

Нетрадиционный подход к определению анизотропных коэффициентов Пуассона кубических кристаллов

Беломестных В.Н., Соболева Э.Г.[†]

[†]sobolevaeno@mail.ru

Юргинский технологический институт Национального исследовательского
Томского политехнического университета, ул. Ленинградская 26, 652055 Юрга

Unconventional approach to determination of anisotropic Poisson's ratios in cubic crystals

V.N. Belomestnykh, E.G. Soboleva

Yurga Institute of Technology of National Research Tomsk Polytechnic University,
Leningradskaya st. 26, 652055 Yurga

Предложены новые параметры для определения анизотропных коэффициентов Пуассона $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ кубических кристаллов в виде комбинаций квадратов отношений скоростей продольных и поперечных упругих волн в кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

Ключевые слова: акустические параметры, коэффициент Пуассона, ауксетик, упругие свойства, анизотропия, кубические кристаллы.

The new parameters for determination of the anisotropic Poisson's ratios $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ of cubic crystals in the form of combinations of squared ratios of longitudinal and transverse elastic wave velocities along crystallographic directions $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ are suggested.

Keywords: acoustic parameters, Poisson's ratio, auxetic, elastic properties, anisotropy, cubic crystals.

В последние годы в связи с формированием нового класса материалов с аномальными деформационными свойствами – ауксетиков наблюдается всплеск интереса к относительной мере поперечной деформации твердых тел – коэффициенту Пуассона [1-4]. При этом значения коэффициентов Пуассона кристаллов $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ в подавляющем большинстве случаев получают из экспериментальных данных по их постоянным жесткости c_{ij} или податливости s_{ij} . Самый эффективный метод определения указанных упругих постоянных, в свою очередь, основан на измерении скоростей распространения продольных (v_L) и поперечных (v_T) упругих волн в особых кристаллографических направлениях. В расчетные соотношения для упругих постоянных кристаллов кроме скоростей звука входит еще плотность, сведения о которой не всегда доступны, особенно в экстремальных условиях.

В работе предложены и применяются параметры для определения $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ кубических кристаллов, на основе только акустических данных.

Как известно [5], упругие свойства кубических кристаллов характеризуются тремя независимыми матричными коэффициентами жесткости c_{11} , c_{12} , c_{44} или подат-

ливости s_{11} , s_{12} , s_{44} . Расчетные соотношения для четырех анизотропных коэффициентов Пуассона с использованием этих упругих постоянных приведены в верхней части табл. 1. Новые параметры и формулы для $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ с их использованием помещены в нижней части табл. 1. Здесь $a^2 = (v_{L\langle 100 \rangle} / v_{T\langle 110 \rangle})^2$ и $A = (v_{L\langle 100 \rangle} / v_{T\langle 110 \rangle})^2$ представляют собой квадраты отношений скоростей звука в кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ ($v_{T\langle 110 \rangle}$ – скорость распространения поперечной волны в направлении $\langle 110 \rangle$ с поляризацией в плоскости (110)). (Заметим, $v_{L\langle 110 \rangle} = v_{L\langle 100 \rangle}$). По своей физической сути параметр A является фактором упругой анизотропии кубического кристалла ($A = 2c_{44} / c_{11} - c_{12}$).

Проверка практической возможности предложенных соотношений осуществлена на примере 10 кубических кристаллов с металлической, ковалентной, ионной и молекулярной химическими связями. Исходные сведения при определении параметров a^2 и A для кристаллов Na, W, C, Ge, NaCl, Ne взяты из справочника [6], NaCN [7], $\text{In}_{0.73}\text{Tl}_{0.27}$ [8], $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$ [9], V_3Si [10]. Выбор объектов исследования позволил оперировать с величинами параметров от сотых долей (NaCN, $A = 0,06$) до тысяч ($\text{In}_{0.73}\text{Tl}_{0.27}$, $a^2 = 8110$) (табл. 2). Анизотропные коэффи-

циенты Пуассона $\sigma_{\langle hkl \rangle}$, полученные на основе новых параметров, приведены в табл. 2. Они имеют как положительные, так и отрицательные знаки, сами их значения в ряде случаев существенно превосходят верхний предел коэффициента Пуассона для изотропного состояния вещества ($\sigma = 0,50$), а в сплаве индий – таллий ($\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$) достигается нижний предел ($\sigma = -1,0$). В то же время коэффициенты Пуассона σ исследуемых поликристаллов (табл. 2) не выходят за теоретические ограничения $-1 \leq \sigma \leq 0,5$ [11].

В идеально сплошной упругой изотропной среде коэффициент Пуассона σ принято находить по хорошо известным соотношениям [6,11]:

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}, \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{E}{2G} - 1, \quad (2)$$

$$\sigma = 0,5 - \frac{E}{6B}, \quad (3)$$

$$\nu_L = \left[\frac{E(1 - \sigma)}{\rho(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)} \right] \quad (4)$$

Здесь $E = \frac{9BG}{3B + G}$ – модуль Юнга.

Для кристаллов кубической симметрии модули объемной упругости моно – и поликристаллов совпадают и, таким образом, при определении для них значений изотропных коэффициентов Пуассона задача сводится к нахождению корректных данных по модулям сдвига (или по модулям Юнга). Обычно в подобных случаях пользуются известным приближением Фойгт – Ройс – Хилла (ФРХ) [6,13]. Однако в ряде случаев, например, в кристаллах с высокой анизотропией упругих свойств, модели Фойгта и Ройса дают слишком большую «вилку» для истинного модуля сдвига. В связи с этим в данной работе привлекаются еще два дополнительных метода расчета модулей сдвига поликристаллов по известным значениям c_{ij} кубических монокристаллов [7,14]. Используемый в формулах (1) – (4) модуль сдвига находили как среднее арифметическое значение из трех указанных приближений – G_1 (Фойгт – Ройс – Хилла), G_2 (G. Peresada), G_3 (К.С. Александрова):

$$G = \frac{G_1 + G_2 + G_3}{3}, \quad G_1 = \frac{G_F + G_R}{2},$$

$$G_F = \frac{1}{5}(c_{11} - c_{12} + 3c_{44}), \quad G_R = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{[4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})]},$$

$$G_2 = \left[\frac{1}{4}c_{44}^3(c_{11} - c_{12})^2 \right]^{1/5},$$

$$G_3 + \frac{1}{8}(9B + 4c_s)G_3 - \frac{3}{8}[(B + 4c_s)c_{44}G_3 + 2Bc_sc_{44}] = 0 \quad (5)$$

В порядке анализа полученных значений коэффициентов Пуассона (табл. 2) отметим следующее. Кристалл вольфрама при стандартных условиях упруго изотропен (все $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ равны между собой и дополнительно равны σ). $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ и σ алмаза положительные, но имеют малые величины (максимальный из них $\sigma_{\langle 110,001 \rangle} = 0,12$). У кристаллов цианида натрия и сплава индий – таллий близкие к положительному пределу σ (соответственно 0,47 и 0,48). Сверхпроводник V_3Si обладает существенно разными значениями коэффициентов Пуассона в нормальном ($T = 300$ К) и сверхпроводящем ($T = 4,2$ К) состояниях, кроме анизотропного $\sigma_{\langle 111,111 \rangle}$ (указанная в табл. 2 разница между $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ и σ в этих состояниях обусловлена суммарным эффектом влияния изменения температуры и собственно фазового перехода в сверхпроводящее состояние). Пять из десяти исследованных кристаллов имеют аномальные (отрицательные), коэффициенты Пуассона при растяжении/сжатии вдоль гранной диагонали (при поперечной деформации в направлении $\langle 1\bar{1}0 \rangle$), при этом указанный в табл. 2 состав сплава моносulfидов самария – иттрия представляет собой уникальный случай – отрицательными оказались все пять коэффициентов Пуассона.

Представляет интерес более подробно остановиться на изучении характера изменений параметров a^2 и A в кристаллах системы SmS - YS при последовательном замещении ионов самария на ионы иттрия. Указанные моносulfиды образуют непрерывный ряд твердых растворов $Sm_{1-x}Y_xS$ ($0 \leq x \leq 1$), в которых по мере роста концентрации Y^{3+} при критическом индексе $x_c = 0,15$ происходит электронный изоструктурный (без изменения типа решетки NaCl) фазовый переход 1-го рода полупроводник-металл [12]. Нецелочисленная валентность ионов самария при этом находится в пределах $+ (2,3 \div$

Таблица 1

Расчетные соотношения для анизотропных коэффициентов Пуассона кристаллов кубической симметрии.

Параметры	$\sigma_{\langle 100,001 \rangle}$	$\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$	$\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$	$\sigma_{\langle 111,111 \rangle}$
s_{11}, s_{12}, s_{44}	$-\frac{s_{12}}{s_{11}}$	$-\frac{2s_{12}}{s_{11} + s_{12} + 0,5s_{44}}$	$-\frac{s_{11} + s_{12} - 0,5s_{44}}{s_{11} + s_{12} + 0,5s_{44}}$	$-\frac{s_{11} + 2s_{12} - 0,5s_{44}}{s_{11} + 2s_{12} + s_{44}}$
c_{11}, c_{12}, c_{44}	$\frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}$	$\frac{2c_{12}c_{44}}{3Bc_s + c_{11}c_{44}}$	$\frac{3Bc_s - c_{11}c_{44}}{3Bc_s + c_{11}c_{44}}$	$\frac{3B - 2c_{44}}{6B + 2c_{44}}$
a^2, A	$\frac{(a^2 - 2)}{2(a^2 - 1)}$	$\frac{2A(a^2 - 2)}{(3 + A)a^2 - 4}$	$\frac{(3 - A)a^2 - 4}{(3 + A)a^2 - 4}$	$\frac{1,5a^2 - A - 2}{3a^2 + A - 4}$

Примечание: $B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$, $c_s = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$.

Таблица 2

Параметры a^2 , A , анизотропные ($\sigma_{\langle hkl \rangle}$) и изотропные (σ) коэффициенты Пуассона, упругие модули кубических кристаллов

Кристалл	a^2	A	$\sigma_{\langle 100 \rangle}$ (001)	$\sigma_{\langle 110 \rangle}$ (001)	$\sigma_{\langle 110 \rangle}$ (110)	$\sigma_{\langle 111 \rangle}$ (111)	σ	B	G
								ГПа	
Na	12,23	6,98	0,46	1,21	-0,45	0,24	0,36	6,6	2,0
W	3,34	1,00	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	308	153
C (алмаз)	2,26	1,21	0,10	0,12	0,01	0,05	0,07	442	533
Ge	3,20	1,66	0,27	0,37	0,03	0,16	0,21	75	55
NaCl	2,73	0,72	0,21	0,17	0,36	0,28	0,26	25	15
NaCN	4,65	0,06	0,36	0,03	0,95	0,49	0,47	18	1,2
Ne (24,3 K)	5,32	2,73	0,38	0,68	-0,10	0,22	0,30	0,9	0,4
In _{0,73} Tl _{0,27} (125 K)	8110	1904	0,50	2,00	-1,00	0,41	0,48	41	2,1
Sm _{0,75} Y _{0,25} S	1,43	0,36	-0,67	-0,52	-0,29	-0,34	-0,50	8,3	48
V ₃ Si (4,2 K)	3,44	0,97	0,30	0,29	0,31	0,30	0,30	17,6	8,2
	119,7	50,7	0,50	1,86	-0,89	0,31	0,44	17,8	2,2

Примечание: для V₃Si приведены два набора параметров и расчетных данных соответственно в нормальном и сверхпроводящем состояниях (температура перехода в s -состояние $T_s = 17$ K [12]).

2,7), многие физические свойства изменяются скачком, не исключением являются и упругие постоянные [9]. Используя экспериментальные данные по скоростям распространения упругих волн в монокристаллах системы Sm_{1-x}Y_xS из указанного источника, мы определили концентрационные зависимости параметров $a^2(x)$, $A(x)$ (рис. 1) и далее $\sigma_{\langle hkl \rangle}(x)$, $\sigma(x)$ (рис. 2), предварительно получив функции $B(x)$ и $G(x)$ поликристаллов этой системы.

Из рис. 1 видно, что оба параметра при фазовом переходе изменяются резко (с разрывом), система Sm_{1-x}Y_xS сильно анизотропна (фактор упругой анизотропии A существенно ниже единицы) и, кроме этого, в металлической фазе системы при $x = 0,45$ параметр A проходит через максимум. Интересно отметить, что именно в области концентраций допирующей компоненты $x_c < x < 0,4$ в твердых растворах Sm_{1-x}Y_xS наблюдается сильное отклонение от однозонной модели, а поведение кристаллов указанных составов удается объяснить изменением взаимного расположения двух подзон с большой и малой плотностью состояний (f - и d - подзоны) [12]. Вблизи указанного максимума функции $A(x)$ коэффициент Пуассона σ меняет знак (рис. 2) и собственно полностью ауксетичными являются составы твердых растворов Sm_{1-x}Y_xS при концентрациях $0,15 \leq x \leq 0,45$. Анизотроп-

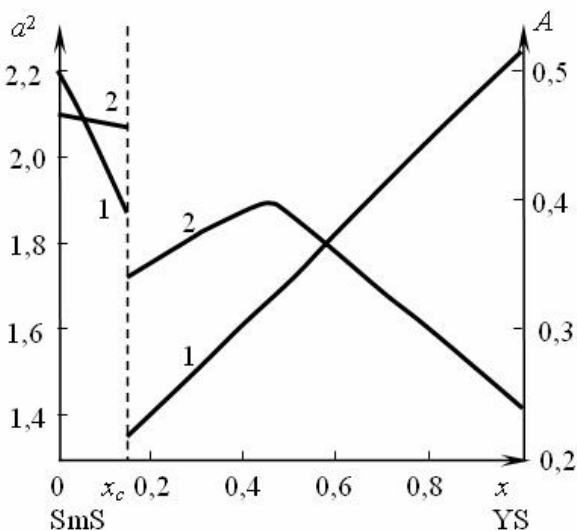


Рис. 1. Зависимости параметров a^2 и A от состава кристаллов твердых растворов Sm_{1-x}Y_xS: 1- a^2 , 2- A

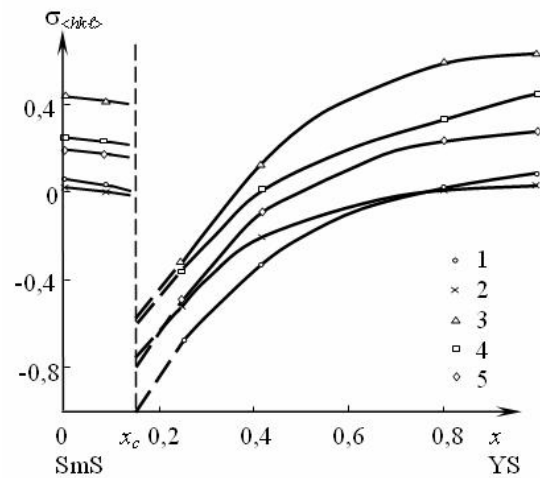


Рис. 2. "Гигантские" скачки коэффициентов Пуассона в сплаве Sm_{1-x}Y_xS при валентном переходе: 1, 2, 3, 4 - монокристалл (1 - $\langle 100 \rangle$, 2 - $\langle 110,001 \rangle$, 3 - $\langle 110,1\bar{1}0 \rangle$, 4 - $\langle 111 \rangle$), 5 - поликристалл.

ные же коэффициенты Пуассона кристаллов этой системы $\sigma_{\langle 100,001 \rangle}$ и $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$ сохраняют отрицательные значения (признаки частичной ауксетичности) при дальнейшем увеличении концентрации второй компоненты вплоть до $x \approx 0,70$.

Итак. Предложены параметры и расчетные соотношения для определения анизотропных коэффициентов Пуассона кубических кристаллов, основанные только на сведениях о скоростях распространения продольных и поперечных упругих волн в кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. На примере 10 кристаллов с основными типами химической связи и широким диапазоном значений предложенных параметров продемонстрирована практическая реализация нового подхода. Показаны виды изменений параметров и коэффициентов Пуассона в кристаллах твердых растворов Sm_{1-x}Y_xS, испытывающих при критической концентрации $x_c = 0,15$ изоструктурный (NaCl – NaCl) электронный (полупроводник – металл) фазовый переход 1-го рода.

Работа выполнена при поддержке губернатора Кемеровской области А.Г. Тулеева (грант 2011 года молодым ученым на проведение фундаментальных и прикладных исследований по приоритетным направлениям социально-экономического развития Кемеровской области).

Литература

1. D.A. Koniok, K.V. Voitsekhovskiy, Yu.M. Pleskachevskiy, and S.V. Shilko. *Journal on Composite Mechanics and Design* **10**(1), 35 (2004).
2. R.V. Goldstein, V.A. Gorodtsov, D.S. Lisovenko. *Doklady Physics*. **56**(7), 399 (2011).
3. R.V. Goldstein, V.A. Gorodtsov, D.S. Lisovenko. *Letters on Materials* **1**(3), 127 (2011) (in Russian) [Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Письма о материалах **1**(3), 127 (2011).]
4. V.N. Belomestnykh, E.G. Soboleva. *Letters on Materials* **1**(2), 84 (2011) (in Russian) [В.Н. Беломестных, Э.Г. Соболева. Письма о материалах **1**(2), 84 (2011).]
5. J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford Press (1957) [Най Дж. Физические свойства кристаллов. ИЛ (1960)].
6. I.N. Franzevich, F. F. Voronov, S. A. Bakuta. *Constants and modules of elasticity of metals and non-metals*, Kiev, Naukova Dumka (1982) 286 p. (in Russian) [И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев: Наукова Думка (1982) 286 с].
7. S. Haussühl, J. Eckstein, K. Recker, F. Wallrafen. *Acta. Cryst.* **A33**, 847 (1977).
8. D.J. Gunton, G.A. Saunders. *Proc. R. Soc. London.* **V. A343**, 63 (1975).
9. Tu Hailing, G.A. Saunders, Y.K. Yogurtçu, H. Bach, S. Methfessel. *J. Phys. C: Solid state Phys.* **17**, 4559 (1984).
10. L.R. Testardi. *Phys. Rev.* **B3**, 95 (1971) [Тестарди Л., Вегер М., Гольдберг И. Сверхпроводящие соединения со структурой b-вольфрама. Сб. статей. Вып. 6. Пер. с англ. А.И. Русинова и Д.М. Черниковой М.: Мир, 1977, 435 с].
11. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *The theory of elasticity*, Moscow, Nauka (1987) 248 p. (in Russian) [Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. 4-е изд. М.: Наука (1987) 248 с].
12. I.A. Smirnov, V.S. Oskotskyii. *Sov. Phys. Usp.* **21**, 117 (1978) [И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН **124**(2), 241 (1978)].
13. V. N. Belomestnykh, Y. P. Pokholkov, V. L. Ulyanov, O. L. Khasanov. *Elastic and acoustic properties of ion, ceramic dielectrics and high-temperature superconductors*. Tomsk: STT (2001) 226 p. (in Russian) [Беломестных В. Н., Похолков Ю. П., Ульянов В. Л., Хасанов О. Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. Томск, 2001. 226 с].
14. R.C. Hanson, J.R. Hallberg, C. Schwab. *Appl. Phys. Lett.* **21**, 490 (1972).