

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## УПРУГИЕ ПОСТОЯННЫЕ КРИСТАЛЛОВ. II\*)

Г. Хантингтон

## СОДЕРЖАНИЕ

III. Упругие постоянные различных веществ . . . . .	461
10. Щелочно-галогидные соединения . . . . .	468
11. Одновалентные металлы . . . . .	471
12. Многовалентные металлы . . . . .	473
а) Алюминий . . . . .	473
б) Индий . . . . .	475
в) β-латунь . . . . .	475
г) Гексагональные металлы . . . . .	477
13. Кристаллы с решеткой алмаза или цинковой обманки . . . . .	479
14. Инертные газы в твердом состоянии . . . . .	482
15. Ферромагнитные материалы и ΔE-эффект . . . . .	483
16. Пьезоэлектрические материалы . . . . .	487
17. Поликристаллические материалы . . . . .	491
IV. Изменение упругих постоянных с температурой и давлением . . . . .	494
18. Сводка экспериментальных результатов . . . . .	494
19. Теория уравнения состояния . . . . .	498
V. Влияние состава, фазовых изменений и релаксационных явлений . . . . .	501
20. Неупругие эффекты . . . . .	502
21. Некоторые сплавы и смеси . . . . .	503
22. Влияние разбавленных твердых растворов . . . . .	505
23. Влияние фазовых переходов на упругие постоянные . . . . .	507
24. Влияние сверхпроводимости . . . . .	509
25. Влияние дислокаций . . . . .	510
26. Действие радиационных нарушений . . . . .	512
27. Электронная релаксация при низкой температуре . . . . .	514
Цитированная литература. II . . . . .	514

## III. УПРУГИЕ ПОСТОЯННЫЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Значения модулей упругости (в единицах  $10^{11} \text{ дн/см}^2$ ) и постоянных упругости (в единицах  $10^{-12} \text{ см}^2/\text{дн}$ ) для ряда веществ приведены в табл. IV. Подразделения таблицы соответствуют разным кристаллическим системам, причем каждая из систем имеет определенное число независимых упругих постоянных: кубическая — 3, гексагональная — 5, тригональная — 6, тетрагональная — 6, орторомбическая — 9 и моноклинная — 13. (По-видимому, не опубликовано никаких данных для материалов так назы-

\*) Часть I и список обозначений см. УФН 74, 301 (1961). Перевод гл. III выполнен С. П. Никаноровым, гл. IV—V — Э. М. Надгорным, под общей редакцией А. В. Степанова.

Таблица IVa

## Элементы кубической системы

Сим вол	Вещество	c <sub>11</sub>	c <sub>44</sub>	c <sub>12</sub>	s <sub>11</sub>	s <sub>44</sub>	s <sub>12</sub>	Температура	Литература
Ag	Серебро	12,40	4,61	9,34	2,29	2,17	-0,983		109
Ag	Серебро	12,00	4,36	8,97	2,32	2,29	-0,99		110
Al	Алюминий	10,82	2,85	6,13	1,57	3,51	-0,568		111
Al	Алюминий	10,56	2,85	6,39	1,74	3,51	-0,66		112
Au	Золото	18,6	4,20	15,7	2,33	2,38	-1,065		113
C	Алмаз	107,6	57,58	12,50	0,0953	0,174	-0,0099 <sub>3</sub>		114
C	Алмаз	95	43	39	0,138	0,23	-0,040		115
C	Алмаз	110	44	33	0,106	0,23	-0,024		116
Cu	Медь	16,84	7,54	12,14	1,498	1,326	-0,629		117
Ge	Германий	12,89	6,71	4,83	0,978	1,490	-0,266		118
K	Калий	0,457	0,263	0,374	82,3	38,0	-37,0	83° K	119
Li	Литий	1,48	1,08	1,25	29,5	9,26	-13,5	78° K	119 1
Mo	Молибден	46	11,0	17,6	0,28	0,91	-0,078		120
Na	Натрий	0,603	0,586	0,459	48,61	17,1	-21,0	-183° C	121
Na	Натрий	0,945	0,618	0,779	42,0	16,2	-19,0	-183° C	122
Ni	Никель	24,65	12,47	14,73	0,734	0,802	-0,274		123 *)
Pb	Свинец	4,66	1,44	3,92	9,28	6,94	-4,24		124
Si	Кремний	16,57	7,96	6,39	0,768	1,256	-0,214		125
Th	Торий	7,53	4,78	4,89	2,72	2,09	-1,07		125 1
W	Вольфрам	50,1	15,14	19,8	0,257	0,660	-0,0729		126

\*) Все измерения производились на образцах в состоянии магнитного насыщения

ваемых тетрагональных ( $a$ ) классов ( $4, \bar{4}$  и  $\frac{4}{m}$ ) или тригональных ( $a$ ) классов ( $3$  и  $\bar{3}$ ), каждый из которых имеет 7 упругих постоянных (см. рис. 5)). Измерения относятся к комнатной температуре, за исключением отмеченных в таблице случаев. Почти всегда даются адиабатические величины. Чтобы получить более полные сведения об упругих постоянных, следует обратиться к статьям Хирмона<sup>1</sup> и печатающемуся обзору Либфрида в таблицах Ландольт—Бернштейна. Для краткости упругие постоянные, полученные разными авторами и находящиеся в хорошем согласии, представлены в таблице в одной строке. Под «хорошим согласием» понималось различие, не превышающее 5% для диагональных упругих постоянных и не более 10% от общего порядка величины для недиагональных упругих постоянных. В этих случаях в ссылке указывается сначала работа (обычно последняя), данные которой приведены в таблице, а затем работы других исследователей, результаты которых согласуются в только что определенных довольно широких пределах. (Издredка встречающиеся отдельные расхождения отмечены в примечаниях.) Таким образом, запись в несколько строк появляется в таблице только для материалов, у которых имеется существенное различие между надежными данными разных исследователей. Цифры, напечатанные жирным шрифтом, обозначают величины, измеренные непосредственно (модуль упругости или постоянные упругости), остальные постоянные в этой строке рассчитаны из жирно напечатанных величин. Вещества расположены в таблице по алфавиту. Вещества, отмеченные треугольниками, являются пьезоэлектриками, а отмеченные крестиками — сегнетоэлектриками.

## Соединения кубической системы

Символ	Вещество	$s_{11}$	$s_{44}$	$s_{12}$	$s_{11}$	$s_{44}$	$s_{12}$	Литература
AgBr	Бромистое серебро	5,63	0,720	3,3	3,13	13,9	-1,17	127
AgCl	Хлористое серебро	6,01	0,625	3,62	3,04	16,0	-1,14	128
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Барий азотнокислый	5,93	1,21	1,89	1,99	8,26	-0,48	129
CaF <sub>2</sub>	Флюорит	16,44	3,47	5,02	0,710	2,88	-0,166	130
Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	Хромит	32,3	11,7	14,4	0,427	0,856	-0,131	131
CuZn	β-латунь	12,91	8,24	10,97	3,53	1,22	-1,62	132*)
CuZn	β-латунь	11,9	7,44	10,2	4,105	1,34	-1,90	133**)
Cu <sub>3</sub> Au	Медь—золото	19,07	6,63	13,83	1,34	1,51	-0,565	134
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Магнетит	27,3	9,7	10,6	0,47	1,03	-0,131	131
FeS <sub>2</sub>	Пирит	36,2	10,4	-4,4	0,285	0,96	+0,039	135
GaAs	Арсенид галлия	1,192	0,538	0,5986	12,64	18,6	-4,234	136
GaSb	Сурьмянистый галлий	8,85	4,33	4,04	1,58	2,31	-0,496	137
InSb	Сурьмянистый индий	6,72	3,02	3,67	2,42	3,31	-0,855	138
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Кальево-алюминиевые квасцы	2,54	0,84	1,07	5,25	11,9	-1,56	139
KBr	Бромистый калий	3,46	0,505	0,58	3,04	19,8	-0,435	140
KCl	Хлористый калий	3,98	0,625	0,62	2,62	16,0	-0,35	141
KJ	Иодистый калий	2,69	0,362			27,6		142
KJ	Иодистый калий	2,67	0,421	0,43	3,92	23,8	-0,54	143
LiF	Фтористый литий	11,12	6,28	4,20	1,135	1,59	-0,31	144***)
LiF	Фтористый литий	11,77	6,28	4,33	1,059	1,59	-0,285	145
MgO	Окись магния	28,6	14,8	8,7	0,408	0,676	-0,095	146
NaBr	Бромистый натрий	3,87	0,97	0,97	2,87	10,3	-0,58	147
NaBrO <sub>3</sub>	Бромноватокислый натрий	5,73	1,52	1,76	2,04	6,57	-0,48	148
NaBrO <sub>3</sub>	Бромноватокислый натрий <sup>†</sup>	5,45	1,50	1,91	2,24	6,67	-0,58	149
NaCl	Хлористый натрий	4,87	1,26	1,24	2,29	7,94	-0,465	150
NaClO <sub>3</sub>	Хлорноватокислый натрий <sup>†</sup>	4,99	1,17	1,41	2,29	8,54	-0,505	151****)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Аммонийно-алюминиевые квасцы	2,50	0,8	1,06	5,35	12,5	-1,59	152
NH <sub>4</sub> Br	Бромистый аммоний	2,96	0,53	0,59	3,62	18,9	-0,60	153

\*) В сплаве содержится 51,7% Cu.

\*\*) В сплаве содержится 55,1% Cu.

\*\*\*) В данные Хантингтона введена поправка на плотность<sup>393\*</sup>.\*\*\*\*) В работе Мэзона<sup>151</sup>  $s_{12} = 2,44 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{дн}^{-1}$ .

Символ	Вещество	$c_{11}$	$c_{44}$	$c_{12}$	$s_{11}$	$s_{44}$	$s_{12}$	Литера- тура
NH <sub>4</sub> Cl	Хлористый аммоний	3,90	0,68	0,72	2,72	14,7	-0,42	153
PbS	Галенит	12,7	2,48	2,98	0,864	4,03	-0,164	154
PbS	Галенит	10,2	2,5	3,8	1,23	4,0	-0,33	155
TlBr	Бромистый таллий	3,78	0,756	1,48	33,9	13,2	-0,95	156
TlCl	Хлористый таллий	4,01	0,760	1,53	3,16	13,2	-0,87	156
ZnS	Сернистый цинк	9,42	4,36	5,68	1,94	2,29	-0,73	157
ZnS	Сернистый цинк	10,79	4,12	7,22	2,0	2,43	-0,802	158

Таблица IVв

## Гексагональная система

Символ	Вещество	$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$s_{11}$	$s_{33}$	$s_{44}$	$s_{12}$	$s_{13}$	Тем- пера- тура	Электри- ческие гранич- ные условия	Литера- тура
BaTiO <sub>3</sub>	Керамика А из титаната бария <sup>†</sup>	16,8	18,9	5,46	7,82	7,10	0,818	0,676	1,83	-0,298	-0,195		$D=0$	159
BaTiO <sub>3</sub>	Керамика из титаната бария с	16,6	16,2	4,29	7,66	7,75	0,855	0,893	2,33	-0,261	-0,285		$E=0$	159
+5% CaTiO <sub>3</sub>	добавкой 5% CaTiO <sub>3</sub>	17,41	16,88	4,74	7,93	8,00	0,805	0,842	2,11	-0,245	-0,265		$E=0$	160
Be	Бериллий	28,1	30,2	15,5	-2,5									161*)
Cd	Кадмий	12,1	5,13	1,85	4,81	4,42	1,23	3,55	5,40	-0,15	-0,93			162
Cd	Кадмий	11,0	4,69	1,56	4,04	3,83	1,29	3,69	6,40	-0,15	-0,93			163
Co	Кобальт	30,7	35,81	7,53	16,5	10,3	0,472	0,319	1,324	-0,231	-0,069			164
H <sub>2</sub> O	Лед	1,384	1,499	0,319	0,707	0,581	10,4	8,5	31,4	-4,3	-2,4	-16° C		165
Mg	Магний	5,97	6,17	1,64	2,62	2,17	2,20	1,97	6,1	-0,785	-0,50			166
SiO <sub>2</sub>	β-кварц	11,66	11,04	3,606	1,67	3,28	0,941	1,062	2,773	-0,060	-0,262	600° C		167
Zn	Цинк	16,1	6,10	3,83	3,42	5,01	0,838	2,838	2,61	-0,053	-0,731			168**

\*) В таблице приведены предварительные данные, при этом допущены некоторые ошибки. См. работу<sup>161</sup>. (Прим. ред.)  
 \*\*) В работе Гоенса<sup>168</sup>  $s_{12}=0,11 \cdot 10^{-12}$  см.<sup>2</sup>. дн.<sup>-1</sup>.

Таблица IVг

## Тетрагональная система

Символ	Вещество	$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{66}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$s_{11}$	$s_{33}$	$s_{44}$	$s_{66}$	$s_{12}$	$s_{13}$	Температура	Электрические граничные условия	Литература
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	Дигидрофосфат аммония $^\Delta$	6,76	3,38	0,867	0,687	0,59	2,00	1,81	4,35	11,53	14,55	0,19	-1,18		$D=0$	169*)
»	»			0,867	0,608					11,53	16,46				$E=0$	169
»	»	6,17	3,28	0,85	0,59	0,72	1,94	2,0	4,57	11,7	16,9	0,17	-1,29			170
»	»	7,58	2,96	0,87	0,614	-2,43	1,30	1,75	4,35	11,4	16,3	0,75	-1,1			171
$(\text{NH}_4)_2\text{D}_2\text{PO}_4$	Дигидрофосфат аммония $^\Delta$ с дейтерием	6,2	3,0	0,91	0,61	-0,5	1,4	1,9	4,4	11,0	16,4	0,2	-1,1			172
$\text{BaTiO}_3$	Титанат бария $^\dagger$	28,3	17,8	8,05	11,3	18,7	14,2	0,725	1,08	1,24	0,884	-0,315	-0,326		$D=0$	173
»	»	27,5	16,5	5,43	11,3	17,9	15,1	0,805	1,57	1,84	0,884	-0,235	-0,524		$E=0$	173
»	»	20,6		12,6		14,0										174
In	Индий	4,45	4,44	0,655	1,22	3,95	4,05	14,94	18,70	15,27	8,20	-5,06	-9,02			175
$\text{KN}_2\text{PO}_4$	Дигидрофосфат калия $^\dagger$	7,14	5,62	1,27	0,628	-0,49	1,29	1,48	1,95	7,87	15,92	0,170	-0,379		$D=0$	176**)
»	»			1,27	0,624					7,87	16,02				$E=0$	176
»	»	7,85	7,63	1,23	0,61	3,2	3,87	1,78	2,03	8,1	16,4	-0,38	-0,71			177
»	»	7,4	6,8	1,35	0,63	1,8	2,7	1,6	1,9	7,4	15,8	-0,2	-0,55	7° C		178
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	Дигидрофосфат калия $^\dagger$ с дейтерием	7,04			0,607	0,46					16,5			26° C	$E=0$	179
Sn	Олово	7,35	8,7	2,2	2,265	2,34	2,8	1,63	1,41	4,54	4,42	-0,36	-0,41			180
»	Олово	8,39	9,67	1,75	0,741	4,87	2,81	1,85	1,18	5,70	13,5	-0,99	-0,25			181
$\text{ZrSiO}_4$	Циркон	7,35	4,60	1,38	1,60	0,90	-0,54	1,39	2,21	7,2	6,2	-0,16	-0,14			182

\*) У Прайса и Хантингтона<sup>169</sup>  $c_{12} = 0,40 \cdot 10^{11}$  дн.см.<sup>-2</sup>.  
\*\*) В последней работе<sup>176</sup>  $c_{12} = -0,60 \cdot 10^{11}$  дн.см.<sup>-2</sup>.

Таблица IVд

## Тригональная система

Символ	Вещество	$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$s_{11}$	$s_{33}$	$s_{44}$	$s_{12}$	$s_{13}$	$s_{14}$	Температура	Литература
$Al_2O_3$	Окись алюминия (корунд)	46,5	56,3	23,3	12,4	11,7	10,1	0,290	0,194	0,578	-0,105	-0,038	-0,171		183
Sb	Сурьма	7,92	4,27	2,85	2,48	2,61	1,05	1,77	3,38	4,10	-0,38	-0,85	-0,80		184
Bi	Висмут	6,28	4,40	1,08	3,50	2,11	-0,42	2,69	2,87	10,48	-1,40	-0,62	1,60		185
$CaCO_3$	Кальцит	13,74	8,01	3,42	4,40	4,50	-2,03	1,10	1,73	3,94	-0,34	-0,43	0,86		186
$Fe_2O_3$	Гематит	24,2	22,8	8,5	5,5	1,6	-1,3	0,442	0,444	1,192	-0,102	-0,023	0,080		187
Hg	Ртуть	3,60	5,05	1,29	2,89	3,03	0,5	15,4	4,5	15,1	-11,9	-2,1	-10,0	-190° C	188
$SiO_2$	$\alpha$ -кварц $\Delta$	8,674	10,72	5,79	0,699	1,191	-1,791	1,277	0,96	2,004	-0,179	-0,122	0,450		189 *)
»	$\alpha$ -кварц	8,75	10,77	5,73	0,762	1,51	1,72	1,269	0,971	2,005	-0,169	-0,154	-0,431		190
»	$\alpha$ кварц	8,76	10,68	5,72	0,607	1,33	1,73	1,236	0,972	2,002	-0,168	-0,138	-0,424	35° C	191
$NaNO_3$	Азотнокислый натрий	8,67	3,74	2,13	1,63	1,60	0,82	1,34	3,08	5,15	-0,22	-0,48	-0,60		192
N	Теллур		7,00			2,31		4,87	2,34	5,81	-0,69	-1,38			193
	Турмалин $\Delta$	27,0	16,07	6,67	6,91	0,884	-0,755	0,398	0,624	1,512	-0,103	-0,016	0,058		194
	Турмалин	27,2	16,5	6,5	4,0	3,5	-0,68	0,385	0,636	1,54	-0,048	-0,071	0,045		195

\*) Упругие постоянные  $\alpha$ -кварца, измеренные Бехманом<sup>189</sup>, согласуются друг с другом, за исключением знака  $c_{14}$  и  $s_{14}$ .

Таблица IVе

## Орторомбическая система

Символ	Вещество	Индекс $i_j = 11$	22	33	44	55	66	12	13	23	Электрические граничные условия	Литература
$CaCO_3$	Арагонит	$c_{ij}$ 16,0	8,7	8,5	4,12	2,56	4,27	3,73	0,17	1,57		196
$CaCO_3$	Арагонит	$s_{ij}$ 0,695	1,32	1,22	2,43	3,90	2,34	-0,30	0,04	-0,24		
$BaSO_4$	Сернокислый барит	$c_{ij}$ { 8,80	7,81	10,4	1,17	2,79	2,55	4,77	2,69	2,89		197
$BaSO_4$	Сернокислый барит	$s_{ij}$ { 8,62	9,17	10,8	1,20	2,87	2,74	5,23	3,41	3,56		198
$BaSO_4$	Сернокислый барит	$c_{ij}$ { 1,72	1,99	1,09	8,55	3,58	3,92	-0,99	-0,17	-0,30		197
$BaSO_4$	Сернокислый барит	$s_{ij}$ { 1,84	1,74	1,10	8,33	3,48	3,65	-0,95	-0,27	-0,27		198

SrSO <sub>4</sub>	Сернокислый стронций (целестит)	<i>c<sub>ij</sub></i>	10,44	10,61	12,86	1,35	2,79	2,66	7,73	6,05	6,19		199
		<i>s<sub>ij</sub></i>	2,20	2,49	1,44	7,41	3,58	3,76	-1,39	-0,37	-0,40		199
KB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Пентаборат калия	<i>c<sub>ij</sub></i>	5,82	3,59	2,55	1,64	0,463	0,57	2,29	1,74	2,31	(D=0)	200 *)
			5,82	3,59	2,55	1,58	0,463					(E=0)	200
KB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Пентаборат калия	<i>s<sub>ij</sub></i>	2,32	7,36	9,83	6,1	21,5	17,5	-1,06	-0,61	-6,0	(D=0)	200
				7,36	9,83	6,4					-6,0	(E=0)	200
NaK(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )·4H <sub>2</sub> O	Сегнетова соль <sup>†</sup>	<i>c<sub>ij</sub></i>	2,55	3,81	3,71	1,34	0,321	0,979	1,41	1,16	1,46	(D=0)	201 *)
							0,286	0,960				(E=0)	201
NaK(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )·4H <sub>2</sub> O	Сегнетова соль	<i>s<sub>ij</sub></i>	4,25	5,15	6,29	1,25	0,304	0,996	2,96	3,57	3,42	(D=0)	202
						0,58	0,278	0,974				(E=0)	202
NaK(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )·4H <sub>2</sub> O	Сегнетова соль	<i>c<sub>ij</sub></i>	5,24	3,54	3,37	7,47	31,1	10,2	-1,54	-1,03	-0,91	(D=0)	201
							35,0	10,4				(E=0)	201
S	Сера	<i>s<sub>ij</sub></i>	5,18	3,49	3,34	7,98	32,8	10,1	-1,53	-2,11	-1,03	(D=0)	202
						17,4	36,0	10,3				(E=0)	202
S	Сера	<i>c<sub>ij</sub></i>	2,40	2,05	4,83	0,43	0,87	0,76	1,33	1,71	1,59		203
Al <sub>2</sub> (F, OH) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Топаз	<i>s<sub>ij</sub></i>	7,1	8,3	3,0	23,2	11,5	13,2	-3,6	-1,3	-1,5		203
Al <sub>2</sub> (F, OH) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Топаз	<i>c<sub>ij</sub></i>	28,2	34,9	29,5	10,8	13,3	13,1	12,6	8,5	8,8		204
		<i>s<sub>ij</sub></i>	0,443	0,353	0,384	0,923	0,753	0,763	-0,138	-0,086	-0,006		204

\*) В таблице, помимо данных работы<sup>200</sup> (резонансный метод), использованы неопубликованные данные Розе (метод отраженных импульсов). Яффе и Дьюран<sup>201</sup> производили измерения при 34° С.

Таблица IVж

## Моноклинная система

Символ	Вещество	<i>s</i> <sub>11</sub>	<i>s</i> <sub>22</sub>	<i>s</i> <sub>33</sub>	<i>s</i> <sub>44</sub>	<i>s</i> <sub>55</sub>	<i>s</i> <sub>66</sub>	<i>s</i> <sub>12</sub>	<i>s</i> <sub>13</sub>	<i>s</i> <sub>23</sub>	<i>s</i> <sub>15</sub>	<i>s</i> <sub>25</sub>	<i>s</i> <sub>35</sub>	<i>s</i> <sub>46</sub>	Литература
K <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )· $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	Тартрат калия <sup>Δ</sup>	4,75	3,53	2,40	11,4	10,2	12,3	-1,74	-0,8	-0,62	-0,75	0,80	-1,40	-0,68	205
»	(DKT)	3,87	3,37	2,26	10,4	8,2	11,9	-1,06	-1,64	-0,07	0,85	-0,54	-0,65	0,55	206
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Этилендиаминтартрат <sup>Δ</sup> (EDT)	3,34	3,65	10,0	19,2	11,7	19,1	-0,3	-3,0	-1,8	-1,7	1,5	-2,65	0,38	207
»		3,9	3,6	9,8	18,7	17,2	17,4	0,2	-5,2	-1,8	-0,5	0,2	-2,5	-0,2	206
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тиосульфат натрия	5,02	15,6	6,74	22,3	32,7	21,2	-3,23	-0,621	-7,19	1,52	-18,2	11,0	10,0	208 *)

\*) Произведено преобразование осей ( $x \rightarrow z$ ,  $z \rightarrow y$ ,  $y \rightarrow x$ ) согласно стандартам Американского общества радиоинженеров ( $y$ —ось второго порядка).

## 10. Щелочно-галогидные соединения

Так как простая модель Борна оказалась достаточно удовлетворительной для объяснения сил связи в щелочно-галогидных соединениях<sup>209</sup>, естественно распространить ее на упругие постоянные, чтобы сравнить с экспериментальными данными. Модель, использованная Келлерманом<sup>210</sup> и Кришнан и Рой<sup>211</sup>, учитывает только электростатическую энергию  $W_E$  и энергию сил отталкивания заполненных оболочек  $W_R$ . Сводку результатов Кришнан и Рой для структуры типа каменной соли удобно представить так, как показано в таблице V. Здесь  $2d$  — постоянная решетки,

Таблица V

Вклады от  $W_E$  и  $W_R$ 

	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$
Вклад от $W_E$	$\frac{\alpha}{3} - \chi$	$-\frac{5\alpha}{6} + \frac{\chi}{2}$	$-\frac{\alpha}{6} + \frac{\chi}{2}$
Вклад от $W_R$	$\frac{\alpha\delta}{3}$	$\frac{\alpha}{3}$	$-\frac{\alpha}{3}$
В сумме:	$\left(\frac{\alpha}{3}\right)(\delta+1) - \chi$	$\frac{\chi - \alpha}{2}$	$\frac{\chi - \alpha}{2}$

Примечание. Значения модулей упругости даны в величинах  $\frac{e^2}{2d^4}$ .

а параметр  $\delta$  определяется силой отталкивания. Для экспоненциального потенциала  $Ae^{-r/\rho}$  параметр  $\delta$  равен  $d/\rho$ . Символы  $\alpha$  и  $\chi$  представляют следующие суммы по решетке:

$$\alpha = -d \sum'_s (-1)^s (x_s^2 + y_s^2 + z_s^2)^{-\frac{1}{2}} = 1,75, \quad (10,1)$$

$$\chi = -d \sum'_s (-1)^s \frac{(x_s^4 + y_s^4 + z_s^4)}{(x_s^2 + y_s^2 + z_s^2)^{\frac{5}{2}}} = 3,14. \quad (10,2)$$

Индекс  $s$  пробегает все положения ионов, за исключением  $s=0$ . Он четный в местах, эквивалентных начальному, и нечетный в других местах. Величины  $\delta$  взяты из работы Паулинга<sup>212</sup>. В расчетах Келлермана аналогичный параметр был определен непосредственно из сжимаемости. Окончательные результаты этих двух работ, основанных на одной и той же модели, совпадают, но они различаются распределением соответствующих вкладов от  $W_E$  и  $W_R$  в упругие постоянные (мы уже видели, как такое очевидное расхождение может возникнуть при различном использовании условий равновесия).

В таблице VI приведены теоретические и экспериментальные значения модулей упругости нескольких щелочно-галогидных соединений со структурой каменной соли. В большинстве случаев совпадение вполне удовлетворительное. Относительно анизотропии этих материалов следует заметить, что в большинстве случаев  $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) > c_{44}$ . Обычно это приписы-



Таблица VI

Теоретические и экспериментальные значения модулей упругости щелочно-галлоидных соединений (в ед.  $10^{11}$  дн·см<sup>-2</sup>) (к. т.—комнатная температура)

Соединение		$c_{11}$	$c_{44}$	$c_{12}$	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$	Температура	Литература	
KBr	Теория *	3,5	0,7	0,7	1,4		211	
	Эксперимент	3,46	0,505	0,58	1,44	к. т. *)	213	
KCl	Теория	4,28	0,52	0,55	1,87			213
	»	3,9	0,8	0,8	1,6		211	
KJ	Теория	3,98	0,909	0,797	1,68	к. т.	214	
	Эксперимент	3,1	0,625	0,62	1,3			213
LiF	Теория	3,4	0,5	0,5	1,3	к. т.	211	
	»	2,67	0,42	0,43	1,12			143
NaBr	Теория	10,7	4,9	4,9	2,9	*)	211	
	Эксперимент	13,2	5,54	4,04	4,5			214
NaCl	Теория	4,3	1,0	1,0	1,7	к. т.	211	
	Эксперимент	3,87	0,97	0,97	1,5			147
NaCl	Теория	5,0	1,3	1,3	1,8	к. т. 60° K	211	
	»	4,65	1,28	1,28	1,69			210
	»		1,48	1,12				214
	Эксперимент	4,86	1,27	1,28	1,79			215
	»	5,73	1,33	0,99	2,37		215	

\*) Данные линейно экстраполированы к 0° K (см. п. 19).

вают действию потенциала сил отталкивания заполненных оболочек соседних щелочных и галлоидных ионов. Так как сдвиг  $\gamma$ , связанный с  $c_{44}$ , оставляет в первом приближении расстояние между ближайшими соседями неизменным,  $W_R$  дает только малую добавку в  $c_{44}$ . Однако  $W_R$  дает основной вклад в  $\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$ . LiF является единственным исключением в табл. VI в отношении анизотропии. Из-за малого размера иона  $Li^+$  существует наиболее сильная связь между галлоидными ионами вдоль направления [110]. Это меняет знак выражения  $\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})-c_{44}$ .\*).

Изменение анизотропии постоянных сдвига щелочно-галлоидных кристаллов ясно показано на «эластограммах» Бергмана<sup>89</sup> и Фолькмана (см. рис. 8, в).

Кришнан и Рой<sup>211</sup> дают аналогичные выражения для решетки CsCl (в величинах  $\frac{e^2}{16a^4}$ ):

$$c_{11} = 2\alpha'(\delta + 1) - 18\chi', \quad c_{12} = \alpha'(2\delta - 7) + 9\chi' = c_{44}, \quad (10,3)$$

где  $\alpha' = 1,018$  и  $\chi' = -1,08$ .

Толыго дал более сложный расчет некулоновского взаимодействия между ионами щелочно-галлоидных кристаллов, который учитывает как поляризуемость, так и расстояние между ионами. Теория, основанная на таком подходе к вопросу, была использована для корреляции со многими физическими свойствами этих солей. Исходя из приближения сильной связи, Толыго<sup>216</sup> полуэмпирически определил четыре неизвестных параметра своей теории из экспериментальных диэлектрических и оптических

\*) Изменение анизотропии щелочно-галлоидных кристаллов с температурой исследовалось в работах <sup>374\*</sup>, <sup>76\*</sup>, <sup>375\*</sup>, <sup>387\*</sup>. (Прим. ред.)

данных. Величины упругих постоянных, которые выводятся на этой основе, находятся в приемлемом согласии с экспериментом. Результаты <sup>217</sup> были распространены на зависимость упругих постоянных от давления. Эта теория не пытается объяснить отклонения от соотношения Коши\*).

Модель Борна является скорее только хорошим приближением. По теории Борна, учитывающей только центральные силы в решетке с центром симметрии, при  $T=0^\circ$  К должны выполняться соотношения Коши. Точное измерение показывает, что эти соотношения нарушаются, причем отступление от соотношений Коши более заметно при низких температурах. Как уже указывалось в п. 4, причина этого различия сначала была приписана важности трехцентровых интегралов в квантовомеханическом расчете энергии решетки, проделанном Левдином <sup>31</sup>. В этой работе оценка трехцентрового интеграла основана на разложении в ряд около положительного иона как центра, что наиболее эффективно, когда положительный ион мал. Согласно Лундквисту <sup>218</sup>, такой подход должен был устранить различие между  $c_{12}$  и  $c_{44}$ . Он показал, что трехчленный потенциал для ионов одного размера стремится в пределе к нулю. Соответствие

Таблица VII

Вклады от  $W_E$  и  $W_R$  в модули сдвига кубических кристаллов (в ед.  $10^{11}$  дн·см<sup>-2</sup>)

Объемноцентрированная решетка	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$		$c_{44}$	
	Формула	Расчет для натрия	Формула	Расчет для натрия
Вклад от $W_E$ . . .	0,0997 ( $e^2/2\delta v_a$ )	0,0715	0,7423 ( $e^2/2\delta v_a$ )	0,532
» » $W_R$ : ближайшие соседи	$\frac{4}{3}v_a^{-1}qv'(q)$	-0,019	$\frac{4}{9}v_a^{-1}[q^2v''(q)+2qv'(q)]$	0,043
вторые ближай- шие соседи . .	$\frac{1}{2}v_a^{-1}[\delta^2v''(\delta)+\delta v'(\delta)]$	+0,018	$v_a^{-1}\delta v'(\delta)$	-0,003
Суммарный резуль- тат . . . . .		0,070		0,572
Гранецентрированная решетка	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$		$c_{44}$	
	Формула	Расчет для меди	Формула	Расчет для меди
Вклад от $W_E$ . . .	0,1058 ( $e^2/2\delta v_a$ )	0,287	0,9479 ( $e^2/2\delta v_a$ )	2,57
» » $W_R$ : ближайшие соседи	$\frac{1}{4}v_a^{-1}[q^2v''(q)+7qv'(q)]$	2,27	$\frac{1}{2}v_a^{-1}[q^2v''(q)+3qv'(q)]$	6,35
вторые ближай- шие соседи . .	$\frac{1}{2}v_a^{-1}[\delta^2v''(\delta)+\delta v'(\delta)]$	0	$v_a^{-1}\delta v'(\delta)$	0
Суммарный резуль- тат . . . . .		2,56		8,92

\*) Этот вопрос рассматривается в новой работе Толшго<sup>276</sup>. (Прим. ред.)

несколько улучшается, если производить разложение около центра тяжести положительного и отрицательного ионов. Лёвдин дал более тщательное решение всей задачи; результат его расчета <sup>214</sup> приведен в таблице VI.

### 11. Одновалентные металлы

Для щелочных металлов также имеется простая теория для приближительной оценки упругих постоянных, по крайней мере,  $C$  и  $C'$  <sup>123</sup>. Фукс <sup>24</sup> показал, что вклад от  $W_R$  меньше, чем вклад от  $W_E$ , так как объем, который занимает щелочной атом в металле, велик по сравнению с размером иона. В таблице VII показаны формулы, использованные Фуксом при расчете вкладов от  $W_E$  и  $W_R$  в модули сдвига для объемноцентрированных и грацентрированных кубических кристаллов (см. п. 4). Вклады от  $W_R$  вычислены из производных  $v(r)$  обобщенного потенциала центральных сил для энергии на пару ионов. В случае щелочных металлов использовалась формула Борна—Майера. Дифференцированием потенциала, рассчитанного по методу Эвальда, были получены выражения для электростатических частей. Из численного расчета, сделанного в таблице для натрия, видно, что преобладают электростатические члены. Они и ответственны за большую анизотропию модулей сдвига ( $C \gg C'$ ), которая характерна для щелочных металлов. Здесь  $\rho$  — расстояние между ближайшими соседями, а  $\delta$  — постоянная решетки.

Таблица VIII

Теоретические и экспериментальные значения модулей упругости некоторых одновалентных металлов (в ед.  $10^{11}$  дн·см<sup>-2</sup>)

Металлы		$B$	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	Литература
Li	Теория	1,61	0,171	1,84	1,50	1,35	24, 37
»	»	1,29	0,152	1,49	1,19	1,29	*)
Na	»	0,82	0,071	0,90	0,76	0,58	24, 37
»	»	0,75	0,064	0,84	0,70 <sub>6</sub>	0,60 <sub>2</sub>	*)
»	Эксперимент	0,88	0,085	0,97	0,80	0,56	220 **)
»	»	0,54	0,076	0,64	0,49	0,65	221 ***)
K	Теория	0,39	0,031	0,43	0,37	0,260	24, 37
»	»	0,41	0,029	0,444	0,386	0,265	*)
»	Эксперимент	0,401	0,044	0,459	0,372	0,263	220 **)
Rb	Теория	0,30	0,022	0,330	0,286	0,196	*)
Cs	»	0,22	0,0185	0,245	0,208	0,159	*)
Cu	»	14,1	2,55	17,5	12,4	8,9	24, 37
»	Эксперимент	14,4	2,64	17,88	12,6	8,35	222 ***)

\*) Бейлин (данные не опубликованы).

\*\*) Измерения модулей упругости Na и K производились соответственно при  $-183^\circ\text{C}$  и  $-190^\circ\text{C}$ . Данные, приведенные в таблице, получены Фуксом путем экстраполяции к  $0^\circ\text{K}$ .

\*\*\*) Экстраполировано к  $0^\circ\text{K}$ .

В таблице VIII дано сравнение теории с экспериментом. Поскольку теория дает только модули сдвига, для определения остальных величин таблицы были взяты экспериментальные значения модулей всестороннего сжатия. Величины  $B$ , использованные в каждом случае, даны в первом столбце таблицы. В случае двух металлов, для которых измерения проводились на монокристаллах, совпадение, вообще говоря, хорошее. Теоретические величины, взятые из статьи Фукса, не совпадают точно

с числами, данными в таблице VII, так как Фукс, кроме того, учитывал малый вклад от сил Ван-дер-Ваальса. Бейлин\*), внесший поправки в эти величины, преследовал три цели: 1) устранить незначительную ошибку в расчете Фукса; 2) ввести, согласно Хэму<sup>223</sup>, коэффициент нормировки, отличный от единицы; 3) несколько исправить данные о постоянной решетки и сжимаемости.

Фукс и Пен<sup>37</sup> при расчете модуля всестороннего сжатия Li, Na и K учитывали влияние  $W_0$  по Фрелиху<sup>35</sup> и Бардину<sup>36</sup>. Они оценили также

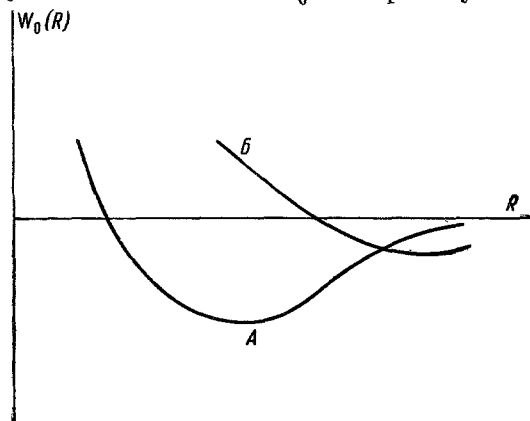


Рис. 12. Влияние  $W_0$  на модуль всестороннего сжатия.

Кривая A воспроизводит ход  $W_0(r)$ . Кривая B, пропорциональная  $W_0'(r)$ , показывает вклад  $W_0$  в модуль всестороннего сжатия.

влияние обменной и корреляционной энергии и электростатических зарядов вне атомного многогранника. Общее влияние последних причин было менее 10% в каждом случае. Авторы констатируют, что их модель непригодна для лития.

Следует указать, что экспериментальные данные, приведенные в табл. VIII, получены разными методами. Бендер<sup>220</sup> исследовал монокристаллы натрия и калия статическим методом на изгиб и кручение при низких температурах. (Он также изучил поликристаллический литий, но из-за слишком высокой анизотропии не смог вывести определенного заключения

о постоянных монокристалла.) Для получения полного набора постоянных использовались величины сжимаемости, взятые из других источников. Квимби и Зигель<sup>221</sup> применили метод составного осциллятора в области температур от 80 до 210° К к Na, подвергнутому трехкратной очистке. В этих двух работах непосредственно измеряемыми величинами являются постоянные упругости  $s_{ij}$ . Между величинами  $s_{44}$  наблюдается удовлетворительное согласие, в то время как значения величин  $s_{12}$  на 10%, а  $s_{11}$  на 20% у Квимби и Зигеля больше, чем у Бендера. Величина сжимаемости по Квимби и Зигелю может быть несколько выше, так как они считают, что при расчете ошибка 1% в  $s_{ij}$  приведет к ошибке 15% в сжимаемости. Ошибки в  $c_{11}$  и  $c_{12}$  пропорциональны ошибке в сжимаемости, но их разность  $c_{11} - c_{12}$  находится с большей относительной точностью. Здесь совпадение между Бендером<sup>220</sup> и Квимби, Зигелем<sup>221</sup> лежит в пределах 15%. Разбросу экспериментальных данных, бесспорно, способствуют трудности приготовления и обращения с этим очень активным веществом.

Как указал Джонс<sup>227</sup>, знак вклада  $W_R$  в модуль всестороннего сжатия определяется тем, насколько  $r_S$  переходит за минимум  $W_0(r)$ . Кривая зависимости  $W_0$  от  $r$ , помимо минимума при некотором  $r$ , должна иметь точку перегиба при большем  $r$ . До точки перегиба вклад от  $W_0$  положителен, а после точки перегиба — отрицателен (рис. 12). Для веществ с малым значением энергии  $W_R$  величину вклада  $W_0$  в модуль всестороннего сжатия можно определить из разности экспериментального значения модуля всестороннего сжатия и вклада  $W_F$ , вычисленного на основе приближения свободных электронов (уравнение (4,26)). В случае щелоч-

\*) Данные Бейлина, приведенные в таблице VIII, не опубликованы.

ных металлов  $r_S$ , очевидно, лежит до точки перегиба, в то время как для двух гексагональных металлов, Mg и Zn,  $r_S$ , по-видимому, находится как раз за точкой перегиба. Рассматривая постоянные упругости меди, Фукс<sup>225</sup> оценил  $W_R$  на основе статического приближения Ферми — Томаса. Он получил  $\frac{qv'(q)}{v_a} = -0,90$  и  $\frac{e^2v''(q)}{v_a} = 15,2$  в единицах  $10^{11}$  дн/см<sup>2</sup>. Эти величины использованы в табл. VII для оценки модулей сдвига меди. В таблице VIII даны все модули упругости меди. Для сравнения приводятся значения модулей, экстраполированные из измерений Овертона и Гаффи<sup>222</sup>. Совпадение очень хорошее, если учесть к тому же приближенный характер статистического рассмотрения  $W_R$  и пренебрежение  $W_0$ . Экспериментальные величины упругих постоянных меди у большинства авторов хорошо совпадают друг с другом.

Айзенберг<sup>226</sup> высказал некоторые общие соображения о влиянии сил перекрытия в случае объемноцентрированных кристаллов. Он показал, что для объяснения положительного значения  $C'$  сплава в  $\beta$ -фазе необходимо предположить наличие взаимодействия между соседними ионами, подобное, но не эквивалентное взаимодействию, постулируемому для объяснения упорядочения сплава при низких температурах. В обоих случаях влияние ближайших соседей меньше влияния следующих за ближайшими. Для случая вольфрама он показал, что основные упругие постоянные не могут быть рассчитаны из вкладов от  $W_E$  и  $W_F$ , вычисленных на основе свободных электронов. Если вычесть эти вклады из экспериментальных значений модулей упругости, то оставшиеся части подчиняются соотношению Коши. Из этого следует, что они могут быть отнесены к  $W_R$ . Айзенберг отмечает, что ни одна из приемлемых функций  $v(r)$  не может привести к значениям упругих постоянных, согласующимся с экспериментальными данными. На основании этого он делает заключение, что существует потенциал сил притяжения между близкими соседями и потенциал сил отталкивания между следующими за ближайшими. Такие взаимодействия могут вытекать из антиферромагнитного расположения, предположенного Зинером. Это заключение, однако, сомнительно, так как оно основывается на расчете  $W_F$ , исходящем из модели свободных электронов для многовалентного металла\*).

## 12. Многовалентные металлы

Рассмотрение веществ, у которых число валентных электронов, входящих на атом, больше одного, требует детального анализа  $W_F$  — средней дополнительной энергии электронов в более высоких состояниях. При перекрытии границ зон Бриллюэна поверхностью Ферми ожидается, что  $W_F$  будет давать значительный вклад в модули сдвига и модуль всестороннего сжатия. Это впервые подчеркнул Джонс<sup>224</sup> для алюминия, у которого почти изотропный характер наблюдаемых модулей сдвига несовместим с расчетами, основанными только на рассмотрении  $W_E$  и  $W_R$ . У алюминия ионный остов достаточно мал, так что величиной  $W_R$  можно пренебречь. В то же время мы видели, что вклады от  $W_E$  в модули сдвига анизотропны.

а) А л ю м и н и й. Лейх<sup>32</sup> детально исследовал возможность объяснения изотропии алюминия почти полной компенсацией влияния  $W_E$  и  $W_F$ . Используя модель почти свободных электронов, он смог выбрать подходящие величины параметров, чтобы определить теоретические

\*) Расчеты модулей упругости одновалентных металлов производились также Булашевичем<sup>377\*</sup> и Сальниковым<sup>378\*</sup>. (Прим. ред.)

значения модулей сдвига, уровня Ферми и плотности состояний около уровня Ферми, соответствующие эксперименту. (Экспериментальные значения двух последних величин были определены соответственно из спектра мягкого рентгеновского излучения и удельной электронной теплоемкости.) Модель требовала наличия электронного перекрытия как на квадратных (рис. 13), так и на шестиугольных поверхностях первой зоны Бриллюэна, а введение дырок было необязательно. Перекрытие на шестиугольных поверхностях было значительным и уменьшало  $C$  до величины  $C'$ . Хотя постулированное перекрытие на квадратных поверхностях было только около  $0,2 \text{ эв}$ , оно также оказывало заметное воздействие, на этот раз на  $C'$ . Лейх предсказал, что уменьшение числа валентных электронов на атом  $e/a$  до  $2,67$  как раз устранит это перекрытие и кривая зависимости  $C'$  от  $e/a$  будет иметь острый излом, направленный вверх. Частичным подтверждением этого является существование области двух фаз у сплава Al—Zn при  $e/a$ , близком к этому значению. Лейх<sup>227</sup> предполагает, что ненормально высокая величина  $C'$  в этой области

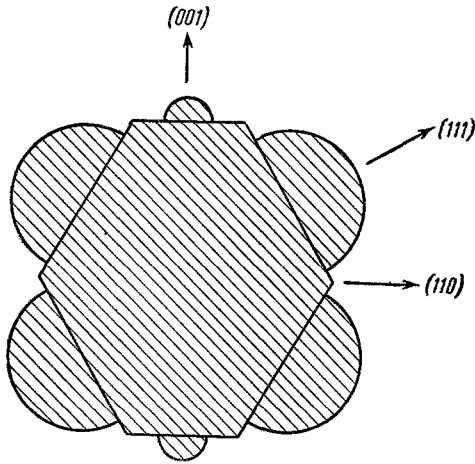


Рис. 13. Сечение зон Бриллюэна плоскостью  $(\bar{1}10)$  для алюминия.

приводит к увеличению частоты части спектра поперечных колебаний. Поэтому энтропия колебаний уменьшается, а свободная энергия первоначальной фазы возрастает, так что она становится неустойчивой относительно второй фазы.

Так как модель Лейха явилась толчком для дальнейших исследований, необходимо привести некоторые детали его метода. Перегруппировкой членов Лейх получил приближенное выражение для  $W_E$ , подобное уравнению (4,23), в котором заряд электрона  $e$  заменен на  $Z_{эфф}$ . Формула для  $Z_{эфф}$  следующая:

$$Z_{эфф} = v_a \{ [Zu_0^2(r_S)]^2 - [Zu_0^2(r_S) - \rho(r_S)]^2 \}^{1/2}. \quad (12,1)$$

Здесь  $Z$  — заряд иона,  $u_0$  — волновая функция самого низкого состояния, а  $\rho$  — плотность электронов. Первый член в квадратных скобках больше второго. Следовательно,  $Z_{эфф}$  не будет заметно зависеть от зонной структуры, так как  $\rho$  зависит от нее в большей степени, чем  $u_0^2$ . Однако перераспределение электронов в деформированной среде может все же оказать влияние на вклад  $W_F$  в упругие постоянные (см. п. 4). Таким образом, уменьшение упругой энергии от перераспределения электронов проявляется в  $W_F$ . Вклад от  $W_F$  в упругие постоянные имеет две части: одна возникает от деформации заполненной зоны, а вторая связана с наличием перекрытий и дырок. Первая часть положительна и может быть рассчитана совершенно точно на основе модели свободных электронов. Если же учесть зависимость  $E$  от  $\mathbf{k}$ , дающую точное поведение вблизи поверхностей, краев и углов зоны, то это даст только незначительное улучшение. Вклад в упругие постоянные за счет перекрытий и дырок зависит от зонной структуры и может быть либо положительным, либо отрицательным. Отрицательные члены, значения которых могут быть очень большими, возникают из-за перераспределения электронов в  $k$ -пространстве от обла-

стей с более высокой энергией к областям с более низкой энергией. В модели, развитой Лейхом для объяснения экспериментальных результатов<sup>20</sup>, вклады в модули упругости от энергии различных видов сил связи распределяются так, как показано в табл. IX.

Т а б л и ц а IX

Вклады в модули сдвига алюминия (в ед.  $10^{11}$   $\text{дн} \cdot \text{см}^{-2}$ )

Вклады	$C'$	$C$
Кулоновское взаимодействие . . .	1,3	11,4
Заполненная зона . . . . .	1,5	4,5
Электронные перекрытия . . . . .	-0,7	-13,0 <sub>5</sub>
Суммарное значение . . . . .	2,1	2,8 <sub>5</sub>
Экспериментальные значения, полученные линейной экстра- поляцией к 0° К . . . . .	2,5	3,16

Постоянные зонной структуры, выбранные для получения этих результатов, следующие:  $\frac{m}{m^*} = 1$  для заполненной зоны,  $\frac{m}{m^*} = 1,9$  для перекрытия на шестиугольных гранях и  $\frac{m}{m^*} = 10,2$  для перекрытия на квадратной грани; перекрытие для шестиугольной грани равно 2,7 эв, для квадратной грани 0,2 эв и, наконец,  $v_a Z u_0^2(r_s) = 3$ , а  $v_a Q(r_s) \approx 1,5$ . На основе рентгеновских исследований<sup>228</sup> можно ожидать несколько большего значения для последней величины, так как оказалось, как это ни странно, что электроны проводимости Al распределены в пространстве довольно неравномерно. Значения  $C'$  и  $C$ , приведенные в последней строке таблицы, получены линейной экстраполяцией к 0° К данных Саттона<sup>229</sup>, использовавшего метод составного осциллятора. Достаточно только незначительно изменить модель, чтобы она соответствовала этим результатам, а не данным<sup>20</sup>, первоначально использованным Лейхом.

б) И н д и й. Виндер<sup>175</sup> указал, что полученные им экспериментальные значения модулей упругости индия могут соответствовать совершенно такой же квазикубической модели, как и модель, использованная Лейхом<sup>32</sup> для алюминия. В обоих случаях третья часть валентных электронов занимает энергетические состояния, перекрывающие шестиугольные грани первой зоны Бриллюэна, расположенные ближе всего к началу координат  $k$ -пространства, и несколько энергетических состояний, перекрывающих квадратные грани (см. рис. 13). Оценка нескольких неопределенных параметров для индия производится, исходя из физического смысла задачи. Например, величина  $Z_{\text{эфф}}$  (уравнение (12,1)) может только немного отличаться от 2 для разумного распределения энергии электронов.

в)  $\beta$ -л а т у н ь. Упругие постоянные  $\beta$ -латуни вызвали значительный интерес из-за исключительно малой величины  $c'$ . Одной из причин этого является отрицательный вклад  $W_R$  (см. вторую строку в табл. VII), который здесь гораздо более важен, чем для щелочных металлов. Айзенберг, как было указано в п. 11, поднял вопрос о том, почему вообще  $\beta$ -латунь стабильна. Подходя к вопросу с позиций, очень сходных с использованными при рассмотрении упругих свойств алюминия, Джонс<sup>230</sup> показал, что фактор, оказывающий влияние на стабильность, возникает, возможно, из-за того, что поверхность Ферми касается границ зоны Бриллюэна в направлении [100]  $k$ -пространства. Ранее Джонс<sup>231</sup> отметил, что

приближение поверхности Ферми к границам зоны критично для перехода от  $\alpha$ -фазы к  $\beta$ -фазе. В этом случае ни дырки, ни перекрытия не включены в расчет, так как поверхность Ферми соприкасается с границей зоны только небольшим участком (рис. 14), и взаимодействие между такими малыми областями совершенно ничтожно. Оказывается, что вклады от  $W_F$  имеют такой же вид, как и вклады от взаимодействия центральных сил, направленных нормально к границам зон, а их величина достаточна, чтобы обеспечить устойчивость решетки, т. е. привести к положительному значению  $C'$ . Детали этого расчета представляют некоторый интерес. Для описания формы зон было выбрано следующее выражение:

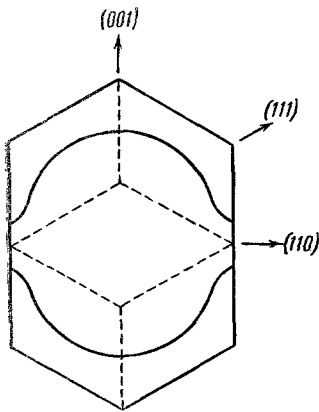


Рис. 14. Сечение первой зоны Бриллюэна  $\beta$ -латуни плоскостью  $(110)$ .

Сплошные кривые — линии пересечения с поверхностью Ферми.

$$E(\mathbf{k}) = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) [k_\sigma^2 + p_n^2 (z^2 - \lambda Z^{\frac{2}{\lambda}})], \quad (12,2)$$

где  $Zp_n$  и  $k_\sigma$  — компоненты  $\mathbf{k}$ , соответственно перпендикулярные и параллельные поверхности зоны, а  $p_n$  — расстояние по перпендикуляру, проведенному из начала координат  $k$ -пространства к поверхности зоны, т. е.  $\sqrt{2} \frac{\pi}{a}$ .

В этом случае результаты в большей степени зависят от выбора формы зоны, так как она определяет условия соприкосновения. Исходя из оценки ширины зоны, величина  $\lambda$  была выбрана равной 0,15. Подгоняя параметры в  $W_R$ , Джонс привел в соответствие значения модулей сдвига, полученные Лазарусом<sup>20</sup>, с формулами своей теории. Вклады в модули сдвига от энергии различных сил связи представлены в таблице X.

Таблица X

Расчетные значения вкладов в упругие постоянные  $\beta$ -латуни (в ед.  $10^{11} \text{ дн} \cdot \text{см}^{-2}$ )

Вклады	$C'$	$C$	$B$
От $W_E$ . . . . .	0,61	4,55	
» $W_F$ . . . . .	1,2	1,8	6,54
» $W_R$ . . . . .	-0,84	1,89	3,01
Суммарное значение . . . . .	0,97	8,24	9,55

Для  $W_E$  величина  $Z_{\text{эфф}}$  была выбрана равной  $\sqrt{2}$ . По Джонсу

$$\frac{W_R}{v_a} = 0,072 \cdot 10^{11} e^{-0,29} \text{ эрг/см}^3. \quad (12,3)$$

Здесь  $\rho$  — расстояние между ближайшими соседями (в  $\text{\AA}$ ). Следующими ближайшими соседями пренебрегают. Экспериментальное значение модуля всестороннего сжатия  $B$  равно  $11,6 \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2$ . Джонс считает, что это совместимо с его моделью, поскольку  $W_0$  должна давать заметный вклад в модуль всестороннего сжатия.

Надежные измерения упругих постоянных  $\beta$ -латуни импульсным методом были сделаны Лазарусом<sup>20</sup> на сплаве 51,74 атомных процента меди.



Его результаты грубо подтверждены Коулом и Уорреном<sup>232</sup>, использовавшими диффузное тепловое рассеяние рентгеновских лучей. Позднее Артман и Томпсон<sup>233</sup> исследовали сплав с 55,12 атомными процентами меди, причем для измерения  $E$  использовался метод составного осциллятора, а для измерения  $\mu$  — статический метод испытания на кручение; полученное ими значение  $C'$  заметно меньше, чем у Лазаруса. Джонс<sup>234</sup> объяснил это, исходя из того, что более высокое содержание меди уменьшает площадь соприкосновения поверхности Ферми с зоной Бриллюэна и тем самым снижает стабилизирующее действие вклада  $W_E$ .

Таблица XI

Сравнение расчетных значений, учитывающих только электростатический вклад, с экспериментальными значениями модулей сдвига для гексагональных металлов (в ед  $10^{11}$  дн·см<sup>-2</sup>)

Металл	Модуль сдвига	Расчет	Эксперимент
Mg	$c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}$	25,5	12,3
	$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$	2,97	1,68
Cd	$c_{44}$	1,62	1,64
	$c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}$	28,3	9,6
Zn	$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$	3,29	3,65
	$c_{44}$	1,85	1,85
	$c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}$	44,7	11,7
	$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$	5,2	6,35
	$c_{44}$	2,93	3,83

г) Гексагональные металлы. В настоящее время имеются экспериментальные данные по упругим постоянным бериллия, кадмия, кобальта, магния и цинка, теоретических же работ по упругим постоянным этих материалов, за исключением магния, мало. В таблице XI значения производных\*) потенциала, рассчитанного по методу Эвальда ( $Z=2$ ), сравниваются с экспериментальными данными. Из-за изменения  $u_0^2(r)$  эти величины являются верхним пределом вклада от  $W_E^2$ . Вклады в модули сдвига от  $W_R$  для магния и кадмия, как показывает расчет, малы. В п. 4 (уравнения (4,18) и (4,22)) было установлено, что модули сдвига определяются из следующих уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} v_a (c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}) &= \frac{\partial^2 W}{\partial e^2}, \\ \frac{1}{2} v_a (c_{11} - c_{12}) &= \frac{\partial^2 W}{\partial \gamma_1^2}, \\ v_a c_{44} &= \frac{\partial^2 W}{\partial \gamma_2^2}. \end{aligned} \right\} \quad (12,4)$$

Оценка производных потенциала, рассчитанного по методу Эвальда, была произведена только для плотноупакованной решетки. При распростране-

\*) Величины, приведенные в табл. XI, получены путем уточнения ранее опубликованных данных<sup>235</sup>. Они находятся в хорошем согласии с данными Джонса и Сэдлера.

нии этих результатов на цинк и кадмий для простоты не учитывали, что их упаковка отличается от плотной упаковки сфер. Из табл. XI видно, что для  $(c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13})$  величина электростатического вклада превышает экспериментальные значения примерно в 2—4 раза, в то время как для  $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$  и  $c_{44}$  совпадает с экспериментальными данными по порядку

величины. В теоретической работе, посвященной изучению упругих свойств магния, Рейц и Смит<sup>236</sup> использовали расчеты для алюминия<sup>32</sup> с учетом более сложной геометрии. Перекрытие может происходить в точках типа  $B$ ,  $P$  и  $Q$  (рис. 15), в то время как дырки могут существовать в точках  $H$ .

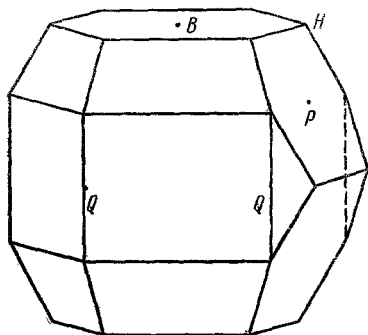


Рис. 15. Зонная структура магния.

$B$  — центр верхней шестиугольной грани;  $P$  — центр наклонных боковых шестиугольных граней,  $Q$  — центр вертикальных ребер и  $H$  — угловая точка

Резкое изменение параметров решетки сплавов магния в области  $e/a = 2,010$  показало, что происходит перекрытие зон Бриллюэна. Предварительно предполагалось, что в точках  $B$  было перекрытие зон Бриллюэна. Рейц и Смит указали, что энергия заполненной зоны стремится вызывать неустойчивость решетки чистого магния при уменьшении отношения  $c/a$ . По-видимому, решетка стабильна только из-за перекрытия в точках  $B$ . Существование этого перекрытия в случае чистого магния ( $e/a = 2000$ ) означает, что эффекты, наблюдаемые при более высоком отношении  $e/a$ , определяются вторым перекрытием, по всей вероятности в точках  $Q$ .

Данные других экспериментальных исследований помогают построить зонную модель магния. Результаты изучения спектра мягких рентгеновских лучей магния показывают, что величина энергии Ферми равна 6,2 эв. Плотность около

уровня Ферми ( $15,3 \cdot 10^{23}$  электрон/см<sup>3</sup>эрг) определена на основе данных по удельной электронной теплоемкости и измерений магнитной восприимчивости. Для того чтобы согласовать выбранную модель со значениями упругих постоянных, положим, что  $E_B = E_P = 5,75$  эв,

$E_H = 6,5$  эв,  $\left(\frac{m^*}{m}\right)_B = 0,55$ ,  $\left(\frac{m^*}{m}\right)_H = 0,98$ . В таблице XII приведены вклады

в модули сдвига от различных сил взаимодействия. Перекрытие, определяющее часть модуля сдвига  $c_{11} - c_{12}$ , возникает в основном в точке  $P$ .

Таблица XII

Вклады в модули сдвига магния (в ед.  $10^{11}$  дн·см<sup>-2</sup>)

Вклад	$c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}$	$c_{11} - c_{12}$
Электростатическое взаимодействие . . . . .	11,48	2,70
Заполненная зона . . . . .	11,94	3,26
Перекрытия—дырки . . . . .	-11,16	-2,60
	12,26	3,36

Рейц и Смит показывают, что  $c/a$  для цинка и кадмия, вероятно, настолько велико, что перекрытие исключается. Таким образом,  $C'$  для этих элементов больше.

Кроме того, эта модель дает правильный порядок величины для наблюдаемого на опыте изменения <sup>237</sup> модулей упругости с увеличением отношения  $e/a$ : уменьшается как  $c_{11}-c_{12}$ , так и  $c_{44}$ . Перекрытие в точке  $Q$  влияет на  $(c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13})$  так же, как и на  $c'$  для сплавов алюминия <sup>227</sup> вблизи  $e/a=2,67$ . В этой области можно ожидать резкого изменения наклона; однако на опыте это не наблюдается. Как показали Рейц и Смит, отсутствие резкого изменения наклона может быть объяснено количественным учетом теплового разброса энергии электронов. Уже при комнатной температуре эта неопределенность значения энергии достигает такой величины, что влияние перекрытия на  $(c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13})$  во всей области величин  $e/a$  становится незаметным.

### 13. Кристаллы с решеткой алмаза или цинковой обманки

Методы, изложенные в предыдущих параграфах, трудно применить к кристаллам с решеткой алмаза. Уолфарт <sup>238</sup> показал, что вклад в  $C'$  от  $W_E$  отрицателен и стабильность решетки не может быть объяснена влиянием  $W_F$ , рассчитанным таким образом, как это делал Лейх <sup>32</sup>. Поэтому он полагает, что для объяснения стабильности кристаллических структур с таким низким координационным числом важную роль должны играть направленные валентные связи. Недавно Коэн и Рейц <sup>239</sup> видоизменили способ расчета. Концентрация электронов вдоль направления валентной связи аппроксимируется сферически распределенным зарядом, находящимся между ближайшими соседями. Предварительные результаты для алмаза при  $Z=2$  и 0,3 валентных электронов в центрах связей являются качественно удовлетворительными.

Можно думать, что плодотворным будет простой феноменологический подход к трактовке направленных валентных связей на основе ограниченного числа силовых постоянных. Теория двух постоянных, включающая радиальную и нецентральную силу между ближайшими соседями, была впервые предложена Борном <sup>240</sup>. Теорию трех постоянных разработали Нагендра Нат <sup>241</sup> и Смит <sup>242</sup>, которые учли центральную силу между следующими ближайшими соседями. В обзорной работе <sup>52</sup> этот вопрос разбирается очень подробно. Так как первоначальная теория Борна использует только две силовые постоянные, между тремя модулями упругости получается следующее соотношение:

$$(c_{11} + c_{12})^2 = 4c_{11}(c_{11} - c_{44}). \quad (13,1)$$

Таблица XIII

Сравнение соотношений теории двух постоянных с экспериментом

Соотношения теорий	Алмаз	Si	Ge	InSb	InAs	ZnS
Уравнение (13,1) $\frac{4c_{11}(c_{11}-c_{44})}{(c_{11}+c_{12})^2}$	1,49	1,08	1,01 <sub>4</sub>	0,93	0,96	0,89
Уравнение (13,2) $\frac{(7c_{11}+2c_{12})c_{44}}{3(c_{11}+2c_{12})(c_{11}-c_{12})}$	1,18	1,14	1,20	1,53	1,24	1,37

Это соотношение выполняется почти точно для германия и менее точно для кремния (табл. XIII). Для более ранних данных по алмазу<sup>115</sup> это соотношение выполняется с точностью до 10%.

Недавно Мак-Скимин и Бонд<sup>114</sup> использовали импульсный ультразвуковой метод в области частот 20—200 Мгц для измерения упругих постоянных двух алмазов типа I, каждый весом около одного карата. Из-за разброса в скоростях, вызванного дифракционным размытием, измерения были экстраполированы к бесконечной частоте. Вероятные ошибки не превышают 0,3%, но, возможно, точность измерения еще выше, так как при контрольных измерениях модули упругости совпадали с точностью до  $10^{-4}$ . Результаты (табл. IVa) значительно отличаются от более ранних данных. Видно, что величина  $c_{44}$  меньше прежних значений. В результате отношение правой части уравнения (13,1) к левой увеличивается до 1,49. Интересно отметить (см. табл. XIII), что нарушение соотношения Борна наиболее заметно для алмаза, который обычно рассматривается как прототип валентного кристалла. Соотношение выполняется лучше для кремния и еще точнее для германия, к которым применима зонная теория. Пространственное расположение валентных связей вводит силы взаимодействия со вторыми соседями, так что такой результат для алмаза не является неожиданным. Удивительно, однако, что экспериментальные данные для кремния и германия удовлетворяют соотношению, вытекающему из модели, которая учитывает только взаимодействие ближайших соседей. Вопрос о том, до какой степени выполнимость соотношения Борна для полупроводников следует считать случайной, может быть решен только при наличии большего количества экспериментальных данных.

Несколько более полная модель<sup>243</sup> использует центральные силы взаимодействия между ближайшими соседями и обменные силы, определяющие углы между тетраэдрическими связями. Эта модель неявным образом учитывает силы между вторыми ближайшими соседями. Если предположить, что имеются только две силовые постоянные, — одна для продольной связи и другая для угловой связи, получается следующее выражение, аналогичное соотношению Борна между модулями упругости:

$$(7C_{11} + 2C_{12}) C_{44} = 3(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12}). \quad (13,2)$$

Для алмаза, как видно из табл. XIII, это соотношение выполняется лучше, чем уравнение (13,1). Однако для других материалов с этой структурой введение силовой постоянной угловой связи приводит к большим отклонениям.

В ряде работ были использованы также более сложные расчеты<sup>241, 242, 244, 245</sup>, включающие дополнительные постоянные. Гаррисон<sup>243</sup> показал, что введение дополнительных центральных сил вторых ближайших соседей приводит к таким уравнениям для силовых постоянных, которые могут иметь только приближенное вещественное решение для германия, кремния и алмаза (для последнего — с учетом новых данных). Герман (статья которого находится в печати)\* ввел четыре силовые постоянные и показал, что его модель соответствует экспериментальным значениям упругих постоянных и частоте Рамана. Такая модель не является, однако, единственной. Иная интерпретация сил взаимодействия в решетках этих веществ на основе силовых постоянных, данная Германом, скорее относится к нормальным колебаниям молекулы метана, а не к взаимодействию соседних атомов.

Из оптических измерений для материалов со структурой алмаза дополнительные сведения получить трудно. Так как германий, кремний

\* Работа Германа<sup>279\*</sup> опубликована в январе 1959 г. (Прим. ред.)

и алмаз являются неполярными кристаллами, прямой механизм основного оптического поглощения не имеет места. Предположение о том, что кристаллы германия и кремния могут стать активными в инфракрасном поглощении при сильных тепловых колебаниях, подтвердили Коллинз и Фэн<sup>246</sup>. Оба элемента дали сложный спектр поглощения в инфракрасной области, величина которого увеличивалась с температурой примерно пропорционально квадрату амплитуды тепловых колебаний. Коллинз и Фэн предположили, что наибольший пик в спектре соответствует  $\nu_0$ , а именно  $340 \text{ см}^{-1}$  для германия и  $610 \text{ см}^{-1}$  для кремния. Они сравнили эти результаты с теорией трех постоянных Нагендра Ната и Смита<sup>242</sup> с помощью следующих уравнений:

$$8A(A + 8C_{11} - 16C_{44}) = (3A - 8C_{11} + 16C_{12})^2 \quad (13,3)$$

и

$$A = (2\eta\nu_0)^2 \left( \frac{m}{2a} \right). \quad (13,4)$$

Здесь  $m$  — масса атома,  $2a$  — постоянная решетки, а  $\nu_0$  — частота основного оптического поглощения. Если при определении  $A$  использовать в качестве  $\nu_0$  частоту, соответствующую наибольшему пику в спектре поглощения, то (13,3) выполняется для германия с точностью до 6%, а для кремния — до 12%.

Наиболее надежное значение  $\nu_0$  можно было бы получить из положения линии Рамана. К сожалению, это оказалось возможным сделать только для алмаза. Смещение Рамана для алмаза  $-1332 \text{ см}^{-1}$ . Инфракрасный спектр поглощения алмаза характеризуется сильным пиком при  $2175 \text{ см}^{-1}$  во всех образцах и поглощением около  $1250 \text{ см}^{-1}$ , но только в алмазе типа I. Первый пик рассматривают как  $\nu_0$ , а поглощение около  $1250 \text{ см}^{-1}$  приписывают исключительно примесям. Лэкс и Берстейн<sup>68</sup> предложили интересную гипотезу, заключающуюся в том, что  $\nu_0$  расположена вблизи  $1300 \text{ см}^{-1}$  в согласии с измерением рамановского рассеяния и становится оптически активной только при наличии примесей (встречающихся в алмазах типа I). По-видимому, искажение распределения заряда по соседству с примесями нарушает правила отбора. Для кремния и германия значение  $\nu_0$  по Лэксу и Берстейну близко к значению Коллинза и Фэна.

Упругие свойства алмаза были изучены также Чандрасекхараном<sup>247</sup>, который исследовал эффект Допплера рассеянного излучения от источника с  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ . По данным Чандрасекхара значения скорости распространения волн сдвига выше значений скоростей, рассчитанных из прежних измерений упругих постоянных; так как он не мог разрешать отдельных скоростей, их распределение в его работе является более изотропным. Мак-Скимин и Бонд<sup>114</sup> отмечают, что оба эти результата подтверждают их собственные данные.

Новые эксперименты позволили открыть некоторые совершенно неожиданные особенности в спектре колебаний германия и кремния. Выяснилось, что высшие частоты в поперечной акустической ветви лежат примерно на треть ниже, чем можно было ожидать из любой ранее обсуждавшейся модели. Для германия этот результат был получен при измерениях с помощью когерентных пучков дифрагированных нейтронов<sup>249</sup> (см. конец п. 9); он был дополнительно подтвержден оптическими измерениями при исследовании тонкой структуры края поглощения в германии<sup>249</sup> и детальным обследованием Хейнесом спектра рекомбинационного излучения как для германия, так и для кремния. В каждом из этих последних экспериментов важен не прямой оптический переход, так как абсолютный минимум зоны проводимости находится не в центре зоны. Такие переходы должны сопровождаться испусканием (или поглощением) фонона, что

следует из условия сохранения момента. Из энергетических соображений можно определить частоту фонона, а в случае германия также и длину волны фонона. Это объясняется тем, что дно зоны проводимости, как известно, находится на поверхности приведенной зоны в направлении [111]. Из условия сохранения момента при переходе видно, что вектор фонона  $\mathbf{k}$  должен быть направлен из этой точки к центру зоны.

Интерметаллические соединения типа  $A_{III}B_{V}$  образуют кристаллы со структурой цинковой обманки. Упругие постоянные InSb были измерены Мак-Скимингом<sup>138</sup> и Поттером<sup>138</sup>, а упругие постоянные GaSb Мак-Скимингом и др.<sup>137</sup> (табл. IVб). Поттер подчеркивает, что для этих веществ наблюдается хорошая выполнимость соотношения Борна, что видно из табл. XIII. То же самое может быть сказано и о ZnS, веществе, которое считается близким к ионным. Если бы не различие масс соотношение Борна выполнялось бы для акустических ветвей как у этой структуры, так и у структуры алмаза, так как предполагается только взаимодействие ближайших соседей. Удивительно, что такая простая модель вообще дает удовлетворительные результаты. Даже вычисленный по этой теории максимум в оптическом отражении для InSb и ZnS согласуется с экспериментом<sup>250</sup>.

#### 14. Инертные газы в твердом состоянии

Инертные газы в твердом состоянии являются другим классом веществ, упругое поведение которых можно описать удобной для расчета теоретической моделью. Экспериментальная проверка теории для таких кристаллов была произведена только в последнее время.

Упругие свойства поликристаллического аргона исследовались ультразвуковым методом<sup>251</sup>. Аргон осаждают в виде прозрачного поликристалла на пьезокварцевый преобразователь. Пьезокварц возбуждается на фиксированной частоте. Скорость распространения плоской волны определяют путем измерения длин образца, при которых наблюдается резонанс в процессе роста поликристалла. Рост кристалла останавливают, как только обнаруживают резонанс. Затем, испаряя часть образца с помощью плоской пластинки, параллельной датчику, добиваются точного резонанса. Из измерений скорости продольных и поперечных волн в температурном интервале 65—80° К Баркер и Доббс определили, что коэффициент Пуассона приблизительно равен 0,30, а адиабатическое значение сжимаемости  $k_s$  изменяется от  $(0,52 \div 0,62) \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дн}$ . Последняя величина примерно на 40% меньше, чем изотермическая величина сжимаемости  $k_T$  при 77° К, найденная Стюартом<sup>252</sup> с помощью гидростатического метода. При этих условиях поправка на адиабатические условия равна только нескольким процентам. Так как максимальная ошибка при измерениях ультразвуковым методом около 10%, Баркер и др. полагают, что разные значения сжимаемости следует объяснить различием в самих материалах. Образцы, использованные в гидростатических измерениях, были спрессованы из кристаллических агрегатов, выращенных из жидкости, и обнаружили значительное необратимое увеличение плотности при первом сжатии. С другой стороны, образцы, исследованные ультразвуковым методом, состояли из прозрачных поликристаллических блоков, выращенных путем конденсации из газообразной фазы. Последующие измерения Стюарта<sup>253</sup> при более высоких давлениях показали, что это объяснение расхождения значений сжимаемости едва ли является правильным, так как его более ранние данные воспроизводились. По-видимому, если существенны пустоты в твердом аргоне, то предварительное сжатие при давлении, более высоком чем при измерении, уменьшило бы их влияние. Кроме того, из

измерений на твердом аргоне, выполненных в лаборатории Стюарта, следует, что плотность образцов, полученных путем замораживания жидкости, систематически, хотя и незначительно, больше, чем плотность образцов, конденсированных непосредственно из газообразной фазы.

Теоретическое исследование упругих свойств инертных газов в твердом состоянии было выполнено Солтером<sup>254</sup>, а также Берроном и Домбом<sup>255</sup>. В последней работе было использовано следующее выражение для потенциала взаимодействия между двумя атомами аргона:

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (14,1)$$

Постоянные  $\epsilon$  и  $\delta$  были получены из второго вириального коэффициента для газообразного аргона. Было найдено, что при учете взаимодействия только ближайших соседей скорость распространения продольных волн при 0° К равна 1470 м/сек, а сжимаемость  $-0,38 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/дн. Если же учесть взаимодействие следующих ближайших соседей и влияние нулевой энергии, то  $v_l$  становится равной 1620 м/сек, а сжимаемость  $0,42 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/дн. Экстраполяция экспериментальных данных к 0° К несколько неопределенна, но, по-видимому, дает результаты, удовлетворительно согласующиеся с теоретическими значениями. Так как удельная теплоемкость и тепловое расширение уже известны, можно из экспериментальных результатов<sup>251</sup> найти значение постоянной Грюнайзена  $\gamma$ . Как оказалось, оно лежит между 1,0 и 1,27, что значительно меньше, чем в более ранних расчетах. Разумеется, интереснее всего было бы исследовать упругие свойства монокристалла инертного газа. Вероятно, когда-нибудь это будет возможно, так как Фолоуэлл (см.<sup>256</sup>) с помощью видоизмененного метода Бриджмена (с последующим отжигом для снятия напряжений) смог вырастить монокристаллы аргона диаметром в несколько миллиметров\*).

Сжимаемость других газов в твердом состоянии измеряли<sup>253</sup> в зависимости от давления. Предельные значения для сжимаемости в единицах  $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/дн при отсутствии давления следующие:

	Гелий	Водород	Дейтерий	Неон	Азот
При 4° К . . . . .	117	50	31	10	—
При 65° К . . . . .	—	—	—	—	8,1.

Наибольшее значение сжимаемости у гелия при отсутствии давления объясняется, несомненно, высокой нулевой энергией. При давлении выше 2000 кг/см<sup>2</sup> сжимаемость гелия сравнима со сжимаемостью водорода и дейтерия, так как в этой области давлений энергия сжатия больше нулевой энергии.

## 15. Ферромагнитные материалы и $\Delta E$ -эффект

Модули упругости переходных металлов обычно велики. Этого и следует ожидать из-за больших энергий связи и более высоких температур плавления. Например, модули ферромагнетиков больше модулей благородных металлов приблизительно в два раза.

В настоящее время получен полный набор упругих постоянных железа, никеля и кобальта. Измерения упругих постоянных на таких ферромагнитных материалах трудны из-за так называемого  $\Delta E$ -эффекта<sup>257</sup>. Влияние намагниченности на упругие свойства было известно еще в прошлом веке и в настоящее время детально изучено. Воспроизводимые

\* Интересные соображения, относящиеся к теории кристаллов инертных газов, высказаны в работе А. В. Степанова<sup>258\*</sup>. (Прим. ред.)

значения упругих постоянных можно получить в состоянии магнитного насыщения. Для насыщенных образцов модули упругости меньше, а внутреннее трение больше на величину, которая зависит от степени намагниченности. Наиболее часто исследовали изменение величины модуля Юнга  $\Delta E$

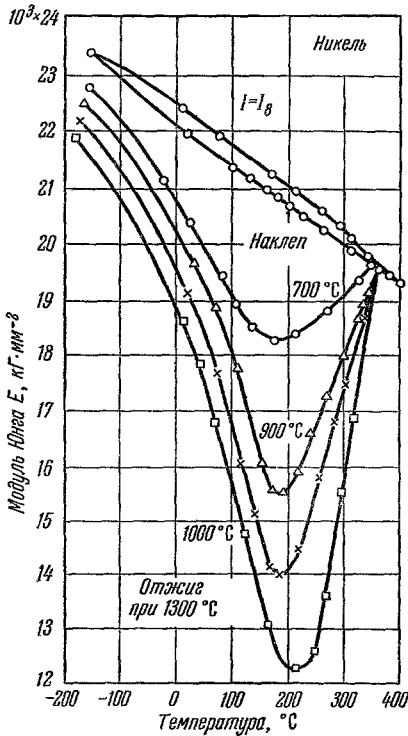


Рис. 16. Влияние магнитного состояния на изменение  $E$  в зависимости от температуры для никеля.

Верхняя кривая — для материала, находящегося в состоянии магнитного насыщения. Отжиг устраняет внутренние напряжения<sup>257</sup>.

сыщения. Так как начальная проницаемость также зависит от  $\sigma_i$  согласно уравнению

$$\mu_0 = \frac{8\pi I_S^2}{9\lambda_S \sigma_i} \tag{15,2}$$

$\sigma_i$  может быть исключена из (15,1):

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{9\mu_0 E_S \lambda_S^2}{20\pi I_S^2} \tag{15,3}$$

(Намагниченность обозначена через  $I$ .) Когда направления намагниченности доменов определяются анизотропией, а не внутренними деформациями, изменение намагниченности происходит путем смещения границы домена, а не вращением внутри доменов. Оказалось, что в этом случае рассмотренный  $\Delta E$ -эффект является более сложным. По Беккеру и Дорингу<sup>259</sup> формула для  $\Delta E$  вдоль оси легкого намагничивания отличается от (15,3) только численным множителем. Для оси трудного намагничивания эффект

в зависимости от намагниченности. Было найдено, что эффект изменяется пропорционально квадрату магнитоэлектрического коэффициента  $\lambda$  и приблизительно обратно пропорционально внутреннему микронапряжению  $\sigma_i$  (коэффициент  $\lambda$  определяет магнитомеханическую связь). Для хорошо отожженных образцов уменьшение модуля может достигать 40%. В точке Кюри кривая зависимости  $E$  от  $T$  для образца, намагниченного до насыщения, плавно переходит в кривую для парамагнитной области (рис. 16) за исключением случаев, когда образец приготовлен из материала, показывающего заметную объемную магнитоэлектрицию.

Для качественного описания  $\Delta E$ -эффекта можно предположить, что приложенное напряжение изменяет локальную намагниченность посредством магнитоэлектрической связи. Добавочная деформация, которая является результатом изменения намагниченности, приводит к уменьшению величины модуля. Количественную теорию этого явления для большого  $\sigma_i$  впервые разработал Керстен<sup>258</sup>, который нашел, что

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{2\lambda_S E_S}{5\sigma_i} \tag{15,1}$$

Здесь нулевой индекс показывает отсутствие поля, а индекс  $S$  — что материал находится в состоянии магнитного насыщения.



меньше, чем ожидаемый из (15,3), и изменяется обратно пропорционально магнитной анизотропии.

В области мегагерц  $\Delta E$ -эффект зависит от частоты, так как смещение границы домена отстает от изменения поля. Бозорт, Мэзон и Мак-Скинмин<sup>260</sup> тщательно изучили изменение  $\Delta E$ -эффекта с частотой на никеле, у которого этот эффект особенно велик, используя импульсный ультразвуковой метод. Мэзон<sup>261</sup> объяснил эти результаты на основе элементарных смещений границ доменов по модели Беккера и Доринга<sup>259</sup>. Согласно этой модели механическая дисперсия происходит в основном из-за релаксации, а не из-за резонанса, так как в обычной области частот инерциальным членом для смещения границы домена можно пренебречь. Когда релаксационные и диссипативные силы на границе домена сравнимы по величине, частота  $f_0$ , при которой  $\Delta E$ -эффект падает до половины его максимальной величины, определяется следующим выражением:

$$f_0 = \frac{\pi R}{24\mu_0 l^2} \simeq 1,5 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}, \quad (15,4)$$

где  $l$  — толщина домена. (В модели предполагается, что домены образуют сложную структуру.) Здесь  $R$  обозначает электрическое сопротивление. Тогда степень релаксации

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{C \lambda_{111}^2 (\mu_0 - 1) E_S}{5\pi I_S^2 \left(1 + \frac{f^2}{f_0^2}\right)}, \quad (15,5)$$

где  $\lambda_{111}$  — соответствующая магнитострикционная постоянная для никеля. Для оценки появившейся в (15,5) безразмерной постоянной  $C$  необходимо сделать некоторое предположение относительно природы деформации, чтобы усреднить ее по всем ориентациям кристалла. Бозорт и др. авторы<sup>260</sup> предположили, что во всех зернах кристалла деформация постоянна. Используя значения  $\Delta E/E$ , определенные при низких частотах, они нашли из (15,5), что  $\mu_0 = 320$ . Эта величина совпадает с экспериментальной в пределах 10%.

Зависимость модулей упругости монокристаллов никеля от намагниченности была изучена де-Клерком<sup>262</sup> в области частот от 2 до 5 Мгц. Оказалось, как этого и следовало ожидать, что изменение модулей упругости с частотой при насыщении значительно меньше, чем при нулевой индукции. Изменение модулей при насыщении на частоте 2 Мгц равнялось 6% для  $c_{44}$ , 2,5% для  $c_{11}$  и 1% для  $c_{12}$ . При увеличении частоты изменение модулей с намагниченностью уменьшается и, по-видимому, стремится к нулю при бесконечно большой частоте для  $c_{11}$ . Де-Клерк отмечает интересный факт, заключающийся в том, что  $c_{44} - \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$  при насыщении не изменяется с частотой.

Величины таких постоянных также зависят до некоторой степени от направления намагничивания. Мэзон<sup>263</sup> предположил, что это изменение является морфологическим эффектом. Так как кристалл никеля сжимается вдоль направления намагничивания и расширяется вдоль других осей, сдвиг направления намагничивания изменяет симметрию кристалла и вызывает небольшое изменение модулей упругости. Мэзон и Мак-Скинмин наблюдали изменения ультразвуковой скорости на частоте 10 Мгц для волн сжатия и поперечных волн — в направлении [110] при изменении направления магнитного поля от [110] к [001]. Наблюдаемые изменения достигали 15% от полного изменения скорости при насыщении. Такой же порядок величины изменения модуля можно наблюдать при изменении температуры приблизительно на  $4^\circ$ , что также наблюдал Де-Клерк<sup>262</sup>. Недав-

по Нейборс и др.<sup>264</sup> провели систематическое изучение изменения упругих постоянных никеля при насыщении в зависимости от направления

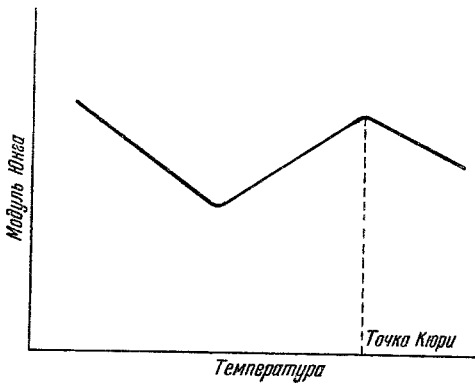


Рис. 17. Изменение  $E$  сплавов железо — никель в зависимости от температуры.

магнитного поля, возбуждая продольные или поперечные колебания. При использовании продольных волн эффект был незначителен, в случае же поперечных волн полярная диаграмма, показывающая зависимость скорости распространения волн от направления магнитного поля в плоскости сдвига, имела необычный вид. Когда направление намагничивания не лежит в этой плоскости, происходит увеличение модуля с максимумом при намагничивании в направлении, перпендикулярном к плоскости сдвига.

Эти результаты необъяснимы с точки зрения морфологической гипотезы, но они прекрасно согласуются с теорией, основанной на действии магнитоупругой связи.

$\Delta E$ -эффект зависит не только от направленной магнитострикции и внутренних деформаций. Наличие ферромагнетизма может оказывать дополнительное влияние на модули упругости посредством объемно-магнитострикционной связи. Структурная чувствительность последнего эффекта меньше. В никеле этот эффект отсутствует. Но у 42% сплава никель—железо (пермалой), имеющего заметную объемную магнитострикцию, на кривой зависимости  $E$  от  $T$  наблюдается резкий излом в точке Кюри. В некоторых случаях модуль имеет минимальное значение и положительный температурный коэффициент в области температур ниже точки Кюри (рис. 17). Это явление было использовано для получения материалов с почти независимым от температуры модулем Юнга. Элинвар, первый из таких материалов, был получен<sup>265</sup> введением хрома в сплав Ni-Fe. Позднее был изготовлен вибралой<sup>266</sup>, в котором третьей составной частью является молибден. Для получения стабильного сплава этот материал подвергается сильному наклепу, а затем отжигается при низкой температуре. Большие внутренние деформации сводят к минимуму влияние направленной магнитострикции и выравнивают кривую в широком температурном диапазоне. Добавление 9 или 10% молибдена уменьшает кривизну в области комнатных температур; упругие свойства сплава становятся менее чувствительными к процентному содержанию никеля, а механическая прочность повышается (рис. 18).

Эти результаты необъяснимы с точки зрения морфологической гипотезы, но они прекрасно согласуются с теорией, основанной на действии магнитоупругой связи.

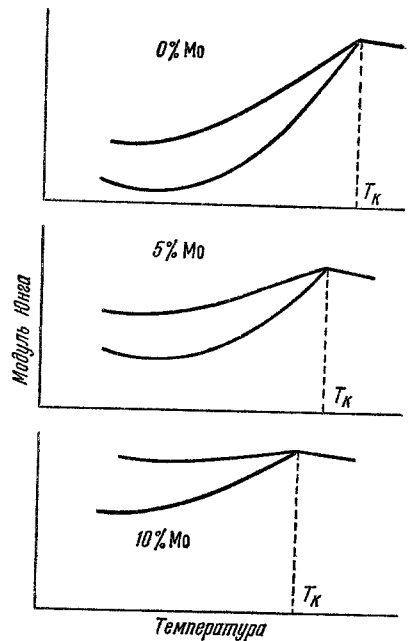


Рис. 18. Влияние добавок молибдена на модуль Юнга вибралоя.

## 16. Пьезоэлектрические материалы

Несмотря на большое число веществ с явно выраженными пьезоэлектрическими свойствами, использованы могут быть только некоторые; на них и сосредоточено главное внимание, что объясняется технической заинтересованностью в новых материалах для преобразователей. Чтобы оценить будущее нового материала, нужно знать его упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические постоянные. Кроме того, важно знать механическую прочность и характеристики высокочастотных потерь, а также иметь представление о легкости обработки, возможных размерах и предполагаемой стоимости. Во многих случаях использования пьезоэлектриков в качестве преобразователей очень важна стабильность частоты; этим объясняется необходимость детального изучения температурной зависимости упругих постоянных. По таким данным часто можно получить определенные срезы кристаллов с нулевой температурной зависимостью. Более подробные сведения по рассматриваемому вопросу можно найти в книгах Кэди и Мэсона <sup>267</sup> и обзорных статьях <sup>268\*</sup>).

Переменное электрическое поле, приложенное к пьезоэлектрическим материалам, возбуждает в них механические колебания, поэтому они удобны для динамических методов, использующих резонанс в образцах простой геометрической формы. (Краткое обсуждение типов колебаний и форм образцов, обычно используемых при изучении резонанса, приведено в п. 8.) В своей книге <sup>267</sup> Мэзон изложил результаты обширной программы изучения пьезоэлектричества в большом количестве соединений. Для измерения модуля Юнга в зависимости от ориентации кристалла большей частью используются продольные колебания в тонких стержнях, а для измерения модулей сдвига — колебания сдвига вдоль грани (контурные колебания) в тонких пластинах. По разности между частотами резонанса и антирезонанса определяются также соответствующие пьезоэлектрические постоянные. Бехман <sup>269</sup> производил точные измерения постоянных упругости; при этом он детально изучил резонанс квадратных пластинок пьезоэлектрических материалов. В основном использовались четыре контурных типа колебания квадратных пластин — три продольных и один сдвиговой. Детальное развитие теории этих колебаний помогло Бехману <sup>270</sup> получить более точное выражение для частот, а тем самым и для измеряемых этим методом постоянных. При определении пьезоэлектрических постоянных нужно знать динамическую емкость электрической цепи, эквивалентной преобразователю. (Комитет стандартов американского общества радиоинженеров недавно принял решение о спецификации стандартных методов изучения пьезоэлектрических материалов, основанных на колебаниях стержней, квадратных пластин и дисков.)

Оптические методы дифракции также широко использовались для измерений упругих постоянных пьезоэлектрических материалов, в частности, они применялись учениками Шеррера в Цюрихе. Методом Шефера — Бергмана изучались упругие постоянные  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  <sup>170</sup>,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NaClO}_3$  <sup>179</sup> и льда <sup>165</sup>; исследование этих кристаллов входило в общую программу по сегнетоэлектрическим кристаллам<sup>\*\*</sup>). Иона <sup>179</sup> отметил две интересные особенности дифракционных картин, получаемых этим методом: 1) поперечные колебания с движением частиц, параллельным направлению света, не вызывают дифракционную картину и 2) в двухпрелом-

\*) См. также вступительную статью Бехмана по пьезоэлектрическим материалам в таблицах Ландольт — Бернштейна.

\*\*\*) В работе <sup>380\*</sup> этим же методом изучались упругие свойства высокотемпературного кварца. (Прим. ред.)

ляющей среде дифракционный эффект обычно менее заметен для луча света, перпендикулярного к оптической оси.

Хирмон<sup>1</sup> проделал тщательный статистический анализ отклонений у различных авторов, изучавших упругие постоянные пьезоэлектрических материалов. Самое близкое совпадение он нашел для  $\text{NaClO}_3$  и диагональных постоянных кварца. Для других веществ у всех авторов отклонения были в пределах от 1 до 10%, что сравнимо с отклонением в случае непьезоэлектриков. Хирмон подчеркивает, что какая-то часть разброса может происходить из-за различия изучаемых материалов. Сегнетова соль оказалась интересной в том отношении, что величины  $s_{ij}$  показывают меньшее отклонение, чем величины  $c_{ij}$ , для которых отклонение очень велико. Данные, представленные в табл. IVe настоящей статьи, разделены на две группы. Одна группа получена импульсным ультразвуковым методом, в котором измеряется непосредственно  $c_{ij}$ , а другая группа данных получена с помощью резонансной методики, для которой первичными результатами являются  $s_{ij}$ . Постоянные  $s_{ij}$ , рассчитанные по данным первой группы, хорошо совпадают с измеренными величинами второй группы, за одним исключением ( $s_{13}$ ), но модули, рассчитанные по данным второй группы, показывают заметное расхождение со всеми измеренными величинами  $c_{ij}$ . Соблазнительно возложить вину за это расхождение на неправильное экспериментальное определение  $s_{13}$ , в особенности, когда данные первой группы подтверждены частично двумя другими авторами. Однако нужно обратить внимание, что данные второй группы были отчасти подтверждены работой Сандара Рао, который использовал метод ультразвукового клина, чтобы получить модули  $c_{ij}$  непосредственно.

Керамика из  $\text{BaTiO}_3$ , вызвавшая технический интерес из-за того, что преобразователи из этого материала можно формовать, после поляризации обладает цилиндрической симметрией. Ее пьезоупругие свойства как таковые можно описать такими же величинами, что и у класса кристаллов *6 mm*, поэтому упругие постоянные этого материала также внесены в табл. IVв. Вероятно, заметная разница между образцами связана с возможными изменениями величины поляризации, состава, степени спекания и режима старения. Исходя из этого, Крюгер и Берлинкерт<sup>159</sup> ограничивали свои измерения наименьшим возможным числом керамических образцов, полагая, что отношения упругих постоянных, получаемые таким образом, будут иметь большую надежность, чем их абсолютные значения. Берлинкерт и Яффе<sup>173</sup> исследовали полную матрицу упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических постоянных монокристалла этого вещества. Упругие постоянные для тетрагональной фазы при 25° C помещены в табл. IVг; анизотропия в этом случае значительно больше, чем анизотропия, характеризующая упругие постоянные керамики. Кроме того, Берлинкерт и Яффе<sup>173</sup> измерили упругие постоянные кубической фазы при 150° C и нашли следующие величины:

$$s_{11} = 0,833, \quad s_{12} = 0,268, \quad s_{44} = 0,924$$

(в единицах  $10^{-12} \text{ см}^2/\text{дн}^*$ ). Учет электрических граничных условий вносит дополнительные осложнения в определение упругих постоянных пьезоэлектрических материалов.

В п. 4, где разбираются атомистические теории упругих постоянных, было выведено соотношение (4,8) между напряжением и напряженностью электрического поля, с одной стороны, и деформацией и поляризацией — с другой. В п. 5 были даны четыре типа пьезоэлектрических соот-

\* Упругие свойства пьезоэлектриков изучались также в работах<sup>381\*-384\*</sup>. (Прим. ред.)

пошений, стандартизованных американским Обществом радиоинженеров. По этим стандартам электрическими переменными являются  $E$  и  $D$ , а упругие постоянные определены соответственно как  $c^D$ ,  $c^E$ ,  $s^D$  и  $s^E$ . Суцность различия между этими величинами можно легко показать в случае, когда компонента напряжения и компонента напряженности электрического поля связаны, каждая в отдельности, с компонентой деформации и компонентой электрической индукции. Получающиеся уравнения, данные ниже, носят внешнее сходство с матричными уравнениями (5,2) и (5.3):

$$T = c^D S - hD, \quad (16,1)$$

$$E = -hS + \beta^S D. \quad (16,2)$$

(Примером этого является модуль сдвига  $c_{44}$  сегнетовой соли.) Из (16,1) и (16,2) следует, что

$$c^E = c^D - \frac{h^2}{\beta^S}. \quad (16,3)$$

Следовательно, постоянная «разомкнутого кристалла» ( $D=0$ ) больше постоянной «закороченного кристалла» ( $E=0$ ). Более сложные выражения этого общего типа (16,3) появляются в случае деформации, которая требует привлечения нескольких упругих постоянных и (или) нескольких пьезоэлектрических постоянных.

При использовании статических и резонансных методов электрические граничные условия находятся под контролем экспериментатора, который может применить металлические пленки или фольгу, чтобы поддерживать состояние «закороченного кристалла», или ввести воздушный зазор между образцом и электродом для режима «разомкнутого кристалла». При использовании высокочастотных методов установление электрических граничных условий является более сложным, так как размер образца во много раз больше длины волны. Необходимость такого подхода впервые стала яснее, когда Атанасов и Харт<sup>88</sup>, измеряя упругие постоянные кварца методом, связанным с возбуждением очень высоких гармоник в образце, нашли, что результаты явно не совместимы с известными свойствами симметрии кварца. Расхождение было позднее объяснено Лоусоном<sup>271</sup>, который показал, что в области коротких длин волн электрические граничные условия действительно определяются направлением распространения. В среде, где нет ни магнитного поля, ни свободного заряда, соответствующими уравнениями Максвелла являются  $\text{div } \mathbf{D}=0$  и  $\text{rot } \mathbf{E}=0$ . При возбуждении высокой частотой величина поля изменяется только в направлении распространения колебаний.

Следовательно, электрические граничные условия в этом случае можно кратко сформулировать как постоянство полей:  $\mathbf{E}$ , перпендикулярного к направлению распространения, и  $\mathbf{D}$ , параллельного направлению распространения. Это сочетание электрических условий характеризует многие высокочастотные методы, такие, как импульсный метод, метод Дебая — Шеррера и метод ультразвукового клина. Иона<sup>179</sup> доказал, что в частном случае напряженность электрического поля  $\mathbf{E}$ , перпендикулярная к направлению распространения, постоянна (равна нулю). При этом Иона специально учитывает изменение напряженности перпендикулярно к направлению распространения, возникающее за счет боковых граничных условий, и показывает, что этот эффект незначителен для длин волн, малых по сравнению с размером образца.

Для многих пьезоэлектрических материалов разница между постоянными «разомкнутого кристалла» и «закороченного кристалла» — того же порядка, что и экспериментальная ошибка, или меньше. (Как только что

отмечалось, кварц является исключением, отчасти из-за того, что измерения на кварце можно производить с высокой точностью.) Однако для тех пьезоэлектрических кристаллов, которые являются сегнетоэлектриками (или потенциальными сегнетоэлектриками), электрические граничные условия часто вызывают заметную разницу в упругих постоянных. (Основные сегнетоэлектрики, которые исследовались до сих пор, можно разбить по их структуре на три класса: 1) тарtratoы, такие, как сегнетова соль, 2) арсенаты и фосфаты, такие, как дигидрофосфат калия (KDP), и 3) перовскиты, такие, как титанат бария.) Примером этого (см. табл. IV) являются модули упругости сдвига сегнетовой соли KDP и ADP\*), а также модули упругости BaTiO<sub>3</sub>\*\*). В таких материалах  $k$ , коэффициент электромеханической связи, имеет в некоторых модах большую величину; он дается выражением  $k = \left(\frac{h^2}{c^D \rho S}\right)^{1/2}$ . Упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические постоянные

в этом выражении соответствуют рассматриваемой моде колебаний и могут быть комбинацией постоянных кристалла. В точках Кюри сегнетовой соли ( $-18$  и  $24^\circ\text{C}$ ) коэффициент электромеханической связи приближается к единице для сдвиговых колебаний в плоскости  $yz$ , а величина  $c_{44}^E$  согласно (16,3) становится очень малой. Орторомбическая фаза превращается в моноклинную, в которой сегнетова соль является сегнетоэлектриком. В таблице упругих постоянных для орторомбической системы (табл. IVe) место, где должно быть  $c_{44}^E$  сегнетовой соли, оставлено незаполненным из-за быстрых изменений этой величины с температурой около точки Кюри ( $24^\circ\text{C}$ \*\*\*). Кроме того,  $c_{44}^E$  трудно измерять из-за большого внутреннего трения, которое увеличивается с приближением к точке Кюри. В области температур, где вещество становится сегнетоэлектриком, для того чтобы завершить упругую матрицу моноклинной структуры, потребуются дополнительные упругие постоянные. Введение этих дополнительных постоянных составляет сущность того, что Мюллер назвал «морфологическими» эффектами<sup>273</sup>. Зависимость коэффициента электромеханической связи от температуры для сегнетоэлектрика KDP имеет максимум около точки Кюри. Величина  $c_{66}^E$  быстро падает при приближении к точке Кюри. Однако никаких изменений структуры не происходит. С другой стороны, ADP не обнаруживает сегнетоэлектрических свойств при понижении температуры приблизительно до  $-120^\circ\text{C}$ . При этой температуре материал разрушается, переходя в фазу, в которой он не является сегнетоэлектриком. Теоретического рассмотрения других постоянных сегнетоэлектриков еще не было; основное внимание было сосредоточено на объяснении источника постоянного момента.

Пенни<sup>274</sup> рассмотрела упругие свойства льда, относящегося к кристаллам, которые могут быть пьезоэлектриками, но не проявляют спонтанной поляризации. Ее оценка упругих постоянных довольно хорошо подтвердилась последующими экспериментами<sup>165</sup>. Расчет основывается на старой модели, предложенной Барнесом<sup>275</sup>, согласно которой атомы водорода (их положение нельзя определить рентгеновским анализом) лежат на половине расстояния между атомами кислорода. Из-за симметрии такого расположения число силовых постоянных, учитывающих взаимодействие между ближайшими соседями, становится равным шести. Дополнительное предположение о том, что расположение этих соседей по тетраэдру является правильным, уменьшает число постоянных до двух. Эти силовые постоянные определялись по значениям  $E$  и  $\nu$  для поликристаллического льда,

\*) Дигидросульфат аммония. (Прим. ред.)

\*\*\*) В работах<sup>385\*</sup>,<sup>386\*</sup> также приведены результаты изучения упругих свойств сегнетоэлектриков. (Прим. ред.)

\*\*\*\*) По работе<sup>272</sup> величина  $c_{44}^E$  при  $34^\circ\text{C}$  равна  $0,666 \cdot 10^{11}$  дн/см<sup>2</sup>.

измеренным Нортвудом <sup>276</sup>, и подставлялись в выражения для модулей упругости. Полученные величины приводятся в табл. XIV вместе с экспериментальными данными Ионы и Шеррера. Если подставить значения модулей упругости, полученные экспериментально, в три тождества, которые выводит Пенни, получается даже более удовлетворительное совпадение: наибольшее расхождение равно 7%. Иона и Шеррер указывают, что такое совпадение является отчасти неожиданным, так как модель Барнеса обычно заменяется моделью, предложенной Паулингом. Паулинг <sup>277</sup> постулирует, что атомы водорода всегда лежат ближе к одному из двух сходных атомов кислорода и что для многих атомов водорода возможен одновременный согласованный переход. Эта модель была первоначально предложена для объяснения некоторых термодинамических измерений; позднее она была подтверждена высокой величиной диэлектрической постоянной, наблюдаемой на опыте. Недавно при изучении льда, полученного из тяжелой воды, было обнаружено путем дифракции нейтронов <sup>278</sup> несколько других структур, подтверждающих модель Паулинга.

Таблица XIV  
Модули упругости льда (в ед.  $10^{11}$  дн·см<sup>-2</sup>)

	Теоретические величины <sup>274</sup>	Экспериментальные значения <sup>165</sup>
$c_{11}$	1,52	$1,385 \pm 0,008$
$c_{33}$	1,62	$1,499 \pm 0,008$
$c_{44}$	0,32	$0,319 \pm 0,003$
$c_{12}$	0,80	$0,707 \pm 0,012$
$c_{13}$	0,70	$0,581 \pm 0,016$

## 17. Поликристаллические материалы

Этот раздел, посвященный поликристаллическим материалам, введен для того, чтобы 1) представить экспериментальные данные по упругим постоянным тех веществ, которые еще не изучены в виде монокристаллов, и 2) рассмотреть проблему расчета упругих постоянных поликристаллов из данных, полученных на монокристаллах.

К 1), например, будут относиться результаты по газам в твердом состоянии, уже рассмотренные в п. 14. Результаты измерений некоторых поликристаллических материалов, главным образом элементов, которые, по-видимому, не изучались в виде монокристаллов, даны в табл. XVa. Результаты измерений для нескольких простых аморфных веществ приведены в таблице XVб.

Вопрос о расчете упругих постоянных поликристаллов из данных для монокристалла является сложным как в экспериментальном, так и в теоретическом отношениях. Трудно получить действительно изотропные образцы, так как большинство методов оставляет какую-то текстуру, которая может быть только частично устранена путем рекристаллизации. Материалы, спрессованные из порошка, и материалы, спеченные под давлением, обычно изотропны, но их плотность большей частью меньше плотности монокристаллов. В случае порошков различных щелочно-галлоидных соединений Бхагавантам <sup>286</sup> показал, что модуль всестороннего сжатия и модули сдвига, рассчитанные из измерений на монокристаллах, превышают постоянные, наблюдаемые на порошках. Это расхождение было особенно заметно (~25%) для KBr и KI, у которых разница в плотностях порошка и кристалла была также велика: соответственно около 3 и 6%.

Таблица XV

Упругие постоянные некоторых поликристаллических и аморфных веществ ( $E$  и  $\mu$  в ед.  $10^{11}$  дн·см<sup>-2</sup>)

Символ	Вещество	$E$	$\mu$	$\sigma$	Литература
а) Поликристаллические вещества					
B <sub>4</sub> C	Карбид бора	43,2	18,1	0,195	279
Nb	Ниобий	10,4	3,75	0,38	280
C	Графит	0,83	0,32	0,16	281
Re	Рений	46,5			282
Ti	Титан	10,6	3,98	0,34	280
WC	Карбид вольфрама	56,7	23,6	0,20	279
U	Уран	17,6	7,03	0,25	280
U	Уран	20,7	8,44	0,23	283
V	Ванадий	12,7	4,66	0,36	280
Zr	Цирконий	9,57	3,61	0,33	280
б) Аморфные вещества					
	Плавленый кварц	7,26	3,40	0,17	284
	Органическое стекло	5,13	1,90	0,35	285
	Стекло	6,4	2,5	0,22	279

С теоретической точки зрения трудно решить, чему отдать предпочтение: предположению об однородной локальной деформации или предположению об однородном локальном напряжении. Первое приводит к усреднению по телесному углу выражений для модулей всестороннего сжатия и модулей сдвига в случае произвольной ориентации, как это первоначально сделал Фогт<sup>70</sup>, а второе — к такому же усреднению выражений для постоянных упругости, как это впервые предложил Ройс<sup>287</sup>. Соответствующие выражения будут:

усреднение Фогта:

$$B_{\Phi} = \frac{1}{3} [F + 2G], \quad (17,1)$$

$$\mu_{\Phi} = \frac{1}{5} [F - G + 3H], \quad (17,2)$$

$$E_{\Phi} = \frac{(E - G + 3H)(F + 2G)}{(2F + 3G + H)}, \quad (17,3)$$

где

$$\left. \begin{aligned} F &= \frac{1}{3} (c_{11} + c_{22} + c_{33}), \\ G &= \frac{1}{3} (c_{12} + c_{23} + c_{13}), \\ H &= \frac{1}{3} (c_{44} + c_{55} + c_{66}), \end{aligned} \right\} \quad (17,4)$$

и подобное же усреднение Ройса:

$$\left. \begin{aligned} (B_{\text{P}})^{-1} &= 3 [F' + 2G'], \\ (\mu_{\text{P}})^{-1} &= \frac{1}{5} [4F' - 4G' + 3H'], \end{aligned} \right\} \quad (17,5)$$

$$(E_{\text{P}})^{-1} = \frac{1}{5} [3F' + 2G' + H'], \quad (17,6)$$



где

$$\left. \begin{aligned} F' &= \frac{1}{3}(s_{11} + s_{22} + s_{33}), \\ G' &= \frac{1}{3}(s_{12} + s_{23} + s_{13}), \\ H' &= \frac{1}{3}(s_{44} + s_{55} + s_{66}). \end{aligned} \right\} \quad (17,7)$$

На основании рассмотрения плотности энергии Хилл<sup>288</sup> показал, что  $B_P \leq B \leq B_\Phi$  и  $\mu_P \leq \mu \leq \mu_\Phi$ . (Для кубических структур  $B_P = B = B_\Phi$ .) В таблице XVI сравниваются модули, вычисленные методом Фогта и Ройса для четырех кубических материалов (взятых из табл. I в работе<sup>288</sup>). Когда монокристалл является почти изотропным, например аммоний, результаты обоих усреднений совпадают. Разница между ними изменяется как  $[c_{44} - \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})]^2$ .

Таблица XVI

Модули, вычисленные по Ройсу и по Фогту  
(в ед.  $10^{11} \text{ дин}\cdot\text{см}^{-2}$ )

Вещество	$\mu_P$	$\mu_\Phi$	$E_P$	$E_\Phi$
Алюминий . . . . .	2,6	2,6	7,1	7,1
Медь . . . . .	4,0	5,4	10,9	14,4
Золото . . . . .	2,4	3,1	6,9	8,7
$\alpha$ -железо . . . . .	7,4	8,9	19,3	22,9

Природа структуры зерна определяет до некоторой степени, какое макроскопическое усреднение должно быть выбрано для любого данного образца. Например; усреднение Ройса будет выполняться точно для одноосного растяжения в образце, составленном из монокристаллических слоев, перпендикулярных к направлению (рис. 19, а), так как в таком образце напряжение будет однородно. Аналогично, усреднение Фогта будет выполняться точно для образца с монокристаллическими слоями, параллельными оси напряжения, когда все слои подвержены одной и той же деформации (рис. 19, б). Случайные расположения приводят к макроскопическим усреднениям, которые группируются около предельных оценок. Делались различные попытки создать улучшенную теорию. Метод, предложенный Хубером и Шмидом<sup>289</sup>, заключается в предположении постоянства напряжения в каждом поликристалле и усреднении выражений для обратных значений деформаций по телесному углу. Величины, полученные таким путем, лежат между предельными оценками Ройса и Фогта, но ближе к первой. Естественно предположить, что и противоположное приближение, которое предполагает постоянство деформаций

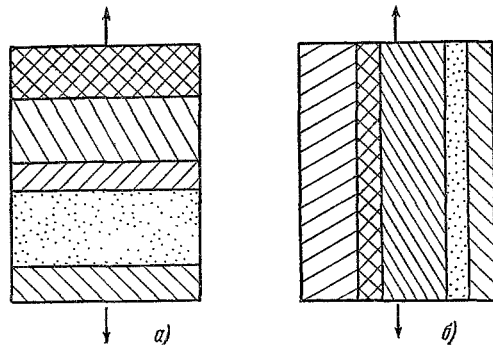


Рис. 19. Предельные случаи усреднения упругих свойств поликристаллов.

а) Однородное напряжение во всех слоях; б) однородная деформация во всех слоях.

предельных оценок. Делались различные попытки создать улучшенную теорию. Метод, предложенный Хубером и Шмидом<sup>289</sup>, заключается в предположении постоянства напряжения в каждом поликристалле и усреднении выражений для обратных значений деформаций по телесному углу. Величины, полученные таким путем, лежат между предельными оценками Ройса и Фогта, но ближе к первой. Естественно предположить, что и противоположное приближение, которое предполагает постоянство деформаций

и усредняет обратное значение напряжений, дало бы величины для  $E$  и  $\mu$  близкие, но меньшие, чем при усреднении Фогта.

Херши<sup>290</sup> решил задачу о небольшом сферическом кристаллите, помещенном в изотропную среду-матрицу и показал, что при одноосной деформации в кристаллите имеется параллельное одноосное напряжение плюс всестороннее сжатие на поверхности сферы. Отсюда он смог выразить напряжение внутри кристаллита, которое определяется постоянными кристалла, через внешние напряжения, выраженные через изотропные параметры. Внутренние напряжения затем усредняются по всем ориентациям кристаллитов и приравняются к напряжению в изотропной среде. Постоянные  $\lambda$  и  $\mu$  могут быть найдены тогда путем решения алгебраического уравнения четвертого порядка. Изотропные постоянные, рассчитанные таким способом по данным для монокристалла, достаточно хорошо совпадают с постоянными, измеренными непосредственно на поликристаллических образцах. (Рассчитанные модули упругости несколько меньше.) Как и в предыдущем случае, не менее хорошим приближением, вероятно, было бы предположение о том, что средняя величина деформации кристаллита равна деформации среды.

Интересным видоизменением проблемы поликристаллического усреднения является рассмотрение образца с цилиндрической симметрией, как это сделали Перси и др.<sup>291</sup>. Степень анизотропии для любой такой совокупности кристаллов с кубической симметрией может быть определена одним параметром  $\alpha$ , который должен быть пропорционален выражению  $1-5(l^2m^2+m^2n^2+n^2l^2)$ , где  $l$ ,  $m$  и  $n$  — направляющие косинусы углов между осями симметрии и осями любого данного кристалла, а черта означает усреднение по всем таким кристаллам. Параметр  $\alpha$  определяется из измерений истинного модуля Юнга  $E'$  и истинного модуля сдвига  $\mu'$  и из дисперсии продольной скорости распространения вдоль стержня как функции частоты. Перси и Кокс вывели исправленные формулы, чтобы получить величины  $E$  и  $\mu$  для действительно изотропной совокупности кристаллов из  $E'$ ,  $\mu'$  и  $\alpha$ .

#### IV. ИЗМЕНЕНИЕ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ С ТЕМПЕРАТУРОЙ И ДАВЛЕНИЕМ

##### 18. Сводка экспериментальных результатов

Температурным изменениям упругих постоянных около комнатной температуры посвящено большое число работ, особенно для тех веществ, которые имеют техническое применение. При низких температурах также производились многочисленные измерения, многие из них вплоть до температуры жидкого гелия. В таблице XVIIa приведены примеры этих двух групп результатов. Недавно была предложена импульсная интерферометрическая методика<sup>292</sup>, которая позволяет измерить относительное изменение модуля с температурой с большой точностью. Температурные коэффициенты даются при самой низкой температуре, достигаемой в данном эксперименте, а в некоторых случаях делается экстраполяция к абсолютному нулю. Измерений при высокой температуре меньше\*). На рис. 20 приводятся данные Алерса и Нейборса<sup>293</sup> для цинка, которые являются примером измерения в широком диапазоне температур от точки плавления до температуры, близкой к 0° К. В таблице XVIIб даны температурные коэффициенты постоянных упругости трех пьезоэлектрических материалов, широко используемых в технике.

\*) См. обзоры Хирмона<sup>1</sup>, а также работы<sup>387\*</sup>, <sup>388\*</sup>, <sup>76\*</sup>. (Прим. ред.)

## Изменение упругих постоянных с температурой

А. Температурные коэффициенты модулей упругости некоторых кубических и гексагональных кристаллов													
Вещество	$-\frac{1}{M} \frac{dM}{dT}$ при комнатной температуре ( $\log 10^6$ на $1^\circ \text{C}$ )						Величины модулей упругости при наиболее низкой температуре						
	$-Tc_{11}$	$-Tc_{33}$	$-Tc_{44}$	$-Tc_{12}$	$-Tc_{13}$	Литература	$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$T^\circ \text{K}$	Литература
Алюминий . . . . .	480		510	370		229	12,3		3,09	7,1		63	229
Медь . . . . .	210		380	130		295	17,6		8,17	12,3		4,2	295
Германий . . . . .	120		90	120		296	13,40		6,88	4,90		1,7	297
Золото . . . . .	180		300	160		298	20,16		4,54	17,0		*)	298
Свинец . . . . .	1400		1130	1400		299	6,7		1,89	5,7		*)	299
Фтористый литий . . . . .	590		220	<30		300	12,46		6,49	4,24		4,2	300
Фтористый литий . . . . .	570					292							
Магний . . . . .	290	350	600	80	100	301	6,35	6,65	1,84	2,59	2,17	*)	301
Оксид магния . . . . .	200		80	110		302	29,87		15,67	8,56		80	302
Бромистый калий . . . . .	900		200	-100		303	4,18		0,525	0,55(*)		*)	303
Бромистый калий . . . . .	865					292							
Хлористый калий . . . . .	830		130	-100		303	4,81		0,664	0,58		80	302
Хлористый калий . . . . .	790					292							
Кремний . . . . .	68		44	100		296	16,75		8,007	6,50		78	296
Серебро . . . . .	560		400	162		298	13,15		5,11	9,73		*)	298
Бромистое серебро . . . . .	1000		530	700		127							
Хлористый натрий . . . . .	750		120	-1400		215	5,73		1,33	0,99		60	215
Цинк . . . . .	450	200	800		130	293	17,90	6,90	4,60	3,70	5,45	*)	293
Б. Температурные коэффициенты постоянных упругости некоторых пьезоэлектрических материалов, $\frac{1}{S} \frac{\partial S}{\partial T}$ в ед. $10^6$ на $1^\circ \text{C}$													
Вещество	$Ts_{11}$	$Ts_{22}$	$Ts_{33}$	$Ts_{44}$	$Ts_{55}$	$Ts_{66}$	$Ts_{12}$	$Ts_{13}$	$Ts_{23}$	$Ts_{14}$	Литература		
Дигидрофосфат аммония . . . . .	700		70	500		650	2600				171		
$\alpha$ -кварц . . . . .	11,5		180	200			-1172	-150		113	304		
Сегнетова соль . . . . .	1230	1330	890	-1660	700	1830	5240	2710	-10,200		195		

\*) Экстраполировано от  $20^\circ$  к  $0^\circ \text{K}$ .

\*\*) Данные распространены на область жидкого гелия.

\*\*\*) Экстраполировано от области жидкого гелия к  $0^\circ \text{K}$ .

Изменение модулей упругости с температурой характеризуется двумя особенностями, присущими всем веществам: 1) приближением с нулевым наклоном к оси  $T=0$  и 2) отрицательным наклоном при высоких температурах. Причина такого поведения станет очевидной в п. 19, где рассматривается уравнение состояния кристаллических тел.

Зависимость упругих постоянных от давления естественно входит в любое уравнение состояния. Зависимость как от температуры, так и от давления возникает из-за ангармоничной природы потенциала. Бриджмен<sup>294</sup> измерил изменение модуля всестороннего сжатия с давлением для большого числа веществ вплоть до давлений 50—100 тысяч атмосфер. Число работ по влиянию давления на другие упругие постоянные, кроме модуля всестороннего сжатия, незначительно. Лазарус<sup>20</sup> производил измерения на

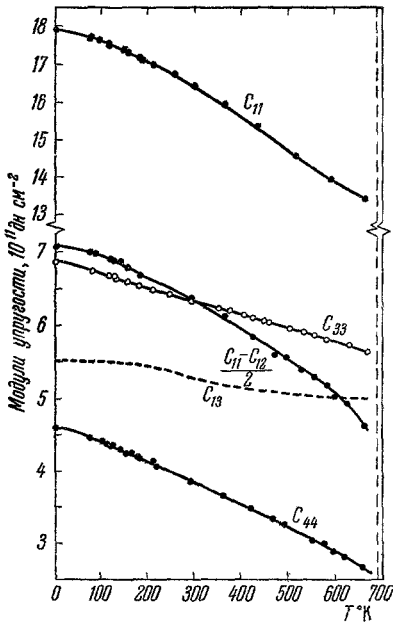


Рис. 20. Изменение модулей упругости цинка в области температур от 0° К до температуры плавления.

монокрystalлах Cu, Al, KCl, NaCl и β-латуни импульсной ультразвуковой методикой в области давлений до 10 тысяч атмосфер. Во всей этой области изменение было линейным в пределах точности опыта. Общее изменение (табл. XVIII) было порядка нескольких процентов для металлов, а для солей в большинстве случаев — выше (10—30%). Во всех отмеченных случаях, кроме одного, модули увеличивались с давлением. Уменьшение  $c_{44}$  для KCl с давлением Лазарус объяснил тем, что искажение решетки удлиняет расстояние между ближайшими соседями на величину, пропорциональную второй степени деформации, и этим понижает энергию отталкивания заполненных оболочек между разноименными ионами. (Подобный эффект<sup>305</sup> также наблюдался для температурного изменения  $c_{44}$  в RbCl.) Недавно Даниелс<sup>306</sup> исследовал влияние давления на упругие постоянные Cu, Ag и Au (табл. XVIII).

Важность правильной постановки задачи для выяснения влияния давления на основе теории конечных деформаций

особо подчеркнул Бирч<sup>46</sup>. Уравнение первого порядка, дающее связь между  $P$  и  $V$ , согласно этой теории (выраженное через деформацию в эйлеровых переменных) имеет следующий вид:

$$P = \frac{1}{2} (c_{11} + 2c_{12}) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right]. \quad (18,1)$$

Это уравнение хорошо согласуется с данными Бриджмена для щелочных металлов. Но для многих солей, чтобы получить хорошее совпадение, требуются также и малые по величине упругие постоянные третьего порядка. Хьюз и Келли<sup>309</sup> приложили теорию конечной деформации к изменению

\*) Деформации, соответствующие этой теории, характеризуют относительное изменение расстояния между любыми двумя точками при смещении. В случае чистого вращения эти деформации тождественно равны нулю, тогда как то же самое справедливо для обычной деформации только в первом приближении<sup>308</sup>.

Таблица XVIII

Изменение упругих постоянных с давлением

Вещество	Модуль $M$	$\left(\frac{\partial \ln M}{\partial P}\right)_T \cdot 10^{-5}$ (в бар <sup>-1</sup> )	Литература
KCl	$\frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12})$	2,61	20
	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$	3,16	
	$c_{44}$	-0,74	
NaCl	$\frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12})$	2,46	20
	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$	2,53	
	$c_{44}$	0,21	
CuZn	$\frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12})$	0,38	20
	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$	0,4	
	$c_{44}$	0,32	
Cu	$\frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12})$	0,28	20
	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$	0,24	
	$c_{44}$	0,11	
Cu	$\frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12})$	0,41	306
	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$	0,25	
	$c_{44}$	0,31	
Ag	$\frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12})$	0,60	306
	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$	0,42	
	$c_{44}$	0,50	
Au	$\frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12})$	0,39	306
	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$	0,30	
	$c_{44}$	0,425	
Al	$\frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12})$	0,51	20
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	$c_{44}$	0,755	307
	$c_{44}$	0,47	
	$c_{66}$	-0,66	
	$c_{16}$	-0,87	

упругих постоянных при одноосном сжатии. Импульсным методом они производили измерение скорости распространения ультразвука в брусках полистирола, пирекса и армко-железа при одноосном напряжении, параллельном и перпендикулярном к направлению распространения ультразвука. Если взять все комбинации напряженного состояния и направления

движения частиц, то для любого изотропного материала возможны максимум семь различных скоростей. Так как изотропный материал имеет только три независимые упругие постоянные третьего порядка, имеется много возможностей для их взаимной проверки. Оказалось, что все результаты согласуются с теорией. За исключением пирекса (где модули падают с увеличением давления) постоянные третьего порядка были больше, чем постоянные второго порядка\*), приблизительно от трех до 10 раз.

### 19. Теория уравнения состояния

Уравнение состояния для твердых тел впервые получили Борн и его сотрудники<sup>6,7</sup>, а приложение к изменению упругих постоянных с температурой появилось в статьях Брэдберна и Гау<sup>310</sup>. Теория изложена в этих статьях довольно громоздко, поэтому возможно только качественное сравнение с опытом. Эта задача была в разумных пределах упрощена Лейбфридом<sup>311</sup>, метод которого успешно применил Ган<sup>312</sup> для щелочно-галлоидных соединений. Далее следует краткое рассмотрение этого метода.

Можно показать, что свободная энергия Гельмгольца в случае кристалла, состоящего из  $N$  частиц, может быть выражена суммой двух членов: атермического члена  $\Phi$ , который является функцией только статических координат решетки, и члена  $-kT \ln Z$ , зависящего от температуры. Для системы, в которой функция  $Z$  включает только колебательные степени, свободная энергия будет выражаться следующим образом:

$$F(\varepsilon_j, V, T) = \Phi(\varepsilon_j, V) + kT \sum_i^{3N} \ln 2 \operatorname{sh} \left\{ \frac{\hbar \omega_i(V, \varepsilon_j)}{2kT} \right\}, \quad (19,1)$$

где  $\omega_i$  — частота колебаний решетки. Первая производная  $F$  по объему  $V$  дает  $-P$ , а вторые производные по  $\varepsilon_j$  дают произведения  $V$  на изотермические модули упругости. (Другой вариант расчета адиабатических упругих постоянных непосредственно путем дифференцирования внутренней энергии при условии, что нет изменений колебательных квантовых чисел в процессе деформации, был исследован Стерном<sup>313</sup>.) При этом считают, что недеформированное состояние — это состояние, которое является равновесным для определенной температуры и давления, и исследуют изменение  $\omega_i$  с деформацией. Значения  $\omega_i^2$  являются решениями векового определителя, вытекающего из уравнений динамики решетки,

$$M_k \dot{u}_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = - \sum_{l', k', \beta} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} ll' \\ kk' \end{pmatrix} u_\beta \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}, \quad (19,2)$$

где  $M_k$  — масса  $k$ -го атома и  $\Phi_{\alpha\beta}$  — вторые производные  $\Phi$  (19,1) по смещениям атомов  $u_\alpha$ , как это было введено выше в (4,1). Изменение  $\omega_i$  с деформацией вытекает из зависимости  $\Phi_{\alpha\beta}$  от деформации. (Строго говоря,  $F$  и  $\omega_i$  должны рассматриваться как функции градиентов смещений  $\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right)$ , а не только симметричных деформаций  $\varepsilon_{ij}$ .) Так как шпур матрицы

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} ll' \\ kk' \end{pmatrix} (M_k M_{k'})^{-1/2}$$

является инвариантом относительно преобразования координат, для среднего значения  $\omega_i^2$  получается следующее выражение:

$$\bar{\omega}^2 = \frac{1}{3N} \sum_{\alpha, l, k} \Phi_{\alpha\alpha} \begin{pmatrix} ll \\ kk \end{pmatrix} M_k^{-1}. \quad (19,3)$$

\*) Постоянные Ляме  $\lambda$  и  $\mu$  в обычной теории упругости. (Прим. ред.)

Бори предложил первоначально использовать  $(\bar{\omega}^2)^{1/2}$  вместо  $\omega$  в (19,4); такая замена оправдана близким совпадением этой величины со средним значением при усреднении по всему дебаевскому спектру частот. В частности, предельными случаями суммирования в (19,4) будут выражения

$$3N \ln \frac{\hbar (\bar{\omega}^2)^{1/2}}{kT} \quad (19,4)$$

для высокой температуры и

$$\frac{1}{2} 3N \hbar (\bar{\omega}^2)^{1/2} \quad (19,5)$$

для низкой температуры.

Замена, произведенная Борном, увеличивает логарифм в (19,4) на 0,08 и увеличивает (19,5) меньше чем на 3,5%. Это означает, что замена может быть оправдана также и при промежуточных температурах. Модель все же недостаточно совершенна, так как дает значение удельной теплоемкости, меняющееся при низкой температуре экспоненциально, а не как  $T^3$ .

Разложение  $(\bar{\omega}^2)$  по степеням деформации приводит к следующему выражению:

$$\overline{\omega^2(V, T, \varepsilon_j)} = \overline{\omega^2(V, T, O)} + \sum_j \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \varepsilon_j} \varepsilon_j + \frac{1}{2} \sum_{j, p} \frac{\partial^2 \bar{\omega}^2}{\partial \varepsilon_j \partial \varepsilon_p} \varepsilon_j \varepsilon_p. \quad (19,6)$$

Путем такого разложения  $F_a$ —свободной энергии Гельмгольца на элементарную ячейку, мы получим

$$F_a(V, T, \varepsilon_j) = \Phi_a(V, \varepsilon_j) + 3skT \ln \operatorname{sh} \left\{ \frac{\hbar (\overline{\omega_i^2(V, O)})^{1/2}}{2kT} \right\} + \frac{3s}{2} \frac{E(T)}{\bar{\omega}^2} \left[ \sum_j \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \varepsilon_j} \varepsilon_j + \frac{1}{2} \sum_{j, p} \frac{\partial^2 \bar{\omega}^2}{\partial \varepsilon_j \partial \varepsilon_p} \varepsilon_j \varepsilon_p - \frac{1}{2} \sum \frac{\chi(T)}{\bar{\omega}^2} \left( \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \varepsilon_j} \right) \left( \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \varepsilon_p} \right) \varepsilon_j \varepsilon_p \right], \quad (19,7)$$

где  $s$  — число атомов в элементарной ячейке и  $E(T)$  — средняя колебательная энергия на моду, равная  $\frac{1}{2} \hbar \omega$  при низкой температуре и  $kT$  при высокой температуре. Функция  $\chi(T)$  изменяется от значения, равного 0,5 при низкой температуре, до 1 при высокой температуре. Из (19,7) можно получить несколько интересных следствий.

Во-первых, при сравнении результатов эксперимента со статической теорией упругих постоянных, в которой не принимаются во внимание колебания, не совсем правильно экстраполировать величины, полученные из опыта, к абсолютному нулю, из-за влияния нулевых колебаний. Модули упругости получаются путем двойного дифференцирования (19,7) по деформации и умножения на  $v_a$ —объем элементарной ячейки до деформации. В статическую теорию включается только часть, вытекающая из  $\Phi_a$ , а оставшаяся часть пропорциональна  $E(T)$  и линейно меняется с  $T$  при высокой температуре. Для многих материалов модули упругости показывают линейную зависимость от температуры выше  $\theta_D$ . Линейная экстраполяция от этой области температур к  $0^\circ$  дает соответствующие величины, из которых можно получить вклад, вносимый статическим потенциалом (рис. 21, а) в модули упругости. По этой причине сравнение с теорией в данной работе (таблицы VI и VIII) проводится для «атермических» величин, получаемых путем линейной экстраполяции экспериментальных данных

к абсолютному нулю. В связи с этим соответствующая величина объема не измерена непосредственно при  $0^\circ$ , а получена линейной экстраполяцией из данных по объемному расширению при высокой температуре (рис. 21, б). Причина такого выбора становится очевидной, если продифференцировать (19,7) по объему и найти значение теплового расширения из получающегося уравнения равновесия. Оказывается, что тепловое расширение также пропорционально  $E(T)$  и, следовательно,  $T$  при высокой температуре. Как и раньше, влияние динамической части свободной энергии можно исключить при линейной экстраполяции к  $0^\circ$  К.

Во-вторых, из (19,7) ясно, что модули упругости, как это часто подчеркивалось, должны приближаться к значениям при  $0^\circ$  К с нулевым наклоном.

Наконец, из (19,7) следует, что даже для тел, свободных от напряжений, у которых атомы лежат в центрах симметрии, а  $\Phi$  дает только центральные силы, соотношение Коши все же не обязательно будет выполняться. При

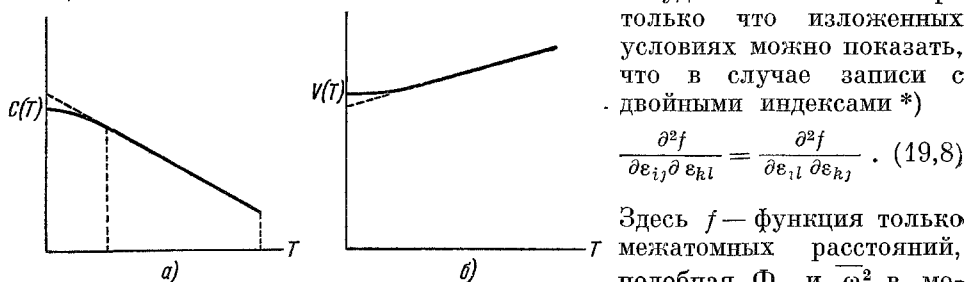


Рис. 21. Типичные кривые изменения модуля упругости (а) и объема (б) с температурой.

Применяя такой метод расчета к случаю щелочно-галогидных соединений, Ган рассмотрел только электростатические силы и силы отталкивания заполненных оболочек между ближайшими соседями. При рассмотрении электростатического потенциала решетки достигается очень удобное упрощение. В выражении (19,3) величина

$$\sum_a \Phi_{aa} \left( \frac{l}{kk} \right)$$

есть лапласиан потенциала атома  $l, k$ , который появляется за счет взаимодействия с другими атомами. По уравнению Пуассона лапласиан этой части потенциала, возникающего из-за электростатических сил, есть  $-4\pi\rho=0$  в случае отсутствия других зарядов около иона, о котором идет

\*) Уравнение (19,8) является строго обоснованным только при дифференцировании по  $\eta_{ij}$ -деформации, используемой в теории конечных деформаций. Величина  $\eta_{ij}$  отличается от  $\epsilon_{ij}$  членами второго порядка. Для кристаллов, свободных от напряжения,  $\frac{\partial F_a}{\partial \epsilon}$  равна нулю. Следовательно, можно заменить  $\epsilon_{ij}$  в (19,7) на  $\eta_{ij}$ , с поправкой на члены второго порядка.



речь. Как следствие, только короткодействующие обменные силы заполненных оболочек дают вклад в  $\bar{\omega}^2$ !

Отталкивание заполненных оболочек можно представить полуэмпирическим экспоненциальным потенциалом (формула Борна — Мейера). Гац, однако, предпочитает использовать разложение в степенной ряд по межатомному расстоянию. Линейный и квадратичный члены вычисляются из экспериментальных значений постоянной решетки (при равновесных условиях) и сжимаемости. Чтобы получить коэффициенты при членах третьей и четвертой степени, он использует соответственно тепловое расширение и температурный коэффициент  $c_{11}$  в области высоких температур. На рис. 22 показаны для сравнения кривые температурной зависимости упругих постоянных NaCl, рассчитанные по этой модели, и экспериментальные результаты. Как видно, совпадение хорошее; такое совпадение является типичным для результатов Гана при опытах с другими щелочно-галогидными соединениями. Изменение упругих постоянных с температурой только частично возникает от непосредственного действия тепловых колебаний. Значительная часть обусловлена изменениями  $\Phi$  с  $V$ , когда образец расширяется при повышении температуры. Это особенно справедливо в случае  $c_{44}$  для структуры типа каменной соли. На отталкивание ближайшего соседа ( $W_R$ ) не влияет конечная деформация  $\eta_{12}$  (так же как  $\epsilon_{12}$  для первого порядка). Как мы уже видели, электростатический потенциал не дает вклада непосредственно в  $\bar{\omega}^2$ . Отсюда следует, что согласно этой модели  $\bar{\omega}^2$  не изменяется с изменением  $\eta_{12}$ . Таким образом, изменение  $c_{44}$  с температурой не определяется непосредственно колебательным спектром, но главным образом является результатом изменений  $W_E$  при тепловом расширении.

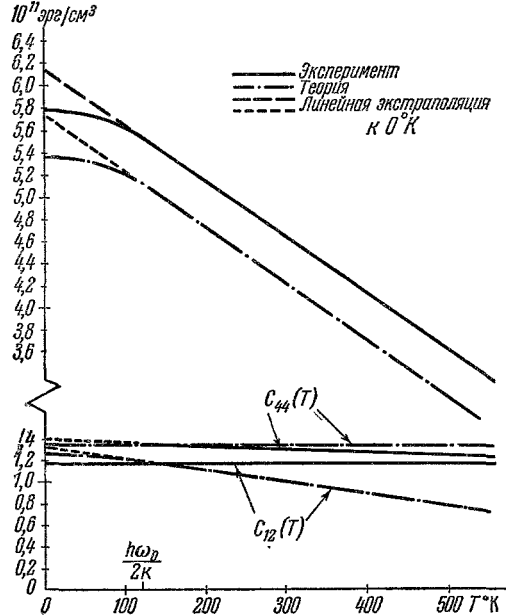


Рис. 22. Модули упругости NaCl в зависимости от температуры (сравнение экспериментальных величин с теорией).

## V. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ

В этой главе рассматривается, как различия в составе, структуре и предыстории влияют на упругие постоянные. В то время как в предыдущей главе рассматривалось влияние идеализированных термодинамических переменных  $P$  и  $T$  на абсолютно упругую однородную среду, здесь основное внимание будет сосредоточено на необратимом механическом поведении и влиянии неоднородностей. Так как в каждом последующем параграфе упоминаются неупругие эффекты, вначале дадим общее краткое обсуждение их природы.

## 20. Неупругие эффекты

Обычно упругие постоянные не зависят от частоты во всей области частот, пригодных для возбуждения упругих волн, и изменяются с температурой плавно и на незначительную величину; однако имеется и много исключений из такого поведения. Эти случаи почти неизменно связаны с необратимым течением какого-то элемента испытываемого образца, когда напряжения не являются однозначными функциями только деформации. Эти эффекты были названы неупругими. Теория неупругих эффектов была детально разработана Зинером<sup>31</sup>. Во многих случаях неупругое твердое тело можно описать математически, добавляя к зависимости упругое напряжение — деформация члены, содержащие первые производные напряжения и деформации по времени. Если все соотношения между напряжением и деформацией и их первыми производными по времени линейны («стандартное линейное тело»), неупругий элемент подчиняется уравнению релаксации, а его поведение может быть полностью описано посредством одного времени релаксации. Реальные твердые тела редко следуют такому простому описанию. Даже когда рассматривается только один основной релаксационный механизм, изменения в каждой точке тела вызывают целый спектр времен релаксации.

Зинер выразил уравнение «стандартного линейного тела» через три постоянные  $M_R$ ,  $\tau_\epsilon$  и  $\tau_\sigma$  следующим образом:

$$\sigma + \tau_\epsilon \dot{\sigma} = M_R (\epsilon + \tau_\sigma \dot{\epsilon}); \quad (20,1)$$

$M_R$  — модуль при релаксации,  $\tau_\epsilon$  — время релаксации напряжения (обозначенного  $\sigma$ ) после резкого изменения деформации и точно так же  $\tau_\sigma$  — время релаксации деформации после резкого изменения напряжения. Аналогично релаксированному модулю  $M_R$ , который определяется отношением напряжения к деформации в некоторый момент времени, символ  $M_U$  используется для нерелаксированного модуля или для мгновенного отношения напряжения к деформации. Можно показать, что

$$\frac{M_U}{M_R} = \frac{\tau_\sigma}{\tau_\epsilon}. \quad (20,2)$$

Для описания зависимости от частоты по этой модели удобно ввести две новые постоянные. Первая,  $\bar{\tau} = (\tau_\epsilon \tau_\sigma)^{1/2}$ , служит для описания процессов релаксации и является коэффициентом при частоте на оси абсцисс, а  $\Delta = \frac{M_U - M_R}{M_R}$  измеряет степень релаксации. Из решения уравнения (20,1) можно показать, что внутреннее трение, связанное с релаксацией, дается выражением

$$\text{tg } \delta = \Delta \left( \frac{M_R}{M_L} \right) \frac{\omega \bar{\tau}}{1 + (\omega \bar{\tau})^2}, \quad (20,3)$$

где  $\delta$  — угол сдвига фазы, т. е. угол, на который деформация отстает от напряжения, а  $\omega$  — угловая частота. Зависимость внутреннего трения от  $\ln(\omega \bar{\tau})$  имеет форму симметричной колоколообразной кривой с максимумом при  $\omega = \bar{\tau}^{-1}$ . При переходе от релаксирующего к нерелаксирующему модулю (оба вещественны) имеется область частотной зависимости, в которой модуль является комплексным. Чтобы получить некоторую вещественную меру отношения напряжения к деформации в этой области, Зинер выбирает  $M_\omega$  — обратную величину вещественной части отношения

деформации к напряжению. Оказывается, что

$$M_{\omega} = M_U \left[ 1 - \frac{\Delta}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{M_R}{M_U} \right]. \quad (20,4)$$

Размер переходной области для  $M_{\omega}$  обычно меньше размера области, где потери на внутреннее трение велики.

Зинер систематизировал различные релаксационные механизмы и детально изложил теорию для каждого случая. Релаксация с относительно малыми  $\tau$  вызывается термоупругими потерями. Степень релаксации, вызываемая поперечными тепловыми потоками, зависит от разности между изотермическими и адиабатическими модулями. В поликристаллических образцах меньшая дополнительная релаксация теплового происхождения возникает от тепловых потоков между зернами. При частотах ниже 1 *гц* движение внедренных атомов может давать вклад в релаксацию, вызываемую напряжением; посредством такой релаксации упорядочивание внедренных атомов в каждой точке становится соответствующим распределению локальных напряжений. Примеси замещения из-за их меньшей подвижности вызывают релаксационные эффекты с большими постоянными времени. Некоторые релаксационные механизмы обусловлены действием по внутренним поверхностям, таким, как границы зерен, двойниковые прослойки и полосы скольжения, где происходит неоднородное течение.

Неупругие эффекты уже были обсуждены в настоящей работе. В частности, был подробно изложен  $\Delta E$ -эффект для ферромагнитных материалов (п. 15).

## 21. Некоторые сплавы и смеси

Полный набор упругих постоянных получен для относительно немногих сплавов в виде монокристаллов. В таблице XIX перечислены некоторые из них. Упругие постоянные  $\beta$ -латуни уже обсуждались в п. 12в. Изоморфная система Au—Cd обнаруживает заметную анизотропию упругих постоянных <sup>316</sup> даже в большей степени, чем  $\beta$ -латунь. Для этой системы величина  $\frac{2(s_{11} - s_{12})}{s_{44}}$  лежит в пределах от 11 до 14, а для системы Cu—Zn — в пределах от 8,5 до 10. Сильная анизотропия означает относительно малую величину модуля сдвига по плоскостям {110} в направлениях  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Сплавы Au—Cd хорошо известны из-за их бездиффузионного превращения в низкотемпературную тетрагональную фазу. Возможно, что превращение является результатом неустойчивости по отношению к подобному сдвигу. Стоит отметить, что увеличение содержания кадмия, вызывающее возрастание  $c/a$ , стремится стабилизировать кубическую фазу (т. е. понизить температуру перехода), в соответствии с теорией Джонса <sup>231</sup>. При комнатной температуре  $\beta$ -латунь не переходит в тетрагональную фазу, но сплав с 62,5% меди, закаленный, чтобы сохранить  $\beta$ -фазу, проявляет бездиффузионный переход <sup>317</sup> при  $-14^{\circ}$  С. Недавно путем когерентного диффузного рассеяния рентгеновских лучей были измерены модули упругости <sup>318</sup> сплава  $\beta$ -золото — цинк с точностью до 20%. Были получены следующие результаты:  $c_{11} = 5,25$ ,  $c_{44} = 3,7$  и  $c_{12} = 4,0$  в единицах  $10^{11}$  дн/см<sup>2</sup>. Из-за меньшей упругой анизотропии для этого сплава не следует ожидать изменения фазы.

Машима и Сакс <sup>319</sup> измерили постоянные упругости  $\alpha$ -латуни (приблизительно 26% цинка); оказалось, что  $s_{11} = 1,94$ ,  $s_{44} = 1,39$  и  $s_{12} = -0,835$  в единицах  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/дн. Для этого материала небольшие ошибки в значениях постоянных упругости могут привести к громадным изменениям в вычисляемых модулях упругости, как показано в работе Фенна и др. <sup>320</sup>.

Таблица XIX

Постоянные упругости некоторых сплавов (в ед.  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>дн<sup>-1</sup>)

Сплав	$s_{11}$	$s_{44}$	$s_{12}$	T	Литература
75% Ag, 25% Au . . . . .	2,07	2,05	-0,891	30° C 50° C	321
50% Ag, 50% Au . . . . .	1,97	1,97	-0,852		321
25% Ag, 75% Au . . . . .	2,05	2,06	-0,909		321
50% Au, 50% Cd . . . . .	8,92	2,275	-4,275		316
52,5% Au, 47,5% Cd . . . . .	11,24	2,363	-5,446		316
AuCu <sub>3</sub> . . . . .	1,34	1,51	-0,56		134
β-AuZn . . . . .	5,6	2,7	-2,4		318
α-латунь (74% Cu, 26% Zn) . . . . .	1,94	1,39	-0,835		319
β-латунь (51,7% Cu, 48,3% Zn) . . . . .	3,53	1,22	-1,62		20
β-латунь (55,1% Cu, 44,9% Zn) . . . . .	4,105	1,34	-1,90		233

В таблице XIX также приведены величины постоянных упругости в системе Ag—Au, измеренным Рёлем<sup>321</sup>. При сравнении этих результатов с величинами для чистого серебра и золота (таблица IV) видно, что кривые зависимости постоянных упругости от состава имеют вогнутость. Это наблюдение было подтверждено другими исследователями<sup>322</sup>, которые измеряли модуль Юнга как функцию состава. Кёстер и Раушер указали, что при более высокой температуре наблюдается тенденция к изменению знака кривизны.

Влияние состава на упругие свойства неметаллических соединений было изучено Сандара Рао<sup>323</sup>, который исследовал калийно-хромовые квасцы в пределах всей области изменения состава. Было найдено, что модули упругости увеличиваются совершенно равномерно при переходе от хромовых к калиевым квасцам.

В более обширной литературе описываются результаты изучения одной упругой постоянной, обычно  $E$  как функции состава в поликристаллических образцах. Уже делались ссылки на работу Файна и Эллиса<sup>266</sup> по сплавам никель — железо в п. 15 и на систему Ag—Au в предыдущем разделе\*). Так называемые «сплавы Юм-Розери» (Cu—Zn, Cu—Sn и Cu—Al) изучались группой французских ученых<sup>324</sup>. Они нашли максимумы для  $E$  в интерметаллических фазах, подобных γ-латуни, минимумы — в металлических фазах низкого сопротивления, подобных β-латуни, и линейное изменение — в областях, содержащих две фазы. Поведение внутреннего трения, которое они также измеряли, оказалось обратным. Вся эта область была всесторонне изучена Кёстером. В его совместной статье с Раушером<sup>322</sup> дается хороший обзор как собственной работы, так и работ других авторов вплоть до 1948 г. Для систем Cu—Au, Cu—Ni<sup>325</sup> и Mo—W, в которых взаимная растворимость является неограниченной, модули изменяются линейно с концентрацией. Для сплавов Ag—Au, Ag—Pd и Cu—Pd кривые изменения  $E$  в зависимости от состава стремятся стать вышуклыми, в особенности при комнатной температуре. Было найдено, что для систем, обладающих частичной растворимостью,  $E$  обычно изменялось линейно с концентрацией раствора, причем это изменение было тем больше (в атомных процентах), чем меньше растворимость. Для большого числа сплавов на основе меди и серебра  $E$  уменьшается с увеличением концентрации раствора, но для сплавов на основе золота (Au—Cd, Au—Fe и Au—Mg) наблюдается обратное.

Данные Кёстера были использованы Зинером<sup>326</sup> для теоретического объяснения, каким образом разница в размерах между атомами раствора

\*) Природа изменений модуля Юнга при термической обработке однофазных сплавов на основе никеля изучалась в работе<sup>329\*</sup>. (Прим. ред.)

и растворителя могла бы привести к уменьшению модулей при образовании сплава. На основании термодинамического рассмотрения он показал, что относительное изменение  $E$  с накопленной упругой энергией (возникающей в атомно-дисперсном растворе) пропорционально температурному коэффициенту модуля сдвига. Вероятно, можно воспользоваться уменьшением модуля из-за теплового разупорядочения, чтобы предсказать уменьшение модуля из-за случайных смещений, вызванных атомами примеси. Смит<sup>327</sup> утверждал, что такая трактовка является в какой-то степени чрезмерным упрощением, несмотря на ее качественное подтверждение во многих системах. Он изучал сплавы меди и серебра с соседними элементами в соответствующих рядах периодической таблицы, выбранных так, чтобы разница в атомных размерах была минимальной. Его результаты, хорошо совпадающие с данными Кестера, показывают, что, кроме разницы в размерах, имеются также некоторые другие факторы, оказывающие влияние в тех случаях, когда разница в размерах невелика. Одним из этих факторов является, несомненно, число валентных электронов на атом  $e/a$ . Смит постулирует, что еще одним фактором может быть поляризуемость атомов растворителя. На основании этого аномальное поведение сплавов золота можно было бы объяснить большей поляризуемостью атомов золота. Замена их атомами с меньшей поляризуемостью вела бы к уменьшению электронной релаксации с напряжением и, таким образом, увеличивала бы модуль упругости.

## 22. Влияние разбавленных твердых растворов

Уже делались некоторые попытки объяснить часть разброса в величинах упругих постоянных, наблюдаемого у разных авторов, малыми различиями в составе и содержании примесей\*). Дорайзлами<sup>181</sup> измерил методом клина модули упругости четырех образцов пирита, немного отличающихся по составу. Его результаты для  $c_{11}$  и  $c_{44}$  лежат в пределах около 5%, но прямой корреляции с составом не обнаруживают. Сандара Рао<sup>129</sup> проделал подобные измерения на образцах берилла, одних — цвета морской волны, а других пятнисто-зеленых. Модули упругости берилла цвета морской волны оказались несколько большими, но опять не было четкой корреляции. Для металлов в работе<sup>328</sup> утверждалось, что кристаллы цинка чистоты 99,99%, полученные из различных источников, имели заметную разницу в упругих постоянных. Дополнительные измерения линейной сжимаемости Бриджменом<sup>329</sup> на подобных кристаллах из тех же источников не обнаружили никакой заметной разницы в упругих свойствах двух материалов. Предположили, что наблюдаемая первоначально разница могла происходить от небольших внутренних деформаций в используемых образцах.

В ряде работ систематически изучалось, как образование твердых растворов с концентрацией в несколько процентов влияет на упругие постоянные. Исследовались сплавы меди<sup>330</sup>, серебра<sup>109</sup> и магния<sup>237</sup>. Измерения Лонга<sup>237</sup> на сплавах Mg с незначительным количеством Ag, In и Sn (см. п. 12) обнаружили, что модули упругости сдвига медленно уменьшаются с уменьшением  $e/a$ . Для случая  $e/a = 2,01$ , когда измерения параметра решетки показали отчетливые признаки перекрытия зон Бриллюэна, не было найдено доказательств наличия аномалии<sup>331</sup>.

Нейборс и Смит обнаружили уменьшение модулей упругости меди с увеличением концентрации раствора, в соответствии с исследованиями поликристаллических образцов, о которых упоминалось в предыдущем

\*) См., в частности, работу<sup>390\*</sup>. (Прим. ред.)

параграфе. Наибольший эффект наблюдался для  $C'$ . Полуэмпирическое приближение, основанное на теории Фукса<sup>24</sup>, привело к следующим уравнениям:

$$\Delta C = C_E'(Z_1^2 - 1) + C_R \alpha x, \quad (22,1)$$

$$\Delta C' = C_E'(Z_1^2 - 1) + C_R' \alpha x. \quad (22,2)$$

Здесь  $C_E$ ,  $C_R$  и  $C_E''$  и  $C_R'$  — вклады от  $W_E$  и  $W_R$  соответственно в  $C$  и  $C'$ ,  $x$  — концентрация раствора, а величины  $Z_1$  и  $\alpha$  являются, по существу, параметрами, определяемыми вышеприведенными уравнениями. Величина  $\Delta C$  изменяется благодаря сплавлению при постоянном объеме. Измерение

зависимости  $C$  и  $C'$  от давления позволяет найти поправки на изменения постоянной решетки с составом. Для меди они будут:

$$C_E = 2,57 \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2,$$

$$C_R = 4,96 \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2,$$

$$C_E' = 0,286 \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2,$$

$$C_R' = 2,047 \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2,$$

где  $C_E$  и  $C_E'$  — величины, рассчитанные Фуксом, а  $C_R$  и  $C_R'$  — величины, полученные путем учета значений  $C$  и  $C'$  для чистой меди, измеренных экспериментально. Из-за того, что величина  $C_E'$  относительно мала, большое уменьшение  $C'$  при сплавлении может происходить, только если  $\alpha$  отрицательно. Ее абсолютная величина лежит между 1 и 3 (рис. 23, а). С другой стороны,  $C_R > C_R'$  и  $\Delta C$  мало, из чего следует, что  $Z_1 > 1$ . В действительности, для равномерно распределенных электронов проводимости  $Z_1$  и есть как раз  $q$  — средний заряд на ион, где  $q$  определяется как

$$q \equiv 1 + x(Z_S - 1). \quad (22,3)$$

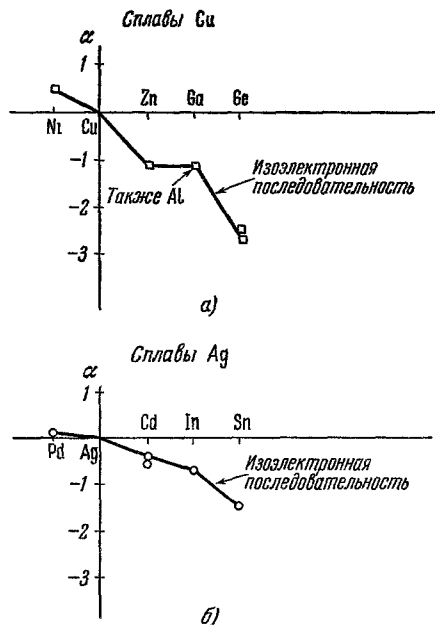


Рис. 23. Величины  $\alpha$  для сплавов на основе меди и серебра.

а) Изоэлектронная последовательность для медных сплавов, б) изоэлектронная последовательность для серебряных сплавов

Здесь  $Z_S$  — заряд ионов раствора. Хорошо известно, что электроны проводимости стремятся заэкранировать растворенные заряженные примеси в металле и, следовательно, уменьшают  $Z_1$ . Однако недавно проделанный анализ результатов Нейборса и Смита показал, что обычно  $Z_1 \approx q$  (рис. 24). Параметр  $\alpha$  есть мера уменьшения сил отталкивания заполненных оболочек при добавлении примеси. Если растворенный ион настолько мал, что он не находится в соприкосновении со своими соседями, и если предположить, что другие силы отталкивания не оказывают влияния, величина  $W_R$  пропорциональна квадрату концентрации оставшихся ионов растворителя. Изменения в модулях упругости благодаря этому становятся  $C$  (или  $C'$ )  $\times (1 - x^2) - 1$ , что дает  $\alpha = -2$ . Большие отрицательные величины могут быть объяснены, если принять во внимание релаксацию следующих соседей. Для сплавов меди с никелем, изученных Шмунком (см. <sup>330</sup>), доказано, что поправка от изменения постоянной решетки относительно больше. Недавно выполненные измерения Даниэлса<sup>306</sup> по изменению упругих постоянных меди с давлением позволили установить эту поправку с некоторой степенью точности. Все модули упругости при образовании сплава увеличивались

даже после того, как в расчетах была сделана поправка на объем. Получившаяся величина  $\alpha$  была положительной и равна  $+0,5$ , а  $Z_1$  оказался меньше единицы (около  $0,99$  для  $x=5\%$ ). Эти результаты согласуются с предположением, что ион никеля больше, чем окружающие ионы меди, из-за малого заряда ядра. Изучая сплавы серебра, Бейкон получил аналогичные результаты (рис. 24 и рис. 23, б). Для сплавов с Mg, Zn и Sn были найдены отрицательные величины  $\alpha$  и  $Z_1 \approx q$ . Кроме того, для сплава Ag—Pd оказалось, что  $\alpha < 0$  и  $Z_1 > 1$ , как этого и следовало ожидать, из-за того, что атомы раствора находятся левее атомов растворителя в периодической системе элементов.

Имеются данные, показывающие, что  $E$  и  $\nu$  для чистых металлов несколько меньше, чем величины, полученные путем экстраполяции данных по упругости сплавов к нулевой концентрации. Брэдфилд и Перси<sup>332</sup> отметили этот эффект для разбавленных растворов цинка в меди, если образцы были недостаточно отожжены. Они приписали это релаксации дислокаций, слабо заторможенных в чистом веществе. Изменение модуля доходит приблизительно до 1% при изменении состава от нуля примерно до 0,5% и исчезает после тщательного отжига. Возможно, что отжиг уменьшает плотность дислокаций или образует более сложное распределение атомов примеси около дислокаций.

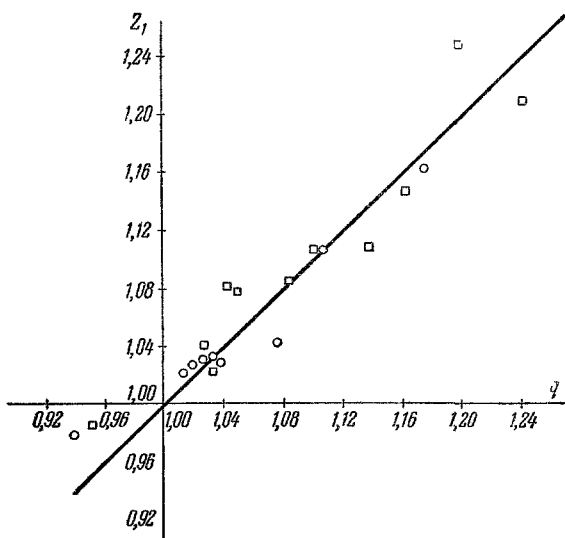


Рис. 24. Связь между  $Z_1$  и  $q$  для сплавов на основе меди и серебра.

□ — сплавы на основе меди; ○ — сплавы на основе серебра

### 23. Влияние фазовых переходов на упругие постоянные

Фазовые переходы обычно сопровождаются изменениями модулей упругости. Часто эти изменения фазы на кривой зависимости модулей упругости от состава являются заметными и резкими, как в случае изучения сплавов Юм-Розери<sup>227</sup> (п. 21). Примером таких резких изменений, происходящих при неизменном составе, является случай, когда температура, повышаясь, проходит через солидус, для меди, серебра, латуни и бронзы, причем каждое вещество образует сплав с несколькими процентами свинца<sup>333</sup>. Около температуры солидуса модуль Юнга падает скачком, иногда в два раза, а внутреннее трение имеет острый пик в той же области.

Изменения в модулях упругости использовались также при изучении фазовых переходов второго рода, а также и при выявлении другим способом необнаруживаемых изменений фазы. Хорошим примером этого являются фазовые переходы в хrome. Измерения<sup>334</sup> модуля Юнга в сочетании с измерениями теплового расширения, электросопротивления и термоэлектрического эффекта показали, что хром имеет фазовый переход второго рода около

37° С. Кроме того, по-видимому, существует второе изменение фазы, около —152° С, которое до сих пор обнаруживалось только по небольшому спаду кривой зависимости модуля Юнга от температуры. Происхождение этих переходов неизвестно, но предполагают, что отсутствие всякого гистерезиса при 37° С указывает на перестройку электронов. Монотонный ход кривой магнитной восприимчивости исключает возможность антиферромагнетизма. Переход можно заметить по резкому спаданию кривой зависимости  $E$  от температуры. При более высокой температуре модуль снова растет, достигая значений, превышающих полученные путем прямой экстраполяции данных ниже температуры перехода.

Другие типы фазовых переходов второго рода, которые сильно влияют на упругие параметры, включают в себя многочисленные переходы порядок—беспорядок. Влияние упорядочения на упругие параметры монокристаллов  $\text{Cu}_3\text{Au}$  впервые подробно изучено в пределах широкого диапазона температур Зигелем<sup>335</sup>. Измерения были выполнены методом составного осциллятора в области температур от 20 до 450° С, причем принимались меры, чтобы поддерживать равновесную степень порядка при каждом повышении температуры. Оказалось, что общее увеличение  $C$  и  $B$  в этом интервале, которое можно приписать процессу упорядочения, было равно приблизительно 7%, из которых примерно 2—3% увеличения происходили скачкообразно с началом образования дальнего порядка при критической температуре, равной 387,5° С. Для  $C'$  увеличение было больше, достигая в сумме примерно 20% при 8% резкого увеличения около  $T_{\text{кр}}$ . В некоторых последующих работах<sup>336,337</sup> для наблюдения кинетики процесса упорядочения также использовалось измерение  $E$ .

С точки зрения теории совершенно не очевидно, что упорядочение должно влиять значительно больше на  $C'$ , чем на другие упругие постоянные. Зигель отмечает, что, по-видимому, на  $W_E$  не будет влиять упорядочение, если ионы  $\text{Cu}$  и ионы  $\text{Au}$  являются однозарядными. Для чистой меди, для которой расчеты Фукса полностью подтвердились,  $W_R$  дает относительно несколько больший вклад в  $C'$ , чем в  $C$ . Однако, исходя только из взаимодействия ближайших соседей, трудно объяснить, почему влияние упорядочения на  $C'$  в три раза больше, чем на  $C$ . В неупорядоченном состоянии число связей  $\text{Au—Au}$ ,  $\text{Au—Cu}$  и  $\text{Cu—Cu}$  находится в отношении 1 : 6 : 9, а для полного порядка — 0 : 1 : 1; следовательно, упорядочение приводит к довольно небольшому увеличению числа связей  $\text{Au—Cu}$  за счет двух других видов связей. Возможно, что действие границ зон Бриллюэна, появляющихся при упорядочении, ответственно за разницу в поведении  $C'$  и  $C^*$ .

Уже было показано, что антиферромагнитный материал будет проявлять « $\Delta E$ -эффект» ниже точки Нееля, аналогично эффекту в ферромагнитных материалах. Файн<sup>338</sup> измерил модуль Юнга и внутреннее трение в стержнях  $\text{CoO}$ , полученных спеканием, в диапазоне температур от 80 до —196° С. При охлаждении, когда температура проходит точку Нееля (—2° С), величина  $E$  падает почти до 40% своего значения при более высокой температуре, а затем слабо растет при последующем охлаждении. Несомненно, это происходит, главным образом, благодаря разориентации антиферромагнитных доменов, вызванной напряжением. Непосредственно ниже температуры перехода небольшой дополнительный эффект может возникнуть благодаря влиянию приложенного напряжения на степень порядка. В этой области внутреннее трение имеет широкий максимум. При более низкой температуре разориентация тетрагональных доменов становится более трудной, а  $E$  повышается.

\*) Скачкообразное изменение упругих постоянных натриевой селитры при фазовом переходе второго рода<sup>391\*</sup>, вероятно, также связано с упорядочением групп  $\text{NO}_3$ , как показано в работе<sup>392\*</sup>. (Прим. ред.)



У некоторых ферритов наблюдается особый вид перехода при упорядочении, который обусловлен миграцией электронов. Примером этого является хорошо изученный случай перехода магнетита из кубической фазы в орторомбическую около  $115^\circ\text{K}$ . Вероятно, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  образуют восьмигранную решетку. Упругие свойства этого материала были изучены Файном и Кенни <sup>339</sup>, которые различают два эффекта. Один из них — это обычная магнитоэлектрическая релаксация, которая ответственна за « $\Delta E$ -эффект» величиной в несколько процентов, наблюдаемый только для образца в немагнитном состоянии. Другим эффектом является падение  $E$  при температуре перехода, при которой модули чувствительны к релаксации вследствие вызванного напряжением упорядочения. Образованные при этом домены ориентированы так, что вводится дополнительная деформация, и модуль соответственно уменьшается. Кинетика процесса упорядочения или разориентации доменов ниже температуры перехода зависит от того, насколько легко электроны перемещаются между соседними ионами. Это происходит быстрее в области комнатных температур, где сопротивление мало. Довольно сходные эффекты наблюдались для феррита никеля <sup>340</sup>. Акустическая релаксация величиной в несколько процентов, происходящая около  $40^\circ\text{K}$ , могла бы быть приписана перераспределению ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , вызванному напряжением. К сожалению, данные о критической температуре упорядочения отсутствуют. По смещению температуры пика внутреннего трения с частотой была найдена энергия активации перехода электронов от иона к иону, которая оказалась равной примерно  $0,025\text{—}0,05\text{ эв}$ . При аналогичном исследовании  $\text{MnO}_4$  обнаружили <sup>341</sup> небольшую по величине акустическую релаксацию, которая, возможно, происходит от перестройки ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . Для этого материала сдвиг пика внутреннего трения с частотой соответствует энергии активации около  $0,4\text{ эв}$ . Вероятно, в этом случае энергия активации больше из-за того, что перестройка ионов включает в себя переход не одного, а двух электронов.

#### 24. Влияние сверхпроводимости

В этом параграфе продолжается обсуждение влияния фазовых переходов на упругие свойства материалов; кратко рассматривается особенно интересное фазовое изменение, переход в сверхпроводящее состояние. Было показано, что появление сверхпроводимости вызывает небольшие изменения в упругих постоянных. Эти изменения для олова были изучены Ландауэром <sup>342</sup> и Олсеном <sup>343</sup>; выводы их, однако, были несколько различны. Ландауэр использовал метод составного осциллятора, возбуждая в монокристаллах олова как волны сжатия — растяжения, так и волны сдвига. Резонансная частота возрастала всякий раз при изотермическом переходе от сверхпроводящего состояния в нормальное. Этот эффект увеличивался, когда температура понижалась, а точно при критической температуре наблюдался существенный скачок. Эти эксперименты были поставлены для измерения постоянных упругости  $s_{11}$  и  $\frac{1}{2}(s_{44} + s_{66})$ ; при переходе они изменялись в пределах примерно от  $4 \cdot 10^{-6}$  до  $35 \cdot 10^{-6}$  в зависимости от температуры. Олсен производил статические испытания на кручение поликристаллической оловянной проволоки, используя оптический рычаг высокой чувствительности. Он наблюдал, что изменения происходят в том же направлении, что и изменения, найденные Ландауэром, но значительно меньше по величине — порядка  $1 \cdot 10^{-6}$ . Скачка при критической температуре он не обнаружил.

Термодинамический расчет <sup>344</sup> показывает, что следует ожидать скачкообразного изменения при  $T = T_{\text{кр}}$ , во всяком случае, для сжимаемости.

Величина скачка <sup>342</sup> при этой температуре дается выражением

$$\Delta(B^{-1}) = -\frac{2\gamma}{V_m} \left( \frac{dT_{кр}}{dP} \right)^2. \quad (24,1)$$

Здесь  $\gamma$  — удельная теплоемкость электронов,  $V_m$  — молярный объем. Пипшард <sup>345</sup> с помощью термодинамики показал, что скачок в модуле сдвига зависит от того, сопровождается ли переход конечная деформация. Только та деформация сдвига, которая сохраняет тетрагональную симметрию олова, будет менять отношение  $c/a$ . Так как у кристаллов, использованных Ландауэром при измерениях изменения модуля сдвига, ось  $c$  была почти перпендикулярна к оси образца, сдвиг в образце будет вызывать лишь небольшое изменение отношения  $c/a$ . Поэтому Пипшард склонен сомневаться в подлинности наблюдения скачка в модуле сдвига при  $T_{кр}$ . Эта точка зрения недавно получила дальнейшее экспериментальное подтверждение в измерениях Мэсона и Бёммеля <sup>180</sup> по влиянию перехода в сверхпроводящее состояние на продольную скорость распространения ультразвука в монокристалле 99,98% олова. Авторы нашли, что уменьшение скорости не превышает  $0,5 \cdot 10^{-6}$ . Из термодинамических соображений (24,1), основанных на известном изменении критического магнитного поля с давлением, можно найти относительное изменение модуля упругости. Оказалось, что эта величина примерно в два раза больше величины, соответствующей экспериментально наблюдаемому изменению скорости распространения. Так как влияние одноосного напряжения на  $H_{кр}$  в олове является резко анизотропным <sup>346</sup>, это несоответствие может быть следствием большого угла между осью  $c$  и осью образца олова, использованного Мэсоном и Бёммелем.

## 25. Влияние дислокаций

Давно известно, что малая деформация уменьшает упругие модули, в то же время увеличивая внутреннее трение. Кёстер <sup>347</sup> показал, что оба эффекта исчезают после отжига. Позднее Рид <sup>348</sup> предположил, что это можно объяснить движением дислокаций. Недавно Гранато и Люкке <sup>349</sup>, используя модель, первоначально предложенную Кёлером <sup>350</sup>, разработали подробную количественную теорию влияния дислокаций на механические свойства кристаллов при высоких частотах. Согласно этой теории дислокации могут вызывать неупругие эффекты двух типов.

1) При малой амплитуде деформации незакрепленные участки дислокаций действуют как резонансные системы с частотами в области нескольких сотен мегагерц. Длина дислокации (за исключением случая самых чистых веществ) определяется как среднее расстояние между центрами закрепления, т. е. примесями или дефектами решетки.

2) При большой амплитуде деформации дислокации освобождаются от мест закрепления, так что их эффективная длина определяется геометрией дислокационной сетки в кристалле. При таком механизме затухание будет зависеть от деформации, но не от частоты.

Теория позволяет непосредственно рассчитать, как каждый дислокационный механизм будет влиять на внутреннее трение и модули упругости в зависимости от частоты, амплитуды деформации и распределения дислокаций, хотя несколько параметров, вводимых теорией, можно учесть только очень грубо. Из всех этих параметров труднее всего поддается оценке коэффициент затухания, который обуславливает передачу энергии решетке посредством полностью закрепленной дислокации. Теория также предсказывает, что часть изменения модуля, не зависящая от напряжения, должна изменяться пропорционально квадрату средней длины дислокации между

точками закрепления. Соответствующая часть внутреннего трения должна меняться пропорционально четвертой степени этой длины. Сравнение теории с экспериментом, хотя и неполное, оказалось удовлетворительным и послужило основой для нескольких проверочных опытов. Изменение упругих постоянных в зависимости от амплитуды деформации в соответствии с теорией пропорционально внутреннему трению в области килогерц. Влияние дислокаций на изменение упругих постоянных в области мегагерц изучалось только в нескольких работах. Хиката и др.<sup>351</sup> измеряли скорость звука в алюминии при растяжении; оказалось, что скорость уменьшается примерно на один процент с увеличением нагрузки и быстро частично восстанавливается при постоянной нагрузке. Предварительные измерения<sup>352</sup> на NaCl показывают, что небольшая остаточная деформация может изменить продольную скорость распространения на несколько процентов. Это изменение уменьшается, когда частота измерения увеличивается\*).

Другим неупругим эффектом, который в последнее время объясняется движением изолированных дислокаций, является появление пиков затухания у некоторых металлов при низкой температуре (около 70 ° К), впервые обнаруженных Бордони<sup>353</sup>. Однако Бриггс<sup>354</sup> не нашел их у хорошо отожженных монокристаллов. С увеличением деформации пики становятся более ясно выраженными, хотя, по-видимому, их положение не зависит от величины деформации, амплитуды или частоты. Зегер<sup>355</sup> полагал, что пики вызваны определенными дислокационными сегментами, лежащими вдоль кристаллографических направлений и удерживаемыми силами Пайерлса. Механическая энергия рассеивается при перемещении дислокаций под действием приложенного напряжения от одного равновесного положения в решетке к следующему. Решающую роль в этом механизме играют тепловые флуктуации, которые создают на дислокации начальные ступеньки, обуславливающие возможные перемещения остальной части дислокации. По-видимому, этот процесс можно описать уравнением вида

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (25,4)$$

Хотя, строго говоря, имеется не одна энергия активации, Зегер развил приближительную теорию, чтобы связать экспериментально наблюдаемое значение  $W$  с величиной силы Пайерлса. Оказывается, что для меди эта сила больше, чем верхние пределы, полученные экспериментально по критическому напряжению сдвига. Это и следует ожидать, так как дислокации, ответственные за пики Бордони, вероятно, ориентированы вдоль кристаллографических направлений с малыми индексами.

Буланже и Круссар недавно открыли заметные релаксационные эффекты, происходящие при высоких температурах и больших периодах колебаний; анализ этих явлений с точки зрения дислокаций дал Фридель<sup>356</sup>. Оказалось, что модули в процессе изучения уменьшаются до малой доли (~5%) их значений при комнатной температуре и что связанные с ними величины внутреннего трения при этих условиях приближаются к критическому затуханию. В первой из указанных работ изучался модуль Юнга в алюминии и сплавах на основе алюминия. Во всех образцах было обнаружено неупругое поведение в температурном интервале от 300 до 400° С, но эффект был более заметен в тех случаях, когда испытываемые образцы сохраняли полигонизованную структуру, а рекристаллизация не происходила. При более высокой температуре полигонизованные образцы показывали очень заметную дополнительную релаксацию, приписываемую пере-

\*) См. также работу<sup>394\*</sup>, где измерялись поглощение и скорость ультразвуковых волн в области частот от 5 до 200 Мгц в деформированных кристаллах NaCl.

ползанию дислокаций. Сравнивая результаты, полученные соответственно при периодах 15 сек и 48 мин, нашли, что энергия активации первого эффекта близка к 35 ккал/моль. Вероятно, это энергия диффузии атомов примеси, которые закрепляют дислокации. Когда температура растет, примеси становятся более подвижными и движутся вместе с дислокациями, давая, таким образом, дополнительную деформацию. Большой эффект в полигонизованных образцах вызывается большим числом скользящих дислокаций. Когда эти дислокации могут и переползать, и скользить (при еще более высоких температурах), возможен дополнительный релаксационный процесс с энергией активации примерно в 55—60 ккал/моль. Эта энергия, если она соответствует энергии активации переползания дислокаций, должна быть суммой энергий активации самодиффузии дефектов (т. е. вакансий) и образования «ступенек», которые действуют как источники и стоки для вакансий. Поэтому энергия образования ступеньки будет равна 15 или 20 ккал/моль, что согласуется с более ранними теориями.

Позднее на армко-железе, а также на мягкой и нержавеющей стали были проделаны обширные исследования, использующие деформацию кручения. Во всех случаях при высоких температурах наблюдались большие релаксационные эффекты. Для армко-железа имелся ясно заметный максимум внутреннего трения в области 600° С, возникающий от вязкого течения по границам зерен (эффект Ке). Максимум уменьшался с увеличением размера зерна при отжиге образцов при все более высокой температуре. При низкой температуре, кроме того, наблюдались высокие пики внутреннего трения, связанные с переходом от  $\alpha$ -фазы к  $\gamma$ -фазе, а также от  $\gamma$ -фазы к  $\delta$ -фазе. При фазовом переходе  $\alpha$ — $\gamma$  модуль увеличивался, а при переходе  $\gamma$ — $\delta$  модуль сдвига падал больше, чем в два раза по сравнению с его величиной в  $\gamma$ -фазе.

## 26. Действие радиационных нарушений

Вообще говоря, влияние радиационных нарушений<sup>357</sup> на упругие постоянные неорганических материалов происходит за счет: 1) создания точечных дефектов решетки (вакансии, внедренные атомы, центры окрашивания и т. д.) и 2) образования больших разориентированных областей (или «термических зон»), что может происходить только под действием бомбардировки тяжелыми частицами. Динс<sup>358</sup> сделал грубый расчет действия равного числа вакансий и внедренных атомов в меди и натрия на основе модели, в которой предполагалось, что деформация решетки за счет дефектов распределена равномерно. При рассмотрении релаксации ближайших соседей применялся потенциал Морза. Наличие внедренных атомов повышало модули упругости значительно больше, чем вакансии, которые понижали их. Для концентрации дефектов по Френкелю в 1% Динс показал, что общий результат должен быть порядка 10—1=9% или приблизительно десяти процентов. Набарро<sup>359</sup> считает эту работу несовершенной, так как в ней не учитывалась неоднородность силового поля в среде, содержащей вакансии и внедренные атомы. Расчеты, основанные на предположении, что упругая среда содержит пустоты и жесткие сферы, показали, что разница между действием внедренных атомов и действием вакансий, хотя и значительно меньше, чем по расчетам Динса, все же будет порядка нескольких процентов: при 1% атомов смещения изменение модуля сдвига будет 6,3—1,5=4,8%.

В результате экспериментального изучения радиационных нарушений получены многочисленные, иногда противоречивые данные. Это можно было ожидать, так как процессы образования дефектов и отжиг дефектов являются очень сложными. Совместное изучение модуля и затухания пока-

зало, что в реальных материалах основным действием точечных дефектов (что более вероятно) является задержка дислокаций, а не объемный эффект, рассмотренный Динсом и Набарро. Наиболее значительные работы на металлах были проделаны Томпсоном и Холмсом <sup>360</sup>. Они измерили  $E$  для чистых кристаллов меди, подвергнутых нейтронной бомбардировке при комнатной температуре и в области гелиевых температур. Модуль увеличивался, а затухание уменьшалось; это и следует ожидать, если дислокации закрепляются на точечных дефектах. Эффект велик даже для небольших доз нейтронного облучения и быстро достигает насыщения. Изменения эффекта с изменением дозы облучения следуют предсказаниям теории Люкке — Гранато, по которой деформация за счет дислокаций пропорциональна квадрату свободной длины дислокации, а затухание — четвертой степени. Предполагается, что средняя длина свободных сегментов дислокаций изменяется обратно пропорционально  $(1+Gt)$ , где  $G$  зависит от потока облучения, эффективного поперечного сечения и числа возможных точек закрепления, производимых каждым падающим нейтроном. Томпсон и Холмс <sup>361</sup> использовали измерения модуля  $E$ , чтобы сравнить эффективность нейтронной бомбардировки и бомбардировки  $\gamma$ -квантами и, таким образом, оценить число всех смещений на одно соударение нейтрона. Подобные опыты на меди были выполнены Дайкэмпом и Сосиным <sup>362</sup> с использованием генератора Ван-Граффа в 1 Мэв.

Радиационные нарушения влияют также на упругие свойства неметаллов. Фронцель <sup>363</sup> показал, что облучение будет уменьшать резонансные частоты кварца. Он предполагал использовать этот эффект для тонкой регулировки частот кварцевых генераторов. Гордон и Новик <sup>364</sup> использовали метод составного осциллятора при 85 *кГц*, чтобы исследовать радиационные нарушения в щелочно-галлоидных соединениях, в частности в NaCl. Они нашли, что общее изменение упругих свойств под действием облучения  $\gamma$ -квантами согласуется с представлением о закреплении дислокаций точечными дефектами. В хорошо отожженных кристаллах модуль при облучении не изменялся. Кристаллы, подвергнутые одинаковой предварительной деформации, показывают одинаковое общее изменение насыщения модуля после различного режима отжига, следующего за облучением. Ясно, что пластическая деформация понижает модуль Юнга за счет появления свободных дислокаций (эффект Кёстера), а совместное действие отжига и облучения должно устранить этот эффект соответственно путем устранения или закрепления дислокаций. Есть основания считать, что у дислокаций не встречается других дефектов, закрепляющих их, кроме вакансий положительных ионов, которые диффундируют к дислокациям.

В области мегагерц Труэлл нашел, что облучение  $\gamma$ -квантами быстро уменьшает внутренние потери в кристаллах NaCl почти в четыре раза. Измерения скорости распространения звука в кремнии <sup>365</sup> при высокой частоте (135 МГц) несколько прояснили природу нарушений, вызванных нейтронами. Используя приближенно коллимированный пучок нейтронов брукхэйвенского реактора, авторы смогли обнаружить заметные изменения скорости поперечных акустических волн в кремнии. Изменения были различными в зависимости от того, было ли направление поляризации перпендикулярно или параллельно пучку нейтронов. Оказалось, что эти скорости равны  $5,810 \cdot 10^5$  см/сек для необлученных образцов,  $5,770 \cdot 10^5$  см/сек для поляризации, перпендикулярной к пучку нейтронов, и  $5,719 \cdot 10^5$  см/сек для поляризации, параллельной пучку. Так как облучение не вызывало заметных изменений в затухании ультразвука, делается вывод, что этот эффект не связан с дислокациями. Из-за того, что нет, как кажется, другого механизма, посредством которого точечные дефекты могли бы вызывать такую анизотропию, этот результат интерпретируется как довольно явное

доказательство существования областей нарушений, вытянутых в направлении нейтронного пучка. Первоначально в опыте использовалась методика акустического дупреломления, которая имела относительную чувствительность  $1 \cdot 10^{-5}$ . Оказалось, что (так как изменение достигает 1%) более удовлетворительными являются непосредственные измерения абсолютной скорости.

### 27. Электронная релаксация при низкой температуре

В металлах в области гелиевых температур недавно был открыт интересный релаксационный эффект; он объясняется тем, что электроны не могут находиться в равновесии с ультразвуковыми колебаниями решетки. Такая релаксация наступает, когда средняя длина свободного пробега электронов становится сравнимой с длиной акустической волны. Однако частота ультразвука значительно меньше, чем обратная величина электронно-решеточного времени релаксации.

Большое затухание, возникающее от поглощения энергии электронами, впервые было замечено Бёммелем<sup>366</sup> при изучении влияния перехода в сверхпроводящее состояние на внутреннее трение свинца в области мегагерц. Теоретическое объяснение на основе вязкого торможения, оказываемого электронами, было предложено Мэзоном<sup>367</sup>, а вскоре Морз<sup>368</sup> дал другую, почти равноценную трактовку на основе релаксационной модели. Теория была также развита Киттелем<sup>369</sup>, а позднее более обстоятельно — Пипшардом<sup>370</sup>, который вывел общие формулы для затухания как волн сжатия, так и сдвиговых волн соответствующих частот и температур. Формулы показывают, что при низкой частоте затухание пропорционально квадрату частоты, а в области частот, где длина акустической волны сравнима со средней длиной свободного пробега электронов, затухание пропорционально частоте. Эти формулы были качественно подтверждены Мэзоном и Бёммелем<sup>180,366,367</sup>. Их работы показывают, что чистота образца имеет очень заметное влияние на затухание. Они нашли, что при переходе от олова, содержащего 0,02% примесей, к олову чистоты 99,999% затухание увеличивается примерно в 250 раз. Довольно любопытно, что эти авторы не смогли обнаружить никакой разницы в скорости распространения ультразвука в двух сортах олова при измерениях, произведенных с точностью до  $1 \cdot 10^{-6}$ .

Исчезновение внутреннего трения при переходе в сверхпроводящее состояние можно объяснить тем, что электроны сверхпроводимости не могут передавать энергию решетке в сверхпроводящем состоянии. Оказалось, что затухание уменьшается скачком при критической температуре  $T_{кр}$ . Эта температурная зависимость находится в разумном согласии<sup>371</sup> с моделью сверхпроводящего состояния, недавно предложенной Бардиным, Купером и Шриффером<sup>372</sup>. Затухание от электронной релаксации изучалось главным образом в сверхпроводниках, в которых легче обнаружить эффект, применяя магнитное поле для управления переходом в сверхпроводящее состояние. Однако такое затухание имеется также и в других металлах.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА II\*)

109. R. V a s o n and Ch. S. S m i t h, Acta Metallurgica 4, 337 (1956); J. R. N e i g h b o u r s and G. A. A l e r s, Phys. Rev. 111, 707 (1958).
110. H. R j ö h l, Ann. der Phys. [5] 16, 887 (1933).
111. T. R. L o n g and Ch. S. S m i t h, Report № 12, Contract ONR 273 T. O. 3-July, 1953; E. G o e n s, Ann. der Phys. [5] 38, 456 (1940); P. M. S u t t o n, Phys. Rev. 91, 816 (1953).
112. D. L a z a r u s, Phys. Rev. 76, 545 (1949).

\*) Литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода.

113. E. Goens and J. Weerts, Phys. Z. 37, 321 (1936); см <sup>110</sup>, J. R. Neighbours and G. A. Alers, Phys. Rev. 111, 707 (1958).
114. H. J. McSkimin and W. L. Bond, Phys. Rev. 105, 116 (1957).
115. S. Bhagavantam and J. Bhimasenachar, Proc. Roy. Soc. (London) A187, 381 (1946).
116. E. Prince and W. A. Wooster, Acta Crystallogr. 6, 450 (1953).
117. W. C. Overton, Jr., and J. Gaffney, Phys. Rev. 98, 969 (1955); см. также <sup>112</sup> и <sup>113</sup>.
118. H. J. McSkimin, J. Appl. Phys. 24, 988 (1953); M. E. Fine, J. Appl. Phys. 24, 338 (1953); W. L. Bond, W. P. Mason, H. J. McSkimin, K. M. Olsen, and G. K. Teal, Phys. Rev. 78, 176 (1950).
- 119.1. O. Bender, Ann. der Phys. [5] 34, 359 (1939).  
2. H. C. Nash and Ch. C. Smith, Bull. Amer. Phys. Soc. [2] 3, 123 (1958).
120. M. J. Druyvesteyn, Physica 8, 439 (1941).
121. S. L. Quimby and S. Siegel, Phys. Rev. 54, 293 (1938).
122. O. Bender, Ann. der Phys. [5] 34, 359 (1939).
123. J. de Klerk and M. J. P. Musgrave, Proc. Phys. Soc. (London) B68, 81 (1955); R. M. Bozorth, W. P. Mason, and H. J. McSkimin, Bell Syst. Tech. J. 30, 970 (1951); J. R. Neighbours, F. W. Bratten, and Ch. S. Smith, J. Appl. Phys. 23, 389 (1952).
124. I. H. Smith and E. P. T. Tyndall, Phys. Rev. 61, 359 (1942); E. Goens and J. Weerts, Phys. Z. 37, 321 (1936).
- 125.1. H. J. McSkimin, J. Appl. Phys. 24, 988 (1953); S. C. Prasad and W. A. Wooster, Acta Crystallogr. 8, 361 (1955); см. также <sup>118</sup>.  
2. P. E. Armstrong, O. N. Carlson and J. F. Smith, J. Appl. Phys. 30, 36 (1959).
126. S. J. Wright, Proc. Roy. Soc. (London) A126, 613 (1930); P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60, 305 (1925).
127. D. S. Tannhauser, L. J. Bruner, and A. W. Lawson, Phys. Rev. 102, 1276 (1956).
128. D. L. Arsenberg, J. Appl. Phys. 21, 944 (1950).
129. J. Bhimasenachar and T. Seshagiri Rao, Proc. Natl. Inst. Sci. India A16, 235 (1950); R. V. G. Sundara Rao, Proc. Indian Acad. Sci. A28, 475 (1948); S. Bhagavantam and R. V. G. Sundara Rao, Current Sci. (India) 17, 296 (1948).
130. S. Bhagavantam, Proc. 33d Indian Sci. Congr. Part 2. Sec. 3, Physics (1946); L. Bergmann, Der Ultraschall, 6 Ausgabe, Stuttgart und Zurich, 1954; W. Voigt, Wied. Ann. 35, 642 (1888).
131. M. S. Doraiswami, Proc. Indian Acad. Sci. A25, 413 (1947).
132. D. Lazarus, Phys. Rev. 76, 545 (1949).
133. R. A. Artman and D. O. Thompson, J. Appl. Phys. 23, 470 (1952) (см. перевод в сб.: Упругость и неупругость металлов, М., ИЛ, 1954).
134. S. Siegel, Phys. Rev. 57, 537 (1940); E. Goens, J. Weerts, and W. Stenzel, Z. Instrum. 53, 242 (1933).
135. S. Bhagavantam and J. Bhimasenachar, Proc. Indian Acad. Sci. 20, 304 (1944); W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, 1938.
136. T. B. Bateman, H. J. McSkimin, and J. M. Whelan, J. Appl. Phys. 30, 544 (1959).
137. H. J. McSkimin, W. L. Bond, G. L. Pearson, and H. J. Hrostowski, Bull. Amer. Phys. Soc. [2] 1, 111 (1956).
138. R. F. Potter, Phys. Rev. 103, 47 (1956); H. J. McSkimin, IRE Trans. on Ultrasonics Eng. PGUE-5, 25 (1957); L. D. de Vaux and F. A. Pezzarello, Phys. Rev. 102, 85 (1956).
139. S. Bhagavantam and B. Ramachandra Rao, Nature 162, 818 (1948); B. Ramachandra Rao, Current Sci. (India) 19, 148 (1950); R. V. G. Sundara Rao, Current Sci. (India) 16, 91 (1947).
140. J. K. Galt, Phys. Rev. 73, 1460 (1948); H. B. Huntington, Phys. Rev. 72, 321 (1947).
141. J. K. Galt, Phys. Rev. 73, 1460 (1948); M. A. Durand, Phys. Rev. 50, 449 (1936); D. Lazarus, Phys. Rev. 76, 545 (1949).
142. H. B. Huntington, Phys. Rev. 72, 321 (1947).
143. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 64, 19 (1929).
144. C. V. Briscoe and C. F. Squire, Phys. Rev. 106, 1175 (1957); см. <sup>142</sup>.
145. L. Bergmann, см. <sup>130</sup>.
146. S. Bhagavantam, Proc. Indian Acad. Sci. A41, 72 (1955); M. A. Durand, Phys. Rev. 50, 449 (1936).
147. S. Bhagavantam, Proc. Indian Acad. Sci. A41, 72 (1955).
148. R. Bechmann, Proc. Phys. Soc. (London) B64, 323 (1951); W. P. Mason, Phys. Rev. 70, 529 (1946).

149. R. V. G. Sundara Rao, *Current Sci. (India)* 18, 204 (1949).
150. J. K. Galt, *Phys. Rev.* 73, 1460 (1948); P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* 64, 19 (1929); M. A. Durand, *Phys. Rev.* 50, 449 (1936); L. Hunter and S. Siegel, *Phys. Rev.* 61, 84 (1942); *cm.* 130, 142, 112; W. C. Overton, Jr., and R. T. Swim, *Phys. Rev.* 84 758 (1951).
151. R. Bechmann, *Proc. Phys. Soc. (London)* B64, 323 (1951); W. P. Mason, *cm.* 148; S. Bhagavantam and D. Suryanarayana, *Phys. Rev.* 71, 553 (1947); F. Jona, *Helv. Phys. Acta* 23, 795 (1950); *cm.* также 149.
152. R. V. G. Sundara Rao, *Proc. Indian Acad. Sci.* A48, 475 (1948).
153. R. V. G. Sundara Rao and T. S. Balakrishnan, *Proc. Indian Acad. Sci.* A28, 480 (1948).
154. S. Bhagavantam and T. Seshagiri Rao, *Nature* 168, 42 (1951).
155. G. N. Ramachandran and W. A. Wooster, *Acta Crystallogr.* 4, 335 (1951).
156. D. L. Arenberg, *cm.* *J. Opt. Soc. Amer.* 41, 215 (1951).
157. W. Voigt, *Göttinger Nachr.*, 1918, стр. 424.
158. S. Bhagavantam and J. Bhimasenachar, *Proc. Indian Acad. Sci.* A20, 298 (1944).
159. R. Bechmann, *J. Acoust. Soc. Amer.* 28, 347 (1956); H. B. Huntington and R. D. Southwick, *J. Acoust. Soc. Amer.* 27, 627 (1955); H. H. A. Krueger and D. A. Berlincourt, *Techn. Report № 11, Contract NONR-1055 (00)*.
160. H. H. A. Krueger and D. A. Berlincourt, *Techn. Report № 11, Contract NONR-1055 (00)*.
161. J. F. Smith and C. L. Arbogast, *J. Appl. Phys.* 31, 99 (1960).
162. E. Grüneisen und E. Goens, *Z. Phys.* 26, 235 (1924).
163. P. W. Bridgman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* 10, 411 (1924).
164. H. J. McSkimin, *J. Appl. Phys.* 26, 406 (1955).
165. F. Jona and P. Scherrer, *Helv. Phys. Acta* 25, 35 (1952).
166. T. R. Long and C. S. Smith, *Acta Metallurgica* 5, 200 (1957); L. J. Slutsky and C. W. Garland, *Phys. Rev.* 107, 972 (1957); E. Goens and E. Schmid, *Z. Phys.* 37, 385 (1936).
167. E. W. Kammer, T. E. Pardue, and H. F. Frissel, *J. Appl. Phys.* 19, 265 (1948).
168. C. A. Wert and E. P. T. Tyndall, *J. Appl. Phys.* 20, 587 (1949); E. Goens, *Ann. der Phys.* [5] 16, 793 (1933); G. A. Alers and J. R. Neighbours, *Phys. Rev.* 111, 707 (1958); P. S. Waterman, *J. Appl. Phys.* 29, 1190 (1958).
169. R. Bechmann, *Proc. Phys. Soc. (London)* B64, 323 (1951); W. J. Price and H. B. Huntington, *J. Acoust. Soc. Amer.* 22, 32 (1950).
170. B. Zwicker, *Helv. Phys. Acta* 19, 523 (1946).
171. W. P. Mason, *Phys. Rev.* 69, 173 (1946).
172. W. P. Mason and B. T. Matthias, *Phys. Rev.* 88, 477 (1952).
173. E. D. Berlincourt and H. Jaffe, *Phys. Rev.* 111, 143 (1958).
174. W. L. Bond, W. P. Mason, and H. J. McSkimin, *Phys. Rev.* 82, 442 (1951).
175. D. R. Winder and C. S. Smith, *J. Phys. Chem. Solids* 4, 128 (1958).
176. W. J. Price and H. B. Huntington, *J. Acoust. Soc. Amer.* 22, 32 (1950); B. Zwicker, *Helv. Phys. Acta* 19, 523 (1946).
177. W. P. Mason, *Phys. Rev.* 69, 173 (1946).
178. H. M. Barkla and D. M. Finlayson, *Philos. Mag.* [7] 44, 109 (1953).
179. F. Jona, *Helv. Phys. Acta* 23, 795 (1950).
180. W. P. Mason and H. Bömmel, *J. Acoust. Soc. Amer.* 28, 930 (1956).
181. P. W. Bridgman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* 10, 411 (1924).
182. J. Bhimasenachar and G. Venkataratnam, *J. Acoust. Soc. Amer.* 27, 922 (1955).
183. J. Bhimasenachar, *Current Sci. (India)* 18, 372 (1949); *Proc. Natl. Inst. Sci. India* 16, 241 (1950); R. V. G. Sundara Rao, *Proc. Indian Acad. Sci.* A29, 352 (1949).
184. P. W. Bridgman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* 10, 411 (1924).
185. P. W. Bridgman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* 10, 411 (1924).
186. J. Bhimasenachar, *Proc. Indian Acad. Sci.* A22, 199 (1945); W. Voigt, *Wied. Ann.* 39, 412 (1890).
187. W. Voigt, *Ann. der Phys.* [4] 22, 129 (1907).
188. E. Grüneisen and O. Sckell, *Ann. der Phys.* [5] 19, 387 (1934).
189. R. Bechmann, *Phys. Rev.* 110, 1060 (1958); R. Bechmann, *Proc. Phys. Soc. (London)* B64, 323 (1951); W. P. Mason, *Bell Syst. Tech. J.* 22, 178 (1943).
190. W. G. Cady, *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York, 1946; W. Voigt, *Wied. Ann.* 31, 701 (1887); S. Ramachandra Rao, *Proc. Indian Acad. Sci.* A25, 195 (1947).



191. J. V. Atanasoff and P. J. Hart, Phys. Rev. 59, 85 (1941).
192. J. Bhimasandrar, Proc. Indian Acad. Sci. A22, 199 (1945).
193. P. W. Bridgman, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 10, 411 (1924).
194. W. Voigt, Wied. Ann. 41, 712 (1890).
195. W. P. Mason, Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics Van Nostrand, New York (1950).
196. W. Voigt, Ann. Phys. [4] 24, 290 (1907).
197. L. Bergmann, Der Ultraschall, 6 Ausgabe, Verlag S. Herzel, Stuttgart and Zürich, 1954; W. Voigt, Wied. Ann. 34, 981 (1888).
198. T. Seshagiri Rao, Proc. Indian Acad. Sci. A33, 251 (1951).
199. T. Seshagiri Rao, Proc. Indian Acad. Sci. A33, 251 (1951).
200. W. R. Cook and H. Jaffe, Acta Crystallogr. 10, 705 (1957).
201. H. B. Huntington, Phys. Rev. 72, 321 (1947); F. Jona, Helv. Phys. Acta 23, 795 (1950); H. Jaffe and V. Durana, J. Appl. Phys. (в печати).
202. W. P. Mason, Phys. Rev. 55, 775 (1939); R. V. G. Sundara Rao, Proc. Indian Acad. Sci. A30, 173 (1949).
203. R. V. G. Sundara Rao, Proc. Indian Acad. Sci. A32, 275 (1950); 40, 150 (1954).
204. W. Voigt, Wied. Ann. 34, 981 (1888).
205. R. Bechmann and S. Ayers, Proc. Phys. Soc. (London) B67, 422 (1954).
206. W. P. Mason, Piezoelectric Crystals and their Applications to Ultrasonics, New York (1950).
207. R. Bechmann, Proc. Phys. Soc. (London) B63, 577 (1950).
208. R. V. G. Sundara Rao, Proc. Indian Acad. Sci. A30, 302 (1949).
209. F. Seitz, The Modern Theory of Solids, Chapt. 2, New York, 1940 (см. перевод: Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела., М.—Л., Гостехиздат' 1949).
210. E. W. Kellerman, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) A238, 513 (1940).
211. K. S. Krishnan and S. K. Roy, Proc. Roy. Soc. (London) 210, 481 (1952).
212. L. Pauling, Z. Kristallogr. 67, 377 (1928).
213. J. K. Galt, Phys. Rev. 73, 1460 (1948).
214. P. O. Löwdin, Advances Phys. 5, 1 (1956).
215. W. C. Overton, Jr., and R. T. Swim, Phys. Rev. 84, 758 (1951).
216. К. Б. Толпыго, ЖЭТФ 20, 497 (1950).
217. К. Б. Толпыго, Изв. Ин-та физ. АН УРСР 5, 28 (1953).
218. S. O. Lundquist, Ark. fys. 6, 25 (1952).
- 219\*. Н. Г. Михайлов и В. А. Соловьев, Изв. АН СССР 20, 261 (1956).
220. O. Bender, Ann. der Phys. 34, 359 (1939).
221. S. L. Quimby and S. Siegel, Phys. Rev. 54, 293 (1938).
222. W. C. Overton, Jr., and J. Gaffney, Phys. Rev. 98, 969 (1955).
223. F. S. Ham, Solid State Phys. 1, 185 (1955).
224. H. Jones, Physika 15, 13 (1949).
225. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. (London) A151, 585 (1935); A153, 622 (1936).
226. I. Isenberg, Phys. Rev. 83, 637 (1951).
227. R. S. Leigh, Philos. Mag. [7] 42, 876 (1951).
228. H. Bensch, H. Witte, and E. Wölfel, Z. phys. Chem. (NS) 1, 256 (1954).
229. P. M. Sutton, Phys. Rev. 91, 816 (1953).
230. H. Jones, Philos. Mag. [7] 43, 105 (1952).
231. H. Jones, Proc. Phys. Soc. (London) 49, 250 (1937).
232. H. Cole and B. E. Warren, J. Appl. Phys. 23, 335 (1952).
233. R. A. Artman and D. O. Thompson, J. Appl. Phys. 23, 470 (1952).
234. H. Jones, J. Appl. Phys. 23, 697 (1952).
235. H. B. Huntington, Phys. Rev. 57, 60 (1940).
236. J. R. Reitz and Ch. S. Smith, Phys. Rev. 104, 1253 (1956).
237. T. R. Long and Ch. S. Smith, Acta Metallurgica 5, 200 (1957).
238. E. P. Wohlfarth, Philos. Mag. [7] 43, 474 (1952).
239. D. A. Cohen and J. R. Reitz, Bull. Amer. Phys. Soc. [2] 2, 120 (1957).
240. M. Born, Ann. der Phys. [4] 44, 605 (1914).
241. N. S. Nagendra Nath, Proc. Indian Acad. Sci. A1, 333 (1934).
242. H. M. J. Smith, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) A241, 105 (1948).
243. W. A. Harrison, Ph. D. Dissertation, University of Illinois, Urbana, Illinois, 1956.
244. K. G. Ramanathan, Proc. Indian Acad. Sci. A26, 481 (1947).
245. D. Krishnamurti, Proc. Indian Acad. Sci. A33, 325 (1951).
246. R. J. Collins and H. Y. Fan, Phys. Rev. 93, 674 (1954).
247. V. Chandrasekharan, Proc. Indian Acad. Sci. A32, 379 (1950).
248. B. N. Brockhouse and P. K. Iyengar, Phys. Rev. 108, 894 (1957); I. Pelah, C. M. Eisenhauer, D. J. Hughes, and H. Palevsky, Phys. Rev. 108, 1091 (1957).

249. G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington, and V. Roberts, *Phys. Rev.* **108**, 1377 (1957).
250. H. Yoshinaga, *Phys. Rev.* **100**, 753 (1955).
251. J. R. Barker, E. R. Dobbbs, and G. O. Jones, *Philos. Mag.* [7] **44**, 1182 (1953); J. R. Barker and E. R. Dobbbs, *Philos. Mag.* [7] **46**, 1069 (1955).
252. J. W. Stewart, *Phys. Rev.* **97**, 578 (1955).
253. J. W. Stewart, *Phys. and Chem. Solids* **1**, 146 (1956).
254. L. Salter, *Philos. Mag.* [7] **45**, 360, 369 (1954).
255. T. H. K. Barron and C. Domb, *Philos. Mag.* [7] **45**, 654 (1954).
256. C. Domb, *Nature* **175**, 662 (1955).
257. R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Van Nostrand, New York, 1951 (см. перевод: Р. Бозорт, Ферромагнетизм. М., ИЛ, 1956).
258. M. Kersten, *Z. Phys.* **85**, 708 (1933).
259. R. Becker and W. Doring, *Ferromagnetismus*, Springer, Berlin, 1933.
260. R. M. Bozorth, W. P. Mason, and H. J. McSkimin, *Bell Syst. Tech. J.* **30**, 970 (1951).
261. W. P. Mason, *Phys. Rev.* **83**, 683 (1951).
262. J. de Klerk, *Proc. Phys. Soc.* **73**, 337 (1959).
263. W. P. Mason, *Phys. Rev.* **82**, 715 (1951).
264. J. R. Neighbours, G. A. Alers, and H. Sato, *Bull. Amer. Phys. Soc.* [2] **2**, 118 (1957).
265. C. E. Guillaume, *Proc. Phys. Soc. (London)* **32**, 374 (1920).
266. M. E. Fine and W. C. Ellis, *Trans. AIME* **188**, 1120 (1950); **191**, 761 (1951); *Bell Lab. Record* **30**, 345 (1952).
267. W. G. Cady, *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York, 1946; W. P. Mason, *Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics*, Van Nostrand, New York 1950; General Post Office Engineering Reports on Piezoelectricity, Her Majesty's Stationary Office, London, 1957.
268. R. F. S. Hearmon, *Brit. J. Appl. Phys.* **3**, 120 (1952); *Advances Phys.* **5**, 323 (1956); K. S. Van Dyke and G. D. Gordon, *A Manual of Piezoelectric Data*, 2nd ed. Wesleyan University, Middletown, Connecticut, 1950.
269. R. Bechmann, *Z. Phys.* **117**, 180 (1941); **118**, 515 (1942); *Proc. Phys. Soc. (London)* **B63**, 577 (1950); **B64**, 323 (1951).
270. R. Bechmann, *Proc. Phys. Soc. (London)* **B65**, 368, 375 (1952).
271. A. W. Lawson, *Phys. Rev.* **59**, 838 (1941).
272. H. Jaffe and V. Durana, *J. Appl. Phys.* (в печати).
273. H. Mueller, *Phys. Rev.* **58**, 805 (1940).
274. A. H. A. Penny, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **44**, 423 (1948).
275. W. H. Barnes, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A125**, 670 (1929).
276. T. D. Northwood, *Canad. J. Research* **A25**, 88 (1947).
277. L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
278. E. O. Wollan, W. L. Dawidson, and C. G. Shull, *Phys. Rev.* **75**, 1348 (1949).
279. D. L. Arenberg, Final Report Contract, NONR 734 (00) (1955).
280. M. B. Reynolds, *Trans. Amer. Soc. Metals* **45**, 839 (1952).
281. F. E. Faris, L. Green, Jr., and C. A. Smith, *J. Appl. Phys.* **23**, 89 (1952).
282. C. T. Sims, C. M. Graighead, and R. I. Jaffee, *Trans. AIME* **203**, 168 (1955).
283. H. L. Laquer, W. E. McGee, and M. F. Kilpatrick, *Trans. Amer. Soc. Metals* **42**, 771 (1950).
284. D. L. Arenberg, Final Report Contract, NONR 734 (00) (1955); R. S. Krishnan, R. V. G. Sundara Rao, and K. Vedam, *Current Sci. (India)* **19**, 89 (1950); K. Vedam, *Phys. Rev.* **78**, 472 (1950).
285. D. S. Hughes, W. L. Pondrom, and R. L. Mims, *Phys. Rev.* **75**, 1552 (1949).
286. S. Bhagavantam, *Proc. Indian Acad. Sci.* **A41**, 72 (1955); S. Bhagavantam and T. Seshagiri Rao, *Proc. Indian Acad. Sci.* **A35**, 129 (1952).
287. A. Reuss, *Z. angew. Math. Mech.* **9**, 55 (1929).
288. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. (London)* **A65**, 349 (1952).
289. A. Huber and E. Schmid, *Helv. Phys. Acta* **7**, 620 (1934); W. Boas, *Physics of Metals and Alloys*, Chapt. IV, J. Wiley & Sons, New York, 1947.
290. A. V. Hershey, *J. Appl. Mech.* **21**, 236 (1954).
291. G. Bradfield and H. Pursey, *Philos. Mag.* [7] **44**, 437 (1953); H. Pursey and H. L. Cox, *Philos. Mag.* [7] **45**, 295 (1954).
292. R. P. Espinola and P. C. Waterman, *J. Appl. Phys.* **29**, 718 (1958).
293. G. A. Alers and J. R. Neighbours, *Bull. Amer. Phys. Soc* [2] **2**, 121 (1957).

294. P. W. Bridgman, *Physics of High Pressure*, G. Bell and Sons, London, 1949.
295. W. C. Overton, Jr., and J. Gaffney, *Phys. Rev.* 98, 969 (1955).
296. M. E. Fine, *J. Appl. Phys.* 26, 862 (1955).
297. H. J. McSkimin, *J. Appl. Phys.* 24, 988 (1953).
298. C. A. Alers and J. R. Neighbours, *Bull. Amer. Phys. Soc.* [2] 3, 70 (1958).
299. E. Goens, *Ann. der Phys.* 38, 456 (1940).
300. C. V. Briscoe and C. F. Squire, *Phys. Rev.* 106, 1175 (1957).
301. L. J. Slutsky and C. W. Garland, *Phys. Rev.* 107, 972 (1957).
302. M. A. Durand, *Phys. Rev.* 50, 449 (1936).
303. J. K. Galt, *Phys. Rev.* 73, 1460 (1948).
304. R. Bechmann, *British General Post Office, Selected Engineering Reports, Her Majesty's Stationary Office, London, 1957.*
- 305\*. К. С. Александров, *Кристаллография I*, 718 (1957).
306. W. B. Daniels, *Philos. Doct. Dissertation, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio, 1957.*
307. H. Susse, *J. phys. et radium* 16, 348 (1955).
308. F. D. Murnaghan, *Finite Deformation of an Elastic Solid*, Wiley, New York, 1951.
309. D. S. Hughes and J. L. Kelly, *Phys. Rev.* 92, 1145 (1953).
310. M. Bradburn, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 39, 113 (1943); M. M. Gow, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 40, 151 (1944).
311. G. Leibfried, *Handbuch der Physik*. Bd. 7/1, Springer, Berlin, 1955, ср. 104.
312. H. Hahn, *Diplomarbeit, Universität an Göttingen, Göttingen, 1957.*
313. E. A. Stern, *Bull. Amer. Phys. Soc.* (2) 2, 214 (1957).
- 314\*. И. М. Сильвестрова, К. С. Александров и А. А. [Чумаков, *Кристаллография* 3, 3 (1958).
315. C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago, Chicago, Illinois, 1948.
316. A. Zirinsky, *Acta Metallurgica* 4, 164 (1956).
317. A. B. Greninger and V. G. Monadian, *Trans. AIME* 128, 337 (1938).
318. M. Schwartz and L. Muldawer, *J. Appl. Phys.* 29, 1561 (1958).
319. M. Masima and G. Sachs, *Z. Phys.* 50, 161 (1928).
320. R. W. Fenn, W. R. Hibbard, and H. A. Lepper, *Trans. AIME* 188, 175 (1950); W. R. Hibbard, *J. Metals* 9, 46 (1957).
321. H. Röhl, *Ann. der Phys.* 16, 887 (1933).
322. W. Köster and W. Rauscher, *Z. Metallkunde* 39, 111 (1948); I. Berducci and L. Verdini, *Ricerca sci.* 26, 95 (1956).
323. R. V. G. Sundara Rao, *Current Sci. (India)* 16, 91 (1947).
324. R. Cabaret, L. Guillet and R. Le Roux, *Rev. met.* 46, 622 (1949); *J. Inst. Metals* 75, 391 (1949); *Compt. rend.* 226, 1374 (1948); 227, 681 (1948); R. Cabaret, L. Guillet, R. Le Roux, and A. [Portevin, *Compt. rend.* 231, 1373 (1950).
325. T. Fukuroi and Y. Shibuya, *Sci. Repts. Research Inst. (Tohoku Univ.)* 2, 748 (1950).
326. C. Zener, *Acta Crystallogr.* 2, 163 (1949).
327. A. D. N. Smith, *J. Inst. Metals* 80, 477 (1952).
328. A. W. Hanson, *Phys. Rev.* 45, 324 (1934).
329. P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* 47, 393 (1935).
330. Ch. S. Smith and J. W. Burns, *J. Appl. Phys.* 24, 15 (1953); J. R. Neighbours and Ch. S. Smith, *Acta Metallurgica* 2, 591 (1954).
331. W. Hume-Rothery, *Atomic Theory for Students of Metallurgy*, Institute of Metals, London, 1952 (см. перевод: В. Юм-Розери, *Атомная теория для металлургов*, М., Металлургиздат, 1955).
332. G. Bradfield and H. Pursey, *Philos. Mag.* [7] 44, 437 (1953).
333. W. Köster and L. Bangert, *Z. Metallkunde* 42, 391 (1951).
334. M. E. Fine, E. S. Grenier, and W. C. Ellis, *Trans. AIME* 189, 56 (1951); H. Pursey, *Nature* 169, 150 (1952); 172, 864 (1953).
335. S. Siegel, *Phys. Rev.* 57, 537 (1940).
336. S. Siegel, *J. Chem. Phys.* 8, 860 (1940).
337. N. W. Lord, *Phys. Rev.* 21, 692 (1953).
338. M. E. Fine, *Phys. Rev.* 87, 1143 (1952); *Revs. Mod. Phys.* 25, 158 (1953).
339. M. E. Fine and N. T. Kenney, *Phys. Rev.* 94, 1573 (1954).
340. M. E. Fine and N. T. Kenney, *Phys. Rev.* 96, 1487 (1954).
341. M. E. Fine and C. Chiou, *Phys. Rev.* 105, 121 (1957).
342. J. K. Landauer, *Phys. Rev.* 96, 296 (1954).
343. J. L. Olsen, *Nature* 175, 37 (1955).
344. D. Shoenberg, *Superconductivity*, Cambridge Univ. Press, London and New York, 1952 (см. перевод: Д. Шенберг, *Сверхпроводимость*, М., ИЛ, 1955).

345. A. B. Pippard, *Philos. Mag.* [7] **46**, 1115 (1955).
346. C. Grenier, *Conferences on the Physics of Low Temperatures*, Paris, September 1955.
347. W. Köster and K. Rosenthal, *Z. Metallkunde* **30**, 345 (1938).
348. T. A. Read, *Phys. Rev.* **58**, 371 (1940).
349. A. Granato and K. Lücke, *J. Appl. Phys.* **27**, 583, 789 (1956).
350. J. S. Koehler, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, J. Wiley & Sons, New York, 1952.
351. A. Hikata, R. Truett, A. Granato, B. Chick, and K. Lücke, *J. Appl. Phys.* **27**, 396 (1956).
352. A. Granato, I. de Klerk, and R. Truett, *Phys. Rev.* **108**, 895 (1957).
353. P. G. Bordoni, *J. Acoust. Soc. Amer.* **26**, 495 (1954).
354. N. Briggs, *Cornell Thesis*, 1955.
355. A. Seeger, *Philos. Mag.* [8] **1**, 651 (1956).
356. J. Friedel, C. Boulanger, and C. Crussard, *Acta Metallurgica* **3**, 4 (1955); C. Boulanger and C. Crussard, *Congr. de l'AERA* (1955); *Rev. Met.* **53**, 715 (1956).
357. F. Seitz and J. S. Koehler, *Solid State Phys.* **2**, 307 (1956).
358. G. J. Dienes, *Phys. Rev.* **86**, 228 (1952), **87**, 666 (1957).
359. F. R. N. Nabarro, *Phys. Rev.* **87**, 665 (1957).
360. D. O. Thompson and D. K. Holmes, *J. Appl. Phys.* **27**, 191, 713 (1956).
361. D. O. Thompson and D. K. Holmes, *Phys. and Chem. Solids* **1**, 275 (1957).
362. H. Diekamp and A. Sosin, *J. Appl. Phys.* **27**, 1416 (1956).
363. C. Frondel, *Phys. Rev.* **69**, 543 (1946).
364. R. B. Gordon and A. S. Nowick, *Acta Metallurgica* **4**, 514 (1956).
365. R. Truett, L. J. Teutonico, and P. W. Levy, *Phys. Rev.* **105**, 1723 (1957).
366. H. E. Bömmel, *Phys. Rev.* **96**, 220 (1954).
367. W. P. Mason, *Phys. Rev.* **97**, 557 (1955).
368. R. W. Morse, *Phys. Rev.* **97**, 1716 (1955).
369. C. Kittel, *Acta Metallurgica* **3**, 295 (1955).
370. A. B. Pippard, *Philos. Mag.* (7) **46**, 1105 (1955).
- 371\*. К. С. Александров, *Кристаллография* **3**, 623 (1958).
372. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
373. R. W. Morse, H. V. Bohm, and D. Gavenda, *Bull. Amer. Phys. Soc.* [2] **3**, 44 (1958).
- 374\*. А. Е. Брюханов *ЖЭТФ* **9**, 722 (1939).
- 375\*. Л. А. Калинец (Брюханова), *Кристаллография* **3**, 759 (1958).
- 376\*. К. В. Толпыго, *Укр. физ. ж.* **4**, 72 (1959).
- 377\*. Ю. П. Булашевич, *ЖЭТФ* **11**, 353 (1941).
- 378\*. И. Сальников, *ЖЭТФ* **15**, 301 (1945).
- 379\*. F. Herman, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 405, 421 (1959).
- 380\*. В. Г. Зубов, М. М. Фирсова, *ДАН СССР* **109**, 493 (1956).
- 381\*. А. А. Чумаков, И. М. Сильвестрова и К. С. Александров, *Кристаллография* **2**, 707 (1957).
- 382\*. А. А. Чумаков, И. М. Сильвестрова и К. С. Александров, *Кристаллография* **3**, 480 (1958).
- 383\*. В. А. Копчик, *Кристаллография* **4**, 219 (1959).
- 384\*. В. А. Копчик, И. Б. Кобяков, *Кристаллография* **4**, 223 (1959).
- 385\*. К. С. Александров и О. В. Носиков, *Акуст. ж.* **2**, 244 (1956).
- 386\*. В. П. Константинова, И. М. Сильвестрова, К. С. Александров, *Кристаллография* **4**, 69 (1959).
- 387\*. С. П. Никаноров и А. В. Степанов, *ЖЭТФ* **37**, 1814 (1959).
- 388\*. Л. Г. Меркулов, *Акуст. ж.* **5**, 432 (1959).
- 389\*. В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, Ю. А. Осипьян, *ДАН СССР* **129**, 550 (1959).
- 390\*. М. А. Кривоглаз, А. С. Черевко, *Физ. мет. и металловед.* **8**, 161 (1959).
- 391\*. М. И. Корнфельд, А. А. Чудинов, *ЖЭТФ* **33**, 33 (1957).
- 392\*. И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **33**, 299 (1957).
- 393\*. C. V. Raman and D. Krishnamurti, *Proc. Indian Acad. Sci.* **A47**, 111 (1955).
- 394\*. Л. Г. Меркулов, Л. А. Яковлев, *Акуст. ж.* **6**, 244 (1960).
- 395\*. А. В. Степанов, *Кристаллография* **3**, 392 (1958).