

УДК 538.911+538.913+538.951+534.22

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

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

e-mail: ftt2010@bigmir.net

## АНОМАЛЬНІ ДЕФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕТРАГОНАЛЬНОЇ СИНГОНІЇ

З використанням теорії пружності та динаміки кристалічних ґраток анізотропних кристалів проведений аналіз деформаційних властивостей деяких монокристалів тетрагональної сингонії. Визначені основні механізми і закономірності формування вказівних поверхонь ауксетичності. Вперше вивчено температурну і концентраційну залежність ауксетичних властивостей Іп. Встановлено, що ангармонійність теплових і акустичних коливань атомів приводить до появи аномальних деформацій і формування ауксетичних властивостей кристалів.

**Ключові слова:** модуль Юнга, коефіцієнт Пуассона, анізотропія, ауксетичність, вказівна поверхня ауксетичності.

### Вступ

В класичній теорії пружності одним із найбільш інформативних параметрів є коефіцієнт Пуассона, який за визначенням рівний відношенню поперечного відносного стиску до поздовжнього відносного видовження при одноосному розтягу кристала  $\mu = -\frac{\Delta d}{d} / \frac{\Delta l}{l}$ . Для ізотропних матеріалів коефіцієнт Пуассона є скалярною величиною і знаходиться в інтервалі значень  $0 \leq \mu \leq 0,5$  [1], причому для більшості конструкційних матеріалів  $0 \leq \mu \leq 0,3$ .

Для анізотропних твердих тіл коефіцієнт Пуассона залежить від напрямку деформації і може приймати значення  $-1 \leq \mu \leq 0,5$ . Матеріали для яких  $\mu < 0$  при розтягу у певних кристалографічних напрямках розширюються у поперечних розмірах. Їх називають ауксетиками. Такі аномальні деформаційні властивості не узгоджуються із загально прийнятими поняттями класичної теорії пружності. На можливість існування матеріалів з від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона вперше звернув увагу Фойхт, який для кристалів  $\text{NaClO}_3$  і  $\text{FeS}_2$  отримав від'ємні значення модулів пружності  $C_{12} < 0$  [2, с. 744]. У той же час впродовж десятиліть вважалось, що “в

природі невідомі тіла, для яких було б  $\mu < 0$ ” [1]. Наприкінці ХХ століття експериментально виявлено новий клас матеріалів – ауксетиків, які не тільки досягають, але й значно перевищують граничні екстремальні значення  $\mu$ , передбаченні теоретично для ізотропних матеріалів  $(-1; 0,5)$ .

Ауксетичні матеріали застосовуються для виготовлення ударно-, енергопоглинаючих і сейсмічно стійких конструкцій, акустооптичних приладів і п'єзоелектричних пристроїв тощо [3]. На даний час продовжується інтенсивний пошук нових матеріалів з унікальними деформаційними характеристиками та вивчення механізмів і закономірностей формування ауксетичних властивостей [4].

Дане дослідження є продовженням циклу робіт по вивченню анізотропії пружних властивостей, ауксетичності, характеру хімічного зв'язку та динаміки кристалічних ґраток реальних монокристалів різних сингоній [5–7]. Побудовані характеристичні поверхні швидкостей поширення повздовжніх і поперечних УЗ хвиль  $v_i$  та модулів Юнга  $E_i$  монокристалів тетрагональної сингонії:  $\text{In}$ ,  $\text{InTl}$  (5, 10, 15 ат. % Tl),  $\text{InPb}$  (5 ат. % Pb),  $\text{InBi}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TlSe}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (КДР),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (АДР),

RbD<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, RbH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, LiY<sub>0.5</sub>Tb<sub>0.5</sub>F<sub>4</sub>, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, FeGe<sub>2</sub>, PbMoO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>TiO<sub>8</sub>. Вперше побудовані вказівні поверхні ауксетичності даних кристалів. Визначені основні механізми і закономірності формування ауксетичності. Виявлено вплив температури та концентрації легуючих елементів на аномальні деформаційні властивості монокристалу In.

### Теоретичні основи

Пружні властивості монокристалів тетрагональної сингонії при належному виборі системи координат описуються шістьма модулями пружності, матриця яких має вигляд:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \cdot \quad (1)$$

Із умов термодинамічної стабільності кристалічних ґраток слідують наступні співвідношення між компонентами тензора  $C_{ij}$ : всі діагональні компоненти та головні мінори матриці (1) повинні бути додатними [8]. Перша умова є загальною для всіх сингоній  $C_{ii} > 0$ . Друга умова приводить до наступних співвідношень між  $C_{ij}$  для тетрагональних кристалів:

$$\begin{aligned} K_{S1} &= C_{11}C_{13} - C_{13}^2 > 0; \\ K_{S2} &= (C_{11} - C_{12})[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2] > 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Для кристалів тетрагональної сингонії параметри пружної анізотропії, які характеризують механічну стабільність кристалічних ґраток, рівні [9]:

$$A_1 = \frac{C_{33}}{C_{11}}; A_2 = \frac{2C_{44}}{C_{33} - C_{13}}; A_3 = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (3)$$

Для опису деформацій тетрагональних кристалів запишемо

модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона  $\mu'_{ij}$  і через компоненти тензора податливостей  $S_{ij}$ :

$$E'_i = 1/[(\alpha_{11}^4 + \alpha_{12}^4)S_{11} + 2\alpha_{11}^2\alpha_{12}^2S_{12} + 2\alpha_{13}^2(\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2)S_{13} + \alpha_{13}^4S_{33} + (\alpha_{12}^2\alpha_{13}^2 + \alpha_{11}^2\alpha_{13}^2)S_{44} + \alpha_{11}^2\alpha_{12}^2S_{66}]; \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \mu'_{ij} &= -[(\alpha_{11}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{22}^2)S_{11} + (\alpha_{11}^2\alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{21}^2)S_{12} + (\alpha_{11}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{13}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{22}^2\alpha_{13}^2)S_{13} + \alpha_{13}^2\alpha_{23}^2S_{33} + (\alpha_{12}\alpha_{13}\alpha_{22}\alpha_{23} + \alpha_{11}\alpha_{13}\alpha_{21}\alpha_{23})S_{44} + (\alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{21}\alpha_{22})S_{66}]/[(\alpha_{21}^4 + \alpha_{22}^4)S_{11} + 2\alpha_{21}^2\alpha_{22}^2S_{12} + (2\alpha_{21}^2\alpha_{23}^2 + 2\alpha_{22}^2\alpha_{23}^2)S_{13} + \alpha_{23}^4S_{33} + (\alpha_{22}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{21}^2\alpha_{23}^2)S_{44} + \alpha_{21}^2\alpha_{22}^2S_{66}]; \end{aligned} \quad (5)$$

де

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= \cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\cos\theta\sin\psi; \\ \alpha_{12} &= \sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\cos\theta\sin\psi; \\ \alpha_{13} &= -\sin\theta\sin\psi; \\ \alpha_{21} &= -\cos\varphi\sin\psi - \sin\varphi\cos\theta\cos\psi; \\ \alpha_{22} &= -\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\theta\cos\psi; \\ \alpha_{23} &= -\sin\theta\cos\psi. \end{aligned}$$

Співвідношення (4), (5) дозволяють визначити числові значення  $E_i$  і  $\mu_{ij}$  у довільному напрямку в кристалах. Це дозволяє побудувати характеристичну поверхню модулів Юнга, однак характеристичну поверхню коефіцієнтів Пуассона в трьохвимірній системі координат побудувати неможливо.

### Результати і обговорення

#### а) Механізми формування ауксетичних поверхонь

Від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона спостерігаються переважно тільки у певних кристалографічних напрямках. Отже, більшість кристалів є частковими ауксетиками. Абсолютна

ауксетичність, тобто  $\mu < 0$  у всіх кристалографічних напрямках, зустрічається вкрай рідко і, як правило, поблизу точок фазових перетворень [3]. Розраховані від’ємні значення  $\mu$  для більшості кристалів усіх сингоній знаходяться в межах  $-0,01 \div -0,5$  [7, 10]. Тому експериментальне виявлення ауксетичних властивостей кристалів є достатньо складним завданням.

Розрахунки за співвідношенням (5) числових значень коефіцієнтів Пуассона показують, що серед множини монокристалів тетрагональної сингонії є більше 30 ауксетиків, причому  $\mu < 0$  спостерігається переважно у двох кристалографічних напрямках: типу  $\langle 100 \rangle$  – аксіальні та типу  $\langle 110 \rangle$  – неаксіальні ауксетики. Встановлено, що умовами виникнення аксіальної ауксетичності є

$$S_{12} > 0, \quad S_{13} > 0, \quad (6)$$

а не аксіальної

$$\begin{aligned} S_{11} + S_{33} + 2S_{13} - S_{44} > 0, \\ 2S_{11} + 2S_{12} - S_{66} > 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Звертає на себе увагу те, що для неаксіальних ауксетиків  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  від’ємні значення  $\mu$  поступово досягають граничних мінімальних значень ( $\mu = -1$ ), а додатні значення  $\mu$  майже в 4 рази перевищують максимально допустимі ( $\mu = 0,5$ ), які передбачені теоретично для ізотропних кристалів. Характерно, що для багатьох кристалів тетрагональної сингонії  $\mu > 0,5$ .

Для вивчення закономірностей формування кутових розподілів коефіцієнтів Пуассона доцільно перейти до традиційного розгляду кутових залежностей  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$ , де  $\varphi$ ,  $\theta$ ,  $\psi$  – кути Ейлера. Внаслідок наявності в тетрагональній сингонії осей 2-го і 4-го порядків  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  є періодичною функцією з періодами  $\varphi = \pi/2$ ,  $\theta = \pi$ ,  $\psi = \pi$ . На рис. 1, для прикладу, наведені кутові розподіли  $\mu(\theta, \psi)$  для неаксіальних ауксетиків  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  та  $\text{InTl}$  (15 ат. % Tl), які побудовані з використанням експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$ , приведених в [11]. Зауважимо що кутовий розподіл  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  можна побудувати тільки при фіксованих значеннях одного із кутів  $\varphi$ ,  $\theta$ ,  $\psi$  (на рис. 1  $\varphi = 0$ ), тобто побудувати чотиривимірну поверхню в тривимірній системі координат неможливо.

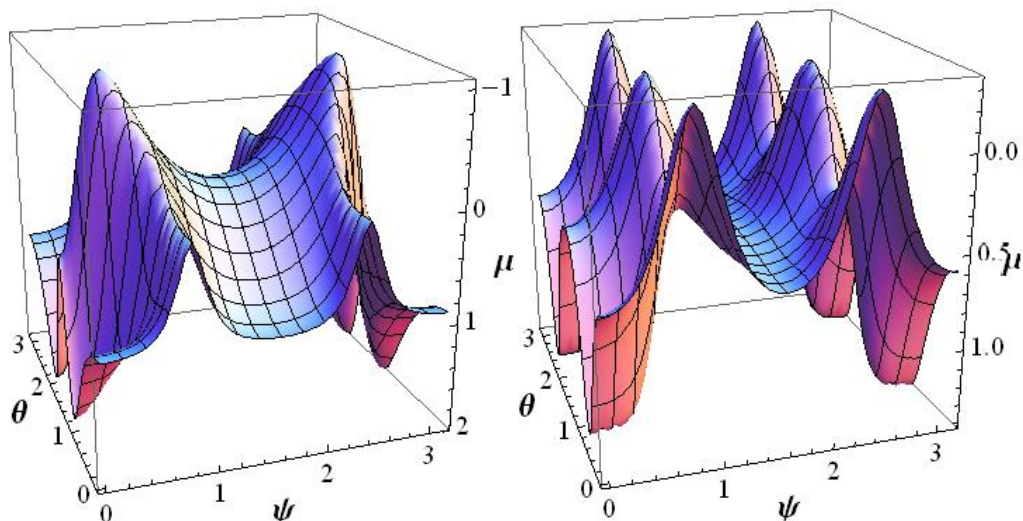


Рис. 1. Кутовий розподіл  $\mu(\theta, \psi)$  монокристалів  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  та  $\text{InTl}$  (15 ат. % Tl),  $\varphi = 0$

Спроба провести системний аналіз ауксетичних властивостей кристалів тетрагональної сингонії в роботах [4, 10] виявилась неефективною. По-перше,

систематизація за екстремальними значеннями коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$  і  $\mu_{max}$  в [4] є некоректною, оскільки монокристали даної сингонії розділяються

на аксіальні і неаксіальні ауксетики (див. співвідношення (6), (7)). По-друге, розділ на «зони кутових орієнтацій» з від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона і зони з додатними значеннями  $\mu$  деякою поверхнею ауксетичності в [10] є доцільним, однак поверхня ауксетичності є індивідуальною для кожного кристалу і тим більше для певного типу аксіальної чи неаксіальної ауксетичності кристалів. Тому висновок в [10], що «топологічна структура цієї поверхні виявляється різною для різних ауксетичних кристалів» не несе ніякої інформації. Звичайно, що при такому аналізі автори [10] прийшли до наступного висновку: «якого-небудь зв'язку між мінливістю модуля Юнга і від'ємністю коефіцієнта Пуассона 7-константних тетрагональних кристалів не виявлено».

Для аналізу закономірностей виникнення аномальних деформацій нами була створена програма, яка дозволяє за співвідношенням (5) розрахувати від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона у всіх можливих напрямках, вибрати від'ємні значення  $\mu$  і відповідні їм напрямки та побудувати вказівні поверхні

ауксетичності монокристалів. Із множини кристалів-ауксетиків тетрагональної сингонії вибрані кристали з однаковими просторовими групами симетрії, характеристиками хімічного зв'язку та типами ауксетичності, для яких, на нашу думку, є коректним проведення аналізу впливу різних факторів на формування ауксетичних властивостей кристалів.

На рис. 2а, б наведені вказівні поверхні ауксетичності та характеристичні поверхні модулів Юнга монокристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbD}_2\text{AsO}_4$  та  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$  розраховані за співвідношеннями (5) і (4) з використанням експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$ , взятих із робіт [11, 12]. Дані кристали характеризуються спонтанною електричною поляризацією (сегнетоелектрики) та спонтанною деформацією (сегнетоластики) і вкрай низькою швидкістю поширення УЗ хвиль (~330 м/с). Вони мають просторові групи симетрії  $I\bar{4}2d$  ( $D_{2h}^{12}$ ), клас симетрії  $\bar{4}2m$ . Встановлено, що для всіх кристалів від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона

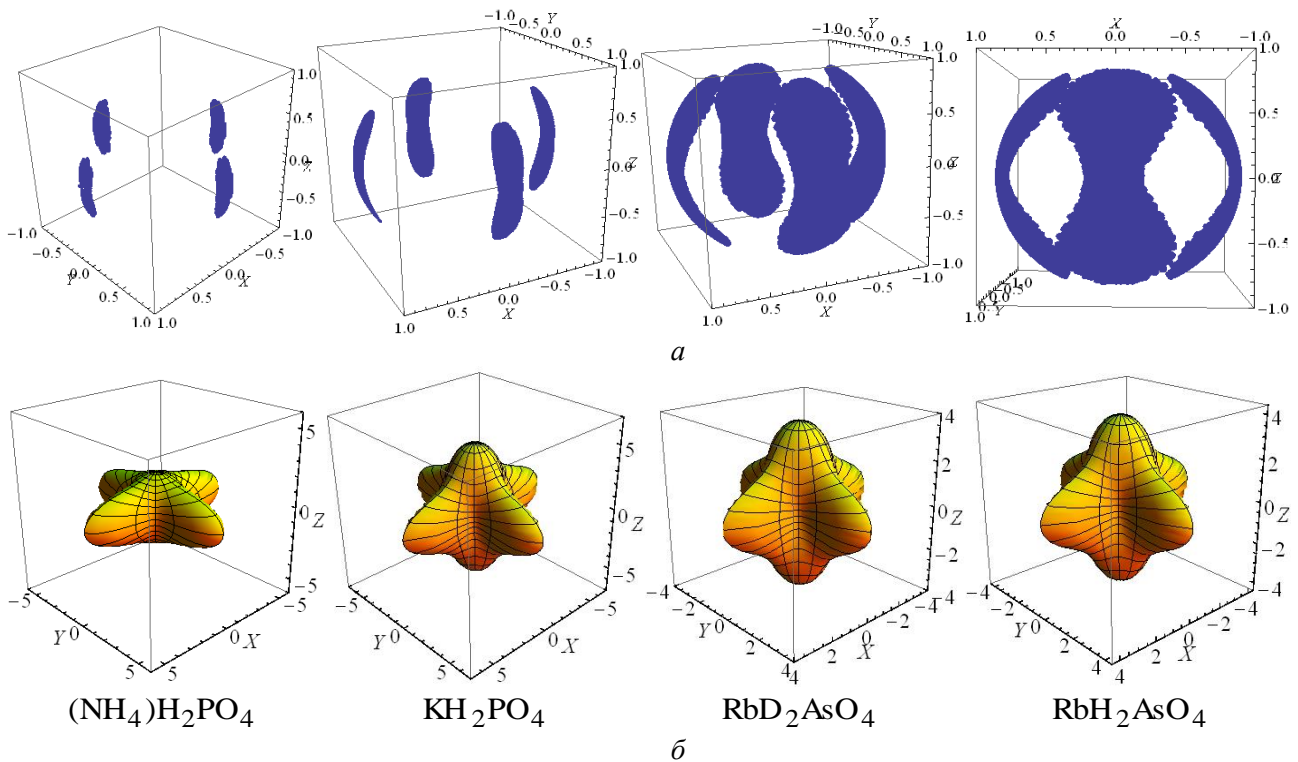


Рис. 2. Вказівні поверхні ауксетичності (а) та характеристичні поверхні модулів Юнга (б) монокристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbD}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$

зосереджені в кристалографічних напрямках  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[0\bar{1}0]$  – аксіальна ауксетичність (рис. 2а). Характеристичні поверхні модулів Юнга (рис. 2б) мають усі елементи симетрії, властиві для тетрагональної сингонії, а максимальні значення  $E_i$  зосереджені у кристалографічних напрямках типу  $\langle 100 \rangle$ . Отже, в площині  $(001)$  напрямки ауксетичності і напрямки максимальних значень модулів Юнга співпадають. Із зменшенням параметрів пружної анізотропії кристалів  $A_2$  і  $A_3$  (див. табл. 1а) площа вказівних поверхонь ауксетичності зростає, що супроводжується зменшенням від'ємних значень  $\mu_{min}$  від  $-0,2$  до  $-0,4$  та зменшенням додатних  $\mu_{max}$  від  $0,66$  до  $0,55$ .

Для подальшого аналізу зв'язку між характеристичними поверхнями модулів Юнга і від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона вибрані відповідні співвідношення між модулями Юнга, які є характерними для даного типу ауксетичності і анізотропії кристалів тетрагональної сингонії (числові значення наведені в табл. 1а). Виявлено, що площа вказівних поверхонь ауксетичності зростає пропорційно росту співвідношень  $E_{001}/E_{101}$ ,  $E_{001}/E_{111}$ ,  $E_{101}/E_{111}$  і зменшенню  $E_{110}/E_{111}$ . Таким чином між параметрами анізотропії характеристичних поверхонь модулів Юнга і ауксетичністю даних кристалів існує однозначно кореляція.

Таблиця 1

Анізотропія кристалів  $A$  та співвідношення між модулями Юнга

	$A_3$	$E_{[001]}/E_{[100]}$	$E_{[100]}/E_{[111]}$	$E_{[110]}/E_{[111]}$	$E_{[101]}/E_{[111]}$
In-Tl(11,5%Tl)	5,53	0,85	0,31	0,73	0,69
In-Tl(10%Tl)	6,97	0,95	0,24	0,62	0,61
In-Tl(15%Tl)	8,64	1,04	0,22	0,65	0,57

Наступна група кристалів – ізокатіонний ряд халькогенідів диртуті  $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg_2Br_2$ ,  $Hg_2I_2$ , які мають просторову групу симетрії  $I_4/mmm$  ( $D_{4h}^{17}$ ), клас симетрії  $4/mmm$ . Вибір даної групи кристалів обумовлений не тільки однотипністю кристалічних ґраток та фізико-хімічних властивостей, але й наявністю екстремальних як від'ємних  $\mu_{min}$  так і додатних  $\mu_{max}$  значень коефіцієнтів Пуассона, які перевищують гранично допустимі значення  $(-1; 0,5)$ , передбачені теоретично для ізотропних матеріалів  $\mu_{min}(Hg_2Br_2) = -1,02$ ;  $\mu_{max}(Hg_2I_2) = 1,99$ . На рис. 3а, б наведені вказівні поверхні ауксетичності та характеристичні поверхні модулів Юнга у двох проекціях. Від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені у восьми напрямках  $[011]$ ,  $[101]$ ,  $[0\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}01]$ ,  $[\bar{1}0\bar{1}]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[0\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[01\bar{1}]$  – неаксіальна ауксетичність, додатні

значення  $\mu_{max}$  (світлі поля на рис. 3а) – у напрямках типу  $\langle 100 \rangle$ . Спостерігається якісна кореляція між площами вказівних поверхонь ауксетичності і характеристичними поверхнями модулів Юнга. Ланцюгова структура та іонно-ковалентний тип хімічного зв'язку приводять до виникнення чітко вираженої анізотропії кристалів та характеристичних поверхонь модулів Юнга (рис. 3б). Із ростом порядкового номера  $Z$  халькогенідів Cl, Br, I та відповідно їх іонних і ковалентних радіусів, площа вказівних поверхонь ауксетичності зростає, при цьому відношення періодів кристалічних ґраток  $c/a$  та параметр анізотропії  $A_2$  спадають (див. табл. 2). Зауважимо, що як і для попередньої групи кристалів, відношення модулів Юнга у характерних напрямках збільшується пропорційно росту площі вказівних поверхонь ауксетичності.

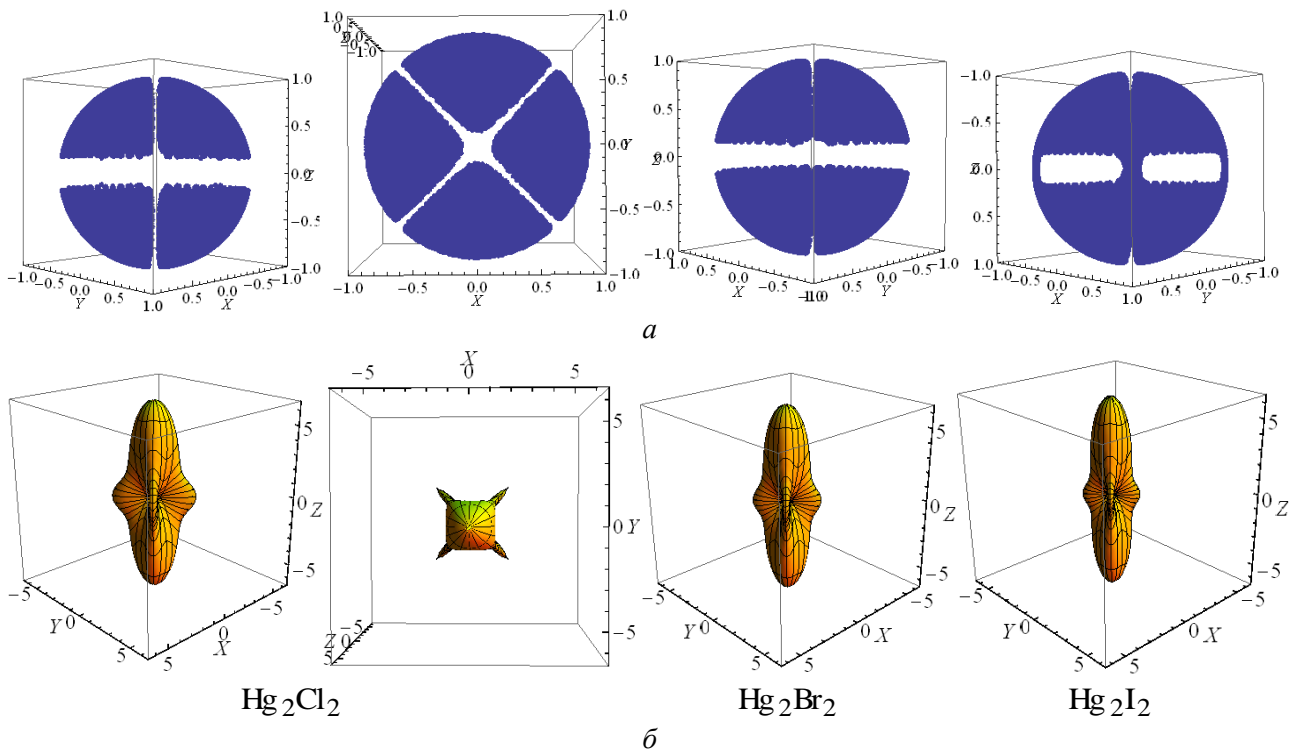


Рис. 3. Вказівні поверхні ауксетичності (а) та характеристичні поверхні модулів Юнга (б) монокристалів  $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg_2Br_2$ ,  $Hg_2I_2$

Таблиця 2

**Анізотропія кристалів  $A$  та співвідношення між модулями Юнга**

	$c/a$	$A_1$	$A_2$	$E_{[001]} / E_{[111]}$	$E_{[001]} / E_{[110]}$
$Hg_2Cl_2$	2,434	4,26	0,26	2,59	2,43
$Hg_2Br_2$	2,384	5,35	0,21	2,89	2,88
$Hg_2I_2$	2,357	7,51	0,14	3,46	3,40

*б) Вплив температури та концентрації легуючих елементів на аномальні деформаційні властивості In*

Серед металів тетрагональної сингонії необхідно особливо виділити In, який характеризується високою анізотропією механічних і термомеханічних властивостей. Індій має ОЦТ ґратку, просторова група симетрії  $D_{4h}^{17}$ , періоди кристалічної ґратки  $a = 0,4583$  нм,  $c = 0,4936$  нм, і його структуру можна розглядати, як спотворену ГЦК ґратку. Використовується індій як герметизуючий корозійностійкий матеріал, а його сплави InP, InAs, InSb, InTe та інші – в напівпровідниковій електроніці.

Вивчення аномальних ауксетичних деформаційних властивостей In проводиться вперше. Коефіцієнти

Пуассона  $\mu_{ij}$  розраховувались за співвідношенням (5) з використанням експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$  (1), отриманих в інтервалі температур  $2 \div 400$  К [11]. На рис. 4 наведена температурна залежність  $\mu_{ij}$  (Т). Виявлено, що навіть при  $T = 2$  К два із п'яти коефіцієнтів Пуассона приймають від'ємні значення  $\mu_{31} = -0,017$ ,  $\mu_{110}^{110} = -0,35$ . Із збільшенням температури зростає кількість коефіцієнтів Пуассона, для яких  $\mu < 0$ . Отже, кристали In є ауксетиками у всій області температур  $2 \div 400$  К. Аномальна деформація, а саме розширення матеріалу при розтягу, приводить до появи герметизуючих властивостей припоїв In.

Для більш детального вивчення аномальних деформаційних властивостей монокристалів In побудовані вказівні



поверхні ауксетичності та характеристичні поверхні модулів Юнга (рис. 5а, б). В інтервалі температур  $2 \div 280$  К від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені у чотирьох напрямках –  $[110]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}10]$  – неаксіальна

ауксетичність, причому площа вказівних поверхонь ауксетичності зменшується із ростом температури (рис. 5а), що добре узгоджується із температурною залежністю  $\mu_{31}$  та  $\mu_{110}^{\bar{1}10}$  (рис. 4).

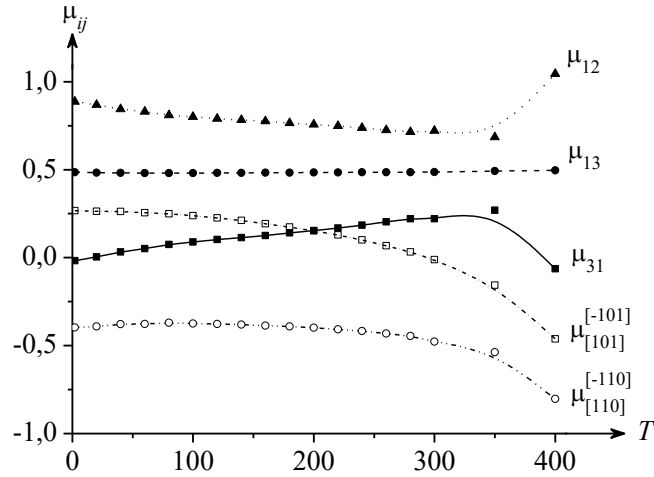


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{ij}(T)$  монокристалу In

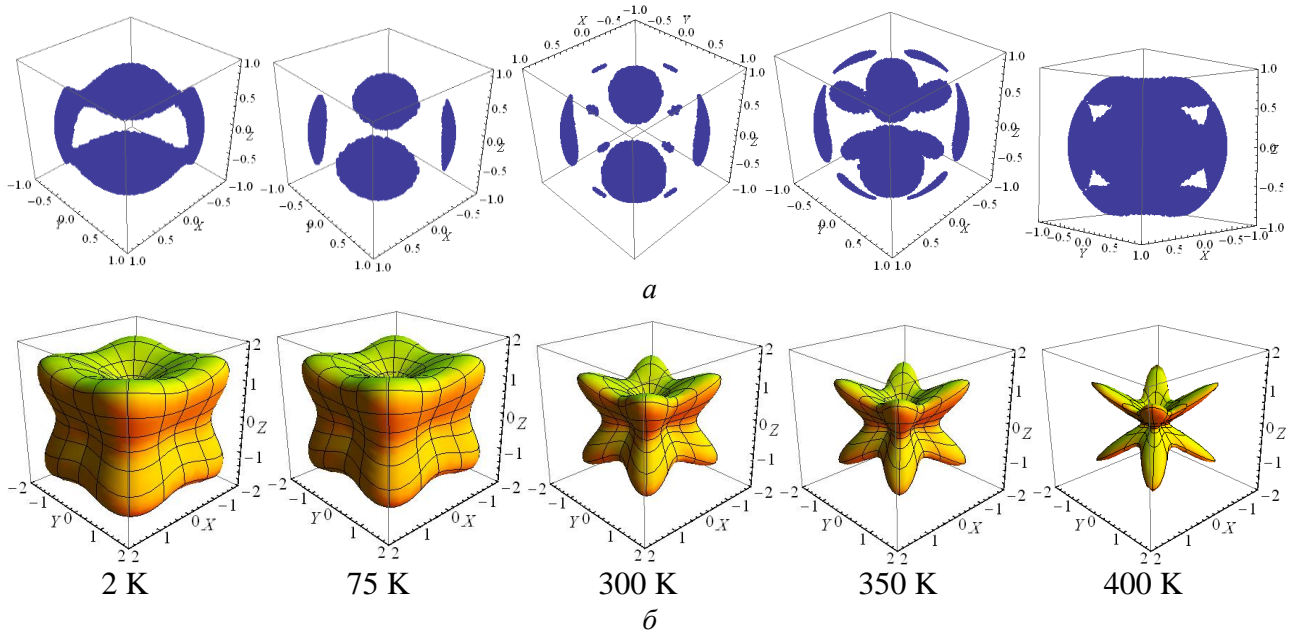


Рис. 5. Вказівні поверхні ауксетичності (а) та характеристичні поверхні модулів Юнга (б) монокристалу In

При  $T \geq 300$  К два коефіцієнта Пуассона приймають від'ємні значення –  $\mu_{110}^{\bar{1}10} < 0$ ,  $\mu_{101}^{\bar{1}01} < 0$ . Це приводить до появи ауксетичності ще у восьми напрямках, тобто у всіх кристалографічних напрямках типу  $\langle 110 \rangle$ . Отже, монокристал In є неаксіальним ауксетиком. Площа вказівних поверхонь ауксетичності поступово зростає із збільшенням температури. При  $T \geq 400$  К три

коефіцієнта Пуассона приймають від'ємні значення і монокристал In стає майже абсолютним ауксетиком.

Ауксетичність суттєвим чином залежить від анізотропії механічних і термомеханічних властивостей кристалів. На рис. 5б наведені характеристичні поверхні модулів Юнга при відповідних температурах, які відображають анізотропію механічних властивостей. Максимальні значення модулів Юнга  $E_{max}$

зосереджені у кристалографічних напрямках  $\langle 111 \rangle$ , а мінімальні  $E_{min}$  – у напрямках  $\langle 100 \rangle$ . В інтервалі температур  $2 \div 200$  К екстремальні значення  $E_i$  практично не змінюються. При  $T \geq 300$  К відбувається суттєве зменшення модулів Юнга у кристалографічних напрямках  $\langle 100 \rangle$ , і анізотропія характеристичних поверхонь, а відповідно і кристала, зростає, що супроводжується зростанням площ вказівних поверхонь ауксетичності (рис. 5а). Нагадаємо, що від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені у напрямках  $\langle 110 \rangle$ . Отже, для кількісної характеристики впливу анізотропії кристала на ауксетичність необхідно вибрати наступні співвідношення між модулями Юнга:  $E_{111}/E_{110}$  і  $E_{111}/E_{100}$ . Розрахунки показують, що в інтервалі температур  $300 \div 400$  К дані співвідношення стрімко зростають ( $E_{111}/E_{100}$  – від 1,27 до 2,41;  $E_{111}/E_{110}$  – від 2,53 до 4,08) пропорційно росту площі вказівних поверхонь ауксетичності  $I_n$ .

Механічні деформації кристалічної ґратки, які виникають при проходженні монохроматичної УЗ хвилі через кристал описуються рівнянням руху для пружних середовищ. Зміщення атомів із положення рівноваги еквівалентне системі незалежних осциляторів з власною частотою коливань  $\omega_i$ . Анізотропія пружності характеризується модулями  $C_{ij}$  і  $E_i$ . При зростанні температури збільшується амплітуда коливань атомів і стає суттєвим внесок ангармонійності теплових коливань у кристалічній ґратці. Спектр частотних коливань залежить від деформації ґратки, і модулі пружності описують взаємодію між акустичними і тепловими хвилями. В квазігармонійному наближенні температура залежність адиабатичних модулів пружності записується у вигляді [13]:

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0(1 - \beta_{ij}T), \quad (8)$$

де  $C_{ij}^0$  – модулі пружності в гармонійному наближенні. Температурний коефіцієнт

$$\beta_{ij} = -\frac{1}{C_{ij}} \frac{dC_{ij}}{dT} \quad \text{залежить від типу}$$

кристалічної ґратки і вибраної мікроскопічної моделі кристала. Зауважимо, що залежність  $C_{ij}(T)$  є чисто ангармонійним ефектом, який пов'язаний з процесами фонон-фононної взаємодії і деформацією кристалічної ґратки внаслідок теплового розширення.

Коефіцієнти термічного розширення кристалів тетрагональної сингонії описуються співвідношеннями [14]:

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \frac{C_V}{V} [(S_{11} + S_{12})\gamma + S_{13}\gamma_{33}], \quad (9)$$

$$\alpha_{33} = \frac{C_V}{V} [S_{33}\gamma_{33} + 2S_{13}\gamma_{11}],$$

де  $C_V$  – молярна теплоємність при сталому об'ємі,  $V$  – молярний об'єм,  $S_{ij}$  – модулі пружної податливості. Модові параметри Грюнайзена  $\gamma_{ij}$  рівні:

$$\gamma_{11} = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln a}, \quad \gamma_{33} = -\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln c}, \quad (10)$$

де  $\omega_{ij}$  – частоти коливань  $i, j$ -тих мод відповідно,  $a$  і  $c$  – періоди кристалічних ґраток. Нагадаємо, що параметр Грюнайзена є мірою зсуву частот фононного спектру кристала внаслідок зміни об'єму при довільній деформації і відображає у певному наближенні ангармонійність коливань атомів.

Теплове розширення  $I_n$  є вкрай анізотропним. В інтервалі температур  $1-7$  К існує ряд особливостей ( $\alpha_{33} < 0$ ,  $\alpha_{11} > \alpha_{33}$ ), які викликають певний інтерес і потребують спеціальних досліджень. У інтервалі температур  $8-60$  К  $\alpha_{33} > 0$  і  $\alpha_{33} > \alpha_{11}$ . Вище  $60$  К знову  $\alpha_{11} > \alpha_{33}$ , а при  $T \geq 240$  К коефіцієнт  $\alpha_{33}$  знову приймає від'ємне значення, а  $\alpha_{11} > \alpha_{33}$  аж до  $T = 400$  К (див. табл. 3 в [14]).

Аналіз співвідношення (8) показує, що при  $\theta_D/T \gg 1$ , температурний коефіцієнт модуля пружності рівний [15]:



$$\beta_{ij} = \frac{12\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot k, \quad (11)$$

де  $k$  – постійна Больцмана,  $\theta_D$  – температура Дебая ( $\theta_D^{\text{In}} = 121,8 \text{ K}$ ); а при  $\theta_D / T \ll 1$  –

$$\beta_{ij} = 3k. \quad (12)$$

Отже, при температурах близьких до абсолютного нуля  $C_{ij}$  зменшуються пропорційно  $T^4$ , а при високих температурах – пропорційно  $T$ .

Наявність експериментальних значень  $\alpha_{ij}(T)$  [14] і  $C_{ij}(T)$  [11] в широкому інтервалі температур дозволяє провести оцінку сумісного впливу термічних і акустичних деформацій на ангармонійність коливань атомів в кристалічній ґратці. На рис. 6 наведена температурна залежність  $\gamma_{11}(T)$  і  $\gamma_{33}(T)$ , розрахована за співвідношенням (9).

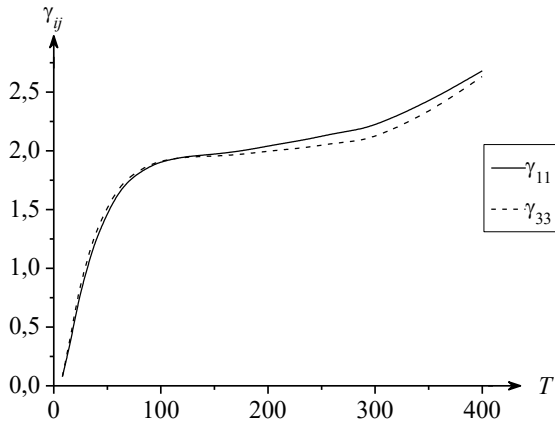


Рис. 6. Температурна залежність  $\gamma_{ij}(T)$  монокристалу In.

При низьких температурах 7–90 K  $\gamma_{ij}(T)$  стрімко зростають пропорційно змінам  $\beta_{ij}(T)$  і  $\alpha_{ij}(T)$ . У даному інтервалі температур переважаючими є акустичні коливання атомів ( $C_{ij}(T) \sim T^4$ ), а  $\gamma_{33} > \gamma_{11}$  і  $\alpha_{33} \geq \alpha_{11}$ . Площа вказівних поверхонь ауксетичності швидко зменшується (рис. 5a). В інтервалі 90–150 K  $\gamma_{33} \approx \gamma_{11}$ , а при  $T > 150 \text{ K}$   $\gamma_{11} > \gamma_{33}$ .

Спостерігається уповільнене зменшення площі вказівних поверхонь ауксетичності від  $T = 90 \text{ K}$  до  $T = 290 \text{ K}$ , при цьому від'ємні значення  $\mu_{[110]}^{[\bar{1}10]}$

зростають (рис. 4). Поблизу  $T = 290 \text{ K}$  відбувається зміна нахилу кривої  $\gamma_{ij} = f(T)$  (рис. 6). Саме в цій області температур появляється додатково ще 8 нових ауксетичних напрямків в кристалі In (рис. 5a). Площа вказівних поверхонь ауксетичності зростає і продовжує швидко збільшуватись пропорційно росту амплітуди коливань атомів у кристалічній ґратці. Тут основним внеском у деформацію кристалічної ґратки є анізотропія термічного розширення: коефіцієнт  $\alpha_{11}$  зростає вдвічі ( $\alpha_{11} = 53,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), а  $\alpha_{33}$  стає від'ємним і зменшується на порядок ( $\alpha_{33} = -16,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Від'ємних значень набуває також ще один коефіцієнт Пуассона  $\mu_{[101]}^{[\bar{1}01]} < 0$ , який швидко зменшується з ростом температури (рис. 4). Стійкість кристалічної ґратки зменшується, а параметри анізотропії  $A_i$  (3) швидко зростають. За даними роботи [11] саме при  $T = 300 \text{ K}$  відбувається фазовий перехід з утворенням  $\alpha\text{-In}$  і  $\beta\text{-In}$  – двох модифікацій тетрагональної сингонії. Аналогічні ефекти спостерігаються поблизу температур плавлення і точок фазового переходу в монокристалах Li, LiF, Be при дослідженні температурної залежності ауксетичності [6].

Отже, ангармонійність теплових і акустичних коливань атомів приводять до появи аномальних деформацій і формування ауксетичних властивостей кристалів. У зв'язку з цим спостерігається висока чутливість ауксетичності до найменших змін фоновго спектра –

$$\gamma_i = - \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \quad (\text{рис. 6}).$$

Для дослідження впливу концентрації легуючих елементів на ауксетичні властивості In вибрані тверді розчини InTl, для яких додатні коефіцієнти Пуассона в два рази перевищують гранично допустимі значення  $\mu_{max} = 1,05 \div 1,26$ , а від'ємні знаходяться в межах допустимих значень –  $\mu_{min} = -(0,14 \div 0,35)$ . На рис. 7a наведені вказівні поверхні ауксетичності (у порядку зростання їх площ) монокристалів InTl (11,5 ат. % Tl), InTl (10 ат. % Tl) і InTl (15 ат. % Tl), розраховані за співвідношенням

(5) з використанням числових значень модулів пружності, представлених в [11]. Непослідовність зростання концентрації Тl пропорційно площі вказівних поверхонь ауксетичності викликана, напевно, похибками у визначенні модулів пружності  $C_{ij}$  та недосконалістю кристалічної ґратки твердих розчинів InTl. Від’ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосередженні у всіх можливих 12 кристалографічних напрямках  $\langle 110 \rangle$ , тобто легування Тl не змінює тип ауксетичності In.

Ауксетичність безпосередньо пов’язана із анізотропією кристалічних ґраток твердих розчинів InTl і, відповідно, характеристичними поверхнями модулів Юнга (рис. 7б). В таблиці 3 наведені числові значення найбільш характерних співвідношень між модулями Юнга, які відображають анізотропію кристалів. Спостерігається повна кореляція між збільшенням площ вказівних поверхонь і зміною співвідношень між модулями Юнга та параметра анізотропії  $A_3$ .

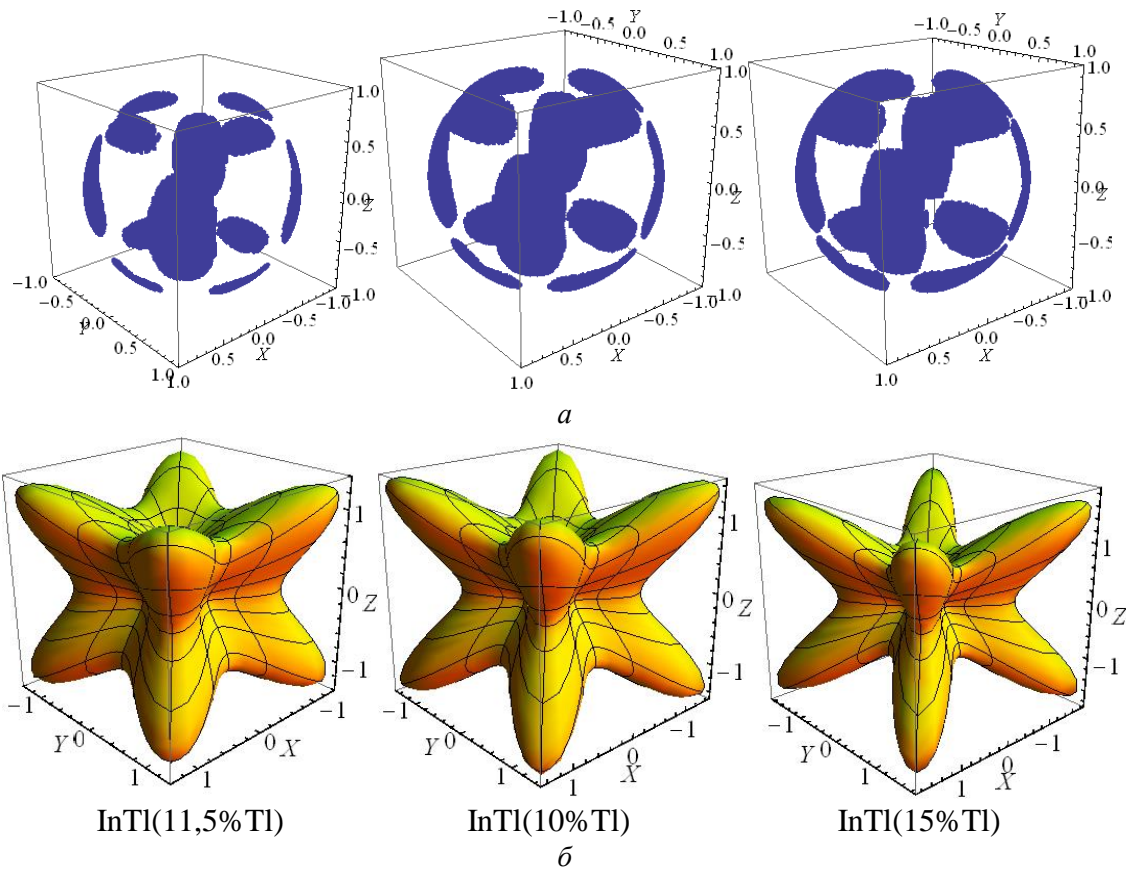


Рис. 7. Вказівні поверхні ауксетичності (а) і характеристичні поверхні модулів Юнга (б) твердих розчинів InTl

Таблиця 3

**Анізотропія кристалів  $A$  та співвідношення між модулями Юнга**

	$A_3$	$E_{[111]}/E_{[100]}$	$E_{[111]}/E_{[110]}$	$E_{[111]}/E_{[101]}$	$E_{[001]}/E_{[100]}$
In-Tl(11,5% Tl)	5,53	3,23	1,37	1,45	0,85
In-Tl(10% Tl)	6,97	4,17	1,61	1,64	0,95
In-Tl(15% Tl)	8,64	4,55	1,54	1,75	1,04

**Висновки**

1. Визначені механізми і закономірності формування вказівних поверхонь ауксетичності монокристалів тетрагональної сингонії.

2. Встановлені умови виникнення аксіальної і неаксіальної ауксетичності.  
3. Виявлена кореляція між площею вказівних поверхонь ауксетичності і

- співвідношеннями між модулями Юнга та параметрами анізотропії  $A_i$ .
4. Вперше проведено вивчення ауксетичних властивостей монокристалів In та його твердих розчинів InTl.
  5. Вивчено температурну залежність аномальних деформацій In. Встановлено, що ангармонійність теплових і акустичних коливань атомів приводить до появи аномальних деформацій і формування ауксетичних властивостей кристалів.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ландау Л.Д. Теория упругости /Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1965. – 203 с.
2. Voigh W. Lehrbuch der Kristallphysic / Voigh W. – Leipzig, Berlin: Teubner, 1910. – 987 p.
3. Конёк Д.А. Материалы с отрицательными коэффициентами Пуассона (Обзор) / Д.А. Конёк, К.В. Войцеховски, Ю.М. Плескачевский, С.В. Шилько // Механика композитных материалов и конструкций. – 2004. – т. 10, № 1. – С. 35–69.
4. Гольдштейн Р.В. Акустическая механика кристаллических материалов /Р.В. Гольдштейн, В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко // Механика твёрдого тела. – 2010. – № 4. – С. 43–62.
5. Раранський М.Д. Закономірності формування поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії / М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.І. Мельник, М.М. Гунько, Я.С. Верещан // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – т.15, №4. – С. 721–727.
6. Критерії ауксетичності кристалів кубічної сингонії: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки» / М-во освіти і науки України, Чернівецький національний ун-т ім. Ю. Федьковича. – Чернівці: Місто, 2014. – 209 с.
7. Раранський М.Д. Ауксетичні властивості кристалів гексагональної сингонії / М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.М. Гунько // Металлофізика и новейшие технологии. – 2015. – т.37, №3.- С.397-407.
8. Борн М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Х. Кунь. – М.: ИЛ, 1958. – 488 с.
9. Kei Lau. Elastic anisotropy for orthorhombic, tetragonal and hexagonal crystals / Kei Lau, A.K. MrCurdy //Physical review B. – 1998. – V.58, № 4. – P. 8980–8984.
10. Гольдштейн Р.В. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона 7-константных тетрагональных кристаллов и нано / микротрубок из них / Р.В. Гольдштейн, В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко // Физическая мезомеханика. – 2015. – т.17, №5 – С. 5–14.
11. Landolt–Bornstein – Group III: Condensed Matter. – Berlin: Springer, V29A, 1992. – 743 p.
12. Акустические кристаллы [под. ред. М.П. Шаскольской]. – М: Наука, 1982. – 623 с.
13. Лейбфрид Г. Теория ангармонических эффектов в кристаллах / Г. Лейбфрид, В. Людвиг [пер. с англ. под ред. В.Л. Бонч-Бруевича]. – М.: ИЛ, 1963. – 231 с.
14. Новикова С.И. Тепловое расширение твёрдых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука, 1974. – 294 с.

M.D. Raransky, V.N. Balazuyk, M.M. Gunko

Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, Kotsyubinsky Str., 2, Chernivtsi, 58012

## ABNORMAL DEFORMATION PROPERTIES OF SOME SINGLE CRYSTALS OF TETRAGONAL SYNGONY

The analysis of the deformation properties of some single crystals of tetragonal syngony was conducted using the theory of elasticity and dynamics of crystal lattices of anisotropic crystals. Basic mechanisms and patterns of formation of auxeticity pointing surfaces were determined. The temperature and concentration dependence of  $\ln$  auxeticity properties were studied for the first time. It was found that anharmonicity of the thermal and acoustic vibrations of atoms leads to the appearance of abnormal deformation and formation of auxeticity properties of crystals.

**Keywords:** Young's modulus, Poisson's ratio, anisotropy, auxeticity, auxeticity pointing surfaces.

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

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012

## АНОМАЛЬНЫЕ ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СИНГОНИИ

С использованием теории упругости и динамики кристаллической решетки анизотропных кристаллов проведен анализ деформационных свойств некоторых монокристаллов тетрагональной сингонии. Определены основные механизмы и закономерности формирования указательных поверхностей ауксетичности. Впервые изучено температурную и концентрационную зависимость ауксетичных свойств  $\ln$ . Установлено, что ангармоничность тепловых и акустических колебаний атомов приводит к появлению аномальных деформаций и формированию ауксетичных свойств кристаллов.

**Ключевые слова:** модуль Юнга, коэффициент Пуассона, анизотропия, ауксетичность, указательная поверхность ауксетичности.