利用时域布里渊散射探测二氧化钍的温度相关弹性常数

Amey Khanolkar[1*]、Yuzhou Wang[1], Cody A. Dennett[1], Zilong Hua[1], J. Matthew Mann[2], Marat Khafizov[3],和 David H. Hurley[1§]

[1]爱达荷国家实验室凝聚态与材料物理组，爱达荷福尔斯，爱达荷州 83415[2]空军研究实验室传感器局，赖特-帕特森空军基地，俄亥俄州 45433[3]俄亥俄州立大学机械与航空航天工程系，哥伦布，俄亥俄州 43210

通讯作者：*Amey.Khanolkar@inl.gov（A. Khanolkar），§David.Hurley@inl.gov（D.H. Hurley）

摘要

我们报告了77–350开尔文温度范围内单晶二氧化钍的绝热弹性常数。时域布里渊散射（TDBS）是一种全光学、非接触式皮秒超声技术，用于产生和探测在垂直于晶体表面的体内传播的相干声学声子。我们沿着(100)和(311)晶体学方向，对两个水热法生长的单晶二氧化钍样品中的这些相干声学晶格振动进行了监测。立方晶体的三个独立弹性常数（C_{11}, 、C_{12} 和C_{44}）由测得的体声波速度确定。(100)取向上的纵波提供了对C_{11}的直接测量。通过调节偏振角相对于晶轴的方向，增强(311)取向晶体中准剪切模的强度，实现了对C_{44} 和C_{12} 的测量。我们发现，在所测温度范围内，三个弹性常数的软化幅度为~2.5%。测得的弹性常数与先前报道的室温数值之间，以及测得的温度依赖性体积模量与计算值之间，均具有良好的一致性。我们发现，能够描述晶格非谐性的半经验模型可以充分再现所观察到的变化趋势。此外，我们还根据实验得到的温度依赖性体积模量、先前报道的温度依赖性体积热膨胀系数和热容，确定了声学格吕奈森非谐参数。本工作展示了低温下单晶二氧化钍温度依赖性弹性的测量结果，为检验从头算理论模型以及评估非谐性对热物理性质的影响提供了基础。

I. 引言

晶体的物理性质由晶格内的原子间相互作用所决定，而原子间相互作用的势能取决于原子核的空间位置 [1]。原子间势能通常展开为原子核偏离其平衡位置的位移的幂级数。随着晶体固体的温度升高，晶格中原子的平均动能增加，其偏离理想晶格位置的程度也随之增大。采用谐近似无法解释真实晶体的若干特征；该近似假设原子位移很小，仅由势能的二次项描述。例如，在谐近似下，不会发生热膨胀，高温下热容将与温度无关，且热输运将呈弹道输运。因而，将由晶格非谐性所体现的影响纳入模型——即势能中的

高阶项——对于准确模拟各种晶体材料的振动性质至关重要 [2, 3]。

二氧化钍（ThO_2），又称 thoria，是一种晶体化合物。由于其热膨胀系数较低，且热导率、熔点和抗氧化性较高——这些都是提升反应堆安全性所必需的燃料性质——因此，作为传统二氧化铀（UO_2）的替代核燃料，它备受关注 [4, 5]。然而，与二氧化铀相比，关于二氧化钍热物理性质和热力学性质的实验数据十分有限 [6]。这些数据对于深入理解含钍燃料在下一代核反应堆中的性能至关重要 [6]。多项研究采用第一性原理计算和原子模拟，预测了二氧化钍的弹性、热物理和热力学性质 [7-20]。近期，研究人员采用不可约导数方法对相互作用声子的准谐近似进行参数化，并利用密度泛函理论（DFT）和三种交换-相关泛函，计算了二氧化钍的温度相关弹性常数和热膨胀系数 [21]。测量基本材料性质随温度或压力的变化，可为涉及非谐声子相互作用的理论计算提供严格检验 [3]。

弹性常数 C_{ij} 是晶体固体的一项基本性质，由四阶张量的分量表示，并定义为原子间势的二阶空间导数。原子间势函数中的非谐性会导致热膨胀，因此，弹性常数会因热膨胀诱导的应变而表现出温度依赖性。因此，测量弹性常数的温度依赖性是探究晶格中非谐性的一种便捷方法。Leibfried 和 Ludwig [1]推导出了绝热弹性常数温度依赖性的表达式：

$$\boldsymbol{C_{ij}(T) = \widetilde{C}_{ij}\left(1 - D_{ij}\bar{\epsilon}\right)} \qquad \text{(i)}$$

这里，$\boldsymbol{\widetilde{C}_{ij}}$ 表示谐近似下的零温弹性常数，$\bar{\epsilon}$ 表示温度为 T 时振子的平均热能，D_{ij} 是一个常数，用于表征取决于晶体类型和所用模型的非谐性。许多研究通过实验考察了单晶弹性常数的温度依赖性。早期研究采用超声脉冲回波技术，测量了砷化镓 [22], 锑化镓和磷化镓 [23], 钠 [24], 铷 [25], 钇 [26], 以及氟化镉 [27] 单晶和多晶铟 [28] 等材料的弹性常数随温度的变化。另有研究利用共振超声谱学（RUS），根据样品在不同温度下测得的自由体共振频率来评估弹性常数 [29-33]。Sonehara 等人采用受激布里渊光谱测量了 TeO_2 和 $PbMoO_4$ 晶体中的布里渊频率（声波频率）偏移随温度的变化 [34]。最近，Kang 等人使用配备串联法布里-珀罗干涉仪的布里渊光谱仪，测量了牛磺酸（2-氨基乙磺酸）单晶弹性常数的温度依赖性 [35]。在大多数情况下，研究者将测得的弹性常数随温度变化的数据拟合到由 Leibfried-Ludwig 关系导出的半经验模型中，例如 Varshni 提出的模型 [36]（采用了爱因斯坦振子的能量）和 Lakkad 提出的模型 [37] （基于德拜模型）。晶体的德拜温度 θ_D,

这一与晶格振动相关的参数，可将弹性性质与热导率、比热、热膨胀和焓等热力学性质联系起来；在许多此类研究中，也根据测得的弹性常数计算了该参数 [38] 。一些研究还利用弹性常数确定声学格吕奈森参数 γ。该无量纲量表示声学声子频率对系统体积的依赖性，因此也表征了系统的非谐性。

二氧化钍具有萤石晶体结构（空间群 $Fm\bar{3}m$），其中钍阳离子子晶格呈面心立方（FCC）排列，而氧阴离子占据所有四面体位点。由于立方晶体的对称性，二氧化钍的弹性刚度张量有三个独立分量（C_{11}, C_{12}, 和 C_{44}）。如前所述，尽管此前有多项研究[7-21] 采用第一性原理计算或原子模拟来预测二氧化钍的热物理性质，但用于验证这些模型的材料性质实验测量数据极为有限，尤其是单晶二氧化钍的弹性常数。迄今仅有两项研究测量了室温下单晶二氧化钍的弹性常数——一项是 Macedo 等人采用超声脉冲回波技术[39], 进行的研究，另一项是 Clausen 等人利用非弹性中子散射（INS）从测得的声子色散曲线推导弹性常数[40]。这两项研究报告的室温弹性常数存在差异：Macedo 等人采用超声脉冲回波法测得 C_{11} = 367吉帕、C_{12} = 106 吉帕和 C_{44} = 79 吉帕，而 Clausen 根据 INS 数据得出的 C_{11} = 377 吉帕、C_{12} = 146 吉帕和 C_{44} = 89 吉帕数值更高。此前的研究考察了多晶 [41, 42] 和多孔[43, 44] 二氧化钍样品的弹性模量随温度的变化，但针对高质量氧化钍单晶的实验测量数据仍然非常有限。近期有研究利用飞行时间非弹性中子散射[21]报告了 300 K 至 1200 K 范围内 C_{44} 弹性刚度张量分量的温度依赖性。同一研究还报告了 77 K 至 350 K 范围内 C_{11} 的温度依赖性测量结果，以及 77 K 下单晶二氧化钍的 C_{12} 和 C_{44} 数值。然而，目前仍缺乏对低温下二氧化钍三个独立弹性常数的温度依赖性进行系统实验研究。

在此，我们报告了采用水热生长技术合成的块体单晶二氧化钍样品在77开尔文至350开尔文温度范围内的温度相关弹性常数。采用一种全光学、非接触式泵浦-探测皮秒超声技术，即时域布里渊散射（TDBS）[45], ，以产生在晶体内部传播的相干声学声子。与声波相关的晶格振动由时间延迟的探测光束进行光学探测。与脉冲回波法和RUS技术不同，TDBS不需要精确测量样品尺寸，也不需要特定的样品几何形状或夹持边界条件。TDBS中对超声波频率的直接测量有助于克服脉冲回波法中确定到达时间所带来的不确定性。超声波产生和探测的全光学特性也避免了使用接触式换能器[46]。与可绘制直至布里渊区边界的声子色散曲线的中子非弹性散射相比，TDBS技术直接探测与长波长声学声子相关的晶格振动。根据测得的超声波速计算弹性常数。将所得的温度相关体积模量与计算模型[8, 11, 17, 21]的预测结果进行比较。我们根据测得的弹性常数计算德拜温度，并将其与通过其他

实验技术获得的数值进行比较。我们还根据测得的体积模量计算温度相关格吕奈森参数[47]。最后，我们讨论了利用TDBS提高对三个弹性常数灵敏度的方法，以建立一种全面的实验方法学来验证第一性原理计算方法。

II. 方法

2.1. 样品制备

按照先前发表的方法[48]，采用水热合成技术生长二氧化钍单晶。根据晶体形貌及晶面之间的夹角，确定具有较大(100)晶面和(311)表面取向的晶体，并使用银浆将其平行安装在铜样品台顶面，以确保二氧化钍晶体与样品台之间实现最佳热接触。在银浆上方及晶体边缘涂覆Devcon 5分钟环氧胶®，作为附加步骤，可防止样品在银浆固化过程中发生取向偏移。(100) ThO_2 晶体的质量为18 mg，而(311) ThO_2 晶体较小，质量为6 mg。

2.2. 时域布里渊光谱学

采用 TDBS [45, 49], 测量晶体的弹性，其中相干声学声子被产生并探测。图1(a)展示了声子的产生与探测示意图。通过用超快激光泵浦脉冲照射样品，产生沿垂直于表面的方向传播的皮秒级声脉冲；这些脉冲由钛蓝宝石激光器（Coherent Chameleon）发出（光学波长为780纳米，脉冲持续时间为~1皮秒，脉冲重复频率为80 MHz），并通过20倍物镜聚焦至光斑尺寸为~10 μ米[50]。金膜的快速热膨胀激发相干声学声子，使其沿表面法线在二氧化钍晶体内部传播。使用声光调制器（Gooch & Housego）将泵浦脉冲列的振幅调制至500 kHz。泵浦脉冲列的平均功率为~10 毫瓦。采用直流磁控溅射在样品表面沉积一层薄金膜（厚度为~7 纳米），以确保泵浦光被强烈吸收，从而通过热膨胀产生宽带超声波，并通过模式转换增强剪切波产生[51]。估算泵浦光束加热导致的局部稳态温升低于1°C [52]。使用具有时间延迟的探测脉冲（取自同一激光源，并通过偏硼酸钡晶体倍频至390纳米的光学波长，平均光功率为~5 毫瓦），使其经由与泵浦光束相同的光学元件聚焦到样品表面，以探测在样品中传播的超声脉冲。由于二氧化钍在探测光束波长下具有光学透明性，探测光束在样品自由表面的部分反射与传播声脉冲引起的反射（由光弹耦合导致）之间产生光学干涉；利用带宽为直流至10 MHz的硅光电二极管（Thorlabs PDA55），通过探测光束随时间变化的反射率变化观测到这种干涉，其表现称为布里渊振荡。使用锁相检测（Stanford Research Instruments SRS844）测量泵浦光束调制频率下探测光束的光学反射率变化）。通过置于探测光束光路中的机械延迟线（Newport）控制泵浦脉冲与探测脉冲之间的相对时间延迟。将样品置于……来测量布里渊振荡的温度依赖性

液氮冷却的低温恒温器（Cryo Industries of America）中；恒温器配有透明窗口，使泵浦光束和探测光束能够垂直入射样品。使用安装在样品附近样品架上的内置硅二极管温度传感器监测温度。闭环反馈温度控制器将温度维持在设定值的± 3 K以内。

体声学模的超声速度 v 与该模测得的布里渊振荡频率 f 相关，适用于探测光束垂直入射样品表面的方程为：

$$v = \frac{f\lambda}{2n} \quad \text{(ii)}$$

其中，λ = 390 nm 为探测光束的光学波长，n 为二氧化钍在 390纳米 [50]处的折射率实部。为确定二氧化钍的折射率 n，我们使用光谱椭偏仪（M-2000，J.A. Woollam Co.），其光谱范围为 370 – 1000 纳米，光谱分辨率为 1 纳米。在室温下，对表面法线沿 (100) 取向的未镀膜二氧化钍晶体，以七个入射角（Φ = 45°、50°、55°、60°、65° 和 70°、75°）采集反射率数据。将原始反射率数据的实部和虚部拟合到柯西色散模型和塞尔迈耶色散模型 [53] ，以获得二氧化钍晶体的折射率。

III. 结果

3.1. 相干声学声子的产生与探测

图1(b)显示了在(311)二氧化钍样品上测得的典型瞬态反射率信号，持续时间为~1.5纳秒。t = 0 时的脉冲源于泵浦脉冲吸收后的超快电子加热，随后由于热扩散和电子弛豫而逐渐衰减。GHz频率的布里渊振荡叠加在这一热/电子衰减信号之上。采用基于移动平均的平滑函数（图1(b)中的实心红线表示该函数）拟合并扣除热/电子背景，以分离出布里渊振荡。图1(b)的插图显示了扣除衰减背景后的布里渊振荡。图1(b)中的反射率瞬态信号经过傅里叶变换后，结果如图1(c)所示。傅里叶振幅谱显示出两个明显的峰——在~64.8 GHz处有一个主峰，另一个峰位于~34.8 GHz，其振幅约为主峰的34%。对于(100)晶面的二氧化钍样品，布里渊振荡仅显示出位于~67.3 GHz处的单个峰，该峰对应于纵向声学模，因为这种构型无法激发剪切模 [50, , 如 51], 1 图(c)所示。

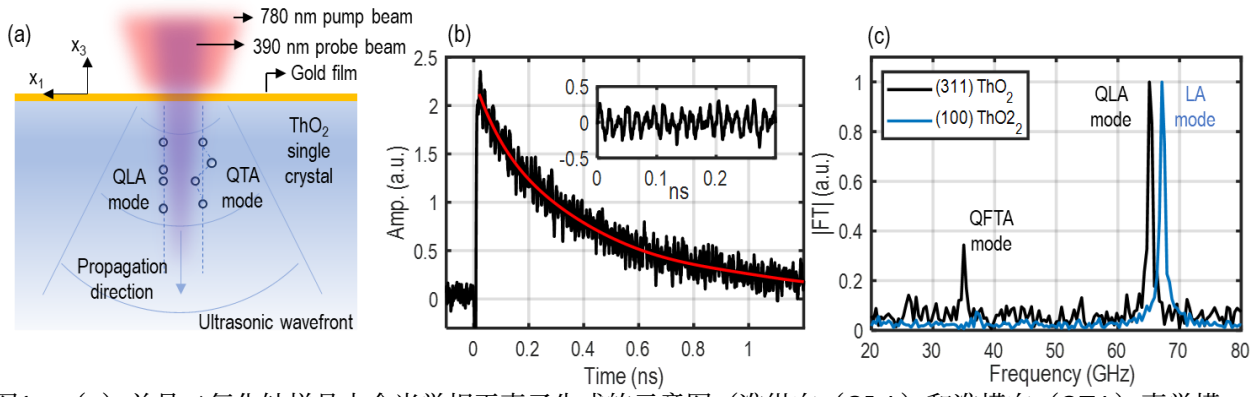

图1。（a）单晶二氧化钍样品中全光学相干声子生成的示意图（准纵向（QLA）和准横向（QTA）声学模式）。（b）具有代表性的时域曲线，显示叠加在电子/热背景（红色曲线）上的布里渊振荡（黑色曲线）。插图突出显示了扣除热/电子衰减后的布里渊振荡。（c）扣除电子/热背景后，（b）中信号对应的频谱，突出显示了（311）二氧化钍样品中的准纵向声学（QLA）和准快横向声学（QFTA）模。

3.2. 测得的相干声学声子的速度和偏振

任意方向上沿单位矢量(h_i, h_j, h_k)传播的声学模的超声速度，可通过克里斯托费尔方程求解特征值问题[54],得到

$$\begin{vmatrix} h_1^2C_{11} + (h_2^2 + h_3^2)C_{44} - \rho v^2 & h_1h_2(C_{12} + C_{44}) & h_1h_3(C_{12} + C_{44}) \\ h_1h_2(C_{12} + C_{44}) & h_2^2C_{11} + (h_1^2 + h_3^2)C_{44} - \rho v^2 & h_2h_3(C_{12} + C_{44}) \\ h_1h_3(C_{12} + C_{44}) & h_2h_3(C_{12} + C_{44}) & h_3^2C_{11} + (h_1^2 + h_2^2)C_{44} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{(iii)}$$

其中，ρ 为晶体密度。采用 Macedo 等人报告的弹性常数 C_{11} = 367 吉帕、C_{12} = 106 吉帕和 C_{44} = 79 吉帕[39], ，我们计算得出沿(100)方向的纵向声学模（LA模）速度为 v_{LA} = 6060 米/秒。计算得出，沿(311)方向的准纵向声学模（QLA模，即以纵向偏振为主的模式）速度为v_{QLA} = 5820 米/秒。预测沿(311)方向还存在速度为v_{QFTA} = 3140 米/秒的快准横向声学模（QFTA模），以及速度为v_{QSTA} = 2970 米/秒的慢准横向声学模（QSTA模）。随后可利用公式(ii)计算这些模式的频率f 。采用光谱椭偏法测得二氧化钍在室温下、波长为390纳米时的折射率 n = 2.18 ± 0.01。利用二氧化钍的折射率以及由公式(iii)得出的超声速度，我们发现，沿(100)取向的LA模频率为67.8 GHz。类似地，沿(311)方向的QLA、QFTA和QSTA模频率分别为65.1 GHz、35.1 GHz和33.3 GHz。实验中探测到的声学模式频率与采用 Macedo 等人报告的弹性常数通过克里斯托费尔方程计算出的频率非常接近[39]。还值得注意的是，尽管克里斯托费尔方程得出两个相差不足2 GHz的横向模式QFTA和QSTA，但沿(311)取向我们仅探测到这两个横向模式中的一个（将在下一节讨论）。

3.3. 剪切声学模探测振幅的优化

利用参考文献[55] 中所述的光声模型，该模型考虑了光弹效应导致的晶体介电常数调制，计算了二氧化钍中LA、QFTA和QSTA模沿不同晶体学取向的应变振幅。图2(a)和图2(b)分别展示了所生成的QSTA波与QLA波的应变振幅比，以及所生成的QFTA波与QLA波的应变振幅比的反极图。在(100)样品中测得的单一声学模对应于具有纯纵向偏振的相干声学声子（LA模）。沿(311)取向（图2反极图中的白色标记所示），QSTA/QLA比值为~0.025，而QFTA/QLA比值为~0.15。请注意，图2中的反极图表示所有可能微晶取向下剪切应变位移的相对激发振幅，并未考虑剪切模的探测效率。由于金膜/二氧化钍衬底界面处发生模式转换，沿(311)方向会产生横向声学模[51, 55]。尽管(311)样品中QSTA模的振幅很低，处于探测噪声底范围内，但我们将(311)样品中探测到的主峰归因于QLA模，而将第二个振幅较低的峰归因于QFTA模（即以剪切偏振为主的模式），因为模型预测的QFTA/QLA振幅比与实验观测结果相当吻合。

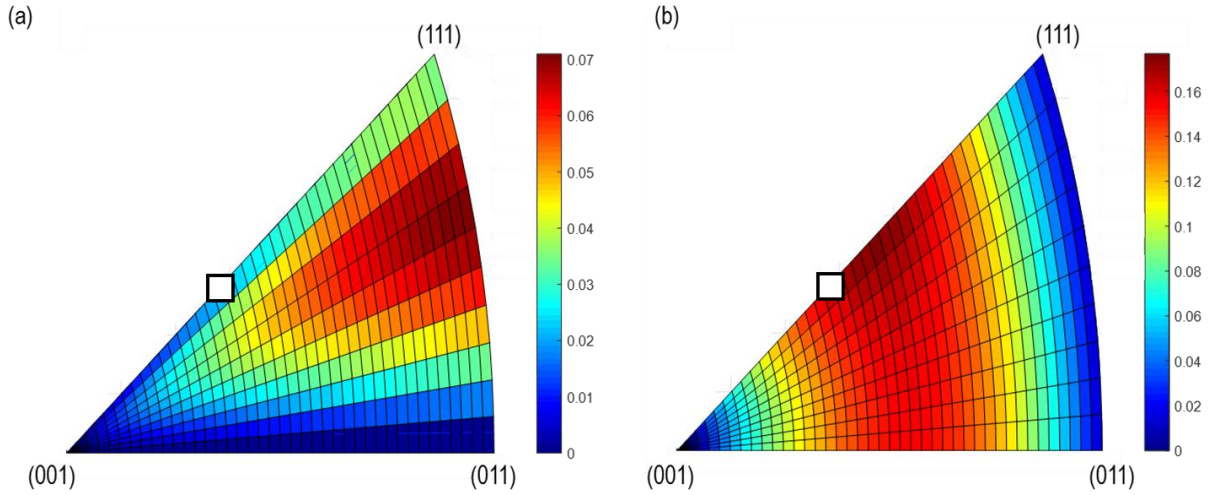

图 2. 以颜色编码的反极图，显示二氧化钍中不同微晶取向下 (a) 准慢横向声学模（QSTA）与准纵向声学模（QLA）的位移振幅比，以及 (b) 准快横向声学模（QFTA）与准纵向声学模（QLA）的位移振幅比。白色方框标出沿 (311)方向的位移比（QSTA/QLA、QFTA/QLA）。

探测信号的强度取决于所产生应变脉冲的振幅以及晶体的光弹张量 [55]。按照参考文献[55], 所述的方法，我们测量了声学模傅里叶峰的振幅随探测光束光偏振角的变化（该角度定义为探测光束的光偏振矢量与样品的 x_1 轴之间的夹角，如图 1(a) 所示）。图 3(a) 和 (b) 分别展示了沿 (100)取向的纵向声学模以及沿 (311)取向的 QLA 和准快速横向声学模的探测振幅所受的影响。沿 (100)取向的纵向声学模对应的傅里叶峰振幅基本不受探测光束

偏振角的影响。图 3(a) 中的蓝色虚线作为视觉参考，反映了观测到的趋势。另一方面，沿 (311)取向的 QLA 和准快速横向声学模的振幅明显依赖于探测光束的偏振角，并呈现二重旋转对称性。这些趋势与先前报道的二氧化铈晶粒的特征曲线相似[55]

准快速横向声学模的振幅已按测得的准纵向声学模最大振幅进行归一化。检测到的准纵向声学模和准快速横向声学模振幅随探测偏振角变化，是由二氧化钍光弹张量的各向异性所致 [55]。图5(b)中的实线曲线表示通过优化光弹张量比得到的模型轮廓；当光弹张量项的比值（$P_{11} - P_{12} - 2P_{44}$）/$P_{12}$ = -1.2 时，拟合效果最佳。上述步骤使我们能够优化探测光束的光偏振角，从而最大化剪切模的强度；这是计算弹性刚度张量分量的关键步骤。

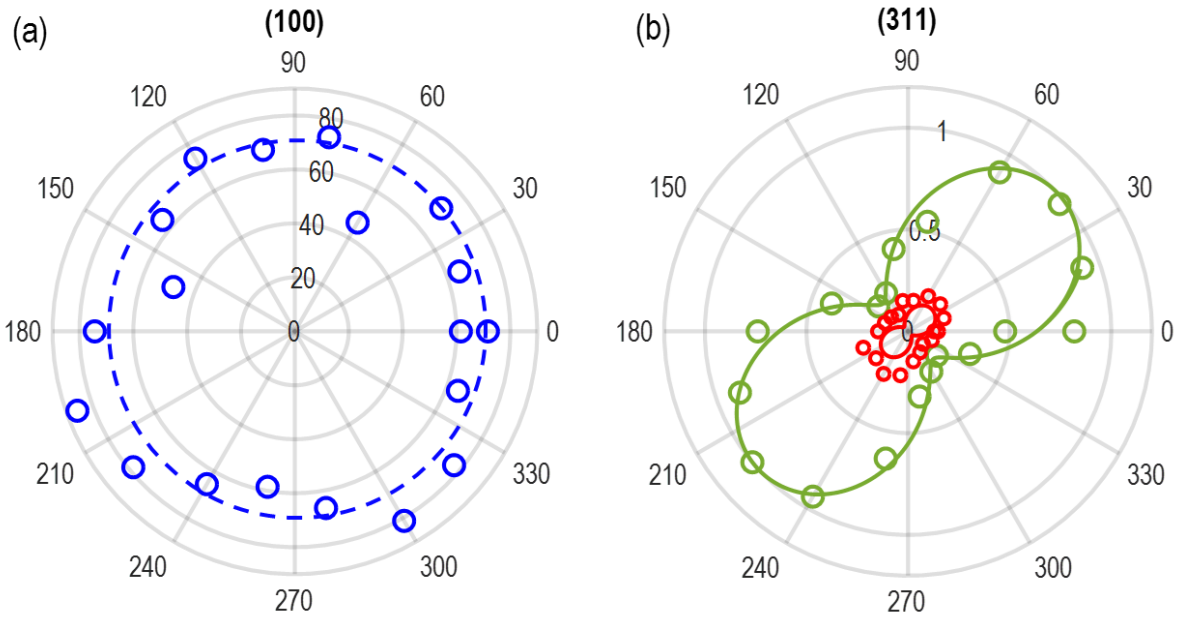

图3. 二氧化钍中随探测偏振角变化的极坐标图：(a) (100)晶面中的纵向声学模（蓝色圆形标记）；(b) (311)晶面中的准纵向声学模（绿色圆形标记）和归一化准快速横向声学模（红色圆形标记）。(a)图中的虚线仅作视觉参考，而(b)图中的实线曲线表示通过优化光弹张量比得到的理论振幅轮廓。

3.4. 温度相关弹性常数

接下来，我们追踪了77至350 K温度范围内，(100)样品中纵向声学模以及(311)晶体中QLA模和QFTA模态的布里渊振荡频率变化。通过调节探测光束的相对偏振角，使探测到的QFTA模态振幅达到最大，从而获取了(311)晶面取向晶体上随温度变化的时域布里渊散射信号。图4(a)–(c)展示了77 K（蓝色曲线）和350开尔文（红色曲线）下这三种模式各自的傅里叶频谱。在所有情况下，我们都观察到频率降低，即声学模随温度升高而“软化”。通过对傅里叶峰进行高斯函数拟合，确定了频率峰。在大多数情况下，测得的声学模式的半峰全宽为< 0.9 GHz。我们注意到，峰宽受到布里渊

在测得的~1.5纳秒时长的时间序列中布里渊振荡次数有限的影响。布里渊振荡的衰减可归因于多种因素，包括激光束的相干时间、探测光束的瑞利长度，以及介质中的光学衰减和超声衰减[56]。这些因素也会导致所探测到的相干声学模呈现有限的傅里叶线宽。

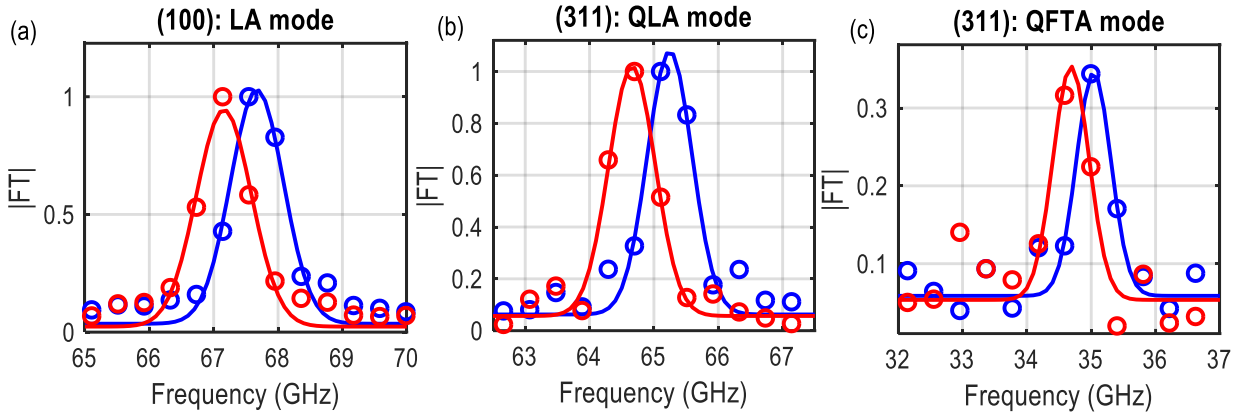

图4. 功率谱突出显示了与在77开尔文（蓝色曲线）和350开尔文（红色曲线）测得的布里渊振荡相关的频率峰：(100)晶体中的(a)纵向声学模；(b)准纵向声学模；以及(311)晶体中的(c) QFTA模态。实线表示对测得频率峰的高斯拟合。

虽然未测量二氧化钍的温度相关折射率，但我们预计这种变化处于测量不确定度范围内，因为二氧化钍的带隙（5.4 eV）和介电函数中的临界点都位于极紫外波段，与光学探测波长（390纳米）相距甚远 [57]。一项关于氟化钙（CaF_2）温度相关折射率的先前研究 [58]表明，氟化钙是一种结构与二氧化钍相似的萤石型晶体，同样具有宽带隙 [59], ；在400纳米波长下，其折射率从70开尔文到295开尔文仅降低了0.12%。根据公式(iii)，可以看出弹性常数 C_{ij} 与 ρv^2成正比。计算 C_{ij} 时采用了二氧化钍密度随温度变化的数据，该数据根据先前报道的二氧化钍热膨胀系数随温度变化的数值计算得出 [60]。计算所得的二氧化钍密度从77开尔文时的10.03 g/cm^3 降至350开尔文时的9.98 g/cm^3 。

图5展示了三个弹性常数（C_{11}, 、C_{12}, 和 C_{44}）的温度依赖性。C_{11} 是根据（100）样品中纵向声学模的实测布里渊振荡频率，利用关系式 $C_{11} = \rho v_{LA}^2$ 直接计算得到的。C_{11} 是根据（100）样品的一次测量直接计算得到的，而 C_{12} 和 C_{44} 则是利用克里斯托费尔方程的逆问题（即根据沿（311）方向测得的超声波速度求解弹性常数），并结合沿（100）取向测得的布里渊频率所得到的 C_{11} 值，根据（311）样品中准纵向声学模和准快速横向声学模的超声速度计算得到的。需要指出的是，尽管沿（311）取向测得的两种声学模式对 C_{11}, 也有一定灵敏度，但这些模式的频率仅用于计算 C_{12} 和 C_{44}。从图4(a)可以看出，C_{11} 在高于100开尔文时随温度单调递减，并且在低于100开尔文时似乎开始渐近于 ~367 吉帕。这与 Ledbetter [47]所述弹性刚度随温度变化的一般定性趋势一致：温度升高时单调递减，在较高温度下趋于线性，而在

高温下趋于线性，并在零温时趋于平缓（即 dC/dT = *0*）。C_{44} 呈现出类似趋势，但数据离散程度更大。C_{12} 的测量结果也较为分散，因此难以辨别其随温度变化的明确趋势。图4中的误差线表示计算所得弹性常数的不确定度，该不确定度是通过蒙特卡洛程序计算的，输入参数为实测布里渊振荡频率的不确定度。研究人员也考察了其他具有萤石晶体结构的材料中弹性刚度张量分量的温度依赖性，例如氟化钙（CaF_2）[61] 和二氧化铀[62]；这些材料也呈现出类似趋势，不过，由于顺磁到反铁磁相变，二氧化铀在约30开尔文时还表现出额外的温度依赖结构[62]。

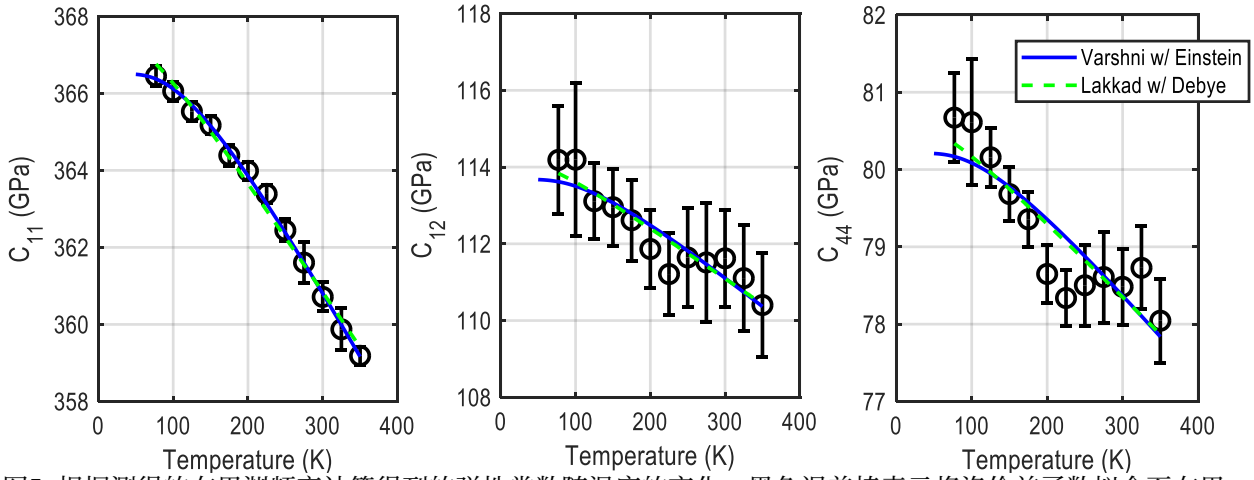

图5. 根据测得的布里渊频率计算得到的弹性常数随温度的变化。黑色误差棒表示将洛伦兹函数拟合至布里渊频率峰后得到的布里渊频率不确定性。蓝色实线和绿色虚线分别表示采用由77开尔文下弹性常数计算得到的德拜温度，对 Varshni/爱因斯坦模型和 Lakkad/Debye模型进行的拟合。

IV. 讨论

4.1. 非谐性质分析

尽管 C_{12} 和 C_{44} 随温度变化的离散程度较大，我们仍采用 Varshni [36] 和 Lakkad [37] 提出的成熟半经验关系，对测得的三个弹性常数随温度的变化进行拟合。这些关系基于公式 (i) 中的 Leibfried-Ludwig 关系。虽然这些半经验模型缺乏对声子结构[63], 的严格理论处理，但它们对声子结构的简化处理，以及用一组三个参数描述谐性性质和非谐性质，已被证明能够充分捕捉多种金属和半导体单晶中测得的弹性常数随温度的变化 [22, 28, 34, 47]。Varshni 利用爱因斯坦振子的能量，得到了以下弹性刚度-温度关系：

$$C_V(T) = C_{0,V} - \frac{s}{e^{\left(T_E/T\right)} - 1} \qquad \text{(iii)}$$

其中 $C_{0,V}$、s 和 T_E 为可调参数。$C_{0,V}$ 表示零温弹性刚度。$s = 2(C^* - C_0)$ 表示通过高温线性外推得到的弹性刚度 C^* 与

[47]之间的偏差。T_E 是一个与晶体的爱因斯坦温度 θ_E 相关的参数。Lakkad 基于一个现象学模型提出了另一种简化关系，该模型由一个带外加力项的谐振子以及一个表示振子非谐性的三阶项构成，并由德拜模型[37]推导得出。Lakkad 的关系式形式如下：

$$C_L(T) = C_{0,L}\left[1 - KF\left(T/T_D\right)\right] \quad \text{(iv)}$$

其中

$$F\left(T/T_D\right) = 3\left(T/T_D\right)^4 \int_0^{T/T_D} [x^3\{e^x - 1\}^{-1}]dx \quad \text{(v)}$$

这里，$C_{0,L}$ 表示零温时的弹性刚度，K表示零点振动能的影响，并反映晶体的非谐性质，而 T_D 与固体的德拜温度有关。

我们发现，若要使用上述模型可靠地拟合结果，最好将T_D和T_E 设为已知量，并在Varshni函数和Lakkad函数中使用两个拟合参数（分别为C_0, s和E_0, K）。接下来，我们将介绍如何利用结果评估这些量。我们根据77开尔文时测得的弹性常数，利用关系式[64]估算二氧化钍的德拜温度θ_D：

$$\theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3n_M}{4\pi}\left(\frac{N_A\rho}{M}\right)\right]^{1/3} v_m, \quad \text{(vi)}$$

其中，h和k_B 分别为普朗克常数和玻尔兹曼常数。n_M、N_A 和M分别表示一个二氧化钍分子中的原子数（即$n_M = 3$）、阿伏伽德罗常数和二氧化钍的分子量。$v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3}$ 表示沿多个晶体学方向积分得到的平均波速 [64]。我们利用 $v_l = \left(\frac{B+\frac{4}{3}G}{\rho}\right)^{1/2}$和 $v_s = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2}$计算各向同性多晶体中的纵波和剪切波速度，其中 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$为体积模量，$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$和 $G_R = \frac{5C_{11}-C_{12}-C_{44}}{4C_{44}+3C_{11}-C_{12}}$（）（）分别为Voigt和Reuss剪切模量 [65]。利用77开尔文时的弹性常数，我们计算得出：采用Voigt模量时，德拜温度为$\theta_D = 427$ 开尔文；采用Reuss模量时，为$\theta_D = 417$ 开尔文。这些数值与使用密度泛函理论（$\theta_D = 402.6$开尔文）确定的数值 [66]，较为吻合；而热容测量报告的数值较低（$\theta_D = 259$ [67] [68]，$\theta_D =$ 开尔文 290 [39]，$\theta_D = 268$ [69] 文），室温弹性常数测量结果（开尔文）以及多个温度下的中子衍射数据也报告了较低数值（开尔文）。

在简单情况下，可以根据德拜温度计算爱因斯坦温度，$\theta_E =$ $0.75\theta_D = 351$ [34, 47, 70] $T_E = \theta_E = 351$。K。我们将 K 用作 Varshni 函数方程 (iii) 的输入参数，并将 $\theta_D = 468$ K 用作 Lakkad 函数方程 (iv) 和 (v) 的输入参数，以拟合我们的测量结果。图4中的蓝色实线和绿色虚线分别表示对 Varshni 模型和 Lakkad 模型的拟合。拟合得到的参数（以及

95%置信区间）列于表1。可以看出，两种模型都捕捉到了所有情况下弹性随温度升高而“软化”的总体趋势。拟合 C_{11} 数据所得参数的 95%置信区间范围较窄，证实了在测量温度范围内，C_{11} 的绝对值明确呈单调递减趋势。这一趋势表明，晶格非谐性导致了声学模软化。正如观测到的数据散布所预示的那样，拟合 C_{12} 和 C_{44} 所得参数的 95%置信区间范围略大于拟合 C_{11}所得的范围。

表1. 将测得的温度相关弹性常数拟合至Varshni关系和Lakkad关系后得到的参数值（及95%置信区间）。

C_{ij}	Varshni函数 （采用爱因斯坦模型）		Lakkad关系 （采用德拜模型）	
	$C_{0,V}$ （吉帕）	s	$C_{0,L}$ (吉帕)	K
C_{11}	366.51 ± 0.04	12.68 ± 0.45	367.44 ± 0.34	0.0177 ± 0.0012
C_{12}	113.68 ± 0.56	5.72 ± 1.77	114.15 ± 0.59	0.026 ± 0.007
C_{44}	80.21 ± 0.53	4.10 ± 1.67	80.56 ± 0.57	0.027 ± 0.009

4.2. TDBS测量中 C_{12} 和 C_{44} 的不确定性

为探究测得的 C_{12}和 C_{44}, 温度依赖趋势存在离散性的原因，我们使用 Christoffel方程，分析在已知指定晶体学取向上的声速时，所计算弹性常数的理论敏感度。C_{11} 仅对沿 (100)方向的纵向声学模速度变化敏感。由于 $C_{11} = v_{LA}^2\rho$，显然 v_{LA} 的不确定性为 1% 时，C_{11}的不确定性为 2%。另一方面，沿 (311)取向的 QLA 和 QFTA 模态速度的不确定性若为 1%，则分别导致 C_{12} 和 C_{44}的不确定性达到 14% 和 8%。因此，理论上对 C_{12}和 C_{44}, 的敏感度有限，加上所产生的 QFTA 模态振幅较低，可以解释测得的 C_{12} 和 C_{44}温度依赖性中观察到的离散性。沿其他低对称性取向对二氧化钍晶体进行时域布里渊散射测量，若能激发出振幅足够高且探测效率足够高的三种模态（QLA、QFTA 和 QSTA），或有助于更精确地测定弹性常数的温度依赖性。RUS 是另一种用途广泛的实验室技术，可根据几何形状定义明确的样品的机械共振来测量固体的二阶弹性常数 [71]。与时域布里渊散射不同，RUS 无需对具有不同晶体学取向的样品进行多次测量 [71]。因此，尽管 RUS 能够高精度地测量弹性常数，但该技术也存在一些局限，例如对几何形状误差和样品均匀性高度敏感、边界条件和耦合条件欠佳，以及难以测量不规则几何形状的晶体；时域布里渊散射则可克服这些局限。

4.3. 与文献报道的弹性常数比较

我们还将使用 TDBS 测得的二氧化钍弹性常数与先前通过实验获得和理论计算得到的数值进行比较，如表2所示。我们发现，这些数值与采用超声脉冲回波技术测得的室温弹性常数高度吻合[39]。参考文献[40] 中使用中子非弹性散射测得的弹性常数始终高于我们的测量值。这种差异可能源于刚性离子[72, 73] 和核壳[74] 模型在拟合中子非弹性散射测得的声子色散时参数化不准确，并导致不确定性传递至弹性常数的

计算中。飞行时间中子非弹性散射实验[21] 中，从沿Γ 至 X_z 方向的横向声学模提取的 C_{44}，室温值，与 Macedo 等人通过脉冲回波测量[39]报告的相应数值高度吻合。表2还列出了通过密度泛函理论计算得到的二氧化钍基态（0 K）弹性常数。采用密度泛函理论中的各种近似泛函得到的弹性常数存在相当大的离散性。表2还列出了 Cooper 等人通过分子动力学（MD）模拟报告的 300 K 弹性常数。我们还将 TDBS测量得到的弹性常数温度依赖性，与近期使用密度泛函理论和三种交换-相关泛函报告的相应计算结果 [21]进行比较。值得注意的是，在我们的实验中，由于测得的布里渊振荡频率处于数十吉赫兹范围，因此可将样品中的超声波产生视为绝热过程，从而可以直接与计算得到的绝热弹性常数进行比较。图6(a)–(c)展示了这一比较。采用 SCAN泛函进行的密度泛函理论计算与我们的实验值最为吻合。图6(d)展示了使用模量$B = \frac{1}{3}$（$C_{11} + 2C_{12}$）根据测得的 C_{11} 和 C_{12}计算得到的体积模量 B 的温度依赖性。我们发现，在不确定性范围内，这些结果与密度泛函理论 [11, 17]预测的温度依赖性基本吻合。Cooper 等人的分子动力学研究[8] 低估了 TDBS测量在 300 K 得到的体积模量。值得注意的是，虽然两项密度泛函理论研究[11, 17] 预测的低温体积模量基本吻合，但在 350开尔文以上，两者存在显著差异。

表2. TDBS测量所得室温弹性常数与其他实验和计算研究结果的比较。

	C_{11} (吉帕)	C_{12} (吉帕)	C_{44} (吉帕)
TDBS实验（本研究）	360.71 ± 0.375	111.62 ± 1.272	79.48 ± 0.492
实验研究§			
Macedo等人（脉冲回波）[39]	367 ± 4	106 ± 2	79.7 ± 0.8
Clausen等人（中子非弹性散射）[40]	377	146	89
Mathis 等人（飞行时间非弹性中子散射）[21]	-	-	80.77
计算研究			
Szpunar 等人（密度泛函理论广义梯度近似 – PBE）[17]¶	351.9 ± 2.1	105.4 ± 1.4	70.9 ± 0.4
Szpunar 等人（密度泛函理论广义梯度近似 – PBEsol）[17]¶	370.9 ± 1.9	118.7 ± 1.4	80.8 ± 0.3
Szpunar 等人（密度泛函理论广义梯度近似 – WC）[17]¶	370.6 ± 1.2	119.3 ± 0.8	370.6 ± 1.2
Cooper 等人（分子动力学 – LAMMPS）[8]†	352.3	113.4	71.7
Lu 等人（密度泛函理论广义梯度近似）[11]¶	351.2	106.9	74.1
Lu 等人（自旋轨道耦合密度泛函理论）[11]¶	348.4	107.3	72.1
Terki 等人（密度泛函理论广义梯度近似）[19]¶	355	106	54
Shein 等人（全势线性缀加平面波密度泛函理论）[15]¶	314.5	73.1	75.7
Mathis 等人（局域密度近似密度泛函理论）[21]¶	376.5	127.5	85.1
Mathis 等人（密度泛函理论广义梯度近似）[21]¶	345.3	106.3	70.3
Mathis 等人（密度泛函理论 SCAN 泛函）[21]¶	367.3	114.4	79.9

§ 室温（300 K）测量
¶ 基态（0 K）性质计算
† 室温（300 K）性质计算

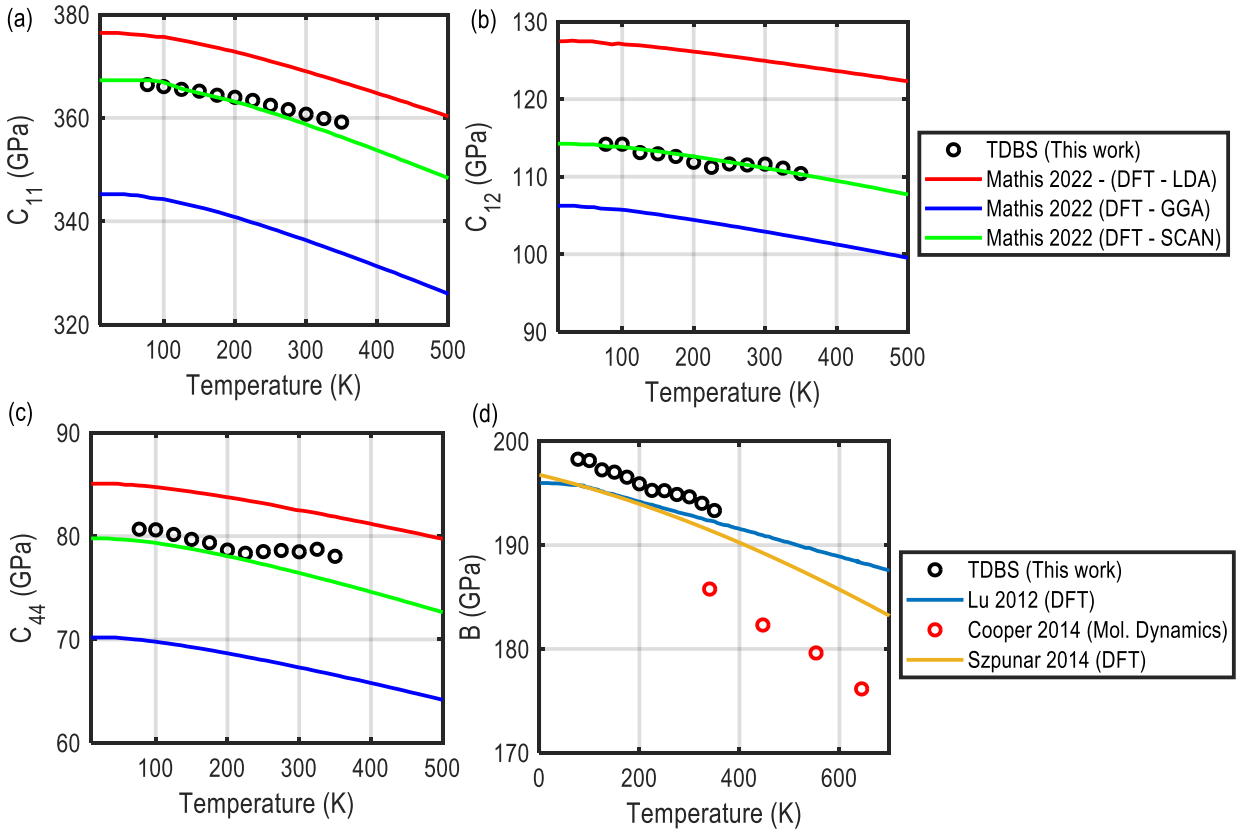

图6. (a)–(c) 分别将测得的弹性常数 C11、C12 和 C44 的温度依赖性与近期报道的理论计算进行比较 [21]。(d) 将实验测得的体积模量随温度的变化与两项理论研究进行比较 [8, 11, 17]。

4.4. 温度　　依赖的格吕奈森参数（由测得的弹性常数得到）

我们的测量使我们能够评估另一种常见的晶格非谐性度量，即热力学格吕奈森参数 γ [75, 76]。模态格吕奈森参数描述特定声学模的声子频率相对于体积的变化，而声学格吕奈森参数则表示所有声学声子支的模态格吕奈森参数的加权平均值 [11]。声学格吕奈森参数也可定义为 [29, 77],

$$\boldsymbol{\gamma(T) = \frac{\alpha_V(T) B(T)}{C_p(T)\rho(T)}} \qquad \text{(vi)}$$

其中，α_V(T)、B(T)、C_p(T) 和 $\rho(T)$ are the temperature 分别为温度相关的体积热膨胀系数、体积模量、定压比热容和密度。我们利用不同温度下测得的体积模量，以及根据此前报道的温度相关热膨胀系数 [60], 和近期实验测得的热容 C_p(T) [78]获得的温度相关密度，计算声学格吕奈森参数。温度相关的格吕奈森参数如图 7 所示。在 77–350开尔文范围内，声学格吕奈森参数从 2.6 变化至 2.15。相比之下，Sobolev 和 Lemehov 假定格吕奈森参数为常数（即不随温度变化）$\gamma = 1.8$ 至

从理论上计算二氧化钍的热容、热膨胀系数和热导率 [16]。

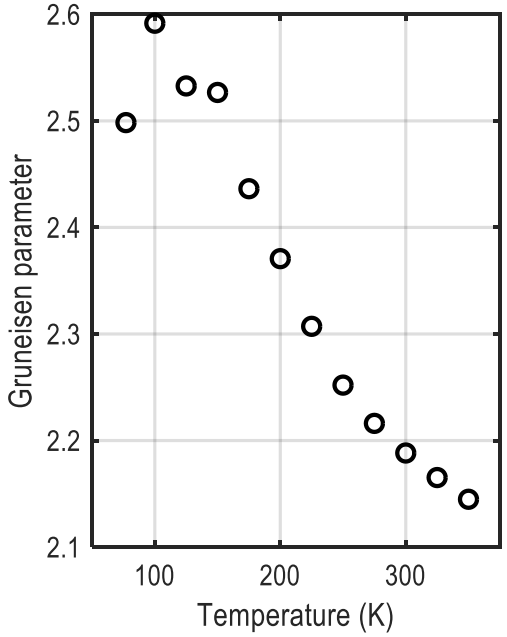

图 7. 根据测得的温度依赖性体积模量以及先前报道的体积热膨胀系数、密度和定压热容，计算得到的热力学格吕奈森参数。

最后，我们想强调，本文展示了在小尺寸样品上测量温度依赖性弹性常数并量化晶格非谐性的能力，这对于验证材料性质的第一性原理计算具有重要意义。当前方法可间接测量谐性和非谐性力常数；这些参数对于评估和预测弹性常数的温度依赖性[21], 、晶格比热、热膨胀和热导率[75]都至关重要。尤其是，本文提出的实验方法可为验证从头算或训练经验原子间势提供必要的测量数据[79, 80]。在某些体系中，后者可能是唯一可行的原子尺度方法，因为可靠的密度泛函理论计算并不容易进行，例如强电子关联体系[81]。

V. 结论

采用时域布里渊散射 (时域布里渊散射) 测量了二氧化钍单晶在 77开尔文至 350开尔文范围内的绝热弹性常数随温度的变化。测得的弹性常数在这一温度范围内下降了 ~2.5%，这是由晶格非谐性引起的。鉴于人们对在易裂变核反应堆中以二氧化钍替代二氧化铀作为燃料的兴趣迅速增长，我们对受晶格非谐性影响的温度相关弹性常数进行测量，为验证旨在预测热导率、热膨胀系数和热容等关键热物理性质的理论模型提供了途径。尽管我们的测量显示 C

随温度平滑、单调下降，但测得的 C_{12} 和 C_{44} 随温度变化的数据存在显著离散。这种离散被归因于沿低对称性 (311) 晶体学方向传播的快横波模探测灵敏度较低。通过分析准横波模和准纵波模振幅随探测激光束光偏振角的变化关系，我们确定了二氧化钍的光弹张量各向异性比。测量光弹各向异性比可用于确定具体的晶体取向，从而最大限度提高弹性常数对时域布里渊散射所测超声速度的理论灵敏度，同时也能最大限度提高产生和探测灵敏度。此类测量有望更精确地测得二氧化钍完整弹性刚度张量分量随温度的变化。最后，我们利用温度相关弹性常数测量结果，以及此前报道的热容、热膨胀系数和密度随温度变化的测量结果，计算了温度依赖的格吕奈森参数。今后采用本文所述实验方法开展压力依赖测量，将为先进的从头算理论模型预测提供全面的基准。

VI. 致谢

本研究得到辐照下热能输运中心（TETI）的支持。该中心是由美国能源部科学办公室基础能源科学办公室资助的能源前沿研究中心。

VII. 数据可用性

支持本研究结论的数据可根据合理请求向通讯作者获取。

VIII. 参考文献：

1. Leibfried, G. 和 W. Ludwig, 《晶体非谐效应理论》，载于《固态物理学》。1961年，爱思唯尔，第275-444页。2. Barron, T., 《理想非谐晶体中的原子间势》。《法拉第学会讨论会》，1965年，40：第69-75页。3. Cowley, R.A., 《非谐晶体》。《物理学进展报告》，1968年，31(1)：第123页。4. Belle, J. 和 R. Berman, 《二氧化钍：性质与核应用》。1984年，美国能源部核能助理部长办公室。5. Bharadwaj, S., 《二氧化钍基核燃料》。第1版，《绿色能源与技术》，S.R.B. Dasarathi Das 编。2013年，伦敦：施普林格。6. Hurley, D.H. 等, 《氧化物核燃料中的热能输运》。《化学评论》，2021年，122(3)：第3711-3762页。7. Behera, R.K. 和 C.S. Deo, 《用于研究二氧化钍（ThO2）的原子模型》。《物理学杂志：凝聚态》，2012年，24(21)：215405。8. Cooper, M.、M. Rushton 和 R. Grimes, 《用于模拟锕系元素氧化物热机械性质的多体势方法》。《物理学杂志：凝聚态》，2014年，26(10)：105401。

9. Kanchana, V. 等，《CeO2、ThO2 和 PoO2 弹性性质的第一性原理研究》。《物理学杂志：凝聚态》，2006年，18(42)：第9615页。10. Liu, J. 等，《基于第一性原理研究核燃料 ThO2 的晶格热力学行为》。《核材料杂志》，2018年，511：第11-17页。11. Lu, Y.、Y. Yang 和 P. Zhang，《二氧化钍的热力学性质与结构稳定性》。《物理学杂志：凝聚态》，2012年，24(22)：225801。12. Ma, J.-J. 等，《高温范围内掺杂铀和钚的 ThO2 热学性质的分子动力学研究》。《合金与化合物杂志》，2015年，627：第476-482页。13. Nakamura, H. 和 M. Machida，《二氧化钍的高温性质：第一性原理分子动力学研究》。《核材料杂志》，2016年，478：第56-60页。14. Park, J.、E.B. Farfán 和 C. Enriquez，《二氧化钍中的热输运》。《核工程与技术》，2018年，50(5)：第731-737页。15. Shein, I.、K. Shein 和 A. Ivanovskii，《SrThO3、SrZrO3 和 ThO2 的弹性与电子性质及稳定性的第一性原理研究》。《核材料杂志》，2007年，361(1)：第69-77页。16. Sobolev, V. 和 S. Lemehov，《惰性基质燃料二氧化物组分的热容、热膨胀和热导率建模》。《核材料杂志》，2006年，352(1-3)：第300-308页。17. Szpunar, B. 和 J. Szpunar，《二氧化钍在最高3300 K温度下结构和热机械性质的理论研究》。《固态科学》，2014年，36：第35-40页。18. Szpunar, B.、J. Szpunar 和 K.-S. Sim，《二氧化钍结构和热机械性质的理论研究》。《固体物理与化学杂志》，2016年，90：第114-120页。19. Terki, R. 等，《XO2（X= Zr、Hf 和 Th）萤石相结构、弹性和电子性质的第一性原理计算》。《计算材料科学》，2005年，33(1-3)：第44-52页。20. Wang, B.-T. 等，《ThO2 基态性质与高压行为的第一性原理研究》。《核材料杂志》，2010年，399(2-3)：第181-188页。21. Mathis, M.A. 等，《通过空间群不可约导数实现广义准谐近似》。《物理评论B》，2022年，106(014314)：第23页。22. Cottam, R.t. 和 G. Saunders，《GaAs 在2 K至320 K范围内的弹性常数》。《物理学杂志C：固体物理》，1973年，6(13)：第2105页。23. Boyle, W. 和 R. Sladek，《通过超声波速度测量研究GaSb和GaP在4.2至300 K之间的弹性常数与晶格非谐性》。《物理评论B》，1975年，11(8)：第2933页。24. Diederich, M.E. 和 J. Trivisonno，《钠的弹性常数的温度依赖性》。《固体物理与化学杂志》，1966年，27(4)：第637-642页。25. Gutman, E. 和 J. Trivisonno，《铷的弹性常数的温度依赖性》。《固体物理与化学杂志》，1967年，28(5)：第805-809页。26. Smith, J. 和 J. Gjevre，《4.2–400 K温度范围内钇单晶的弹性常数》。《Journal of Applied Physics》，1960年，31(4)：第645-647页。27. Pederson, D. 和 J. Brewer，《氟化镉在4.2至295 K范围内的弹性常数》。《物理评论B》，1977年，16(10)：第4546页。

28. Kim, S. 和 H. Ledbetter，多晶铟的低温弹性系数。Materials Science and Engineering: A，1998年。252(1)：第139-143页。29. Adams, J.J. 等，单晶铁在3至500 K范围内的弹性常数。Journal of Applied Physics，2006年。100(11)：113530。30. Chu, F. 等，C40型过渡金属二硅化物的弹性性质。Acta Materialia，1996年。44(8)：第3035-3048页。31. Haglund, A. 等，高熵合金在低温下的多晶弹性模量。Inter metallics，2015年。58：第62-64页。32. He, Y. 等，单晶γ-TiAl 在300至750 K范围内的弹性常数和热膨胀。Materials Science and Engineering: A，1997年。239：第157-163页。33. Isaak, D. 等，金红石型二氧化钛的弹性性质直至1800 K。矿物物理与化学，1998年。26(1)：第31-43页。34. Sonehara, T. 等，晶体中布里渊频移的温度依赖性。Journal of Applied Physics，2007年。101(10)：103507。35. Kang, D.H. 等，通过布里渊光谱研究牛磺酸单晶的弹性性质。国际分子科学杂志，2021年。22(13)：7116。36. Varshni, Y.，弹性常数的温度依赖性。《物理评论B》，1970年。2(10)：3952。37. Lakkad, S.C.，弹性常数的温度依赖性。Journal of Applied Physics，1971年。42(11)：第4277-4281页。38. Siethoff, H. 和 K. Ahlborn，德拜温度对弹性常数的依赖关系。physica status solidi (b)，1995年。190(1)：第179-191页。39. Macedo, P.、W. Capps 和 J. Wachtman Jr，单晶二氧化钍在25°C时的弹性常数。美国陶瓷学会志，1964年。47(12)：第651-651页。40. Clausen, K. 等，非弹性中子散射研究 ThO 2 和 CeO 2 的晶格动力学。化学学会志，法拉第汇刊2：分子与化学物理，1987年。83(7)：第1109-1112页。41. Wachtman Jr, J. 等，若干氧化物杨氏模量的指数温度依赖性。《物理评论》，1961年。122(6)：1754。42. Wolfe, R. 和 S. Kaufman，氧化物燃料的力学性能（LSBR/LWB开发计划）。1967年，贝蒂斯原子能实验室，匹兹堡，宾夕法尼亚州（美国）。43. Phani, K.K. 和 D. Sanyal，多孔多晶氧化钍的弹性性质—再探讨。欧洲陶瓷学会志，2009年。29(3)：第385-390页。44. Spinner, S.、L. Stone 和 F. Knudsen，不同孔隙率氧化钍试样弹性常数的温度依赖性。国家标准局研究杂志，1963年。67(2)：第93-100页。45. Gusev, V.E. 和 P. Ruello，时域布里渊散射在纳米尺度成像中的应用进展。应用物理评论，2018年。5(3)：031101。46. Yu, K. 等，单个金纳米片光声换能器产生的布里渊振荡。ACS纳米，2017年。11(8)：第8064-8071页。47. Ledbetter, H，声速、弹性常数：温度依赖性。Materials Science and Engineering: A，2006年。442(1-2)：第31-34页。48. Mann, M. 等，二氧化钍单晶的水热生长与热性质表征。晶体生长与设计，2010年。10(5)：第2146-2151页。49. Hurley, D. 等，利用超快光脉冲相干控制吉赫兹表面声子与体声子。Applied Physics Letters，2008年。93(11)：113101。

50. Wang, Y. 等，利用时域布里渊散射无损表征多晶三维微结构。Scripta Materialia，2019年。166：第34-38页。51. Wang, Y. 和 M. Khafizov，皮秒超声中通过模式转换产生剪切波：晶粒取向和材料性质的影响。美国陶瓷学会志，2021年。104(6)：第2788-2798页。52. Cahill, D.G.，时域热反射中层状结构热流分析。科学仪器评论，2004年。75(12)：第5119-5122页。53. Fujiwara, H.，光谱椭偏法：原理与应用。2007年：John Wiley & Sons。54. Khafizov, M. 等，利用皮秒超声对晶粒微结构进行亚表面成像。Acta Materialia，2016年。112：第209-215页。55. Wang, Y. 等，利用光学产生的相干声学声子对模型陶瓷能源材料的晶粒微结构成像。Nature Communications，2020年。11(1)：第1-8页。56. Gusev, V.E. 等，探测光和声束以任意相对角度传播时的时域布里渊散射理论：在材料界面附近声光相互作用中的应用。arXiv 预印本 arXiv:2107.05294，2021年。57. Mock, A. 等，单晶二氧化铀和二氧化钍从近红外到真空紫外波段的介电函数中的带间跃迁和临界点。Applied Physics Letters，2019年。114(21)：211901。58. Leviton, D.B.、B.J. Frey 和 T.J. Madison。氟化钙和 Infrasil 301 的温度相关折射率。载于《低温光学系统与仪器 XII》。2007年。国际光学与光子学学会。59. Heaton, R.A. 和 C.C. Lin，氟化钙晶体的电子能带结构。《物理评论B》，1980年。22(8)：3629。60. Taylor, D.，热膨胀数据。英国陶瓷学会会刊与期刊，1984年。83(2)：第32-37页。61. Singh, R.、S. Mitra 和 C. Rao，氟化钙和氟化锶晶体弹性常数的温度变化。《物理评论B》，1991年。44(2)：838。62. Brandt, O.G. 和 C.T. Walker，U O 2 弹性常数和热膨胀的温度依赖性。Physical Review Letters，1967年。18(1)：11。63. Garber, J. 和 A. Granato，立方材料二阶弹性常数温度依赖性的理论。《物理评论B》，1975年。11(10)：3990。64. Anderson, O.L.，根据弹性常数计算德拜温度的简化方法。Journal of Physics and Chemistry of Solids，1963年。24(7)：第909-917页。65. Chung, D. 和 W. Buessem，晶体的弹性各向异性。Journal of Applied Physics，1967年。38(5)：第2010-2012页。66. Zhang, P.、B.-T. Wang 和 X.-G. Zhao，二氧化钚的基态性质和高压行为：密度泛函理论计算。《物理评论B》，2010年。82(14)：144110。67. Ali, M. 和 P. Nagels，二氧化钍德拜温度的评估。physica status solidi (b)，1967年。21(1)：第113-116页。68. Osborne, D.W. 和 E.F. Westrum Jr，二氧化钍在10至305 K范围内的热容。二氧化铀和二氧化镎中的热容异常。The Journal of Chemical Physics，1953年。21(10)：第1884-1887页。

69. Willis, B., 《锕系元素氧化物的中子衍射研究 I：室温下的二氧化铀和二氧化钍》。《伦敦皇家学会会刊：A辑，数学与物理科学》，1963年。274(1356)：第122-133页。70. Girifalco, L.A., 《材料统计物理学》。1973年：Wiley-Interscience。71. Schwarz, R. 和 J. Vuorinen, 《共振超声谱学：应用、现状与局限》。《合金与化合物杂志》，2000年。310(1-2)：第243-250页。72. Ganesan, S. 和 R. Srinivasan, 《氟化钙的晶格动力学：第一部分。Lyddane-Sachs-Teller公式、漫散射X射线和比热》。《加拿大物理学杂志》，1962年。40(1)：第74-90页。73. Srinivasan, R., 《氟化钙的弹性常数》。《物理学会会刊》，1958年。72(4)：第566页。74. Elcombe, M. 和 A. Pryor, 《氟化钙的晶格动力学》。《物理学杂志C：固体物理》，1970年。3(3)：第492页。75. Togo, A. 和 I. Tanaka, 《材料科学中的第一性原理声子计算》。《Scripta Materialia》，2015年。108：第1-5页。76. Ward, A. 等, 《金刚石晶格热导率的从头算理论》。《物理评论B》，2009年。80(12)：第125203页。77. Brugger, K. 和 T. Fritz, 《根据弹性数据求取Grüneisen伽马》。《物理评论》，1967年。157(3)：第524页。78. Dennett, C.A. 等, 《晶格缺陷、复合与团簇化对二氧化钍单晶热输运的影响》。《APL材料》，2020年。8(11)：第111103页。79. Miaomiao Jin、Marat Khafizov、Chao Jiang、Shuxiang Zhou、Chris Marianetti、Matthew Bryan 和 Michael, E.M.a.D.H.H., 《评估用于预测二氧化钍和二氧化铀热导率的经验原子间势》。《物理学杂志：凝聚态》，2021年。80. Zhou, S. 等, 《采用不可约导数方法改进经验原子间势，以预测热物理性质：以二氧化钍为例》。《arXiv》预印本 arXiv:2204.13685，2022年。81. Zhou, S.X. 等, 《从第一性原理捕捉二氧化铀的基态：晶体畸变、磁结构与声子》。《物理评论B》，2022年。106(12)。