

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

## Ауксетичні властивості кристалів гексагональної сингонії

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, вул. Коцюбинського, 2,  
50012 Чернівці, Україна, e-mail: [fit2010@bigmir.net](mailto:fit2010@bigmir.net)

Вперше побудовані вказівні поверхні ауксетичності монокристалів гексагональної сингонії Be, Zn, MoS<sub>2</sub>, MnAs, TiB<sub>2</sub> та BeCu (2,4 ат.% Cu), використовуючи експериментальні значення модулів пружності  $C_{ij}$ , які наведені в таблицях Ландольт-Бернштейна. Встановлені умови виникнення аксіальної і неаксіальної ауксетичності. Виявлений вплив легування і температури на ефекти аномальної деформації Be. Встановлено механізми формування ауксетичних властивостей в гексагональних кристалах.

Стаття постуила до редакції 27.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

### Вступ

Особливості пружної деформації описуються коефіцієнтом Пуассона, який за визначенням рівний відношенню поперечного відносного стиску до повздовжнього відносного видовження при одноосному розтягу кристала  $m = -\frac{\Delta d / d}{\Delta l / l}$ . В

класичній теорії пружності коефіцієнти Пуассона конструкційних матеріалів можуть знаходитись в інтервалі значень  $0 \leq \mu \leq 0,5$  [1]. Для абсолютно хрупких матеріалів  $\mu = 0$ , а для абсолютно пружних –  $\mu = 0,5$ . Традиційні експериментальні методи вимірювання абсолютних значень відносних поперечних і повздовжніх видовжень анізотропних кристалів у певних кристалографічних напрямках є надзвичайно громіздкими і не забезпечують отримання достовірних значень коефіцієнтів Пуассона. Тому до величин  $\mu$ , наведених у багаточисленних довідниках, наприклад в [2], необхідно відноситись «обережно і, по крайній мірі, критично» [3].

З появою сучасних імпульсних ультразвукових методів дослідження виникла можливість безпосереднього визначення компонент тензора Пуассона  $\mu_{ij}$  анізотропних кристалів за величинами швидкостей поширення повздовжніх і поперечних УЗ хвиль. Це дозволило виявити новий клас матеріалів з аномальними деформаційними властивостями – від'ємним значенням коефіцієнтів Пуассона  $\mu < 0$ , які названі ауксетиками [4]. Дані матеріали при одноосному розтягу/стиску будуть збільшуватись/ зменшуватись у поперечних розмірах. Такі аномальні деформаційні властивості пов'язані зі зміною внутрішньої структури кристалів, що

приводить до зростання анізотропії пружних властивостей, появи нестійкості кристалічних ґраток, наближення фазових переходів зі зміною типу хімічного зв'язку, наявності обертових ступенів вільності елементів структур тощо.

Більшість експериментальних досліджень ефектів аномального деформування проведена для кристалів кубічної сингонії [5-7], при чому коефіцієнти Пуассона  $m(f, q, \gamma)$  визначались при фіксованих значеннях одного або двох кутів Ейлера  $\varphi$ ,  $\theta$ ,  $\psi$ , тобто тільки у певних кристалографічних напрямках. Тому виявити закономірності формування ауксетичних властивостей кристалів було достатньо складно. У даній роботі, використовуючи експериментальні значення модулів пружності  $C_{ij}$  та пружних податливостей  $S_{ij}$ ,

наведених у відомих таблицях Ландольт-Бернштейна [8], із застосуванням теорії пружності та сучасних комп'ютерних технологій обробки експериментальних результатів побудовані характеристичні поверхні швидкостей поширення поперечних і повздовжніх УЗ хвиль  $u_i$ , модулів

Юнга  $E_i$  монокристалів гексагональної сингонії Be, Zn, MnAs, MoS<sub>2</sub>, BeCu, TiB<sub>2</sub>. Вперше побудовані вказівні поверхні ауксетичності вказаних монокристалів та залежності коефіцієнта Пуассона  $\mu'_{ij}$  від кутів Ейлера  $\varphi$ ,  $\theta$ ,  $\psi$ , встановлена температурна залежність ауксетичних властивостей Be. Виявлені основні умови та закономірності формування аксіальної і неаксіальної ауксетичності досліджуваних кристалів.

## I. Теоретичні основи

Для кристалів гексагональної сингонії тензор модулів пружності  $C_{ij}$  має вигляд:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{pmatrix} \quad (1)$$

Критерієм механічної стабільності кристалічної

$$\begin{aligned} K_{S_1} &= C_{11} - C_{12} > 0; & K_{S_2} &= C_{44} > 0; \\ K_{S_3} &= C_{11}C_{13} - C_{13}^2 > 0; & K_{S_4} &= [C_{33}(C_{11} - C_{12}) - 2C_{13}^2] > 0. \end{aligned} \quad (2)$$

У базисній площині (001), перпендикулярній до вісі шостого порядку, пружні властивості ізотропні і описуються тільки двома пружними податливостями  $S_{11}$  і  $S_{12}$ , які визначають модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона; модуль Юнга у напрямку [001] визначається величиною  $S_{33}$ , а відповідний коефіцієнт Пуассона –  $S_{13}$  і  $S_{33}$ ; податливість  $S_{44}$  характеризує напруги, які виникають при зсуві у базисній площині [10].

Для анізотропних кристалів коефіцієнт Пуассона у загальному випадку записується у вигляді

$$m_{ijj} = \frac{S_{ijj}}{S_{jjj}} \quad (3)$$

де,  $i, j = 1, 2, 3$ . Для визначення залежності коефіцієнта Пуассона від напрямків необхідно

записати загальний вираз ортогонального перетворення компонент тензора четвертого рангу  $S_{ijkl}$  при переході від системи координат  $XYZ$  до системи  $X'Y'Z'$ , яка повернута відносно первинної на деякий кут [11]

$$S_{ijkl} = a_{im} a_{jn} a_{ko} a_{lp} S'_{mnop} \quad (4)$$

де  $a_{im}$ ,  $a_{jn}$ ,  $a_{ko}$ ,  $a_{lp}$  – напрямні косинуси. При підстановці (4) в (3) отримаємо вираз для визначення залежності коефіцієнта Пуассона від напрямків, який з врахуванням елементів симетрії гексагональної сингонії в позначеннях Фойгта рівний

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

де  $S_{66} = 2(S_{11} - S_{12})$ . Співвідношення (5) дозволяє визначити числові значення коефіцієнта Пуассона у довільному напрямку в кристалі. Однак побудувати чотирьохвимірну характеристичну поверхню коефіцієнтів Пуассона в трьохвимірній системі координат неможливо.

## II. Результати і обговорення

### а) формування вказівних поверхонь ауксетичності

Із умов додатності енергії деформації ізотропних

тіл слідує, що коефіцієнт Пуассона може приймати значення у межах  $-1 \leq m \leq 1/2$  [1]. Однак для більшості реальних кристалів від'ємні значення  $m$  неможливі, а екстремальні значення  $(-1; 1/2)$  взагалі є недосяжними. У той же час в останні десятиліття виявлено новий клас матеріалів з аномальними деформаційними властивостями, для яких  $m < 0$ . Серед множини кристалів гексагональної сингонії ауксетиків виявлено надзвичайно мало [12]. Характерно, що у переважній більшості проведених досліджень від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона визначені тільки в окремих кристалографічних напрямках.

Аналіз співвідношення (5) показує, що в кристалах гексагональної сингонії існує достатньо велика кількість напрямків  $\langle hkl \rangle$  з від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона  $m < 0$ . Монокристали, для яких від'ємні значення  $m$  спостерігаються у напрямку головних осей типу  $\langle 100 \rangle$ , називаються аксіальними ауксетиками.

Умовою виникнення аксіальної ауксетичності є

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

Для неаксіальних ауксетиків  $m < 0$  спостерігаються в інших кристалографічних напрямках. Із (5) слідує, що умовою виникнення неаксіальної ауксетичності є

$$S_{11} + S_{33} + 2S_{13} - S_{44} > 0 \quad (7)$$

Сферична проекція масиву від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона формує деякі поверхні, які названі нами вказівними поверхнями ауксетичності кристалів. За співвідношенням (5), використовуючи експериментальні значення модулів пружності  $C_{ij}$ , наведених у роботі [8], побудовані вказівні поверхні ауксетичності монокристалів Be, TiB<sub>2</sub>, MnAs, які наведені на рис. 1,а. Характерно, що від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені навколо восьми кристалографічних напрямків  $\langle 101 \rangle$  – неаксіальна ауксетичність.

Формування вказівних поверхонь ауксетичності

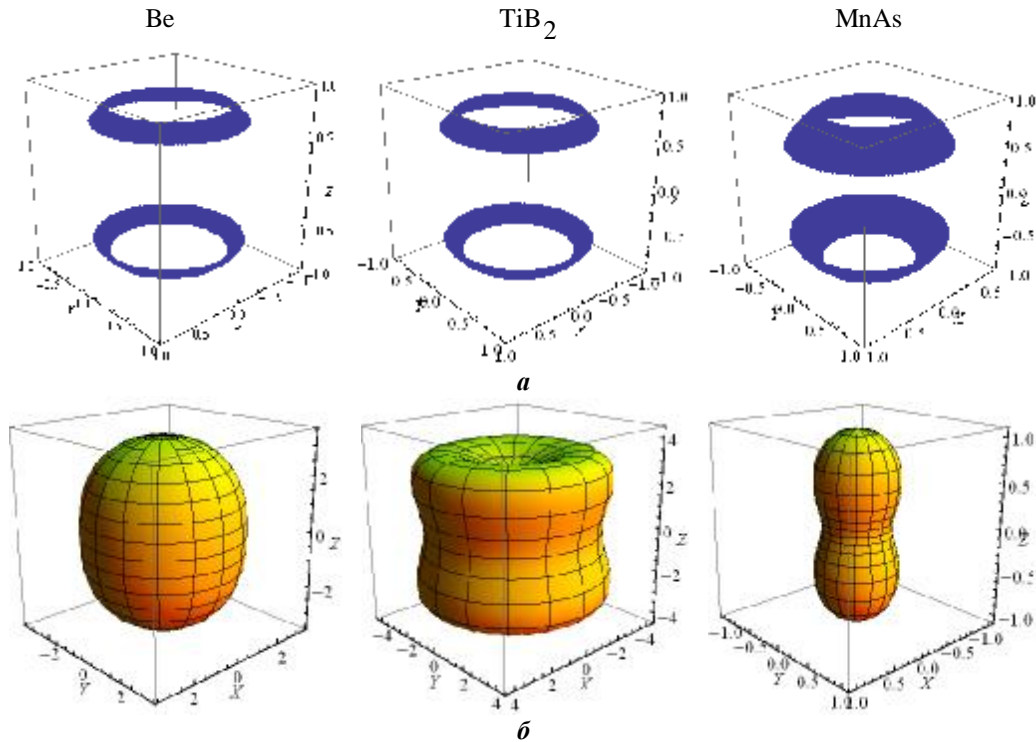


Рис. 1. Вказівні поверхні ауксетичності (а) та характеристичні поверхні модуля Юнга (б)

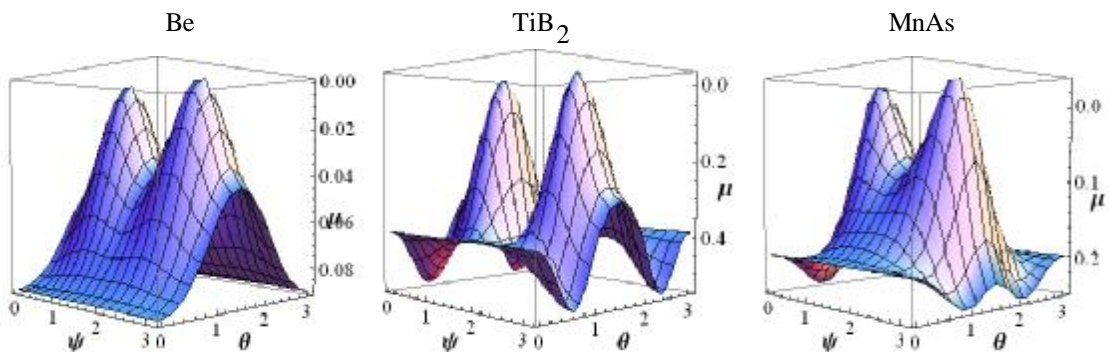


Рис. 2. Кутовий розподіл  $\nu$  ( $\theta, \psi$ ) монокристалів Be, TiB<sub>2</sub>, MnAs

можна вяснити, розглянувши кутову залежність коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$ , яка наведена на рис. 2. Величини  $\alpha_{ij}$  в (5) записуються у вигляді:

$$\begin{aligned} a_{11} &= \cos j \cos y - \sin j \cos q \sin y; \\ a_{12} &= \sin j \cos y + \cos j \cos q \sin y; \\ a_{13} &= -\sin q \sin y; \\ a_{21} &= -\cos j \sin y - \sin j \cos q \cos y; \\ a_{22} &= -\sin j \sin y + \cos j \cos q \cos y; \\ a_{23} &= -\sin q \cos y; \end{aligned} \quad (8)$$

де величини  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{13}$  визначають напрямок повздовжнього розтягу/стиску, а  $a_{21}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{23}$  – напрямок поперечного розширення/стиску. Кут  $\varphi$  змінюється в межах від 0 до  $2\pi$  і визначає повертання кристала навколо вісі шостого порядку  $OZ$ . Оскільки пружні властивості гексагональних кристалів ізотропні в площині (001), то  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  не залежить від значень кута  $\varphi$ . Рис. 2 дозволяє визначити як мінімальні, так і максимальні значення коефіцієнтів Пуассона. Кутовий розподіл від’ємних значень  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  у просторі приводить до утворення двох сферичних сегментних поясів (рис. 1,а). Площа сегментного пояса  $S = 2\pi rh$  ( $r$  – радіус сфери,  $h$  – висота сегментного пояса). Отже, ауксетичність кристалів у даному випадку визначається площею

двох сферичних сегментних поясів –  $2S$ . Зауважимо, що зобразити одноразово абсолютні значення  $\mu_{ij}$  і напрямки ауксетичності на одному рисунку неможливо.

На рис. 3 наведені вказівні поверхні ауксетичності монокристалів гексагональної сингонії  $Zn$  і  $MoS_2$ . У даному випадку від’ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені у кристалографічних напрямках  $[100]$  і  $[010]$  (за винятком  $[001]$ ) – аксіальна ауксетичність. Формування вказівних поверхонь ауксетичності – аналогічне. Відзначимо, що умови виникнення аксіальної і неаксіальної ауксетичності (6), (7) не залежать від типів кристалічної ґратки гексагональних кристалів і характеру хімічних зв’язків.

Як відомо, ауксетичність кристалів пов’язують з анізотропією його пружних властивостей. Для аналізу анізотропії нами побудовані характеристичні поверхні швидкостей поширення УЗ хвиль  $v_i$  та модулів Юнга  $E_i$ . Перетин характеристичних поверхонь кристалографічними площинами дає можливість визначити числові значення  $v_i$  і  $E_i$  у певних напрямках. Для ілюстрації анізотропії пружних властивостей на рис. 1б і рис. 3б наведені характеристичні поверхні модулів Юнга досліджуваних кристалів. В таблиці 1 наведені основні параметри, які характеризують анізотропію

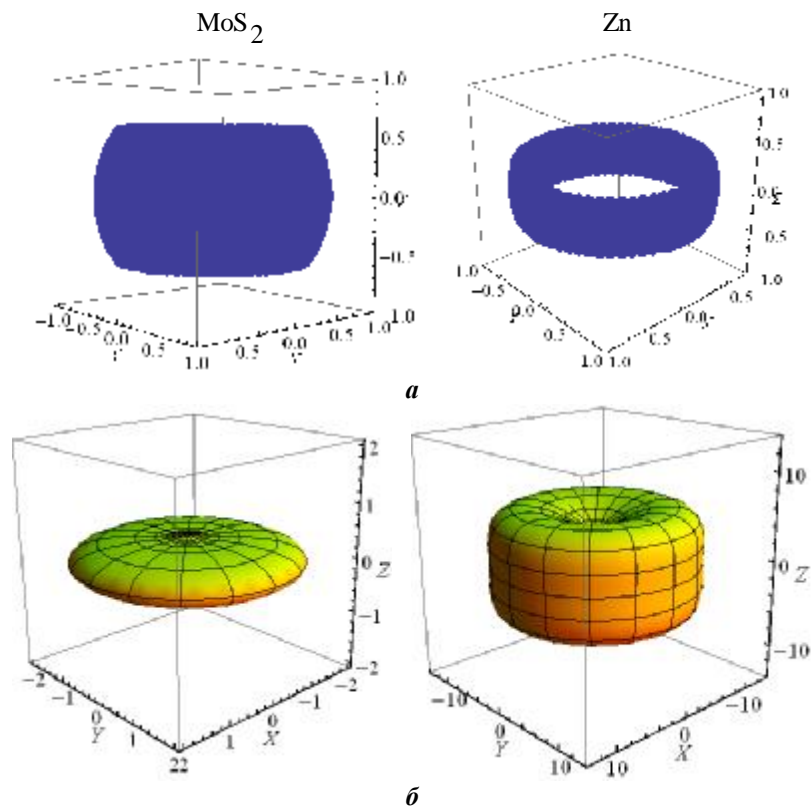


Рис. 3. Вказівні поверхні ауксетичності (а) та характеристичні поверхні модуля Юнга  $E_i$  (б) монокристалів  $MoS_2$  і  $Zn$

Таблиця 1

Параметри анізотропії ауксетичних монокристалів  $T = 293 \text{ K}$

Монокристал	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$u_l^c / u_l^a$	$u_t^c / u_t^a$	$E_c / E_a$
MoS <sub>2</sub>	0,214	0,127	0,173	0,397	0,463	0,357	0,216
Zn	0,379	0,604	0,691	0,849	0,616	0,777	0,295
Be	1,151	1,224	1,168	1,004	1,073	1,106	1,158
TiB <sub>2</sub>	0,638	1,786	1,351	1,055	0,799	1,336	0,653
MgAs	2,732	2,156	2,300	1,080	1,653	1,468	2,794
BeCu(2,4%Cu)	1,000	4,333	1,802	1,346	1,000	2,082	2,218

пружних властивостей монокристалів гексагональної сингонії:

$$A_1 = \frac{C_{33}}{C_{11}}; \quad A_2 = \frac{C_{44}}{C_{66}}; \quad A_3 = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{13}};$$

$$A_4 = \frac{2(S_{11} + S_{13})}{S_{44}}; \quad (9)$$

а також відношення модулів Юнга  $E_c / E_a$  та швидкостей поширення поздовжніх  $u_l^c / u_l^a$  і поперечних  $u_t^c / u_t^a$  хвиль (індекси  $c$  і  $a$  визначають напрямки [001] і [100] відповідно).

Аналіз числових значень, наведених в таблиці 1 показує, що у наведеному ряді кристалів MoS<sub>2</sub>, Zn, Be, TiB<sub>2</sub>, MnAs параметри анізотропії  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  та  $u_t^c / u_t^a$  поступово зростають. Для інших параметрів ( $A_1$ ,  $E_c / E_a$ ,  $u_l^c / u_l^a$ ) вказана закономірність буде збережена при перестановці місцями кристалів Be і TiB<sub>2</sub>. Дана похибка виникла, напевно, внаслідок неточного виміру абсолютних значень модулів пружності  $C_{ij}$  та недосконалості кристалічних ґраток монокристалів.

Зауважимо, що досліджувані кристали відносяться до різного типу ауксетиків: аксіальні – MoS<sub>2</sub> і Zn та неаксіальні – Be, TiB<sub>2</sub>, MnAs. Тому вивчення впливу анізотропії пружних властивостей на ауксетичність доцільно проводити окремо для різних типів ауксетиків. Для монокристалів MoS<sub>2</sub> і Zn спостерігається зменшення площі вказівних поверхонь ауксетичності при рості параметрів пружної анізотропії (рис. 3,а), для Be, TiB<sub>2</sub>, MnAs – збільшення (рис. 1а). Відзначимо, що ауксетичність монокристалів MnAs нами виявлена вперше. Обмежена кількість ауксетиків серед кристалів гексагональної сингонії не дозволяє провести більш детальний аналіз.

**б) вплив легування на ауксетичні властивості Be**

Be – відомий конструкційний матеріал, який при кімнатній температурі характеризується підвищеною хрупкістю. Про це свідчить незначна відмінність від

одиниці усіх його параметрів анізотропії, наведених в таблиці 1. Легування берилію Al, Mg, Cu приводить, як правило, до стабілізації ГЩУ – ґратки і покращення його структурних характеристик.

В твердих розчинах Cu в  $a$  – Be (BeCu, до 2,4 ат. % Cu) нами виявлені аномальні деформаційні ефекти, які приводять до суттєвих змін ауксетичних властивостей. У результаті легування швидкість поширення поздовжніх УЗ хвиль у напрямках [100] і [001] стають рівними між собою  $u_l^c = u_l^a$  і відповідно  $C_{11} = C_{33}$ , а параметр анізотропії  $A_1 = 1,0$  (див. табл. 1). Швидкість поширення поперечних хвиль у напрямку [001] більша, ніж у напрямку [100] і  $u_t^c / u_t^a = 2,082$ . Це приводить до зміни характеристичної поверхні модулів Юнга і  $E_c / E_a = 2,218$ , що майже в два рази більше, ніж для чистого Be.

Особливу увагу слід звернути на зміну параметрів анізотропії  $A_2$ ,  $A_3$  і  $A_4$ , які характеризують деформації зсуву. Так, наприклад, параметр  $A_2$  для легованого BeCu зріс в 3,7 разів. Аналогічний ефект був виявлений в сплавах магнійтермічного берилію (МТК Be, 99,95 ат. % Be), в яких в інтервалі температур 200 ÷ 600 К мають місце ряд незвичайних структурних перетворень, що приводять до перебудови дефектної підсистеми і розм'якшення ефективного модуля зсуву [14]. Збільшення параметрів анізотропії в твердому розчині BeCu приводить до зменшення структурної стабільності і зростання площі вказівних поверхонь ауксетичності.

На рис. 4 наведена вказівна поверхня ауксетичності BeCu. Напрямки від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона залишаються без змін, однак площа вказівних поверхонь  $S$  суттєво зростає (~ в 4 рази). Зауважимо, що введення незначної кількості домішок в Be приводить до зміни періодів кристалічної ґратки  $a$  і  $c$  і до помітної зміни коефіцієнтів теплового розширення  $\alpha_{ij}(T)$  [16].

**в) температурна залежність ауксетичних властивостей монокристала Be**

В квазігармонійному наближенні температурна

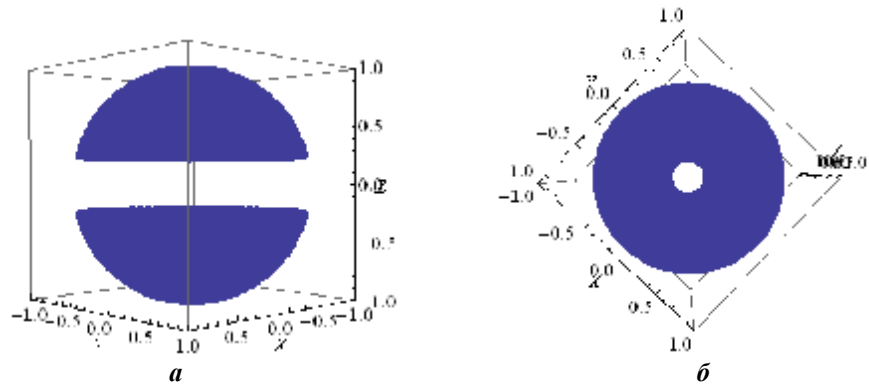


Рис. 4. Вказівна поверхня ауксетичності монокристала BeCu (а), вид зверху (б)

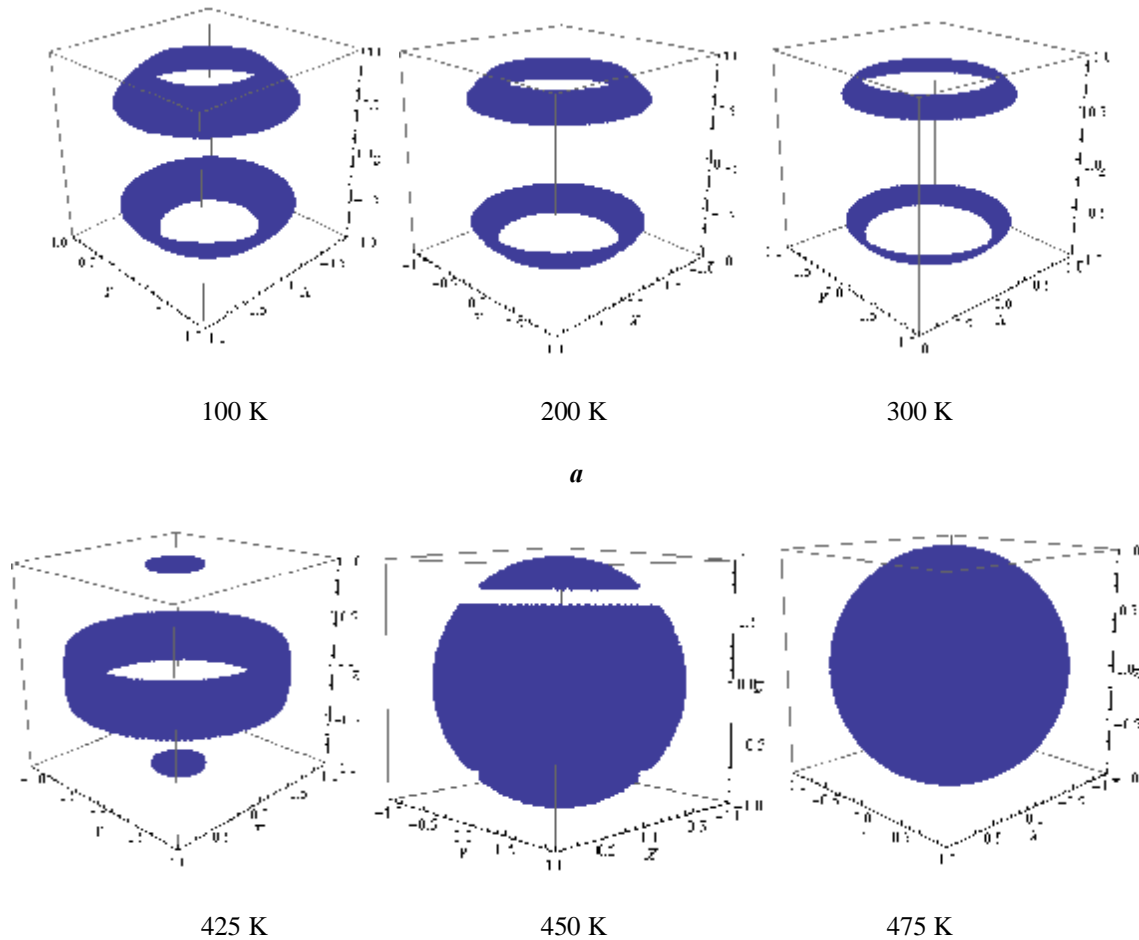


Рис. 5. Температурна залежність площі вказівних поверхонь ауксетичності Be: а – неаксіальна ауксетичність, б – аксіальна

залежність адиабатичних модулів пружності записується у вигляді [15]:

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0(1 - b_{ij}T) \quad (9)$$

де  $C_{ij}^0$  – модулі пружності в гармонійному наближенні при  $T = 0$  К, а температурний

коефіцієнт  $b_{ij} = -\frac{1}{C_{ij}} \left( \frac{dC_{ij}}{dT} \right)_P$  залежить від типу

кристалічної ґратки і вибраної моделі кристала.

Залежність модулів пружності від температури

$\left( \frac{dC_{ij}}{dT} \right)_P$  є чисто ангармонійним ефектом, який

пов'язаний з процесами фонон-фононної взаємодії і деформацією кристалічної ґратки внаслідок теплового розширення. Анізотропія теплового розширення гексагональних кристалів може привести до появи аномальних деформацій кристалічної ґратки і, відповідно, від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона – ауксетичності кристалів.

На рис. 5 наведена температурна залежність вказівних поверхонь ауксетичності монокристала

Ве (просторова група симетрії  $D_{6h}^4 - C6/mmc$ ). Із ростом температури в інтервалі  $T = 100 \div 300$  К площа сферичних поясів зменшується. При  $T = 425$  К відбувається поступовий перехід від неаксіальної до аксіальної ауксетичності. Тепер від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона  $m < 0$  зосереджуються у кристалографічних напрямках типу  $\langle 100 \rangle$  і  $[001]$ . Із подальшим ростом температури площа вказівної поверхні зростає і при  $T = 475$  К кристали Ве стають майже абсолютними ауксетиками, тобто у всіх напрямках  $\mu < 0$ .

Виявлені нами вперше ефекти аномальної деформації, а саме переходи неаксіальний  $\rightarrow$  аксіальний  $\rightarrow$  абсолютний ауксетик при зміні температури, потребують більш детального аналізу структурних особливостей та динаміки кристалічної ґратки Ве.

Відношення періодів кристалічної ґратки Ве  $c/a = 1,567$ . Отже, ґратка Ве стиснута у порівнянні з ідеальним щільним пакуванням атомів в ГЦУ кристалах, для яких  $c/a = 1,633$  (наприклад, для Mg  $c/a = 1,623$ ). Це приводить до виникнення аномалії теплового розширення:  $a_{33} < a_{11}$  ( $\alpha_{33}$  – коефіцієнт термічного розширення у напрямку вісі шостого порядку,  $a_{11}$  – перпендикулярно до неї) і при  $T = 300$  К анізотропія теплового розширення  $\left(\frac{a_{33}}{a_{11}}\right) = 0,74$  [16, 17]. Відповідно, характеристична поверхня модулів Юнга є еліпсоїдом обертання і  $E_{[001]} / E_{[100]} = 1,158$ , а  $C_{33} / C_{11} = 1,151$  (див. табл. 1).

Симетричність тензора термічного розширення  $\alpha_{ij}$  дозволяє звести його до головних осей і для кристалів гексагональної сингонії отримаємо [9]:

$$a_{11} = a_{22} = \frac{C_V}{V} \left[ \frac{(C_{33}g_{11} - C_{13}g_{33})}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \right] \quad (10)$$

$$a_{33} = \frac{C_V}{V} \left[ \frac{(C_{11} + C_{12})g_{33} - 2C_{13}g_{11}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \right]$$

де  $C_V$  – молярна теплоємність при сталому об'ємі,  $V$  – молярний об'єм,  $g_{11}$ ,  $\gamma_{33}$  – середньозважені параметри Грюнайзена в базисній площині (001) і перпендикулярно до неї відповідно.

Із умови стійкості ґратки гексагональних кристалів (2) слідує, що знаменник в (10)  $[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2] > 0$ . Отже, коефіцієнти

теплового розширення у базисній площині  $a_{11}$  і  $a_{22}$  можуть приймати від'ємні значення, якщо  $g_{11} = g_{22} < 0$ , або  $(C_{33}g_{11} - C_{13}g_{33}) < 0$ . Коефіцієнти  $a_{33}$  будуть від'ємними при умовах  $\gamma_{33} < 0$ , або  $[(C_{11} + C_{12})g_{33} - 2C_{13}g_{11}] < 0$ . В інтервалі температур  $80 \div 1250$  К експериментальні величини  $\alpha_{ij}$  додатні [16].

Параметри Грюнайзена  $\gamma_{ij}$  можна записати у вигляді:

$$g_{11} = g_{22} = \frac{V}{C_V} [(C_{11} + C_{12})a_{11} + C_{13}a_{33}]; \quad (11)$$

$$g_{33} = \frac{V}{C_V} [2C_{13}a_{11} + C_{33}a_{33}]; \quad g_{12} = g_{13} = g_{23} = 0.$$

Модові параметри Грюнайзена рівні

$$g_{11} = -\frac{\partial \ln w_1}{\partial \ln a} \quad g_{33} = -\frac{\partial \ln w_3}{\partial \ln c} \quad (12)$$

де  $w_{i,j}$  – частоти коливань,  $i, j$  – тих мод відповідно,  $a, c$  – періоди кристалічних ґраток.

При кімнатних температурах  $g_{11} = 1,24$ ,  $g_{33} = 1,028$  і анізотропія параметрів Грюнайзена  $g_{33} / g_{11} = 0,83$ . Отже, частоти коливань атомів  $w_1 > w_3$ . Для розрахунків температурної залежності  $g_{ij}(T)$  берилію за співвідношенням (11) використані експериментальні значення  $a_{ij}(T)$ , які наведені в роботі [16] та експериментальні значення  $C_{ij}(T)$  в інтервалі температур  $0 \div 293$  К [18] і в інтервалі  $298 \div 573$  К [19]. Температурна залежність компонент  $C_{ij}(T)$  наведена на рис. 6,а. Температурні коефіцієнти модулів пружності  $\frac{d \ln C_{ij}}{d \ln T}$  для Ве приведені в [13].

Лінійна залежність  $C_{ij}(T)$  свідчить про незначний вплив ангармонізму теплових коливань атомів у даному інтервалі температур. На рис. 6,б наведена температурна залежність  $\gamma_{ii}(T)$ , розрахована за співвідношеннями (11). Величини  $\gamma_{11}$  і  $\gamma_{33}$  додатні і нелінійно зростають зі збільшенням температури. Характерно, що в області  $T \approx 300$  К різко змінюється нахил кривих  $g_{ii}(T)$ . Це обумовлено особливостями температурної залежності коефіцієнтів термічного розширення  $\alpha_{ij}(T)$  берилію, а саме при  $T > 300$  К

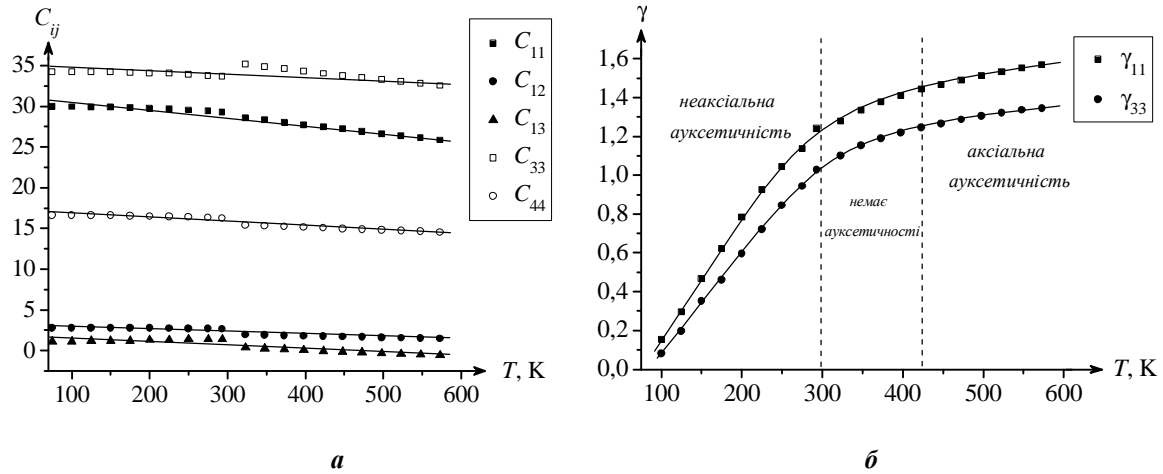


Рис. 6. Температурна залежність  $C_{ij}(T)$  – (а) і  $\gamma_{ij}(T)$  – (б)

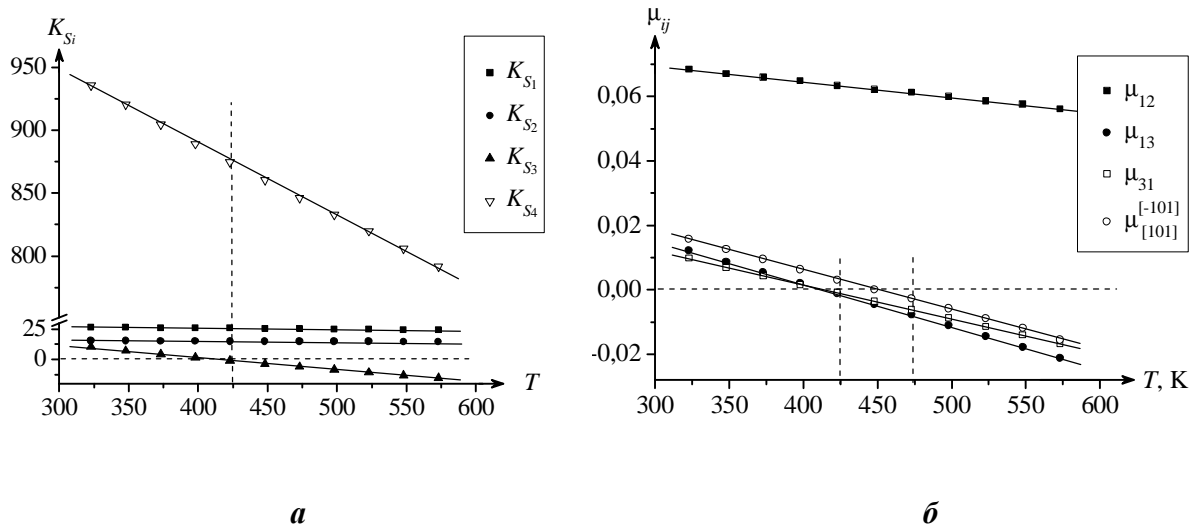


Рис. 7. Температурні залежності коефіцієнтів стабільності кристалічної ґратки (а) та коефіцієнтів Пуассона (б)

спостерігається нелінійна залежність  $\alpha_{11}(T)$  і  $\alpha_{33}(T)$  [16]. Сумісний внесок акустичних  $C_{ij}(T)$  і теплових  $\alpha_{ij}(T)$  коливань атомів у кристалічній ґратці приводить до нелінійної залежності  $\gamma_{ij}(T)$ . Як слідує із рис. 6б, переважаючими є теплові коливання атомів. Нагадаємо, що параметр Грюнайзена є мірою зсуву частот фононного спектру кристала внаслідок зміни об'єму  $V$  і часто використовується як міра ангармонійності.

Анізотропія ангармонійності коливань атомів в гексагональній ґратці  $Ve$  приводить до зниження стійкості кристалічної ґратки та створення передумов аномальної деформації: виникнення ауксетичних властивостей або зміни типу ауксетичності.

Проаналізуємо цю тезу більш детально. В інтервалі температур  $0 \div 300$  К коефіцієнти стабільності в (2) додатні,  $K_{S1}$ ,  $K_{S2}$ ,  $K_{S3}$  практично не залежать від зміни температури, а  $K_{S4}$  помітно зменшується (на 4,11 %), що свідчить про деяке зменшення стійкості кристалічної ґратки. У

даній області температур  $Ve$  залишається неаксіальним ауксетиком, однак площа вказівної поверхні ауксетичності зменшується (рис. 5,а).

В інтервалі температур  $298 \div 573$  К коефіцієнти  $K_{S1}$  і  $K_{S2}$  залишаються незмінними, а коефіцієнти  $K_{S3}$  і  $K_{S4}$  зменшуються, при чому при  $T = 425$  К  $K_{S3} = 0$  і при подальшому підвищенні температури є від'ємним  $K_{S3} < 0$  (рис. 7,а). Саме в області даної температури  $T = 425$  К спостерігається поява аксіальної ауксетичності (в інтервалі  $T = 300 \div 425$  К монокристал  $Ve$  не має ауксетичних властивостей (рис. 5,б)).

З подальшим ростом температури площа вказівних поверхонь ауксетичності зростає і при  $T = 475$  К  $Ve$  стає майже абсолютним ауксетиком. Характерно, що в даній області температур  $T > 473$  К спостерігається перехід  $Ve$  із хрупкого в пластичний стан [17].

Зауважимо, що для деяких кристалів, наприклад



LiF з підвищенням ангармонійності коливань атомів при  $T = 220$  К спостерігається перехід із неауксетичного в ауксетичний стан.

Безпосереднім підтвердженням виявлених ефектів аномальної деформації Ве є розрахована нами температурна залежність коефіцієнтів Пуассона  $m_{ij}(T)$ . В інтервалі температур 100–300 К тільки

один коефіцієнт Пуассона від'ємний –  $m_{\bar{1}01}^{\bar{1}01} < 0$ , причому з ростом температури він змінюється від  $-0,04$  до нуля (неаксіальна ауксетичність). В межах 300 ÷ 425 К (рис. 7,б) всі коефіцієнти додатні – відсутність ауксетичних властивостей. В інтервалі 425 ÷ 573 К від'ємних значень набувають коефіцієнти  $\mu_{13}$ ,  $\mu_{31}$  і  $m_{\bar{1}01}^{\bar{1}01}$ , а  $\mu_{12} > 0$  (рис. 7,б).

При  $T = 573$  К  $\mu_{13} = -0,021$ ,  $\mu_{31} = -0,017$ ,  $m_{\bar{1}01}^{\bar{1}01} = -0,016$  – майже абсолютна ауксетичність.

## Висновки

Вперше побудовані вказівні поверхні ауксетичності монокристалів гексагональної сингонії

Be, Zn, MnAs, MoS<sub>2</sub>, BeCu, TiB<sub>2</sub>.

Встановлені умови виникнення аксіальної і неаксіальної ауксетичності та закономірності формування вказівних поверхонь ауксетичності

Вивчено вплив параметрів анізотропії на ауксетичність кристалів.

Встановлено, що легування Ве приводить до суттєвого збільшення параметрів анізотропії, які характеризують деформації зсуву, та ауксетичності кристалів.

Виявлені ефекти аномальної деформації Ве, а саме переходи неаксіальний → аксіальний → майже абсолютний ауксетик при зміні температури.

Встановлено основні механізми формування ауксетичних властивостей в гексагональних кристалах.

**Раранський М.Д.** - доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри фізики твердого тіла;

**Балазюк В.Н.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, провідний науковий співробітник;

**Гунько М.М.** – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] L.D. Landau, E.M. Lifshic, Teorija uprugosti (Nauka, Moskva, 1965).
- [2] Fizicheskie velichiny. Spravochnik, pod red. I.S. Grigor'eva, E.Z. Mejlizhova (Jenergoatomizdat, Moskva, 1991).
- [3] V.N. Belomestnyh, E.P. Tesleva, Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 306(5), 8 (2003).
- [4] D.A. Konjok, K.V. Vojcehovskij, Ju.M. Plaskachevskij, E.V. Shil'ko, Mehanika kompozicionnyh materialov i konstrukcij, 10(1), 35 (2004).
- [5] R.V. Gol'dshajtejn, V.A. Gorodcov, D.S. Lisovenko, Pis'ma o materialah, 1, 127 (2011).
- [6] D.S. Lisovenko, V.A. Gorodcov, Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo, 4(2), 488 (2011).
- [7] M.D. Rarans'kij, V.N. Balazjuk, M.M. Gun'ko, V.B. Gevik, 4-ta Mizhnarodna naukovo-praktichna konferencija Fiziko-tehnologichni problemi radiotehnichnih pristroiv, zasobiv telekomunikacij, nano- ta mikroelektroniki (Misto, Chernivci, 2014), st. 170.
- [8] Landolt–Börstein, Group III Condensed Mater (Springer, Berlin 1992).
- [9] M. Born, Huan Kun', Dinamicheskaja teorija kristallicheskih reshjotok. Per. s angl. pod red. I.M. Lifshica, (IL, Moskva, 1958).
- [10] N.A. Abdulaev, FTT 48(4), 623 (2006).
- [11] Ju.I. Sirotin, M.P. Shaskol'skaja, Osnovy kristallofiziki (Nauka, Moskva, 1979).
- [12] R.V. Gol'dshajtejn, V.A. Gorodcov, D.S. Lisovenko, Mehanika tvjordogo tela, 4, 43 (2010).
- [13] H.M. Ledbetter, Physical and chemical Reference Data, 6(4), 1181 (1977).
- [14] A.V. Olijnych-Lysjuk, N.D. Raranskyj, FTT, 54(3), 417 (2012).
- [15] G. Lejbfrid, V. Ljudvig, Teorija angarmonicheskikh jeffektov v kristallah. Per. s angl. pod. red. V.L. Bonch-Bruevicha, (IL, Moskva, 1963).
- [16] S.I. Novikova, Teplovoe rasshirenijo tvjordyh tel, (Nauka, Moskva, 1974).
- [17] V.A. Tatarenko, Bjerillij. Jenciklopedicheskij slovar'. Fizika tvrdogo tela. T. 1 (Naukova dumka, Kiev, 1996).
- [18] I.N. Francevich, F.F. Voronov, S.A. Bakuta, Uprugie postojannye i moduli uprugosti metallov i nemetallov (Naukova dumka, Kiev, 1982).
- [19] W.D. Rowland, J.S White, J. Phys. F: Metal Phys 2, 231 (1972).

Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання...

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

## **Auxeticity Properties of Hexagonal Syngony Crystals**

*Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsybinsky Str., 50012 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: [ft2010@bigmir.net](mailto:ft2010@bigmir.net)*

Pointing auxeticity surfaces of Be, Zn, MoS<sub>2</sub>, MnAs, TiB<sub>2</sub> and BeCu (2,4 atm. % Cu) single crystals of hexagonal system were plotted for the first time using the experimental values of the elastic modulus  $C_{ij}$ , which given in the tables Landolt-Bernstein. The criteria of appearance of axial and noaksial auxeticity were established. The influence of alloying and temperature on effects of Be abnormal deformation was detected. The mechanisms of auxeticity properties formation in hexagonal crystals were established.