

## ПРО ОЦІНКУ ПРУЖНИХ ПОСТІЙНИХ Mg ЗА ДАНИМИ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ІНТЕНСИВНОСТІ ТА ЗСУВУ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙ

Запропоновано метод визначення пружних постійних Mg та його сплавів із використанням лише одного параметра жорсткості, який визначається експериментально за рентген-дифрактометричними даними.

The determination method of elastic constants of Mg and its alloys with attraction single stiffness parameter determined from X-ray diffractometry data has been proposed.

Пружні постійні є фундаментальними характеристиками твердого тіла, які адекватно відображають природу міжатомних сил зв'язку у кристалічній ґратці. Оскільки вони в різних моделях кристалічних ґраток визначаються через потенціали міжатомної взаємодії і можуть бути експериментально визначені акустичними методами, то вони є критерієм перевірки правильності як моделі кристалічної ґратки, так і моделі сил зв'язку між структурними частинками.

Відоме співвідношення між константами жорсткості зв'язку  $F$  у розкладі ґраткового потенціалу за степенями зміщень і пружними постійними  $C_{ijkl}$  для щільно упакованих структур [1] принципово дозволяє оцінити величини  $C_{ijkl}$ , не застосовуючи традиційних методів їх вимірювання. Але при цьому виникає питання достовірності таких оцінок.

З цієї точки зору цікаво розрахувати значення величин  $C_{ijkl}$  деяких металів у границі при  $T=0$  К, використавши для цього єдиний параметр жорсткості зв'язку  $F$ , який визначається із даних дослідження температурної залежності інтенсивності рентгенівських відбивань. Надійність розрахунків  $C_{ijkl}$  можна підвищити шляхом подальшого врахування впливу електронів провідності і нульових коливань на відхилення від співвідношень Коші.

Нами проведений такий розрахунок величин  $C_{ijkl}$  для Mg, вибір якого зумовлений тим, що для нього спостерігається майже повна ізотропність за величиною рентгенівської характеристичної температури  $\Theta_p$  і за параметром Грюнайзена  $\gamma$ . Так, аксіальні відношення  $\Theta_{\parallel}/\Theta_{\perp}=1,08$  в межах

температур 92-292 К [2] і  $\gamma_{\parallel}/\gamma_{\perp}\approx 1$  в інтервалі 5-300 К [3]. Стосовно ефективної маси  $m^*$  для Mg то, як показує аналіз дисперсійних співвідношень для фононів, які отримані різними авторами методом нейтронної спектроскопії [4], існування далекодіючих сил у магнію не є очевидним, а величина  $m^*=1,33m$  [5].

Згідно з [1], для гексагональних щільно упакованих ґраток (ГЩУ) пружні постійні у гармонійному наближенні в позначеннях Фойгта дорівнюють:

$$C_{\mu\nu} = \frac{F_{\text{ГЩУ}}}{12\sqrt{2} \cdot a} \begin{pmatrix} 29 & 11 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 11 & 29 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 8 & 32 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 9 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

де  $a$  – параметр ґратки. Константа жорсткості зв'язку визначається як [6]

$$F_{\text{ГЩУ}} = 0,125 \left( \frac{k}{\hbar} \right)^2 M \Theta_p^2(0),$$

де  $M$  – маса атома.

Для визначення гармонійних значень постійної  $\tilde{F}$  і величини  $\tilde{C}_{\mu\nu}$  необхідно використовувати величини  $\tilde{a}(0)$  і  $\tilde{\Theta}_p(0)$ , які визначаються методом лінійної екстраполяції експериментальних залежностей періоду кристалічної ґратки від температури  $a(T)$  і рентгенівської характеристичної температури  $\Theta_p(T)$  із області високих температур  $T > \Theta_p$  на  $T=0$ К. Така екстраполяція більш фізично обґрунтована для  $\Theta_p(T)$ , ніж для  $\Theta_d(T)$ , визначе-

ної із даних теплоємності, оскільки на температурні залежності першої майже не впливають низькотемпературні аномалії, що зумовлені відмінністю реальної функції спектрального розподілу частот  $g(\omega)$  від дебаївської параболи  $g_D(\omega)$ . Тоді, використовуючи співвідношення з праці [7],

$$\Theta_p(T) = \Theta_p(0)[1 - 2\gamma\beta(T - T_0)], \quad (2)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт термічного розширення, можна визначити гармонійне значення  $\tilde{\Theta}_p(0)$  і величину  $\tilde{F}$ .

Необхідні рентген-дифрактометричні данні із посиланнями на літературні джерела та результати розрахунку  $\tilde{C}_{\mu\nu}$  за формулою (1), для Mg наведені у таблиці 1.

Оскільки для металів співвідношення Коші не виконується, то необхідно врахувати нецентральні взаємодії, використовуючи відому модель Де-Лоне, згідно з якою для металів гексагональної або тетрагональної сингонії

$$\begin{aligned} C_{13} - C_{44} &= K_{ел}, \\ C_{12} - C_{66} &= K_{ел}, \end{aligned} \quad (3)$$

де  $K_{ел}$  – модуль всестороннього стиску електронів провідності. Цю величину можна розрахувати, визначивши енергію Фермі  $\epsilon_F$  колективізованих електронів при  $T=0$  К, в загальноприйнятих позначеннях:

$$K_{ел} = \frac{3}{2} \frac{\epsilon_0}{V}, \quad \text{де } \epsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3Nn_0}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (4)$$

З іншого боку, навіть при  $T=0$  К і центральній взаємодії, порушення співвідношення Коші (4) зумовлено існуванням нульових коливань, які, крім того, є ангармонійними. Це можна врахувати використавши співвідношення [6]:

$$C_{12} - C_{44} = \frac{9\varphi(T)\gamma^2}{N_A V_Z}, \quad (5)$$

Таблиця 1. Динамічні характеристики для розрахунку пружних постійних і значень  $\tilde{C}_{\mu\nu}$  без врахування відхилень від співвідношень Коші для Mg

$\Theta_p$ , К	$\gamma_\Gamma$	$\beta$ , $10^{-6}$ К $^{-1}$	$\Theta_p(0)$ , К	$\tilde{\alpha}(0)$ , $10^{-10}$ М	$\tilde{F}$ , $10^{-7}$ Н/М
303 [8]	1,55 [3]	77,1 [3]	326	3,1950 [9]	0,925
$\tilde{C}_{\mu\nu}$ , $10^{11}$ Н/М $^2$					
$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$
0,495	0,546	0,136	0,153	0,188	0,136

де  $N_A$  – число Авогадро,  $V_Z$  – об'єм елементарної комірки,  $\varphi(0) = \frac{9}{8} N_A K \Theta_D$  при  $T=0$  К у наближенні Дебая. Оскільки при  $T=0$  К заміна функції  $g(\omega)$  на  $g_D(\omega)$  є добрим наближенням, то параметр  $\gamma$  в (5) можна вважати таким, що дорівнює звичайному параметру Грюнайзена  $\gamma_\Gamma$ , значення якого наведені у таблиці 1.

Дійсно, згідно з [10],

$$\gamma(n) = -\frac{1}{n} \frac{d \ln \langle \omega^n \rangle}{d \ln V}, \quad (6)$$

де  $\langle \omega^n \rangle$  –  $n$ -й момент функції  $g(\omega)$ , а ефективні величини  $\gamma$ , наприклад,  $\gamma(-2)$ , визначаються із рентгенівських даних при  $T > \Theta_p$  і  $\gamma(-1)$  при  $T \approx 0$  К.

Якщо  $g(\omega) = g_D(\omega)$ , то  $\langle \omega^n \rangle = \text{const } \omega_D^n$ , і

$$\gamma(n) = -\frac{1}{n} \frac{d \ln \omega_D^n}{d \ln V} = -\frac{1}{n} \frac{d \ln \Theta_D^n}{d \ln V} = -\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V} = \gamma_\Gamma.$$

Зі співвідношень (3) і (5) випливає, що вплив електронів провідності і нульових коливань на відхилення від співвідношень Коші потребує врахування їх сумарного внеску, процедура якого наведена нижче.

Для ГЦУ ґраток існує два співвідношення Коші  $C_{11} = C_{44}$  і  $C_{12} = C_{66}$ , перше з яких виконується, що випливає із (1), а друге порушене внаслідок внутрішніх зміщень атомів при коливаннях двох підґраток Mg [1]. За відомими значеннями  $V_Z$ ,  $n_0$ ,  $m^*$  отримуємо  $\mu_0 = 5,3$  еВ і  $K_{ел} = 0,241 \cdot 10^{11}$  Н/М $^2$ . Надалі значення всіх  $C_{\mu\nu}$ ,  $E$ ,  $G$  наводяться в одиницях  $10^{11}$  Н/М $^2$ . Модифікуючи (5), для випадку гексагональної ґратки отримуємо:

$$\begin{aligned} C_{13} - C_{66} &= \frac{9\varphi(0)\gamma_\perp^2}{NV_Z}, \\ C_{12} - C_{66} &= \frac{9\varphi(0)\gamma_\parallel^2}{NV_Z}. \end{aligned} \quad (7)$$

Враховуючи сумарний внесок ефектів (3) і (5), а також уже існуюче відхилення від другого співвідношення Коші (таблиця 1), отримуємо значення  $C_{13} - C_{44} = 0,99$ ,  $C_{12} - C_{66} = 0,132$ , звідки  $C_{12} = 0,285$ . Однак при цьому співвідношення  $2C_{66} = C_{11} - C_{12}$ , яке випливає із симетрії середньої сингонії і яке повинно б виконуватися автоматично, буде порушено. Це означає, що не тільки діагональні модулі  $C_{11}$ ,  $C_{66}$ , але й  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ , наведені у таблиці 1, згідно з (1), повинні бути скоректовані за величиною  $C_{12} = 0,285$ . Дійсно, (1) потребує, щоб  $C_{\mu\nu}$  відносилися між собою як

$$C_{33}:C_{11}:C_{12}:C_{16}:C_{13}:C_{44}=32:29:11:9:8:8. \quad (8)$$

Тоді, помножуючи величину  $C_{12}=0,285$  на коефіцієнти 32/11, 29/11, 9/11 і 8/11 отримаємо значення модулів  $C_{33}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{44}$  відповідно, які задовольняють (7) і (8). Щоб уникнути виконання першого співвідношення Коші значення недиагонального модуля  $C_{13}=0,235$ , природно, залишається незмінним.

Уточнені таким шляхом значення пружних постійних Mg наведені в таблиці 2. Зрозуміло, що їх величини необхідно порівнювати з гармонійними величинами  $\tilde{C}_{\mu\nu}$ , які визначаються шляхом лінійної екстраполяції експериментальних залежностей  $C_{\mu\nu}(T)$  з області високих температур на  $T=0$  К. Таке порівняння відображено в таблиці 2 де  $\tilde{C}_{\mu\nu}$  для Mg взяті із [11].

Із таблиці 2 видно, що, хоча оцінка  $\tilde{C}_{\mu\nu}$  виконана з використанням спрощеної теоретичної моделі, її результати, все ж таки, непогано узгоджуються з експериментальними даними. Так, для Mg максимальне розходження за  $C_{33}$  приблизно 15,5%.

Зрозуміло, що запропонована вище процедура розрахунку  $C_{\mu\nu}$  за рентген-дифрактометричними даними не може бути універсальним методом у застосуванні до будь-яких металів або сплавів. Але для таких об'єктів як сплави на основі Mg та інших ГЦУ металів, а також дзета-фаз з аксіальним співвідношенням  $c/a$ , близьким до ідеального [12], такі попередні оцінки  $C_{\mu\nu}$ , без сумніву, можуть бути корисними. Крім того, беручи до уваги, що безпосереднє експериментальне визначення величин  $C_{\mu\nu}$  потребує зразків високого ступеня монокристалічності та інколи суттєвих розмірів, то такий метод можливо єдина можливість отримання попередньої об'єктивної інформації про пружні характеристики вищезгаданих матеріалів.

Таблиця 2. Розраховані й експериментальні величини  $\tilde{C}_{\mu\nu}$ , які екстрапольовані на  $T=0$  К

Визначення	$\tilde{C}_{\mu\nu}, 10^{11} \text{ Н/м}^2$					
	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$
Розрахунок	0,751	0,829	0,207	0,233	0,285	0,235
Експеримент	0,667	0,702	0,198	0,202	0,262	0,219

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лейбфрід Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. – М.: Мир, 1963.
2. Лотоцький В.Б., Михальченко В.П. Оцінка сил міжатомного зв'язку в аксіальних кристалах // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 201: Фізика. Електроніка. - Чернівці: ЧНУ, 2004. – С.101-103.
3. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974.
4. Игелстаф Н. Рассеяние тепловых нейтронов. – М.: Наука, 1978.
5. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.
6. Ludwig W. Springer Tracts in Modern Physics. – Berlin, Heidelberg, New-York, 1967.
7. Михальченко В.П., Кушита Г.П. Визначення сталої Грюнайзена 12%-ного хромистого фериту рентгенографічним методом // УФЖ. – 1963. – 8. – С.779-782.
8. Wantobe Y, Iwasaki H., Ogawa S. X-ray investigation of Mg // J. Appl. Phys. Japan. – 1971. – 10. – P.786.
9. Pearson W. A Handbook of lattice spacings and structures of mettals and alloys. – New-York-London: Pergamon Press, 1958.
10. Barron T.H.K., Leadbetter A.J., Morrison J.A., Salter L.S. Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids. – Viena: Intern. Atomic Agency, 1963.
11. Лейбфрід Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. – М.: Мир, 1963.
12. Канн Р. Физическое металловедение. – М.: Мир, 1967.