

УДК 539.22, 539.32

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ТИПА МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА ОДНОАТОМНЫХ И ДВУХАТОМНЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2022 г. А. И. Епишин^{а,*}, Д. С. Лисовенко^{б,**}

^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, Черноголовка, Россия

^бИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: a.epishin2021@gmail.com

**e-mail: lisovenk@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 24.06.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

Проанализирована зависимость упругих свойств одноатомных (простых веществ) и двухатомных (соединений типа АВ) кристаллов кубической сингонии от типов их кристаллической структуры и межатомной связи. Показано, что упругие свойства этих кристаллов следуют одному из двух трендов – ковалентному или ионному. Продемонстрировано, что ауксетики (материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона) выявляются среди одноатомных кристаллов со структурой А1 (ГЦК), относящимся к щелочноземельным, переходным и постпереходным металлам, актиноидам и лантаноидам, и одноатомных кристаллов со структурой А2 (ОЦК), относящимся к щелочным металлам. Среди бинарных двухатомных соединений наибольшее число ауксетикиков выявляется среди алмазоподобных кристаллов со структурой цинковой обманки В3, имеющих стехиометрию $A^N B^{8-N}$.

Ключевые слова: кубические кристаллы, ауксетики, коэффициент Пуассона, анизотропия упругих свойств

DOI: 10.31857/S0572329922060058

1. Введение. Изучение упругих свойств материалов является постоянно актуальной задачей, так как величины упругих характеристик требуются во множестве инженерных и научных расчетов. Значительная часть твердых тел имеет кубическую кристаллическую структуру, в том числе кристаллы многих простых веществ и двухатомных бинарных соединений со стехиометрией АВ. Кубические кристаллы многих металлов имеют гранецентрированную структуру А1 (ГЦК структура меди) или объемно-центрированную структуру А2 (ОЦК структура вольфрама), элементы подгруппы IVA (С, Si, Ge, α -Sn) имеют структуру алмаза А4, а Po и U – примитивную кубическую структуру А₁. Бинарные соединения АВ образуют следующие кубические структуры: В1 – структуру каменной соли NaCl, состоящую из двух ГЦК подрешеток элементов А и В, с расположением атомов в единой решетке как в примитивной решетке; В2 – структуру хлорида цезия CsCl, состоящую из двух примитивных подрешеток А и В, с расположением атомов в единой решетке как в ОЦК; или В3 – структуру цинковой обманки β -ZnS, также состоящей из двух ГЦК – подрешеток, в которой, однако, А- и В-подрешетки расположены относительно друг друга иначе, чем в структуре NaCl – ближай-

шими соседями каждого атома являются четыре атома противоположного типа, расположенные в вершинах правильного тетраэдра, т.е. также как в структуре алмаза.

Упругие свойства кристаллов с кубической структурой исследовали во многих работах [1–21]. В [1–3] анализировались стационарные и экстремальные значения модуля Юнга. В этих работах было продемонстрировано, что кристаллы с кубической структурой имеют три стационарных значения модуля Юнга. Два из трех значений могут являться экстремальными значениями. В [4] были проанализированы кристаллографические направления, в которых могут наблюдаться экстремальные значения модуля сдвига кубических кристаллов. Авторами работы [5] была продемонстрирована связь между экстремальными значениями модуля Юнга и модуля сдвига. В [6–21] был проведен анализ изменчивости коэффициента Пуассона для кристаллов с кубической структурой. В теории упругости анизотропного тела положительная определенность энергии деформации не накладывает каких-либо общих ограничений на коэффициенты Пуассона упругих материалов как в случае кристаллов с кубической структурой, так и кристаллов с триклинной, моноклинной, орторомбической, тетрагональной, тригональной (ромбоэдрической) и гексагональной структурой [6]. В [7–21] было продемонстрировано, что кубические кристаллы могут принимать не только положительные значения коэффициента Пуассона, но и отрицательные значения. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона стали называть ауксетиками. Термин “ауксетики” был предложен профессором Кеном Эвансом [22] для материалов, которые расширяются в поперечном направлении при приложении к ним растягивающей продольной нагрузки. Все кристаллические материалы делятся на неауксетики (материалы, у которых коэффициент Пуассона принимает положительные значения при любой ориентации кристаллической решетки относительно направления растяжения), частичные ауксетики (материалы, у которых коэффициент Пуассона принимает как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от ориентации кристаллической решетки относительно направления растяжения) и полные ауксетики (материалы, у которых коэффициент Пуассона принимает отрицательные значения при любой ориентации кристаллической решетки относительно направления растяжения) [14, 15, 18]. В [15, 18] показано, что более чем для 300 кристаллов коэффициент Пуассона может принимать отрицательные значения. Частичными ауксетиками являются кристаллы таких металлов как железо, никель, золото, серебро, литий, натрий, калий, кальций и т.д. В [12, 16] проанализированы экстремальные значения коэффициента Пуассона для кристаллов с кубической структурой. В этих работах показано, что кроме четырех основных стационарных значений, могут наблюдаться экстремально высокие значения коэффициента при растяжении в направлении близком к [111]. Такие значения коэффициента Пуассона свойственны метастабильным кристаллам, таким как кристаллы с эффектом памяти формы [16]. В [10] для ОЦК-кристаллов была предложена структурная модель, поясняющая ауксетическое поведение кристаллов. В [18] представлен обзор ауксетических материалов с кубической структурой, таких как кубические кристаллы, слоистые композиты и нано/микротрубки.

В настоящей работе будут рассматриваться одноатомные (простые вещества) и двухатомные (соединений типа АВ) кристаллы вышеуказанных структур кубической сингонии с металлической, ионной и ковалентной связью. Задачей данного исследования является установление зависимостей упругих свойств кристаллов от типа их структуры и характера межатомной связи. При анализе будет использоваться характеристическая диаграмма упругих свойств, предложенная авторами ранее [16]. Особое внимание в исследовании будет уделено структурным и физическим факторам, обуславливающим ауксетические упругие свойства кристаллов. В последнее время этим материалам уделяется большое внимание [8, 18, 23–26] потому, что это свойство материалов-ауксетиков интересно с практической точки зрения, так как оно может быть использовано при конструировании специальных устройств, а также представляет

теоретический интерес, так как исходя из такого аномального упругого поведения твердых тел можно судить о природе межатомного взаимодействия.

2. Характеристические диаграммы упругих свойств кубических кристаллов. Перед тем как перейти к рассмотрению диаграмм упругих свойств кубических кристаллов определимся с обозначением используемых переменных. Упругие свойства кубических кристаллов могут быть охарактеризованы либо тремя компонентами упругих жесткостей c_{11} , c_{12} , c_{44} либо тремя компонентами упругих податливостей s_{11} , s_{12} , s_{44} , которые связаны между собой соотношениями

$$c_{11} = (s_{11} + s_{12})/s^* \quad (2.1)$$

$$c_{12} = -s_{12}/s^* \quad (2.2)$$

$$c_{44} = 1/s_{44} \quad (2.3)$$

где $s^* = s_{11}^2 + s_{11}s_{12} - 2s_{12}^2 = (s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})$. На компоненты жесткости накладываются следующие термодинамические ограничения: $c_{11} > 0$, $-0.5 < c_{12}/c_{11} < 1$ и $c_{44} > 0$. При этом соотношения (2.1), (2.2) и (2.3) инвариантны относительно взаимной замены переменных $c_{ij} \leftrightarrow s_{ij}$.

Упругую анизотропию кубических кристаллов будем описывать коэффициентом анизотропии A , равного комбинации упругих податливостей $s = s_{11} - s_{12} - s_{44}/2$, нормализованной на s_{11}

$$A = s/s_{11} \quad (2.4)$$

Для кубических кристаллов преобразование компонент тензора упругих податливостей s_{ijkl} при изменении системы координат имеет следующий вид

$$s_{i'j'k'l'} = s_{ijkl} + s \cdot \Phi_{i'j'k'l'} \quad (2.5)$$

где s_{ijkl} и $s_{i'j'k'l'}$ — соответственно компоненты тензора упругих податливостей в базовой системе координат $\langle 001 \rangle$ и произвольной новой системе координат, $\Phi_{i'j'k'l'} = \sum_{m=1}^3 l_{mi} l_{mj} l_{mk} l_{ml}$ — ориентационный фактор, и l_{mi} — направляющие косинусы между m -й и i' -й осями старой и новой систем координат. Из (2.5) видно, что кубические кристаллы упруго изотропны, т.е. $s_{i'j'k'l'}$ не зависит от ориентационного фактора $\Phi_{i'j'k'l'}$, если $s = 0$. Из соотношения (2.5) следуют соотношения для модулей нормальной упругости $E_{[hkl]}$

$$E_{[001]}/E_{[111]} = 1 - 2A/3 \quad (2.6)$$

$$E_{[001]}/E_{[011]} = 1 - A/2 \quad (2.7)$$

Индексы в обозначениях модуля Юнга указывают направления растяжения. В случае положительной анизотропии ($A > 0$) выполняется неравенство $E_{[111]} > E_{[011]} > E_{[001]}$, тогда как при отрицательной анизотропии ($A < 0$) имеет место обратная закономерность $E_{[111]} < E_{[011]} < E_{[001]}$. Следует отметить, что характеристика упругой анизотропии коэффициентом A подобна характеристике известным коэффициентом Зенера $A^Z = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12}) = 2(s_{11} - s_{12})/s_{44}$, поскольку они связаны между собой соотношением $A = (s_{44}/2s_{11})(A^Z - 1)$, где $s_{44}/2s_{11} > 0$. Поэтому случаи отрицательной, нулевой или положительной анизотропии, характеризуемые коэффициентом A , т.е. случаи $A > 0$, $A = 0$, $A < 0$, соответствуют случаям $A^Z > 1$, $A^Z = 1$, $A^Z < 1$.

Вторым параметром упругой анизотропии, который будет анализироваться в настоящей работе, является коэффициент Пуассона в базовой системе координат $\langle 001 \rangle$

$$\nu_0 \equiv \nu_{[001][010]} = -s_{12}/s_{11} \quad (2.8)$$

Здесь и далее индексы во второй квадратной скобке указывают направления растяжения, а индексы в первой квадратной скобке – направление поперечной деформации. Использование параметров A и ν_0 в данной работе объясняется тем, что экстремальные значения коэффициента Пуассона могут быть описаны ими через простые соотношения

$$\nu_{[01\bar{1}][011]} = (\nu_0 - A/2) / (1 - A/2) \quad (2.9)$$

$$\nu_{[100][011]} = \nu_0 / (1 - A/2) \quad (2.10)$$

$$\nu_{[001][010]} = \nu_0 \quad (2.11)$$

где $\nu_{[01\bar{1}][011]}$, $\nu_{[100][011]}$ и $\nu_{[001][010]}$ – разные экстремальные значения, принимаемые коэффициентом Пуассона в зависимости от знаков A и ν_0 . Подробный анализ экстремальных значений коэффициента Пуассона кубических кристаллов представлен в [16].

На рис. 1 представлены двумерные диаграммы упругих свойств кубических кристаллов. Первая (рис. 1,а), с координатными осями c_{44}/c_{11} и c_{12}/c_{11} , была предложена Блэкманом в [27], вторая (рис. 1,б), с осями A и ν_0 , – Епишиным и Лисовенко в [16]. Жирные черные линии на диаграммах – границы термодинамически допустимых значений упругих констант. Штриховые линии – границы характеристических областей коэффициента Пуассона: 1-я область – “Неауксетики” (Nonauxetics), 2-я и 3-я области – “Частичные ауксетики” (Partial auxetics) и 4-я – “Полные ауксетики” (Complete auxetics). Видно, что на обеих диаграммах нижние и верхние характеристические области разделены горизонтальными прямыми линиями, но негоризонтальные границы имеют разный вид. На диаграмме $A - \nu_0$ -негоризонтальная граница представляет собой прямую линию, описываемую простым уравнением:

$$\nu_0 = A/2 \quad (2.12)$$

Эта линия начинается на нижней границе допустимых значений ν_0 , с точки с координатами ($A = -2$; $\nu_0 = -1$), проходит через начало координат ($A = 0$; $\nu_0 = 0$) и заканчивается на верхней границе допустимых значений ν_0 в точке ($A = 1$; $\nu_0 = 0.5$).

На диаграмме $c_{44}/c_{11} - c_{12}/c_{11}$ негоризонтальная граница описывается квадратичным уравнением

$$\frac{c_{44}}{c_{11}} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{c_{12}}{c_{11}} - 2 \left(\frac{c_{12}}{c_{11}} \right)^2 \right] \quad (2.13)$$

и имеет параболический вид.

Цветные линии на диаграммах имеют следующий смысл.

Линии Коши (красные линии) соответствуют соотношению Коши. Если все атомы расположены в узлах кристаллической решетки, а межатомные силы являются центральными силами и могут быть описаны гармоническим потенциалом, то для упругих констант должны выполняться соотношения Коши $c_{ijjk} = c_{jik}$ ($i \neq j, k$) [28]. Для кубических кристаллов соотношения Коши сводятся к одному соотношению:

$$c_{12} = c_{44} \quad (2.14)$$

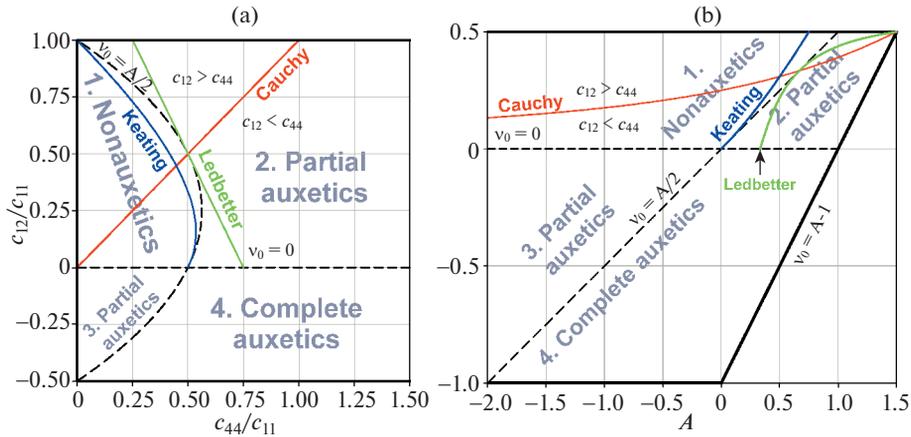


Рис. 1. Диаграммы упругих свойств кубических кристаллов. (а) Блэкмана $c_{44}/c_{11} - c_{12}/c_{11}$, (б) Епишина и Лисовенко $A - v_0$.

На диаграмме $c_{44}/c_{11} - c_{12}/c_{11}$ соотношение (2.14) выполняется на исходящей из центра координат биссектрисе угла между осями c_{44}/c_{11} и c_{12}/c_{11} . Согласно литературе, например [29], многие из кубических кристаллов следуют именно этому тренду.

На диаграмме $A - v_0$ зависимость (2.14) имеет нелинейный вид

$$v_0 = \frac{2A - 3 + \sqrt{(3 - 2A)^2 + 16}}{8} \quad (2.15)$$

Отсюда и далее будем называть кривую, описываемую уравнением (2.15), кривой или линией Коши. На диаграмме $A - v_0$ кривая Коши начинается в правом верхнем углу ($A = 1.5; v_0 = 0.5$) и асимптотически приближается к $v_0 = 0$ при $A \rightarrow -\infty$.

Следует отметить, что разность $p_c = c_{12} - c_{44}$ называют давлением Коши. Поэтому линия, соответствующая соотношению Коши, разделяет диаграммы на две части: верхнюю, где давление Коши положительно ($c_{12} > c_{44}$), и нижнюю, где давление Коши отрицательно ($c_{12} < c_{44}$).

Линии Китинга (синие линии) теоретически предсказаны Китингом [30, 31] для алмазоподобных кристаллов с ковалентными связями методом наложения необходимых условий инвариантности на энергию деформации кристалла. В величинах упругих жесткостей c_{ij} оно имеет вид:

$$2c_{44}(c_{11} + c_{12}) = (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 3c_{12}) \quad (2.16)$$

а в координатах A и v_0 :

$$v_0 = \frac{1}{2}(A - 1 + \sqrt{A^2 + 1}) \quad (2.17)$$

Поэтому как на диаграмме $c_{44}/c_{11} - c_{12}/c_{11}$ так и на диаграмме $A - v_0$ зависимость Китинга имеет нелинейный вид.

Линии Ледбеттера (зеленые линии) имеют значение подобное кривым Китинга, но эта зависимость получена эмпирически Ледбеттером и соавторами [29] путем линейной аппроксимации экспериментальных точек на диаграмме $c_{44}/c_{11} - c_{12}/c_{11}$, соответ-

ствующих одноатомным и двухатомным ковалентным кубическим кристаллам. В величинах упругих жесткостей c_{ij} уравнение этой линии имеет вид:

$$c_{11} = \frac{2}{3}(c_{12} + 2c_{44}) \quad (2.18)$$

В координатах $A - \nu_0$ зависимость Ледбеттера нелинейна:

$$\nu_0 = \frac{5A - \sqrt{25A^2 + 4(1 - 3A)}}{2} \quad (2.19)$$

Поэтому на диаграмме $A - \nu_0$ зеленая линия искривлена. Краткий вывод формул (2.13), (2.15), (2.17), (2.19) представлен в пункте 4.

Примечательно, что прямолинейная граница, разделяющая 1-ую и 2-ую характеристические области коэффициента Пуассона, и описываемая уравнением (2.12), расположена между кривыми Китинга и Ледбеттера, см. рис. 1, b. С уменьшением ν_0 кривая Китинга плавно примыкает к этой границе в начале координат ($A = 0; \nu_0 = 0$), т.е. для обеих линий производная $d\nu_0/dA (A = 0) = 1/2$, а кривая Ледбеттера плавно приближается к данной границе при увеличении ν_0 и касается ее в точке ($A = 2/3; \nu_0 = 1/3$) с идентичным же наклоном $d\nu_0/dA (A = 2/3) = 1/2$.

Достоинством широко известной диаграммы $c_{44}/c_{11} - c_{12}/c_{11}$ является ее простота. В то же время эта диаграмма неудобна для анализа величин коэффициента упругой анизотропии A и коэффициента Пуассона ν_0 . Поскольку именно эти характеристики упругости рассматриваются в настоящей работе, ниже будет использоваться диаграмма $A - \nu_0$, где переменными координатных осей являются A и ν_0 . Преимуществом последней диаграммы является также линейность границ, разделяющих характеристические области ауксетичности, что упрощает анализ и идентификацию типа ауксети-ков.

3. Анализ зависимости упругих свойств от типа структуры и межатомной связи. На рис. 2 представлена диаграмма $A - \nu_0$ для кубических металлов с А1 структурой меди (ГЦК) и А2 структурой вольфрама (ОЦК). Каждая точка на диаграмме имеет координаты (A, ν_0) , определяемые упругими свойствами металла, название которого указано рядом. Красные символы \blacktriangledown , \blacksquare , \blacklozenge , \blacklozenge соответствуют ГЦК металлам, синие символы \blacktriangle , \bullet – ОЦК металлам. Разные обозначения точек соответствуют разным типам металлов: щелочным (Li, K, Na, Cs), редкоземельным (Ca, Sr), переходным (V, Cr, Fe, Ni, Cu, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Ta, W, Ir, Pt, Au), постпереходным (Al, Pb), актиноидам (Ce, Yb) и лантаноидам (Th). Как видно из рис. 2 все ГЦК металлы положительно анизотропны ($A > 0$), тогда как часть ОЦК металлов, V, Cr, Nb и Mo, показывает отрицательную анизотропию ($A < 0$). ОЦК металл W практически изотропен ($A \approx 0$). Точки большинства металлов сконцентрированы в верхней правой части диаграммы, при этом их плотность особенно высока вблизи угла диаграммы ($A = 1.5; \nu_0 = 0.5$) в окрестности треугольной области, ограниченной кривой Коши и прямой $\nu_0 = A/2$. Эти металлы являются частичными ауксетиками, так как их точки (A, ν_0) лежат правее граничной прямой $\nu_0 = A/2$, т.е. в зоне ауксетичности 2. Наиболее приближены к углу диаграммы точки щелочных ОЦК металлов Li, K, Na и щелочноземельный ГЦК металл Sr. Эти металлы имеют наименьшее значение коэффициента Пуассона среди кубических кристаллов, представленных на рис. 2: $\nu_{\min} = -0.54$ у Li, $\nu_{\min} = -0.44$ у Na, $\nu_{\min} = -0.42$ у K, $\nu_{\min} = -0.26$ у Sr [15, 18]. Их коэффициент анизотропии A и коэффициент ν_0 близки к максимально возможным значениям и соответственно находятся в интервалах 1.22–1.29 и 0.432–0.457. Несколько далее от угла диаграммы отстоят щелочноземельный ГЦК металл Ca и щелочной ОЦК металл Cs, которые имеют большие по аб-

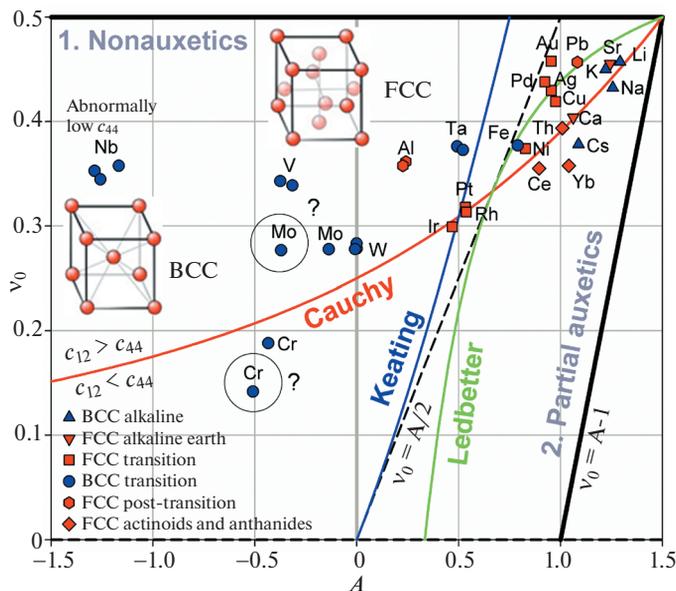


Рис. 2. Сравнение упругих характеристик A и v_0 кубических кристаллов металлов со структурой А1 (ГЦК (FCC)) и А2 (ОЦК (BCC)). Диаграмма построена с использованием упругих констант из [32–37].

солютной величине отрицательные минимальные значения коэффициента Пуассона ($v_{\min} = -0.27$ у Ca и $v_{\min} = -0.36$ у Cs). В пределах вышеуказанной треугольной области располагаются такие переходные металлы как Cu, Ag, Au, Pd, Ni (все ГЦК) и Fe (ОЦК), и постпереходной ГЦК-металл Pb. У переходных ГЦК металлов минимальное значение коэффициента Пуассона не превосходит -0.13 : $v_{\min} = -0.13$ у Cu, $v_{\min} = -0.13$ у Fe, $v_{\min} = -0.09$ у Ag, $v_{\min} = -0.07$ у Ni, $v_{\min} = -0.04$ у Pd и $v_{\min} = -0.03$ у Au. Постпереходный ОЦК-металл Pb имеет $v_{\min} = -0.20$. Actinoids Ce ($v_{\min} = -0.17$) и Yb ($v_{\min} = -0.34$) и лантаноид Th ($v_{\min} = -0.22$) (все ГЦК) находятся несколько ниже. Pt, Rh и Ir (ГЦК переходные металлы платиновой группы) сконцентрированы у пересечения кривых Коши и Китинга и являются неауксетиками.

Характерно, что металлы из одной подгруппы периодической системы элементов, как правило, показывают подобные упругие свойства, а их точки подобным образом расположены на диаграмме $A - v_0$, например, см. конфигурации Li, K, Na, Cs (AI) и Cu, Ag, Au (BI) с одним валентным электроном, Ca, Sr (AII) с двумя валентными электронами, V, Nb, Ta (BVI) соответственно с пятью и шестью валентными электронами. Такое подобие упругих свойств закономерно, т.к. прочность металлической связи повышается с увеличением числа валентных электронов, участвующих в ее образовании.

Следует отметить, что после построения диаграммы на рис. 2 по данным справочника Ландольт–Берштайн [32] было обнаружено, что точки таких металлов как Ta, Al и Mo, и особенно V и Nb лежат существенно выше кривой Коши (область положительных “давлений Коши”, $c_{12} > c_{44}$), а Cr ниже, где $c_{12} < c_{44}$. Сравнение с данными из других литературных источников [33–37], см. множественные точки этих металлов, подтвердило достоверность данных для Ta, Al, V и Nb, но в то же время показало различие для Mo и Cr. Поэтому вызывающие сомнения точки Mo и Cr обозначены зна-

ком “?””. Причиной смещения Ta, Al, V и Nb в область положительных “давлений Коши” является низкое значение их сдвиговой константы c_{44} по сравнению с константой c_{12} . Для этих металлов отношения c_{44}/c_{12} соответственно равны: ≈ 0.53 , ≈ 0.48 , ≈ 0.39 и ≈ 0.23 .

На рис. 3 сравниваются A и v_0 кристаллов, в которых атомы имеют ОЦК пространственное расположение в общей кристаллической решетке, но имеют разный тип межатомной связи: ОЦК-металлы – металлическая, В2 интерметаллиды – преимущественно металлическая, частично ионно-ковалентная и В2 ионные кристаллы – преимущественно ионная, частично ковалентная. Видно, что все точки, независимо от типа межатомной связи в кристаллах, имеют тенденцию располагаться вблизи кривой Коши, однако имеет место также общая закономерность смещения их вверх, где $c_{12} > c_{44}$. Это особенно явно выражено для металлов V и Nb, как отмечалось выше, а также для интерметаллида CoZr. Сильное смещение вверх одной из точек интерметаллида TiFe, помеченной знаком “?”, очевидно ошибочно, так как это не согласуется с двумя другими точками TiFe, расположенными вблизи кривой Коши, построенными по данным из двух независимых источников [32, 42]. Характерно, что В2 интерметаллиды, также как и ОЦК-металлы, могут быть положительно или отрицательно анизотропны. Большинство положительно анизотропны ($A > 0$), но некоторые, YCu и TiFe, отрицательно анизотропны ($A < 0$), а интерметаллид CoZr – изотропен ($A \approx 0$). Все представленные на рис. 3 В2 ионные кристаллы отрицательно анизотропны и являются неауксетиками, однако из этого видимо не следует делать вывод о том, что это свойство является общим для ионных кристаллов с В2 структурой, так как число представленных точек мало. Следует отметить, что число известных В2 ионных кристаллов (структура типа CsCl) весьма ограничено, например, CsCl, CsBr, TlCl, TlBr (представлены на рис. 3) и под высоким давлением RbCl, RbBr и RbI. Кристаллы со структурой типа CsCl являются соединениями одновалентных атомов металла и галогена. При этом ОЦК-расположение атомов возможно если атом металла достаточно большой, как, например, атом Cs. В противном случае отрицательные ионы галогенных атомов сойдутся на расстояние, при котором начнется их отталкивание.

На рис. 4 сравниваются A и v_0 ионных кристаллов со структурой В1 и В2. В обоих случаях межатомная связь ионная, но разное пространственное расположение атомов. В случае В1 (структурный тип NaCl) атомы расположены в общей примитивной кристаллической решетке, в случае В2 (структурный тип CsCl) – в общей ОЦК-решетке. Видно, что точки, соответствующие большинству кристаллов, лежат вблизи кривой Коши, хотя и несколько смещены вверх, где $c_{12} > c_{44}$. Из общей тенденции несколько выпадают точки TlCl и TlBr, однако в отличие от остальных представленных на рис. 4 ионных соединений, в данных соединениях положительный ион Tl^+ является не щелочным металлом, а полуметаллом. Также видно, что группа LiAM (AM = F, Cl, Br или I) имеет тенденцию быть выстроенной вдоль участка локального совпадения кривой Ледберга и прямой $v_0 = A/2$, где должны располагаться точки ковалентных кристаллов. Причина этого, видимо, заключается в том, что у соединений LiX имеется небольшая доля ковалентной связи. Отметим, что в группе LiAM (AM = F, Cl, Br или I) ауксетические свойства проявляет только LiF ($v_{\min} = -0.02$), т.к. фтор F располагается во 2-м периоде таблицы Д.И. Менделеева, тогда как Cl, Br и I соответственно в 3-м, 4-м и 5-м.

На рис. 5 представлена диаграмма $A - v_0$ отдельно для кубических кристаллов со структурой типа NaCl (В1). Такую структуру образуют бинарные соединения AIBVII т.е. галогениды (фториды, хлориды, бромиды и йодиды) таких щелочных элементов как литий (LiF, LiCl, LiBr, LiI), натрий (NaF, NaCl, NaBr, NaI), калий (KF, KCl, KBr, KI) и рубидий (RbF, RbCl, RbBr, RbI), а также хлорид и бромид серебра (AgCl, AgBr). Кроме того, структуру типа NaCl имеют некоторые окислы металлов, например, MgO

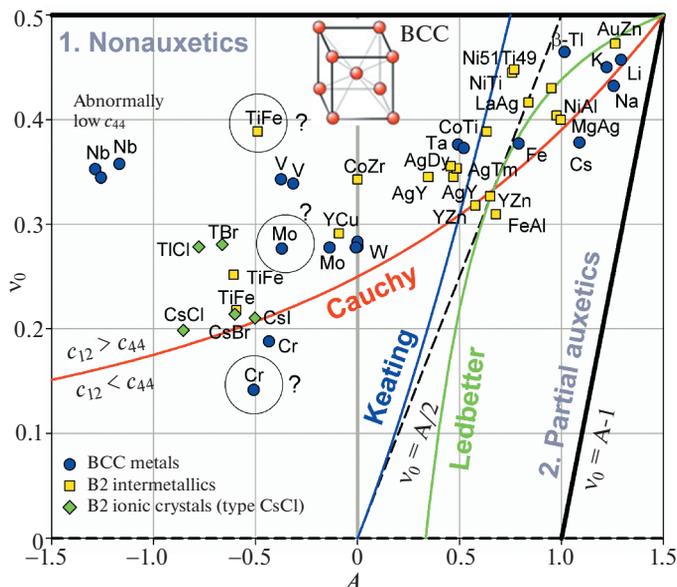


Рис. 3. Сравнение A и ν_0 кубических кристаллов с ОЦК расположением атомов в общей кристаллической решетке: A1 металлов (ОЦК (BCC)), B2 интерметаллидов и B2 ионных кристаллов (структурный тип CsCl). Диаграмма построена с использованием упругих констант из [32, 38–43].

и CaO (бинарные соединения типа A1BVI). Для каждой точки на рис. 5 приведена доля ионной связи f_i , характеризующая степень поляризации межатомной связи. Данные значения f_i были рассчитаны Филиппсом [45] с использованием спектроскопической теории межатомной связи. Проведенное Филиппсом сравнение с результатами предыдущих термохимических расчетов f_i , проведенных Полингом [49], и расчетов Кулсона с соавторами [50], основанных на концепции валентных связей, показало в целом удовлетворительное совпадение. На рис. 5 видна тенденция: при смещении вверх по кривой Коши доля ионной связи f_i уменьшается. Например, RbI с $f_i = 0.951$ находится в нижней части кривой Коши, а LiF с $f_i = 0.89$ в верхней.

Точки (A, ν_0) , соответствующие соединениям с $f_i > 0.9$ довольно хорошо ложатся на кривую Коши, тогда как для соединений с $f_i \approx 0.85$, MgO, AgCl и AgBr имеется отклонение от этой кривой. В особенности оно велико для хлорида и бромида серебра, коэффициент Пуассона которых $\nu_0 \approx 0.37$, значительно выше, чем у других ионных кристаллов, а также низкая величина сдвиговой константа c_{44} . Достоверность приведенных на рис. 5 значений для AgCl и AgBr подтверждается сравнением данных из различных источников [32, 46, 47], см. двойные точки.

Из рис. 5 видно, что наибольшая отрицательная анизотропия, $-3.3 < A < -1.5$, и, соответственно, наименьший коэффициент Пуассона, $0.13 < \nu_0 < 0.2$, наблюдаются для галогенидов рубидия. Для этих соединений также типична высокая поляризация ионной связи, $f_i \approx 0.95$. Для галогенидов лития наблюдается положительная анизотропия, $A \approx +0.6$, и, соответственно, наибольший коэффициент Пуассона, $\nu_0 \approx 0.29-0.33$. Для этих соединений также типична более низкая доля ионной связи, $f_i \approx 0.9$. Точки для галогенидов калия и натрия занимают промежуточные значения как по величинам A и

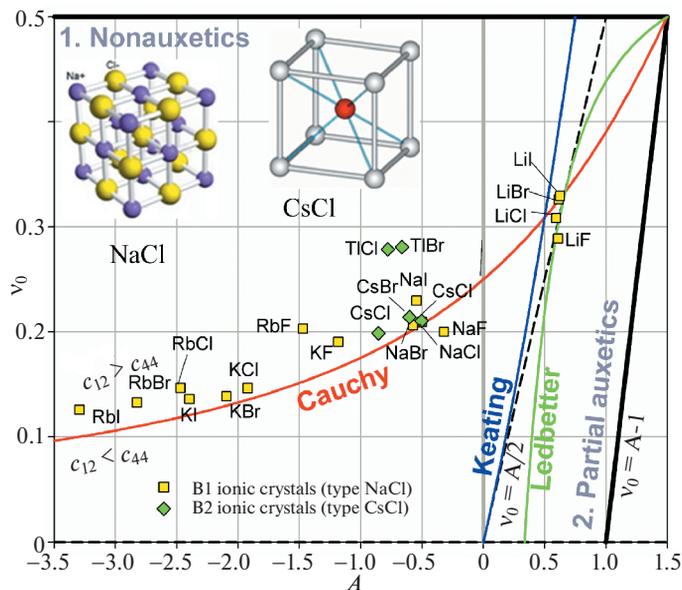


Рис. 4. Сравнение A и v_0 кубических B1 и B2 ионных кристаллов, соответственно структурные типы NaCl и CsCl. Диаграмма построена с использованием упругих констант из [32].

v_0 , так и по величине f_i . В целом имеется следующая общая тенденция: при смещении щелочно-металлического компонента вниз в подгруппе AI периодической таблицы элементов $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb}$, т.е. с увеличением номера периода, точки (A, v_0) смещаются вниз по кривой Коши. Зависимость от типа элемента-галогена не столь явная, но в первом приближении для них наблюдается обратная тенденция, с увеличением номера периода $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ точки (A, v_0) смещаются вверх по кривой Коши.

На рис. 6 представлена диаграмма $A - v_0$ для кристаллов со структурой алмаза A4, это элементы AIV группы периодической системы, C, Si, Ge и $\alpha\text{-Sn}$, и кристаллов с алмазоподобной структурой цинковой обманки B3, в основном – бинарные соединения типа A^NB^{8-N} . Из представленных кристаллов на рис. 6 это:

– $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ – борид фосфора BP, фосфиды, арсениды и антимониды алюминия, галлия и индия, соответственно AlSb, GaP, GaAs, GaSb, и InP, InAs, InSb. Представленные материалы являются неауксетиками.

– $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ – сульфиды, селениды и теллуриды цинка, кадмия и ртути, соответственно ZnS, ZnSe, ZnTe; CdS, CdSe, CdTe и HgS, HgSe, HgTe. Частичными ауксетиками являются ZnSe, ZnTe, CdTe и HgS, HgSe, HgTe [15, 18].

– $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$ – хлориды, бориды и иодиды меди, соответственно CuCl, CuBr и CuI. Данные кристаллы являются частичными ауксетиками.

Также структуру цинковой обманки имеют кристаллы карбида кремния SiC. Кристалл SiC является частичным ауксетиком ($v_{\min} = -0.10$).

На рис. 6 видно, что все алмазоподобные кристаллы положительно анизотропны ($A > 0$) и для них наблюдается зависимость: с повышением доли ионной связи f_i упругая анизотропия, характеризуемая коэффициентом A , возрастает, и соответственно повышается значение v_0 . Так для алмаза с $f_i = 0$, расположенного вблизи

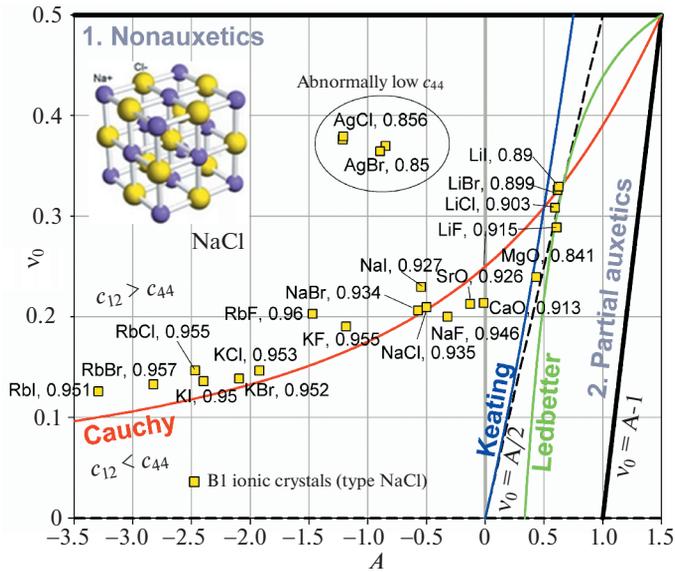


Рис. 5. Зависимость A и ν_0 В1 кристаллов (структурный тип NaCl) от доли ионной связи f_i по Филлипсу [45], указана рядом с обозначением кристалла. Диаграмма построена с использованием упругих констант из [32, 46–48].

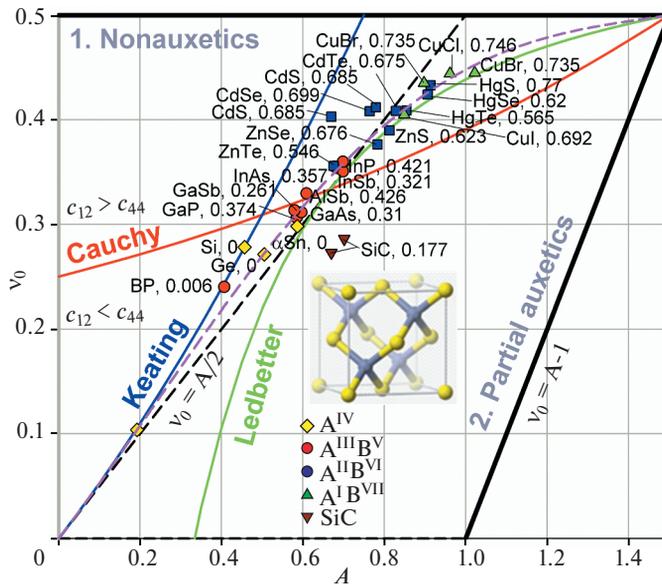


Рис. 6. Зависимость A и ν_0 А4 и В3 кристаллов, соответственно структурные типы алмаза и цинковой обманки ZnS, от доли ионной связи f_i по Филлипсу, указана рядом с обозначением кристалла. Диаграмма построена с использованием упругих констант из [32], упругие константы для α -Sn взяты из [51, 52].

нижнего левого угла диаграммы, $A \approx 0.19$ и $v_0 \approx 0.10$, для арсенида галлия GaAs с $f_i = 0.31$, расположенного центральной части диаграммы, $A \approx 0.60$ и $v_0 \approx 0.31$, а для бромида меди CuBr с $f_i = 0.735$, расположенного вблизи верхнего правого угла диаграммы, $A \approx 1.02$ и $v_0 \approx 0.44$.

Из рис. 6 видно, что точки, соответствующие полностью ковалентным алмазу C и кремнию Si, а также почти полностью ковалентному бориду фосфора BP ($f_i = 0.006$) хорошо ложатся на теоретическую кривую Китинга. Однако для двух других полностью ковалентных кристаллов, германия Ge и олова α -Sn имеется заметное отклонение от этой зависимости в сторону больших значений коэффициента упругой анизотропии A . По мере увеличения f_i это отклонение ΔA возрастает. Так для $A^{III}B^V$ соединений, группы GaP, GaAs, GaSb, и InP, InAs, InSb, с $f_i \approx 0.3$ – 0.4 отклонение ΔA составляет около 0.1 – 0.12 , тогда как для $A^I B^{VII}$ соединений, CuCl и CuBr, с $f_i \approx 0.75$ отклонение ΔA достигает ≈ 0.3 . Соединения $A^{II}B^{VI}$, ZnS, ZnSe, ZnTe; CdS, CdSe, CdTe и HgS, HgSe, HgTe, с $f_i \approx 0.55$ – 0.7 занимают промежуточное положение, для них $\Delta A \approx 0.2$.

Примечательным является тот факт, что точки большинства A4 и B3 кристаллов расположены вблизи прямой линии $v_0 = A/2$ являющейся границей, разделяющей характеристические области “1. Неауксетика” / “2. Частичные ауксетика”. Однако с повышением f_i наблюдается отклонение и от этой граничной линии, т.е. кристаллы становятся частичными ауксетиками, как, например, HgTe ($v_{\min} = -0.03$), HgSe ($v_{\min} = -0.05$), HgS ($v_{\min} = -0.04$) и CuI ($v_{\min} = -0.03$), CuCl ($v_{\min} = -0.07$) и CuBr ($v_{\min} = -0.03$). Эмпирическая зависимость Ледбеттера удовлетворительно описывает отклонение точек от прямой $v_0 = A/2$ в верхней правой части диаграммы, но дает большую ошибку в нижней левой ее части для таких полностью ковалентных кристаллов как алмаз C, борид фосфора BP и кремний Si. Поэтому для описания положения точек A4 и B3 кристаллов в настоящей работе предлагается зависимость:

$$v_0 = 0.5A + 0.2796A^2 - 0.4747A^3 + 0.1428A^4 \quad (3.1)$$

Данная зависимость была получена при следующих ограничениях: исход из начала координат ($A = 0, v_0 = 0$), также как теоретическая кривая Китинга и граничная прямая $v_0 = A/2$, с таким же наклоном $-dv_0/dA (A = 0) = 0.5$. Окончание – в углу диаграммы ($A = 1.5, v_0 = 0.5$), также как и у кривой Ледбеттера. Последнее ограничение накладывает на подгоночные коэффициенты при A^2, A^3 и A^4 , поэтому только два из них являются независимыми и определяют форму кривой $v_0 = f(A)$. На рис. 6 зависимость (3.1) показана штриховой фиолетовой линией. Видно, что данная кривая правильно отражает характер зависимости $v_0 = f(A)$ и удовлетворительно описывает положение большинства точек.

На рис. 7 представлены графики зависимостей коэффициента упругой анизотропии A и коэффициента Пуассона v_0 кристаллов со структурой B1 и B3 от доли ионной связи f_i . На графиках видно, что с повышением доли ионной связи f_i коэффициенты A и v_0 сначала повышаются достигая максимальных значений A_{\max} и $v_{0,\max}$ при критическом значении $f_i = f_{i,c}$, а затем резко понижаются. Исходя из графика на рис. 5 логично предположить, что A и v_0 стремятся соответственно к $-\infty$ и 0 при $f_i \rightarrow 1$. На основании наблюдаемых на рис. 6 экспериментальных трендов и формы кривых Коши и Ледбеттера можно также предположить, что $A_{\max} = 1.5$ и $v_{0,\max} = 0.5$, т.е. их значения совпадают с координатами предельной точки (A, v_0) в верхнем правом углу диаграммы $A - v_0$. Наиболее близка к этим значениям красная точка B3 кристалла йодистого се-

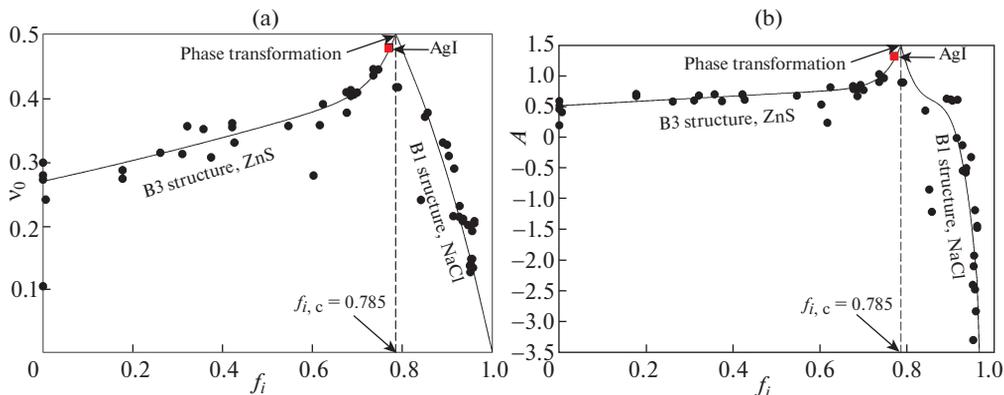


Рис. 7. Зависимости A и v_0 ВЗ и В1 кристаллов от доли ионной связи f_i по Филлипсу, соответственно (b) и (a). Графики построены с использованием упругих констант из [32, 46–49].

ребра AgI с $A \approx 1.3$ и $v_0 \approx 0.48$. Данные величины получены используя константы c_{ij} , рассчитанные для ВЗ структуры AgI модифицированным методом Мартина в [44]. Показательно, что все точки слева от максимума соответствуют ВЗ-кристаллам (структура ZnS), тогда как все точки справа – В1-кристаллам (структура NaCl). Из этого следует, что при достижении критической доли ионной связи $f_i = f_{i,c}$ происходит изменение кристаллической структуры В1 \rightarrow ВЗ. Согласно Филлипсу [45] это ковалентно-ионное превращение происходит при $f_{i,c} = 0.785$, что соответствует положению максимумов на графиках, представленных на рис. 7. Характерно, что кристаллы с f_i близким к 0.785, например, AgI, MgS и MgSe структурно нестабильны, см. [46, 47].

На рис. 8 представлена диаграмма $A-v_0$, обобщающая приведенные выше результаты для разных типов одноатомных и двухатомных кубических кристаллов. На диаграмме показаны два тренда – ковалентный (синяя линия, аппроксимация (3.1)) и ионный (красная линия, зависимость Коши (2.14, 2.15)). Исключая из рассмотрения особые точки (выделены цветом), можно сделать вывод о том, что все остальные точки (серые) в первом приближении следуют этим трендам. При этом для точек, прилегающих к линии Коши, имеется систематическое смещение вверх от этой линии, т.е. для них выполняются неравенство $c_{12} > c_{44}$. Для некоторых кристаллов, например, Ta, Al, CoZr, V, AgBr, AgCl, Nb (см. цветные точки, заключенных в овал) это смещение особенно велико потому, что величина их сдвиговой константы c_{44} аномально низка. Замечательным свойством диаграммы $A-v_0$ является то, что в отличие от диаграммы Блекмана (рис. 1,а) на ней оба тренда образуют единую непрерывную линию $v_0 = f(A)$, которая исходит из начала координат ($A = 0, v_0 = 0$), далее идет вверх вправо и приходит в экстремальную угловую точку диаграммы ($A = 1.5, v_0 = 0.5$), а затем изгибается и идет вниз влево стремясь в пределе к ($A = -\infty, v_0 = 0$). Причиной этого различия в представлении кривых является то, что вся верхняя горизонтальная граница диаграммы Блекмана ($c_{12}/c_{11} = 1$), где заканчиваются линии Коши и Ледбеттера, сводится на диаграмме $A-v_0$ в одну точку ($A = 1.5, v_0 = 0.5$). Положение точек (A, v_0) ионно-ковалентных кристаллов на единой кривой $v_0 = f(A)$ определяется величиной доли ионной связи f_i . При увеличении f_i от нуля до критического значения

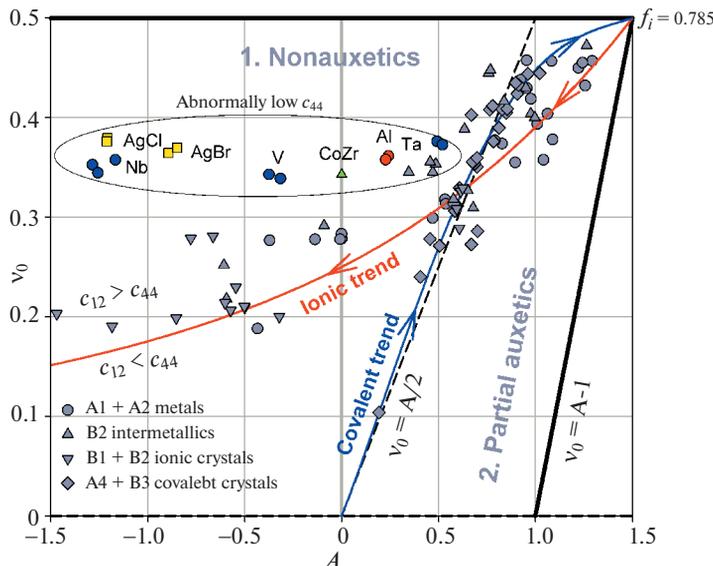


Рис. 8. Обобщенная диаграмма $A-v_0$ для разных типов одноатомных и двухатомных кубических кристаллов.

0.785 происходит смещение точек (A, v_0) вдоль ковалентного тренда от начала координат к угловой точке $(A = 1.5, v_0 = 0.5)$. При дальнейшем увеличении f_i точки переходят на ионный тренд и смещаются в направлении предела $(A = -\infty, v_0 = 0)$. Следует отметить, что перегиб единой кривой $v_0 = f(A)$ в точке $(A = 1.5, v_0 = 0.5)$ согласуется с выводами работы [44], согласно которой ковалентно-ионный переход (изменение структуры) происходит вследствие нестабильности кристаллической решетки при приближении эффективного модуля сдвига $c_s = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ к нулю, что соответствует стремлению коэффициента Пуассона к пределу $v_0 \rightarrow 0.5$.

4. Вывод формул (2.13), (2.15), (2.17) и (2.19). Уравнение негоризонтальной границы характеристических областей коэффициента Пуассона

$$v_0 = A/2 \quad (4.1)$$

Подставляя A и v_0 соответственно из (2.4) и (2.8), и используя (2.1), (2.2) и (2.3) с заменой $s_{ij} \rightarrow c_{ij}$, получаем

$$\frac{c_{44}}{c_{11}} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{c_{12}}{c_{11}} - 2 \left(\frac{c_{12}}{c_{11}} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

Соотношение Коши

$$\frac{c_{12}}{c_{44}} = 1 \quad (4.3)$$

Поставляя c_{12} и c_{44} соответственно из (2.2) и (2.3), и учитывая (2.4) и (2.8) получаем квадратное уравнение относительно v_0

$$4v_0^2 + (3 - 2A)v_0 - 1 = 0 \quad (4.4)$$

Его физически корректное решение

$$v_0 = \frac{2A - 3 + \sqrt{(3 - 2A)^2 + 16}}{8} \quad (4.5)$$

Соотношение Китинга

$$2c_{44}(c_{11} + c_{12}) = (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 3c_{12}) \quad (4.6)$$

Поставляя c_{11} , c_{12} и c_{44} соответственно из (2.1), (2.2) и (2.3), а также учитывая (2.4) и (2.8) получаем квадратное уравнение

$$v_0^2 + (1 - A)v_0 - A/2 = 0 \quad (4.7)$$

Его физически корректное решение

$$v_0 = \frac{1}{2}(A - 1 + \sqrt{A^2 + 1}) \quad (4.8)$$

Соотношение Ледбеттера

$$c_{11} = \frac{2}{3}(c_{12} + 2c_{44}) \quad (4.9)$$

Проводя аналогичные подстановки как в предыдущем случае, получаем квадратное уравнение

$$v_0^2 - 5v_0A + 3A - 1 = 0 \quad (4.10)$$

Его физически корректное решение

$$v_0 = \frac{5A - \sqrt{25A^2 + 4(1 - 3A)}}{2} \quad (4.11)$$

5. Заключение. С использованием диаграммы $A-v_0$ проанализирована зависимость упругих свойств одноатомных и двухатомных кубических кристаллов от типов их кристаллической структуры и межатомной связи. Показано, что упругие свойства этих кристаллов следуют одному из двух трендов – ковалентному или ионному, которые на диаграмме $A-v_0$ образуют единую непрерывную линию $v_0 = f(A)$, исходящую из начала координат ($A = 0, v_0 = 0$), приходящую в угловую точку диаграммы ($A = 1.5, v_0 = 0.5$) и далее изгибаясь стремящуюся к ($A = -\infty, v_0 = 0$). Смещение точек (A, v_0) ионно-ковалентных кристаллов вдоль этой линии определяется величиной доли ионной связи f_i . При $0 \leq f_i < 0.785$ точки (A, v_0) располагаются на ковалентном тренде, а при $f_i > 0.785$ – на ионном.

Проведенный анализ показал, что ауксетики выявляются среди одноатомных кристаллов со структурой A1 (ГЦК), относящимся к щелочноземельным (Ca, Sr), переходным (Ni, Cu, Ag, Au) и постпереходным (Pb) металлам, актиноидам (Ce, Yb) и лантаноидам (Th), и одноатомных кристаллов со структурой A2 (ОЦК), относящимся к щелочным металлам (Li, K, Na, Cs). Наибольшие отрицательные значения коэффициента Пуассона наблюдаются у щелочных металлов ($v_{\min} = -0.54$ у Li, $v_{\min} = -0.44$ у Na, $v_{\min} = -0.42$ у K, $v_{\min} = -0.26$ у Sr). Большие отрицательные значения коэффициента Пуассона выявляются у щелочноземельных металлов ($v_{\min} = -0.27$ у Ca и $v_{\min} = -0.36$ у Cs), постпереходного металла Pb ($v_{\min} = -0.20$), актиноидов Ce ($v_{\min} = -0.17$), Yb ($v_{\min} = -0.34$) и лантаноида Th ($v_{\min} = -0.22$).

Среди проанализированных в этой работе бинарных двухатомных соединений наибольшее количество ауксетиков выявляется среди алмазоподобных кристаллов со структурой цинковой обманки B3, имеющих стехиометрию типа $A^N B^{8-N}$ ($A^{IV} B^{VI}$: ZnSe,

ZnTe, CdTe и HgS, HgSe, HgTe; $A^{II}B^{VI}$: CuCl, CuBr и CuI). Кристаллы соединений типа $A^{III}B^V$, являются неауксетиками. Среди кубических B1 и B2 ионных кристаллов, структурных типов NaCl и CsCl, только один LiF, по-видимому, является ауксетиком с небольшим по абсолютной величине $\nu_{\min} = -0.02$.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-01200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. М.: Мир, 1967. 385 с.
2. *Cazzani A., Rovati M.* Extrema of Young's modulus for cubic and transversely isotropic solids // Int. J. Solids Struct. 2003. V. 40. № 7. P. 1713–1744.
[https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(02\)00668-6](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(02)00668-6)
3. *Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С.* Модуль Юнга кубических ауксетиков // Письма о материалах. 2011. Т. 1. Вып. 3. С. 127–132.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2011-3-127-132f>
4. *Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С.* Модуль сдвига кубических кристаллов. Письма о материалах. 2012. Т. 2. Вып. 1. С. 21–24.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2012-1-21-24>
5. *Hayes M., Shuvalov A.* On the extreme values of Young's modulus, the shear modulus, and Poisson's ratio for cubic materials // J. Appl. Mech. 1998. V. 65. № 3. P. 786–787.
<https://doi.org/10.1115/1.2789130>
6. *Ting T.C.T., Chen T.* Poisson's ratio for anisotropic elastic materials can have no bounds // Quart. J. Mech. Appl. Math. 2005. V. 58. № 1. P. 73–82.
<https://doi.org/10.1093/qjmamj/hbh021>
7. *Milstein F., Huang K.* Existence of a negative Poisson ratio in fcc crystals // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 4. P. 2030–2033.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.2030>
8. *Светлов И.Л., Епишин А.И., Кривко А.И., Самойлов А.И., Одинцев И.Н., Андреев А.П.* Анизотропия коэффициента Пуассона монокристаллов никелевого сплава // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 1372–1375.
9. *Ballato A.* Poisson's ratio for tetragonal, hexagonal, and cubic crystals // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Frequency Contr. 1996. V. 43. № 1. P. 56–62.
<https://doi.org/10.1109/58.484463>
10. *Baughman R.H., Shacklette J.M., Zakhidov A.A., Stafström S.* Negative Poisson's ratios as a common feature of cubic metals // Nature. 1998. V. 392. № 6674. P. 362–365.
<https://doi.org/10.1038/32842>
11. *Ting T.C.T., Barnett D.M.* Negative Poisson's ratios in anisotropic linear elastic media // J. Appl. Mech. 2005. V. 72. № 6. P. 929–931.
<https://doi.org/10.1115/1.2042483>
12. *Norris A.N.* Poisson's ratio in cubic materials // Proc. Roy. Soc. A. 2006. V. 462. № 2075. P. 3385–3405.
<https://doi.org/10.1098/rspa.2006.1726>
13. *Lethbridge Z.A.D., Walton R.I., Marmier A.S.H. et al.* Elastic anisotropy and extreme Poisson's ratios in single crystals // Acta Mater. 2010. V. 58. № 19. P. 6444–6451.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.08.006>
14. *Branka A.C., Heyes D.M., Wojciechowski K.W.* Auxeticity of cubic materials // Phys. Status Solidi B. 2009. V. 246. № 9. P. 2063–2071.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200982037>
15. *Goldstein R.V., Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S.* Classification of cubic auxetics // Phys. Status Solidi B. 2013. V. 250. № 10. P. 2038–2043.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201384233>
16. *Епишин А.И., Лисовенко Д.С.* Экстремальные значения коэффициента Пуассона кубических кристаллов // ЖТФ. 2016. Т. 16. № 10. С. 1516–1524.
<https://doi.org/10.1134/S106378421610012>

17. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Ауксетическая механика кристаллических материалов // Изв. РАН. МТТ. 2010. № 4. С. 43–62.
18. Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Ауксетики среди материалов с кубической анизотропией // Изв. РАН. МТТ. 2020. № 4. С. 7–24.
<https://doi.org/10.31857/S0572329920040054>
19. Paszkiewicz T., Wolski S. Anisotropic properties of mechanical characteristics and auxeticity of cubic crystalline media // Phys. Status Solidi B. 2007. V. 244. № 3. P. 966–977.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200572715>
20. Paszkiewicz T., Wolski S. Elastic properties of cubic crystals: Every's versus Blackman's diagram // J. Phys. Conf. Ser. 2008. V. 104. P. 012038.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/104/1/012038>
21. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Связь среднего коэффициента Пуассона с модулем Юнга для кубических кристаллов. Ауксетики в среднем // ДАН. 2012. Т. 443. № 6. С. 677–681.
22. Evans K., Nkansah M., Hutchinson I., Rogers S.C. Molecular network design // Nature. 1991. V. 353. № 6340. P. 124.
<https://doi.org/10.1038/353124a0>
23. Lim T.C. Auxetic Materials and Structures. Singapore: Springer Singapore, 2015. 588 p.
<https://doi.org/10.1007/978-981-287-275-3>
24. Kadic M., Milton G.W., van Hecke M., Wegener M. 3D metamaterials // Nature Rev. Phys. 2019. V. 1. P. 198–210.
<https://doi.org/10.1038/s42254-018-0018-y>
25. Kelkar P.U., Kim H.S., Cho K.-H. et al. Cellular auxetic structures for mechanical metamaterials: A review // Sensors. 2020. V. 20. P. 3132.
<https://doi.org/10.3390/s20113132>
26. Luo C., Han C.Z., Zhang X.Y. et al. Design, manufacturing and applications of auxetic tubular structures: A review // Thin-Walled Struct. 2021. V. 163. P. 107682.
<https://doi.org/10.1016/j.tws.2021.107682>
27. Blackman M. On anomalous vibrational spectra // Proc. Roy. Soc. A. 1938. V. 164. P. 62–79.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0005>
28. Haussühl S. Kristallphysik. Weinheim: Physik-Verlag, 1983. p.
29. Ledbetter H. Blackman diagrams and elastic-constant systematics / Handbook of Elastic properties of solids, liquids, and gases. Ed. by M. Levy, H. Bass, and R. Stern. San Diego: Academic Press, 2000. Vol. II. P. 57–64.
<https://doi.org/10.1016/B978-012445760-7/50029-0>
30. Keating P.N. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure // Phys. Rev. 1966. V. 145. № 2. P. 637–645.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.145.637>
31. Keating P.N. Theory of the third-order elastic constants of diamond-like crystals // Phys. Rev. 1966. V. 149. P. 674–678.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.149.674>
32. Second and Higher Order Elastic Constants / Ed. by D. F. Nelson. Springer, 1992.
<https://doi.org/10.1007/b44185>
33. Vallin J., Mongy M., Salama K., Beckman O. Elastic constants of aluminum // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 6. P. 1825–1826.
<https://doi.org/10.1063/1.1713749>
34. Carroll K.J. Elastic constants of niobium from 4.2° to 300°K // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 3689–3690.
<https://doi.org/10.1063/1.1703072>
35. Greiner J.D., Carlson O.N., Smith J.F. Single-crystal elastic constants of vanadium and vanadium with oxygen additions // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 4394–4398.
<https://doi.org/10.1063/1.326428>
36. Palmer S.B., Lee E.W. The elastic constants of chromium // Philos. Mag. 1971. V. 24. № 188. P. 311–318.
<https://doi.org/10.1080/14786437108227390>

37. Zheng S., Wang S. First-principles design of refractory high entropy alloy VMoNbTaW // *Entropy*. 2018. V. 20. P. 965.
<https://doi.org/10.1080/14786437108227390>
38. Sekkal A., Benzair A., Ouahrani T. et al. Mechanical properties and bonding feature of the YAg, CeAg, HoCu, LaAg, LaZn, and LaMg rare-earth intermetallic compounds: An ab initio study // *Intermetallics*. 2014. V. 45. P. 65–70.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.007>
39. Liu L., Wu X., Li W. et al. High temperature and pressure effects on the elastic properties of B2 intermetallics AgRE // *Open Phys*. 2015. V. 13. № 1. P. 142–150.
<https://doi.org/10.1515/phys-2015-0019>
40. Lu W., Li C., Yi J., Li K. Stability and elastic properties of B2 CoX (X = Ti, Zr and Hf) intermetallic compounds as a function of pressure // *Philos. Mag*. 2018. V. 98. № 3. P. 203–218.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1400701>
41. Chen Y., Yao Z.J., Zhang P.Z. et al. Elastic constants and properties of B2-type FeAl and Fe–Cr–Al alloys from first-principles calculations // *AER*. 2016. V. 85. P. 380–386.
<https://doi.org/10.2991/ame-16.2016.63>
42. Muslov S.A., Lotkov A.I. Extremes of the elasticity characteristics of TiFe and TiNi single crystals // *AIP Conf. Proc.* 2018. V. 2051. P. 020207.
<https://doi.org/10.1063/1.5083450>
43. Morris J.R., Ye Y.Y. Phase stability, elastic constants, and defect energetics in ductile ordered b2 compounds / *Ductile Rare Earth Intermetallic Compounds*. 2005. P. 133–134. <https://corpora.tika.apache.org/base/docs/govdocs1/230/230790.pdf>
44. Morris J.R., Ye Y.Y., Lee Y.-B. et al. Ab initio calculation of bulk and defect properties of ductile rare-earth intermetallic compounds // *Acta Mater*. 2004. V. 52. № 16. P. 4849–4857.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.06.050>
45. Phillips J.C. Ionicity of the chemical bonds in crystals // *Rev. Modern Phys*. 1970. V. 42. № 3. P. 317–356.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.42.317>
46. Hidshaw W., Lewis J.T., Briscoe C.V. Elastic constants of silver chloride from 4.2 to 300°K // *Phys. Rev*. 1967. V. 163. № 3. P. 876–881.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.163.876>
47. Materials Data Silver Bromide (AgBr) – Crystran. <https://www.crystran.co.uk/optical-materials/silver-bromide-agbr>
48. Fjeldly T.A., Hanson R.C. Elastic and piezoelectric constants of silver-iodide: Study of a material at the covalent-ionic phase transition // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 10. № 8. P. 3569–3577.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.3569>
49. Pauling L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. Ithaca, N.Y.: Cornell Univ. Press, 1940. 450 p.
50. Coulson C.A., Redei L.B., Stocker D. The electronic properties of tetrahedral intermetallic compounds I. Charge distribution // *Proc. Roy. Soc. A*. 1972. V. 270. P. 357–372.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0229>
51. Souadkia M., Bennecer B., Kalarasse F. Elastic, vibrational and thermodynamic properties of α -Sn based group IV semiconductors and GeC under pressure // *J. Phys. Chem. Solids*. 2013. V. 74. P. 1615–1625.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.06.005>
52. Adachi S. Properties of group-IV, III–V and II–VI semiconductors. John Wiley & Sons, 2005. 385 p.
<https://doi.org/10.1002/0470090340>
53. Phillips J.C. Covalent-ionic and covalent-metallic transitions of tetrahedrally coordinated $A^N B^{N-8}$ crystals under pressure // *Phys. Rev. Lett*. 1971. V. 27. P. 1197–1200.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.1197>
54. Vukić M.R., Veselinović D.S., Marković V.G. Crystalline forms of silver iodide II. Determination of phase transformations // *J. Serb. Chem. Soc*. 2007. V. 72. № 8–9. P. 857–868.
<https://doi.org/10.2298/JSC0709857V>
55. Tairi L., Touam S., Boumaza A. et al. Phase stability and electronic behavior of MgS, MgSe and MgTe compounds // *Phase Transitions*. 2017. V. 90. № 10. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1080/01411594.2017.1302085>