

# Коэффициенты поперечных деформаций кубических ионных кристаллов

Беломестных В.Н., Соболева Э.Г.<sup>†</sup>

<sup>†</sup>sobolevaeno@mail.ru

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

## Lateral strain ratios for cubic ionic crystals

V.N. Belomestnykh, E.G. Soboleva

Yurga Institute of Technology of Tomsk Polytechnic University, Leningradskaya St. 26, 652055 Yurga

При стандартных условиях на основе известных экспериментальных значений постоянных жесткости  $c_{ij}$  кубических ионных монокристаллов с разными типами кристаллических решеток (B1, B2, B3, NaClO<sub>3</sub>) определены анизотропные и изотропные для поликристаллов коэффициенты Пуассона галогенидов, галогенатов, цианидов щелочных металлов, а также галогенидов меди, серебра, таллия и аммония. Установлено, что при комнатной температуре и атмосферном давлении отрицательными значениями коэффициента Пуассона в направлении  $\langle 110 \rangle$  (вдоль  $1\bar{1}0$ ) обладают LiF и галогениды меди. При этом коэффициент Пуассона аномально положителен в цианидах щелочных металлов. Исследованы температурные (LiF, NaCN) и барические (CuCl) зависимости коэффициентов Пуассона.

**Ключевые слова:** коэффициент Пуассона, ауксетик, упругие свойства, анизотропия, ионные кристаллы

In the present work, using the known experimental data on the stiffness constants,  $c_{ij}$  of cubic ionic singlecrystals with different types of crystal lattice (B1, B2, B3, NaClO<sub>3</sub>), we define anisotropic and isotropic (for polycrystals) Poisson's ratios of halogenides, halogenates, cyanides of alkali metals and halogenides of copper, silver, thallium and ammonium. It has been established that at room temperature and atmospheric pressure LiF and copper halogenides have negative Poisson's ratio in the direction  $\langle 110 \rangle$  (along  $1\bar{1}0$ ). At the same time, the Poisson's ratio in the direction  $\langle 110 \rangle$  is anomalously positive in cyanides of alkali metals. Temperature (LiF, NaCN) and pressure (CuCl) dependences of Poisson's ratios are reported.

**Keywords:** Poisson's ratio, auxetic, elastic properties, anisotropy, ionic crystals

Начиная с последней четверти прошлого века и по настоящее время мы являемся свидетелями все возрастающего интереса к одному из основных физико-механических параметров твердого тела, введенного Симеоном Дени Пуассоном 200 лет назад и названного в его честь. Коэффициент Пуассона является относительной мерой поперечной деформации и наиболее информативным параметром теории упругости. Основное внимание современных исследователей данного научного направления обращено, в первую очередь, к предельным отрицательным (-1,0) и положительным (+0,5) значениям коэффициента Пуассона в упруго изотропных твердых материалах. Устанавливаются критерии и обсуждаются механизмы межатомных взаимодействий, приводящие к отрицательным и аномально большим положительным значениям коэффициента Пуассона и в упруго анизотропных средах (кристаллах) [1,2]. Для кубических

металлов, например, общей особенностью является отрицательный коэффициент Пуассона при их растяжении вдоль оси  $\langle 110 \rangle$  (приблизительно у 70%) [3,4].

Упругие свойства ионных монокристаллов изучаются достаточно интенсивно, однако систематических исследований их анизотропных коэффициентов Пуассона фактически не проводилось. Настоящая работа частично восполняет этот пробел и посвящена расчетам коэффициентов Пуассона по основным кристаллографическим направлениям в простых по составу и строению ионных монокристаллах с четырьмя типами кристаллической решетки при стандартных условиях. Проанализирована справедливость предложенного авторами критерия неаксиальной ауксетичности кубических кристаллов. С использованием трех приближений (Фохт-Ройс-Хилла, Peresada, Александрова) получены средние значения модулей сдвига поликристаллов изучаемых ионных со-

единений и с привлечением сведений по модулям всестороннего сжатия определены их изотропные коэффициенты Пуассона. Изучены температурные изменения коэффициентов Пуассона во всей области существования твердого состояния фторида лития (LiF), ориентационно разупорядоченной кубической фазы цианида натрия (NaCN), включая точку фазового перехода 2-го рода в частично упорядоченную ромбическую структуру решетки ( $T_c = 284,7$  K), а также зависимость от давления коэффициентов Пуассона кристалла хлорида меди (CuCl), в том числе при критическом давлении  $P_c = 9,75$  кбар (фазовый переход 1-го рода  $B3 \rightarrow B1$ ). Критерий неаксиальной ауксетичности кубических кристаллов на основе представлений изложенных в [3], мы предлагаем в виде положительности дроби из комбинации упругих постоянных второго порядка

$$\delta_{\langle 110 \rangle} = \frac{c_{11}c_{44} - 3Bc_s}{6Bc_{44}c_s} > 0, \quad (1)$$

где  $B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$  модуль объемной упругости, а

$c_s = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$  сдвиговая постоянная.

Расчет коэффициентов Пуассона монокристаллов ( $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ ) и поликристаллов ( $\sigma$ ) проводили по известным соотношениям теории упругости с использованием значений постоянных жесткости  $c_{ij}$  и упругих модулей  $B$  и  $G$  (модуль сдвига). Сведения по  $c_{ij}$  для галогенидов и галогенатов щелочных металлов, серебра, таллия и аммония взяты из справочника [5] и монографии [6]; для цианидов щелочных металлов из работ [7-11], а для галогенидов меди [12, 13]. Модуль сдвига находили как среднее значение из трех приближений: Фохт – Ройс – Хилла (ФРХ) [5, 6], G. Peresada [14] и К.С. Александрова [15].

Анизотропные коэффициенты Пуассона, как и ожидалось по критерию  $\delta_{\langle 110 \rangle}$ , оказались отрицательными для направления  $\langle 110 \rangle$  в кристаллах LiF, CuCl, CuBr и CuI. Минимальные и максимальные величины коэффициента Пуассона для данного направления монокристаллов не зависят от типа решетки, а определяются фактором упругой анизотропии: в галогенидах лития и меди ( $A > 1$ )  $\sigma_{\langle 110, \bar{1}\bar{0} \rangle}$  минимальны,  $\sigma_{\langle 110, 001 \rangle}$  максимальны; во всех других галогенидах, цианидах и галогенатах щелочных металлов, равно как и в галогенидах серебра, таллия и аммония (для всех  $A < 1$ ), ситуация обратная –  $\sigma_{\langle 110, 001 \rangle}$  минимальны,  $\sigma_{\langle 110, \bar{1}\bar{0} \rangle}$  максимальны.

Модули сдвига по трем приближениям для каждого вещества согласуются между собой в пределах нескольких процентов, за исключением NaCN (максимальное различие 30 %). Все изотропные коэффициенты Пуассона положительны при стандартных условиях, максимальный из них у NaCN (0,458), минимальный у LiF (0,153).

Наличие отрицательных коэффициентов Пуассона в одном из кристаллографических направлений при стандартных условиях в LiF, CuCl, CuBr и CuI, а также максимально положительное его значение в NaCN, естественно, побуждает расширить параметры состояния

для указанных объектов исследования и выяснить поведение анизотропных и изотропных коэффициентов

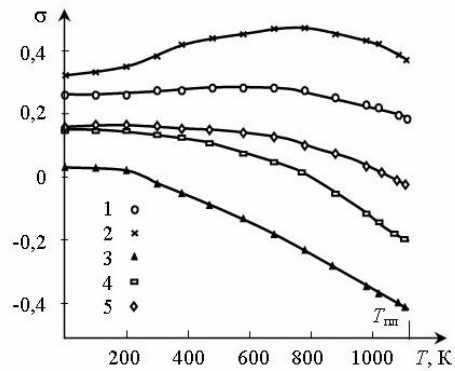


Рис. 1 Температурные изменения коэффициентов Пуассона кристалла LiF: 1 -  $\sigma_{\langle 100 \rangle}$ , 2 -  $\sigma_{\langle 110, 001 \rangle}$ , 3 -  $\sigma_{\langle 110, \bar{1}\bar{0} \rangle}$ , 4 -  $\sigma_{\langle 111 \rangle}$ , 5 -  $\sigma$  (поликристалл)

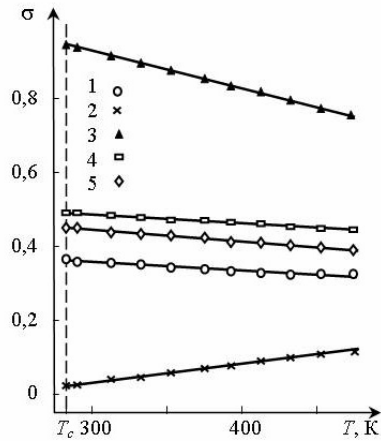


Рис. 2 Температурные изменения коэффициентов Пуассона кристалла NaCN I: 1 -  $\sigma_{\langle 100 \rangle}$ , 2 -  $\sigma_{\langle 110, 001 \rangle}$ , 3 -  $\sigma_{\langle 110, \bar{1}\bar{0} \rangle}$ , 4 -  $\sigma_{\langle 111 \rangle}$ , 5 -  $\sigma$  (поликристалл)

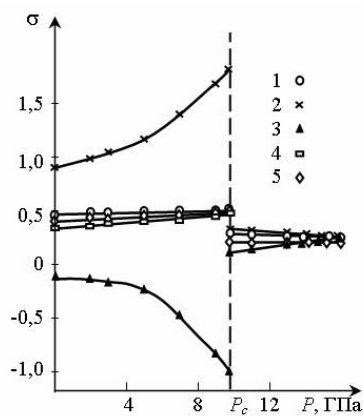


Рис. 3 Изменения коэффициентов Пуассона кристалла CuCl в фазах  $B3 \rightarrow B1$  под давлением: 1 -  $\sigma_{\langle 100 \rangle}$ , 2 -  $\sigma_{\langle 110, 001 \rangle}$ , 3 -  $\sigma_{\langle 110, \bar{1}\bar{0} \rangle}$ , 4 -  $\sigma_{\langle 111 \rangle}$ , 5 -  $\sigma$  (поликристалл)

Пуассона при этом. В связи с выше изложенным, мы рассмотрели температурные изменения коэффициентов Пуассона в кристаллах LiF, NaCN I (рис. 1, 2) и зависимость от давления  $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ ,  $\sigma$  в кристалле CuCl (рис. 3).

Широкий интервал температур для LiF (рис. 1) охватывал всю шкалу его существования в твердом состоянии условно от 0 K (экстраполяция от 4,2 K) до температуры плавления  $T_{пл} = 1143$  K (экстраполяция от 1023 K). Характер изменения с температурой всех пяти коэффициентов Пуассона в этом кристалле примерно одинаков – плавное слегка нелинейное вначале увеличение сменяется уменьшением с ростом температуры, скорость которого возрастает в области предплавления. Значения трех коэффициентов Пуассона -  $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$ ,  $\sigma_{\langle 111 \rangle}$ ,  $\sigma$  - при повышении температуры последовательно переходят из положительной области в отрицательную соответственно при температурах 260 K, 800 K и 1065 K. Таким образом, кристалл LiF в состоянии предплавления становится ауксетиком.

Коэффициенты Пуассона высокотемпературной кубической фазы кристалла цианида натрия NaCN I в зависимости от температуры линейны (рис. 2, атмосферное давление). В точке перехода  $T_c$  в частично упорядоченную ромбическую фазу NaCN II изотропный коэффициент Пуассона приближается к предельному положительному значению и при дальнейшем понижении температуры на зависимости  $\sigma(T)$  очевиден излом. Все коэффициенты Пуассона кубической фазы кристалла NaCN I положительны в исследованном интервале температур и ожидаются таковыми вплоть до плавления ( $T_{пл} = 835$  K). Нулевого значения может достичь лишь коэффициент Пуассона  $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$  в фазе NaCN II вблизи температуры 250 K (экстраполяция от  $T_c$ ). Весьма своеобразным оказался график барических зависимостей коэффициентов Пуассона кристалла хлористой меди (рис. 3, комнатная температура). Прежде всего отметим, что все коэффициенты Пуассона в точке структурного перехода  $P_c$  B3→B1 испытывают скачки, что характерно для фазовых переходов 1-го рода. Анизотропные коэффициенты Пуассона  $\sigma_{\langle 100 \rangle}$ ,  $\sigma_{\langle 111 \rangle}$  и изотропный  $\sigma$  в зависимости от давления линейны в обеих фазах CuCl. Изотропный коэффициент Пуассона при критическом давлении  $P_c$  в фазе B3 CuCl близок к предельному положительному значению.

Существенную зависимость в фазе условно низкого давления при  $P < P_c$  испытывают только коэффициенты Пуассона при деформировании кристалла CuCl вдоль гранной диагонали  $\langle 110 \rangle$ . При этом поперечные деформации по отношению к данному направлению противоположны по знаку и почти симметричны. В фазе высокого давления ( $P > P_c$ ) CuCl (B1) линейные изменения коэффициентов Пуассона с ростом давления таковы, что их значения сближаются и, следовательно, вблизи  $P = 15$  ГПа кристалл хлорида меди становится упруго изотропным (по крайней мере, почти изотропным).

В качестве заключения по работе приведем следующее. Исследованы (комнатная температура, атмосферное давление) анизотропные  $\sigma_{\langle hkl \rangle}$  и изотропные  $\sigma$  коэффициенты Пуассона 36 ионных, ионно-молекулярных и ионно-ковалентных кубических кристаллов с типами решеток B1 (NaCl), B2 (CsCl), B3 (ZnS, сфалерит) и  $\text{NClO}_3$ .

Установлено, что в кристаллографическом направлении  $\langle 110 \rangle$  два коэффициента Пуассона принимают

минимальные или максимальные значения в зависимости от отклонения фактора упругой анизотропии по отношению к единице ( $A > 1$  или  $A < 1$ ). Относительно высокие положительные значения коэффициентов Пуассона наблюдаются в кристаллах с существенно нецентральным характером взаимодействия между ионами (цианиды щелочных металлов, галогениды серебра и меди). Критерий неаксиальной ауксетичности  $\delta_{\langle 110 \rangle} > 0$  при стандартных условиях выполняется в кристаллах LiF, CuCl, CuBr, CuI и для них один из коэффициентов Пуассона в кристаллографическом направлении  $\langle 110 \rangle$  отрицательный. Все адиабатические (динамические) коэффициенты Пуассона кристаллов  $\text{NaClO}_3$  и  $\text{NaBrO}_3$  положительные.

В интервале  $0 - T_{пл}$  (1143 K) характер температурной зависимости коэффициентов Пуассона кристалла LiF одинаков – начальный рост в режиме повышения температуры с последующим плавным переходом к уменьшению. При этом три коэффициента Пуассона -  $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$ ,  $\sigma_{\langle 111 \rangle}$  и  $\sigma$  - меняют свои положительные значения на отрицательные соответственно при температурах 260 K, 800 K и 1065 K. Таким образом, за 78 градусов до плавления кристалл LiF становится ауксетиком.

В ориентационно разупорядоченной по анионам  $\text{CN}^-$  фазе кристалла NaCN I коэффициенты Пуассона в интервале  $T_c$  (284,7 K) – 475 K линейны и положительны. При этом  $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$  при повышении температуры растет, остальные коэффициенты Пуассона уменьшаются. В критической точке  $T_c$  сегнетоупругого перехода NaCN I → NaCN II коэффициент Пуассона изотропного цианида натрия близок к предельному положительному значению ( $\sigma = 0,454$ ). При  $T < T_c$  ожидается  $\sigma_{\langle 110,001 \rangle} \rightarrow 0$  вблизи  $T \approx 250$  K, что близко к параметру  $T_0 = 255,4$  K, описывающему смягчение постоянной жесткости  $c_{44}(T)$  ( $c_{44} \rightarrow 0$ ) [7] и сегнетоупругий переход [16].

Зависимости коэффициентов Пуассона от давления кристалла CuCl существенно разные в фазе B3 ( $P < P_c$ ) и в фазе B1 ( $P > P_c$ ). С повышением давления в интервале  $0 - P_c$  (9,75 ГПа)  $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$  нелинейно увеличивается (116%), а  $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$  нелинейно уменьшается (700%). Коэффициент Пуассона изотропного CuCl при  $P_c$  достигает максимального положительного значения ( $\sigma = 0,485$ ), близкого к предельному. При переходе B3 → B1 все коэффициенты Пуассона изменяются скачком. В фазе B1 коэффициенты Пуассона линейно сближаются и вблизи давления  $P = 15$  ГПа кристалл CuCl почти упруго изотропен.

## Литература

1. D. A. Konek, K. W. Wojciechowski, Y. M. Pleskachevsky, S. V. Shilko. Mechanics of composite materials and constructions. **10**, 35 (2004) (in Russian).
2. S. V. Dmitriev, A. A. Vasiliev, N. Yoshikawa, T. Shigenari, Y. Ishibashi. Phys. stat. sol. b. **242**, 528 (2005).
3. I. N. Svetlov, A. I. Epishin, A. I. Krivko and other. DAN USSR. **302**, 1372 (1988) (in Russian).
4. R. H. Baughman, J. M. Shacklette, A. A. Zakhidov, S. Stafstrom. Nature. **392**, 362 (1998).

5. 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).
6. V. N. Belomestnikh, Yu. P. Poholkov, 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)
7. S. Haussühl, J. Eckstein, K. Recker, F. Wallrafen. Acta. Cryst. A **33**, 847 (1977).
8. R. K. Satija, C. H. Wang. J. Chem. Phys. **66**, 2221 (1977).
9. S. Haussühl. Solid State Communic. **13**, 147 (1973).
10. A. Loidl, S. Haussühl, J. K. Kjems. Z. Phys. B **50**, 187 (1983).
11. N. K. Gaur, P. Singh, E. G. Rini, J. Galgale, R. K. Singh. Pramana J. Phys. **63**, 419 (2004).
12. R. C. Hanson, J. R. Hallberg, C. Schwab. Appl. Phys. Lett. **21**, 490 (1972).
13. R. K. Singh, D. C. Gupta. Phys. Rev. B. **40**, 11278. (1989).
14. L. D. Landau, E. M. Lifshitz. The theory of elasticity, Moscow, Nauka (1987) 248 p. (in Russian).
15. S. B. S. Sastry, R. B. Tripathi, C. Ramasastry. J. Non – metals. **1**, 93 (1972).
16. D. Sahu, S. D. Mahanti. Phys. Rev. B. **26**, 2981 (1982).