, оскільки  $\text{div} \mathbf{U}(\mathbf{r}) \neq 0$ . Для поперечних хвиль  $\text{div} \mathbf{U}(\mathbf{r}) = 0$  і поширення хвиль зі швидкістю  $v_t$  не пов'язане зі зміною об'єму кристалу [10].

Вказані особливості деформації кристалу та спектр теплових коливань атомів визначають характер температурних залежностей  $v_l(T)$  і  $v_t(T)$  (рис. 5, *a*). У квазігармонічному наближенні температурна залежність модулів пружності  $C_{ij}(T)$  описується співвідношенням (16). Розрахунок теплових коефіцієнтів модулів пружності  $\beta_{ij}$  та детальний аналіз ангармонічності теплових коливань атомів в лужно-галогідних кристалах наведено відповідно в роботах [22] і [15]. Характерно, що для LiF співвідношення Коші ( $C_{44}/C_{12} = 1$ ) не

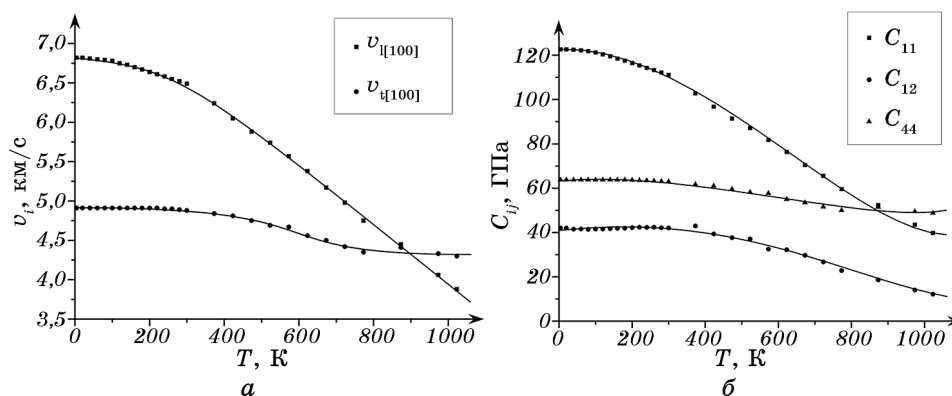


Рис. 5. Температурні залежності швидкостей поширення УЗ хвиль (*a*) та модулів пружності  $C_{ij}$  (*б*) для LiF.

виконується навіть при  $T = 0 \text{ К}$  ( $C_{44}/C_{12} = 1,53$ ), що свідчить про наявність у кристалі нецентральної сили взаємодії та йонно-ковалентного типу хемічного зв'язку.

На рисунку 5, б наведено температурну залежність  $C_{ij}(T)$  LiF. В області Дебайових температур ( $\theta = 684,3 \text{ К}$  [15]) залежності  $C_{ij}(T)$  є лінійними функціями, що добре узгоджується з теоретичними передбаченнями (16). Відхилення від лінійної залежності  $C_{ij}(T)$  в області температур  $T \ll \theta$  пов'язують з впливом нульових квантово-механічних коливань атомів. Тому лінійна екстраполяція експериментальних даних на  $T = 0 \text{ К}$  є некоректною. Як і слід було очікувати, спостерігається анізотропна температурна залежність компонент тензора  $C_{ij}(T)$ , і експериментальні значення  $\beta_{ij} = (dC_{ij}(T)/dT)_p$  будуть залежати від напрямків поширення УЗ хвиль та їх поляризації (рис. 4, б). У напрямках  $\langle 100 \rangle$  поширюються чисто акустичні моди коливань. Швидкість зміни модуля пружності  $C_{11}$  з ростом температури вища, ніж  $C_{44}$  (рис. 5, б). Тому при температурі  $T = 873 \text{ К}$   $C_{11} = C_{44}$ . Модуль зсуву кристалу  $C_S = (C_{11} - C_{12})/2$ , починаючи від  $T = 220 \text{ К}$ , швидко зменшується з ростом температури. Нагадаємо, що модуль зсуву  $C_S$  є мірою опору деформації, яка зумовлена сколювальним напруженням, прикладеним у площині  $(110)$  в напрямку  $[\bar{1}10]$ . Відношення модулів зсуву  $C_{44}/C_S = A$ , яке є множителем пружної анізотропії і визначає структурну стабільність кристалічної ґратниці. З ростом температури анізотропія LiF збільшується, і при деякій «критичній» температурі  $T_k = 220 \text{ К}$  виникає аномальна деформація, яка обумовлює появу від'ємних значень Пуассонових коефіцієнтів.

На рисунку 6 наведено температурну залежність Пуассонових коефіцієнтів  $\mu_{[010]}^{[100]}$  і  $\mu_{[\bar{1}10]}^{[110]}$  для LiF. Саме при температурі  $T = 220 \text{ К}$  Пуассонів коефіцієнт  $\mu_{[\bar{1}10]}^{[110]}$  набуває від'ємних значень, тобто спостерігається поява неаксіальної ауксетичності кристалу LiF. З рос-

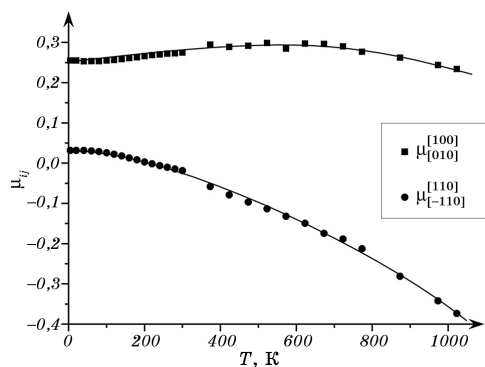
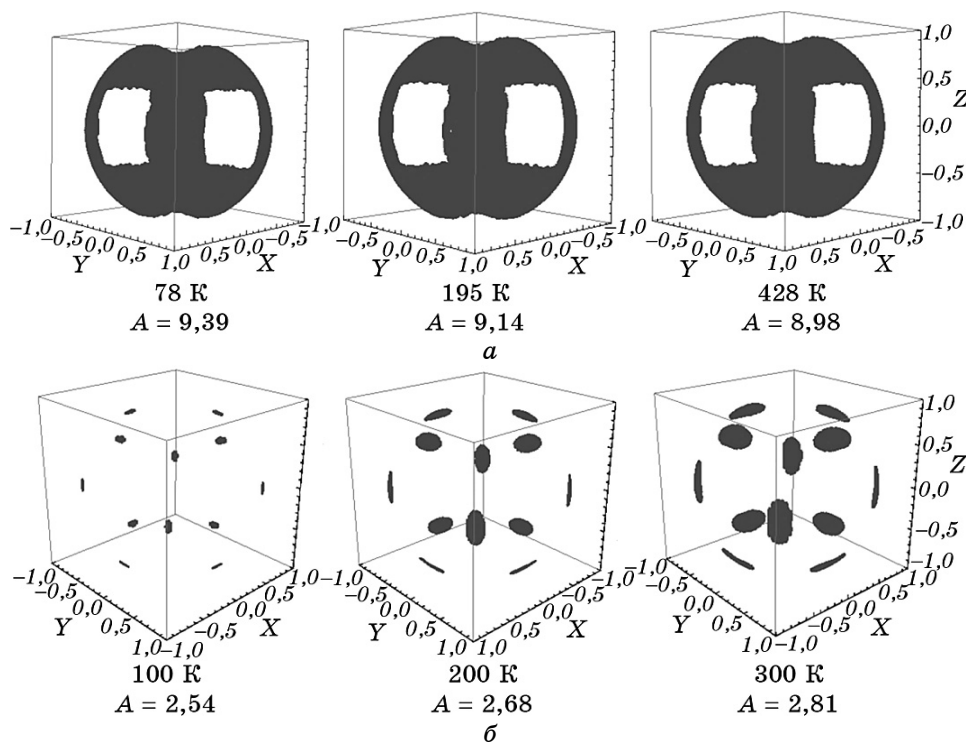


Рис. 6. Температурна залежність Пуассонового коефіцієнта  $\mu_{ij}$  для LiF.

том температури Пуассонів коефіцієнт зменшується до значень  $\mu_{[110]}^{[110]} = -0,4$ , а площа вказівних поверхонь ауксетичности зростає (рис. 4, а).

Відзначимо, що дані механізми і закономірності формування ауксетичних властивостей є характерними для кристалів з ґратницею NaCl, зокрема, для LiF.

На рисунку 7, а наведено температурну залежність ауксетичности монокристалів Li (ґратниця ОЦК). На відміну від LiF, множник пружної анізотропії набуває максимальних значень  $A = 9,39$  в точці фазового переходу з ОЦК-ґратниці в гексагональну при  $T = 78$  К [23], а мінімальних —  $A = 8,98$  при  $T = 428$  К, тобто поблизу  $T_{пл.} = 453,6$  К. Площа вказівних поверхонь ауксетичности зростає пропорційно росту анізотропії  $A$ . В роботі [14] показано, що врахування тільки центральних сил взаємодії найближчого оточення атомів у ґратниці ОЦК є достатнім для появи від'ємних значень Пуассонових коефіцієнтів. Розрахунки  $\mu'_{ij}$ , виконано нами за співвідношенням (6), дають наступну величину для  $\mu_{[110]}^{[110]} = -0,55$ . Отже,



**Рис. 7.** Температурні залежності ауксетичности монокристалів Li (а) і Pd (б);  $A$  — множник анізотропії пружности.

при розтягу кристалу в напрямку  $[110]$  відбувається збільшення міжатомних віддалей в напрямку  $[\bar{1}10]$ , що і обумовлює появу неаксіальної ауксетичності Li. У той же час аномально великих додатних значень набуває величина  $\mu_{[010]}^{[100]} = 0,47$ . В інтервалі 78–428 К Пуассонові коефіцієнти  $\mu_{ij}(T)$  є лінійними функціями і практично не залежать від температури.

Температурна залежність ауксетичності монокристалів Pd (ГЦК-ґратниця) наведено на рис. 7, б. Пуассонові коефіцієнти визначено з використанням експериментальних [16] і розрахованих [24] значень модулів пружності  $C_{ij}(T)$ . Характерно, що модулі пружності  $C_{12} = 176,1$  ГПа,  $C_{44} = 71,2$  ГПа і практично не залежать від температури в межах точності їх виміру (1–3%). Модуль пружності  $C_{11}(T)$  швидко зменшується з ростом температури. Це призводить до зменшення модуля зсуву  $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$  з 29,0 ГПа при  $T = 0$  К до 25,9 ГПа при  $T = 300$  К. Аналогічна залежність  $C_s(T)$  спостерігається для LiF з ґратницею типу NaCl (рис. 5, б), однак для Pd у заданому інтервалі температур  $\nu_1 > \nu_t$ . До температур  $T < 100$  К ауксетичні властивості кристалів Pd не виявлено. З підвищенням температури зростають віддалі між атомами, а сили міжатомної взаємодії послаблюються. При  $T = 100$  К модуль зсуву зменшується до значення  $C_s = 27,5$  ГПа і ймовірність відносного зміщення груп атомів при деформації ґратниці ГЦК зростає (див. рис. 1 в [24]). Це призводить до виникнення аномальних деформацій і від'ємних значень Пуассонових коефіцієнтів в кристалографічних напрямках  $\langle 110 \rangle$ . Зменшення модуля зсуву з ростом температури супроводжується збільшенням множника пружної анізотропії  $A$  і площі вказівних поверхонь ауксетичності Pd. Співвідношення Коші  $g = C_{44}/C_{11} < 1$  ( $g_{Pd} \cong 0,4$  у всьому інтервалі температур), що свідчить про наявність багаточастинкових нецентральної сил взаємодії атомів.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Критерієм неаксіальної ауксетичності є умова  $S_{11} + S_{12} - S_{44}/2 > 0$ , а аксіальної ауксетичності —  $S_{12} > 0$ .
2. Для досліджуваних нами кубічних кристалів ауксетичність спостерігається в структурно еквівалентних напрямках  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}10 \rangle$ ,  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  — неаксіальна ауксетичність.
3. Критерії ауксетичності та напрямки від'ємних значень  $\mu_{ij}$  не залежать від типу кристалічних ґратниць та характеру хемічного зв'язку.
4. Ауксетичні властивості кристалів виявляються при умові  $A \geq 2,0$ . При зростанні пружної анізотропії  $A$  площа вказівних поверхонь ауксетичності зростає.
5. При наближенні до точок фазових перетворень ( $T_{\phi}^{Li} = 78$  К,

$T_{\text{пл}}^{\text{LiF}} = 1143 \text{ K}$ ) площа вказівних поверхонь ауксетичности зростає, і кристали поступово наближаються до абсолютних ауксетиків.

6. Високий ступінь анізотропії характеристичних поверхонь модулів Юнга  $E_i$  не є необхідною умовою для появи ауксетичних властивостей кристалів.

7. Спостерігається кореляція між площею вказівних поверхонь ауксетичности і порядковим номером атомів  $Z$  в групах періодичної системи елементів (Li, Na, K, Rb; Cu, Ag, Au і т. ін.) та порядковим номером  $Z$  катіонів (ZnTe, CdTe, HgTe) або аніонів (CuCl, CuBr, CuI) і, відповідно, Дебайовою характеристичною температурою  $\theta$ .

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig, Berlin: Teubner: 1910) (in German).
2. N. Bettenbouche, G. A. Saunders, E. F. Lamson, and W. Hönle, *J. Phys. D*, **22**: 670 (1989).
3. Д. А. Конёк, К. В. Войцеховский, Ю. М. Пласкачевский, С. В. Шилько, *Механика композиционных материалов и конструкций*, **10**, № 1: 35 (2004).
4. Landolt-Börnstein, *Group III Condensed Matters*, **29a**: 11 (1992).
5. Р. В. Гольдштейн, В. А. Городцов, Д. С. Лисовенко, *Письма о материалах*, **1**: 127 (2011).
6. Д. С. Лисовенко, В. А. Городцов, *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского*, **4**, № 2: 488 (2011).
7. В. Н. Беломестных, Е. Г. Соболева, *Письма о материалах*, **1**: 84 (2011).
8. Р. В. Гольдштейн, В. А. Городцов, Д. С. Лисовенко, *Письма о материалах*, **2**: 21 (2012).
9. В. Н. Беломестных, Е. П. Теслева, *Известия Томского политехнического университета*, **322**, № 2: 143 (2013).
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости* (Москва: Наука: 1965).
11. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики* (Москва: Наука: 1979).
12. В. Г. Зубов, М. М. Фирсова, *Кристаллография*, **7**, № 9: 469 (1962).
13. J. Turley and J. Sines, *J. Phys. D*, **4**: 264 (1971).
14. R. H. Vaughan, J. M. Shacklette, A. A. Zakhidov, and S. Stafstrom, *Nature*, **392**: 362 (1998).
15. М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, З. Д. Ковалюк, *Пружні властивості та динаміка кристалічної ґратниці деяких напівпровідникових монокристалів* (Чернівці: Золоті литаври: 2012).
16. И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута, *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов* (Киев: Наукова думка: 1982).
17. У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел* (Москва: Мир: 1983), т. 1.
18. М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М. І. Мельник, М. М. Гунько, Я. С. Верещан, *Фізика і хімія твердого тіла*, **15**, № 4: 618 (2014).
19. И. Г. Кулеев, И. И. Кулеев, *Физика твёрдого тела*, **49**, № 3: 422 (2007).
20. Г. Лейбфрид, В. Людвиг, *Теория ангармонических эффектов в кристаллах*



- (Москва: Иностранная литература: 1963).
21. В. Н. Беломестных, Е. Г. Соболева, *Известия Томского политехнического университета. Механика и математика. Физика*, **320**, № 2: 137 (2012).
  22. С. П. Никаноров, В. К. Кардашев, *Упругость и дислокационная неупругость кристаллов* (Москва: Наука: 1985).
  23. В. А. Татаренко, *Физика твердого тела: Энциклопедический словарь* (Ред. В. Г. Барьяхтар и др.) (Киев: Наукова думка: 1996), т. 1, с. 478;  
V. A. Tatarenko, *Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics* (Eds. Ch. P. Poole, Jr. et al.) (Amsterdam: Elsevier–Academic Press: 2004), vol. 1, p. 723.
  24. F. Milstein and X. Huang, *Phys. Rev. B*, **19**, No. 4: 2030 (1979).

## REFERENCES

1. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig–Berlin: Teubner: 1910) (in German).
2. N. Bettenbouche, G. A. Saunders, E. F. Lamson, and W. Hönle, *J. Phys. D*, **22**: 670 (1989).
3. D. A. Konek, K. V. Voytsekhovskiy, Yu. M. Plaskachevskiy, and S. V. Shil'ko, *Mekhanika Kompozitsionnykh Materialov i Konstruktsiy*, **10**, No. 1: 35 (2004) (in Russian).
4. Landolt-Börnstein, *Group III Condensed Matters*, **29a**: 11 (1992).
5. R. V. Gol'dshteyn, V. A. Gorodtsov, and D. S. Lisovenko, *Pis'ma o Materialakh*, **1**: 127 (2011) (in Russian).
6. D. S. Lisovenko and V. A. Gorodtsov, *Vestnik Nizhegorodskogo Universiteta im. N. I. Lobachevskogo*, **4**, No. 2: 488 (2011) (in Russian).
7. V. N. Belomestnykh and E. G. Soboleva, *Pis'ma o Materialakh*, **1**: 84 (2011) (in Russian).
8. R. V. Gol'dshteyn, V. A. Gorodtsov, and D. S. Lisovenko, *Pis'ma o Materialakh*, **2**: 21 (2012) (in Russian).
9. V. N. Belomestnykh and E. P. Tesleva, *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta*, **322**, No. 2: 143 (2013) (in Russian).
10. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Teoriya Uprugosti* (Moscow: Nauka: 1965) (in Russian).
11. Yu. I. Sirotin and M. P. Shaskol'skaya, *Osnovy Kristallografiki* (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
12. V. G. Zubov and M. M. Firsova, *Kristallografiya*, **7**, No. 9: 469 (1962) (in Russian).
13. J. Turley and J. Sines, *J. Phys. D*, **4**: 264 (1971).
14. R. H. Baughman, J. M. Shacklette, A. A. Zakhidov, and S. Stafstrom, *Nature*, **392**: 362 (1998).
15. M. D. Raransky, V. N. Balazyuk, and Z. D. Kovalyuk, *Pruzhni Vlastyvosti ta Dynamika Krystalichnoyi Graty Deyakyykh Napivprovidnykovyykh Monokrystaliv* (Chernivtsi: Zoloti Lytavry: 2012) (in Ukrainian).
16. I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, and S. A. Bakuta, *Uprugie Postoyannye i Moduli Uprugosti Metallov i Nemetallov* (Kiev: Naukova Dumka: 1982) (in Russian).
17. W. A. Harrison, *Elektronnaya Struktura i Svoystva Tverdykh Tel* (Electronic Structure and the Properties of Solids) (Moscow: Mir: 1983), vol. 1 (Russian)

- translation).
18. M. D. Raransky, V. N. Balazyuk, M. I. Mel'nyk, M. M. Hunko, and Ya. S. Verebchan, *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila*, **15**, No. 4: 618 (2014) (in Ukrainian).
  19. I. G. Kuleev and I. I. Kuleev, *Fizika Tverdogo Tela*, **49**, No. 3: 422 (2007) (in Russian).
  20. G. Leibfried and W. Ludwig, *Teoriya Angarmonicheskikh Effektov v Kristallakh* (Theory of Anharmonic Effects in Crystals) (Moscow: Inostrannaya Literatura: 1963) (Russian translation).
  21. V. N. Belomestnykh and E. G. Soboleva, *Izvestiya Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta. Mekhanika i Matematika. Fizika*, **320**, No. 2: 137 (2012) (in Russian).
  22. S. P. Nikanorov and V. K. Kardashev, *Uprugost' i Dislokatsionnaya Neuprugost' Kristallov* (Moscow: Nauka: 1985) (in Russian).
  23. V. A. Tatarenko, *Fizika Tverdogo Tela: Entsiklopedicheskiy Slovar'* (Eds. V. G. Bar'yakhtar et al.) (Kiev: Naukova Dumka: 1996), vol. **1**, p. 478 (in Russian); V. A. Tatarenko, *Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics* (Eds. Ch. P. Poole, Jr. et al.) (Amsterdam: Elsevier–Academic Press: 2004), vol. **1**, p. 723.
  24. F. Milstein and X. Huang, *Phys. Rev. B*, **19**, No. 4: 2030 (1979).