

М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.М. Гунько, Х.Р. Третяк

Вплив d - та f -стиску на анізотропію пружних властивостей монокристалів з ГЩУ граткою

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 50012 Чернівці,
Україна, e-mail: ftt2010@bigmir.net

Із застосуванням теорії пружності анізотропних кристалів та комп'ютерної обробки експериментальних даних побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга і встановлені закономірності їх формування. Проведено детальний аналіз анізотропії пружних властивостей монокристалів перехідних металів з ГЩУ граткою. Вперше виявлено вплив d - та f -стиску на анізотропію пружних властивостей. Встановлено кореляцію між анізотропією пружності та іншими фізичними властивостями перехідних металів.

Ключові слова: модулі пружності, модуль Юнга, анізотропія пружності, d -стиск, f -стиск.

Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Періодичність зміни фізико-хімічних властивостей елементів в таблиці Д.І. Менделєєва обумовлена в основному послідовним заповненням електронних енергетичних рівнів з ростом порядкового номера Z . Порушення послідовності заповнення, яке спостерігається у елементів IV–VI періодів, приводить до утворення незавершеності електронної будови внутрішніх $3d$ -, $4d$ -, $5d$ - та $4f$ -оболонки у ряду атомів. Елементи, у яких незавершена будова d - та f -оболонки називаються перехідними. До перехідних елементів відносяться Sc–Ni (IV–період), Y–Pd (V–період), Ce–Lu (VI–період – лантаніди) та Hf–Pt (VI–період). Актиноїди Th–Md (незабудована $5f$ -оболонка) у даній роботі не розглядаються. При кристалізації відбувається розширення зовнішніх енергетичних рівнів електронів і виникнення енергетичних зон, які можуть частково перекриватись, утворюючи spd -гібридні орбіталі. Виникнення змішаних гібридизованих орбіталей суттєво впливає на формування унікальних фізичних властивостей перехідних металів: зменшення атомних і іонних радіусів при зростанні порядкового номера Z (d -та- f -стиск), поява оригінальних магнітних властивостей, збільшення модулів пружності та енергії зв'язку між атомами, зміна валентності тощо.

Встановлений взаємозв'язок між електронною структурою і властивостями твердих тіл постійно спонукав до спроб виявлення кореляцій між певними

фізико-хімічними властивостями і атомним номером Z [1-3]. Однак при проведенні таких фундаментальних досліджень досить часто не враховується зміна типу кристалічної гратки та характеру хімічного зв'язку в деяких групах та періодах (наприклад, d -перехідні метали, лантаніди, актиноїди тощо). Переважна більшість експериментальних робіт проведена для полікристалічних тіл, які є ізотропними за своїми властивостями. У той же час для кристалів навіть з однією просторовою групою симетрії спостерігається гетеродесмічність хімічного зв'язку та анізотропія фізичних властивостей. Нехтування цього не дає можливості встановити загальні закономірності зміни властивостей в рядах елементів та часто приводить до неоднозначності отриманих результатів і некоректності сформульованих висновків.

У даній роботі на основі численних експериментальних і теоретичних даних, запозичених із [4, 5], проведено детальний аналіз анізотропії пружних властивостей монокристалів перехідних елементів. Із застосуванням теорії пружності анізотропних кристалів та комп'ютерної технології обробки експериментальних результатів побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга перехідних металів та встановлені закономірності їх формування. Вперше виявлено вплив d - та f -стиску на анізотропію пружних властивостей. Встановлено кореляцію між анізотропією пружності та іншими властивостями перехідних металів.

I. Теоретичні основи

Пружні властивості анізотропних кристалів гексагональної сингонії описуються тензором модулів пружності

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

де компоненти C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} і C_{44} називаються пружними постійними або модулями пружності.

Існує взаємозв'язок між швидкістю поширення ультразвукових (УЗ) хвиль u_i і модулями пружності C_{ij} . Отже, для визначення C_{ij} необхідно спрямувати поширення УЗ хвиль у певних кристалографічних напрямках (hkl) та врахувати їх поляризацію. Для УЗ хвиль, що поширюються вздовж осі 6-го порядку [001] отримаємо [6]:

$$u_{1[001]}^{[001]} = \left(\frac{C_{33}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поздовжна хвиля,}$$

$$u_{2[001]}^{[010]} = \left(\frac{C_{44}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля,} \quad (2)$$

$$u_{3[001]}^{[100]} = \left(\frac{C_{44}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля;}$$

і для напрямку поширення УЗ хвиль вздовж осей другого порядку [100]:

$$u_{4[100]}^{[100]} = \left(\frac{C_{11}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поздовжна хвиля,}$$

$$u_{5[100]}^{[001]} = \left(\frac{C_{44}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля,} \quad (3)$$

$$u_{6[100]}^{[010]} = \left(\frac{C_{11}-C_{12}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля.}$$

При поширенні УЗ хвиль в напрямку [101], який утворює кут 45° з осями [100] і [001] отримаємо:

$$ru_{7[101]}^2 = \frac{1}{4}(C_{11}-C_{12}+2C_{44}) \quad (4a)$$

і для поперечних хвиль, які поширюються в напрямку $[\sqrt{2}, 0, \sqrt{2}]$ зі зміщенням вздовж осі [010]

$$ru_{8,9[101]}^2 = \frac{1}{4}(C_{11}+C_{33}+2C_{44}) \pm \left(\left(\frac{C_{11}-C_{33}}{4} \right)^2 \pm (C_{13}+C_{44})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4b)$$

Для поперечної і поздовжніх хвиль напрямки поляризації визначаються окремо. У співвідношеннях (2)-(4) нижні індекси у квадратних дужках визначають напрямок поширення УЗ хвиль, а верхні – напрямок їх поляризації, ρ – густина кристала.

Визначені за співвідношеннями (2)-(4) модулі пружності C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} і C_{44} дозволяють розрахувати найбільш важливі фізичні параметри ГЩУ монокристалів: модуль Юнга, модуль

всєбічного стиску, коефіцієнт Пуассона, температуру Дебая, параметр Грюнайзена та інші (див. табл. 1).

Критерієм механічної стабільності кристалічної ґратки монокристалів є додатність детермінантів усіх матриць послідовних рангів квадратичної форми (1), тобто додатність усіх головних мінорів [7], що для кристалів гексагональної сингонії приводить до наступних співвідношень між компонентами C_{ij} :

$$\begin{aligned} K_{S_1} &= C_{11} - C_{12} > 0; & K_{S_2} &= C_{44} > 0; \\ K_{S_3} &= C_{11}C_{13} - C_{13}^2 > 0; & K_{S_4} &= [C_{33}(C_{11}-C_{12}) - 2C_{13}^2] > 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Table 1

Basic physical properties of single crystals of the hcp lattice [4, 5]

Crystal	Lattice unit, nm		T_{nr} , K	C_V , kJ/kg·K	Θ_D , K	КТР, $10^{-6} K^{-1}$		r_i , nm; valence	c/a
	a	c				α_c	α_a		
Be	0.22826	0.35836	1558	1.8	1160	9.2	12.4	0.035 2 ⁺	1.5699
Mg	0.32088	0.52095	922	1.02	405	26.8	24.7	0.066 2 ⁺	1.6235
Zn	0.26649	0.49469	692.7	0.461	327	63.5	13.2	0.074 2 ⁺	1.8563
Cd	0.29791	0.56183	594.1	0.230	198	54	19.6	0.097 2 ⁺	1.8858
α -Tl	0.34564	0.55310	576.7	0.136	78.5	36.3	26.1	0.095 3 ⁺	1.6009
α -Sc	0.33088	0.52680	1812	0.56	359	15.1	7.61	0.081 3 ⁺	1.5921
α -Ti	0.29512	0.46826	1941	0.523	420	5.7	9.6	0.076 3 ⁺	1.5866
α -Co	0.25070	0.40686	1768	0.414	385	14.6	10.3	0.063 3 ⁺	1.6229
α -Y	0.36451	0.57305	1801	0.299	265	19.2	4.6	0.092 3 ⁺	1.5721
α -Zr	0.32317	0.51476	2125	0.290	291	7.36	4.99	0.079 4 ⁺	1.5928
α -Tc	0.27400	0.43980	2445	0.243	451			0.064 4 ⁺	1.6051
α -Ru	0.27060	0.42816	2607	0.238	580	11.1	6.7	0.067 4 ⁺	1.5823
α -Hf	0.31880	0.50422	2495	0.143	251	5.9	5.9	0.078 4 ⁺	1.5816
Re	0.27762	0.44568	3453	0.134	416.7	4.7	6.1	0.072 4 ⁺	1.6139
Os	0.27343	0.43175	3318	0.129	278.5	5.6	3.9	0.065 4 ⁺	1.5789
α -La	0.37700	1.21590	1193	0.278	146	4.9	4.9	0.114 3 ⁺	3.2252
α -Pr	0.36720	1.18326	1204	0.192	148	6.5	6.5	0.101 3 ⁺	3.2223
α -Nd	0.36582	1.17966	1291		152	6.7	6.7	0.099 3 ⁺	3.2247
Pm	0.36500	1.16500	1398	0.275		9	9	0.106 3 ⁺	3.1918
α -Gd	0.3636	0.57810	1585	0.175	184.8	12.5	6.3	0.093 3 ⁺	1.5910
α -Tb	0.36055	0.56966	1626	0.179	173	10.3	10.3	0.092 3 ⁺	1.5700
α -Dy	0.35915	0.56501	1680	0.170	177	16.6	6	0.09 3 ⁺	1.5732
α -Ho	0.35778	0.56178	1743	0.165	176	13	5	0.091 3 ⁺	1.5702
α -Er	0.35592	0.55850	1795	0.168	179	12.3	12.3	0.085 3 ⁺	1.5692
α -Tm	0.35375	0.55540	1818	0.160	183	12.3	12.3	0.086 3 ⁺	1.5700
α -Lu	0.35052	0.55494	1936	0.265	186	19	5.2	0.084 3 ⁺	1.5833

У базисній площині (001), перпендикулярній довісьшостого порядку, пружні властивості гексагональних кристалів ізотропні описуються тільки двома пружними податливостями S_{11} і S_{12} , які визначають модуль Юнга E_i і коефіцієнт Пуассона ν_{ij} ; модуль Юнга на напрямку [001] визначається величиною S_{33} ,

авідповідний коефіцієнт Пуассона – S_{13} і S_{33} ; податливість S_{44} характеризує напруги, які виникають при зсуві у базисній площині (001). Анізотропія пружних властивостей гексагональних кристалів визначається декількома параметрами, які лінійним чином комбінують модулі пружності C_{ij} , серед яких найбільш важливим є [8]:

$$A_1 = \frac{C_{33}}{C_{11}}; A_2 = \frac{C_{44}}{C_{66}}; A_3 = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{13}}; A_4 = \frac{2(S_{11} + S_{13})}{S_{44}} \quad (6)$$

Для побудови характеристичних поверхонь модулів Юнга E_i , які найбільш повно ілюструють анізотропію пружних властивостей кристалів, використано співвідношення [9]:

$$E'_i = 1/[(a_{11}^4 + a_{12}^4 + 2a_{11}^2 a_{12}^2) S_{11} + (2a_{11}^2 a_{12}^2 - 2a_{11}^2 a_{12}^2) S_{12} + 2a_{13}^2 (a_{11}^2 + a_{12}^2) S_{13} + a_{13}^4 S_{33} + a_{13}^2 (a_{12}^2 + a_{11}^2) S_{44}] \quad (7)$$

Перетини характеристичних поверхонь (7) Юнга кристалографічними площинами (hkl) дають можливість отримати числові значення модулів

II. Результати та їх обговорення

Перехідні метали при кристалізації утворюють ОЦК, ГЦК, ГЦУ і навіть ромбодричну ґратки. Формування характеристичних поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії описані в роботі [10]. Для виявлення закономірностей змін фізичних властивостей з ростом Z необхідно вибрати один найбільш характерний тип кристалічної ґратки. Серед елементів періодичної системи ГЦУ ґратку мають Be, Mg (II і III періоди); α -Sc, α -Ti, α -Co, Zn (IV період); лантаноїди α -La, α -Pr, α -Nd, Pm, α -Gd, α -Tb, α -Dy, α -Ho, α -Er, α -Tm, α -Lu; α -Y, α -Zr, α -Tc, α -Ru, Cd (V період) і α -Hf, Re, Os, α -Tl (VI період) – всього 26 елементів з просторовою групою симетрії $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$. Із них Be і Mg відносяться до неперехідних металів (IIA група), а Zn, Cd (IIB група) та Tl (IIIA група) мають повністю заповнені $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -оболонки відповідно. Отже, за визначенням та своїми фізико-хімічними властивостями вони не відносяться до перехідних металів і ефектів d - та f -стисків тут не слід очікувати.

У таблиці 1 наведені основні фізичні характеристики монокристалів з ГЦУ ґраткою II-VI періодів, запозичені із робіт [4, 5]. В таблиці 2 представлені параметри пружної анізотропії A_1 , A_2 , A_3 , A_4 та E_3/E_1 , розраховані за співвідношеннями

поверхні модулів Юнга E_i монокристалів, для яких відомі експериментальні значення модулів пружності C_{ij} (див. табл. 2). На рис. 1 представлені характеристичні поверхні E_i металів у порядку зростання Z для окремих характерних груп (II, III), IV, VI-VI періодів. Така послідовність представлення дозволяє провести аналіз зміни фізичних властивостей в окремих рядах ГЦУ металів із ростом Z та виявити окремо вплив $3d$ -, $4d$ -, $4f$ - та $5d$ -стисків на закономірність формування характеристичних поверхонь модулів Юнга.

Аналіз рис. 1 показує, що характеристичні поверхні мають усі елементи симетрії, характерні для ГЦУ кристалів з просторовою групою симетрії $P6_3/mmc$, а екстремальні значення модулів Юнга зосереджені у кристалографічних напрямках $[100]$ і $[001]$, для яких із співвідношення (7) слідує:

$$E_{[100]} = 1/S_{11}; E_{[001]} = 1/S_{33} \quad (8)$$

Оскільки абсолютні значення модулів Юнга в одному напрямку для різних металів суттєво відрізняються, для аналізу їх змін з ростом Z необхідно ввести наступне відношення $X = E_{[001]}/E_{[100]}$,

яке характеризує анізотропію пружних властивостей ГЦУ кристалів.

а) неперехідні метали.

Table 2

Elastic parameters hcp crystals

Crystal	Modulus, GPa [4, 5]					Anisotropy				
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	A_1	A_2	A_3	A_4	E_c/E_a
Be	288.8	20.1	4.7	354.2	154.9	1.226	1.153	1.090	1.065	1.232
Mg	59.28	25.9	21.57	61.35	16.32	1.035	0.978	0.866	0.558	1.115
Zn	163.7	36.4	53	63.47	38.79	0.388	0.610	0.701	0.072	0.298
Cd	114.5	39.5	39.9	50.85	19.85	0.444	0.529	0.532	0.141	0.366
α -Tl	40.83	35.4	28.96	52.91	7.27	1.296	2.678	1.225	1.323	3.193
α -Sc	99.3	45.7	29.4	109.6	27.70	1.104	1.034	0.793	0.616	1.289
α -Ti	162.4	92	69	180.7	46.70	1.113	1.327	1.000	0.718	1.373
α -Co	306.3	165.1	53	357.4	75.33	1.167	1.067	0.737	0.612	1.489
α -Y	79.51	30.58	29.07	78.7	25.13	0.990	1.027	0.996	0.588	1.005
α -Zr	143.7	73.04	65.88	165.1	32.40	1.150	0.917	0.833	0.499	1.267
α -Tc	437.4	212.9	159.2	572	115.8	1.308	1.032	0.833	0.607	1.540
α -Ru	562.6	187.8	168.2	624.2	180.6	1.109	0.964	0.916	0.608	1.148
α -Hf	181.1	77.2	66.1	196.2	55.70	1.087	1.072	0.969	0.622	1.166
Re	617.7	274.9	205.6	682.8	160.5	1.105	0.937	0.779	0.551	1.240
α -Pr	49.4	23	14.3	57.4	13.60	1.162	1.030	0.775	0.620	1.377
α -Nd	54.8	24.6	16.6	60.9	15.00	1.111	0.993	0.785	0.594	1.277
α -Gd	66.7	25	21.3	71.9	20.70	1.078	0.993	0.912	0.603	1.136
α -Tb	67.88	24.32	22.99	72.25	21.40	1.064	0.983	0.953	0.592	1.090
α -Dy	74.66	26.16	22.33	78.71	24.27	1.054	1.001	0.928	0.620	1.100
α -Ho	76.12	26	20.72	80.15	25.92	1.053	1.034	0.936	0.654	1.108
α -Er	83.88	29.25	24.21	84.32	26.45	1.005	0.968	0.887	0.598	1.050
α -Tm	86.3	31	24.5	84	27.70	0.973	1.002	0.896	0.613	1.025
α -Lu	86,23	32	28	80,86	26,79	0,938	0,988	0,920	0,577	0,965

(6, 7) із експериментальних значень C_{ij} [4, 5]. За співвідношенням (7) побудовані характеристичні

Формування характеристичних поверхонь модулів Юнга анізотропних кристалів безпосередньо

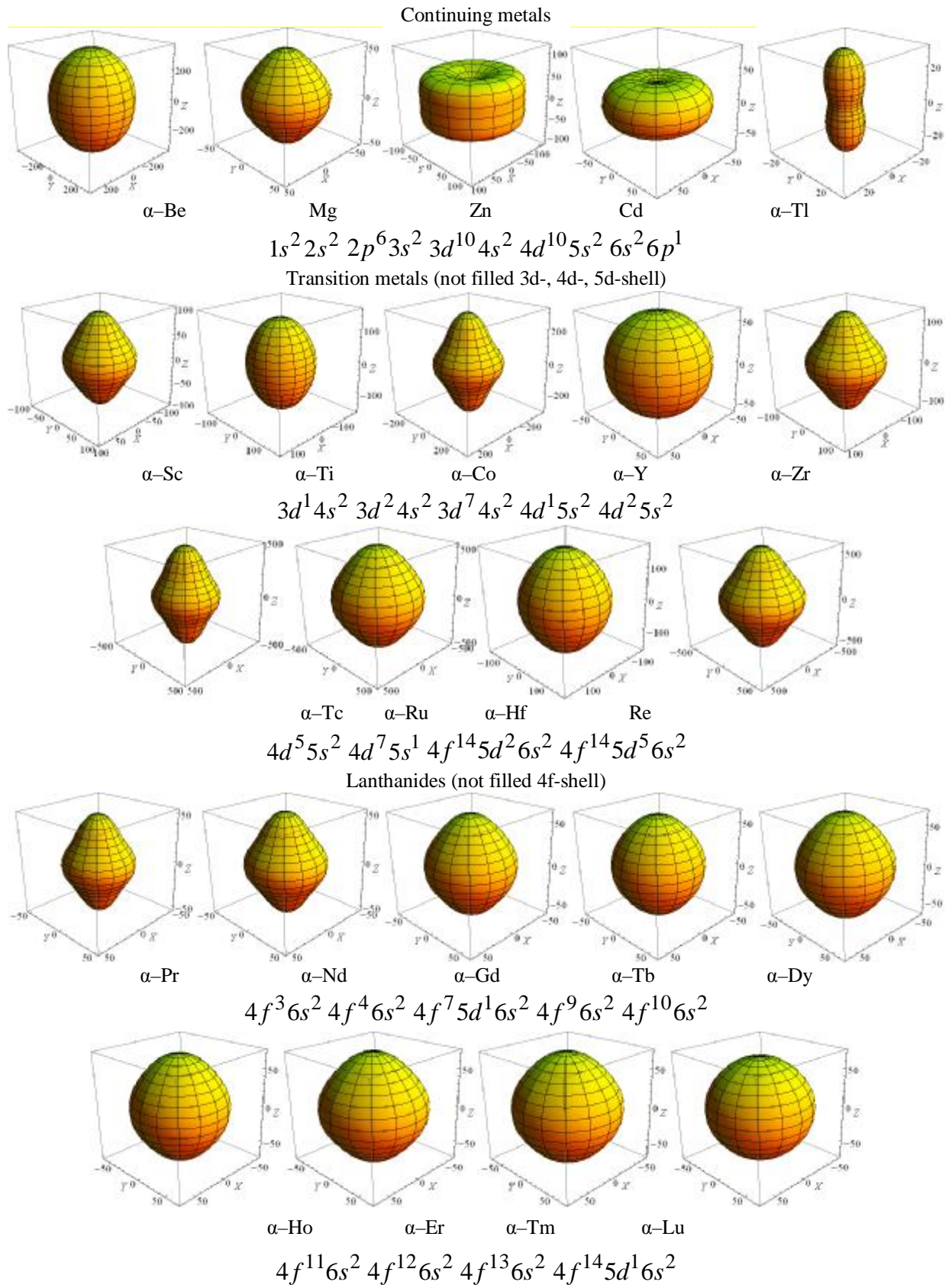


Fig. 1. Characteristics surfaces of the Young's modulus of the metals with hcp lattice crystals.

пов'язано з їх структурними особливостями. По-перше, щільне упакування атомів АВАВ... (структурний тип Mg) приводить до утворення гексагональної ґратки з періодами трансляцій a і c .

Для ідеальної ГЦУ ґратки відношення $c/a = 1,6333$. Отже, відношення c/a характеризує стиск або розтяг ґратки вздовж напрямків $[001]$ і $[100]$. По-друге, щільність упакування залежить від.

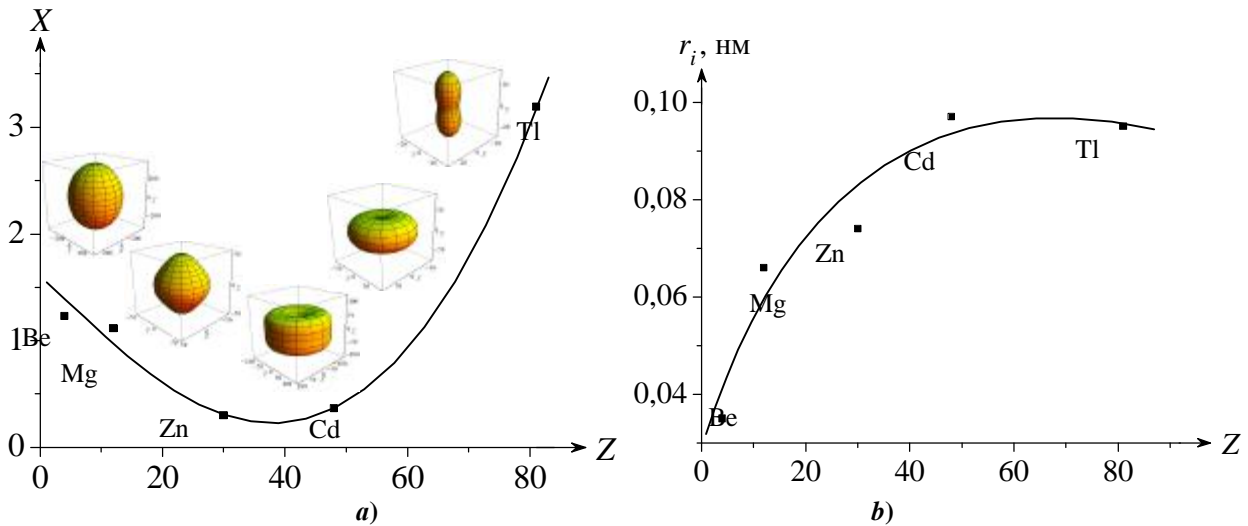


Fig. 2. Dependence of anisotropy of the elastic properties $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ (a) and ionic radius r_i (b) due the atomic number Z .

координаційного числа (КЧ), розмірів атомів або іонів r та гібридизації електронних орбіталей

На рис. 2,а зображена залежність $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ від атомного номера Z неперехідних металів Be, Mg, Zn, Cd, Tl. У елементів Be і Mg конфігурація електронів $1s^2 2s^2$ та $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ відповідно.

Іонний радіус r_i зростає (рис. 2,б), а відношення c/a наближається до ідеального (див. табл. 1). Для елементів Zn і Cd конфігурація зовнішніх електронів $3d^{10} 4s^2$ та $4d^{10} 5s^2$, тобто у них повністю заповнені $3d$ (Zn) та $3d$ і $4d$ (Cd) оболонки. Аналіз зонної структури даних кристалів показує, що при збільшенні Zd -зони поступово опускаються до ядра, не приймають участь у гібридизації електронів і швидко перетворюються в енергетичні рівні атомних остовів [1]. При цьому іонні радіуси поступово зростають (рис. 2,б), а валентність залишається рівною 2^+ . Суттєво зростає відношення c/a до 1,8563 і 1,8858, що приводить до збільшення анізотропії пружних властивостей $E_{[001]} / E_{[100]}$ та коефіцієнтів теплового розширення a_c / a_a (табл. 1).

Талій відноситься до IIIA групи, у якого повністю заповнені $3d$ -, $4d$ - та $4f$ -оболонки, а на зовнішніх енергетичних рівнях знаходяться $6s^2 6p^1$ -електрони. Тому його валентність зростає до 3^+ і, відповідно, іонний радіус r_i дещо зменшується ($r_i^{Tl} = 0,095$ нм) у порівнянні з Zn і Cd. Не дивлячись на те, що дані кристали належать до різних періодів і груп елементів періодичної системи, тенденція до збільшення іонних радіусів r_i з ростом порядкового номера атомів Z зберігається, що є характерним для неперехідних металів (рис. 2,б). Анізотропія пружних властивостей $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ різко зростає до 3,193. Аналогічні зміни спостерігаються і для

параметрів анізотропії $A_1 - A_4$ (табл. 2). Необхідно також відзначити, що між анізотропією пружних властивостей X та термодинамічними параметрами C_V , q_D , T_{nl} спостерігається однозначна взаємна кореляція.

б) перехідні d -метали.

Особливості фізико-хімічних властивостей перехідних d -металів обумовлені в основному незавершеністю будови внутрішніх $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -орбіталей. Енергія d -електронів за порядком величини дорівнює енергії валентних s -, p -електронів. Ефективний борівський діаметр орбіти s - і p -електронів $d_{ef}^{s,p}$ набагато більший найменшого періоду ґратки ГЦУ металів $d_{hkl} \approx 3,2 \text{ \AA}$ ($d_{ef}^{s,p} > d_{hkl}$), а для d -орбіталей – $d_{ef}^d \approx d_{hkl}$ (див. табл. 20.1 в [11]). Це приводить при кристалізації до перекриття енергетичних рівнів і утворення гібридизованих spd -орбіталей. Отже, хімічний зв'язок атомів перехідних d -металів здійснюється внаслідок перекриття s -, p - і d -орбіталей. При зростанні Z і поступовому заповненні d -рівнів електронами відбувається компенсація заряду ядра, потенціальна яма поблизу ядра атома стає глибшою і рівні s - і p -електронів знижуються, що зменшує віддаль між найближчими сусідніми атомами у порівнянні з відповідними відстанями в неперехідних металах [1]. Це приводить до зменшення іонних радіусів r_i з ростом порядкового номера атома Z – ефект d -стиску (див. табл. 1). Аналіз електронної структури атомів перехідних металів, проведений в роботах [1, 11], показує, що характер локалізації d -, s - і p -електронів є різним для рядів $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -металів і стає менш помітним при зростанні головних квантових чисел. Довжини хімічного зв'язку d_{hkl} та кутовий розподіл електронної густини визначають індивідуальну структуру кожного кристала. В

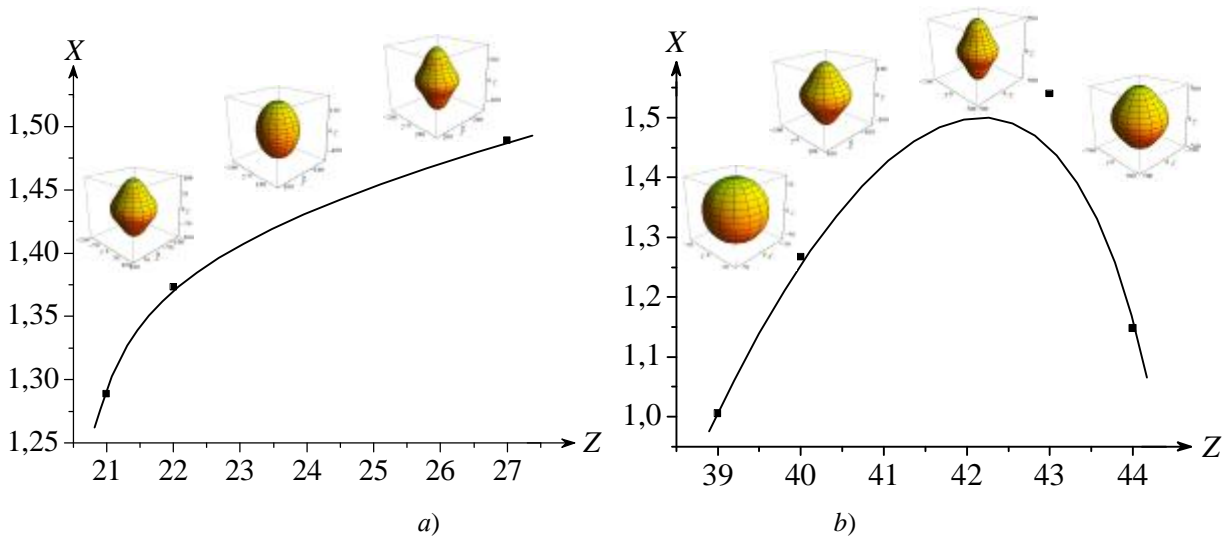


Fig. 3. The dependence of the anisotropy of elastic properties $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ due Z for transition 3d- (a) and 4d- metals (b).

таблиці 1 наведені періоди трансляції a і c для перехідних металів, які вимірюються експериментально з високою точністю ($\pm 0,0001 - 0,0005$ нм) і дозволяють визначити довжини хімічних зв'язків d_{hkl} , координаційні числа та тип упакування атомів.

Усі перехідні 3d-, 4d- і 5d-метали мають двошарове гексагональне упакування атомів типу $ABAB\dots$, тобто ГЦУ ґратку. Однак співвідношення c/a коливається в межах 1,5721 (α -Y) – 1,6229 (α -Co). Найбільше до ідеального упакування атомів наближаються кристалічні ґратки металів α -Co (1,6229), Re (1,6139) та Tc (1,6051). Співвідношення c/a характеризує зміну довжини хімічного зв'язку d_{hkl} та кутів розорієнтації гібридизованих sd - і spd -орбіталей, що без сумніву також впливає на іонний радіус r_i (див. табл. 1).

Тензор модулів пружності C_{ij} , компоненти якого наведені в таблиці 2, для перехідних d -металів, адекватно відтворює природу сил міжатомної взаємодії в кристалічній ґратці. Анізотропний характер пружних властивостей кристалів може бути відображений при побудові характеристичних поверхонь модулів Юнга. Наявність експериментальних значень компонент тензора C_{ij} та коефіцієнтів теплового розширення α_{ij} дозволяє розрахувати основні параметри динаміки кристалічних ґраток досліджуваних кристалів, а саме: характеристичні температури Дебая $q(hkl)$ і параметрів Грюнайзена g_{ij} [12]. На рис. 1 наведені характеристичні поверхні модулів Юнга розраховані за співвідношенням (7). Залежність анізотропії пружних властивостей $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ для перехідних 3d- і 4d-металів від Z представлена на рис. 3. Аналіз залежності X від Z для 5d-металів не

представлений на рис. 3, оскільки експериментальні значення C_{ij} відомі тільки для α -Hf Re. На початку кожного ряду 3d-, 4d- і 5d-металів величини X α -Sc, α -Y і α -Hf мають мінімальні значення (1,289, 1,005 і 1,160) і поступово зростають до 1,489, 1,540, 1,240 (рис. 3) (за винятком α -Ru). Іонні радіуси r_i навпаки досягають максимальних значень для α -Sc, α -Y і α -Hf і поступово спадають з ростом Z ($r_i(\alpha$ -Ru) $>$ $r_i(\alpha$ -Tc)) (табл. 1).

Аномальна поведінка α -Ru пов'язана з різким зростанням періоду ґратки c ($\Delta c = 0,01164$ нм) при переході від α -Tc до α -Ru, при цьому період a практично не змінюється ($\Delta a = 0,0036$ нм). Це приводить до стиску кристалічної ґратки α -Ru вздовж напрямку [001], зменшенню співвідношення c/a (для α -Tc $c/a = 1,6051$, а для α -Ru $c/a = 1,58226$) і $X = E_{[001]} / E_{[100]}$.

Для 5d-металів спостерігається аналогічне зростання анізотропії пружних властивостей X та зменшення іонних радіусів r_i з ростом Z . Характерно, що приріст анізотропії пружних властивостей ΔX в рядах 3d-, 4d- і 5d-металів різний і пропорційний зростанню c/a та зменшенню іонних радіусів r_i – d -стиску металів. Між параметрами анізотропії і термодинамічними характеристиками d -металів спостерігається взаємна кореляція.

в) перехідні f -метали (лантаніди).

Із 15 елементів, які входять в лантаніодну групу металів (включно La), тільки 11 мають ГЦУ ґратку. Будова електронної структури визначає в основному їх фізико-хімічні властивості. Конфігурація зовнішніх електронних орбіт рідкоземельних елементів з ГЦУ ґраткою наведена на рис. 1. Характерно, що більша частина елементів має по два електрони на $6s$ -і по одному електрону на $5d$ -оболонках (Gd і Lu), а $4f$ -оболонки поступово

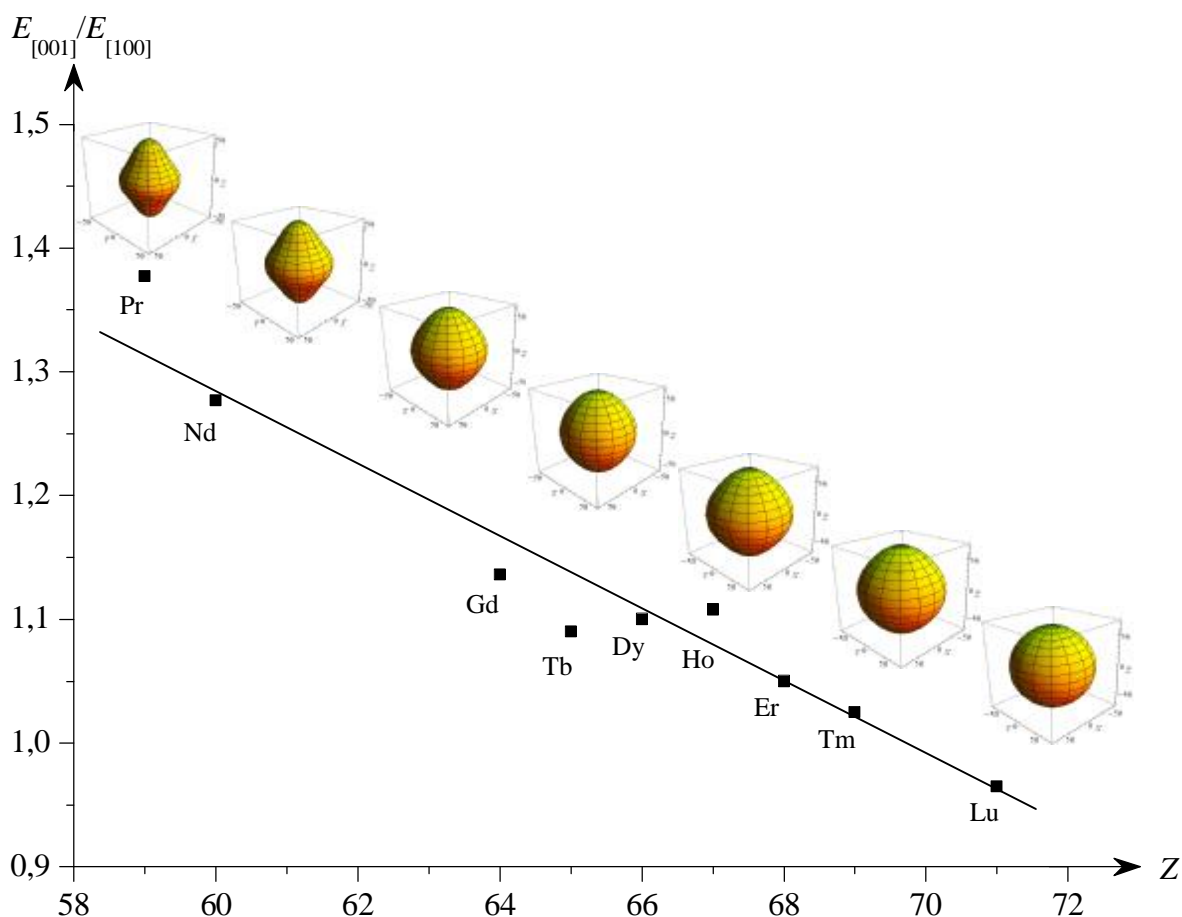


Fig. 4. The dependence of the anisotropy of elastic properties $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ due Z for lanthanides.

заповнюються зростом порядкового номера атомів Z . Аналіз електронної структури перехідних d - і f -металів, проведений в [11] показує, що у формуванні міцного зв'язку між атомами приймають участь колективізовані електрони $5d$ -і $6s$ -рівнів, а $5f$ -рівні незаповнені. Тому валентність рідкоземельних елементів рівна 3^+ . Ефективні радіуси $4f$ -шарів $r_{ef}^f \ll d_{hkl}$ (див. табл. 20.1 в [11]).

Тому $4f$ -орбіталі сильніше локалізовані поблизу ядра атома, ніж d -електрони в перехідних d -металах, а отже, ще більше ізольовані від сусідніх атомів у ґратці і практично не приймають участь у гібридизації та утворенні хімічних зв'язків. З ростом атомного номера Z відбувається поступове заповнення $4f$ -рівнів, збільшується ефективний заряд ядра, але неповне екранування $4f$ -електронів приводить до зміщення електронних оболонок атомів до ядра – ефект лантаноїдного або $4f$ -стиску металів. Лантаноїдний стиск супроводжується поступовим зменшенням іонного радіуса r_i від 0,114 нм (La) до 0,084 нм (Lu) (табл. 1). Однак нелінійність зміни r_i з ростом Z , спричинена взаємодією обмінного електростатичного типу між f -електронами і між f - і s -електронами та електронами провідності, може привести до нерегулярності у зміні фізичних властивостей і навіть до зміни кристалічних і магнітних структур рідкоземельних металів [11].

Так, наприклад, при кристалізації послідовність чергування шарів атомів може легко порушуватись внаслідок незначної в енергетичному відношенні різниці між щільним упакуванням атомів типу $ABAB\dots$ (гексагональний тип) і $ABCABC\dots$ (кубічний тип). Для даних типів щільного упакування координаційне число рівне 12, але просторова група симетрії різна – $P63/mmc$ і $Fm3m$. Тому у ряді лантаноїдних кристалів $La-Lu$ спостерігається різноманітність упакування атомів. Так щільне упакування атомів типу $ABCABC\dots$ мають кристали α -Ce і α -Yb (ГЦК ґратка), α -Sm – $ABCBCAC$ (ромбоєдрична ґратка), α -Eu – ОЦК ґратка ($KЧ = 8$), останні – $ABAB$ – ГЦУ ґратка. Це приводить до зміни довжини хімічних зв'язків d_{hkl} та валентних кутів і, як наслідок, до порушення послідовності у зміні іонних радіусів r_i , густини кристалів ρ , енергії зв'язку між атомами $E_{зв}$ у ряді лантаноїдних металів [5]. Навіть вибрані нами для аналізу лантаноїди з ГЦУ ґраткою також відрізняються за типом щільного упакування атомів. Кристали α -La, α -Pr, α -Nd і Pm мають подвійне гексагональне упакування типу $ABACABAC\dots$, а α -Gd, α -Tb, α -Dy, α -Ho, α -Er, α -Tm і α -Lu двошарове щільне гексагональне упакування типу $ABAB\dots$, тому для першої групи кристалів α -La – Pm період ґратки c збільшується вдвічі ($c_{La} = 1,2159$ нм –

Table 3

Cauchy Relation

Crystals Cauchy Relation	Pr	Nd	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
$\frac{C_{13}}{C_{44}} = 1$	1.051	1.106	1.023	1.074	0.920	0.889	0.915	0.884	1.045
$\frac{C_{12}}{C_{11}} = 0,333$	0.465	0.448	0.37	0.35	0.35	0.34	0.34	0.33	0.37

$c_{Pm} = 1,1650$ нм) у порівнянні з класичним гексагональним щільним упакуванням атомів (наприклад, для Mg $c = 0,52095$) (див. табл. 1). Періоди ґратки a при цьому практично не змінюються і знаходяться в межах $a_{La} = 0,3770$ нм – $a_{Pm} = 0,3650$ нм. Для другої групи кристалів α -Gd – α -Lu періоди ґраток aic є характерними для гексагонального щільного упакування атомів – $a \approx 0,3$ нм, $c \approx 0,5$ нм. Для першої групи кристалів удвічі збільшується і відношення c/a від 3,19178 нм для Pm до 3,22519 нм для α -La. Саме співвідношення c/a може слугувати критерієм поділу перехідних 4f-металів на групи: легкі лантаноїди α -La – Pm, для яких $c/a \approx 3,1-3,2$, та важкі лантаноїди α -Gd – α -Lu, для яких $c/a \approx 1,56-1,59$. Різниця у щільності упакування атомів приводить до зміни густини кристалів ρ . Для першої групи ρ знаходиться в інтервалі значень 6,162–7,26 кг/дм³, для другої – 7,886 – 9,840 кг/дм³ [4, 5]. Характерно, що при цьому стрибкоподібно змінюється теплоємність C_V , температура Дебая q_D , температура плавлення $T_{пл}$ (табл. 1), енергія зв'язку між атомами $E_{3\theta}$ і магнітні властивості кристалів [5, 10]. Однак анізотропія пружності $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ не змінюється вдвічі.

На рис. 4 наведена залежність анізотропії пружності $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ від атомного номера Z . Звертає на себе увагу те, що на відміну від перехідних 3d-, 4d- і 5d-металів, для яких X зростає зі збільшенням Z , для 4f-металів анізотропія пружності X спадає. Розглянемо цей ефект більш детально. В рядах металів α -Sc – α -Co, α -Y – α -Ru і α -Hf – Os періоди кристалічних ґраток a і c зменшуються на 0,5 - 1,0 Å (табл. 1), що безпосередньо пов'язано з формуванням електронної структури даних кристалів – локалізацією d -електронів поблизу ядра та spd -гібридизацією орбіталей при утворенні хімічних зв'язків – ефект d -стиску. Це приводить до зменшення іонних радіусів r_i та стрімкого росту густини кристалів в два-три рази. Так у ряді 3d-металів ρ зростає від 2,99 кг/дм³ для α -Sc до 8,1183 кг/дм³ для α -Co; у ряді 4d-металів – від 4,469 кг/дм³ для α -Y до 12,48 кг/дм³ для α -Ru; у ряді 5d-металів – від 13,33 кг/дм³ для α -Hf до

22,6 кг/дм³ для Os [5]. У зв'язку з цим компоненти тензора модулів пружності C_{11} і C_{33} також стрімко зростають (табл. 2).

Для 4f-металів періоди кристалічних ґраток aic з ростом Z від α -La до α -Lu спадають значно повільніше – на 0,2 – 0,5 Å (табл. 1). Глибоке розміщення 4f-орбіталей виключає їх перекриття в ґратці і тому вони практично не приймають участь у формуванні хімічного зв'язку і гібридизації spd -орбіталей. Отже, лантаноїдний стиск не приводить до суттєвої зміни довжини хімічного зв'язку d_{hkl} у порівнянні з d -стиском. Тому густина кристалів ρ повільно зростає зі збільшенням Z і, відповідно, модулі пружності C_{ij} для легких і важких лантаноїдів за величинами мало відрізняються між собою (табл. 2). У той же час величини C_{ij} відтворюють анізотропний характер сил міжатомної взаємодії в кристалічних ГЩУ ґратках. Якщо сили взаємодії між атомами є парними і центральними, то тензор модулів пружності C_{ijkl} повністю симетричний. Тоді із умов механічної стабільності кристалічної ґратки (5) з врахуванням елементів симетрії гексагональних кристалів отримаємо співвідношення Коші [7]:

$$C_{13} = C_{44}; C_{12} = C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (9)$$

В таблиці 3 наведені співвідношення Коші для легких і важких лантаноїдів. Перше співвідношення Коші $C_{13} = C_{44}$ виконується у межах похибок експериментального визначення $C_{ij} \sim 10\%$ як для важких, так і легких лантаноїдів. Зауважимо, що для d -металів дане співвідношення зберігається для α -Sc і α -Y. Друге співвідношення Коші в (9) $3C_{12} = C_{11}$ виконується тільки для важких лантаноїдів. Отже, повне виконання співвідношень Коші (9) спостерігається тільки для ряду лантаноїдів α -Gd – α -Lu.

При розгляді механічної стійкості ГЩУ кристалів М. Борном показано, що друге співвідношення в (9) повинно виконуватись при умові відсутності «внутрішніх» деформацій в елементарній комірці, які можуть приводити до появи відносних зміщень груп атомів при однорідній

пружній деформації кристала [7]. Отже, невиконання умови $3C_{12} = C_{11}$ для легких лантанодів свідчить про механічну нестійкість кристалічних ґраток, яка викликана порушенням щільності упакування атомів (подвійна ГЦУ кристалічна ґратка АВАС...) і, як наслідок, збільшення анізотропії c/a до 3,19 - 3,22 та виникнення каскаду фазових перетворень ГЦУ→ГЦК→ОЦК в La, PrNd при зміні температури [5]. Це у сукупності приводить до уповільнення спаду іонних радіусів r_i , викликаного лантанодним стиском, та зменшення анізотропії пружності $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ від 1,377 до 1,277 з ростом порядкового номера атомів Z (рис. 4). Виконання умов Коші–Борна для тяжких лантанодів свідчить про високу механічну стійкість кристалічних ґраток. Щільне упакування атомів в ряді α -Gd – α -Lu приводить до незначних змін відношень c/a в межах 1,57 - 1,59 і відношення модулів пружності C_{33} / C_{11} зменшується від 0,988 до 0,933. Тому анізотропія пружності повільно зменшується від 1,136 до 0,965 (табл. 1, 2).

Висновки

1. Вперше побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга перехідних d - та f -металів і встановлені закономірності їх формування.
2. Виявлено вплив d - та f -стисків на анізотропію пружних властивостей перехідних металів.
3. Встановлено, що анізотропія пружності $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ зростає у рядах $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -металів з ростом Z .
4. Для лантанодних $4f$ -металів виявлено зворотний ефект – зменшення анізотропії пружності X з ростом порядкового номера атомів Z .
5. Встановлено, що співвідношення Коші–Борна виконується тільки для тяжких лантанодних кристалів α -Gd- α -Lu.

Раранський М.Д.- доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри фізики твердого тіла;
Балазюк В.Н.- кандидат фізико-математичних наук, доцент, провідний науковий співробітник;
Гуцько М.М. – аспірант;
Третяк Х.Р.- студентка 5 курсу.

III.

- [1] U. Harrison, *Jelektronnaja struktura i svojstva tverdyh tel* (Mir, Moskva, 1983).
- [2] A. Buh, *Fizika metallov i metallovedenie* 99(1), 25 (2005).
- [3] T.P. Chernjaeva, V.M. Gricina, E.A. Mihajlov, A.V. Ostapov, *Voprosi atomnoj nauki i tehniki* 4(2), 206 (2009).
- [4] Landolt–Börstein, *Group III Condensed Matter* (Springer, Berlin, 1992).
- [5] *Jenciklopedicheski slovar'* (Naukova dumka, Kiev, 1996).
- [6] R. Trujell, Ch. Jel'baum, B. Chik, *Ul'trazvukovyje metody v fizike tverdogo tela* (Mir, Moskva, 1972).
- [7] M. Born, Huan Kun', *Dinamicheskaja teorija kristallicheskih reshjotok*. Per. s angl. pod red. I.M. Lifshica (IL, Moskva, 1958).
- [8] Kei Lau, A.K. McCurdy, *Phys. Review B*, 58(4), 8980 (1998).
- [9] Ju.I. Sirotnin, M.P. Shaskol'skaja, *Osnovy kristalofiziki* (Nauka, Moskva, 1979).
- [10] M.D. Rarans'kij, V.N. Balazjuk, M.I. Mel'nik, M.M. Gun'ko, Ja.S. Verebchan, *Fizika i himija tverdogo tila* 15(4), 721 (2014).
- [11] S.V. Vonsovskij, *Magnetizm* (Nauka, Moskva, 1971).
- [12] M.D. Rarans'kij, V.N. Balazjuk, M.M. Gun'ko, *Fizika i himija tverdogo tila* 16(1), 34 (2015).

M.D. Raransky, V.N. Balazyuk, M.M. Gunko, Ch.R. Tretiak

The Impact of d - and f -compression on Anisotropy of Elastic Properties of Single Crystals with Hexagonal Close Packing of Lattice

Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsybinsky Str., 50012 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: ftt2010@bigmir.net

Characteristic surfaces of Young's moduli were created using theory of elasticity of anisotropic crystals and computer processing of experimental data and patterns of their formation were established. Detailed analysis of anisotropy of elastic properties of single crystals of transition metals with hexagonal close packing of lattice were conducted. The impact of d - and f -compression on anisotropy of elastic properties was discovered for the first time. A correlation between the anisotropy of elasticity and other physical properties of transition metals was established.