

PACS numbers: 62.20.de, 62.20.dj, 62.20.dq, 62.40.+i, 62.65.+k, 81.40.Gh, 81.40.Jj

## Аномальні деформаційні властивості та ауксетичність монокристалів тригональної сингонії

М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М. М. Гунько, А. Я. Струк,  
В. Б. Гевик\*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2,  
58012 Чернівці, Україна

\*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська, 15,  
76019 Івано-Франківськ, Україна,

З використанням експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$  та податності  $S_{ij}$  побудовано характеристичні поверхні модулів Юнга  $E_i$ , залежності Пуассонових коефіцієнтів  $\mu_{ij}(\varphi, \theta, \psi)$  для деяких монокристалів тригональної сингонії. Вперше побудовано вказівні поверхні ауксетичності монокристалів  $\text{NaAl}_2\text{O}_3$ , Sb, Bi,  $\text{CaCO}_3$ , SbAs (25% As), Te, Se,  $\alpha\text{-SiO}_2$ ,  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , As та  $\text{NaNO}_3$ . Виявлено критерії виникнення аксіальної та неаксіальної ауксетичності. На основі аналізу аномальних деформацій монокристалу  $\text{SiO}_2$  в інтервалі температур 0–851 К встановлено механізми виникнення та трансформації ауксетичності. Встановлено, що при  $T = 844$  К  $\alpha\text{-SiO}_2$  є абсолютним ауксетиком (ступінь ауксетичності  $S_a = 1$ ).

**Ключові слова:** швидкість ультразвукових хвиль, модулі пружності, Пуассонові коефіцієнти, аксіальна ауксетичність, неаксіальна ауксетичність, вказівні поверхні ауксетичності.

---

Corresponding author: Mykola Dmytrovych Raransky  
E-mail: ftt2010@bigmir.net

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2 Kotsyubynsky Str., UA-58012 Chernivtsi, Ukraine  
\*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,  
15 Karpatska Str., UA-76019 Ivano-Frankivsk, Ukraine

Please cite this article as: M. D. Raransky, V. N. Balazyuk, M. M. Gunko, A. Ya. Struk, and V. B. Gevyk, Abnormal Deformation Properties and Auxeticity of Single Crystals of Trigonal System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 2: 245–263 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.02.0245.

Using experimental values of moduli of elasticity  $C_{ij}$  and compliance moduli  $S_{ij}$ , the characteristic surfaces of Young's moduli  $E_i$  and dependences of the Poisson ratios  $\mu_{ij}(\varphi, \theta, \psi)$  for some single crystals of trigonal system are plotted. For the first time, the index auxeticity surfaces for  $\text{NaAl}_2\text{O}_3$ , Sb, Bi,  $\text{CaCO}_3$ , SbAs (25% As), Te, Se,  $\alpha\text{-SiO}_2$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , As, and  $\text{NaNO}_3$  single crystals are constructed. The criteria of appearance of the axial and non-axial auxeticity are found. Based on the analysis of the abnormal deformations of  $\text{SiO}_2$  single crystal in the temperature range of 0–851 K, the mechanisms of origin and transformation of auxeticity are determined. As established, the  $\alpha\text{-SiO}_2$  at  $T = 844$  K is an absolute auxetic (the degree of auxeticity— $S_a = 1$ ).

**Key words:** velocity of ultrasonic waves, moduli of elasticity, Poisson's ratio, axial auxeticity, non-axial auxeticity, index auxeticity surfaces.

Используя экспериментальные значения модулей упругости  $C_{ij}$  и податливости  $S_{ij}$ , построены характеристические поверхности модулей Юнга  $E_i$ , зависимости коэффициентов Пуассона  $\mu_{ij}(\varphi, \theta, \psi)$  для некоторых монокристаллов тригональной сингонии. Впервые построены указательные поверхности ауксетичности монокристаллов  $\text{NaAl}_2\text{O}_3$ , Sb, Bi,  $\text{CaCO}_3$ , SbAs (25% As), Te, Se,  $\alpha\text{-SiO}_2$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , As и  $\text{NaNO}_3$ . Выявлены критерии возникновения аксиальной и неаксиальной ауксетичности. На основе анализа аномальных деформаций монокристалла  $\text{SiO}_2$  в интервале температур 0–851 К установлены механизмы возникновения и трансформации ауксетичности. Установлено, что при  $T = 844$  К  $\alpha\text{-SiO}_2$  является абсолютным ауксетиком (степень ауксетичности  $S_a = 1$ ).

**Ключевые слова:** скорость ультразвуковых волн, модули упругости, коэффициенты Пуассона, аксиальная ауксетичность, неаксиальная ауксетичность, указательные поверхности ауксетичности.

(Отримано 24 грудня 2016 р.)

## 1. ВСТУП

Особливості пружної деформації описуються Пуассоновим коефіцієнтом, який за визначенням рівний відношенню поперечного відносного стиску до поздовжнього відносного видовження при одновісному розтягу кристалу  $\mu = -(\Delta d/d)/(\Delta l/l)$ . В класичній теорії пружності Пуассонові коефіцієнти конструкційних матеріалів можуть знаходитись в інтервалі значень  $0 \leq \mu \leq 0,5$ . Для абсолютно крихких матеріалів  $\mu = 0$ , а для абсолютно пружних —  $\mu = 0,5$ . Традиційні експериментальні методи міряння абсолютних значень відносних поперечних і поздовжніх подовжень анізотропних кристалів у певних кристалографічних напрямках є дуже громіздкими і не забезпечують одержання достовірних значень Пуассонових коефіцієнтів. Тому до величин  $\mu$ , наведених у численних довідниках, необхідно відноситись «обережно і, по крайній мірі, критично» [1].

З появою сучасних імпульсних ультразвукових метод дослі-

дження виникла можливість безпосереднього визначення компонент Пуассонового тензора  $\mu_{ij}$  анізотропних кристалів за величинами швидкостей поширення поздовжніх і поперечних ультразвукових (УЗ) хвиль. Це уможливило виявити велику кількість матеріалів з аномальними деформаційними властивостями — від’ємним значенням коефіцієнтів Пуассона  $\mu < 0$  [2]. Дані матеріали при одновісному 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 ґратниць, наближення фазових переходів зі зміною типу хімічного зв’язку, наявності обертових ступенів вільності елементів структур тощо [3, 4].

Більшість експериментальних досліджень ефектів аномального деформування проведена для кристалів кубічної сингонії [3–6], причому коефіцієнти Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  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 досить складно.

У даній роботі, використовуючи експериментальні значення модулів пружності  $C_{ij}$  та пружних податностей  $S_{ij}$ , наведених у відомих таблицях Ландольт–Бюрнштайна [7], побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга  $E_i$  монокристалів тригональної сингонії. Вперше побудовано вказівні поверхні ауксетичності деяких монокристалів тригональної сингонії та залежності Пуассонового коефіцієнта  $\mu_{ij}$  від Ойлерових кутів  $\varphi, \theta, \psi$ , встановлено температурну залежність ауксетичних властивостей  $\text{SiO}_2$ . Виявлено основні умови та закономірності формування аксіальної і неаксіальної ауксетичності досліджуваних кристалів.

## 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ

В ромбоєдричній (тригональній) сингонії існують всього 5 класів симетрії:  $C_3, C_{3i} = S_6, C_{3v}, D_3$  і  $D_{3d}$  (у Шенфілсових позначеннях). Основними елементами симетрії є вісь третього порядку  $L_3$ , площини симетрії  $P$  та центр симетрії  $C$ . Для класів симетрії  $C_3$  і  $S_6$  матриця модулів пружності має вигляд [8]:

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & -C_{25} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & -C_{25} \\ -C_{25} & C_{25} & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & -C_{25} & C_{14} & (C_{11} - C_{12})/2 \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Отже, ми маємо сім незалежних компонент модулів пружности  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ . Для класів симетрії  $C_{3v}$ ,  $D_3$  і  $D_{3d}$  компонента  $C_{25} = 0$  і співвідношення (1) записується у вигляді:

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & (C_{11} - C_{12})/2 \end{vmatrix}. \quad (2)$$

При належному виборі осей координат для класів симетрії  $C_3$  і  $S_6$  матрицю модулів пружности (1) можна звести до (2) із 6 незалежними компонентами. Компоненту  $C_{14}$  називають коефіцієнтом ромбоедричності кристалів. Анізотропію пружних властивостей кристалів ромбоедричної сингонії можна описати тензором модулів пружности гексагональних кристалів за умови  $C_{14} \rightarrow 0$  (див. табл. 11 у монографії [8]). Отже, ромбоедрична сингонія є частинним випадком гексагональної.

Для побудови характеристичних поверхонь модулів Юнга використано співвідношення [9]:

$$E'_i = 1 / [(\alpha_{11}^4 + \alpha_{12}^4 + 2\alpha_{11}^2\alpha_{12}^2)S_{11} + 2\alpha_{13}^2(\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2)S_{13} + 2\alpha_{12}\alpha_{13} \times (3\alpha_{11}^2 - \alpha_{12}^2)S_{14} + 2\alpha_{11}\alpha_{13}(\alpha_{11}^2 - 3\alpha_{12}^2)S_{15} + \alpha_{13}^4 S_{33} + \alpha_{13}^2(\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2)S_{44}], \quad (3)$$

де  $S_{ij}$  — модулі податности,  $\alpha_{ij}$  — матриця напрямних косинусів.

Використовуючи загальний вираз для Пуассонових коефіцієнтів анізотропних кристалів  $\mu_{ij} = S_{ij}/S_{ij}$ , отримаємо вираз для розрахунків залежності Пуассонових коефіцієнтів  $\mu'_{ij}$  від напрямків для кристалів тригональної сингонії [10]:

$$\begin{aligned} \mu'_{ij} = & -[(\alpha_{11}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{22}^2 + 2\alpha_{11}\alpha_{21}\alpha_{12}\alpha_{22})S_{11} + (\alpha_{11}^2\alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{21}^2 - \\ & - 2\alpha_{11}\alpha_{21}\alpha_{12}\alpha_{22})S_{12} + (\alpha_{11}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{13}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{22}^2\alpha_{13}^2)S_{13} + \\ & + (2\alpha_{11}\alpha_{21}\alpha_{22}\alpha_{13} + 2\alpha_{11}\alpha_{21}\alpha_{12}\alpha_{23} + \alpha_{21}^2\alpha_{12}\alpha_{13} + \alpha_{11}^2\alpha_{22}\alpha_{23} - \\ & - \alpha_{12}\alpha_{22}^2\alpha_{13} - \alpha_{12}^2\alpha_{22}\alpha_{23})S_{14} + (\alpha_{11}\alpha_{21}^2\alpha_{13} + \alpha_{11}^2\alpha_{21}\alpha_{23} - \alpha_{11}\alpha_{22}^2\alpha_{13} - \\ & - \alpha_{21}\alpha_{12}^2\alpha_{23} - 2\alpha_{21}\alpha_{12}\alpha_{22}\alpha_{13} - 2\alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{22}\alpha_{23})S_{15} + \alpha_{13}^2\alpha_{23}^2 S_{33} + \\ & + (\alpha_{12}\alpha_{13}\alpha_{22}\alpha_{23} + \alpha_{11}\alpha_{13}\alpha_{21}\alpha_{23})S_{44}] / [(\alpha_{21}^4 + \alpha_{22}^4 + 2\alpha_{21}^2\alpha_{22}^2)S_{11} + \\ & + 2\alpha_{23}^2(\alpha_{21}^2 + \alpha_{22}^2)S_{13} + 2\alpha_{23}\alpha_{22}(3\alpha_{21}^2 - \alpha_{22}^2)S_{14} + 2\alpha_{23}\alpha_{21}(\alpha_{21}^2 - \\ & - 3\alpha_{22}^2)S_{15} + \alpha_{23}^4 S_{33} + \alpha_{23}^2(\alpha_{22}^2 + \alpha_{21}^2)S_{44}]. \end{aligned} \quad (4)$$

Аналіза співвідношення (4) показує, що умовою неаксіальної ау-

ксетичности для кристалів  $\beta$ - $\text{NaAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Se}$  і  $\text{Te}$  є

$$S_{12} + 3S_{13} + 3S_{14} > 0 \quad (5)$$

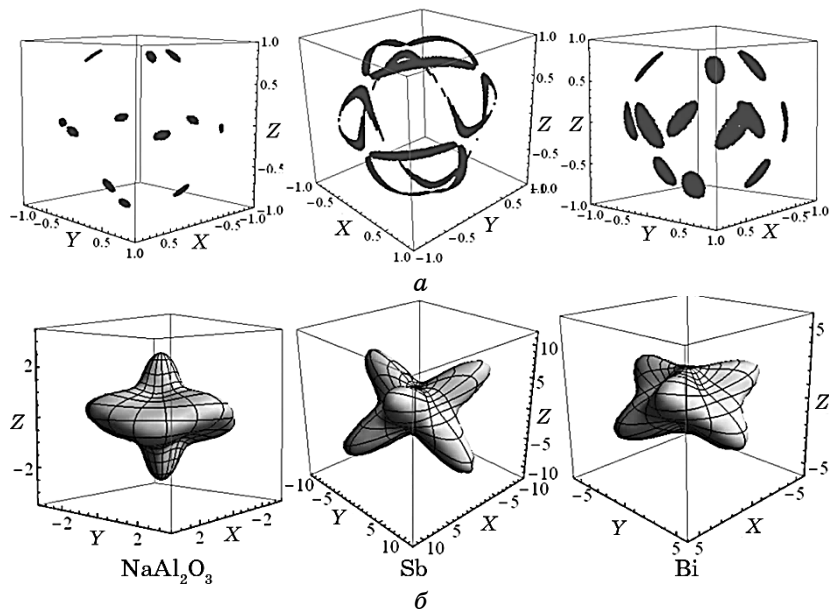
а аксіальної

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

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Ауксетичні властивості монокристалів

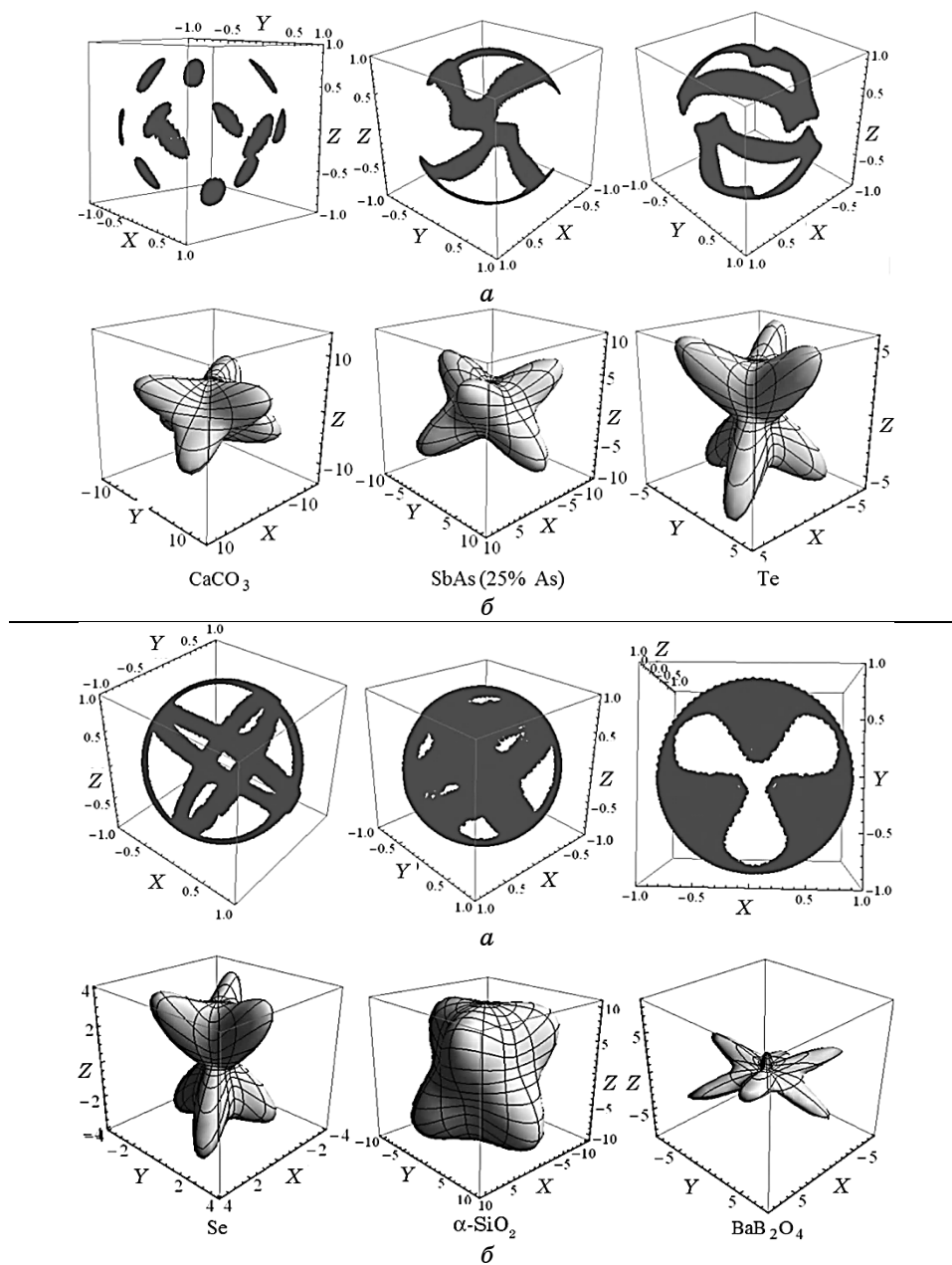
Проведені нами та рядом інших авторів [10, 11] розрахунки Пуассонових коефіцієнтів  $\mu'_{ij}$  показують, що серед множини ромбоєдричних кристалів тільки біля двох десятків є ауксетиками. На рисунку 1 для прикладу наведені вказівні поверхні ауксетичности та характеристичні поверхні модулів Юнга монокристалів  $\text{NaAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SbAs}$  (25%  $\text{As}$ ),  $\text{Te}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}$  та  $\text{NaNO}_3$ , побудовані за співвідношеннями (3) та (4) з використанням модулів



**Рис. 1.** Вказівні поверхні ауксетичности (а) та характеристичні поверхні модулів Юнга (б).

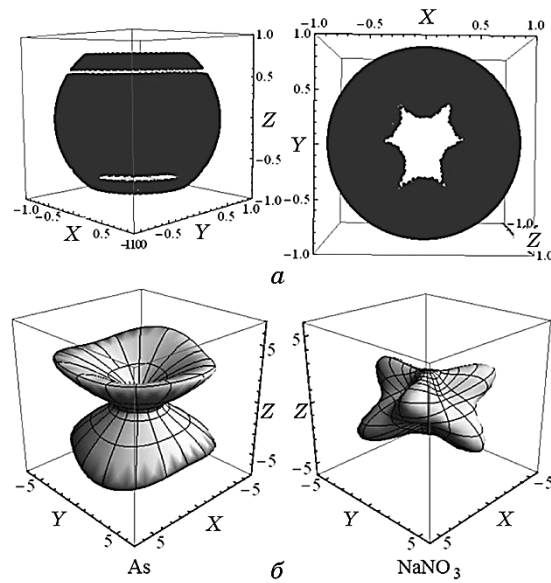
**Fig. 1.** Index auxeticity surfaces (a) and characteristic surfaces of Young's moduli (b).

$S_{ij}$ , взятих із роботи [7].



Продовження рис. 1.

Continuation of Fig. 1.



Продовження рис. 1.  
Continuation of Fig. 1.

Характеристичні поверхні модулів Юнга мають усі елементи симетрії, властиві для кристалів тригональної сингонії —  $L_3, L_2, P, C$  і повністю відтворюють анізотропію пружних властивостей досліджуваних монокристалів (рис. 1, б). Перетини характеристичних поверхонь площинами  $(hkl)$  дають можливість отримати числові значення модулів Юнга  $E_i$  у довільних напрямках. Екстремальні значення модулів Юнга зосереджені, як правило, у кристалографічних напрямках типу  $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle$  і знаходяться в межах 0,5–14 ГПа.

Формування поверхонь ауксетичності монокристалів можна дослідити, розглянувши кутову залежність Пуассонових коефіцієнтів  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$ , де Ойлерові кути  $\varphi, \theta, \psi$  задають матрицю напрямних косинусів  $\alpha_{ij}$  у співвідношенні (4). Зміна Ойлерових кутів з певними кроками  $\Delta\varphi, \Delta\theta, \Delta\psi$  задає усі можливі орієнтації кристалу у просторі. Розраховані за співвідношенням (4) від'ємні значення Пуассонових коефіцієнтів  $\mu < 0$  зосереджені навколо деяких кристалографічних напрямків і формують у просторі вказівні поверхні ауксетичності (див. рис. 1, а). Відношення кількості орієнтацій кристалу, при яких  $\mu < 0$ , до загальної кількості можливих орієнтацій визначає ступінь ауксетичності кристалу  $S_a$ . Розташування монокристалів на рис. 1 подане у порядку зростання ступеня ауксетичності  $S_a$ .

Для монокристалів  $\text{NaAl}_2\text{O}_3$  від'ємні значення Пуассонових коефіцієнтів зосереджені навколо кристалографічних напрямків

$\langle 101 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1} \rangle$  і формують вказівну поверхню у вигляді 12 ауксетичних точок. Ступінь ауксетичности  $S_a = 0,0004$ , а мінімальне значення Пуассонового коефіцієнта  $\mu_{\min} = -0,01$ . Із ростом  $S_a$  спостерігається кутовий розкид від'ємних значень  $\mu$  і ауксетичні точки розмиваються (для Bi,  $\text{CaCO}_3$ ) або вироджуються у смуги (для Sb, SbAs, Te, Se,  $\alpha\text{-SiO}_2$ ), які об'єднують декілька еквівалентних напрямків ауксетичности. Для даних монокристалів  $\mu_{\min} \leq -0,1$ , що є характерним для більшості ауксетиків тригональної сингонії.

Подальше зростання ступеня ауксетичности  $S_a$  означає збільшення кількості кристалографічних напрямків, в яких  $\mu < 0$ . Для монокристалів  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , As,  $\text{NaNO}_3$  ступінь ауксетичности  $S_a \rightarrow 0,5$  і вказівні поверхні ауксетичности охоплюють переважну більшість кристалографічних напрямків за винятком  $\langle 001 \rangle$  (рис. 1, а).

Мінімальні значення Пуассонових коефіцієнтів зменшуються від  $-0,44$  для  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  до  $-0,99$  для  $\text{NaNO}_3$ , досягаючи практично граничних від'ємних значень  $\mu_{\min} = -1$  (див. табл. 1). Характерно, що між величинами  $\mu_{\min}$  і  $S_a$  спостерігається однозначна кореляція для більшості досліджуваних монокристалів. Відзначимо, що для монокристалів  $\text{NaNO}_3$  Пуассонів коефіцієнт  $\mu_{\max} = 0,6$ , що перевищує гранично допустимі додатні значення ( $\mu_{\max} = 0,5$ ), передбачені класичною теорією пружности. Для монокристалів  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  і As  $\mu_{\max}$  дорівнюють 1,28 і 1,84 відповідно, що в два-три рази перевищує гранично допустимі значення.

Оскільки досліджувані монокристали відносяться до різних класів симетрії тригональної сингонії (наприклад,  $\text{CaCO}_3$  —  $C_{3v}$ ; Se, Te,  $\text{SiO}_2$  —  $D_3$ ; As, Sb, Bi —  $D_{3d}$ ) і мають різні просторові групи симетрії, то проведення системної аналізи впливу  $E_i$ ,  $C_{ij}$  та множників пружної анізотропії  $A_i$  на формування вказівних поверхонь ауксетичности є некоректним і недоцільним. Однак для більшості даних монокристалів величини  $\mu_{\min}$  і  $\mu_{\max}$  співпадають з екстремальними значеннями модулів Юнга (див. рис. 1). Відзначимо також, що для монокристалів As коефіцієнт ромбоєдричности  $C_{14} \cong 0$  ( $C_{12}^{\text{As}} = -3,7$  [7]). Тоді матриця модулів пружности  $C_{ij}$  (2) зводиться практично до гексагональної, і вказівна поверхня ауксетичности As становиться ха-

**ТАБЛИЦЯ 1.** Мінімальні значення Пуассонових коефіцієнтів  $\mu_{\min}$  і ступінь ауксетичности  $S_a$ .

**TABLE 1.** Minimal values of the Poisson ratios  $\mu_{\min}$  and the degree of auxeticity  $S_a$ .

Кристал	$\text{NaAl}_2\text{O}_3$	Sb	Bi	$\text{CaCO}_3$	SbAs	Se	$\text{SiO}_2$	Te	$\text{BaB}_2\text{O}_4$	As	$\text{NaNO}_3$
$\mu_{\min}$	-0,01	-0,02	-0,03	-0,05	-0,09	-0,09	-0,09	-0,15	-0,44	-0,71	-0,99
$S_a$	0,0004	0,007	0,012	0,04	0,028	0,057	0,167	0,038	0,44	0,444	0,51



рактерною для монокристалів гексагональної сингонії.

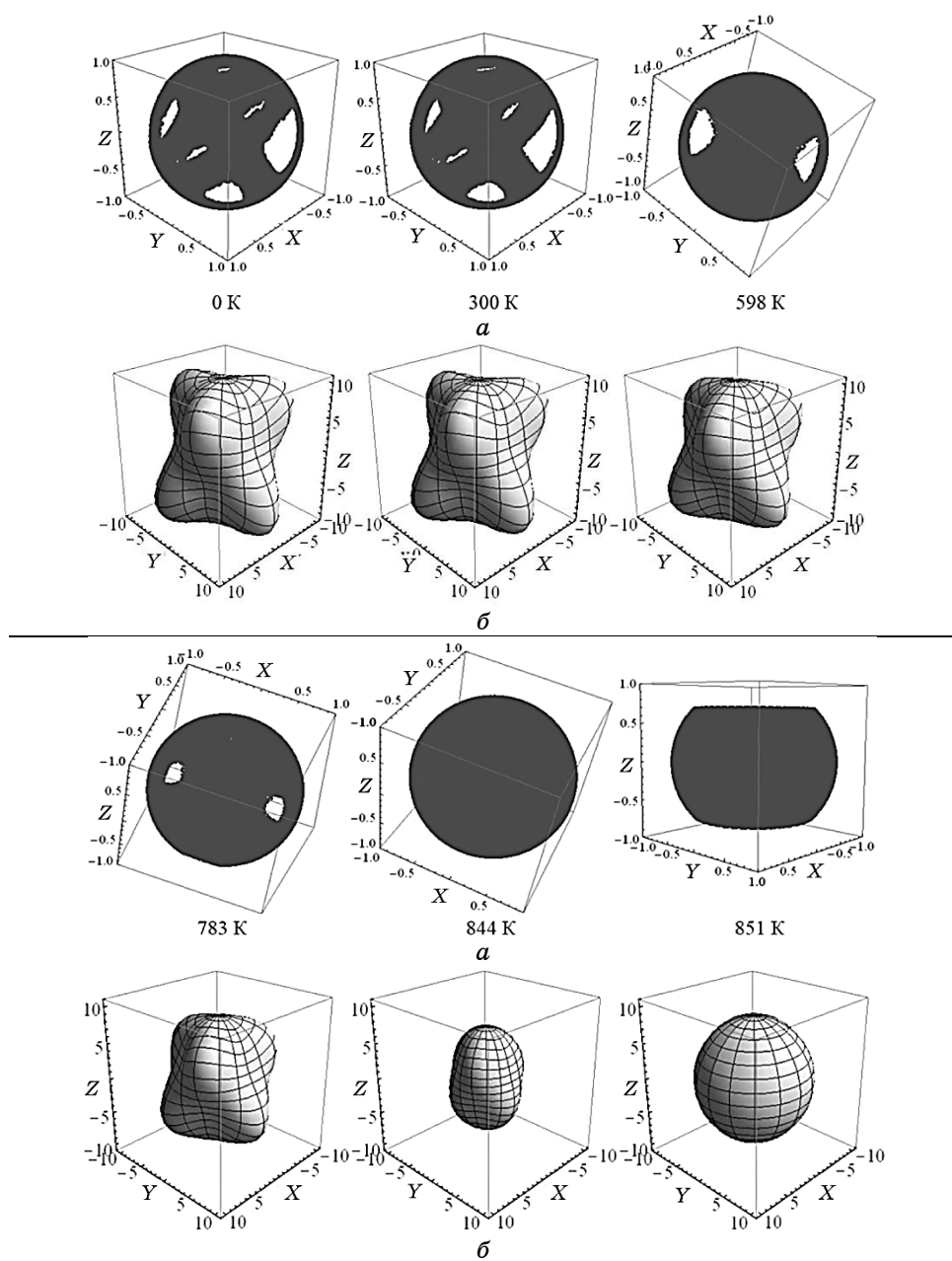
### 3.2. Температурна залежність ауксетичних властивостей монокристалів кварцу

Монокристали кварцу  $\alpha\text{-SiO}_2$  при кімнатній температурі мають тригональну ґратницю, точкова група симетрії  $D_3 (P3_121)$ , періоди кристалічної ґратниці  $a = 0,49138$  нм,  $c = 0,54082$  нм. Кристалічна структура  $\alpha\text{-SiO}_2$  складається із тетраедрів  $\text{SiO}_4$ , в яких між катіонами Si і аніонами O існує йонно-ковалентний тип хемічного зв'язку. Тетраедри  $\text{SiO}_4$  розташовані в структурі вздовж осі  $c$  по ґвинтовій лінії. При температурі  $T = 846$  К відбувається структурний фазовий перехід  $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$  з утворенням гексагональної ґратниці, точкова група симетрії  $D_6 (P6_222)$ , періоди кристалічної ґратниці  $a = 0,5038$  нм,  $c = 0,5460$  нм. Структура  $\beta\text{-SiO}_2$  відрізняється від  $\alpha\text{-SiO}_2$  більш симетричним розташуванням і незначним поворотом тетраедрів  $\text{SiO}_4$  [12–16]. Існують також стійкі високотемпературні модифікації  $\text{SiO}_2$  — тридиміт, в інтервалі температур 1143–1723 К, та кристаболіт, при  $T > 1723$  К. В аморфному  $\text{SiO}_2$  тетраедри  $\text{SiO}_4$  сполучені між собою хаотично [12–15].

Відсутність центра симетрії у монокристалів  $\text{SiO}_2$  обумовлює появу п'єзоелектричних і піроелектричних властивостей. Висока твердість, термічна і хемічна стійкість, прозорість у видимій і ультрафіолетовій областях спектру дають можливість застосовувати  $\text{SiO}_2$  в оптичному приладобудуванні, функціональній акустоелектроніці та радіотехніці.

На рисунку 2 наведена трансформація вказівних поверхонь ауксетичности та характеристичних поверхонь модулів Юнга монокристалів  $\text{SiO}_2$  в інтервалі температур 0–851 К. Побудову поверхонь проведено за співвідношеннями (3) і (4) з використанням величин  $C_{ij}(T)$  та  $S_{ij}(T)$ , представлених у роботі [7]. Із ростом температури площа вказівних поверхонь ауксетичности збільшується, а ступінь ауксетичности досягає при  $T = 844$  К граничних значень —  $S_a = 1$  (рис. 3). Це означає, що за даної температури Пуассонові коефіцієнти набувають від'ємних значень в усіх кристалографічних напрямках і кристал  $\alpha\text{-SiO}_2$  стає абсолютним ауксетиком. При  $T = 846$  К відбувається фазовий перехід  $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$  і вказівна поверхня ауксетичности трансформується до виду типових поверхонь для кристалів гексагональної сингонії. Анізотропія характеристичних поверхонь модулів Юнга, характерна для кристалів тригональної сингонії (див. рис. 1), поступово зменшується. При  $T > 846$  К поверхня модулів Юнга вироджується в еліпсоїд обертання.

Трансформацію вказівних поверхонь ауксетичности при зростанні температури можна пояснити, побудувавши кутовий розподіл Пуассонових коефіцієнтів  $\mu(\theta, \psi)$  (рис. 4).



**Рис. 2.** Температурна залежність вказівних поверхонь ауксетичності (а) та характеристичних поверхонь модулів Юнга (б) монокристалів кварцу.

**Fig. 2.** The temperature dependence of index auxeticity surfaces (a) and characteristic surfaces of Young's moduli (b) of quartz single crystals.

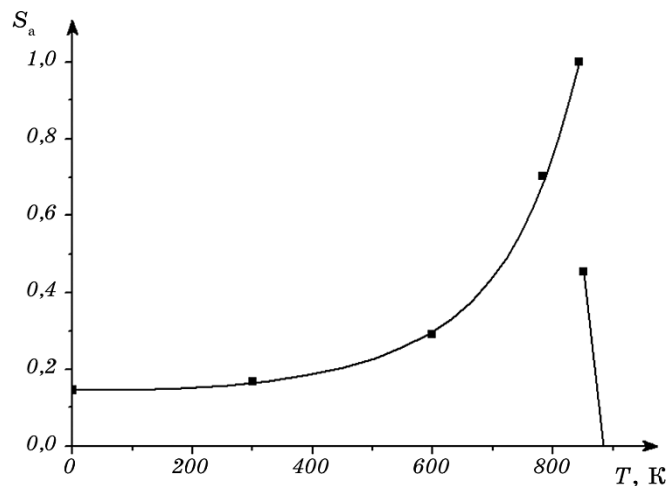
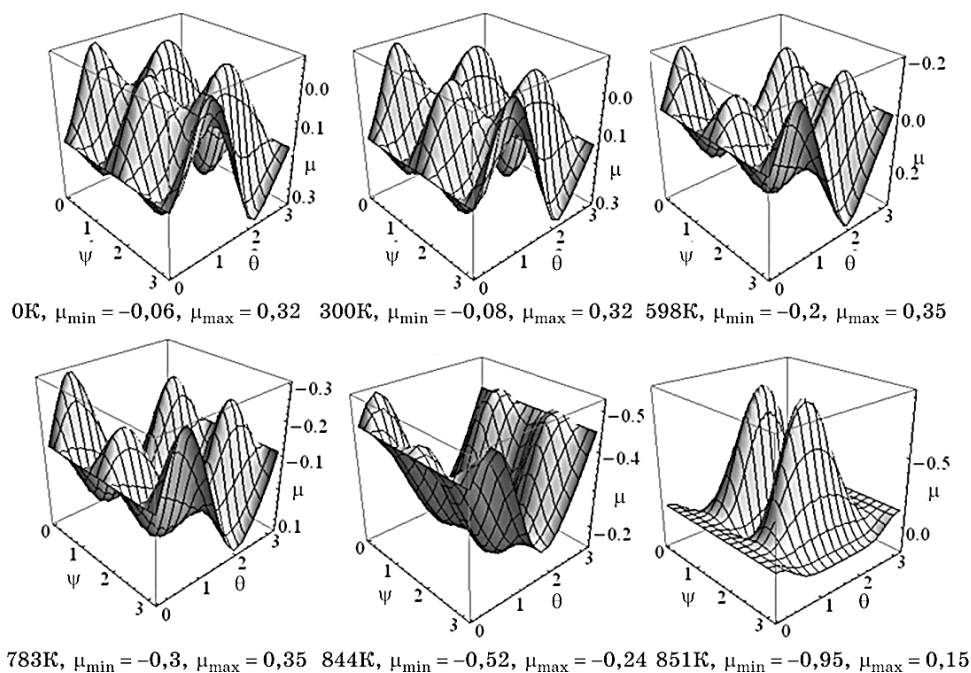


Рис. 3. Температурна залежність ступеня ауксетичності  $\text{SiO}_2$ .

Fig. 3. The temperature dependence of auxeticity degree of  $\text{SiO}_2$ .

Поверхню кутового розподілу  $\mu(\theta, \psi)$  формують як додатні  $\mu > 0$ , так і від'ємні  $\mu < 0$  значення. При  $T = 0$  К переважна більшість значень  $\mu(\theta, \psi) > 0$ , а незначна частина від'ємних значень зосереджена у певних кристалографічних напрямках, які формують зображення вказівних поверхонь ауксетичності (див. рис. 1). Екстремальні значення при даній температурі рівні:  $\mu_{\min} = -0,06$ ,  $\mu_{\max} = 0,32$ . Зростання температури призводить до збільшення масиву від'ємних значень Пуассонових коефіцієнтів і до зменшення абсолютних мінімальних значень  $\mu_{\min}$ . Екстремальні значення Пуассонових коефіцієнтів для фіксованих температур наведено на рис. 4. При температурі  $T = 844$  К екстремальні значення рівні:  $\mu_{\min} = -0,52$  і  $\mu_{\max} = -0,24$ , тобто вся поверхня кутового розподілу  $\mu(\theta, \psi)$  формується від'ємними значеннями Пуассонового коефіцієнта. Отже, монокристали  $\text{SiO}_2$  стають абсолютними ауксетиками (рис. 2). Фазовий перехід при  $T = 846$  К призводить до зміни типу кристалічної ґратниці і, відповідно, деформаційних властивостей кристалу. Унаслідок цього формується інший кутовий розподіл  $\mu(\theta, \psi)$  і вказівна поверхня ауксетичності стає характерною для кристалів гексагональної сингонії (див. рис. 4.6 і рис. 4.7 в [10]).

Для більш детальної аналізи особливостей аномальної деформації і температурної залежності ауксетичних властивостей  $\text{SiO}_2$  необхідно розглянути температурну залежність модулів пружності  $C_{ij}(T)$  і швидкостей поширення УЗ-хвиль  $v_i(T)$ . На рисунку 5 наведена температурна залежність  $C_{ij}(T)$ , побудована за експериментальними даними, взятими із [7]. При зростанні температури всі модулі пружності поступово зменшуються, а поблизу температури



**Рис. 4.** Температурна залежність кутового розподілу  $\mu(\theta, \psi)$  для  $\text{SiO}_2$ ,  $\varphi = 0$ .

**Fig. 4.** The temperature dependence of angular distribution  $\mu(\theta, \psi)$  for  $\text{SiO}_2$ ,  $\varphi = 0$ .

фазового перетворення ( $T > 600$  К) аномально спадають — ефект «розм'якшення» нормальних мод. При  $T \geq 846$  К  $C_{14} = 0$ , що свідчить про зміну типу кристалічної ґратниці ( $P3_131 \rightarrow P6_222$ ), а всі останні модулі пружності стрибкоподібно зростають. Модулі пружності  $C_{11}$  і  $C_{33}$ , які визначають цупкість кристалу кварцу в напрямках осей  $OX$  і  $OZ$ , в інтервалі температур 0–846 К зменшуються на 20–27%, що приводить до поступового зменшення екстремальних значень модулів Юнга  $E_{[001]}$  і  $E_{[100]}$  (див. рис. 2, б).

Особливу увагу слід звернути на температурну залежність «зсувних» модулів пружності  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  і  $C_{44}$ . Модуль пружності  $C_{12}$  стрімко спадає і проходить через нульове значення при  $T = 584$  К, зберігаючи від'ємні значення в інтервалі температур 584–848 К. Модуль пружності  $C_{13}$  також приймає нульове значення при  $T = 791$  К і в інтервалі 791–859 К  $C_{13} < 0$ . У даному інтервалі температур модуль  $C_{44}$  зменшується на  $\cong 40\%$ . Відзначимо, що в інтервалі температур 273–846 К коефіцієнти термічного розширення суттєво збільшуються: у напрямку  $\langle 100 \rangle$   $\alpha_{11}$  зростає від  $13,24 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  до  $31,02 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , а у напрямку  $\langle 001 \rangle$   $\alpha_{33}$  — від  $7,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  до  $17,98 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  [16]. Це у сукупності спричиняє виникнення зсувних процесів у криста-

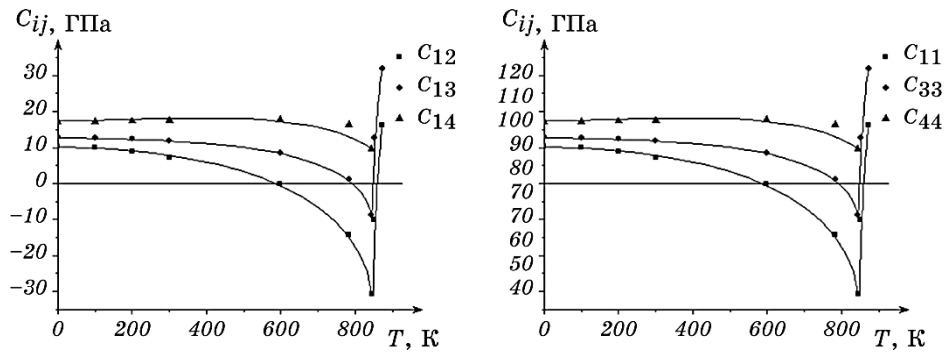


Рис. 5. Температурна залежність модулів пружності  $C_{ij}(T)$  кварцу.

Fig. 5. The temperature dependence of elastic moduli  $C_{ij}(T)$  of quartz.

лі, поворотів тетраедрів  $\text{SiO}_4$ , різкого зменшення механічної стійкості кристалічної ґратниці і зростання ступеня ауксетичності (рис. 3). Механічна модель зв'язаних тетраедрів  $\text{SiO}_4$ , яка пояснює виникнення ауксетичних властивостей в  $\alpha$ -кварці, була вперше запропонована Н. Р. Кескаром і Дж. Челіковським (див. рис. 5 в [14]).

Анізотропія пружних властивостей  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ , яка визначається параметрами  $A_1 = C_{33}/C_{11}$  і  $A_2 = C_{44}/C_{66}$ , також зменшується: для  $A_1$  від 1,25 до 1,13, а для  $A_2$  — від 1,54 до 0,78. Зменшується відповідно і відношення  $E_{[001]}/E_{[100]}$  і характеристична поверхня модулів Юнга поступово вироджується в еліпсоїд обертання для  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  (рис. 2, б).

Додаткову інформацію про анізотропію пружних властивостей і структурні зміни поблизу точок фазового перетворення можна отримати при вивченні зміни швидкостей поширення УЗ-хвиль в кристалах. Із умов існування нетривіального розв'язку рівняння Крістоффеля [9] можна одержати вираз для визначення швидкостей поширення пружних хвиль у довільному напрямку [9]:

$$v(\varphi, \theta) = (C_{ijkl} n_i P_j n_k P_l / \rho)^{1/2}, \quad (7)$$

де  $n_i, n_k$  — одиничні вектори хвильової нормалі,  $P_j, P_l$  — вектори поляризації УЗ-хвиль,  $\rho$  — густина кристалу. Рівняння (7) описує поверхні фазових швидкостей для поперечних і поздовжніх хвиль. В анізотропних кристалах швидкість є досить складною функцією від напрямку її поширення.

На рисунку 6 наведені перетини поверхонь фазових швидкостей площиною  $YOZ$ , побудованих для  $\text{SiO}_2$  в інтервалі температур 0–851 К. У кожному напрямку поширюються одна квазіпоздовжня  $v_{ql}$  і дві квазіпоперечні  $v_{qt}^1$  і  $v_{qt}^2$  хвилі. Лінії перетину поверхонь фазових швидкостей площиною  $YOZ$  утворюють три контури — один для квазіпоздовжніх  $v_{ql}$  і два для квазіпоперечних  $v_{qt}^1$  і  $v_{qt}^2$  хвиль,

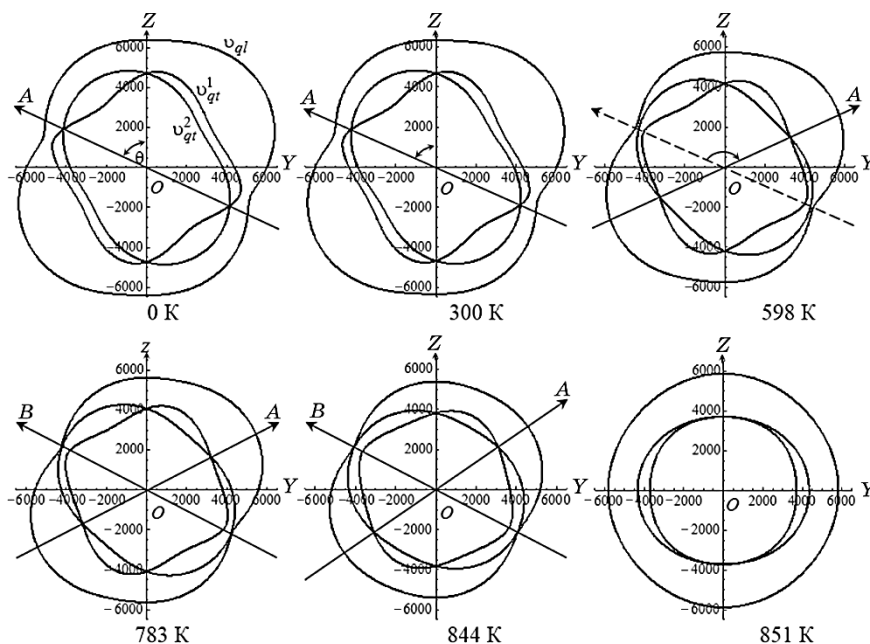


Рис. 6. Перетини поверхонь фазових швидкостей площиною  $YOZ$  для  $\text{SiO}_2$ .

Fig. 6. Intersections of phase velocity surfaces with  $YOZ$  plane for  $\text{SiO}_2$ .

які уможливають визначити швидкості поширення УЗ-хвиль у довільному напрямку. У деяких напрямках контури перетинаються, утворюючи акустичні осі. Для кристалів тригональної і гексагональної сингоній, до яких відноситься  $\alpha$ - і  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ , найбільш характерною акустичною віссю є  $OZ$  — кристалографічний напрямок  $\langle 001 \rangle$ , де  $v_{qt}^1 = v_{qt}^2$ , яка зберігається у всьому інтервалі температур. Друга акустична вісь  $OA$  розташована під кутом  $\theta = 65^\circ$  до напрямку  $\langle 001 \rangle$ , де також  $v_{qt}^1 = v_{qt}^2 \cong 4000$  м/с. Характерно, що в інтервалі температур  $0$ – $598$  К  $v_{ql} > v_{qt}^1, v_{qt}^2$ , а їх екстремальні значення не завжди співпадають з акустичними осями.

З ростом температури швидкості поширення УЗ-хвиль зменшуються, а при  $T > 846$  К — зростають, що приводить до адекватної зміни модулів пружності  $C_{ij}(T)$  (рис. 5). Одночасно спостерігається поворот контуру швидкостей  $v_{qt}^2$  і при  $T = 598$  К відбувається інверсія акустичної осі  $OA$  на  $130^\circ$ . Саме при даній температурі модуль пружності  $C_{12} \cong 0$  і у подальшому приймає від'ємні значення. Це приводить до виникнення аномальних деформацій, повороту тетраедрів  $\text{SiO}_4$  і різкого зростання ступеня ауксетичності (рис. 3). Поява ще додатково від'ємних значень модулів пружності  $C_{13} < 0$  при  $T > 783$  К спричиняє зростання аномальних деформацій в  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ , поворот контуру швидкостей  $v_{qt}^2$  і перетин його з контуром швидко-

стей поздовжніх хвиль  $v_{ql}$ . У результаті при  $T \geq 783$  К спостерігається аномальний ефект —  $v_{ql} = v_{qt}^2$ , і виникає додатково акустична вісь  $OB$ . Ступінь ауксетичності  $S_a$  при цьому зростає до одиниці.

При фазовому перетворенні  $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$  відбувається різка зміна поверхонь фазових швидкостей УЗ-хвиль і у площині  $YOZ$  існує тільки одна акустична вісь у напрямку  $OZ$  зі швидкостями  $v_{ql} > v_{qt}^1 = v_{qt}^2$ .

Зміни швидкостей поширення поперечних і поздовжніх хвиль, залежно від температури у напрямку  $\theta = 64^\circ$ , наведено на рис. 7. При  $T = 0$  К  $v_{qt}^1 \approx v_{qt}^2$ , що відповідає наявності в  $\alpha\text{-SiO}_2$  акустичної осі  $OA$ . В інтервалі температур  $0\text{--}600$  К спостерігається практично лінійне зростання швидкостей поперечних хвиль  $v_{qt}^{1,2}$ , причому  $v_{ql} > v_{qt}^1 > v_{qt}^2$ . У кристалі присутні дві акустичні осі  $OZ$  і  $OA$ . Поява при  $T \geq 600$  К від'ємних значень модулів пружності  $C_{12}$  і  $C_{13}$  призводить до аномальної деформації кристалу, «збільшення питомого об'єму і розбухання його структури» [12], що супроводжується стрімким зменшенням швидкостей поширення поздовжньої  $v_{ql}$  і поперечної  $v_{qt}^2$  хвиль. При цьому швидкість поперечної хвилі  $v_{qt}^1$  поступово наближається до поздовжньої  $v_{ql}$ . Починаючи з  $T = 783$  К кристал  $\alpha\text{-SiO}_2$  має три акустичні осі  $OZ$ ,  $OA$  і  $OB$  (див. рис. 6). При  $T > 846$  К швидкість поздовжньої хвилі  $v_{ql}$  стрімко зростає, що свідчить про впорядкування структури, більш симетричне розташування тетраедрів  $\text{SiO}_4$  і збільшення густини в  $\beta\text{-SiO}_2$ .

Оскільки ауксетичні властивості виникають унаслідок аномаль-

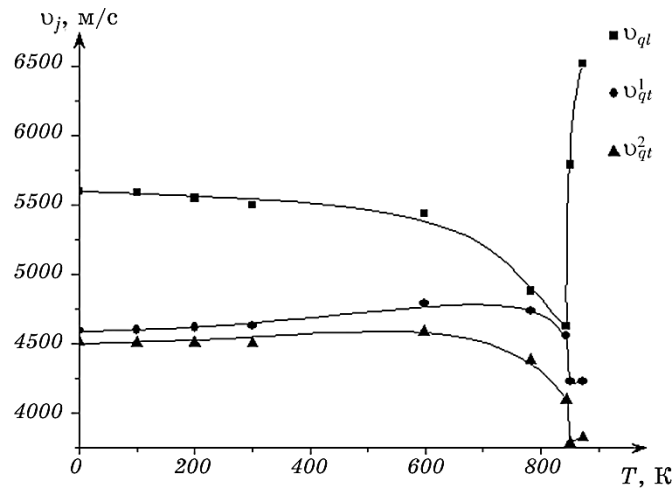


Рис. 7. Залежність швидкостей поширення поперечних і поздовжніх УЗ-хвиль від температури для  $\text{SiO}_2$ .

Fig. 7. The temperature dependence of the velocities of propagation of transverse and longitudinal ultrasonic waves for  $\text{SiO}_2$ .

них деформацій кристалу  $\text{SiO}_2$ , доцільно провести аналізу температурної залежності Грюнайзенового параметра  $\gamma_{ij}$ , який є мірою зсуву частот  $\omega_i$  коливного спектру кристалу  $\gamma_{ij} = -\partial(\ln\omega_i)/\partial(\ln\varepsilon_i)$ , де  $\varepsilon_i$  — тензор деформації. Наявність температурних залежностей коефіцієнтів теплового розширення  $\alpha_{ij}(T)$  [16] та модулів пружності  $C_{ij}(T)$  [7] для  $\text{SiO}_2$  дає можливість розрахувати  $\gamma_{ij}(T)$  (за співвідношенням (11) в [17]). На рисунку 8 наведено залежність  $\gamma_{ij}(T)$  в інтервалі температур 300–870 К. За кімнатної температури  $T = 300$  К Грюнайзенові параметри  $\gamma_{11} = 0,42$ ,  $\gamma_{33} = 0,32$ . Аналогічні результати були одержані методом маятникових смуг. Період маятникових осциляцій  $\Lambda$ , залежно від температури, дорівнює [18]:

$$\ln(\Lambda_T/\Lambda_0) = \Delta M + \beta\Delta T[1 + \Delta M(\gamma - 1/3)], \quad (8)$$

де  $\beta$  — коефіцієнт об'ємного розширення,  $\Delta M = M(T_1) - M(T_2)$ ,  $M$  — показник у Дебайовому температурному множнику. Перший доданок у (8) враховує внесок фоновий множника  $M$  у залежність  $\Lambda(T)$ , а другий — в основному потенціального —  $\beta\Delta T$ . Для кристалів тригональної сингонії замість величини  $\beta$  необхідно враховувати коефіцієнти теплового розширення вздовж осі  $c$  —  $\alpha_{33}$ , і у напрямку перпендикулярно до неї —  $\alpha_{11}$ , а Дебайів множник  $M$  буде дорівнювати:

$$M_\varphi = M_a \cos^2 \varphi + M_c \sin^2 \varphi, \quad (9)$$

де  $\varphi$  — кут між нормаллю до деякої площини дифракції X-хвиль і

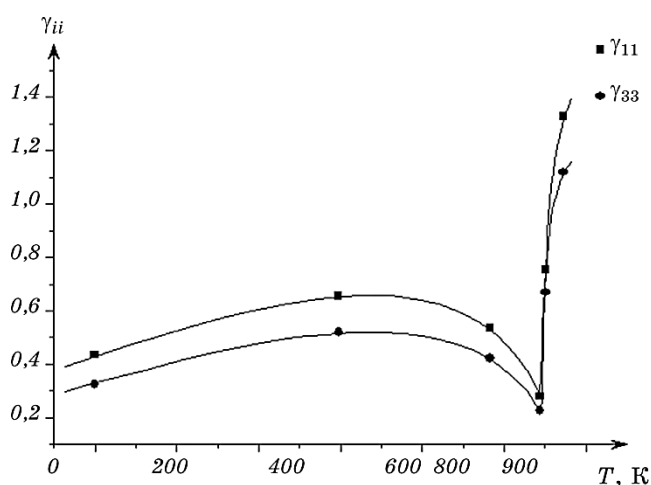


Рис. 8. Температурна залежність параметрів Грюнайзена  $\gamma_{ij}(T)$  для кварцу.

Fig. 8. The temperature dependence of the Grüneisen parameters  $\gamma_{ij}(T)$  for quartz.



напрямок [001]. Одержані в [18] Грюнайзенові параметри методом маятникових смуг рівні  $\gamma_{11} = 0,45$ ,  $\gamma_{33} = 0,6$ , що добре узгоджується із величинами, розрахованими нами.

В інтервалі температур 0–600 К спостерігається лінійна залежність  $\gamma_{ij}(T)$ , що свідчить про незначну ангармонічність теплових коливань. При  $T > 600$  К унаслідок аномальної деформації стійкість кристалічної ґратниці  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> швидко зменшується і поблизу точки фазового перетворення всі Пуассонові коефіцієнти набувають від'ємних значень. У даній області температур  $\gamma_{ij}$  швидко зменшуються. При  $T = 844$  К Грюнайзенові параметри рівні  $\gamma_{11} = 0,28$ ,  $\gamma_{33} = 0,23$ . В  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> з ростом температури спостерігається стрімке зростання  $\gamma_{ij}$ .

#### 4. ВИСНОВКИ

1. За експериментальними значеннями модулів пружності  $C_{ij}$  та податності  $S_{ij}$  побудовано характеристичні поверхні модулів Юнга  $E_i$  монокристалів тригональної сингонії.
2. Вперше побудовано залежності Пуассонових коефіцієнтів  $\mu_{ij}(\varphi, \theta, \psi)$  та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів NaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb, Bi, CaCO<sub>3</sub>, SbAs (25% As), Te, Se,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, As та NaNO<sub>3</sub>.
3. Встановлено критерії аксіяльної та неаксіяльної ауксетичності монокристалів тригональної сингонії.
4. Проведено аналізу температурної залежності ауксетичних властивостей монокристалів SiO<sub>2</sub>. Встановлено механізми виникнення аномальних деформацій в інтервалі температур 0–851 К та зміну ступеня ауксетичності кварцу.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Н. Беломестных, Е. П. Теслева, *Известия Томского политехнического университета*, **306**, № 5: 8 (2003).
2. Д. А. Конёк, К. В. Войцеховский, Ю. М. Пласкачевский, С. В. Шилько, *Механика композиционных материалов и конструкций*, **10**, № 1: 35 (2004).
3. М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М. М. Гунько, А. Я. Струк, *Східно-Європейський журнал передових технологій*, **5**, № 5: 18 (2015).
4. М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М. М. Гунько, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 3: 379 (2015).
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, часть 2: 488 (2011).
7. Landolt-Börnstein, *Group III: Condensed Matter* (Berlin–Heidelberg: Springer: 1992), vol. **29a**, p. 11.
8. Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, Б. Чик, *Ультразвуковые методы в физике твердого*

- тела (Москва: Мир: 1972).
9. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики* (Москва: Наука: 1979).
  10. М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М. М. Гунько, *Явище ауксетичності в твердих тілах* (Чернівці: Друк Арт: 2016).
  11. Р. В. Гольдштейн, В. А. Городцов, Д. С. Лисовенко, *Механика твердого тела*, № 4: 43 (2010).
  12. В. Г. Зубов, М. М. Фирсова, *Кристаллография*, 7, № 9: 469 (1962).
  13. A. Yeganeh-Haeri, D. J. Weidner, and J. B. Parise, *Science*, 257: 650 (1992).
  14. N. R. Keskar and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, 48, No. 22: 16227 (1993).
  15. H. Kimizuka and H. Kaburaki, *Phys. Rev. Let.*, 84, No. 24: 5551 (2000).
  16. *Акустические кристаллы* (Ред. М. П. Шаскольская) (Москва: Наука: 1982).
  17. М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М. М. Гунько, *Фізика і хімія твердого тіла*, 16, № 1: 34 (2015).
  18. Н. Д. Раранский, *Маятниковые и муаровые полосы в реальных монокристаллах* (Дис. ... доктора физ.-мат. наук) (Черновцы: Черновицкий государственный университет: 1987).

## REFERENCES

1. V. N. Belomestnykh and E. P. Tesleva, *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta*, 306, No. 5: 8 (2003) (in Russian).
2. 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).
3. M. D. Raranskyi, V. N. Balazyuk, M. M. Gunko, and A. Ya. Struk, *Shhidno-Evropeys'kyi Zhurnal Peredovykh Tekhnologiy*, 5, No. 5: 18 (2015) (in Ukrainian).
4. M. D. Raransky, V. N. Balazyuk, and M. M. Gunko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 37, No. 3: 379 (2015) (in Ukrainian).
5. R. V. Gol'dshtein, 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*, No. 4, part 2: 488 (2011) (in Russian).
7. Landolt-Börnstein, *Group III: Condensed Matter* (Berlin-Heidelberg: Springer: 1992), vol. 29a, p. 11.
8. R. Truell, Ch. Elbaum, and B. Chik, *Ul'trazvukovye Metody v Fizike Tverdogo Tela* [Ultrasonic Methods in Solid State Physics] (Moscow: Mir: 1972) (Russian translation).
9. Yu. I. Sirotnin and M. P. Shaskol'skaya, *Osnovy Kristallofiziki* [Fundamentals of Crystal Physics] (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
10. M. D. Raransky, V. N. Balazyuk, and M. M. Gunko, *Yavyshche Auksetychnosti v Tverdyykh Tilakh* [Auxetic Phenomenon in Solids] (Chernivtsi: Druk Art: 2016) (in Ukrainian).
11. R. V. Gol'dshtein, V. A. Gorodtsov, and D. S. Lisovenko, *Mekhanika Tverdogo Tela*, No. 4: 43 (2010) (in Russian).
12. V. G. Zubov and M. M. Firsova, *Kristallografiya*, 7, No. 9: 469 (1962) (in Russian).
13. A. Yeganeh-Haeri, D. J. Weidner, and J. B. Parise, *Science*, 257: 650 (1992).

14. N. R. Keskar and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, **48**, No. 22: 16227 (1993).
15. H. Kimizuka and H. Kaburaki, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, No. 24: 5551 (2000).
16. *Akusticheskie Kristally* [Acoustic Crystals] (Ed. M. P. Shaskol'skaya) (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
17. M. D. Raransky, V. N. Balazyuk, and M. M. Gunko, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **16**, No. 1: 34 (2015) (in Ukrainian).
18. N. D. Raranskii, *Mayatnikovye i Muarovye Polosy v Real'nykh Monokristallakh* [Pendular and Moiré Patterns in Real Single Crystals] (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Chernivtsi: Chernivtsi State University: 1987) (in Russian).