

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

*Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису*


**ТАЩУК РОМАН ЮРІЙОВИЧ**

УДК 54:539.37:538.9]

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ДЕФОРМАЦІЯ АНІЗОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ З РІЗКО НЕЛІНІЙНИМИ**  
**МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ В УМОВАХ ОБМЕЖЕНОЇ**  
**РЕЛАКСАЦІЇ НАПРУЖЕНЬ**  
**104 «Фізика та астрономія»**  
**10 «Природничі науки»**

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Р.Ю. Ташук

Наукові керівники: **Борча Мар'яна Драгошівна**, доктор фізико-математичних наук, доцент

**Раранський Микола Дмитрович**, доктор фізико-математичних наук, професор

Чернівці – 2023

## АНОТАЦІЯ

*Тащук Р.Ю.* Деформація анізотропних кристалів з різко нелінійними механічними властивостями в умовах обмеженої релаксації напружень. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича МОН України, Чернівці, 2023.

Дисертація присвячена дослідженню основних акустичних характеристик моно-, полікристалів і 2D-кристалічних наночарів в рамках теорії пружності для анізотропних кристалів і з використанням методів фізичної акустики та обробки експериментальних результатів за допомогою ІТ технологій. Для побудови характеристичних поверхонь модулів Юнга (ХПМЮ)  $E_i(x,y,z)$ , кутових розподілів коефіцієнтів Пуассона (КРКП)  $\mu(\varphi,\theta,\psi)$ , вказівних поверхонь акустичності (ВПА)  $S(x,y,z)$  та визначення естремальних значень коефіцієнтів Пуассона (ЕЗКП)  $\mu_{min}$ ,  $\mu_{max}$  і ступеню акустичності  $S_a$  створено пакет комп'ютерних програм для монокристалів довільної сингонії. Проаналізовані закономірності та механізми формування основних акустичних характеристик в таких матеріалах з врахуванням типу хімічного зв'язку.

**Перший розділ** дисертації присвячений огляду літератури. Коротко висвітлені основні положення теорії пружності для анізотропних кристалів усіх кристалічних категорій та її трансформація для плівок та наночарів, які зазнають періодичної термомеханічної дії в умовах обмеженої релаксації напружень, зумовленої анізотропією термічних властивостей та термічно- і кристалографічно-обмеженою рухливістю дефектів кристалічної структури. Описані методи вимірювання швидкостей поширення акустичних хвиль та визначення пружних констант кристалів усіх категорій. Приділено увагу виявленню особливостей поведінки дефектів кристалічної будови та їх комплексів, утворення і рух яких відіграє вирішальну роль у релаксації механічних напружень внаслідок деформації матеріалу, що виникають в усіх напрямках у кристалах, у тому числі напрямках з «аксіальним», «неаксіальним»

чи «змішаним» типами ауксетичності.

**У другому розділі** вивчався вплив деформації та анізотропії на основні ауксетичні характеристики стабільних і метастабільних поліморфних модифікацій діоксиду кремнію (альфа та бета кварцу, альфа та бета кристобаліту, коеситу і стишовіту, відповідно). Для них побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга  $E_i(x,y,z)$ , кутові розподіли  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  та вказівні поверхні ауксетичності. Виявлено однозначну кореляцію між анізотропією ХПМЮ і ауксетичністю монокристалів. Показано, що і кварц, і кристобаліт стають абсолютними ауксетиками із ступенем ауксетичності  $S_a = 1$  лише при наближенні до точок поліморфних перетворень між  $\alpha$ - і  $\beta$ - фазами при  $T_{\phi 1} = 846$  К для кварцу, та при  $T_{\phi 2} = 1050$  К для переходу між  $\alpha$ - і  $\beta$ - модифікаціями кристобаліту. При цьому екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{\min}$  і  $\mu_{\max}$  приймають від'ємні значення. Досліджено швидкості поширення акустичних хвиль у кристалах кремнезему у широкому інтервалі температур і показано, що у монокристалах кристобаліту має місце аномальне розм'якшення модулів пружності  $C_{11} \rightarrow C_{44}$  та аномальні ефекти рівності повздовжніх  $v_l$  і поперечних  $v_{l1}$  і  $v_{l2}$  фазових швидкостей ультразвуку:  $v_l = v_{l1} = v_{l2}$ , які пов'язані з появою від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона.

В рамках теорії дислокацій проаналізовані особливості поведінки лінійних дефектів та їх об'єднань з точковими дефектами (вакансіями та міжвузловими атомами) в ауксетичних і неауксетичних напрямках у кристалах кремнезему, для яких характерною є «часткова» чи «змішана» ауксетичність.

**У третьому розділі** із аналізу закономірностей і механізмів формування характеристичних поверхонь  $E_i(x,y,z)$ , кутових розподілів  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  та вказівних поверхонь ауксетичності монокристалів кубічної, гексагональної, тетрагональної і ромбічної сингоній виявлені кристали, які можуть досягти граничних від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона, передбачених класичною теорією пружності для ізотропних середовищ. Показано, що саме масив від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона формує зображення вказівних поверхонь ауксетичності. Встановлено, що з пониженням симетрії кристалів

зростає кількість кристалографічних напрямків, в яких кристали поступово перетворюються з «часткових» на «змішані» або навіть «абсолютні» ауксетики. Виявлено, що більшість монокристалів вищої і середньої категорії ледве досягають мінімальних граничних значень коефіцієнтів Пуассона. Тому для отримання ауксетичних матеріалів з високими ударно-енергетичними та сейсмічно стійкими характеристиками запропоновано використовувати речовини, що належать до низької кристалографічної категорії, зокрема моноклінної. Побудовані об'ємні зображення поверхонь модулів Юнга, кутових розподілів коефіцієнтів Пуассона та вказівних поверхонь ауксетичності для ряду моноклінних кристалів, таких як лабрадорит, дигідрофосфат цезію, ніобат лантану, антрацену, нафталену, бібензилу та ін., які дозволяють визначити розподіл за напрямками екстремальних значень коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$ ,  $\mu_{max}$  і ступінь ауксетичності  $S_a$  в цих кристалах. Показано, що екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$  і  $\mu_{max}$  для органічних молекулярних кристалів з молекулярно-ковалентним типом зв'язку змінюються у суттєво вузьких інтервалах, ніж для неорганічних моноклінних кристалів з іонним та іонно-ковалентним типами зв'язку. Так інтервал зміни  $\mu_{min}$  в молекулярних кристалах практично в 3 рази, а  $\mu_{max}$  майже у 8 разів менший, ніж у неорганічних кристалах, відповідно.

**У четвертому розділі** із застосуванням лінійної теорії пружності анізотропних кристалів та використанням експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$  і податливостей  $S_{ij}$ , наведених в таблицях Ландольт-Берштейна, вперше побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга, кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів інтерметалічних сполук *Ag-Au*, *Cu-Ni*, *Cu-Au*, *Cu-Zn* і *Cu-Mn*. Встановлено надзвичайно високу чутливість складової екстремальних значень модулів Юнга у напрямку  $\langle 110 \rangle$   $E_{\langle 110 \rangle}$  до аномальних деформацій при фазових перетвореннях типу «порядок-непорядок», які протікають як при впорядкуванні атомів, так і при впорядкуванні спінів при магнітних перетвореннях. Виявлено аномалії концентраційних залежностей ауксетичних параметрів  $\mu_{min}(X)$ ,  $\mu_{max}(X)$

та ступеня ауксетичності  $S_a(X)$  поблизу точок фазового перетворення типу «впорядкування-розпорядкування» першого і другого роду. Досліджені особливості зміни кінематичних властивостей дислокацій і дислокаційних атмосфер із зміною концентрації точкових дефектів у звичайних і ауксетичних напрямках у кристалах *Cu-Mn*. Виявлено існування нано-каналів підвищеної пластичності поблизу екстраплощин крайових дислокацій, що залягають в ауксетичних напрямках у кристалах цих інтерметалідів.

**У п'ятому розділі** роботи досліджено зміну характеру деформації нано-шарів індію в залежності від температури і кристалографічних напрямів у шарі при жорсткому низькотемпературному термомеханічному циклуванні в інтервалі 2 - 300 К. Показано, що посилення анізотропії термопружних деформацій у цьому металі при переході від об'ємних ізотропних полікристалічних до квазіанізотропних 2D-наноконтактів призводить до появи в деяких кристалографічних напрямках при напруженнях порядку межі міцності  $\sigma_B$  «від'ємних» дилатацій в інтервалі 15–(80)100 К. Проаналізовано механізми утворення в шарах індію механічних напружень такого рівня, які накопичуються в умовах обмеженого простору і обмеженої рухливості дислокацій при криогенних температурах. В рамках дислокаційної моделі оцінено висоту бар'єрів Пайєрлса для перегинів на дислокаціях в індії та коефіцієнти їх прозорості. Виявлено високу ймовірність їх подолання шляхом проникнення (тунелювання) перегинів-солітонів через бар'єри у тих кристалографічних напрямках, для яких коефіцієнти Пуассона  $\mu \sim 0,5$  і які можуть слугувати каналами релаксації руйнівних напружень, що накопичились у шарі.

**Ключові слова:** ауксетизм, деформації, кристали, структура, вказівні поверхні, анізотропія, пружні константи, наношари, механічні напруги, дислокації, вакансії, міжвузольні атоми, бар'єри Пайєрлса, акустичні фонони, комп'ютерне моделювання.

**ABSTRACT**

Tashchuk R.Yu. Deformation of anisotropic crystals with sharply nonlinear mechanical properties under conditions of limited stress relaxation. Qualified scientific work as a manuscript.

The dissertation is submitted for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the speciality 104 - Physics and astronomy. – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2023.

The dissertation is devoted to study the main auxetic characteristics of the single crystals, polycrystals, films and nanolayers within the framework of the elasticity theory for anisotropic crystals, by the methods of physical acoustics and computer technologies for processing experimental results. Software has been developed to construct characteristic surfaces of Young's moduli (CSYM)  $E_i$ , angular distributions of Poisson's ratios (ADPR)  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$ , indicating auxeticity surfaces (IAS)  $S(x,y,z)$ , and determine the extreme values of Poisson's ratios (EVPR)  $\mu_{min}, \mu_{max}$  and degree of auxeticity  $S_a$  for single crystals of arbitrary syngony. The regularities and mechanisms of the formation of the main auxetic characteristics in such materials are analyzed taking into account the type of chemical bond.

The first chapter of the dissertation is devoted to a review of the literature. Briefly highlighted are the main provisions of the theory of elasticity for anisotropic crystals of all crystalline categories and its transformation for 2D layers under periodic thermomechanical action in conditions of limited stress relaxation caused by anisotropy of thermal properties and thermally and crystallographically limited mobility of defects in the crystal structure. Methods for measuring the propagation velocities of acoustic waves and determining the elastic characteristics of crystals of all categories are described. Attention is paid to revealing the features of the behaviour of defects in the crystal structure and their complexes, the formation and movement of which play a decisive role in the relaxation of mechanical stresses arising during material deformation in normal and auxetic directions in crystals with "axial", "non-

axial" or "mixed" auxetic types.

The second chapter studied the influence of deformation and anisotropy of elastic constants on the main auxetic characteristics of stable and metastable polymorphic modifications of silicon dioxide (alpha and beta quartz, alpha and beta cristobalite, coesite and stishovite, respectively).  $E_i(x,y,z)$ , angular distributions  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  and indicating auxetic surfaces were constructed for them. An unequivocal correlation between the anisotropy of CSYM and the auxeticity of single crystals was revealed. It is shown that both quartz and cristobalite become absolute auxetics with the degree of auxeticity  $S_a = 1$  only when approaching the points of polymorphic transformations between the  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases at  $T_{f1} = 846$  K for quartz, and at  $T_{f2} = 1050$  K for the transition between  $\alpha$ - and  $\beta$ -modifications of cristobalite. At the same time, the extreme values of Poisson's ratios (EVPR)  $\mu_{\min}$  and  $\mu_{\max}$  take negative values. Within the framework of the theory of dislocations, the features of the behaviour of linear defects and their combinations with point defects in auxetic directions on silica crystals are analyzed. The velocities of propagation of acoustic waves in silica crystals in a wide temperature range were studied, and it was shown that in single crystals of cristobalite there is anomalous softening of elastic moduli  $C_{11} \rightarrow C_{44}$  and anomalous effects of the equality of longitudinal  $v_l$  and transverse  $v_{l1}$  and  $v_{l2}$  phase velocities of ultrasound:  $v_l = v_{l1} = v_{l2}$ , which are associated with the appearance of negative values of Poisson's ratios.

Within the framework of the theory of dislocations, the peculiarities of the behavior of linear defects and their associations with point defects (vacancies and interstitial atoms) in auxetic and normal (non-auxetic) directions in silica crystals, which are characterized by "partial" or "mixed" auxeticity, are analyzed.

In the third chapter, from the analysis of regularities and mechanisms of formation of characteristic surfaces  $E_i(x,y,z)$ , angular distributions  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  and indicating auxeticity surfaces of single crystals of cubic, hexagonal and rhombic syngony, crystals were found that can reach the boundary negative values of Poisson's ratios provided by the classical theory of elasticity for isotropic media. It is shown that it is the array of negative values of Poisson's ratios that forms the image of the

indicating auxeticity surfaces.

It was established that with decreasing symmetry of crystals, the number of crystallographic directions increases, in which crystals gradually transform from “partial” to “mixed” or even “absolute” auxetics. It was revealed that the majority of single crystals of the highest and middle categories barely reach the minimum boundary values of Poisson’s ratios. Therefore, in order to obtain auxetic materials with high shock-energy and seismically stable characteristics, it is proposed to use materials belonging to a low category, in particular, monoclinic. Three-dimensional images of the surfaces of Young’s moduli, angular distributions of Poisson’s ratios and indicating auxeticity surfaces for a number of monoclinic crystals, such as labradorite, cesium dihydrogen phosphate, lanthanum niobate, anthracene, naphthalene, bibenzyl, etc., were constructed, which allow determining the distribution along the directions of extreme values of Poisson’s ratios  $\mu_{min}$ ,  $\mu_{max}$  and degree of auxeticity  $S_a$  in these crystals. It is shown that the extreme values of Poisson’s ratios  $\mu_{min}$  and  $\mu_{max}$  for organic molecular crystals with a molecular-covalent bond type change in significantly narrower intervals than for inorganic monoclinic crystals with ionic and ion-covalent bond types. Thus, the interval of change of  $\mu_{min}$  in molecular crystals is almost 3 times, and  $\mu_{max}$  is almost 8 times smaller than in inorganic crystals, respectively.

In the fourth chapter, with the application of the linear theory of elasticity of anisotropic crystals and the use of experimental values of elastic moduli  $C_{ij}$  and compliances  $S_{ij}$ , given in the Landolt-Börnstein tables, characteristic surfaces of Young’s moduli, angular distributions of Poisson’s ratios  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  and indicating auxeticity surfaces of single crystals of *Ag-Au*, *Cu-Ni*, *Cu-Au*, *Cu-Zn* and *Cu-Mn* intermetallic compounds are for the first time constructed. The extremely high sensitivity of the component of the extreme values of Young’s moduli  $E_{\langle 110 \rangle}$  to abnormal deformations during order-disorder phase transformations which occur both during the arrangement of atoms and during the arrangement of spins during magnetic transformations was established. Anomalies of the concentration dependences of the auxetic parameters  $\mu_{min}(X)$ ,  $\mu_{max}(X)$  and the degree of auxeticity  $S_a(X)$  near the points of the phase transformation of the first and second ordering type were revealed.



Peculiarities of changes in the kinematic properties of dislocations and dislocation atmospheres with changes in the concentration of defects in normal and auxetic directions in *Cu-Mn* crystals were investigated. The existence of nano-channels of increased plasticity near the extraplanes of edge dislocations lying in auxetic directions in intermetallic crystals was revealed.

In the fifth chapter of the work, the change in the nature of the deformation of thin layers of indium depending on the temperature and crystallographic directions during hard low-temperature thermomechanical cycling in the range of 2- 300 K is investigated. It is shown that the increase in the anisotropy of thermoelastic deformations in this metal in going from volumetric isotropic polycrystalline to quasi-anisotropic 2D nanocontacts leads to the appearance in some crystallographic directions at  $\sim\sigma_B$  stresses of “negative” dilatations in the range of 15– (80)100 K. Mechanisms of formation of mechanical stresses in indium layers at such a level that accumulate in conditions of limited space and limited mobility of dislocations at cryogenic temperatures were analyzed. Within the framework of the dislocation model, the height of Peierls barriers for kinks on dislocations in indium and their transparency coefficients were estimated. A high probability of overcoming them by penetration (tunnelling) of kinks-solitons through barriers in those crystallographic directions for which Poisson’s ratios  $\mu \sim 0,5$  and which can serve as relaxation channels for destructive stresses accumulated in the layer is revealed.

**Key words:** auxeticity, deformations, crystals, structure, indicating surfaces, anisotropy, elastic constants, nanolayers, mechanical stresses, dislocations, vacancies, interstitial atoms, Peierls barriers, acoustic phonons, computer simulation.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Наукові праці, в яких опубліковані  
основні наукові результати дисертації**

***Наукові праці у виданнях, включених до переліку  
наукових фахових видань України***

1. Raranskyi M.D., Oliinych-Lysiuk A.V., Kurek I.G., Tkach O.O., Tashchuk R.Yu., Lysiuk O.V. Features of Thermoplastic Deformations of Quasi-Anisotropic 2D Layers of Indium. *Metallophysics and Advanced Technologies*. 2020. Vol. 42, no. 7. P. 1015–1027.

***Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань  
України та проіндексовані у наукометричній базі даних Scopus***

2. Раранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Тащук Р.Ю., Лисюк О.В., Тащук О.Ю. Особливості деформації в кристалах In у широкому інтервалі температур / Features of Deformation in Crystals of Indium in a Wide Range of Temperatures. // *Металлофізика и новейшие технологии*. 2018. Т. 40. №11. С.1453-1463.
3. Раранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Тащук Р.Ю., Тащук О.Ю., Струк А.Я., Унгурян М.А. Ауксетичні властивості деяких інтерметалічних сполук / Auxetic properties of some intermetallic compounds. *Фізика і хімія твердого тіла / Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, no. 4. P. 764-775.

***Наукові праці у періодичних наукових виданнях,  
проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus***

4. Raransky M., Oliinych-Lysiuk A., Tashchuk R., Unhurian M. Discovering the mechanisms that form the auxetic properties of single crystals in a monoclinic crystal system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 5, no. 5 (107). (Q3).
5. Raranskiy M.D., Oliynych-Lysiuk A.V., Tashchuk R.Yu., Struk A.Ya., Tashchuk O.Yu., Hulyk S. V. Auxetic properties of silicon dioxide single crystals. *SPIE*. 2021, Vol. 12126. ISSN: 0277-786X

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

6. Oliynich-Lysyuk A.V., Tashchuk O.Yu., Tashchuk R.Yu., Raransky M.D. Reserch features of deformation of nano-microcrystalline auxetics. The International research and practice conference “*Nanotechnology and Nanomaterials*” (NANO-2017), Abstract Book (Chernivtsy, 23-26 August 2017) / Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kiev: SME “Burlaka”, 2017. P. 758.
7. Раранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Тащук Р.Ю., Лисюк О.В., Тащук О.Ю. Дослідження процесів деформації в кристалах In у широкому інтервалі температур. *Materials of the international scientific - practical conference «Structural relaxation in solids»* (Vinnitsia, 22 - 24 May 2018)/ Vinnitsia, 2018. P. 23-25.
8. Олійнич-Лисюк А.В., Раранський М.Д., Тащук О.Ю., Тащук Р.Ю., Лисюк О.В. Особливості деформації мікрокристалічного індію в широкому інтервалі температур. *III Всеукраїнська науково-практичній конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2018)*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., Дніпро, 21-23 листопада 2018. Дніпро, 2018. С. 196-197.
9. Raransky M.D., Tashchuk R.Yu., Kurek I.G., Oliynich-Lysyuk A.V. Thermoplastic Properties of Quasi-Isotropic Indium Layers. *XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials.* / Ed. By Prof. V.V. Prokopiv. Ivano Frankivsk: Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2019. P. 257.
10. Раранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Курек І.Г., Тащук Р.Ю., Тащук О.Ю. Про інверсію знаку деформації в шарах In. II Міжнародна конференція “*Функціональні матеріали для інноваційної енергетики*” (ФМІЕ-2020): матеріали Міжнар. конф., Київ, 25-27 травня 2020. Київ, 2020. С. 50.
11. Tashchuk R.Yu., Raransky N.D., Oliinych-Lysiuk A.V., Kurek I.G., Tashchuk O.Yu. Change of mechanism of thermoplastic deformation in Indium nanolayers. The International research and practice conference “*Nanotechnology and Nanomaterials*” (NANO-2020): Abstract Book of

- participants of the International research and practice conference (Lviv, 26 – 29 August 2020) / Edited by Dr. Olena Fesenko. Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2020. P. 24.
12. Raransky M.D., Oliynych-Lysiuk A.V., Kurek I.G., Tashchuk O.Yu., Tashchuk R.Yu. Conversion of auxetics into an ordinary crystal in the process of plastic deformation of the indium- nanolayers. “*Clusters and Nanostructured Materials*” (CNM-6): Materials of the International Meeting, Uzhgorod, 5 – 9 October 2020. Uzhgorod, 2020. P. 167-169.
  13. Паранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Курек І.Г., Тащук Р.Ю. До питання про природу термопластичної деформації тонких неауксетичних і ауксетичних шарів індію. *V Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2020): матеріали наук.-практ. конф., Дніпро, 25-27 листопада 2020. Дніпро, 2020. С. 193-194.*
  14. Паранський М. Д., Олійнич-Лисюк А. В., Тащук Р. Ю., Тащук О. Ю. Про особливості релаксації механічних напружень в частково ауксетичних матеріалах у процесі їх пластичної деформації. VII Міжнародна науково-практична конференція “*Структурна релаксація у твердих тілах*”: матеріали науко-практ. конф., Вінниця, 25-27 травня 2021. Вінниця, 2021. С.14.
  15. Паранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Тащук Р.Ю., Тащук О.Ю. Про можливий механізм релаксації руйнівних напружень у частково ауксетичних матеріалах. “*Функціональні матеріали для інноваційної енергетики*” (ФМІЕ-2021): матеріали Міжнар. конф., Київ, 25–27 травня 2021. Київ, 2021. С. 40.
  16. Паранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Тащук Р.Ю., Тащук О.Ю. Особливості поведінки лінійних дефектів у реальних частково ауксетичних матеріалах. III Всеукраїнська конференція: молодих учених “*Сучасне матеріалознавство. матеріали та технології*” (СММТ-2021): матеріали Всеукр. конф., Київ, 19-20 жовтня 2021. Київ, С. 47.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ</b> .....	15
<b>ВСТУП</b> .....	6
<b>РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АУКСЕТИЧНОСТІ АНІЗОТРОПНИХ МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ)</b> .....	24
1.1. Основні положення лінійної теорії пружності для анізотропних кристалів.....	25
1.2. Теоретичні основи ауксетичності монокристалів моноклінної сингонії.....	27
1.3. Термопластичні властивості 2D ізотропних та квазіанізотропних нано шарів.....	30
1.4. Кінематичні властивості лінійних дефектів у звичайних і ауксетичних кристалах.....	32
1.5. Особливості утворення дислокаційних атмосфер у звичайних і ауксетичних кристалах.....	34
1.6. Властивості ауксетичних конструкцій.....	37
1.7. Поширення пружних хвиль у кристалах. Рівняння Крістоффеля.....	39
1.8. Методи визначення модулів пружності.....	41
Висновки до розділу 1 .....	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1.....	48
<b>РОЗДІЛ 2. АУКСЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ</b> .....	50
2.1. Ауксетичні властивості монокристалів кварцу.....	53
2.2. Зміна ауксетичних властивостей монокристалів $\alpha$ - і $\beta$ – кварцу з температурою.....	57
2.3. Особливості аномальних деформацій $\alpha$ -, $\beta$ – кристобаліту.....	61
2.4. Ауксетичні властивості метастабільних поліморфних модифікацій діоксиду кремнію.....	70
Висновки до розділу 2.....	84

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2.....	86
<b>РОЗДІЛ 3. ВИЯВЛЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ФОРМУВАННЯ АУКСЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛІВ МОНОКЛІННОЇ СИНГОНІЇ.....</b>	<b>88</b>
3.1. Ауксетичні властивості кристалів моноклінної сингонії (огляд літературних джерел і постановка проблеми).....	88
3.2. Мета і завдання дослідження.....	96
3.3. Результати дослідження ауксетичних властивостей.....	96
3.4. Обговорення результатів дослідження ауксетичних властивостей кристалів моноклінної сингонії.....	101
Висновки до розділу 3.....	108
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3.....	109
<b>РОЗДІЛ 4. АУКСЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ СПОЛУК.....</b>	<b>111</b>
4.1. Теоретичні основи.....	113
4.2. Отримані результати і обговорення.....	115
4.2.1. Необмежені тверді розчини.....	115
4.2.2. Електронні сполуки (фази Юм – Розері).....	126
4.2.3. Інтерметаліди <i>Cu-Mn</i> .....	132
Висновки до розділу 4.....	146
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4.....	148
<b>РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ КВАЗІ- АНІЗОТРОПНИХ 2D -НАНОШАРІВ In.....</b>	<b>151</b>
5.1. Термопластична деформація квазі-анізотропних 2D –наношарів індію....	152
5.2. Особливості деформації шарів індію при криогенних температурах.....	161
Висновки до розділу 5.....	164
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5.....	166
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....	169
ДОДАТОК.....	172

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

$B$  – модуль всебічного стиску

$b$  – вектор Бюргерса

$C_{ijkl}, C_{ij}$  – компоненти тензора пружної жорсткості

$E$  – модуль Юнга

$T$  – температура

$G$  – модуль зсуву

$S_{ijkl}, S_{ij}$  – компоненти тензора пружної податливості

$\varepsilon, \varepsilon_{ij}$  – відносна деформація розтягу та компоненти тензора деформації

$\bar{\varepsilon}$  – середня енергія осцилятора

$\mu, \mu_{ij}$  – коефіцієнт Пуассона та компоненти тензора коефіцієнтів Пуассона

$\mu_p$  – хімічний потенціал

$\rho$  – щільність матеріалу

$\alpha$  – коефіцієнт теплового розширення

$\sigma, \sigma_{ij}$  – внутрішні напруження та компоненти тензора внутрішніх напружень

$\sigma_b/\rho$  – питома межа міцності

$\vec{u}_l$  – вектор пружних зміщень навколо дислокації

$S_a$  – ступінь ауксетичності

ВПА – вказівні поверхні ауксетичності

ЕЗКП – екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона

КРКП – кутовий розподіл коефіцієнтів Пуассона

ХПМЮ – характеристичні поверхні модулів Юнга

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Матеріали, які при деформації проявляють різко нелінійні властивості – розбухають у всіх напрямках при розтязі та тверднуть при стискуванні – сьогодні називають ауксетиками. Вони мають нульові або від’ємні коефіцієнти Пуассона  $\mu$  і володіють набором унікальних механічних властивостей як у процесі пружної (~3%), так і помірної пластичної (~20%) деформації. Ауксетичні матеріали внаслідок унікальних деформаційно-міцнісних властивостей знаходять широке застосування для виготовлення ударно-поглинаючих і сейсмічно стійких конструкцій, засобів захисту і фільтрів, а також різноманітних приладів і пристроїв функціональної акусто-оптоелектроніки. Фізична природа явища та механізми виникнення ауксетичних властивостей кристалів на сьогодні вивчені не достатньо і потребують детальних досліджень.

Надзвичайно широке коло прикладних застосувань ауксетиків (від побуту, медицини до аерокосмічної техніки) вимагають від науковців глибокого розуміння процесів зміни їх структури і властивостей, що відбуваються при експлуатації в змінних зовнішніх полях різної етіології через необхідність прогнозування їх функціональних можливостей, особливо у випадку використання у конструкціях, що потребують кратного запасу міцності (відповідальні будівельні конструкції, космічні апарати, тощо). Однак, у більшості випадків такі завдання сьогодні розв’язуються в основному шляхом створення напівемпіричних моделей для кожного виду матеріалу, який використовується, через брак інформації про закономірності зміни ауксетичних властивостей у процесі деформації та їх релаксації в часі для значного числа ауксетичних матеріалів та відсутності єдиної теорії ауксетичності, яка дозволяла би робити такі прогнози.

Не зважаючи на те, що число досліджень ауксетичних властивостей різноматнітних кристалічних матеріалів і ауксетичних конструкцій за останні три десятиліття, які пройшли з часу введення цього терміну в науковий обіг професором Кеном Евансом (Ken Evans) у 1991 році, щорічно зростає практично



в геометричній прогресії (пошукові системи навіть пропонують опцію “auxetic materials reviews”) проблема усвідомлення природи цього явища, його зв'язку із геометрією розміщення атомів/структурних елементів у кристалі/конструкції (кристалографічний/структурний аспект), а також із природою сил взаємодії між атомами/структурними елементами (квантово-механічний аспект хімічного зв'язку) залишається відкритою.

Ауксетичними властивостями володіють і ізотропні, і анізотропні матеріали, кристалічні і композитні, для яких вирішення цієї проблеми особливо ускладнюється. Тому доволі часто кристалічні ауксетики використовують у якості модельних, оскільки теорія деформації кристалічних твердих тіл на сьогодні розроблена значно краще.

Пружні властивості монокристалів описуються тензорними величинами, причому кількість незалежних компонент тензорів модулів пружності  $C_{ijkl}$  та коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{ijkl}$  тим більша, чим нижча симетрія досліджуваних монокристалів. Отже, для повного аналізу анізотропії пружних та ауксетичних властивостей монокристалів необхідно будувати вказівні поверхні або характеристичні поверхні модулів Юнга  $E_i(x, y, z)$ , КРКП та вказівні поверхні ауксетичності. Зауважимо, що побудувати чотирьох вимірну поверхню коефіцієнтів Пуассона в трьох вимірних лагранжевій чи ейлеровій системах координат неможливо. Тому вивчення закономірностей формування ауксетичних поверхонь монокристалів, особливо в сильно анізотропних матеріалах, практично не проводились. Серед кристалічних ауксетиків це стосується матеріалів, що належать до *низької кристалографічної категорії, часткових (змішаних) ауксетиків та реальних (дефектних) ауксетичних матеріалів* усіх кристалографічних категорій з різним типом хімічного зв'язку. Для більшості із зазначених матеріалів дослідження зміни їх структури і ауксетичних властивостей або епізодичні, або тільки розпочаті, що можна пояснити складністю задачі визначення основних ауксетичних властивостей у різних кристалографічних напрямках у анізотропних кристалах низької категорії, неможливістю представлення їх повного розподілу в тривимірному

просторі, відсутністю інформації про особливості поведінки дефектів, які беруть участь як у процесі пластичної деформації, так і релаксації механічних напружень у ауксетичних і неауксетичних (традиційних) матеріалах, а також нерозв'язанністю задач нелінійної деформації матеріалів на сьогодні в цілому.

**Метою дисертаційної роботи є:** дослідження особливостей формування ауксетичних властивостей у анізотропних кристалах з різним типом хімічного зв'язку і кристалічної будови у широкому інтервалі температур, напрямків у кристалі та концентрацій (для сплавів) з метою виявлення можливих механізмів їх пружної та пластичної аномальної деформації.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **завдання:**

- із використанням методів фізичної акустики та ІТ технологій обробки експериментальних результатів на базі теорії пружності для анізотропних кристалів створити програми, які дозволять побудувати характеристичні поверхні модулів Юнга  $E_i(x,y,z)$ , кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  та вказівні поверхні ауксетичності  $S(x,y,z)$  для монокристалів довільної сингонії;
- вивчити закономірності та механізми формування характеристичних поверхонь  $E_i(x,y,z)$ ,  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  і  $S(x,y,z)$  для матеріалів, що зазнають поліморфних перетворень, володіють однаковим типом хімічного зв'язку але різною кристалографічною структурою;
- дослідити  $E_i$ ,  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  і  $S(x,y,z)$  для монокристалів, що належать до моноклінної сингонії, але мають різні типи хімічного зв'язку, окрім металевого. Встановити екстремальні значення модулів Юнга, коефіцієнтів Пуассона та механізми і закономірності формування вказівних поверхонь ауксетичності;
- встановити взаємозв'язок між ступенем ауксетичності  $S_a$ ,  $E_i$ ,  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  і  $S(x,y,z)$  у монокристалах деяких інтерметалічних сполук, що мають однаковий тип хімічного зв'язку і однакову кристалографічну структуру, та вивчити концентраційні і температурні залежності основних

характеристик ауксетичності в них;

- Вивчити вплив обмеженого простору та інтенсивних термоциклічних деформацій у різних кристалографічних напрямках на деформацію розтягу/стиску в 2D наночастицях квазіанізотропного ауксетика з металевим типом зв'язку.
- Дослідити особливості поведінки лінійних дефектів та їх комплексів з точковими дефектами в ауксетичних і звичайних напрямках у кристалах з частковим (змішаним) типом ауксетичності та різним типом хімічного зв'язку.

**Предмет досліджень:** основні характеристики ауксетичності в моно- і полікристалах, а також в 2D кристалічних наночастицях матеріалів в широких температурних і концентраційних інтервалах, що охоплюють фазові перетворення 1-го та 2-го роду.

**Об'єкти дослідження:**

- поліморфні модифікації діоксиду кремнію:  $\alpha$ - і  $\beta$ - кварц  $\alpha$ - і  $\beta$ - кристобаліт та метастабільні надтверді модифікації діоксиду кремнію – коесит і стишовіт, яким притаманні іонно-ковалентний тип зв'язку між атомами та практично всі кристалічні структури від кубічної до тригональної;
- монокристали моноклінних лабрадориту, дигідрату сульфату кальцію, оксиду цирконію, флуориду олександриту, дигідрофосфату цезію, ніобату лантану, нафталену, бензоциклооктатетраену, антрацену та бібензилу з різними типами хімічного зв'язку;
- інтерметалічні сполуки сплавів  $Ag-Au$ ,  $Cu-Ni$ ,  $Cu-Au$ ,  $Cu-Zn$  та  $Cu-Mn$ , що володіють металевим типом зв'язку та належать до кристалів вищої (кубічної) категорії;
- 2-D мікро- наночастинки індію в умовах жорсткої термоциклічної деформації

**Методи дослідження:** методи фізичної акустики для вивчення поширення

і згасання УЗ хвиль у різних кристалографічних напрямках, методи комп'ютерної обробки отриманих величин для визначення модулів пружності, податливості та коефіцієнтів Пуассона.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження, представлені у дисертаційній роботі, виконані відповідно до програм наукової тематики кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, зокрема: «Структура і фізико-механічні властивості, деформації та механізми дефектоутворення у різних конденсованих середовищах: монокристалах, полікристалах, композитних матеріалах і нанорозмірних структурах» (2016–2020 рр.) (№ держреєстрації 0116U006147) та «Виявлення, характеристика та візуалізація порушень кристалічної структури функціональних матеріалів та їх фізичні властивості» (2022-2026) (№ держреєстрації 0122U201550).

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що в роботі **вперше**

1. виявлені ауксетичні властивості у високо баричних надтвердих метастабільних монокристалах діоксиду кремнію – коеситу (моноклінна сингонія) та стишовіту (тетрагональна сингонія);
2. побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга, кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона, вказівні поверхні ауксетичності сплавів, з яких визначені екстремальні значення  $\mu_{min}$  і  $\mu_{max}$  для інтерметалідів *Ag-Au*, *Cu-Ni*, *Cu-Au*, *Cu-Zn* та *Cu-Mn*;
3. для сплавів *Cu-Ni* та *Cu-Mn* виявлено аномалії концентраційних залежностей усіх ауксетичних параметрів  $\mu_{min}(X)$ ,  $\mu_{max}(X)$  та  $S_a(X)$  поблизу точок фазового переходу другого (феромагнетик–парамагнетик) і першого (термопружне мартенситне перетворення) роду, відповідно;
4. запропонований механізм релаксації механічних напружень у часткових (змішаних) ауксетичних кристалах  $\alpha$ -кварцу,  $\alpha$ -кристобаліту, *Cu-Mn* та в 2D-шарах індію в умовах обмеженої рухливості дислокацій (дислокаційних перегинів) вузькими ( $10^{-6}\text{м} - 10^{-8}\text{м}$ ) каналами підвищеної

пластичності поблизу ядра дислокацій, які залягають у ауксетичних напрямках у кристалах, або виникають у напрямках, де  $\mu \geq 0,5$ .

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані в роботі результати моделювання поверхонь коефіцієнтів Пуассона, поверхонь ауксетичності та ступеню ауксетичності для анізотропних кристалів дозволяють прогнозувати поведінку цих матеріалів, при їх використанні на практиці, зокрема, у конструкціях з високими ударно-енергетичними та сейсмічностійкими характеристиками.

Розроблені підходи для дослідження зміни характеру деформації тонких мікро-наношарів в залежності від температури і напрямків у кристалах при жорсткому термоциклюванні в умовах відкритого космосу можуть бути використані для вирішення проблеми надійності індієвих мікроконтактів, як у фліп-чіпах, і, особливо 2D-наноконтактів, які використовуються у датчиках гравітаційних хвиль.

**Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів.** Точність визначення швидкостей поширення повздовжніх і поперечних УЗ хвиль, а відповідно і компонент модулів пружності забезпечувалась використанням стандартизованих кварцових ( $\text{SiO}_2$ ) і ніобатлітєвих ( $\text{LiNbO}_3$ ) кристалів-перетворювачів X- та Y-зрізів та використанням в якості частоти заповнення резонансної частоти кристалу випромінювача із ніобату літію із стандартною орієнтацією зрізу «X + 36°» – для повздовжньої ультразвукової хвилі. Розміри зразків  $l$  вимірювались з точністю  $\pm 0,01$  мм на оптиметрі ИЗВ–2 та мікрометрі фірми Mitutoyo. Плоскопаралельність робочих граней зразків досягалася обробкою абразивами на спеціальному пристрої та контролювалася на профілометрі. Відносна похибка для визначення діагональних компонент тензора модуля пружності становила 0,1 - 0,7% для крупних монокристалів, а для недіагональних компонент – 1-3%. Це обумовлено тим, що при визначенні швидкостей квазіповздовжніх і квазіпоперечних акустичних хвиль до похибок, що виникають при їх вимірюванні додаються похибки при визначенні кутів

некристалографічних зрізів. Критерієм правильності отриманих результатів є перевірка  $C_{ij}$  на їх самоузгодження.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертант брав активну участь у постановці задач, обговоренні та інтерпретації результатів в усіх опублікованих у співавторстві робіт [1–16]. В роботі [2] займався моделюванням і аналізом деформації, що виникає в шарах індію у різних кристалографічних напрямках при жорсткому термоциклюванні від кімнатних до криогенних температур. В роботах [3–5] проводив основні розрахунки, здійснював аналіз отриманих результатів, займався вдосконаленням програмного забезпечення. Результати дисертації [6–16] доповідались і обговорювались на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях.

**Апробація матеріалів дисертації.** Основні результати досліджень, що викладені в дисертації, доповідались і обговорювались на:

- 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017), 23-26 August 2017, Chernivtsy, Ukraine.
- VI INTERNATIONAL SCIENTIFIC - PRACTICAL CONFERENCE «STRUCTURAL RELAXATION IN SOLIDS» May 22 - 24, 2018 Vinnitsia, Ukraine.
- III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2018)», 21-23 листопада 2018, Дніпро, Україна.
- XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. 20-25 May, 2019, Ivano Frankivsk, Ukraine.
- Функціональні матеріали для інноваційної енергетики, ФМІЕ-2020, 25-27 травня, 2020 року, Київ, Україна.
- 8th International research and practice conference «Nanotechnology And Nanomaterials» (NANO–2020), 26–29 August, 2020, Lviv, Ukraine.
- 6 Міжнародна конференція «Кластерні та наноструктурні матеріали» (CNM-6), 5 – 9 жовтня, 2020, Ужгород, Україна.

- V Всеукраїнська науково-практичній конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2020), 25-27 листопада, 2020, Дніпро, Україна.
- VII МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ПРАКТИЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ «СТРУКТУРНА РЕЛАКСАЦІЯ У ТВЕРДИХ ТІЛАХ» 25 - 27 травня, 2021, Вінниця, Україна.
- Функціональні матеріали для інноваційної енергетики, ФМІЕ-2021, 25-27 травня, 2021 року, Київ, Україна.
- III Всеукраїнська конференції: молодих учених “Сучасне матеріалознавство. матеріали та технології” (СММТ-2021), 19-20 жовтня, 2021, Київ, Україна.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, п'яти розділів і загальних висновків. Обсяг дисертації – 175 сторінок, включає 71 рисунок, 8 таблиць. Список використаних джерел містить 100 найменувань.

## РОЗДІЛ 1

### ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АУКСЕТИЧНОСТІ АНІЗОТРОПНИХ МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ)

Унікальні механічні властивості ауксетичних матеріалів (кристалічних чи композиційних) стимулюють невпинний інтерес до себе науковців, інженерів, технологів і навіть дизайнерів, та знаходять застосування у все більшій кількості галузей людської діяльності: від побуту до аерокосмічної техніки, від біомедицини захисту до будівництва сейсмічно стійких конструкцій, від розумного текстилю до військової техніки. Розширення кола застосувань приводить як до пошуку нових ауксетичних матеріалів, так і до вивчення властивостей уже відомих ауксетиків, серед яких велика кількість матеріалів залишається не вивченими, або слабо вивченими. Наприклад, серед 30 тисяч мінералів і синтезованих кристалів більше половини належить до низьких категорій, які вивчались в основному епізодично через складність проведення експериментальних досліджень і теоретичного моделювання. Ауксетичність – це по суті нелінійне явище, яке потребує для свого опису нелінійних моделей, які на сьогодні тільки почали створюватись [1].

Автор [1] акцентував увагу на теорії пружного деформування ауксетиків і механічних експериментів з ними, на правомірності використання терміну “від’ємний коефіцієнт Пуассона”, на ролі внутрішньої структури ауксетиків в поясненні трьох базових механічних явищ (розбухання при розтязі і стверднення при вдавлюванні, синкластичного і антикластичного деформування). Авторіві вдалось теоретично описати новий нелінійний ефект – один і той же матеріал при малих деформаціях проявляє властивості традиційного матеріалу, а при помірних деформаціях – властивості нетрадиційного (ауксетичного). Показав, що всі три застосовувані в аналізі ауксетичності моделі: 1. Лінійна модель пружного деформування – модель лінійної теорії пружності. 2. Нелінійна модель пружного деформування – модель нелінійної теорії пружності. 3. Задача про



універсальну деформацію одновісного розтягу, дозволяють описувати деякі нелінійні явища, які спостерігаються в експериментах з ауксетичними матеріалами і при малих (пружних), і при помірних ( $\sim 20\%$ ) деформаціях. В [1] показано, що класичний нелінійний ефект Пойнтінга в умовах універсальної деформації і помірних деформацій описується всіма трьома вказаними моделями. А от виявлене явище залежності особливостей деформування матеріалу від рівня деформації (малої чи помірної) явно видиме лише в рамках моделі Мурнагана, тоді як неоговожена модель і модель Муні—Рівліна лише схоплюють тенденцію його розвитку. З чого робиться висновок, що природним наступним кроком в розвитку теорії ауксетиків будуть моделі нелінійної механіки, які за певних обставин можуть бути досить корисними для адекватного опису явища ауксетичності [1].

Отже, ауксетичні властивості матеріалів на сьогодні описуються ситуативно у межах лінійної або нелінійної теорії пружності анізотропних твердих тіл, оскільки загальної теорії, яка могла би адекватно описати їх поведінку у зовнішніх силових полях, на сьогодні не існує.

### 1.1. Основні положення лінійної теорії пружності для анізотропних кристалів

Пружні властивості анізотропних твердих тіл описуються у загальному випадку законом Гука  $\varepsilon_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$ . Модулі пружності  $C_{ijkl}$  визначаються через другі похідні від вільної енергії  $F$  по деформаціям  $\varepsilon_{kl}$ , які виникають при дії на монокристал зовнішніх чинників (механічних напружень, температури, тиску тощо). В квазігармонійному наближенні адіабатичні модулі пружності рівні [2]:

$$C_{ij}(T, P) = C_{ij}^{\circ} (1 - D_{ij} \bar{\varepsilon} + d_{ij} \cdot P) \quad (1.1)$$

де  $C_{ij}^{\circ}$  - модулі пружності в гармонійному наближенні, а  $\bar{\varepsilon}$  - середня енергія осцилятора ( $3\rho N \bar{\varepsilon} = U$ ).

Величини  $D_{ij}$  та  $d_{ij}$  залежать від типу кристалічної ґратки і вибраної мікроскопічної моделі кристала. При  $P = 0$  співвідношення (1.1) можна записати у вигляді

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0 (1 - \beta_{ij} \cdot T) \quad (1.2)$$

Де температурний коефіцієнт  $\beta_{ij}$  рівний:

$$\beta_{ij} = \frac{1}{C_{ij}} \frac{dC_{ij}}{dT}$$

Величини  $\beta_{ij}$  для деяких кубічних і гексагональних кристалів наведені в роботі [3]. Зауважимо, що анізотропія температурної залежності  $C_{ij}(T)$  може привести до появи аномальних деформаційних властивостей і, відповідно, від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{ij}(T)$  – тобто ауксетичності монокристалів.

Важливою фундаментальною характеристикою кристалів є модуль Юнга. При одновісному розтягу монокристалів величина модуля Юнга  $E(\vec{g})$  рівна [2]:

$$E^{-1}(\vec{g}) = S_{ijkl} \cdot g_i g_j g_k g_l \quad (1.3)$$

де  $S_{ij}$  - компоненти тензора модулів податливості.

Розрахункові співвідношення  $E(\vec{g})$  для побудови характеристичних поверхонь модулів Юнга всіх сингоній наведені в роботі [2, таблиця 53.2].

Більш повну інформацію про анізотропію пружних деформацій твердих тіл можна отримати, побудувавши кутові розподіли КП. В класичній теорії пружності ізотропних тіл коефіцієнт Пуассона за визначенням є відношення поперечного стиску (розширення) до відносного поздовжнього видовження (стиску), взятого зі знаком «-». Для анізотропних твердих тіл співвідношення для визначення коефіцієнта Пуассона (1.4)

$$\mu_{ijj} = -\frac{S_{ijj}}{S_{jjj}} \quad (1.4)$$

або у позначеннях Фойхта

$$\mu_{ij} = -\frac{S_{ij}}{S_{jj}} \quad (1.5)$$

Для визначення коефіцієнтів Пуассона в довільному напрямку необхідно записати у загальному вигляді ортогональний перехід від системи координат XYZ до системи X'Y'Z', повернутої на деякий кут відносно первинної системи координат:

$$S'_{ijkl} = \alpha_{im} \alpha_{jn} \alpha_{ko} \alpha_{lp} S_{mnop} \quad (1.6)$$

де  $\alpha_{f(ijkl)g(mnop)}$  – напрямні косинуси, а  $f, g = 1, 2, 3$ .

Підставивши вираз (1.6) в (1.4), отримаємо співвідношення, яке визначає залежність коефіцієнтів Пуассона  $\mu'_{ij}$  від двох взаємно перпендикулярних напрямків. Нагадаємо, що величини  $\mu'_{ij}$  утворюють чотирьох вимірну поверхню, побудувати яку в трьох вимірній системі координат неможливо. Тому, як правило, будують тільки деякі перерізи.

Нами була створена програма, яка дозволяє розрахувати числові значення коефіцієнтів Пуассона у всіх можливих напрямках, вибрати напрямки, в яких  $\mu'_{ij} < 0$  та будувати поверхні тільки від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона, які ми назвали вказівними поверхнями ауксетичності монокристалів.

## 1.2 Теоретичні основи ауксетичності монокристалів моноклінної сингонії

«Статистика розподілу кристалів за сингоніями та класами симетрії є досить нерівномірною. Серед ~30 тисяч досліджених мінералів і синтезованих кристалів більше половини (~53,5 %) належать до низької категорії» [4; 5]. Із них кристали моноклінної сингонії посідають перше місце (~26–27 %). Унаслідок їх високої анізотропії слід очікувати появу великої кількості ауксетиків. Однак вивчення анізотропії пружних властивостей кристалів моноклінної сингонії практично не проводилися. Це пов'язано з тим, що дані дослідження потребують наявності досконалих монокристалів великих розмірів. Відомі тільки дві праці, в яких розраховані однопараметричні залежності  $E(\theta)$ , і  $\mu(\theta)$  для деяких монокристалів [6] та побудована характеристична поверхня модулів Юнга для монокристала  $ZnAs_2$  [7].

В моноклінній сингонії існує всього три класи симетрії:  $2$ ,  $m$  і  $2/m$  (міжнародні символи). Вони мають наступні елементи симетрії: або одну вісь другого порядку  $L_2$ , або одну площину  $P$ , або сумісно  $PL_2$  і  $C$ , відповідно, де  $C$  – центр симетрії. Періоди кристалічної ґратки  $a \neq b \neq c$ , а кути між площинами  $\alpha =$

$\gamma \neq 90^\circ$ . Унаслідок цього виникає неоднозначність у виборі ортогональної системи координат  $XYZ$ . Якщо розташувати осі  $X$  і  $Y$  в площині  $P$ , а вісь  $Z$  перпендикулярно до неї, або вздовж осі другого порядку  $L_2$  (при наявності такої), то матриця модулів податливості набуває вигляду [8]:

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & S_{15} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & S_{25} & 0 \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} & 0 & S_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & S_{46} \\ S_{15} & S_{21} & S_{35} & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{46} & 0 & S_{66} \end{pmatrix}. \quad (1.7)$$

Отже пружні властивості кристалів моноклінної сингонії описуються тринадцятьма незалежними компонентами модулів податливості  $S_{ij}$ . Для кристалів класу симетрії  $2/m$  (формула симетрії  $L_2PC$ ) при належному виборі системи координат кількість незалежних компонент можна звести до 12. Критерієм термодинамічної стабільності кристалічних ґраток монокристалів є «додатність» детермінантів усіх матриць послідовних рангів квадратичної форми (1.7).

Для однозначного визначення величин і знаків модулів податливості необхідно провести вимірювання не менше 13–18 швидкостей поширення поздовжніх і поперечних УЗ хвиль вздовж шести кристалографічних напрямків:  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[110]$ ,  $[101]$  і  $[011]$ . Співвідношення між швидкостями УЗ-хвиль і модулями  $S_{ij}$  є досить громіздкими і тут не приводяться, їх можна знайти в [10]. Методика розрахунку модулів пружності деяких напівпровідникових і молекулярних кристалів моноклінної сингонії наведені в [7; 11].

«Для аналізу впливу анізотропії пружних деформацій на ауксетичні властивості монокристалів необхідно побудувати характеристичні поверхні модулів Юнга і вказівні поверхні ауксетичності. Враховуючи, що для монокристалів моноклінної сингонії  $S_{14} = S_{16} = S_{24} = S_{26} = S_{34} = S_{36} = S_{45} = S_{46} = 0$ , вираз для модулів Юнга запишеться у вигляді» [4]:

$$E(\vec{q}) = 1 / \left( \begin{array}{l} q_1^4 S_{11} + 2q_1^2 q_2^2 S_{12} + 2q_1^2 q_3^2 S_{13} + 2q_1^3 q_3 S_{15} + \\ + q_2^4 S_{22} + 2q_2^2 q_3^2 S_{23} + 2q_1 q_2^2 q_3 S_{25} + \\ + q_3^4 S_{33} + 2q_1 q_3^3 S_{35} + q_2^2 q_3^2 S_{44} + \\ + 2q_1 q_2^2 q_3 S_{46} + q_1^2 q_3^2 S_{55} + q_1^2 q_2^2 S_{66} \end{array} \right), \quad (1.8)$$

де  $q_i$  – одиничні вектори, а  $S_{ij}$  – модулі пружної податливості.

Коефіцієнт Пуассона рівний:

$$\mu_{ij}' = - \left[ \begin{array}{l} (\alpha_{11}^2 \alpha_{21}^2) S_{11} + (\alpha_{11}^2 \alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{21}^2) S_{12} + \\ + (\alpha_{11}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{13}^2 \alpha_{21}^2) S_{13} + \\ + (\alpha_{11}^2 \alpha_{21} \alpha_{23} + \alpha_{21}^2 \alpha_{11} \alpha_{13}) S_{15} + \\ + (\alpha_{12}^2 \alpha_{22}^2) S_{22} + (\alpha_{12}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{22}^2 \alpha_{13}^2) S_{23} + \\ + (\alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{22}^2 + \alpha_{21} \alpha_{23} \alpha_{12}^2) S_{25} + \\ + \alpha_{13}^2 \alpha_{23}^2 S_{33} + (\alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{23}^2 + \\ + \alpha_{21} \alpha_{23} \alpha_{13}^2) S_{35} + \alpha_{12} \alpha_{13} \alpha_{22} \alpha_{23} S_{44} + \\ + (\alpha_{11} \alpha_{12} \alpha_{22} \alpha_{23} + \\ + \alpha_{21} \alpha_{22} \alpha_{12} \alpha_{13}) S_{46} + \alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{21} \alpha_{23} S_{55} + \\ + \alpha_{11} \alpha_{12} \alpha_{21} \alpha_{22} S_{66} \end{array} \right] / \left[ \begin{array}{l} \alpha_{21}^4 S_{11} + 2\alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2 S_{12} + 2\alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 S_{13} + \\ + 2\alpha_{21}^3 \alpha_{23} S_{15} + \alpha_{22}^4 S_{22} + 2\alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2 S_{23} + \\ + 2\alpha_{21} \alpha_{22}^2 \alpha_{23} S_{25} + \alpha_{23}^4 S_{33} + 2\alpha_{21} \alpha_{23}^3 S_{35} + \\ + \alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2 S_{44} + 2\alpha_{21} \alpha_{22}^2 \alpha_{23} S_{46} + \\ + \alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 S_{55} + \alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2 S_{66} \end{array} \right]; \quad (1.9)$$

де  $\alpha_{ij}$  – напрямні косинуси.

Формування поверхонь ауксетичності можна вияснити, розглянувши більш детально кутову залежність коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$ , де кути Ейлера задають матрицю напрямних косинусів  $\alpha_{ij}$ . Зміна кутів Ейлера з певними кроками  $\Delta\varphi, \Delta\theta, \Delta\psi$  задає усі можливі орієнтації кристала у просторі. Як уже відзначалося, від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона ( $\mu < 0$ ) зосереджені, як

правило, навколо деяких напрямків у кристалі і формують ВПА. Ступінь ауксетичності  $S_a$  визначають як відношення кількості орієнтацій у кристалі, при яких коефіцієнт Пуассона від'ємний, до загальної кількості орієнтацій.

### 1.3 Термопластичні властивості 2D ізотропних і квазіанізотропних нано шарів

У сучасній теорії пружності для опису деформацій, зумовлених термомеханічною дією, використовується співвідношення (1.10) [12]. У ньому для оцінки тривимірних деформацій лінійної ізотропної твердої речовини з коефіцієнтами теплового розширення  $\alpha$  і Пуассона  $\mu$  нормальні компоненти тензора деформацій  $\varepsilon_{ij}$  записують як:

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \end{Bmatrix} = \frac{1}{E} \begin{bmatrix} 1 & -\mu & -\mu \\ -\mu & 1 & -\mu \\ -\mu & -\mu & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \end{Bmatrix} + \alpha T \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{Bmatrix}, \quad (1.10)$$

враховуючи те, що при термічному розширенні компоненти зсуву не виникають.

Використовуючи для сумарної дилатації позначення:

$$\sum \varepsilon_{ii} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} \quad (1.11)$$

і суми нормальних напружень

$$\sum \sigma_{ii} = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} \quad (1.12)$$

рівняння (1.10) можна переписати як

$$\sum \varepsilon_{ii} = 3\alpha T + \frac{1-2\mu}{E} \sum \sigma_{ii} \quad (1.13)$$

У співвідношеннях (1.10) – (1.13);  $\sigma_{ii}$  – нормальні механічні напруги для ізотропного середовища;  $\varepsilon_{ii}$  – нормальні деформації,  $E$  – модуль Юнга,  $T$  – температура.

Однак, значення коефіцієнтів термічного розширення для In, який був вибраний у якості модельного матеріалу, суттєво змінюються, як змінюються його ауксетичні властивості та модулі Юнга із температурою в різних напрямках

у кристалі [13]. Тому оцінка деформацій, які виникають при термоциклюванні полікристалічних ізотропних шарів індію, в умовах їх мініатюризації потребує врахування температурно-просторових залежностей зазначених характеристик. Ще важливішою є така корекція при зменшенні об'єктів з індію до нанорозмірів. У таких шарах матеріалу, товщина яких набагато менша за їх лінійні розміри, зростає роль напружень, створюваних кожним кристалітом. Такі шари можна вважати квазі-анізотропними. Для них важливою буде не тільки температура, при якій відбувається деформація, а і напрямок, в якому вона виникає, не тільки природа підкладки, яка стимулювала напрямок росту тих чи інших кристалітів, а і умови вирощування. Важливими будуть типи і властивості дефектів, які виникають у процесі росту шарів та при їх експлуатації. Тобто для оцінки полів деформацій, які виникають при термоциклюванні, необхідно вводити відповідні корективи у співвідношення (1.10).

Враховуючи те, що в In всі параметри у рівнянні (1.10) змінюються із температурою анізотропно, набуваючи додатних і від'ємних значень, при розрахунках термопружних деформацій ми використовували температурні залежності експериментально визначених коефіцієнтів термічного розширення і модулів пружної податливості  $S_{ij}$  [14], а вираз (1.10) переписали у вигляді:

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \end{Bmatrix} = \frac{1}{E(T)} \begin{bmatrix} 1 & -\mu_{ij}(T) & -\mu_{ij}(T) \\ -\mu_{ij}(T) & 1 & -\mu_{ij}(T) \\ -\mu_{ij}(T) & -\mu_{ij}(T) & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \end{Bmatrix} + \alpha_{ij}(T) \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{Bmatrix} \quad (1.14)$$

У співвідношенні (1.14) компоненти тензора коефіцієнтів Пуассона  $-\mu_{ij}(T)$  розраховували за виразом (1.5)

Модуль Юнга  $E_i(T)$  для кристалів тетрагональної сингонії у довільному кристалографічному напрямку визначали через компоненти тензора модулів податливості  $S_{ij}$ , і напрямні косинуси  $\delta_{ij}$  за співвідношеннями

$$E'_i = 1/[(\delta_{11}^4 + \delta_{12}^4)S_{11} + 2\delta_{11}^2\delta_{12}^2S_{12} + 2\delta_{13}^2(\delta_{11}^2 + \delta_{12}^2)S_{13} + \delta_{13}^4S_{33} + (\delta_{12}^2\delta_{13}^2 + \delta_{11}^2\delta_{13}^2)S_{44} + \delta_{11}^2\delta_{12}^2S_{66}] , \quad (1.15)$$

де

$$\begin{aligned}
\delta_{11} &= \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \cos \theta \sin \psi; \\
\delta_{12} &= \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \cos \theta \sin \psi; \\
\delta_{13} &= -\sin \theta \sin \psi; \\
\delta_{21} &= -\cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \theta \cos \psi; \\
\delta_{22} &= -\sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \theta \cos \psi; \\
\delta_{23} &= -\sin \theta \cos \psi;
\end{aligned}
\tag{1.16}$$

серед яких величини  $\delta_{11}$ ,  $\delta_{12}$ ,  $\delta_{13}$  визначають напрямок поздовжнього розтягування / стискання, а  $\delta_{21}$ ,  $\delta_{22}$ ,  $\delta_{23}$  – напрямок поперечного розширювання/стискання [15].

#### 1.4. Кінематичні властивості лінійних дефектів у звичайних і ауксетичних кристалах

Загально відомо, що теорія деформування використовує поняття, пов'язані з геометрією тіла (кінематичні поняття) і поняття, пов'язані з силами, які діють на тіло ззовні і зсередини (кінетичні поняття). До понять кінематики відносять поняття конфігурації  $\chi$ , вектору зміщень  $\vec{u} = \{u_k\}$ , головні видовження  $\lambda_k$ , тензор деформації  $\varepsilon_{ik}$ . До понять кінетики відносять зовнішні і внутрішні сили, включаючи тензор напружень [1]. Основними елементами пластичної деформації на сьогодні вважають лінійні дефекти, зокрема дислокації, введення яких в теорію пружності дозволяє пояснити наявність нелінійних ефектів. Зауважимо, що на сьогоднішній день теорія пружності ідеальних кристалів із додатними коефіцієнтами Пуассона і їх термодинаміка розвинуті значно краще, ніж теорія пластичної деформації, яка потребує опису нелінійних процесів, що відбуваються у складно деформованому середовищі. А от теоретичний опис деформації ауксетиків практично не розпочинався і знаходиться майже на початку свого розвитку [14]. У даній роботі ми вивчали особливості полів зміщень навколо прямолінійних дислокацій у ауксетичному і звичайному напрямках у кристалі.



Деформації, які виникають навколо дислокації в анізотропному середовищі, так само як і напруги, описуються тензором деформацій  $\varepsilon_{lk}$ . «Нескінченно мале зміщення елемента суцільного середовища, можна представити як результат поступального зміщення цього елемента як цілого, обертання елемента як цілого і деформації елемента, при якій відбувається зміна його розмірів і форми. Тоді тензор деформації можна представити у вигляді  $[e_{lk}] = [\varepsilon_{lk}] + [\omega_{lk}]$ , де

$$\varepsilon_{lk} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \right) - \text{тензор деформації} \quad (1.17)$$

$$\omega_{lk} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_k} - \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \right) - \text{антисиметричний тензор} \quad (1.18)$$

Антисиметричний тензор відмінний від 0 лише у випадках чистого повороту об'єму.  $\vec{u}_l$  – це вектор пружних зміщень навколо дислокацій» [16].

«Поле пружних зміщень навколо гвинтових дислокацій можна визначити із наступних загально відомих співвідношень:

$$\langle u_x = u_y = 0 \quad (1.19)$$

$$u_z = \frac{b\theta}{2\pi} = \frac{b}{2\pi} \operatorname{tg}^{-1} \frac{y}{x}, \quad (1.20)$$

а навколо крайової дислокації

$$u_x = \frac{b}{2\pi} \left[ \operatorname{arctg} \frac{y}{x} + \frac{xy}{2(1-\mu)(x^2+y^2)} \right] \quad (1.21)$$

$$u_y = -\frac{b}{2\pi} \left[ \frac{1-2\mu}{4(1-\mu)} \ln(x^2 + y^2) + \frac{x^2-y^2}{4(1-\mu)(x^2+y^2)} \right], \quad (1.22)$$

Де  $b$  – вектор Бюргерса,  $\mu$  – коефіцієнт Пуассона» [15].

Із співвідношень (1.19 – 1.22) видно, що зміщення атомів навколо крайової дислокації в ауксетичних і звичайних матеріалах можуть відрізнитись як за величиною, так і за знаком, в залежності від величини і знаку коефіцієнтів Пуассона для напрямку в матеріалі, в якому залягає дислокація, а отже відрізнитимуться і фізичні характеристики, що визначаються рухом і взаємодією дислокацій між собою, та з іншими дефектами (наприклад, точковими при створенні дислокаційних атмосфер), тощо.

### 1.5. Особливості утворення дислокаційних атмосфер у звичайних і ауксетичних кристалах

Слід відмітити, що в реальних кристалах кількість точкових дефектів навіть у мікроскопічних обсягах дуже велика, тому їх врахування потребує усереднення відповідних величин. «Позначимо через  $n(r)$  щільність однотипних дефектів у кристалі та через  $c(r)$  – їх концентрацію. Безперервні функції координат  $n(r)$  або  $c(r)$  задають розподіл точкових дефектів у кристалічному зразку.

За умови  $c(r) \ll 1$  кристал з дефектами можна розглядати як твердий розчин, в якому точкові дефекти є «атомами» розчиненої речовини. Тоді систему дефектів у рівноважному або слабо нерівноважному стані зручно характеризувати хімічним потенціалом  $\mu_p$ , який за відсутності пружних напружень є функцією концентрації дефектів  $\mu_p = \mu_{p0}$ » [16]. У слід за автором [16] будемо вважати, «що точкові дефекти утворюють слабкий твердий розчин:

$$\mu_{p0}(c) = T \ln c + \psi(T) \quad (1.23)$$

де  $\psi(T)$  – деяка функція температури.

При деформації кристалу кожен дефект отримує додаткову енергію в пружному полі  $E_{вз}$ , що відіграє роль потенційної енергії частинки в зовнішньому полі, яку можна пов'язати зі зміною хімічного потенціалу точкових дефектів у пружному полі» [16]:

$$\mu_p = \mu_{p0}(c) + E_{вз} \quad (1.24)$$

Врахувавши, що хімічний потенціал  $\mu_p$  залежить від напружень, а не від деформації, виразимо  $\varepsilon_{ik}$  через  $\sigma_{ik}$  у співвідношенні, що визначає  $E_{вз}$ , в межах лінійного закону Гука. Тоді одержуємо

$$\mu_p = T \ln c - \frac{1}{3} \Omega_b \sigma_{kk} + \psi(T). \quad (1.25)$$

Для того, щоб точкові дефекти знаходились у рівновазі, повинна виконуватись умова  $\mu_p = \text{const}$ . При заданих неоднорідних пружних напруженнях «рівноважна концентрація дефектів матиме вигляд

$$c = c_0(T) \exp\left(\frac{\Omega_b \sigma_{kk}}{3kT}\right), \quad (1.26)$$

де  $c_0(T)$  - рівноважна концентрація в ненапруженому кристалі. У разі, коли рівновага точкових дефектів в напруженому кристалі відсутня, виникають дифузійні потоки дефектів. Припустимо, що температура однакова у всіх точках зразка ( $\nabla T = 0$ ). Тоді щільність потоку дефектів  $j$  визначається градієнтом хімічного потенціалу:

$$j = -D \text{grad} n(r) + \frac{Q_0 n D}{3T} \text{grad} \sigma_{kk}(r) \quad (1.27)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії відповідних дефектів» [16].

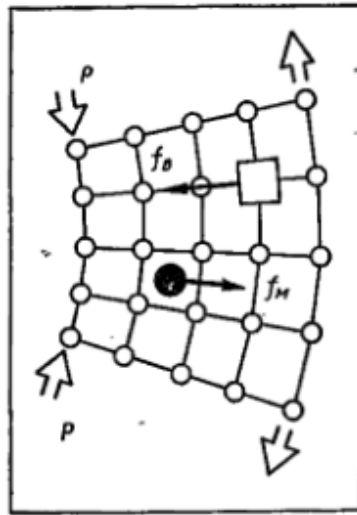


Рис. 1.1. Схематичне зображення сил, що діють на вакансію (В) і міжвузольний атом (М) у деформованому кристалі. Рис. запозичений у [16]

При неоднорідному розподілі пружних напружень у кристалі виникає так звана висхідна дифузія точкових дефектів у напруженому кристалічному зразку. «Нехай  $P_0$  середній гідростатичний тиск, тоді частина потоку, пов'язана з рухливістю точкового дефекту в полі пружних сил:

$$j_{уп} = \frac{nD}{T} f, \quad f = -\Omega_0 \text{grad} P_0. \quad (1.28)$$

При цьому на вакансію ( $\Omega_0 < 0$ ) буде діяти сила, спрямована в бік градієнта тиску, тобто в сторону більш стислої частини кристала, а на домішку впровадження або на атом у міжвузловині ( $\Omega_0 > 0$ ), – в зворотному напрямку» [16] (рис. 1.1).

«Нехай у кристалі є дислокація, довжина якої набагато перевищує середню відстань між точковими дефектами. Тоді можна поставити питання про рівноважний розподілі центрів дилатації в полі напружень дислокації. Відповідно до (1.27) розподіл точкових дефектів має бути різко неоднорідним та істотно залежати як від орієнтації, так і від виду дислокації. Для ілюстрації подібної залежності розглянемо розподіл дефектів поблизу крайової дислокації у деформованому кристалі.

$$c = c_0(T) \exp \left[ -\frac{(1+\mu)b\Omega_0 M \sin \psi}{3kT r} \right]; M > 0, \quad (1.29)$$

де  $c_0(T)$  – рівноважна концентрація домішок в атмосфері Коттрелла до деформації;  $r$  – відстань від осі дислокації ( $r \gg b$ ); полярний кут  $\psi$  відраховується від напрямку вектору Бюргерса дислокації; елементарний об'єм  $\Omega_0$ , причому  $\Omega_0 > 0$  для атомів у міжвузловинах і  $\Omega_0 < 0$  – для вакансій,  $M$  – модуль пружності матриці;  $k$  – стала Больцмана» [16].

Рухливість дислокації з утворенням дислокаційної атмосфери суттєво знижується, хоча цей процес не одномоментний, а розтягнутий у часі. Про дислокацію, у якої утворилась дислокаційна атмосфера кажуть, що вона «зістарилась» і може звільнитись від хмаринки дефектів або при нагріванні, або бути відірвана зовнішнім механічним напруженням.

Поведінка дислокаційної атмосфери визначається співвідношенням розмірів атомів матриці, з яких складається екстраплощина дислокації, розмірами домішок, що утворюють атмосферу, а також характером деформації кристалічної ґратки поблизу лінії дислокації. Тому, якщо дислокація залягає в ауксетичному напрямку у кристалі, то концентрація домішок у дислокаційній атмосфері буде відрізнятись, як це слідує з формули (1.29), від концентрації  $c(T)$  для дислокації, що знаходиться у звичайному кристалі з додатнім знаком коефіцієнта Пуассона. Тому слід очікувати, що в ауксетичних кристалах з від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона, дислокаційні атмосфери будуть розрідженішими, а, отже і рух дислокацій буде полегшеним.

Якщо дислокаційні атмосфери утворюватимуться у часткових або

змішаних ауксетиках, то дислокації, лінії яких лежать в ауксетичних напрямках, будуть рухливішими за своїх «партнерів». лінії яких лежатимуть у звичайних напрямках у кристалі, що дозволяє припустити, що ауксетичні напрямки у кристалах є напрямками полегшеної пластичної деформації. Але чим далі від ядра дислокації, тим різниця у концентраціях дислокаційних атмосфер ставатиме менш помітною.

### 1.6. Властивості ауксетичних конструкцій

Структури з негативним коефіцієнтом Пуассона привернули увагу інженерів завдяки багатьом чудовим механічним властивостям. В останні роки для підвищення питомої жорсткості конструкцій структуру з негативним коефіцієнтом Пуассона комбінують з композитними матеріалами. З огляду на те, що композитні ауксетичні гофровані сендвіч панелі з двома стрілками (DACSP) схильні до утворення дефектів у складних процесах підготовки, транспортування та складання, які можуть серйозно вплинути на механічні властивості конструкції, у роботі [17] були вивчені механічні властивості армованих вуглецевим волокном композитні ауксетичні DACSP з дефектами та без них за допомогою теоретичного аналізу та аналізу кінцевих елементів (FEA). На основі класичної теорії ламінованих пластин і теореми Мора жорсткість і коефіцієнт Пуассона конструкції спочатку були отримані теоретично, перевірені шляхом порівняння з чисельними результатами. Результати показують, що жорсткість конструкції в основному залежить від коефіцієнта дефектності конструкції і не чутлива до відносного розташування дефекту. А от *коефіцієнт Пуассона структури в основному пов'язаний з коефіцієнтом дефектності та взаємним розташуванням дефекту* [17].

У роботі [18] динаміка решітки в площині досліджується як функція зовнішнього поля в моделі ауксетичного кристала, що складається з жорстких полярних стрижнів і пружних пружин. Показано, що фазова швидкість поперечної акустичної хвилі, що поширюється паралельно полярним стрижням, вища за швидкість поздовжньої хвилі при сильних полях. Абсолютна зона

зупинки для хвиль ґратки відкривається у всій зоні Бріллюена зі збільшенням поля. Досліджуються поверхневі хвилі та резонанси на поверхні, паралельній стрижням. Нескінченно вузькі резонанси, звані надзвичайними поверхневими хвилями, зустрічаються в об'ємних смугах при певних конкретних значеннях параметрів, що характеризують поверхню. Як правило, поверхневий шар має бути значно важчим і жорсткішим, ніж підкладка, щоб відбулося явище. Ця модель пропонує можливість налаштування деяких корисних динамічних властивостей ауксетичного кристала за допомогою зовнішнього поля. Якщо поле достатньо сильне, повна смуга зупинки відкривається по всій зоні Бріллюена. Ширина бреггівської щілини строго залежить від  $K$ , що може бути корисним у виготовленні нових поколінь акустичних бар'єрів, що регулюються зовнішнім полем. Це слід порівняти з іншими способами генерації фононних властивостей: геометричними [19] і налаштовуваними за допомогою інших типів параметрів [20]. Ця модель підтверджує можливість існування нескінченно вузьких поверхневих резонансів (виняткових поверхневих хвиль) в об'ємних смугах, які раніше спостерігалися в моделі суцільного середовища [21]. Умовою його виникнення є досить велика маса поверхневих стрижнів і достатньо сильні взаємодії всередині поверхневого шару.

Автори роботи [22] повідомили про початкові експериментальні докази ауксетичності кальциту шляхом іонної імплантації  $[10\bar{1}0]$  орієнтованого монокристалічного кальциту з  $\text{Ar}^+$  при кімнатній температурі з використанням енергії іонів 400 кеВ і дози  $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Спостерігалось стиснення решітки нормально до поверхні підкладки, що є нетиповим результатом для матеріалів, імплантованих іонами. Ауксетична поведінка узгоджується з прогнозами, які вказують на те, що ауксетичність була передбачена в двох кристалографічних напрямках, включаючи  $[10\bar{1}0]$ . Матеріали з позитивним коефіцієнтом Пуассона відчують розширення ґратки нормально до поверхні підкладки під час іонної імплантації, тоді як звуження ґратки нормально до поверхні є доказом ауксетичної поведінки. Методи дифракції рентгенівських променів із трьома осями для дослідження механічних властивостей матеріалів і перевірки таких

прогнозів, як ауксетичність. Вимірювання рентгенівської дифракції по трьох осях підтвердили стан ауксетичної деформації імплантованих кальцитових підкладок. Карти взаємного простору для симетричних 3030 і асиметричних 1450 відображень показали, що імплантована область була повністю напруженою (псевдоморфною) до об'єму підкладки, що є типовим для імплантованих монокристалів. Симетричне (3030)  $\omega:2\theta$  лінійне сканування було використано з моделюванням рентгенівської динамічної дифракції для моделювання профілю деформації та виділення варіації деформації стиску як функції глибини, перпендикулярної до поверхні підкладки. Розрахунки SRIM були виконані для отримання профілю зміщення на атом і профілю концентрації імплантованого  $Ag^+$ . Було виявлено, що профіль деформації збігається з профілем переміщення на атом. Це дослідження продемонструвало використання методів іонної імплантації та рентгенівської дифракції для дослідження механічних властивостей матеріалів і для перевірки таких прогнозів, як ауксетичність.

Унікальні властивості ауксетичних матеріалів дозволяють використовувати їх у текстилі для плетіння ауксетичних тканин як з ауксетичної, так і неауксетичної пряжі. Автори роботи [23] використали моделювання ауксетичної геометрії подвійної стрілки для оцінки коефіцієнта Пуассона та подальшого розвитку тканної конструкції для вивчення потенціалу цієї геометрії при створенні ауксетичної тканини з керованим ступенем ауксетичності. Структура тканини моделюється напівемпірично.

### 1.7. Поширення пружних хвиль у кристалах. Рівняння Крістоффеля

Для вивчення ауксетичних властивостей у кристалах широко використовуються акустичні коливання. «Закони поширення УЗ хвиль у кристалах можна отримати із загального рівняння руху пружно деформованого середовища» [24]:

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}. \quad (1.30)$$

де

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.31)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.32)$$

Тоді

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = C_{ijkl} \frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial x_j} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \left( \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} + \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \right). \quad (1.33)$$

Використовуючи симетрію тензорів  $C_{ijkl}$  і  $\varepsilon_{kl}$  співвідношення (1.33) приведемо до вигляду

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k}. \quad (1.34)$$

Таким чином, рівняння руху є лінійним однорідним диференціальним рівнянням другого порядку відносно вектору зміщення  $\vec{u}_l$ .

Якщо обмежитися розглядом плоских монохроматичних пружних хвиль у кристалах, то вираз для вектору зміщення такої хвилі може бути представлений у вигляді

$$\vec{u} = \vec{u}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (1.35)$$

де  $\vec{u}_0$  – векторна амплітуда хвилі,  $\vec{k}$  – хвильовий вектор,  $\omega$  – кругова частота.

Підставляючи (1.35) у (1.34) і враховуючи, що  $\frac{\partial}{\partial x_j} e^{i\vec{k}\vec{r}} = i\vec{k}_j e^{i\vec{k}\vec{r}}$ , а

$\frac{\partial}{\partial t} e^{-i\omega t} = -i\omega e^{-i\omega t}$ , отримаємо:

$$\rho \omega^2 u_i = C_{ijkl} k_j k_k u_l. \quad (1.36)$$

Введемо замість  $C_{ijkl}$  приведеній тензор модулів пружності

$$\lambda_{ijkl} = \frac{1}{\rho} C_{ijkl}. \quad (1.37)$$



Далі, замінюючи  $k_j$  на  $kn_j$  і враховуючи, що  $\frac{\omega}{k} = v$ , де  $v$  – фазова швидкість хвилі, (1.36) набуде вигляду

$$\lambda_{ijkl}n_jn_ku_l - v^2u_i = 0 \quad (1.38)$$

або

$$(\lambda_{ijkl}n_jn_k - v^2\delta_{il})u_l = 0. \quad (1.39)$$

Якщо ввести тензор другого рангу

$$\Lambda = (\Lambda_{il}) = \lambda_{ijkl}n_jn_k, \quad (1.40)$$

то співвідношення (1.39) можна записати у вигляді

$$(\Lambda - v^2)\vec{u} = 0. \quad (1.41)$$

У (1.41) вектор зміщення плоскої хвилі  $\vec{u}$  є власним вектором, а квадрат фазової швидкості хвилі  $v^2$  – власним значенням тензора  $\Lambda$ , при чому  $v^2$  є коренем характеристичного рівняння

$$|\Lambda - v^2| = 0. \quad (1.42)$$

Отже, задача зводиться до розв'язку рівняння на власні вектори і власні значення тензора  $\Lambda$ . Співвідношення (1.41) є фундаментальним рівнянням теорії пружності і називається рівнянням Крістоффеля. Величини  $\Lambda$  для різних сингоній наведені в монографії [24].

## 1.8 Методи визначення модулів пружності

Для визначення модулів пружності  $C_{ijkl}$  експериментально визначають швидкості поширення акустичних хвиль  $v_i$  та густину досліджуваного кристала  $\rho$ . «Густина кристала є скалярною величиною і визначається, як правило, гідростатичним зважуванням або методом  $X$ -хвильової дифракції у певних інтервалах температур. Як слідує із рівняння Крістоффеля (1.41), для довільного напрямку в кристалі існують три незалежних хвилі з різними швидкостями поширення і взаємо перпендикулярними векторами поляризації. Внаслідок

неспівпадання напрямків поширення хвиль з вектором зміщення  $u$ , кожна із них не є ні чисто повздовжньою, ні чисто поперечною. Хвиля, для якої кут між напрямком поширення і вектором поляризації хвилі найменший, називається квазіповздовжньою, а дві інших квазіпоперечними. У той же час для високо симетричних кристалів існують такі напрямки, вздовж яких будуть поширюватись чисто повздовжні і чисто поперечні пружні хвилі. Для кристалів кубічної сингонії це три кристалографічні напрямки типу  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  і  $\{111\}$ . Визначивши напрямки поширення пружних хвиль та їх поляризацію із співвідношення (1.39) можна отримати вирази для швидкостей поширення» [25]. Так, наприклад, для напрямку  $[100]$  отримаємо [25]:

$$\begin{aligned} v_{1[100]} &= \left( \frac{C_{11}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{повздовжня хвиля,} \\ v_{2[100]} &= \left( \frac{C_{44}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля,} \\ v_{3[100]} &= \left( \frac{C_{44}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля,} \end{aligned} \quad (1.43)$$

а для напрямку  $[110]$ :

$$\begin{aligned} v_{4[110]} &= \left( \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{квазіповздовжня хвиля,} \\ v_{5[110]} &= \left( \frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{квазіпоперечна хвиля,} \\ v_{6[110]} &= \left( \frac{C_{44}}{2\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля.} \end{aligned} \quad (1.44)$$

У співвідношеннях (1.43) і (1.44) прийнято наступні позначення: нижні індекси у квадратних дужках визначають напрямки поширення пружних хвиль, верхні – напрямки їх поляризації. Вирази для швидкостей поширення пружних хвиль у інших кристалографічних напрямках  $(hkl)$  наведені в монографіях [2; 13].

Таким чином, для кубічних кристалів визначення трьох незалежних компонент тензора модулів пружності  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  потребує вимірювання швидкостей поширення  $v_i$  у трьох незалежних напрямках. Експериментальні значення  $C_{ij}$  для багатьох монокристалів наведені в монографіях і довідниках [2; 14; 25; 26]. Для більшості досліджених кубічних кристалів незалежні компоненти тензора модулів пружності співвідносяться як  $C_{11} > C_{12} \geq C_{44}$ , тому для швидкостей поширення акустичних хвиль виконуються співвідношення:  $v_1 > v_{2,3}$  і  $v_4 > v_{5,6}$ . Зауважимо, що для незначної кількості лужно-галоїдних кристалів мають місце співвідношення Коші  $C_{12} = C_{44}$ , для чисто ковалентних кристалів –  $C_{12} - C_{44} < 0$ , а для металів і більшості іонних кристалів  $C_{12} - C_{44} > 0$  [27; 28].

«Для кристалів гексагональної сингонії ситуація значно складніша. Наявність осей 2-го і 6-го порядків приводить до появи п'яти незалежних компонент модулів пружності:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  і  $C_{44}$  [2]. Чисто поперечні і повздовжні хвилі будуть поширюватись тільки у кристалографічних напрямках  $[100]$ ,  $[010]$  і  $[001]$ . Тоді для пружних хвиль, що поширюються у напрямку осі 6-го порядку отримаємо [13; 29]:

$$\begin{aligned} v_{1[001]} &= \left( \frac{C_{33}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{повздовжня хвиля,} \\ v_{2[001]} &= \left( \frac{C_{44}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля,} \\ v_{3[001]} &= \left( \frac{C_{44}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля.} \end{aligned} \tag{1.44a}$$

Отже, у напрямку осі 6-го порядку поширюються одна чисто повздовжня  $v_1$  і дві чисто поперечні  $v_2$  і  $v_3$  хвилі, при чому  $v_1 > v_2 = v_3$ , які дозволяють однозначно визначити модулі пружності  $C_{33}$  і  $C_{44}$ . Для хвиль, що поширюються у напрямку осі 2-го порядку  $[100]$ :

$$\begin{aligned}
v_{4[100]}^{[100]} &= \left( \frac{C_{11}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{повздовжня хвиля,} \\
v_{5[100]}^{[001]} &= \left( \frac{C_{44}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля,} \\
v_{6[100]}^{[010]} &= \left( \frac{C_{11} - C_{12}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля.}
\end{aligned} \tag{1.44б}$$

Для визначення наступних компонент тензора модулів пружності необхідно спрямувати пружну хвилю у напрямку  $[101]$ , який утворює кут  $45^\circ$  з осями  $X_1 [100]$  і  $X_3 [001]$ . У результаті із (1.22) отримуємо:

$$\rho v_{7[101]}^2 = \frac{1}{4} (C_{11} - C_{12} + 2C_{44}) - \tag{1.45}$$

для поперечних хвиль, які поширюються у напрямку  $[101]$  зі зміщенням вздовж осі  $[010]$  і

$$\rho v_{8,9[101]}^2 = \frac{1}{4} (C_{11} + C_{33} + 2C_{44}) \pm \left( \left( \frac{C_{11} - C_{33}}{4} \right)^2 \pm (C_{13} + C_{44})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.46}$$

для поперечної і поздовжньої хвиль, напрямок поляризації яких необхідно визначити окремо» [13; 29].

Симетрія кристалів тетрагональної сингонії ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) до певної міри схожа до симетрії гексагональних кристалів: існує одна вісь  $n$ -го порядку і дві осі другого порядку. Тому при виборі системи координат вздовж основних кристалографічних осей тензор матриці модулів пружності матиме п'ять незалежних координат і чисто повздовжні і поперечні акустичні хвилі будуть поширюватись у напрямках  $- [100]$ ,  $[010]$  і  $[001]$ . При довільному виборі системи координат кількість незалежних компонент  $C_{ij}$  може бути зведена до шести  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  і  $C_{66}$ .

Для кристалів орторомбічної сингонії кількість незалежних компонент

тензора  $C_{ij}$  зростає до дев'яти  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  і  $C_{66}$ , а швидкість поширення пружних хвиль  $v_i$  у залежності від  $C_{ij}$  запишеться у вигляді:

$$v_1 = v_{[100]}^{[100]} = \left( \frac{C_{11}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad v_2 = v_{[010]}^{[010]} = \left( \frac{C_{22}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad v_3 = v_{[001]}^{[001]} = \left( \frac{C_{33}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.48)$$

для поздовжніх хвиль і

$$v_{4,5} = v_{[010]}^{[001]} = v_{[001]}^{[010]} = \left( \frac{C_{44}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}};$$

$$v_{6,7} = v_{[001]}^{[100]} = v_{[100]}^{[001]} = \left( \frac{C_{55}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (1.49)$$

$$v_{8,9} = v_{[100]}^{[010]} = v_{[010]}^{[100]} = \left( \frac{C_{66}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

для поперечних хвиль.

«Співвідношення між  $v_i$  і  $C_{ij}$  для недіагональних компонент тензора пружності можна знайти у [29] і у зв'язку з їх громіздкістю тут не наведені. Зауважимо, що пружні модулі  $C_{ij}$  для кристалів всіх класів симетрії (за виключенням триклинної сингонії) можна визначити за результатами вимірювання швидкостей поширення УЗ хвиль в шістьох нееквівалентних напрямках [100], [010], [001], [110], [101] і [011]» [13; 29].

Для уточнення компонентів тензора пружних модулів у кристалах, для яких в науковій літературі наводились суперечливі дані, проводили вимірювання швидкостей поширення ультразвукових хвиль у кристалах на імпульсній ультразвуковій установці, розробленій і виготовленій групою авторів кафедри інформаційних технологій і комп'ютерної фізики ЧНУ [30; 31]. Точність визначення швидкостей поширення поздовжніх і поперечних УЗ хвиль, а відповідно і компонент модулів пружності забезпечувалась використанням стандартизованих кварцових ( $\text{SiO}_2$ ) і ніобатлітєвих ( $\text{LiNbO}_3$ ) кристалів-

перетворювачів  $X$ - та  $Y$ -зрізів та використанням в якості частоти заповнення резонансної частоти кристалу випромінювача із ніобату літію із стандартною орієнтацією зрізу « $X + 36^\circ$ » – для повздовжньої ультразвукової хвилі. Кожний пакет імпульсів формується при подвійному проходженні ультразвукової хвилі через кристал. Тому швидкість поширення УЗ хвиль визначалась за співвідношенням

$$v = \frac{2l}{\tau}, \quad (1.50)$$

де  $l$  – товщина зразка,  $\tau$  – час проходження УЗ імпульсу через зразок.

Розміри зразків  $l$  вимірювались з точністю  $\pm 0,01$  мм на оптиметрі ИЗВ–2 та мікрометрі фірми Mitutoyo. Плоскопаралельність робочих граней зразків досягалася обробкою абразивами на спеціальному пристрої та контролювалася на профілометрі. Відносна похибка для визначення діагональних компонент тензора модуля пружності становила 0,1 - 0,7% для крупних монокристалів, а для недіагональних компонент – 1-3%. Це обумовлено тим, що при визначенні швидкостей квазіповздовжніх і квазіпоперечних акустичних хвиль до похибок, що виникають при їх вимірюванні додаються похибки при визначенні кутів некристалографічних зрізів та похибки у величинах  $C_{ij}$ , які входять у співвідношення (1.43) – (1.49). Критерієм правильності отриманих результатів є перевірка  $C_{ij}$  на їх самоузгодження.

## Висновки до розділу 1

1. Ауксетичні властивості матеріалів на сьогодні описуються ситуативно у межах лінійної або нелінійної теорії пружності анізотропних твердих тіл, оскільки загальної теорії, яка могла би адекватно описати їх поведінку у зовнішніх силових полях поки що не існує. Тому на базі теорії пружності для анізотропних кристалів потрібно створити пакет комп'ютерних програм, що дозволяє побудувати просторові розподіли  $E_i(x, y, z)$ , кутові розподіли  $\mu_{ij}(\varphi, \theta, \psi)$ , вказівні поверхні ауксетичності, оцінити ступені ауксетичності  $S_a$ ,

екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона для монокристалів, полікристалів і 2D-наношарів кристалів усіх кристалографічних сингоній.

2. Анізотропія пружних модулів і ауксетичні параметри кристалів низької категорії та інтерметалічних сплавів на сьогодні найменш вивчені, хоча саме серед них слід очікувати існування кристалів з ауксетичними властивостями з екстремально високими значеннями коефіцієнтів Пуассона. Для підтвердження цього дослідити основні ауксетичні параметри низки моноклінних монокристалів з двома типами хімічного зв'язку іонно-ковалентним та молекулярно-ковалентним, а також інтерметалідів *Ag-Au*, *Cu-Ni*, *Cu-Au*, *Cu-Zn*, *Cu-Al* і *Cu-Mn* з металевим типом зв'язку.

3. Оцінку величини деформацій, які виникають у процесі термоциклювання квазіанізотропних 2D-наношарів, слід проводити з рахуванням температурно-просторових розподілів нормальних механічних напружень; нормальних деформацій, коефіцієнтів термічного розширення, коефіцієнтів Пуассона. Це дозволить змоделювати аномальну деформацію ізотропних та квазіанізотропних 2D- наношарів індію, яка може виникати в них у різних кристалографічних напрямках у процесі жорсткого термоциклування в інтервалі 2-300 К за рахунок механічних напружень, що накопичуються в результаті термічного і структурного обмеження процесів релаксації через блокування руху дефектів, які приймають участь у деформації.

4. Жорсткість ауксетичних конструкцій в основному залежить від коефіцієнта дефектності конструкції і не чутлива до розташування дефектів. А коефіцієнт Пуассона в основному пов'язаний з коефіцієнтом дефектності та взаємним розташуванням дефектів. Враховуючи високу чутливість коефіцієнтів Пуассона як до наявності дефектів будови, так і до їх взаємного розміщення у сильно анізотропному матеріалі встановити вплив дефектів, «відповідальних» за пластичну деформацію та релаксацію напружень, у різних напрямках у «частково» ауксетичних та «змішаних» ауксетичних кристалах з різним типом хімічного зв'язку.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1**

1. Рущицький Я.Я. Ауксетичні метаматеріали з позиції механіки: лінійна і нелінійні моделі. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2018. № 7. С. 46–58.
2. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики: навч. посіб. Наука. Москва, 1979. 639 с.
3. Лейбфрід Г. Теория ангармонических эффектов в кристаллах: учеб. пособие / пер. с англ. В.Л. Бонч-Бруевича. Москва, 1963. 232 с.
4. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики: навч. посіб. Москва. Наука, 1975. – 680 с.
5. Лэдд М. Прямые методы в рентгеновской кристаллографии / под. ред. М.Ф. Лэдд., Р.Л. Палмера. Москва: Мир, 1983. 414с.
6. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Ауксетическая механика кристаллических материалов. *Механика твердого тела.* 2010. №4. С. 43–62.
7. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Ковалюк З.Д. Пружні властивості та динаміка кристалічної ґратки деяких напівпровідникових монокристалів : Чернівці: Золоті литаври, 2012. 200 с.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости: навч. посіб. Москва : Наука, 1968. 209 с.
9. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. Москва: Наука, 1971. 424с.
10. Hearmon F.S. The elastic constant of anisotropic materials. *Adv. Phys.* 1956. Vol.5. №.19. P. 323–381.
11. Cheng X., Liu C., Silberschmidt V.V. Auxetic Materials and Structures : Berlin: Springer, 2015. 591p.
12. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Явище ауксетичності в твердих тілах: Чернівці: Друк Арт, 2016. 178 с.
13. Landolt H., Börnstein R. Physikalisch-chemische tabellen: Berlin: Springer Verlag, 1912. 1333p.



14. Особливості деформації в кристалах In у широкому інтервалі температур / М. Д. Раранський та та ін. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2018, № 11, т. 40, С. 1453–1463
15. Хирт Дж., Лоте. И. Теория дислокаций. Москва: Атомиздат, 1972. 600 с.
16. Косевич. А. М. Физическая механика реальных кристаллов: навч. посіб. Киев: Наук. Думка, 1981. 328 с .
17. Zhen-Yu Li., Jin-Shui Yang., Xin-tao Wang., Shuang Li. Mechanical response and auxetic properties of composite double-arrow corrugated sandwich panels with defects. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. October, 2021
18. Twarog D., Trzupiek D., Zielinski P. Surface Dynamics and Phononic Properties of 2D Field Tunable Auxetic Crystal. *Acta physica polonica*. 2009. Vol. 115, №2. P. 259–271.
19. Larabi H., Pennec Y., Djafari-Rouhani B., Vasseur J.O. *Phys. Rev.* 2007. E 75, 066601  
i. PACS numbers: 63.20.D–, 68.35.Ja, 62.20.d
20. Liu F., Cai F., Ding Y., Liu Z, *Appl. Phys.* 2008. Lett. 92, 103504.
21. D. Twarog, P. Zielirnski, *Phase Transit.* 79, 577 (2006).
22. Michael E. Liao., Chao Li., Nachiket Shah., Yi-Hsuan Hsiao. Experimental evidence of auxeticity in ion implanted single crystal calcite. *Scientific Reports*. 2022. Vol. 12, Article number: 6071
23. Shivangi Shukla., Shreyansh Jain., Behera B.K. Design and Development of 2D Woven Auxetic Fabric Based on Double Arrow Geometry using Semi-Empirical. *J Material Sci Eng.* 2022. Vol. 11. № 3.

## РОЗДІЛ 2

АУКСЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ  
ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ

Діоксид кремнію  $SiO_2$ , або кремнезем є одним із найбільш поширених мінералів земної кори. У природних умовах він зустрічається в основному у вигляді кристалічних поліморфних модифікацій – кварц, тридиміт і кристобаліт, які є стабільними у значному інтервалі температур і тисків [1]. Унаслідок високої твердості, термічної і хімічної стійкості, прозорості у видимій і УФ областях спектрів та п'єзо- і піроелектричних властивостей монокристали діоксиду кремнію знаходять широке застосування в акустoeлектроніці, радіотехніці та інших галузях промисловості. Унікальні фізичні властивості діоксиду кремнію, складний іонно-ковалентний тип зв'язку, наявність цілого ряду поліморфних кристалічних перетворень між кристалічними структурами, які охоплюють практично всі кристалічні сингонії, робить його ідеальною моделлю для вивчення впливу на ауксетичні властивості міжатомної взаємодії, типу структурного пакування атомів та процесів дефекто-утворення при аномальних деформаціях, фазових перетвореннях тощо.

Перше експериментальне спостереження ауксетичних властивостей, тобто аномальних пружних деформацій з від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi) < 0$  було зафіксоване саме в монокристалах діоксиду кремнію ( $\alpha$ - і  $\beta$ - кварці) [2]. В інтервалі температур 797–853 К, що охоплює фазове перетворення  $\alpha \leftrightarrow \beta$  кварцу ( $T_{\text{ф}} = 846$  К) всі коефіцієнти Пуассона виявились від'ємними ( $\mu_{ij} = -(0,3 \div 0,6)$ ). Отже, кварц при одноосному розтязі замість поперечного стиску зазнає всебічного розширення. Проте, визначені у даній роботі модулі пружності  $C_{ij}$  та податливості  $S_{ij}$  не забезпечували належної точності, необхідної для аналізу ауксетичних властивостей кварцу в області фазового перетворення. Значно пізніше авторами роботи [3] показано, що при одновісній механічній деформації  $\alpha$  – кварцу «допускаються від'ємні значення ефективних коефіцієнтів Пуассона». Розраховані для певних кутових напрямків

розтягу кристала ефективні коефіцієнти Пуассона виявились рівними  $\mu_{\text{ef}} = (0,07 \div 0,09)$ .

Ауксетичні властивості у високотемпературних поліморфних модифікаціях діоксиду кремнію були вперше виявлені в монокристалах  $\alpha$ -кристаліту (тетрагональна сингонія) [4]. Методом лазерної брільюенівської спектроскопії були визначені модулі пружності  $C_{ij}$ . Шляхом усереднення за Фойхтом – Ройсом – Хіллом модулів пружності показали, що для ізотропних кристалів  $\alpha$ - кристаліту середні значення коефіцієнтів Пуассона знаходяться у межах  $\mu_{\text{min}} = (0,133 \div 0,191)$ .

Квантово-механічні розрахунки із перших принципів пружних властивостей різних поліморфних модифікацій діоксиду кремнію, проведених в роботі [5] підтвердили наявність ауксетичних властивостей монокристалів  $\alpha$  - кристаліту і здатність тригональних монокристалів  $\alpha$ -кварцу проявляти ауксетичність при одноосних деформаціях більше 5%. Встановлено, що в гексагональних монокристалах  $\beta$ - кварцу ауксетичні властивості не виявляються ніколи, хоча раніше в роботі [2] від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона були визначені експериментально.

У роботі [6] методом молекулярної динаміки з використанням неемпіричних попарних потенціалів (ТТАМ) розраховані модулі  $C_{ij}(T)$   $\alpha$ - і  $\beta$ - кристаліта в інтервалі температур 300-1800 К. Визначені середньоквадратичні теплові зміщення атомів Si і O в даних модифікаціях діоксиду кремнію. Виявлено фазовий перехід  $\alpha \leftrightarrow \beta$  кристаліту ( $T_{\text{ф}} = 1000 - 1050$  К), при якому  $C_{ij}(T)$ , модулі зсуву  $G(T)$  та всебічного стиску  $K(T)$  і коефіцієнти Пуассона  $\mu(T)$  змінюються стрибкоподібно. Для низькотемпературного  $\alpha$ -кристаліту (тетрагональна сингонія) коефіцієнти Пуассона у всіх кристалографічних напрямках змінюються від +0,20 до -0,59. У високотемпературному  $\beta$ - кристаліті (кубічна сингонія) величини коефіцієнтів Пуассона змінюються у межах від +0,16 до -0,28. Встановлено, що від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона виникають унаслідок динамічних теплових рухів кремнекисневих комірок  $SiO_4$ . Для кубічних монокристалів  $\beta$ -кристаліта спостерігається

аномальний ефект – розм'якшення модулів пружності  $C_{11} \rightarrow C_{44}$  на відміну від співвідношення Коші – де  $C_{12} \approx C_{44}$ . Це означає, що швидкості поширення поздовжніх  $v_l$  і поперечних  $v_{tl}$  і  $v_{t2}$  ультразвукових хвиль у кристалографічних напрямках  $[100]$  і  $[010]$  співпадають  $v_l = v_{tl} = v_{t2}$ , що не є характерним для більшості кубічних монокристалів.

Необхідно відзначити роботу [8], в якій використані сучасні прецизійні методи дифракції Бреґга і дифузного розсіяння синхротронного випромінення Х-хвиль (XRD та PDF), а також трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) для визначення періодів кристалічних ґраток  $\alpha$ -тридиміту (орторомбічна сингонія) та  $\alpha$ -кристобаліту (тетрагональна сингонія). Визначені також локальні (статичні) та теплові (динамічні) зміщення атомів Si і O в кристалічних ґратках даних монокристалів. Побудовані структурні моделі, які відображають розташування тетраедрів  $SiO_4$  вздовж осей a, b, c. Нажаль, модулі Юнга  $E_i$  та коефіцієнти Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$ , наведені у роботах [2 - 8], визначені тільки в окремих кристалографічних напрямках або при фіксованих значеннях одного або двох кутів Ейлера  $\varphi, \theta, \psi$ . Пружні властивості монокристалів описуються тензорними величинами, причому кількість незалежних компонент тензорів модулів пружності  $C_{ijkl}$  та коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{ijkl}$  тим більша, чим нижча симетрія досліджуваних монокристалів. Отже, для повного аналізу анізотропії пружних властивостей та ауксетичності монокристалів необхідно побудувати вказівні або характеристичні поверхні модулів Юнга та коефіцієнтів Пуассона. Зауважимо, що побудувати чотири вимірну поверхню коефіцієнтів Пуассона в трьох вимірній системі координат неможливо. Тому вивчення закономірностей формування ауксетичних поверхонь монокристалів поліморфних модифікацій діоксиду кремнію  $SiO_2$  практично не проводилось.

Тому в цьому розділі досліджували розподіли модулів Юнга  $E_i(x, y, z)$ , основні ауксетичні характеристики ( $\mu_{ij}, \mu_{max}, \mu_{min}, S_a$ ) в Ейлерових і декартових координатах та вказівні поверхні ауксетичності  $S(x, y, z)$  для монокристалів кремнезему в різних структурних станах.

## 2.1. Ауксетичні властивості монокристалів кварцу

Структурні перетворення у діоксиді кремнію при нагріванні наведені на рис. 2.1.

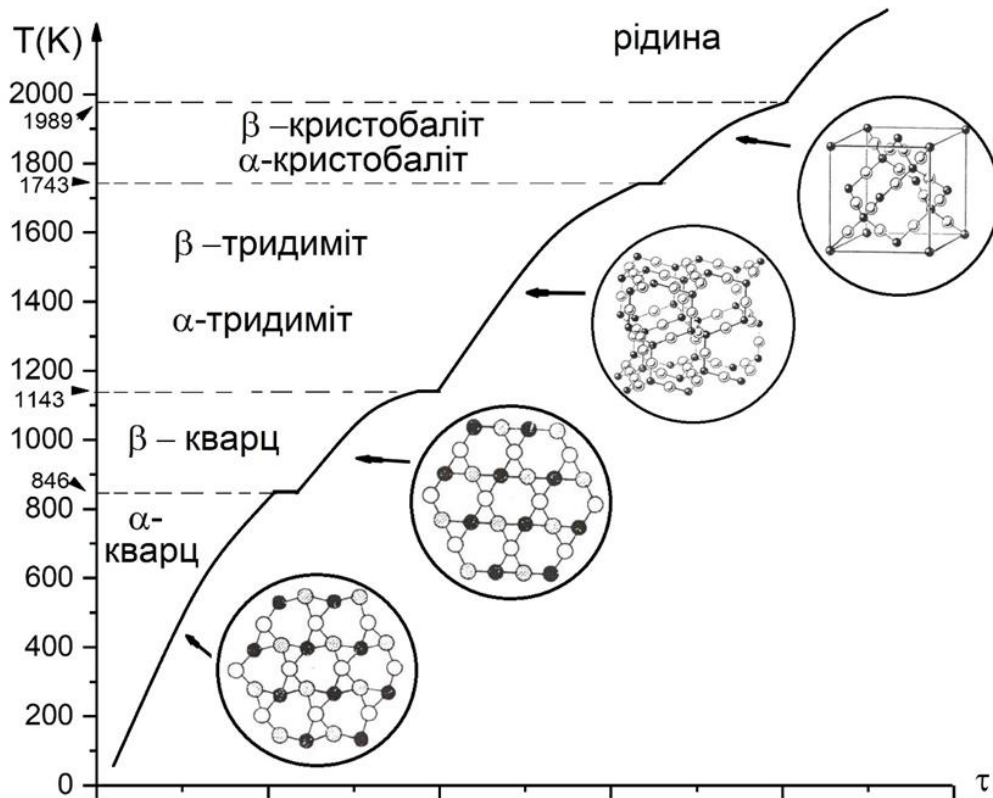


Рис. 2.1. Фазові перетворення кремнезему

Як бачимо,  $\alpha$ -кварц при атмосферному тиску стабільний в інтервалі 0 – 846К, має тригональну (ромбоєдричну) ґратку, належить до класу симетрії  $32 (D_3)$ , з періодами трансляції  $a=0,49138 \text{ нм}$ ,  $c=0,54052 \text{ нм}$ ,  $c/a= 1,100004$  та густиною  $\rho=2,655 \text{ г/см}^3$ . Достатньо твердий ( $H_M=7,0$  – за шкалою Мооса) і оптично анізотропний  $n_o=1,544$ ;  $n_e=1,533$  [12]. Іонно-ковалентний хімічний зв'язок базується на тетраедрах  $SiO_4$ , в яких чотирикратно іонізований катіон  $Si^{4+}$  оточений чотирма двократноіонізованими аніонами кисню  $O^{2-}$  з іонними радіусами 0,039 нм і 0,136 нм, відповідно. Кристалічний каркас утворюється тетраедрами, які пов'язані через аніони кисню (див. рис. 2.1), і закручуються вздовж осі С за право- або лівогвинтовою лініями [13], що разом із відсутністю площин симетрії Р і центра симетрії С приводить до появи п'єзо- і піроелектричних властивостей.

Для монокристалів тригональної сингонії, що належать до класу  $32(D_3)$ , тензор модулів пружності матиме шість незалежних компонент модулів пружності  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}$  і  $C_{44}$  і матриця  $C_{ij}$  матиме вигляд:

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & (-C_{14}) & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & (-C_{14}) & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{14} \end{vmatrix} \quad (2.1)$$

Якщо компонента  $C_{14}$ , яку називають коефіцієнтом ромбоедричності, зануляється, то матриця модулів пружності набуває вигляду характерного для монокристалів гексагональної сингонії, тобто тригональна сингонія є частинним випадком гексагональної.

«Для побудови характеристичних поверхонь модулів Юнга у цих кристалах використаємо співвідношення:

$$E'_i = 1/[(\alpha_{11}^4 + \alpha_{12}^4 + 2\alpha_{11}^2\alpha_{12}^2)S_{11} + 2\alpha_{13}^2(\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2)S_{13} + 2\alpha_{12}\alpha_{13} \cdot (3\alpha_{11}^2 - \alpha_{12}^2)S_{14} + 2\alpha_{11}\alpha_{13}(\alpha_{11}^2 - 3\alpha_{12}^2)S_{15} + \alpha_{13}^4 S_{33} + \alpha_{13}^2(\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2)S_{44}], \quad (2.2)$$

де  $S_{ij}$ - модулі пружної податливості» [10]. «Залежність коефіцієнтів Пуассона від напрямків у цих кристалах запишемо у вигляді:

$$\begin{aligned} \mu'_{ij} = & -[(\alpha_{11}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{22}^2 + 2\alpha_{11}\alpha_{21}\alpha_{12}\alpha_{22})S_{11} + (\alpha_{11}^2\alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{21}^2 - \\ & 2\alpha_{11}\alpha_{21}\alpha_{12}\alpha_{22})S_{12} + (\alpha_{11}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{13}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{22}^2\alpha_{13}^2)S_{13} + \\ & (2\alpha_{11}\alpha_{21}\alpha_{12}\alpha_{13} + 2\alpha_{11}\alpha_{21}\alpha_{12}\alpha_{23} + \alpha_{21}^2\alpha_{12}\alpha_{13} + \alpha_{11}^2\alpha_{22}\alpha_{23} - \alpha_{12}\alpha_{22}^2\alpha_{13} - \\ & \alpha_{12}^2\alpha_{22}\alpha_{23})S_{14} + (\alpha_{11}\alpha_{21}^2\alpha_{13} + \alpha_{11}^2\alpha_{21}\alpha_{23} - \alpha_{11}\alpha_{22}^2\alpha_{13} - \alpha_{21}\alpha_{12}^2\alpha_{23} - \\ & 2\alpha_{21}\alpha_{12}\alpha_{22}\alpha_{13} - 2\alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{22}\alpha_{23})S_{15} + \alpha_{13}^2\alpha_{23}^2 S_{33} + (\alpha_{11}\alpha_{13}\alpha_{22}\alpha_{23} + \\ & \alpha_{11}\alpha_{13}\alpha_{21}\alpha_{23})S_{44}]/[(\alpha_{21}^4 + \alpha_{22}^4 + 2\alpha_{21}^2\alpha_{22}^2)S_{11} + 2\alpha_{23}^2(\alpha_{21}^2 + \alpha_{22}^2)S_{13} + \\ & 2\alpha_{23}\alpha_{22}(3\alpha_{21}^2 - \alpha_{22}^2)S_{14} + 2\alpha_{23}\alpha_{21}(\alpha_{21}^2 - 3\alpha_{22}^2)S_{15} + \alpha_{23}^4 S_{33} + \alpha_{23}^2(\alpha_{22}^2 + \\ & \alpha_{21}^2)S_{44}], \end{aligned} \quad (2.3)$$

«де  $\alpha_{ij}$ - матриця напрямних косинусів» [11].

Із аналізу співвідношення (1.6) (див. розділ 1) слідує, що нерівності

$$S_{12} > 0 \text{ або } S_{13} > 0 \quad (2.4)$$

є умовою аксіальної ауксетичності, а нерівність

$$S_{12} + 3S_{13} + 3S_{14} > 0 \quad (2.5)$$

умовою неаксіальної ауксетичності.

Структурний фазовий перехід, який за атмосферного тиску протікає при 846К перетворює  $\alpha$ -кварц в  $\beta$ -кварц з гексагональною структурою (див. рис. 2.1), класом симетрії 622 ( $D_6$ ), формулою симетрії  $L_6 \cdot 6L_2$  та періодами трансляції  $a=0,5038$  нм,  $c=0,5460$  нм,  $c/a=1,0837$ . Густина цієї модифікації  $\rho=2,533$  г/см<sup>3</sup>, а твердість за Моосом змінюється від 6,5 до 7. [12]. У  $\beta$ -кварці тетраедри  $SiO_4$  повертаються навколо осі  $C$  у більш симетричне положення [13] з гексагональним розташуванням іонів. Структура залишається стабільною до 1143К (при атмосферному тиску). Пружні властивості цієї модифікації можна описати тими ж співвідношеннями (2.1 – 2.3), якщо в них прийняти компоненту  $C_{14}=0$ .

Використовуючи модулі податливості  $S_{ij}$ , взяті з роботи [14], за співвідношеннями (2.2) і (2.3) побудували характеристичні поверхні модулів Юнга, кутовий розподіл  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$ , та вказівну поверхню ауксетичності, які представлені на рис. 2.2а, 2.2б та 2.2в, відповідно, для монокристалів  $\alpha$ -кварцу при  $T = 300$  К. Як бачимо, характеристичні поверхні модулів Юнга мають усі елементи симетрії, характерні для цього класу симетрії ( $L_3 \cdot 3L_2$ ). Як видно, максимальні значення модулів  $E_i$  зосереджені у напрямках типу  $\langle 100 \rangle$  та типу  $\langle 110 \rangle$ .

Для побудови поверхні кутового розподілу  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$ , доводиться зануляти один із кутів Ейлера, наприклад  $\varphi = 0$ . У такому випадку екстремальні значення  $\mu$  будуть рівними  $\mu_{\min} = -0,08$ ;  $\mu_{\max} = +0,32$  (рис. 2.2б). Для визначення  $\mu$  у всіх напрямках у кристалі, змінювали кути Ейлера з певним кроком  $\Delta\varphi$ ,  $\Delta\theta$ ,  $\Delta\psi$ , задаючи таким чином матрицю напрямних косинусів  $\alpha_{ij}$  у співвідношенні (2.3). Із рис. 2.2в видно, що коефіцієнти  $\mu < 0$  для низькотемпературної модифікації діоксиду кремнію мають вигляд трьох сегментарних поясів, які зосереджені

навколо кристалографічних напрямків:  $\langle 011 \rangle$ ,  $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ ,  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ ,  $\langle 01\bar{1} \rangle$ .  
 Ступінь ауксетичності  $S_a$   $\alpha$ -кварцу при 300 К рівна 0,167.

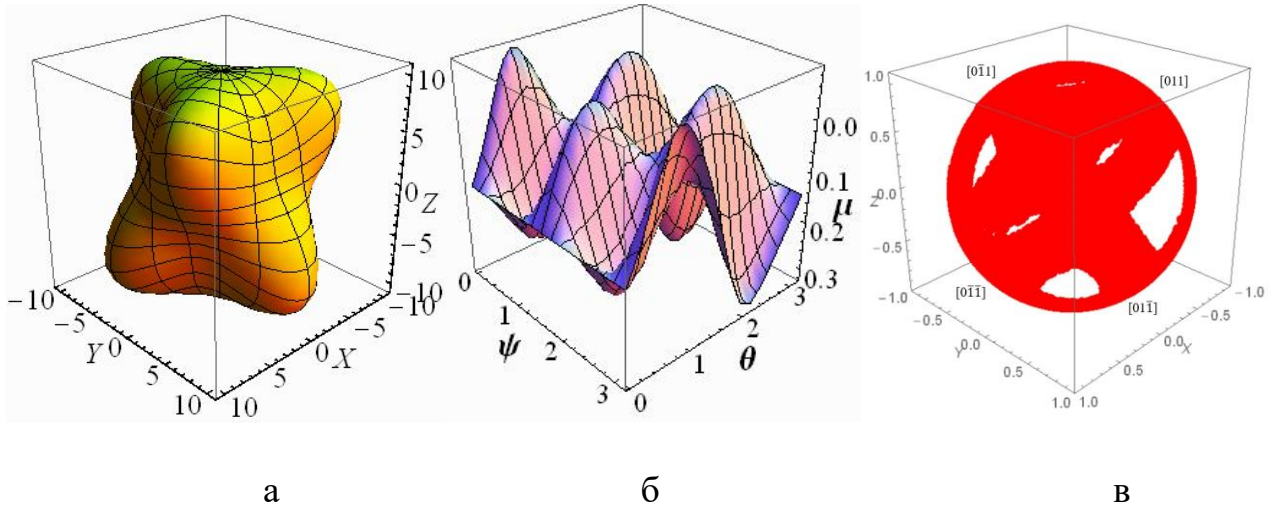


Рис. 2.2. Поверхні  $E_i(x,y,z)$  (а), КРКП при  $\varphi = 0$  (б) та ВПА для  $\alpha$ -кварцу при температурах  $\sim 300$  К (в)

Структурний перехід із  $\alpha$ -кварцу в  $\beta$  модифікацію супроводжується зміною періодів ідентичності, а отже і пружних, і ауксетичних властивостей при 851К: характеристична поверхня модулів Юнга перетворюється в еліпсоїд обертання, екстремальні значення змінюються до  $\mu_{\min} = -0,595$ ;  $\mu_{\max} = +0,15$ , а ступінь ауксетичності  $S_a$  зростає до 0,42. Вказівна поверхня ауксетичності також набуває вигляду, характерного для гексагональних кристалів [15] (рис.2.3в).

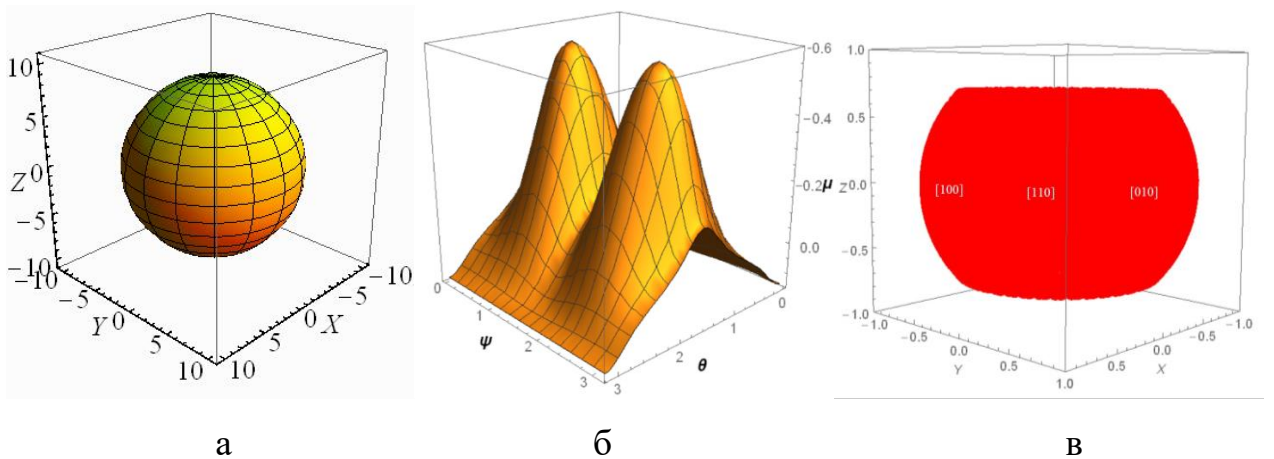


Рис. 2.3. Ті ж поверхні для  $\beta$ -кварцу при  $T = 851$  К



## 2.2. Зміна ауксетичних властивостей монокристалів $\alpha$ - і $\beta$ – кварцу з температурою

Проаналізуємо зміну вказівних поверхонь ауксетичності та ступеню ауксетичності для кварцу в інтервалі 0 – 870К: при температурах  $T \leq 300$  К  $S_a$  повільно зростає від 0,17 до 0,19, що свідчить про те, що лише незначна кількість від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона впливає на утворення вказівних поверхонь ауксетичності. При цьому екстремальні значення  $\mu_{\min}$  знаходиться у межах  $-0,06 \div -0,08$ , а  $\mu_{\max}$  дорівнює  $+0,32$ . З ростом температури ступінь ауксетичності  $S_a$  і площа вказівних поверхонь повільно зростають лише до  $\sim 600$ К, а потім, при  $T \geq 600$  К, характер зростання змінюється (рис. 2.4): при 700К ступінь ауксетичності зростає до 0,43, а мінімальне значення коефіцієнта Пуассона до -0,35.

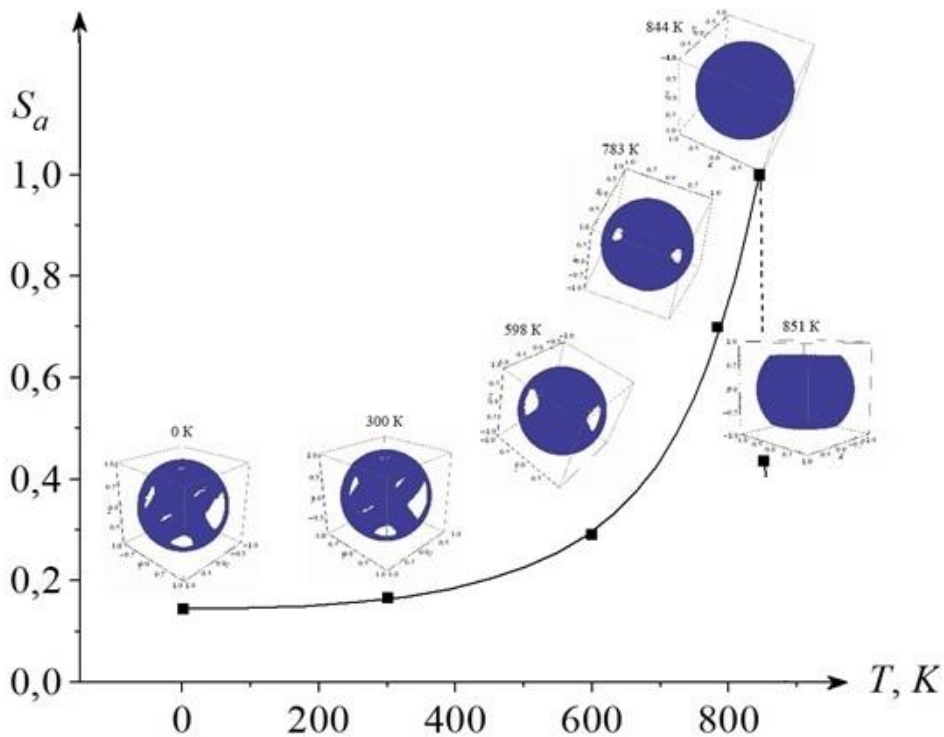


Рис. 2.4.  $S_a$  та вказівні поверхні ауксетичності з ростом температури в  $\alpha$ - і  $\beta$ -кварці

Із аналізу  $C_{ij}(T)$ , що проведений у роботі [11] випливає, що компонента  $C_{12}$  для альфа кварцу стрімко зменшується із температурою, зануляючись при  $T \approx 600$  К та зберігаючи від'ємне значення аж до 846 К (температури фазового перетворення). Аналогічно модуль  $C_{13}$ : інтервалі 790 – 846К модуль  $C_{13}$  також

спочатку приймає нульові, а потім і від'ємні значення.

«Отже аномальна деформація  $\alpha$ -кварцу в інтервалі температур  $T = 600 - 790$  К приводить до стрімкого зменшення модулів пружності  $C_{ij}(T)$  та виникнення від'ємних значень компонент  $C_{12} < 0$  і  $C_{13} < 0$ . Це супроводжується суттєвим зменшенням швидкостей поширення квазіпоzdовжних  $v_{qt}$  і квазіпоперечних  $v_{qt}^1$  і  $v_{qt}^2$  ультразвукових хвиль у кристалі. Відзначимо, що при  $T = 783$  К у певному кристалографічному напрямку  $v_{qt} = v_{qt}^1 = v_{qt}^2$ » [11]. Класична теорія пружності не передбачає такі співвідношення у звичайних кристалах. Така рівність можлива тільки при появі від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона.

Аналіз температурної залежності ступеню ауксетичності (рис. 2.4.) показує також, що поблизу точки фазового перетворення із  $\alpha$  в  $\beta$  модифікацію при  $T = 844$  К  $S_a$  досягає одиниці, а отже при цій температурі естремальні значення коефіцієнтів Пуассона приймають від'ємні значення:  $\mu_{\max} = -0,24$   $\mu_{\min} = -0,52$  (рис.2.5), тобто монокристали  $\alpha$ -кварцу стають абсолютними ауксетиками.

Цікаво відмітити, що для кристалів LiF [11] отримані схожі результати: при наближенні до температури плавлення вони також ставали майже повними ауксетиками.

Вище температури фазового перетворення ( $T > 846$ К)  $C_{ij}(T)$  різко зростають, що є наслідком деякого впорядкування спотвореної структури  $\alpha$ -кварцу при перетворенні у  $\beta$  модифікацію і зменшення його густини  $\rho$ .

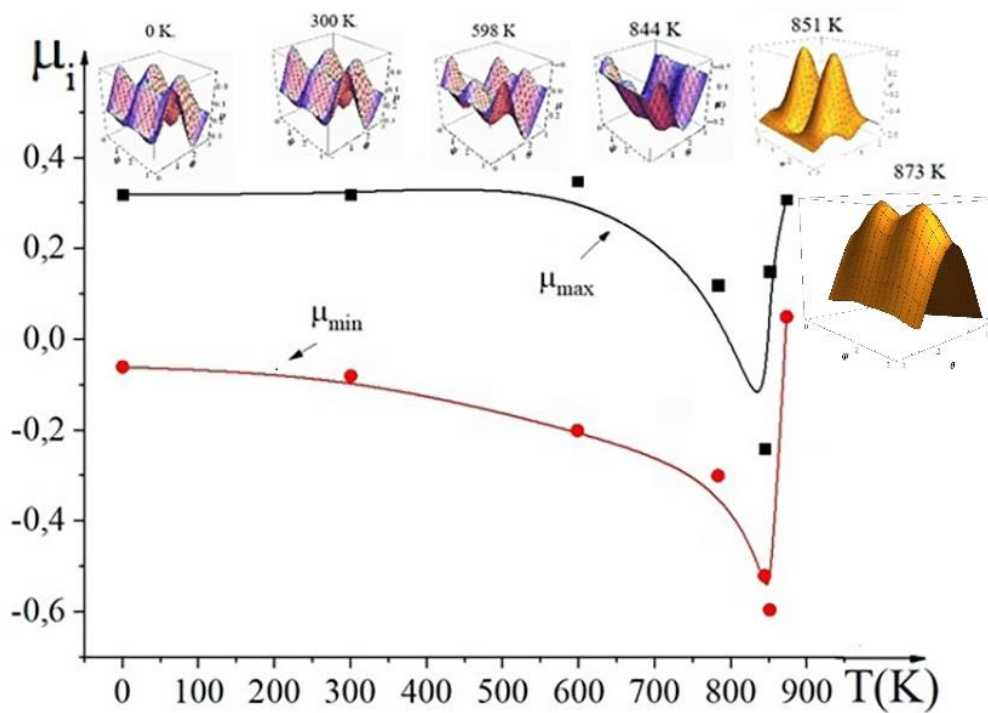


Рис. 2.5. Залежність екстремальних значень  $\mu_{\max}$  і  $\mu_{\min}$  та кутового розподілу  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  при  $\varphi = 0$  від температури для  $\alpha$ - і  $\beta$ - кварцу

Із рис. 2.5 видно, що  $\beta$  модифікація кварцу залишається частково ауксетичною тільки у вузькому інтервалі температур поблизу фазового перетворення ( $\mu_{\max} = 0,15$ ,  $\mu_{\min} = -0,595$  при 851К), а от при 873К екстремальні значення лише додатні ( $\mu_{\max} = +0,31$ ,  $\mu_{\min} = +0,05$ ).

Аналіз механічних властивостей полікристалічних однофазних матеріалів можна проводити за допомогою модулів пружності  $C_{ij}$ ,  $S_{ij}$ , вимірних для монокристалів. Для цього у класичній теорії пружності вводяться деякі усереднені величини: модуль Юнга  $E$ , модуль об'ємного стиску  $B$ , модуль зсуву  $G$  та коефіцієнт Пуассона  $\mu$ , справедливі у наближеннях В. Фойхта та А. Ройса «про рівність деформацій  $\varepsilon_{ij}$  та неперервність напружень  $\sigma_{ij}$  на границях зерен ізотропного полікристала. Коефіцієнт Пуассона для ізотропних середовищ визначається за співвідношенням» [11]:

$$\mu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (2.6)$$

Тоді екстремальні значення коефіцієнта  $\mu$  досягаються при  $G = 0$  ( $\mu_{\max} = +0,5$ ) і при  $B = 0$  ( $\mu_{\min} = -1$ ).

Модулі всестороннього стиску і зсуву за Фойхтом

$$B_{\phi} = 1/9 [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31})] \quad (2.7)$$

$$G_{\phi} = 1/15 [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (2.8)$$

а за Ройсом

$$B_p = 1/9 [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31})] \quad (2.9)$$

$$G_p = 1/15 [4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})] \quad (2.10)$$

Вони справедливі для будь-яких класів симетрії монокристалів різних сингоній. За співвідношеннями (2.7) – (2.10) можна визначити лише граничні значення цих модулів:

$$B_p \leq B \leq B_{\phi}; \quad G_p \leq G \leq G_{\phi} \quad (2.11)$$

Якщо локальні деформації у кристалах залишаються однорідними, то використовуються усереднення В. Фойхта, якщо в кристалі існують далекодіючі внутрішні напруження, то використовують усереднення А. Ройса. Доволі часто користаються деякими середньоарифметичними значеннями модулів В і G, які запропонував ввести Хілл (усереднення Фойхта-Ройса-Хілла):

$$B_{\text{фрх}} = 1/2(B_{\phi} + B_p); \quad G_{\text{фрх}} = 1/2(G_{\phi} + G_p) \quad (2.12)$$

На рис. 2.6. представлені температурні залежності усереднених значень коефіцієнтів Пуассона за Фойхтом, Ройсом і Фойхтом-Ройсом-Хіллом. Цікаво відмітити, що в інтервалі 0 – 300 К  $\alpha$ -кварц за усередненням Ройса має  $\langle \mu \rangle = -0,8$ , отже полікристалічний кварц з далекодіючими внутрішніми полями напружень в цьому інтервалі температур є «потужним» ауксетиком.

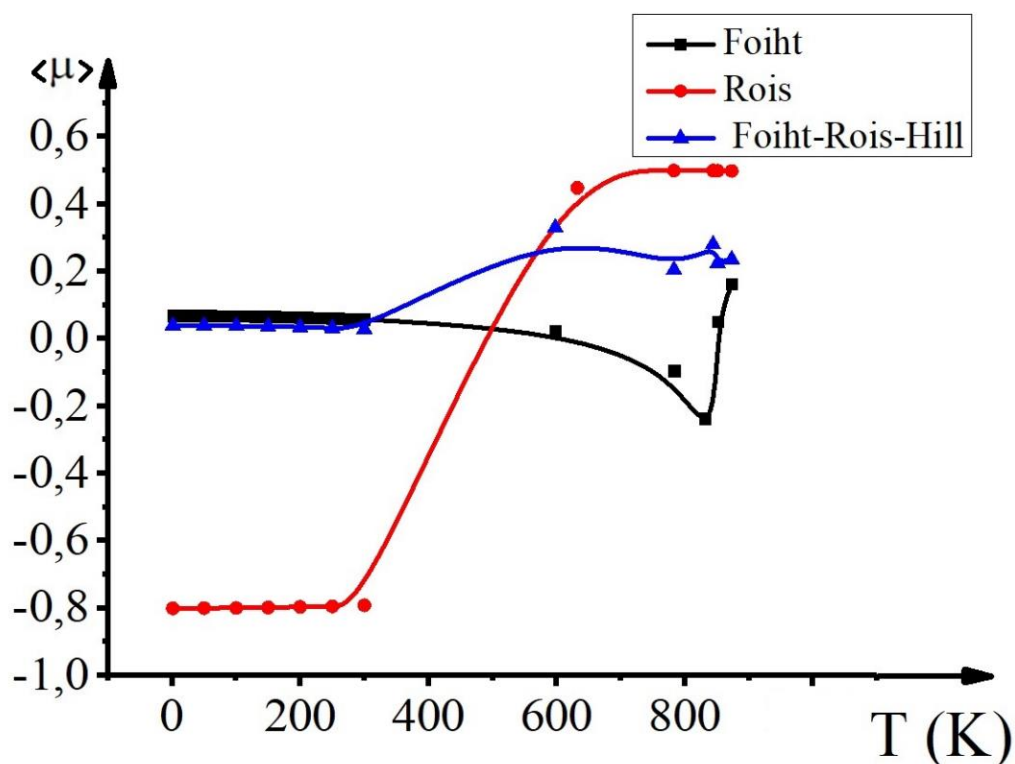


Рис. 2.6. Усереднення коефіцієнта Пуассона за методиками Фойхта, Ройса, Фойхта-Ройса-Хілла

Цей результат свідчить, що ауксетичними властивостями полікристалічного кварцу можна керувати, створюючи у ньому далекодіючі поля внутрішніх напружень.

### 2.3. Особливості аномальних деформацій $\alpha$ -, $\beta$ - кристобаліту

В інтервалі від 1143 до 1743 К при атмосферному тиску кремнезем кристалізується у формі тридиміту. Низькотемпературний  $\alpha$ -тридиміт має ромбічну структуру (клас симетрії 222(D2), формула  $3L_2$ , яку через близькість параметрів  $a$  і  $c$  ( $a = 0,87549$  нм,  $c = 0,82118$  нм,  $b = 0,50335$  нм) часто називають псевдогексагональною [1,8]. Високотемпературний  $\beta$  - тридиміт кристалізується з утворенням гексагональної ґратки, аналогічно структурі  $\beta$ -кварцу. Через те, що обидві модифікації тридиміту за більшістю параметрів близькі до  $\beta$  – кварцу, окреме дослідження їх ауксетичних властивостей не проводилось, як таке, що не має особливого наукового інтересу.

Наступна поліморфна модифікація кремнезему кристалізується у формі кристобаліту в інтервалі температур  $T = 1473 - 1986$  К (рис. 2.1). Низькотемпературна модифікація  $\alpha$ - кристобаліту має тетрагональну ґратку, яка належить до 422(D4) класу симетрії з формулою  $L_4 \cdot 4L_2$ . При належному виборі системи координат пружні властивості монокристалів цієї сингонії можуть бути описані шістьма незалежними модулями пружності  $C_{ij}$  [11]:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Тоді характеристичну поверхню модулів Юнга можна побудувати за співвідношенням [10]:

$$E'_i = 1/[(\alpha_{11}^4 + \alpha_{12}^4)S_{11} + 2\alpha_{11}^2\alpha_{12}^2S_{12} + 2\alpha_{13}^2(\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2)S_{13} + \alpha_{13}^4S_{33} + (\alpha_{12}^2\alpha_{13}^2 + \alpha_{11}^2\alpha_{13}^2)S_{44} + \alpha_{11}^2\alpha_{12}^2S_{66}]. \quad (2.14)$$

Відмітимо, що для цієї модифікації діоксиду кремнію коефіцієнти Пуассона визначаються, як і для монокристалів гексагональної сингонії.

Найбільш високотемпературна фаза діоксиду кремнію –  $\beta$  – кристоболіт є і найбільш високосиметричною модифікацією. Вона належить до кубічної сингонії з класом симетрії  $m\bar{3}m$  та формулою симетрії  $3L_4 \cdot 4L_3 \cdot 6L_2 \cdot 9PC$ . Атоми кремнію утворюють ґратку по типу ґратки алмазу, а пружні властивості описуються всього трьома незалежними модулями пружності  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ . Тоді модуль Юнга і коефіцієнти Пуассона можна записати у вигляді (2.15) і (2.16), відповідно, [10].

$$(E_i)^{-1} = S_{11} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44})(n_1^2n_2^2 + n_1^2n_3^2 + n_2^2n_3^2), \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \mu'_{ij} = & -[(\alpha_{11}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{22}^2 + \alpha_{13}^2\alpha_{23}^2)S_{11} + (\alpha_{11}^2\alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{11}^2\alpha_{23}^2 + \\ & \alpha_{13}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{22}^2\alpha_{13}^2)S_{12} + (\alpha_{12}\alpha_{13}\alpha_{22}\alpha_{23} + \alpha_{11}\alpha_{13}\alpha_{21}\alpha_{23} + \\ & \alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{21}\alpha_{22})S_{44}]/[(\alpha_{21}^4 + \alpha_{22}^4 + \alpha_{23}^4)S_{11} + (2\alpha_{21}^2\alpha_{22}^2 + 2\alpha_{21}^2\alpha_{23}^2 + \\ & 2\alpha_{22}^2\alpha_{23}^2)S_{12} + (\alpha_{22}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{21}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{21}^2\alpha_{22}^2)S_{44}]. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Поверхні  $E_i(x, y, z)$  (а), кутового розподілу  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  (б) та вказівні поверхні ауксетичності для переохолодженого до 300 К низькотемпературного альфа кристобаліту, розраховані за експериментальними даними, представленими в роботі [14], зображені на рис. 2.7. На відміну від інших модифікацій діоксиду кремнію, через наявність в тетрагональній сингонії осей 2- го і 4- го порядків функції  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  є періодичними з періодами  $\varphi = \pi/2$ ,  $\theta = \pi$  і  $\psi = \pi$ . ХПМЮ (рис. 2.7а) відображають усі елементи симетрії  $\alpha$ -кристобаліту. Мінімальні і максимальні значення модулів Юнга спостерігаються у напрямка [001] і [100], відповідно. Параметри пружної анізотропії, які характеризують механічну стабільність кристалічної ґратки тетрагональної сингонії  $\alpha$ - кристобаліту рівні:

$$A_1 = C_{33}/C_{11} = 0,7338; A_2 = 2C_{66}/(C_{11}-C_{13}) = 0,89390 \text{ а } E_{[001]}/E_{[100]} = 0,82.$$

Монокристали  $\alpha$ - кристобаліту за вказаних вище умов є майже абсолютними ауксетиками (див. рис. 2.7в) із ступенем ауксетичності 0,7. При цьому екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона знаходяться в межах від -0,55 до +0,15. Аналіз показує, що параметри анізотропії  $A_{1,2}$ , величини  $E_{\min}$ ,  $E_{\max}$  і ауксетичність для альфа кристобаліту добре корелюють між собою.

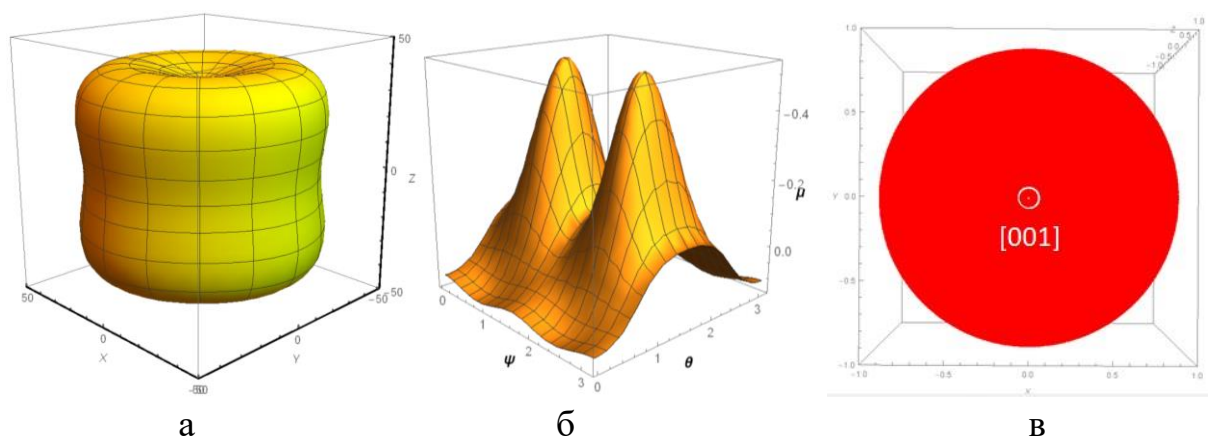


Рис. 2.7. Поверхні  $E_i(x, y, z)$  (а) і розподілу  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  при  $\varphi = \pi/2$  (б) та вказівні поверхні ауксетичності  $\alpha$ -кристобаліту при  $T = 300\text{K}$  (в)

Перетворення  $\alpha$ -кристобаліту в кубічну  $\beta$ - модифікацію при 1050 К [6] приводить до зменшення анізотропії монокристала, зміни характеристичної поверхні модулів Юнга, яка набуває форми куба із заокругленими вершинами та

увігнутими гранями (рис.2.8а). Екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона, які визначаються із кутових розподілів  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  при температурі фазового перетворення становляться від'ємними:  $\mu_{\max}=-0,27$  і  $\mu_{\min}=-1,09$  аналогічно тому, як це мало місце при  $\alpha \rightarrow \beta$  перетворенні кварцу (див рис 2.8в). Ступінь ауксетичності  $S_a$  зростає до одиниці – отже  $\beta$ - кристоболіт стає абсолютним ауксетиком.

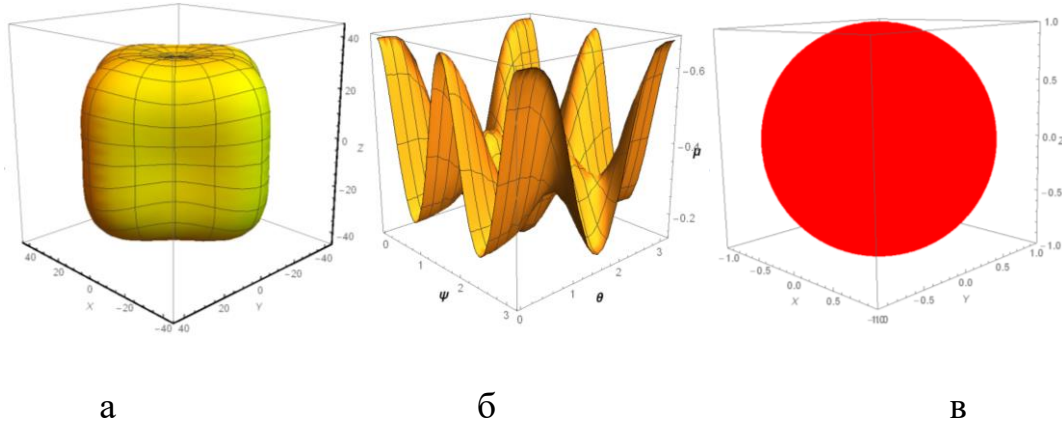


Рис.2.8. Ті ж поверхні для  $\beta$ - кристоболіту при  $T = 1050$  К,  $\varphi = 0$

Перед початком аналізу анізотропії пружних властивостей  $\alpha$ - і  $\beta$ - кристоболіту зауважимо, що у монокристалах  $\alpha$ -модифікації усі напрямки, які лежать у площині (001) перпендикулярно до осі 4-го порядку будуть ізотропними. Отже всі структурночутливі властивості також будуть ізотропними, а тому для аналізу анізотропії пружних властивостей достатньо дослідити відношення  $E_{[001]}/E_{[100]}$ . При температурі 300К це відношення рівне 0,82, а з подальшим ростом температури воно зменшується, досягаючи мінімальних значень 0,42 при 950К. Кожна компонента модулів пружності також має тенденцію до зниження, що особливо стосується компоненти  $C_{33}$ , що приводить до зменшення параметра пружної анізотропії  $A_1$  майже вдвічі: від 0,73 до 0,42. Розмякшення акустичних мод приводить до втрати стійкості кристалічною ґраткою  $\alpha$ -кристоболіту та до виникнення  $\beta$ -модифікації. Відношення  $E_{[001]}/E_{[100]}$  при цьому стрімко (майже стрибкоподібно) зростає до 1 і залишається таким практично у всій області температур існування  $\beta$ -фази (рис.2.9). Зростають з температурою також і  $C_{ij}$ , що свідчить про вищу



стабільність монокристалів  $\beta$ - кристоболіту в порівнянні з  $\alpha$ -фазою. Слід відмітити, що всі високотемпературні  $\beta$ -фази кремнезему мають вищий клас симетрії, ніж  $\alpha$ -модифікації.

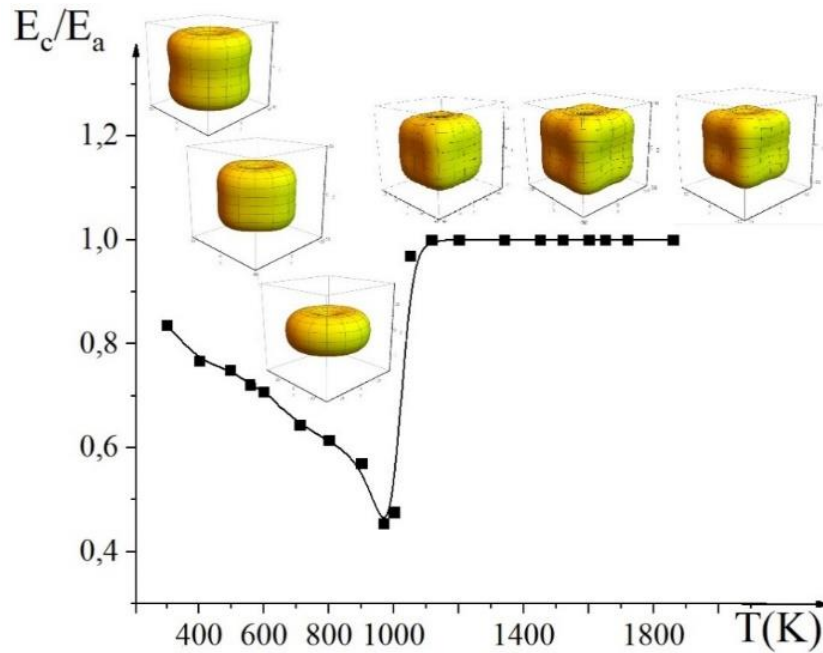


Рис. 2.9. Температурні залежності анізотропії пружності  $E_c/E_a$  та ХПМЮ для  $\alpha$  - і  $\beta$  - кристоболіту

Кристалічна ґратка  $\beta$  – кристоболіту, як і інших модифікацій діоксиду кремнію формується із тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , які поєднуються між собою шляхом усупільнення вершин, а не граней чи ребер тетраедрів [1]. Середньоквадратичні динамічні зміщення атомів, викликані ангармонізмом теплових коливань атомів у кристалічній ґратці, в інтервалі температур 1050 – 1800К стають максимальними і приводять до зміни довжини хімічних зв'язків Si-O, O-Si-O. При цьому тетраедри  $\text{SiO}_4$  можуть дещо деформуватись і повертатись та спричиняти появу аномальних деформацій з від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона [11].

На рис. 2.10. представлені кутові розподіли  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  та екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона, розраховані за співвідношенням (2.16). Використані для розрахунків модулі пружності  $C_{ij}(T)$  були запозичені в роботі [6]. Як бачимо, поверхні кутового розподілу  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  формуються і додатними, і від'ємними коефіцієнтами Пуассона.

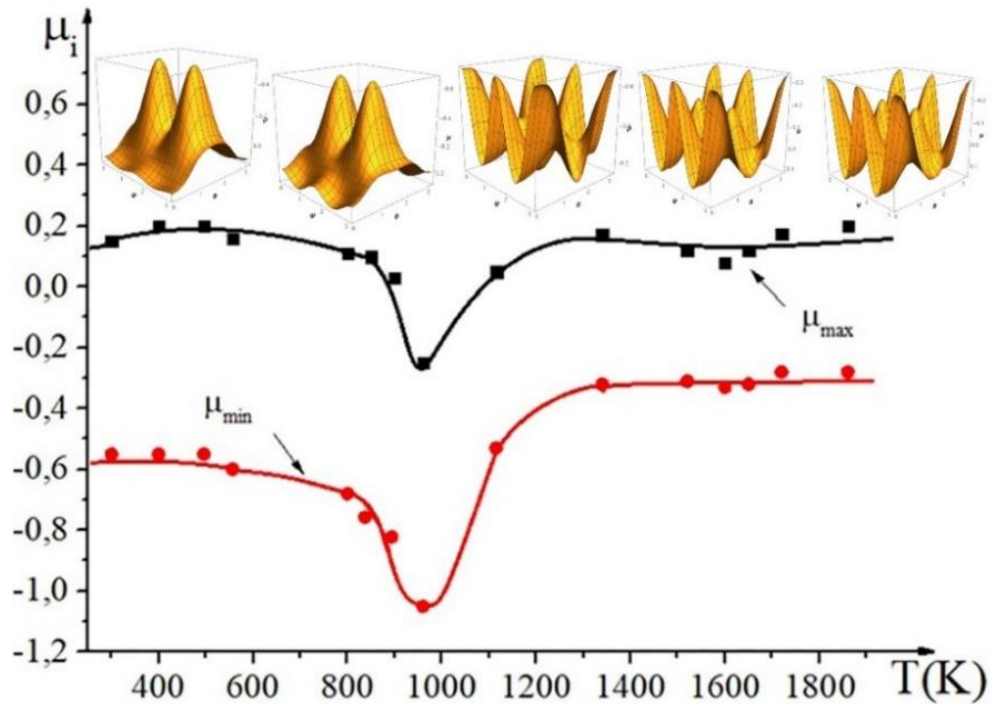


Рис. 2.10. Температурні залежності кутового розподілу Коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  та екстремальних значень  $\mu_{\max}$  і  $\mu_{\min}$  при  $(\varphi = 0)$  для кристобаліту

Екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона в інтервалі температур існування  $\alpha$ -кристобаліту зменшуються і досягають мінімального значення при температурі фазового перетворення першого роду (1050K):  $\mu_{\min} = -1,5$  і  $\mu_{\max} = -0,27$ . Тобто поблизу точок поліморфного фазового перетворення і  $\mu_{\max}$ , і  $\mu_{\min}$  стають від'ємними, ступінь ауксетичності  $S_a = 1$ , відношення модулів Юнга  $E_{[001]}/E_{[100]}$  також рівні одиниці. При переході через температуру фазового перетворення в область температур існування  $\beta$ -кристобаліту екстремальні значення  $\mu$  стрімко зростають від від'ємних значень і сягають значень  $\mu_{\min} = -0,3$  і  $\mu_{\max} = +0,1$ .

Слід зауважити, що з ростом температури в поверхні кутового розподілу  $\beta$ -кристобаліту навколо осі OZ формується світлий прямокутник, площа якого з підвищенням температури зростає, при цьому ступінь ауксетичності зменшується (рис. 2.11).

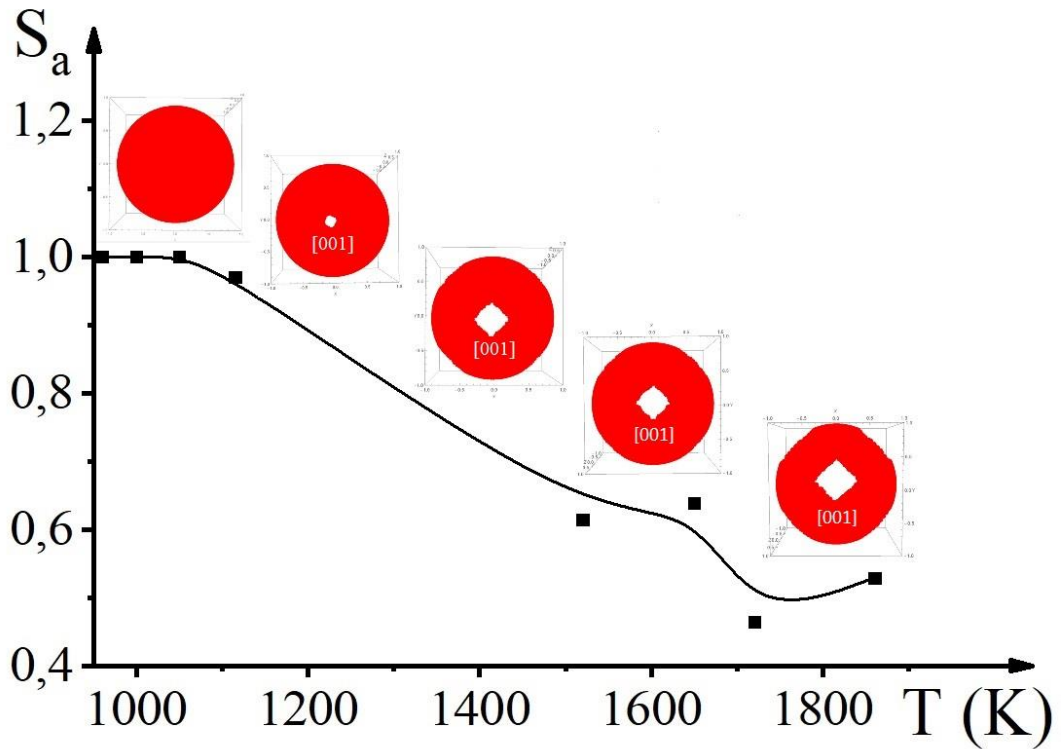


Рис. 2.11. Зміна ступеню аноксетичності  $S_a$  і вказівної поверхні аноксетичності з ростом температури для монокристала  $\beta$ - кристобаліту

Дослідження швидкості поширення ультразвукових хвиль у кристалах дозволяє отримати інформацію про особливості їх деформації в тому числі і аномальної (аноксетичної). Нагадаємо, що у більшості випадків модулі пружності матеріалів  $C_{ij}$  визначають саме із швидкостей поширення УЗ хвиль у монокристалах (див. Розділ 1). Для ізотропного середовища для довільного напрямку існує тільки одна чисто повздовжня і дві вироджені поперечні хвилі із швидкостями поширення  $v_l$ ,  $v_{t1}$  і  $v_{t2}$ , відповідно [17].

«Найпростішою монохроматичною УЗ хвилею у кристалі є плоска хвиля:

$$U(r, t) = U_0 \vec{P} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (2.17)$$

де  $U_0$  – амплітуда хвилі,  $\vec{P}$  – вектор поляризації,  $\vec{k} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \vec{m}$  – хвильовий вектор,  $\omega = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) v$  – циклічна частота,  $\lambda$  – довжина хвилі,  $v$  – фазова швидкість,  $\vec{m}$  – одиничний вектор хвильової нормалі.

Поле зміщень, яке виникає при поширенні УЗ хвиль повинно задовольняти рівнянню руху:

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k}, \quad (2.18)$$

де  $u_i$  - компоненти вектору зміщення,  $\rho$  – густина кристала. При підстановці співвідношення (2.17) в (2.18) отримаємо фундаментальне рівняння теорії пружності, яке називається рівнянням Кристофеля» [10]:

$$C_{ijkl} m_j m_k m_i = \rho v^2 p_i \quad (2.19)$$

Тобто фазова швидкість поширення пружних хвиль у кристалах може бути визначена із співвідношення:

$$v = \left( \frac{1}{\rho} C_{ijkl} m_i p_j m_k p_l \right)^{1/2}. \quad (2.20)$$

Розв'язок рівняння Кристофеля для відповідних напрямків у кристалі кожної сингонії дасть можливість визначити фазові швидкості поширення пружних хвиль у цих напрямках. Для напрямків високої симетрії у кристалах існують «чисто поздовжні» і «чисто поперечні моди коливань», такі напрямки називають акустичними осями кристалу. Якщо напрямок поширення звукової хвилі довільний, то моди не будуть ні чисто поздовжніми, ні чисто поперечними.

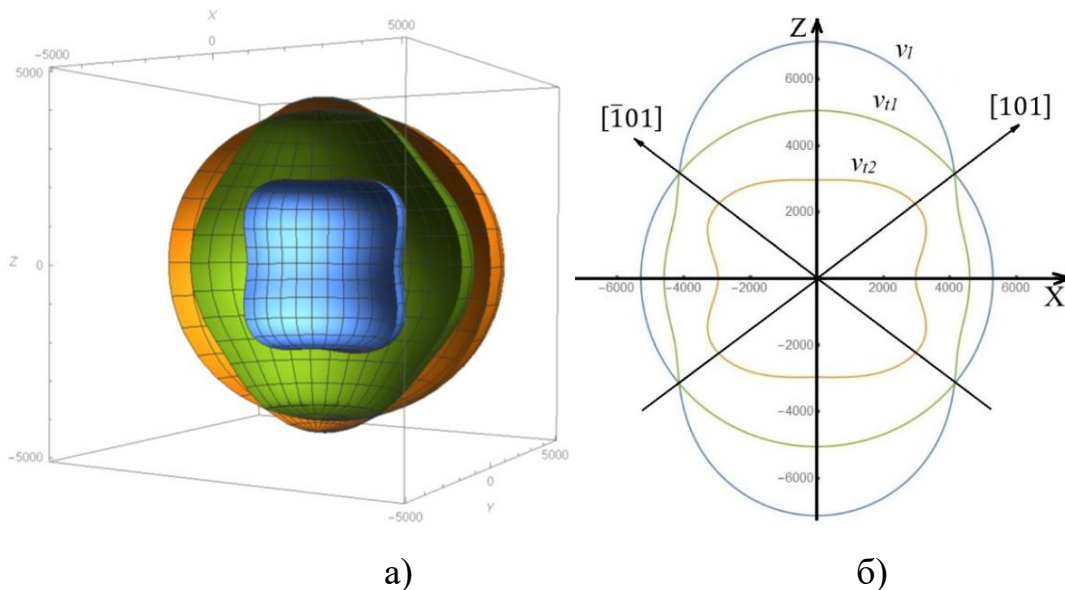


Рис. 2.12. Поверхні фазових швидкостей акустичних хвиль (а) та їх перетин площиною XOZ (б) для  $\alpha$  - кристобаліту.

Фазова поверхня швидкостей УЗ хвиль для  $\alpha$  - кристобаліту відображає всі елементи симетрії кристалу (рис. 2.12а). Як бачимо, це трьох порожнинна поверхня досить складної форми, лінії перетину якої площиною  $XOZ$ , утворюють три контури: один для повздовжної  $v_l$ , і два для поперечних пружних хвиль  $v_{t1}$  і  $v_{t2}$ . Причому у всіх напрямках у кристалі  $v_l > v_{t1} > v_{t2}$ , крім напрямку осі 4-го порядку  $[001]$ , у якому швидкості поширення рівні:

$$v_{t1} = v_{t2} = \left(\frac{c_{44}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad v_l = \left(\frac{c_{33}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

Пружні властивості  $\alpha$  -кристобаліту у цьому напрямку повністю ізотропні, тому контур швидкості  $v_{t1}$  утворює коло. Швидкість  $v_{t2}$  відтворює анізотропію пружності характеристичних модулів Юнга (див. рис. 2.9). Контури швидкостей  $v_l$  і  $v_{t1}$  перетинаються, утворюючи дві акустичні осі  $[101]$  і  $[\bar{1}01]$ , причому  $v_l = v_{t1}$ . За допомогою співвідношень можна визначити швидкість поширення УЗ хвиль для цього випадку (рис. 2.12б):

$$v_{t1} = \left(\frac{c_{44}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad v_{t2} = \left(\frac{c_{11}-c_{12}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad v_l = \left(\frac{c_{33}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

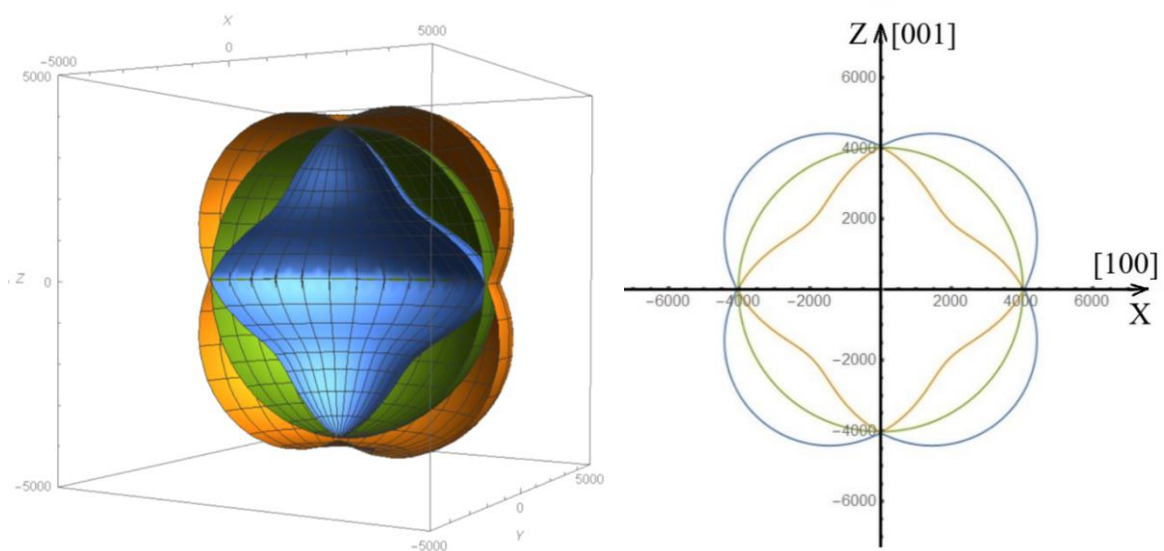


Рис. 2.13. Те ж, для  $\beta$ - кристобаліту

Фазове перетворення із  $\alpha$  – в  $\beta$ - кристобаліт ( $T_{\phi} = 1050\text{K}$ ) суттєво змінює

форму поверхонь фазових швидкостей УЗ хвиль (див. рис. 2.13а). У площині ХОZ (рис.2.13б) утворюються дві акустичні осі ОХ [100] і ОZ [001]), вздовж яких фазові швидкості поширення поздовжних і поперечних хвиль рівні між собою.

$$v_l = \left(\frac{C_{11}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} ; \quad v_{t1} = v_{t2} = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

Так як  $C_{11} \rightarrow C_{44}$ , то  $v_l = v_{t1} = v_{t2} = 4,0$

#### **2.4. Ауксетичні властивості метастабільних поліморфних модифікацій діоксиду кремнію**

Поліморфні перетворення кварц $\leftrightarrow$ тридиміт $\leftrightarrow$ кристобаліт при атмосферному тиску оборотні і протікають при визначеній температурі. Однак домішки, зовнішній тиск, швидкість нагріву-охолодження можуть суттєво зміщувати температуру перетворення. Так при нагріванні діоксиду кварцу вище точок фазового перетворення, стабілізації високотемпературної фази при цій температурі з подальшим швидким охолодженням вдається отримати високотемпературні фази при кімнатній температурі:  $\beta$ -кварц,  $\alpha$  і  $\beta$ - тридиміт,  $\alpha$  і  $\beta$ - кристобаліт. В природних умовах подібні процеси можна спостерігати при виверженні вулканів, або при попаданні грозового розряду в кремнеземну породу. Тоді виникають природні аморфні квазістабільні стекла (лашетельєрит, обсидіан та інші), стабільність яких буде визначатись наявністю в породах стабілізуючих домішок, швидкістю охолодження тощо. У природних умовах більшість високотемпературних модифікацій діоксиду кремнію (окрім кварцу) зустрічаються вкрай рідко. В таблиці 2.1. приведені основні фізичні характеристики високотемпературних метастабільних модифікацій кремнезему, які визначають їх пружні властивості.

Таблиця 2.1. Характеристики основних метастабільних модифікацій кремнезему [1-5].

Назва модифікації	Сингонія, клас симетрії	Питома вага $г/см^3$	Твердість за шкалою Мооса	Періоди гратки в $нм$	Показники заломлення
Коесит	Моноклинна, $2/m, (C_{2h})$	2,95-3,01	7,5-8,0	$a=0,71432$ $b=1,23833$ $c=0,71430$ $\beta=120^\circ$	$n_p=1,593-1,599$ $n_q=1,597-1,604$ $n_m=1,594$
Стишовіт	Тетрагональна, $422, (D_4)$	4,287-4,35	8,5-9,3	$a=0,4176$ $c=0,2665$ $c/a=0,638$	$n_o=1,799$ $n_e=1,826$

Зміна тиску приводить до зміни температури фазових перетворень: з ростом  $P$  температури поліморфних перетворень стрімко зростають і формують області стабільності фаз у значному інтервалі температур та тисків.

Так, при тисках  $P = 2 - 3$  ГПа (див. рис. 2.14) утворюється високобарична модифікація діоксиду кремнію – коесит. В 1953 році коесит був синтезований штучно [21], а потім виявлений у природних умовах у метеоритному кратері (Арізона, США). В земній мантії коесит буде стійким на глибинах 100 – 300 км, а в приповерхневих і поверхневих шарах – у місцях падіння метеоритів, кімберлітових трубках та в місцях потужних ядерних вибухів [13]. Структура коеситу (див. табл. 2.1) утворюється із щільноупакованих тетраедрів  $SiO_4$  [13]. Щільне пакування приводить до зростання щільності коеситу у порівнянні з кварцом, підвищенням твердості  $H_m$  та зростанням показників заломлення.

Якщо коесит нагрівати при атмосферному тиску, то при температурах  $T > 600K$  коесит швидко перетвориться у звичайні стабільні поліморфні модифікації кремнезему з пониженою густиною ( $\rho \sim 2,5$  г/см<sup>3</sup>).

В 2015 році при тисках  $\sim 5\text{--}7$  ГПа вдалось синтезувати кілька нових модифікацій коеситу: коесит-4 і коесит-5, у яких, окрім стандартних кисневих тетраедрів  $\text{SiO}_4$ , були пентаедри  $\text{SiO}_5$  та гексаедри  $\text{SiO}_6$ , що є проміжними між фазою коеситу і стишовіту.

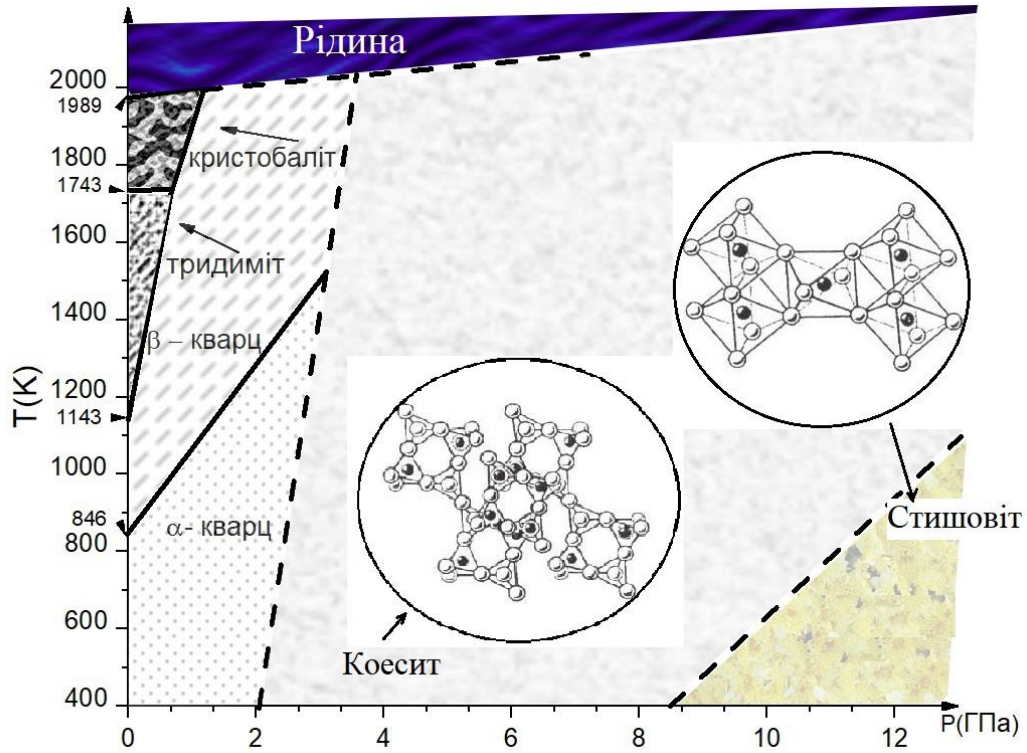


Рис. 2.14. P – T діаграма перетворень діоксиду кремнію

Матриця модулів пружності для коеситу може бути записана у вигляді:

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{46} & 0 & C_{66} \end{vmatrix} \quad (2.24)$$

Для опису пружних властивостей монокристалів моноклінної сингонії достатньо 13 незалежних компонент модулів податливості  $S_{ij}$ . Тому для побудови характеристичної поверхні модулів Юнга слід скористатись співвідношенням (2.25) [11]:



$$\begin{aligned}
E(\vec{q}) = 1/[q_1^4 S_{11} + 2q_1^2 q_2^2 S_{12} + 2q_1^2 q_3^2 S_{13} + 2q_1^3 q_3 S_{15} + q_2^4 S_{22} + 2q_2^2 q_3^2 S_{23} \\
+ 2q_1 q_2^2 q_3 S_{25} + q_3^4 S_{33} + 2q_1^2 q_3^3 S_{35} + q_2^2 q_3^2 S_{44} + 2q_1 q_2^2 q_3 S_{46} \\
+ q_1^2 q_3^2 S_{55} + q_1^2 q_2^2 S_{66}]
\end{aligned}
\tag{2.25}$$

А коефіцієнтів Пуассона (2.26):

$$\begin{aligned}
\mu'_{ij} = -[(\alpha_{11}^2 \alpha_{21}^2) S_{11} + (\alpha_{11}^2 \alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{21}^2) S_{12} + (\alpha_{11}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{13}^2 \alpha_{21}^2) S_{13} \\
+ (\alpha_{11}^2 \alpha_{21} \alpha_{23} + \alpha_{21}^2 \alpha_{11} \alpha_{13}) S_{15} \\
+ (\alpha_{12}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{22}^2 \alpha_{13}^2) S_{23} + (\alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{12}^2) S_{25} + \alpha_{13}^2 \alpha_{23}^2 S_{33} \\
+ (\alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{23}^2 + \alpha_{21} \alpha_{23} \alpha_{13}^2) S_{35} + \alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{22} \alpha_{23} S_{44} \\
+ (\alpha_{11} \alpha_{12} \alpha_{22} \alpha_{23} + \alpha_{21} \alpha_{22} \alpha_{12} \alpha_{13}) S_{46} + \alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{21} \alpha_{23} S_{55} \\
+ \alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{21} \alpha_{23} S_{66}] \\
/[\alpha_{21}^4 S_{11} + 2\alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2 S_{12} + 2\alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 S_{13} + 2\alpha_{21}^3 \alpha_{23} + \alpha_{22}^4 S_{22} \\
+ 2\alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2 S_{23} + 2\alpha_{21} \alpha_{22}^2 \alpha_{23} S_{25} + \alpha_{23}^4 S_{33} + 2\alpha_{21} \alpha_{23}^3 S_{35} + \alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2 S_{44} \\
+ \alpha_{21} \alpha_{22}^2 \alpha_{23} S_{46} + \alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 S_{55} + \alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2 S_{66}];
\end{aligned}
\tag{2.26}$$

Нагадаємо, що функція КРКП по  $\varphi$  змінюється з періодом  $\pi$  і є симетричною відносно  $\varphi = \pi/2$ .

Скориставшись співвідношеннями (2.24) – (2.26) та значеннями модулів пружної подаловості, наведених в роботі [14] побудували характеристичні поверхні модулів Юнга, кутових розподілів коефіцієнтів Пуассона та вказівну поверхню ауксетичності для монокристалів коеситу (рис.2.15). Як бачимо, характеристична поверхня  $E_i$  має всі елементи симетрії коеситу і повністю відтворює анізотропію пружних властивостей низькосиметричних моноклінних монокристалів (2.15а). Максимальні і мінімальні значення модулів Юнга спрямовані або вздовж осей  $L_2$ , або вздовж нормалей до площини симетрії  $P$ . Оскільки період функції  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  по  $\varphi = \pi$  і вона симетрична відносно  $\varphi = \pi/2$ , то екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона визначили із кутового розподілу функції  $\mu(\theta, \psi)$  при  $\varphi = \pi/2$ :  $\mu_{\min} = -0,11$  і  $\mu_{\max} = +0,6$  (рис. 2.15б).

Вказівна поверхня ауксетичності (рис.2.15в) коеситу показує, що від'ємні значення коефіцієнти Пуассона досягають у напрямках:  $[100]$ ,  $[\bar{1}00]$  та  $[001]$ ,

$[00\bar{1}]$ . Отже монокристал коеситу є аксіальним ауксетиком зі ступенем ауксетичності  $S_a = 0,015$

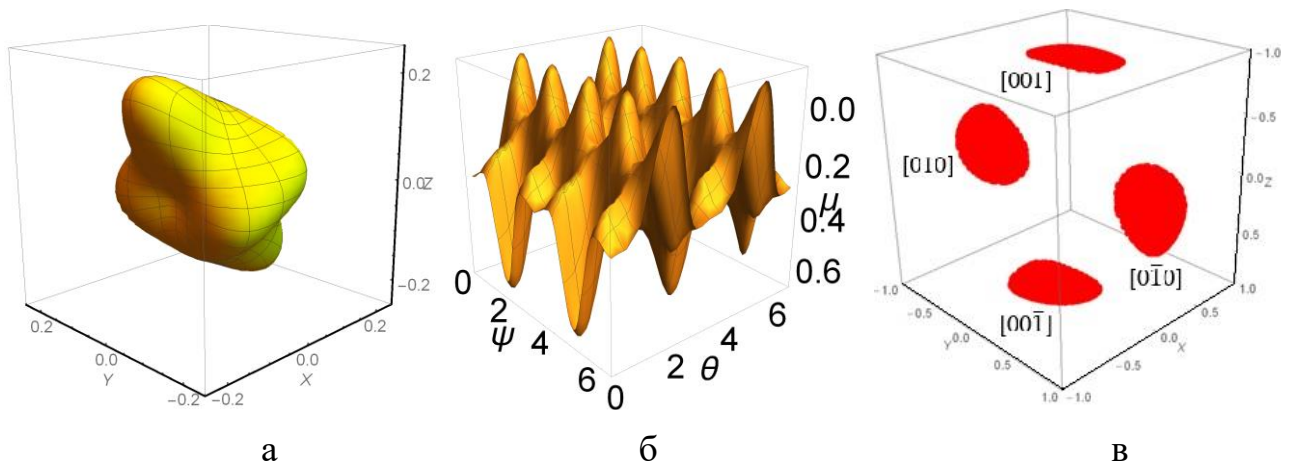


Рис. 2.15. Поверхня  $E_i(x, y, z)$  (а), КРКП при  $\varphi = \pi/2$  (б) та ВПА монокристала коеситу (моноклінна сингонія) (в)

Стишовіт – це ще одна надвисокобарична поліморфна модифікація кремнезему, яка утворюється при зростанні тиску до 8 – 9 ГПа. Як і коесит ця модифікація діоксиду кремнію була спочатку знайдена в Арізонському метеоритному кратері у вигляді мікроскопічних зерен, а потім і штучно синтезована в інституті фізики високих тисків [15].

Не дивлячись на те, що стишовіт – це модифікація  $\text{SiO}_2$ , його структура не схожа на структуру інших мінералів кремнезему, бо складається з із октаєдрів  $\text{SiO}_6$ , які утворюючи кристалічну ґратку поєднуються між собою ребрами. Його ґратка є тетрагональною по типу рутилу  $\text{TiO}_2$  і класом симетрії  $4/mmm D_{4h}$  (див. табл. 2.1). Висока твердість  $H_m = 8,5 - 9,3$  дозволяє віднести його до надтвердих матеріалів, оскільки вона рівна і навіть перевищує твердість монокристалів корунду.

Основні пружні і ауксетичні характеристики цього мінералу представлені на рис. 2.16. Елементи симетрії характеристичної поверхні модулів Юнга відповідають тетрагональній ґратці (рис. 2.16а). Екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{\min} = -0,004$  і  $\mu_{\max} = +0,42$  отримані з кутового розподілу  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$ . Вказівна поверхня ауксетичності сформована у чотирьох

кристалографічних напрямках  $[110]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}10]$ ,  $[1\bar{1}0]$  (рис.2.16в), що дозволяє віднести стишовіт до неаксіальних ауксетиків.

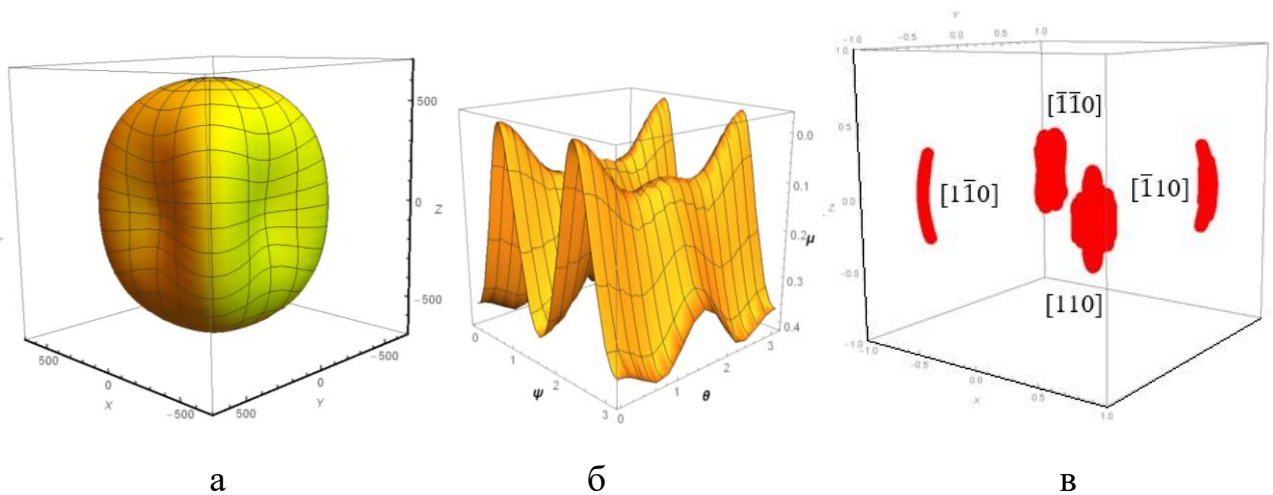


Рис. 2.16. Поверхня  $E_i(x, y, z)$  (а), КРКІ при  $\varphi = 0$  (б) та ВПА монокристала стишовіту (тетрагональна сингонія) (в)

Порівняно великі та досконалі монокристали стишовіту ( $\sim 3$  мм) були вирощені гідротермальним методом при  $P \geq 9$  ГПа при 1500 К [23]. Це дозволило авторам отримати найбільш достовірні значення модулів пружності та зафіксувати анізотропію твердості  $H_{\perp} = 26,2$  ГПа і  $H_{\parallel} = 31,8$  ГПа. При тисках нижче 8 ГПа та температурі нижче 300 К відбувається перетворення стишовіту у поліморфні модифікації з пониженою густиною, тобто при атмосферному тиску на поверхні земної кори він є метастабільним [24].

Всі описані вище аномальні деформаційні властивості кристалів діоксиду кремнію насправді стосуються досконалих монокристалів. В той час, як реальні монокристали завше мають певну кількість дефектів як точкових, так і лінійних, а також їх комплексів – дислокаційних сіток, дислокаційних атмосфер тощо, кількість яких у процесі деформації змінюватиметься в залежності від ступеню деформації, температури та часу релаксації механічних напружень.

Дислокації в реальних монокристалах виникають як у процесі росту кристалів, наприклад, при фазових перетвореннях першого роду, так і в процесі пластичної деформації. У будь-якому випадку, поява такого типу дефектів у кристалі спричинить до утворення розгалужених полів внутрішніх напружень,

які будуть формувати його механічні властивості. При цьому слід очікувати, що характеристики цих полів у ауксетичних і неауксетичних напрямках у кристалі будуть різними. Тому особливо складно прогнозувати пластичну деформацію матеріалів, які мають кардинально різні механічні властивості в різних кристалографічних напрямках, що змінюються в межах одного обсягу від звичайних (коефіцієнти Пуассона  $\mu > 0$ ) до ауксетичних ( $\mu < 0$ ), тобто для часткових (змішаних) ауксетиків. В той же час моделювання пластичних властивостей ауксетичних кристалів відноситься до невіршених на сьогодні нелінійних проблем [22].

Тому ми вирішили дослідити поля напружень навколо дислокацій та зміну концентрації  $c$  дефектів біля них у таких кристалах в ауксетичному та неауксетичному напрямках з метою прогнозування зміни механічних властивостей часткових ауксетиків у процесі їх пластичної деформації.

Для початку розглянемо поля зміщень атомів навколо прямолінійних дислокацій у неауксетичному і ауксетичному станах, які виникають у результаті дії механічних напружень  $\sigma_{ij}$ .

Величину пружних зміщень атомів, що виникають у результаті дії полів напружень  $\sigma_{ij}$  навколо екстра площини крайової дислокації, визначали з відомих у теорії дислокацій співвідношень [23] (див. Розділ 1)

$$u_x = \frac{b}{2\pi} \left[ \arctg \frac{y}{x} + \frac{xy}{2(1-\mu)(x^2+y^2)} \right] \quad (1.21)$$

$$u_y = -\frac{b}{2\pi} \left[ \frac{1-2\mu}{4(1-\mu)} \ln(x^2 + y^2) + \frac{x^2-y^2}{4(1-\mu)(x^2+y^2)} \right]. \quad (1.22)$$

Результати моделювання полів зміщень атомів для крайових дислокацій у кристалах  $\alpha$ -кварцу представлені на рис. 2.17, рис. 2.18 і  $\alpha$ -кристобаліту – рис. 2.19, рис 2.20 при температурах  $\sim 300$  К, за яких ці кристали є власне змішаними ауксетиками.

Із аналізу співвідношень (2.27) і (2.28) випливає, що величина і знак коефіцієнта Пуассона  $\mu$  суттєво впливатиме на величину і напрямок складової вектору зміщення  $\vec{u}_y$ , особливо коли  $\mu$  змінюється у інтервалі  $-0,5 \leq \mu \leq -1$ .

На рис. 2.17 представлені векторні діаграми  $\vec{u}_y$  складової для  $\alpha$ -кварцу,  $\mu_{\min}$  якого рівне  $-0,08$  і здавалося б не повинне суттєво впливати на кінематичні властивості крайових дислокацій: напрямки зміщень атомів і у неауксетичному, і у ауксетичному напрямках у кристалі практично збігаються, а от величина цих зміщень, особливо поблизу ядра дислокації (порівняйте рис.2.18а і рис.2.18б), суттєво відрізняється.

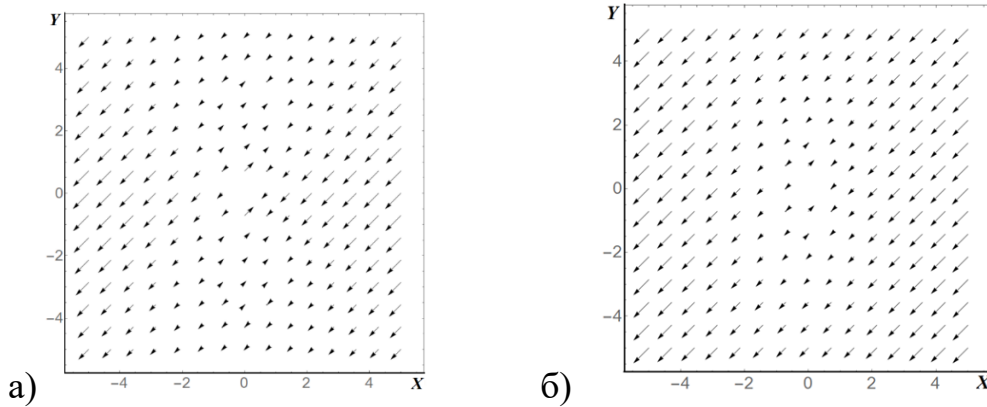


Рис. 2.17. Векторні діаграми складової  $\vec{u}_y$  вектору зміщень навколо крайових дислокацій у а) звичайному і б) ауксетичному напрямках у кристалі  $\alpha$ -кварцу  $\mu_{\max} = 0,32$ ;  $\mu_{\min} = -0,08$ .

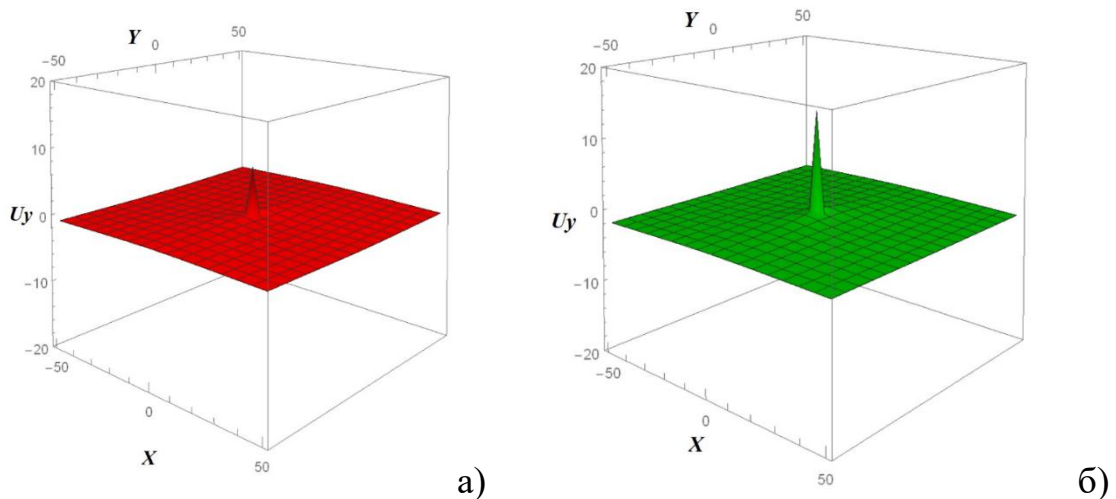


Рис. 2.18. Просторовий розподіл складової  $\vec{u}_y$  вектору зміщень навколо крайових дислокацій у кристалі  $\alpha$ -кварцу в звичайному (а) та ауксетичному (б) напрямках;  $V_{\max} = 0,32$  і  $V_{\min} = -0,08$

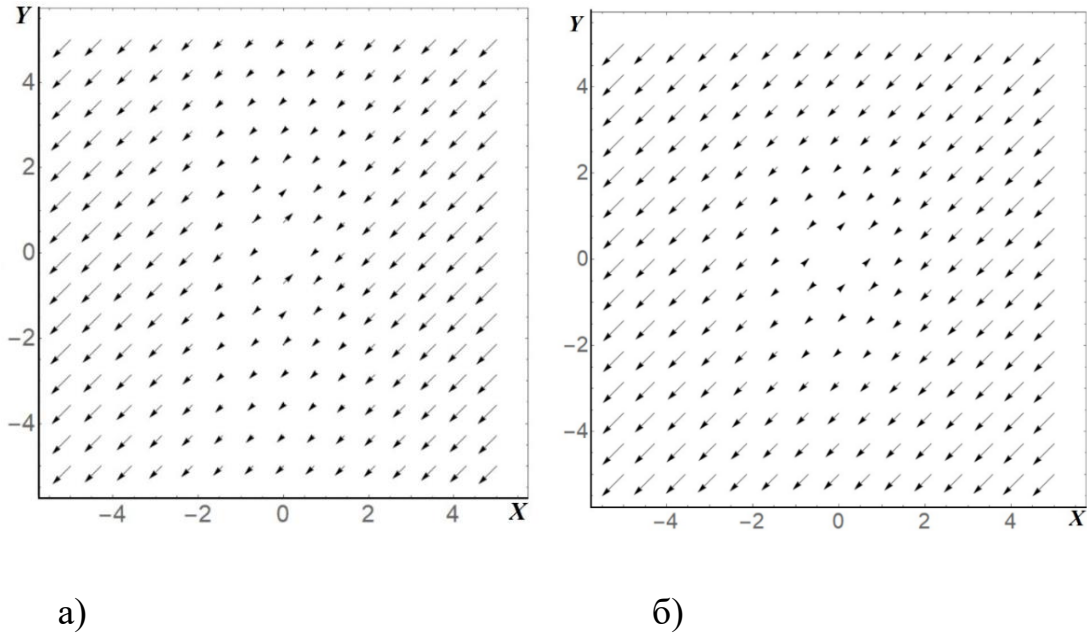


Рис. 2.19. Векторні діаграми складової  $\vec{u}_y$  вектору зміщень навколо дислокації у а) звичайному і б) ауксетичному напрямках у кристалі  $\alpha$ -кристобаліту  $\mu_{\max}=0,15$ ;  $\mu_{\min}=-0,55$

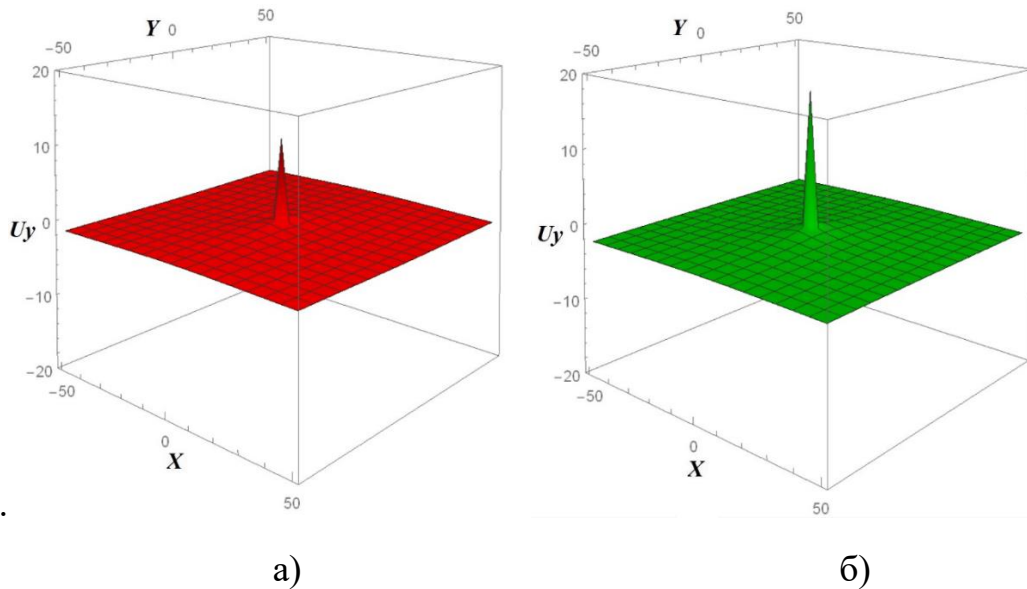


Рис. 2.20. Просторовий розподіл складової  $\vec{u}_y$  вектору зміщень навколо крайових дислокацій у кристалі  $\alpha$ -кристобаліту при різних значеннях коефіцієнтів Пуассона; а)  $\mu_{\max}=0,15$  б)  $\mu_{\min}=-0,55$

Як бачимо, характер розподілу полів зміщень атомів навколо ядра дислокації і у  $\alpha$ -кварці, і у  $\alpha$ -кристобаліті однотипний і для звичайних напрямків у кристалі, і для ауксетичних (порівняйте. рис. 2.17 і рис. 2.19). Однак просторові

розподіли векторів зміщень у цих кристалах все-таки відрізняються за величиною на 30 %: якщо для кварцу у звичайному напрямі (рис.18а)  $|\vec{u}_y| = 0,7$  нм, а в ауксетичному (рис.18 б)  $|\vec{u}_y| = 1,2$  нм, то для кристобаліту ці значення  $|\vec{u}_y| = 1,0$  нм і  $|\vec{u}_y| = 1,7$  нм, відповідно. Зауважимо, що кристали ці належать до різних сингоній (тригональної і тетрагональної відповідно для кварцу і кристобаліту), а от тип хімічного зв'язку у них однаковий іонно-ковалентний, і зміщення атомів локалізуються у доволі вузькому каналі поблизу ядра дислокації.

Поля напружень, які створюються поблизу цих каналів приводять до створення нерівноважного розподілу точкових дефектів поблизу ядра дислокації, який у процесі деформації таких кристалів буде посилюватись, змінюючи стан дислокаційної атмосфери, а отже і механічні властивості кристалів, їх здатність реагувати на прикладені механічні напруження. Концентрацію дефектів у таких дислокаційних атмосферах можна визначити із співвідношення (1.29) (див. Розділ 1):

$$c(T) = c_0(T) \exp \left[ - \frac{(1+\nu)b\Omega_0 M \sin \psi}{3T r} \right]; M > 0, \quad ,$$

де  $c_0(T)$  – концентрація домішок в атмосфері Коттрелла до деформації у стані рівноваги;  $r$  – відстань від осі дислокації ( $r \gg b$ ); полярний кут  $\psi$  відраховується від напрямку вектору Бюргерса дислокації;  $\Omega_0 > 0$  для атомів у міжвузловинах і  $\Omega_0 < 0$  – для вакансій.

Такий розподіл точкових дефектів поблизу дислокації у деформованих кристалах буде різко неоднорідним та залежним від орієнтації і виду дислокації, а також відносних розмірів атомів розчинника і домішок та характеру деформації кристалічної ґратки поблизу дислокації. Якщо дислокація залягає у ауксетичному напрямку у кристалі, то концентрація дислокаційної атмосфери буде суттєво відрізнятись від концентрації поблизу дислокації, яка закладена у неауксетичному напрямку, бо  $c(T)$  залежить від величини та знаку коефіцієнта Пуассона, який, до речі, знаходиться у показнику ступеню. Зрозуміло, що у

ауксетичних напрямках властивості дислокаційної атмосфери будуть відрізнятися від її властивостей у звичайних неауксетичних кристалах (див. рис. 2.21 і рис. 2.22).

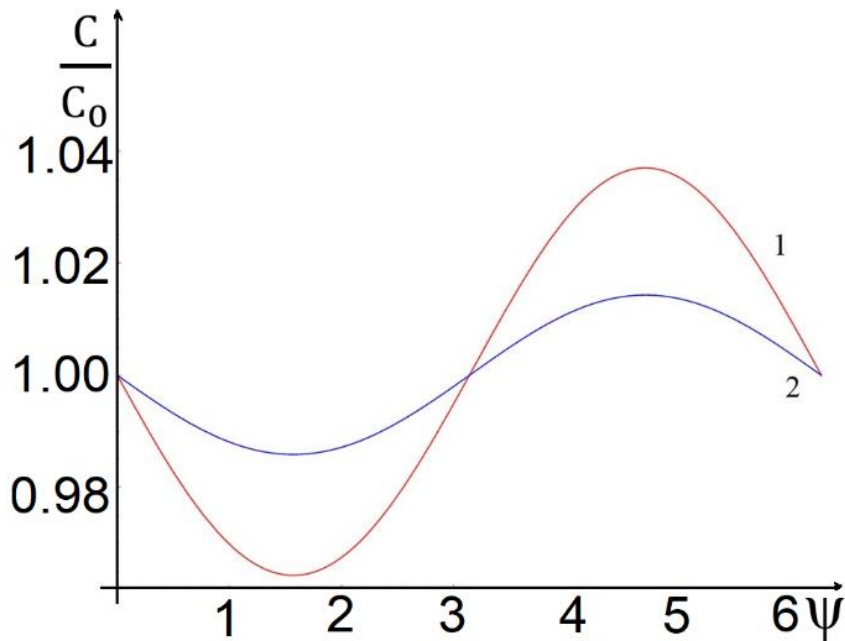


Рис. 2.21. Кутовий розподіл відносної концентрації атомів у міжвузловинах для крайової дислокації в  $\alpha$ -кристобаліті при 300 К у звичайному (1) і ауксетичному (2) напрямках у кристалі на відстані  $r = 10^{-8}$  м від екстраплощини дислокації;  $\mu_{\min} = -0,55$ ;  $\mu_{\max} = 0,15$ ; Екстраплощина дислокації лежить у кристалографічному напрямку  $\langle 100 \rangle$

Як бачимо, концентрація  $c$  точкових дефектів у дислокаційних атмосферах в ауксетичних напрямках менша, ніж у неауксетичних, і спостерігається у вузьких каналах поблизу ядра дислокації. Наприклад, у  $\alpha$ -кварцу  $\Delta c/c_0$  на відстані  $r = 10^{-8}$  м в ауксетичному напрямку  $\langle 100 \rangle$  з коефіцієнтом Пуассона  $\mu_{\min} = -0,08$  на 0,3% менша, ніж у неауксетичному; в  $\alpha$ -кристобаліті ( $\mu_{\min} = -0,55$ ) – на 2,2%, а у стишовіті у напрямку  $\langle 110 \rangle$  – на 5,3%. Різка неоднорідність спостерігається у доволі вузькому каналі (див. табл. 2.2).



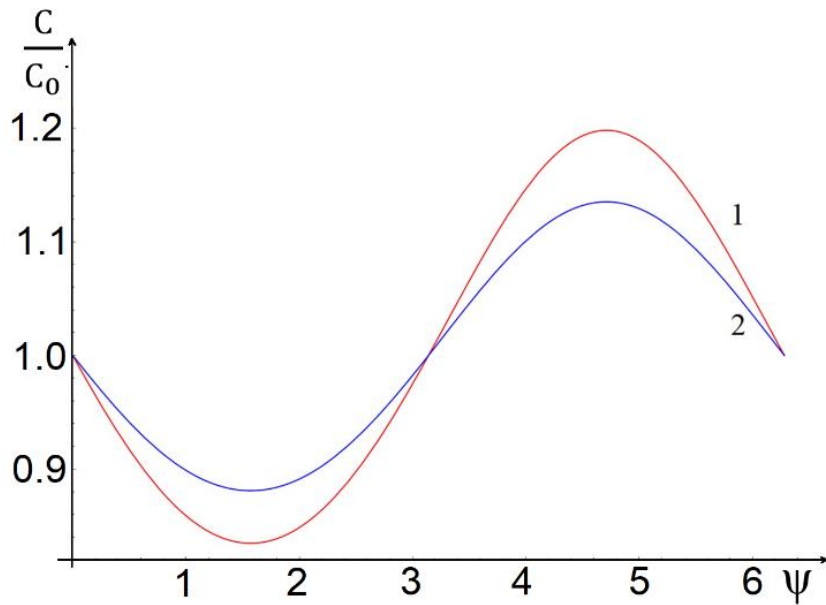


Рис. 2.22. Кутовий розподіл відносної концентрації атомів у міжвузловинах поблизу крайової дислокації у **стишовіті** при 1500 К у звичайному (1) і ауксетичному (2) напрямках у кристалі на відстані  $r = 10^{-8}$  м від екстраплощини; ( $\mu_{\min} = -0.004$ ;  $\mu_{\max} = 0.42$ ); лінія дислокації залягає у кристалографічному напрямку  $\langle 110 \rangle$

Таблиця 2.2. Зміна концентрації точкових дефектів заміщення в дислокаційній атмосфері Коттрелла у кристалах діоксиду кремнію у звичайному і ауксетичному напрямках у кристалах

Речовина	$c/c_0$ макс	Напрямок у кристалі	Напрямок дислок. лінії	T, К	$\mu_{\min}$	$\mu_{\max}$	Відст від ядра $r$
$\alpha$ -кварц	1,008	звичайний	$\langle 100 \rangle$	300		0.32	$10^{-8}$ м
$\alpha$ -кварц	1,005	ауксетичн	$\langle 100 \rangle$	300	-0.08		$10^{-8}$ м
$\alpha$ -кварц	1,000075	звичайний	$\langle 100 \rangle$	300		0.32	$10^{-6}$ м

α-кварц	1,000045	ауксетичн	<100>	300	-0.08		10 <sup>-6</sup> М
α-кварц	1,00007	звичайний	<110>	300		0.32	10 <sup>-8</sup> М
α-кварц	1,000045	ауксетичн	<110>	300	-0.08		10 <sup>-8</sup> М
α-кварц	1,0165	звичайний	<110>	300		0.32	10 <sup>-8</sup> М
α-кварц	1,011	ауксетичн	<110>	300	-0.08		10 <sup>-8</sup> М
α-кварц	1,00007	звичайний	<110>	300		0.32	10 <sup>-6</sup> М
α-кварц	1,000045	ауксетичн	<110>	300	-0.08		10 <sup>-6</sup> М
α-кварц	1,000165	звичайний	<110>	300		0.32	10 <sup>-6</sup> М
α-кварц	1,00011	ауксетичн	<110>	300	-0.08		10 <sup>-6</sup> М
β-кварц	1,005	звичайний	1/3<1120>	851		0.15	10 <sup>-8</sup> М
β-кварц	1,00095	ауксетичн	1/3<1120>	851	-0.55		10 <sup>-8</sup> М
β-кварц	1,00295	звичайний	<0001>	851		0.15	10 <sup>-8</sup> М
β-кварц	1,001	ауксетичн ий	<0001>	851	-0.55		10 <sup>-8</sup> М
α- кристоба літ	1,035	звичайний	<100>	300		0,15	10 <sup>-8</sup> М
α- кристоба літ	1,015	ауксетичн	<100>	300	-0,55		10 <sup>-8</sup> М
α- кристоба	1,055	звичайний	<001>	300		0,15	10 <sup>-8</sup> М

літ							
α- кристоба літ	1,02	ауксетичн	<001>	300	-0,55		$10^{-8}\text{м}$
β- кристоба літ	1,0075	звичайний	<100>	1050		-0,27	$10^{-8}\text{м}$
β- кристоба літ	1,0005	ауксетичн	<100>	1050	-1,09		$10^{-8}\text{м}$
Коесит	1,00015	звичайний	<100>	600		0,6	$10^{-8}\text{м}$
Коесит	1,00008	ауксетичн	<100>	600	-0,11		$10^{-8}\text{м}$
Стишовіт	1,095	звичайний	<100>	1500		0,42	$10^{-8}\text{м}$
Стишовіт	1,065	ауксетичн	<100>	1500	- 0,004		$10^{-8}\text{м}$
Стишовіт	1,00065	звичайний	< $\bar{1}10$ >	1500		0,42	$10^{-8}\text{м}$
Стишовіт	1,00045	ауксетичн	< $\bar{1}10$ >	1500	- 0,004		$10^{-8}\text{м}$
Стишовіт	1,2	звичайний	<110>	1500		0,42	$10^{-8}\text{м}$
Стишовіт	1,125	ауксетичн	<110>	1500	- 0,004		$10^{-8}\text{м}$

Із аналізу таблиці 2.2 випливає, що найбільшу зміну відношення концентрацій точкових дефектів  $\Delta c/c_0$  поблизу дислокації у деформованому і

недеформованому кристалі  $\alpha$ -кварцу спостерігають для дислокацій, лінії яких лежать в напрямку  $\langle 110 \rangle$ . Для  $\beta$ -кварцу таким є напрямок  $\langle 0001 \rangle$ . Для  $\alpha$ -кристобаліту –  $\langle 001 \rangle$ , для стишовіту –  $\langle 110 \rangle$  (див., наприклад, рис. 2.22).

Таким чином, у змішаних ауксетиках навіть у кристалах з іонно-ковалентним типом зв'язку при температурах порядку кімнатних можуть виникати своєрідні канали підвищеної пластичності: дислокації (для ковалентних кристалів – дислокаційні перегини) в ауксетичних напрямках у кристалах оточені розрідженішими дислокаційними атмосферами і здійснюватимуть пластичні переміщення ефективніше.

## 2.5. Висновки до розділу 2

1. Побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга, кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона, вказівні поверхні ауксетичності, з яких визначені екстремальні значення  $\mu_{\min}$ ,  $\mu_{\max}$  і ступінь ауксетичності  $S_a$   $\alpha$ - і  $\beta$ -кварцу  $\alpha$ - і  $\beta$ -кристобаліту та метастабільних надтвердих модифікацій діоксиду кремнію – коеситу та стишовіту.
2. Виявлено вплив особливостей аномальних деформацій на трансформацію вказівних поверхонь ауксетичності в інтервалах температур 0 – 900 К для  $\alpha$ - і  $\beta$ -кварцу та 300 – 1800 К для  $\alpha$ - і  $\beta$ -кристобаліту. Встановлено, що абсолютна ауксетичність виникає тільки поблизу точок фазового перетворення першого роду.
3. У досліджуваних інтервалах температур у певних кристалографічних напрямках у кристалах виникають аномальні ефекти – рівність повздовжніх  $v_l$  і поперечних  $v_{t1}$  і  $v_{t2}$  фазових швидкостей ультразвуку:  $v_l = v_{t1} = v_{t2}$ , яка безпосередньо пов'язана з появою від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона і може слугувати в якості критерія виникнення ауксетичності в кристалах.
4. **Вперше** виявлені і досліджені ауксетичні властивості у високобаричних надтвердих метастабільних монокристалів діоксиду кремнію – коеситу (моноклінна сингонія) та стишовіту (тетрагональна сингонія).

5. Показано, що в змішаних ауксетичних станах у кристалах кремнезему при деформації можуть виникати нано-канали пластичності, пов'язані зі зменшенням концентрації дефектів у дислокаційних атмосферах у ауксетичних напрямках.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минерология: навч. посіб. Москва : Мир, 1987 591 с
2. Зубов В.Г., Фирсова М.М. Об особенностях упругого поведения кварца в области  $\alpha$ - $\beta$ -перехода. *Кристаллография*. 1962. №9, т. 7. С. 469–471.
3. Kittinger E., Tichy J., Bertagnolli E. Example of a Negative Effective Poisson's Ratio. *Phys. Rev. Let.* 1981. v.47. №10. P.712–714.
4. Yeganeh-Haeri A., Weidner D. J., Parise J.B. Elasticity of  $\alpha$ -Cristobalite: A Silicon Dioxide with a Negative Poisson's Ratio. *Science*. 1992. Vol. 257. С. 650–652.
5. Keskar Nitin R., Chelikowsky J. R. Anomalous elastic behavior in crystalline silica. *Physical Review B*. 1993. Vol. 48, №22. P. 16227–16233.
6. Kimizuka Heuime., Hideo Koburaki. Mechanism for Negative Poisson Ratios over the  $\alpha$ - $\beta$  Transition of Cristobalite  $\text{SiO}_2$ . A molecular – dynamicsstudy. *Phys. Rev. Let.* 2000. Vol.84. №29. P. 5548 – 5551
7. Alderson A., Evans K. E. Molecular Origin of Auxetic Behavior in Tetrahedral Framework Silicates. *Phys. Rev. Let.*, 2002. Vol.89, №22, P. 225503–1- 225503–4.
8. Lee S., Xu H. Using power XRD and pair distribution function to determine anisotropic atomic displacement parameters of orthorhombic trydimite and tetragonal cristobalite. *Acta Crys.* 2019. №75. P. 1–8.
9. Лейбфрид Г. Теория ангармонических эффектов в кристаллах: учеб. пособие / пер. с англ. В.Л. Бонч-Бруевича. Москва, 1963. 232 с.
10. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики: навч. посіб. Наука. Москва, 1979. 639 с.
11. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Явище ауксетичності в твердих тілах: Чернівці: Друк Арт, 2016. 178 с.
12. Акустические кристаллы / под ред. М.П. Шаскольской. Москва: Наука, 1982. 632 с.
13. Минерологическая энциклопедия./ под ред. К. Фрея. / пер. с англ. А.Г. Булаха и В.Г. Кривовча. Ленинград: Недра. 1985. 512 с.

14. Landolt–Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III. Crystal and Solid-state Physics. Second and Higher Order Constants. 1992. Berlin: Springer, – V. 29a. – 682 p.
15. Паранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Ауксетичні властивості кристалів гексагональної сингонії. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. №1, т.16. С. 34–43.
16. Паранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Аномальні деформаційні властивості деяких монокристалів тетрагональної сингонії. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2015. №37, С. 8–19.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости: навч. посіб. Москва: Наука, 1968. 209 с.
18. Koes L. A new dense crystalline silica. *Science*. 1953. Vol.118. P.131–132.
19. Стишов С.М., Попова С.В. Геохимия 1961. (10), 837,
20. Модули упругости и механические свойства монокристаллов стишовита В.В.Бражкин и друг. *УФН*. 2002. С.488–489,
21. Pabst W., Gregorova E. Elastic Properties of Silica Polymorphs – a review. *Ceramics – Silicaty*. 2013. Vol.57, №3. P. 167 –184
22. Руцицький Я.Я. Ауксетичні метаматеріали з позиції механіки: лінійна і нелінійні моделі. *Допов. Нас. акад. наук Ukr*. 2018. № 7. P.46-58.
23. Хирт Дж., Лоте. И. Теория дислокаций. Москва: Атомиздат, 1972. 600 с.
24. Raranskiy M.D., Oliynych-Lysiuk A.V., Tashchuk R.Yu., Struk A.Ya., Tashchuk O.Yu., Hulyk S. V. Auxetic properties of silicon dioxide single crystals. *SPIE*. 2021, Vol. 12126. **ISSN: 0277-786X**

## РОЗДІЛ 3

### ВИЯВЛЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ФОРМУВАННЯ АУКСЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛІВ МОНОКЛІННОЇ СИНГОНІЇ

При малих деформаціях пружні властивості однорідних ізотропних середовищ описуються модулями Юнга  $E$ , зсуву  $G$ , всебічного стиску  $B$  та коефіцієнтів Пуассона  $\mu$ , які є фундаментальними константами конструкційних матеріалів. Із вимог додатного знаку питомої потенціальної енергії деформації слідує, що величини  $E$ ,  $B$ ,  $G$  також будуть додатними, а коефіцієнти Пуассона  $\mu$  будуть знаходитись у межах  $-1 \leq \mu \leq 0,5$ . Отже з термодинамічної точки зору існування матеріалів із від'ємним значенням  $\mu < 0$  не виключено. Однак для більшості кристалів  $\mu \leq 0,5$ , а від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона взагалі суперечать законам класичної теорії пружності. Тому дослідження аномальних деформації з від'ємним значенням коефіцієнтів Пуассона не привертало особливої уваги і довгий час практично не проводилось.

Наприкінці ХХ століття було виявлено велику кількість нових матеріалів з унікальними деформаційними властивостями, для яких  $\mu \leq 0$ .

Переважає більшість ауксетиків – це анізотропні тіла, пружні властивості яких описуються тензорними величинами. Відзначимо, що число незалежних компонент тензора модулів пружності  $C_{ijkl}$  тим більша, чим нижча симетрія кристалів. Отже для належного аналізу анізотропії пружних властивостей та ауксетичності досліджуваних монокристалів потрібно побудувати вказівну або характеристичну поверхні модулів Юнга  $E_i$  та коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{ijkl}$ .

#### 3.1. Ауксетичні властивості кристалів моноклінної сингонії (огляд літературних джерел і постановка проблеми)

«На першому етапі наукових досліджень основна увага більшості дослідників була зосереджена на пошуку нових кристалів – ауксетиків [1–3]. Були виявлені від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона в кристалах, принаймні у деяких кристалографічних напрямках або при фіксованих значеннях одного



або двох кутів Ейлера  $\varphi$ ,  $\theta$ ,  $\psi$ » [3–6].

Справа в тому, що побудувати чотирьохвимірну поверхню коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  в трьохвимірній системі координат неможливо. Тому вивчення закономірностей формування ауксетичних поверхонь кристалів у 3D форматі не проводилося.

Огляд основних ауксетичних властивостей композиційних матеріалів, кристалічних тіл та молекулярних кристалів проведений в роботі [1]. «Показано, що *ауксетичні* властивості матеріалів обумовлені «структурно-механічними особливостями їх будови» та фізико-хімічними процесами, які протікають в них. Найбільша кількість ауксетиків виявлена серед металів та інтерметалевих фаз, деяких напівпровідників і лужногалоїдних сполук переважно кубічної сингонії. Запропоновано узагальнений критерій «ауксетичної поведінки» монокристалів кубічної сингонії» [2]. Виявлено, що від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені у напрямках  $\langle 110 \rangle$ , тобто кубічні кристали є неаксіальними ауксетиками.

«Деформація ауксетичних кристалів різних сингоній розглянута у роботі» [3]. Однак у [3] обмежились аналізом одновісної деформації і залежністю пружних характеристик кристалів тільки від одного з кутів Ейлера. Отримані вирази для модулів Юнга  $E(\theta)$  і коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\theta)$ . Поряд із аналізом експериментальних значень і періодичності функції  $E(\theta)$  і  $\mu(\theta)$ , у роботі не розглядається взаємозв'язок між анізотропією пружних властивостей і ауксетичністю досліджуваних монокристалів. Спроба встановити кореляцію між одно параметричними функціями  $E(\theta)$  і  $\mu(\theta)$  здійснена в роботі [4]. Для цього розраховані модулі Юнга більше 350 кубічних кристалів-ауксетиків у трьох експериментальних напрямках  $E_{[100]}$ ,  $E_{[110]}$  і  $E_{[111]}$ . Показано, що «кубічні ауксетики мають високий ступінь анізотропії». Для «сильно анізотропних» кристалів (Li, Na, K, In, Te) модулі Юнга у залежності від напрямків можуть змінюватися в 5–7 раз. Мінливість модулів Юнга суттєво залежить від коефіцієнта пружної анізотропії  $\Delta = S_{11} - S_{12} - 0.5 S_{44}$ , де  $S_{ij}$  – компоненти тензора пружної податливості. Виявлено, що деякі кубічні кристали (Ba,  $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ ,

$\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{S}$ ) є абсолютними ауксетиками, тобто для них  $\mu < 0$  майже у всіх кристалографічних напрямках.

У роботі [5] «визначені «анізотропні та ізотропні» коефіцієнти Пуассона для деяких іонних та іонно-ковалентних кристалів з ґратками типу  $x$ , і  $\text{ZnS}$ . Установлено, що екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона «не залежать від типу кристалічних ґраток», а визначаються множителем пружної анізотропії. Розраховані також температурні (для  $\text{LiF}$  і  $\text{NaCN}$ ) та баричні (для  $\text{CuCl}$ ) залежності коефіцієнтів Пуассона» [5]. У роботі [5] запропоновано введення «критерію» неаксіальної ауксетичності. Нагадаємо, що даний критерій був введений значно раніше у роботі [2].

«Комплексні експериментальні дослідження анізотропії пружних властивостей та ангармонічності коливань атомів у кристалічній ґратці монокристалів кубічної, гексагональної, тригональної, орторомбічної та моноклінної сингоній проведена в роботі» [6]. Ультразвуковим та  $X$ -хвильовим методами визначені концентраційні та температурні залежності швидкостей поширення ультразвукових хвиль в кристалах  $v(x, T)$ , та періодів ґраток  $a_i(x, T)$ , монокристалів  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$ ,  $\text{CdSb}$ ,  $\text{ZnSb}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{ZnAs}_2$ .

Розраховані модулі пружності  $C_{ij}(x, T)$ , модулі зсуву  $G_s(x, T)$ , модулі всебічного стиску  $B_i(x, T)$  та інші пружні характеристики кристалів. Вперше побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга монокристалів вищої, середньої і нижчої категорій, перетини яких кристалографічними площинами  $(hkl)$  дають можливість отримати числові значення  $E_{\langle hkl \rangle}$  у довільних напрямках. Поєднання акустичних та  $X$  – хвильових дифракційних методів дозволяє однозначно визначити основні параметри динаміки кристалічної ґратки, характеристичні температури Дебая  $\theta_D(x, T)$ , параметри Грюнайзена  $\gamma_i(x, T)$  та середньоквадратичні зміщення атомів із положень рівноваги  $U^2(x, T)$ . Показано, що анізотропія пружних властивостей та ангармонійність коливань атомів у кристалічній ґратці можуть привести до аномальних деформацій кристалів.

На другому етапі наукових досліджень постає проблема вивчення

механізмів аномальної деформації монокристалів, яка приводить до появи від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона. Переважна більшість досліджень в [1–5] обмежується розрахунком модулів Юнга  $E_i$ , модулів зсуву  $G_s$  та коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{ij}$  тільки в окремих кристалографічних напрямках. Більш повну інформацію про анізотропію пружних властивостей монокристалів можна отримати, побудувавши характеристичні поверхні даних величин.

«Формування характеристичних поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії з різними типами кристалічних ґраток (ОЦК, ГЦК, NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub>, ZnS) та характером хімічного зв'язку (металевий, іонний, іонно-ковалентний) детально проаналізовані в роботі» [7]. Виявлено, що механізми формування характеристичних поверхонь модулів Юнга однозначно пов'язані з величинами  $C_{ij}$ , які адекватно відтворюють природу сил міжатомної взаємодії у різних кристалах. Тому характеристичні поверхні зберігають усі елементи симетрії досліджуваних кристалів. Встановлено, що форма характеристичних поверхонь визначається параметром пружної анізотропії  $A = C_{44}/G_s$ , де  $G_s = (C_{11} - C_{12})/2$  – модуль зсуву, який пропорційний енергії ковалентного зв'язку і визначається розорієнтацією гібридизованих  $sp^3$  – орбіталей [8]. За формою характеристичних поверхонь модулів Юнга досліджуваних у [7] кристали можна умовно розділити на три типи. При  $G_s < C_{44}$  множник пружної анізотропії  $A > 0$  і характеристична поверхня модуля Юнга приймає форму деформованого куба із заокругленими вершинами і ребрами та увігнутими поверхнями граней, а екстремальні значення  $E_{\langle 111 \rangle} > E_{\langle 110 \rangle} > E_{\langle 100 \rangle}$ . Дана форма поверхні є типовою для металів з ОЦК і ГЦК ґратками та напівпровідників з ґратками типу алмаза і ZnS. Якщо  $G_s = C_{44}$  то  $A = 1$  і характеристична поверхня модулів Юнга вироджується в сферу а  $E_{\langle 111 \rangle} = E_{\langle 110 \rangle} = E_{\langle 100 \rangle}$ . «Така форма поверхні є характерною для перехідних металів з ОЦК ґраткою – Co, W, Mo. Дані кристали є пружно ізотропними. При  $G_s > C_{44}$ ,  $A < 1$  і характеристична поверхня модулів Юнга вироджується із сфери в октаедр із заокругленими вершинами і ребрами, а екстремальні значення модулів Юнга  $E_{\langle 100 \rangle} > E_{\langle 110 \rangle} > E_{\langle 111 \rangle}$ . Дана форма є типовою для монокристалів з ґратками типу NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub> та халькогенідів

напівпровідникових сполук PbS, PbSe, PbTe, SnTe (за винятком галоїдів Li), для яких  $C_{44} > G_S$ . Для монокристалів середніх і нижчих категорій кількість незалежних компонент тензора модулів пружності  $C_{ij}$  збільшується і анізотропія пружних властивостей швидко зростає» [6]. Збільшується також і кількість параметрів пружної анізотропії  $A_i$ , які є лінійними комбінаціями  $C_{ij}$ . Відзначимо, що екстремальні значення модулів Юнга  $E_{\langle hkl \rangle}$  можуть бути спрямовані в інших кристалографічних напрямках. Закономірності формування характеристичних поверхонь модулів Юнга монокристалів середніх і нижчих категорій описані в роботі [9].

За аналогією з характеристичними поверхнями модулів Юнга вводяться поняття вказівних поверхонь коефіцієнтів Пуассона. Унаслідок наявності в реальних монокристалах певних елементів симетрії функція  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  є періодичною. Аналіз функцій  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  показує, що від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона ( $\mu_{\min} < 0$ ) зосереджені у певних кристалографічних напрямках і формують у просторі деякі поверхні. Однак кутовий розподіл функції  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  у тривимірному просторі можна побудувати тільки зафіксувавши значення одного із кутів. У роботі [10] проведено дослідження однопараметричної зміни поверхонь  $\mu(\varphi, \theta, \psi) = 0$  які розділяють області з від'ємними ( $\mu_{\min} < 0$ ) і додатними ( $\mu_{\max} > 0$ ) значеннями коефіцієнтів Пуассона. Виявлено, що для кубічних кристалів «розділяюча поверхня» має «досить складну топологічну структуру», яка «розпадається на деяку сукупність замкнутих поверхонь». Введено поняття «розмежувальні криві  $\mu(\varphi=0, \theta, \psi=0)$ », які відділяють області «ауксетичної (з  $\mu < 0$ ) і неауксетичної (з  $\mu > 0$ ) поведінки» кристалів. Для тетрагональних кристалів у роботі [11] «розділяючу» поверхню  $\mu(\varphi, \theta, \psi) = 0$  названо «поверхнею ауксетичності». «Екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона визначалися за зміною поверхонь рівняння  $\mu(\varphi, \theta, \psi) = C$ , де  $0 \leq C \leq 1$  – безрозмірний параметр. Зауважимо, що аналіз поверхонь ауксетичності досліджуваних кристалів, проведений в роботах» [10; 11], виявився не ефективним. По-перше, відсутня інформація про тип кристалічних ґраток, просторову групу симетрії, характер хімічного зв'язку та тип

ауксетичності кристалів. По-друге, не вказані кристалографічні напрямки, в яких зосередженні екстремальні значення модулів Юнга ( $E_{\min}$ ,  $E_{\max}$ ) і коефіцієнтів Пуассона ( $\mu_{\min}$ ,  $\mu_{\max}$ ). По-третє, не коректно порівнювати «мінливість модулів Юнга» з «від'ємністю» коефіцієнтів Пуассона кристалів з невідомими типами ауксетичності. «Навіть кристали, які належать до однієї сингонії можуть мати різні типи ауксетичності (аксіальна, неаксіальна, змішана) і, відповідно, різні напрямки аномальної деформації» [9].

Тому в роботі [11] прийшли до дивного висновку «... якого-небудь зв'язку між мінливістю модуля Юнга і від'ємністю коефіцієнтів Пуассона 7 – константних тетрагональних кристалів не виявлено».

Для аналізу закономірностей формування характеристичних поверхонь  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  нами була створена програма, яка дозволяє розраховувати за певними співвідношеннями величину  $\mu$ , вибирати від'ємні значення  $\mu_{\min} < 0$  і відповідні їм напрямки, та будувати поверхні ауксетичності. Масив від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона буде формувати у просторі деяку поверхню, яка названа нами вказівною поверхнею ауксетичності.

Як показано в роботах [12; 13], для кристалів кубічної сингонії (CdTe, LiF, Pd)  $\mu_{\min} = -0,01$  ауксетична поверхня формується у вигляді 12-ти окремих точок у кристалографічному напрямку  $\langle 110 \rangle$ . Для кристалів Au, Ag, Cu із ростом параметра пружної анізотропії  $A$  і зменшенням  $\mu_{\min}$  (від  $-0,03$  до  $-0,19$ ) відбувається поступове збільшення розмірів точок і утворення плям. Подальше зростання  $A$  та зменшення  $\mu_{\min}$  для кристалів Li, K, Na, Rb приводить до утворення поверхні у вигляді сферичних поясів.

Отже, площа вказівних поверхонь ауксетичності  $S$  збільшується пропорційно росту параметра  $A$  і зменшенню  $\mu_{\min}$ . І тільки поблизу точок фазового переходу ( $T_d = 78$  К для Li) або температур плавлення ( $T_{\text{пл}} = 1143$  К, для LiF) площа вказівних поверхонь ауксетичності  $S$  зростає і поступово наближається до площі сфери. Між величинами  $A$ ,  $\mu_{\min}$ ,  $S$  спостерігається однозначна кореляція. Екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона для кристалів кубічної сингонії виявлені у монокристала  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ :  $\mu_{\min} = -0,77$ ;

$$\mu_{\max}=1,72.$$

«Для монокристалів гексагональної сингонії масив від'ємних значень  $\mu_{\min}<0$  формує у просторі зображення вказівних поверхонь ауксетичності у вигляді сферичних сегментних поясів» [14]. Від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені у 8-ми кристалографічних еквівалентних напрямках типу  $[hk0]$ ,  $[0k0]$ ,  $h=k=+/-1$  (Be,  $TiB_2$ , BeCu, Zn,  $C_7H_{14} MoS_2$  – змішана ауксетичність, кристали розташовані у порядку зменшення від'ємних значень  $\mu_{\min}$ . Екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона виявлені у кристалів  $MoS_2$  ( $\mu_{\min} = -0.28$ ) і  $C_7H_{14}$  ( $\mu_{\max}=0,99$ ). Площа вказівних поверхонь ауксетичності  $S$  зростає пропорційно зменшенню від'ємних значень  $\mu_{\min}$  та параметра анізотропії  $A_1=C_{33}/C_{11}$ . При нагріванні кристалів Be спостерігається аномальна деформація і, відповідно, каскад переходів: неаксіальний→аксіальний→абсолютний ауксетик. Отже поділ кристалів гексагональної сингонії тільки на аксіальні і неаксіальні є не коректним. «Закономірності формування характеристичних поверхонь модулів Юнга монокристалів з ГЦУ граткою описані в роботі» [15].

Від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона монокристалів тетрагональної сингонії [ $NH_4H_2PO_4$  ( $\mu_{\min} = -0.12$ ),  $K H_2PO_4$  ( $\mu_{\min} = -0.13$ )  $RbH_2AsO_4$  ( $\mu_{\min} = -0.37$ ) і  $RbD_2AsO_4$  ( $\mu_{\min} = -0.41$ )] зосереджені у 4-х кристалографічних напрямках  $[h00]$  і  $[0k0]$  ( $h = k = +/-1$ ). «Вони формують вказівну поверхню у вигляді вертикальних смуг, які при зменшенні  $\mu_{\min}$  поступово перетворюються у сферичні сегменти.

Напрямки екстремальних значень модулів Юнга і коефіцієнтів Пуассона співпадають» [15]. Площа вказівних поверхонь ауксетичності  $S$  збільшується пропорційно до росту  $E_{\max}/E_{\min}$ , що супроводжуються також зменшенням  $\mu_{\min}$  (від  $-0.1$  до  $-0.4$ ). Для монокристалів  $Hg_2Cl_2$  ( $\mu_{\min} = -0.91$ ),  $Hg_2I_2$  ( $\mu_{\min} = -0.96$ ) та  $Hg_2Br_2$  ( $\mu_{\min} = -1.02$ ) вказівна поверхня ауксетичності вироджується у сферу. Отже від'ємні значення  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  спостерігаються у всіх кристалографічних напрямках (майже абсолютна ауксетичність). Площа вказівних поверхонь  $S$  зростає пропорційно збільшенню іонних радіусів катіонів  $r_i$  та відношенню періодів кристалічних ґраток  $c/a$ . Екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона тетрагональних кристалів наступні  $Hg_2Br_2$   $\mu_{\min} = -1.02$ ;  $Hg_2I_2$   $\mu_{\max} = 1,99$  [3; 16].

«На основі аналізу анізотропії пружних властивостей монокристалів вищої і середньої категорій встановлені основні механізми і закономірності формування вказівних поверхонь ауксетичності. Виявленні напрямки орієнтації від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{\min}$ . Показано, що з пониженням симетрії кількість напрямків  $\mu_{\min}$  зростає і кристали поступово стають «змішаними» або навіть абсолютними ауксетиками при кімнатній температурі. Так, наприклад, якщо для монокристала гексагональної сингонії Zn ( $\mu_{\min} = -0.07$ ) від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені у 8 кристалографічних напрямках  $[hk0]$  і  $[h00]$ ,  $[0k0]$ ;  $h = k = +/-1$  (неаксіальна і аксіальна ауксетичність). Для монокристала ромбічної сингонії  $\text{AgN}_3$  ( $\mu_{\min} = -0.5$ ) у 12 окремих напрямках (по 4 із кожної сукупності напрямків  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$  і ще по два у напрямках  $[0k0]$  і  $[00l]$ )» [9].

Зрозуміло, що значний кутовий розподіл  $\mu$  приводить до їх перекриття і утворення поверхонь ауксетичності у вигляді досить складних об'ємних фігур. Для кожної сингонії у вищій і середній категоріях виявлені кристали, які не тільки досягли граничних додатних значень  $\mu_{\max} = 0,5$ , передбачених теорією пружності для ізотропних матеріалів, але й перевершили їх.

У той же час мінімальних граничних значень коефіцієнтів Пуассона ( $\mu_{\min} = -1.00$ ) ледве досягнуто тільки двома кристалами  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  ( $\mu_{\min} = -1.00$ , тетрагональна сингонія) та  $\text{NaNO}_3$  ( $\mu_{\min} = -0.99$ , тригональна сингонія) [9].

«Із експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$  та податливостей  $S_{ij}$ » [16] нами розраховані кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  та вперше побудовані ХПМЮ і ВПА монокристалів моноклінної сингонії і проаналізована анізотропія їх пружних властивостей. Є надія, що внаслідок низької симетрії та високого ступеня анізотропії монокристали моноклінної сингонії значно перевершать як нижню ( $\mu_{\min}$ ), так і верхню ( $\mu_{\max}$ ) границі допустимих значень коефіцієнтів Пуассона. Дане дослідження є продовженням циклу робіт, які проводяться на кафедрі інформаційних технологій і комп'ютерної фізики ННІФТКН, з вивчення механізмів і закономірностей формування ауксетичних властивостей, характеру хімічних зав'язків та динаміки

кристалічних ґраток монокристалів високої, середньої та низької категорій.

### 3.2. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження в цій главі стало виявлення механізмів формування ауксетичних властивостей монокристалів моноклінної сингонії. Це дозволить визначити особливості аномальної деформації та анізотропії пружності монокристалів низької категорії і виявити монокристали з екстремальними значеннями коефіцієнтів Пуассона.

Для досягнення даної мети були поставлені наступні завдання:

– побудувати характеристичні поверхні модулів Юнга монокристалів лабрадориту, дигідрату сульфату кальцію, оксиду цирконію, флуориду декану, дигідрофосфату цезію, ніобату лантану, нафталену, бензоциклооктатетраену, антрацену та бібензилу.;

– розрахувати коефіцієнти Пуассона даних монокристалів у всіх можливих кристалографічних напрямках, визначити напрямки у яких  $\mu_{\min} < 0$  та побудувати вказівні поверхні ауксетичності;

– виявити вплив пружної анізотропії монокристалів на формування характеристичних поверхонь модулів Юнга та вказівних поверхонь ауксетичності;

– встановити взаємозв'язок між ступенем ауксетичності  $S_a$  та екстремальними значеннями модулів Юнга і коефіцієнтів Пуассона.

### 3.3. Результати дослідження ауксетичних властивостей

На рис. 3.1а – 3.6а представлені характеристичні поверхні модулів Юнга, на рис. 3.1б – 3.6б кутовий розподіл коефіцієнтів Пуассона та вказівна поверхня ауксетичності (рис.3.1в – 3.6в) досліджуваних монокристалів моноклінної сингонії [9]. Розрахунок величини  $E(g)$ ,  $\mu_{ij}$  та вказівних поверхонь проводився за співвідношенням (1.2), (1.3) з використанням експериментальних значень  $S_{ij}$ , наведених в [16]. Розташування кристалів на рис. 3.1 – 3.6 наведено у порядку зростання їх ступеня ауксетичності  $S_a$ .



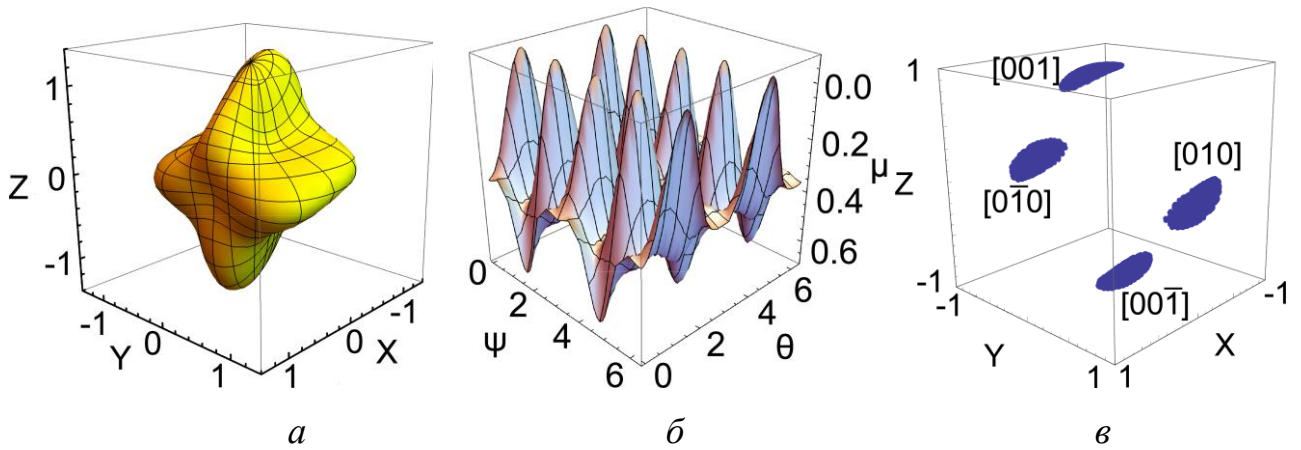


Рис. 3.1. Зображення характеристичної поверхні модулів Юнга (*a*), кутового розподілу коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  (*б*) та вказівної поверхні ауксетичності (*в*) для монокристала лабрадориту ( $\varphi = \pi/2$ ).

«Характеристичні поверхні модулів Юнга рис. 3.1, *a* – 3.6, *a* утворюють досить складні об'ємні фігури, які відображають анізотропію пружних властивостей цього кристалу і мають усі елементи симетрії, властиві для моноклінних монокристалів.

Екстремальні значення модулів Юнга розташовані вздовж осей  $L_2$  або вздовж нормалі до площини симетрії  $P$ » [23].

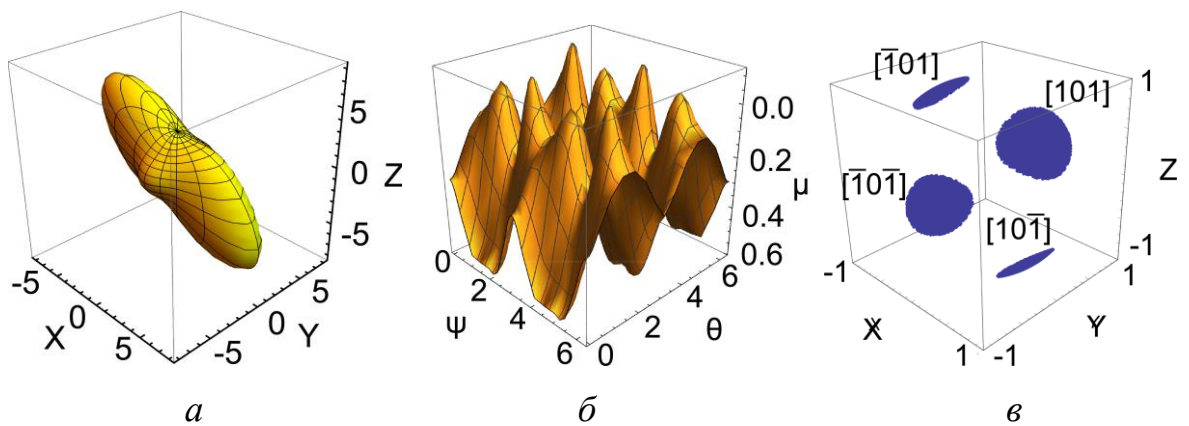


Рис. 3.2. Ті ж зображення для монокристала дигідрату сульфату кальцію вздовж нормалей до площин симетрії  $P$  ( $\varphi=0$ ).

Числові значення  $E_i$  можна отримати, побудувавши перетини характеристичних поверхонь довільними площинами  $(hkl)$ . Значення коефіцієнтів Пуассона можна визначити у довільному напрямку за співвідношенням (1.9). Для побудови чотирьохвимірної характеристичної поверхні коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  в трьохвимірній системі координат неможливо [9] враховували те, що функція  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  симетрична відносно  $\varphi = \pi/2$  з періодом  $\pi$ . Тоді функцію  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  можна зобразити у тривимірному просторі при фіксованих значеннях  $\varphi = 0, \pi/2$  (рис. 3.1, б – 3.6, б). Це дає можливість оцінити як мінімальні ( $\mu_{\min}$ ), так і максимальні ( $\mu_{\max}$ ) значення коефіцієнтів Пуассона.

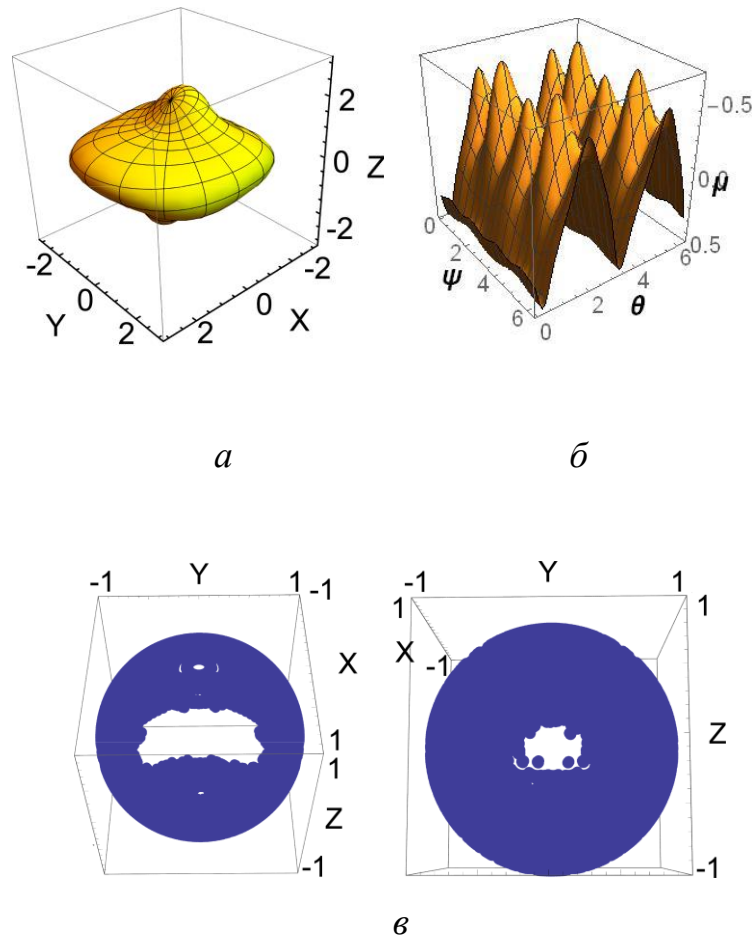


Рис. 3.3. Зображення характеристичної поверхні модулів Юнга (а), кутового розподілу коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  (б) та вказівної поверхні ауксетичності (в) для монокристала  $ZrO_2$  ( $\varphi = \pi/2$ ).

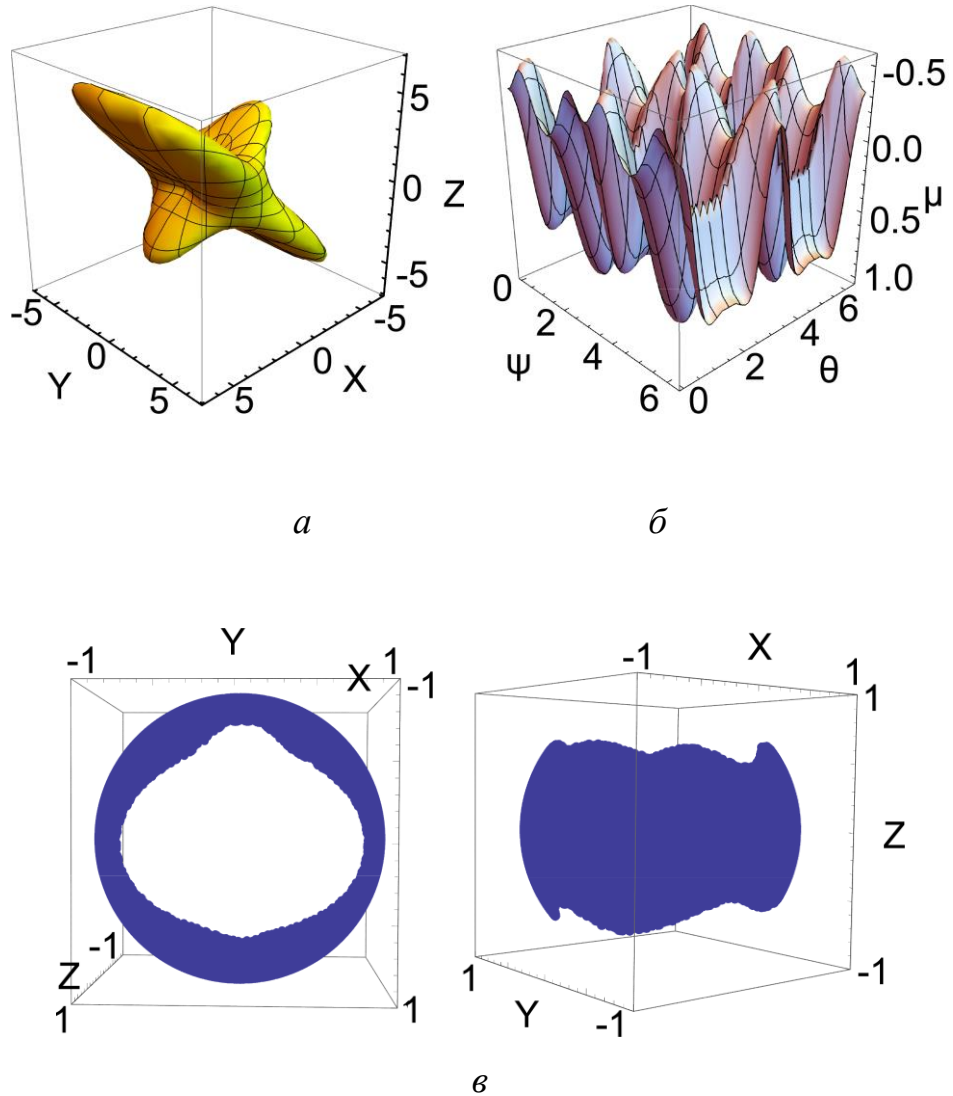


Рис. 3.4. Те ж, для монокристала  $\beta\text{-F}_6\text{H}_4\text{F}_6$  ( $\varphi = 0$ )

Аналіз співвідношень (1.8) і (1.9) показує, що максимуми кривих розподілу  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  спрямовані вздовж осей другого порядку  $L_2$  та нормалей до площини симетрії монокристалів. Визначені із кривих розподілу  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  мінімальні  $\mu_{\min}$  і максимальні  $\mu_{\max}$  значення коефіцієнтів Пуассона для досліджуваних монокристалів наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Ступінь ауксетичності  $S_a$  та екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона

Кристал \ Параметри	$S_a$	$\mu_{\min}$	$\mu_{\max}$
Лабрадорит	0,005	-0,09	0,66
CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	0,012	-0,1	0,06
ZrO <sub>2</sub>	0,31	-0,6	0,55
$\beta$ -F <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	0,35	-0,55	1
CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,36	-1,7	2,25
LaNbO <sub>4</sub>	0,43	-3,0	4,0

Масив від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона формує у просторі вказівні поверхні ауксетичності, які зображені на рис. 3.1, в – 3.6, в. Для монокристалів лабрадориту і дигідрату сульфату спостерігається незначний кутовий розкид від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона і вказівні поверхні ауксетичності зображуються у вигляді окремих плям у кристалографічних напрямках  $[\bar{1}01]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}0\bar{1}]$  для дигідрату сульфату кальцію (неаксіальна ауксетичність). Ступінь їх ауксетичності  $S_a$  невеликий – 0,005 і 0,012, а тому і мінімальні значення коефіцієнтів Пуассона ( $\mu_{\min}$ ) рівні -0.09 та -0.1, відповідно. Додатні значення ( $\mu_{\max}$ ) досягають верхньої границі допустимих значень:  $\mu_{\max} = 0.66$  (для лабрадориту) та  $\mu_{\max} = 0.06$  (для гіпсу), (табл. 3.1).

### 3.4. Обговорення результатів дослідження ауксетичних властивостей кристалів моноклінної сингонії

«Від’ємні значення коефіцієнтів Пуассона для монокристалів  $ZrO_2$ ,  $\beta$ - $F_6C_4F_6$ , зосередженні у 8 кристалографічних напрямках: аксіальних –  $\langle h00 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  та неаксіальних –  $\langle hk0 \rangle$ , ( $h = k = +/-1$ ) для кожного кристалу. Вказівні поверхні ауксетичності даних монокристалів утворюються у вигляді сферичних сегментів.» [23] На рис. 3.1, в та рис. 3.4, в вона наведені у двох проекціях. Ступінь ауксетичності  $S_a$  суттєво зростає, що супроводжується стрімким зменшенням  $\mu$  (від  $-0.1$  до  $-0.6$ ). Збільшується майже у два рази максимальне значення коефіцієнтів Пуассона для монокристала  $\beta$ - $F_6C_4F_6$ .

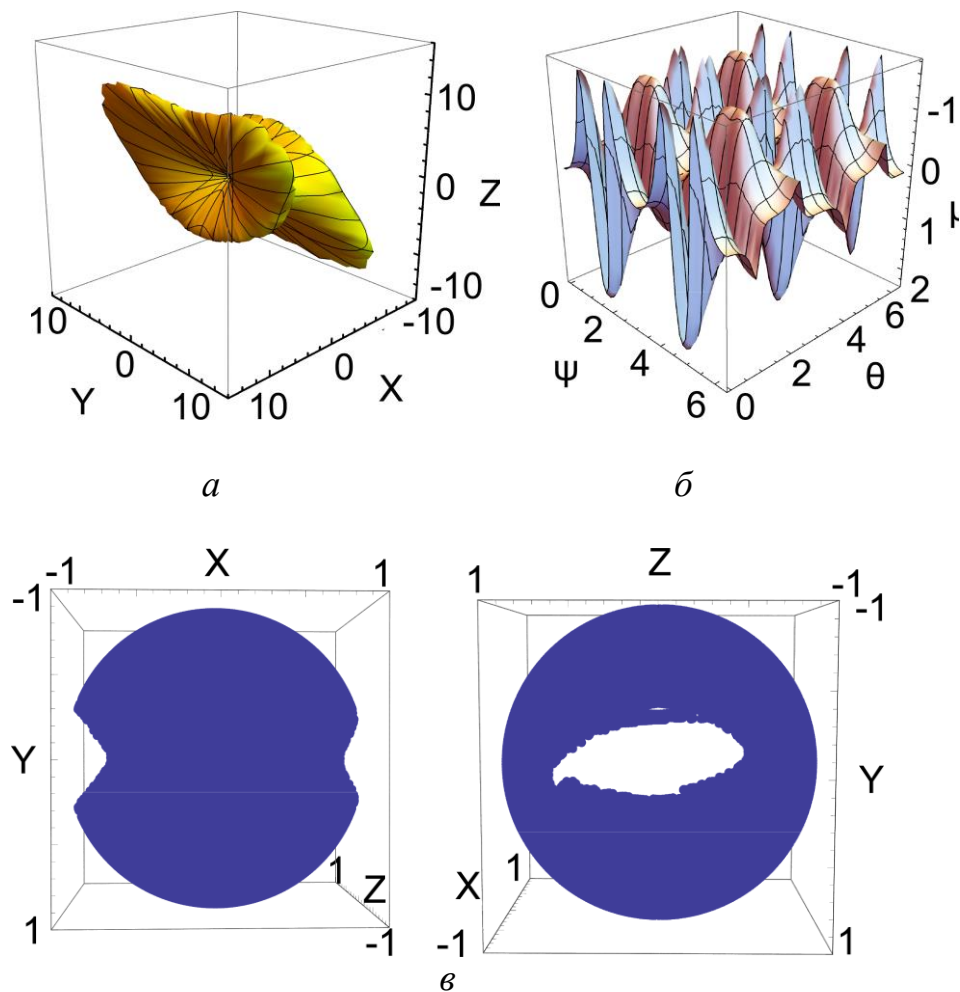


Рис. 3.5. Зображення характеристичної поверхні модулів Юнга (а), кутового розподілу коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  (б) та вказівної поверхні ауксетичності (в) для монокристала  $CsH_2PO_4$  ( $\varphi = \pi/2$ ).

Від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона монокристалів дигідрофосфату цезію  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  спрямовані у 4-х аксіальних  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[0\bar{1}0]$  і  $[00\bar{1}]$  та 4-х неаксіальних  $[011]$ ,  $[0\bar{1}1]$ ,  $[0\bar{1}\bar{1}]$  і  $[0\bar{1}\bar{1}]$  напрямках, тобто має місце змішана ауксетичність.

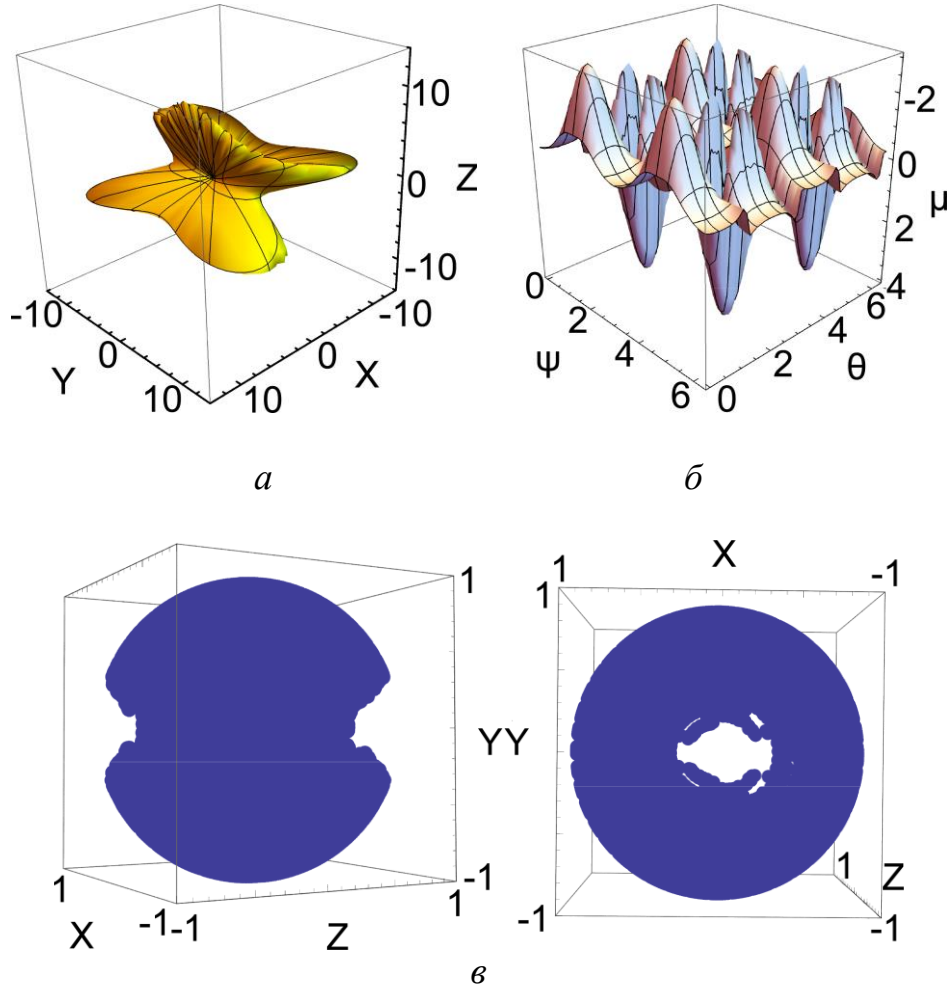


Рис. 3.6. Зображення характеристичної поверхні модулів Юнга (*a*), кутового розподілу коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  (*б*) та вказівної поверхні ауксетичності (*в*) Зображення для монокристала  $\text{LaNbO}_4$  ( $\varphi = \pi/2$ ).

Аналогічна ситуація виникає і для монокристалів ніобату лантану:  $\mu_{\min} < 0$  спрямовані у 4-х аксіальних  $[010]$ ,  $[100]$ ,  $[0\bar{1}0]$  і  $[\bar{1}00]$  та 4-х неаксіальних  $[110]$ ,  $[\bar{1}10]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  і  $[1\bar{1}0]$  напрямках. У результаті накладення від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона утворюється досить складна вказівна поверхня ауксетичності, для детального опису якої необхідно розглянути декілька

проекцій (на рис.3.5, *в* – 3.6, *в*). Це стосується і характеристичних поверхонь модулів Юнга. Поряд із зображеннями областей від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона спостерігаються достатньо протяжні світлі поля, де значення  $\mu(\varphi, \theta, \psi) > 0$ . Отже, дані кристали не є абсолютними ауксетиками, а їх ступінь ауксетичності  $S_a$  рівний 0.36 (для  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ) та 0.43 (для  $\text{LaNbO}_4$ ).

«Зауважимо, що зі збільшенням ступеню ауксетичності  $S_a$  спостерігається одночасне зменшення мінімальних  $\mu_{\min}$  і зростання максимальних  $\mu_{\max}$  значень коефіцієнтів Пуассона (табл. 3.1). Для монокристалів  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{LaNbO}_4$  величини  $\mu_{\max}$  перевищують максимально допустиму границю для ізотропних кристалів у 4 і 8 разів, відповідно» [23]. Перевищена також і нижня границя майже в два рази  $-\mu_{\min} = -1.7$  (для  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ) та в три рази  $-\mu_{\min} = -3.0$  (для  $\text{LaNbO}_4$ ). Такі аномальні значення коефіцієнтів Пуассона обумовлені надзвичайно високою анізотропією монокристалів моноклінної сингонії. Необхідно відзначити, що екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона монокристала  $\text{LaNbO}_4$  ( $\mu_{\min} = -3.0$ ;  $\mu_{\max} = 4.0$ ) вважаються рекордним для кристалів усіх сингоній [9].

На рис. 3.7-3.10 зображені характеристичної поверхні модулів Юнга (*a*), побудованих за даними дослідження [22], кутового розподілу коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  (*b*) та вказівної поверхні ауксетичності (*в*) в двох проекціях для деяких органічних молекулярних кристалів, що також належать до моноклінної сингонії, але характеризуються молекулярно-ковалентним типом хімічного зв'язку.

Як бачимо, для всіх представлених кристалів характерною є змішана ауксетичність, яка характеризується доволі високими значеннями ступеню ауксетичності, значно більшими, ніж для розглянутих вище кристалів дигідрофосфату цезію та ніобату лантану (практично в два рази) і більш ніж на порядок вищими, ніж для кристалів лабрадориту (порівняйте дані таблиць 3.1 і 3.2).

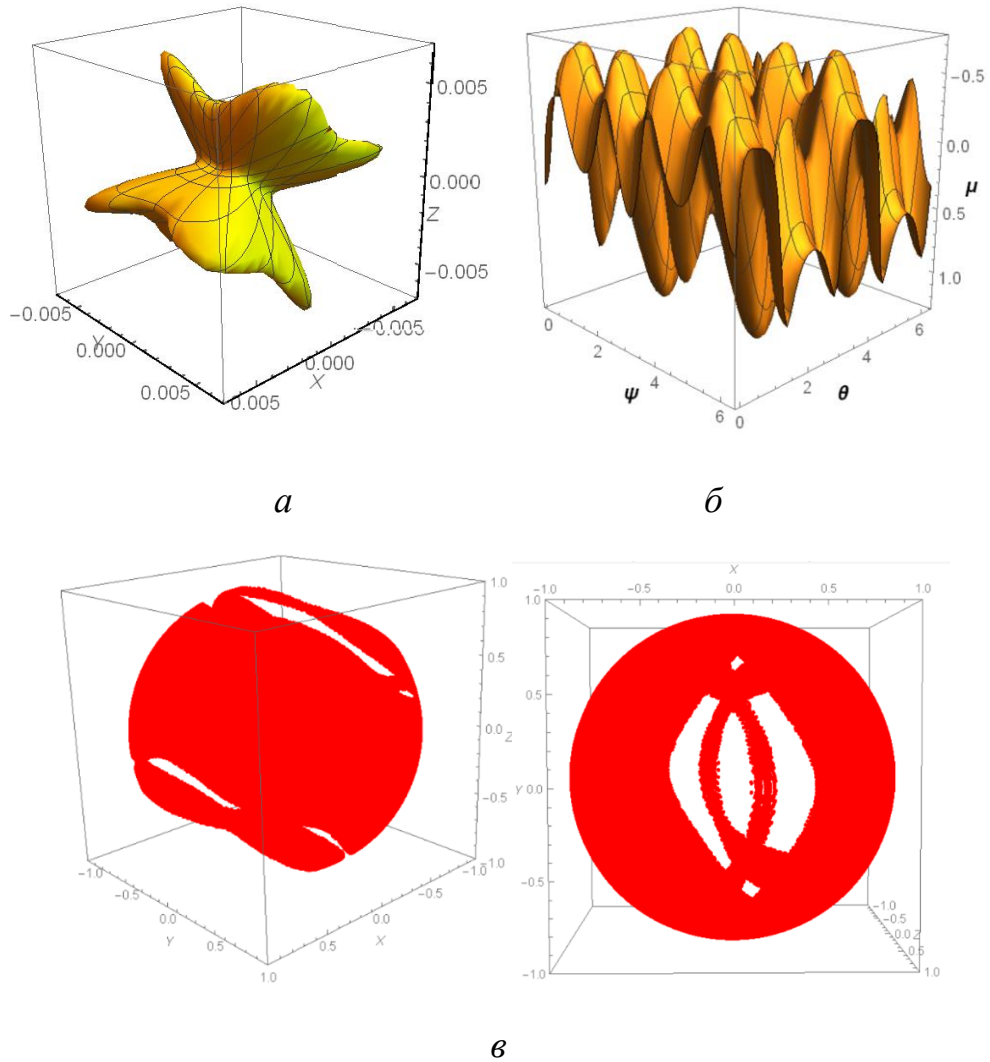
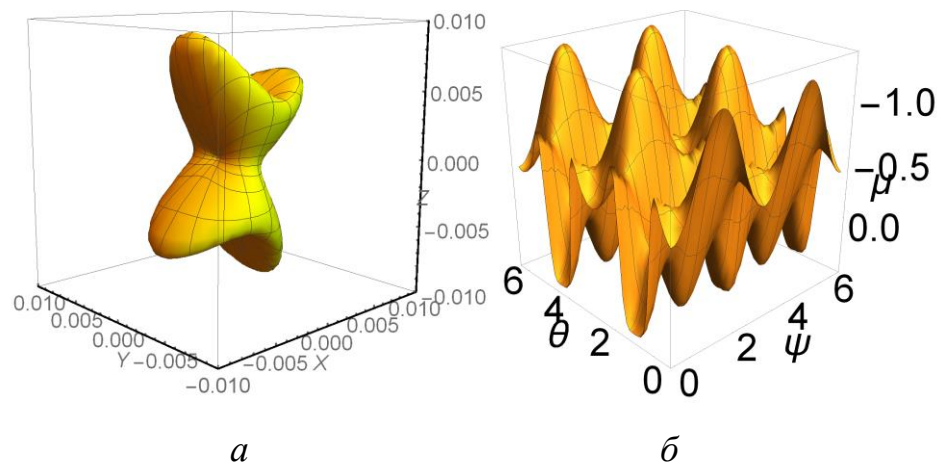
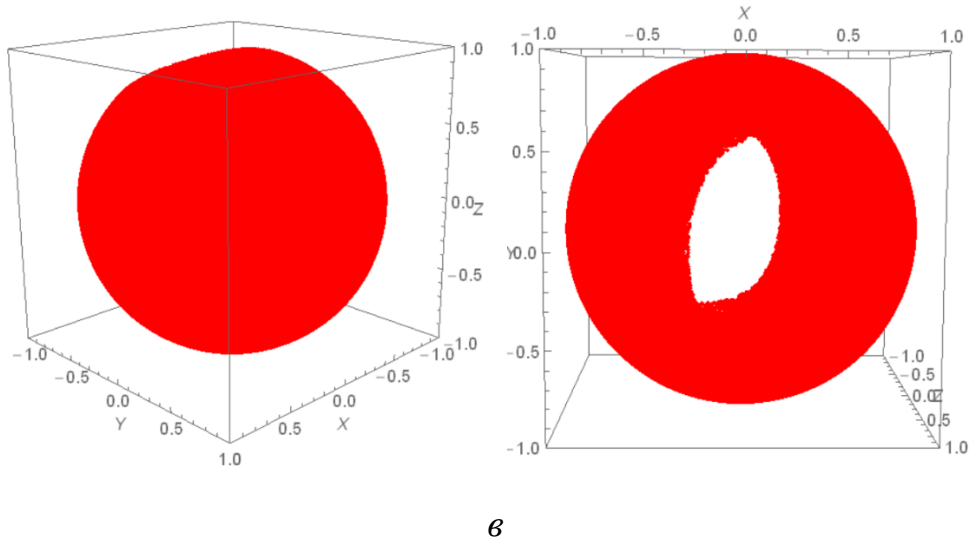
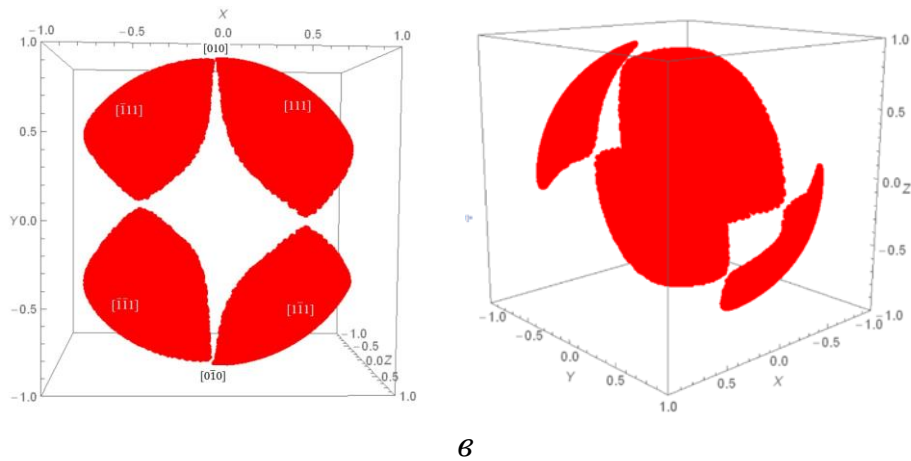
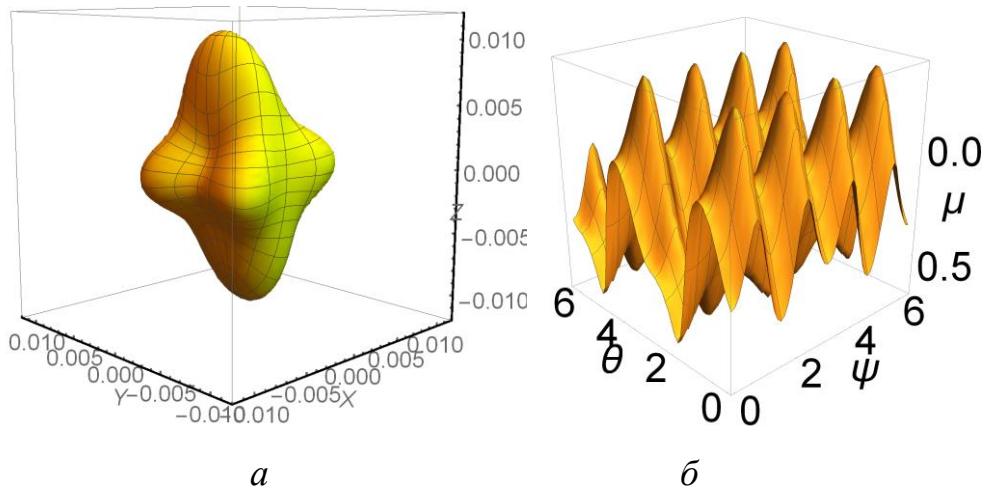


Рис. 3.7. Зображення характеристичної поверхні модулів Юнга (*a*), кутового розподілу коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  (*б*) та вказівної поверхні ауксетичності (*в*) в двох проекціях для монокристала нафталену  $C_{10}H_8$  ( $\varphi = \pi/2$ ).





Рис.3.8. Те ж, для кристалів  $C_{12}H_{10}$ .Рис. 3.9. Те ж, для кристалів  $C_{14}H_{10}$ .

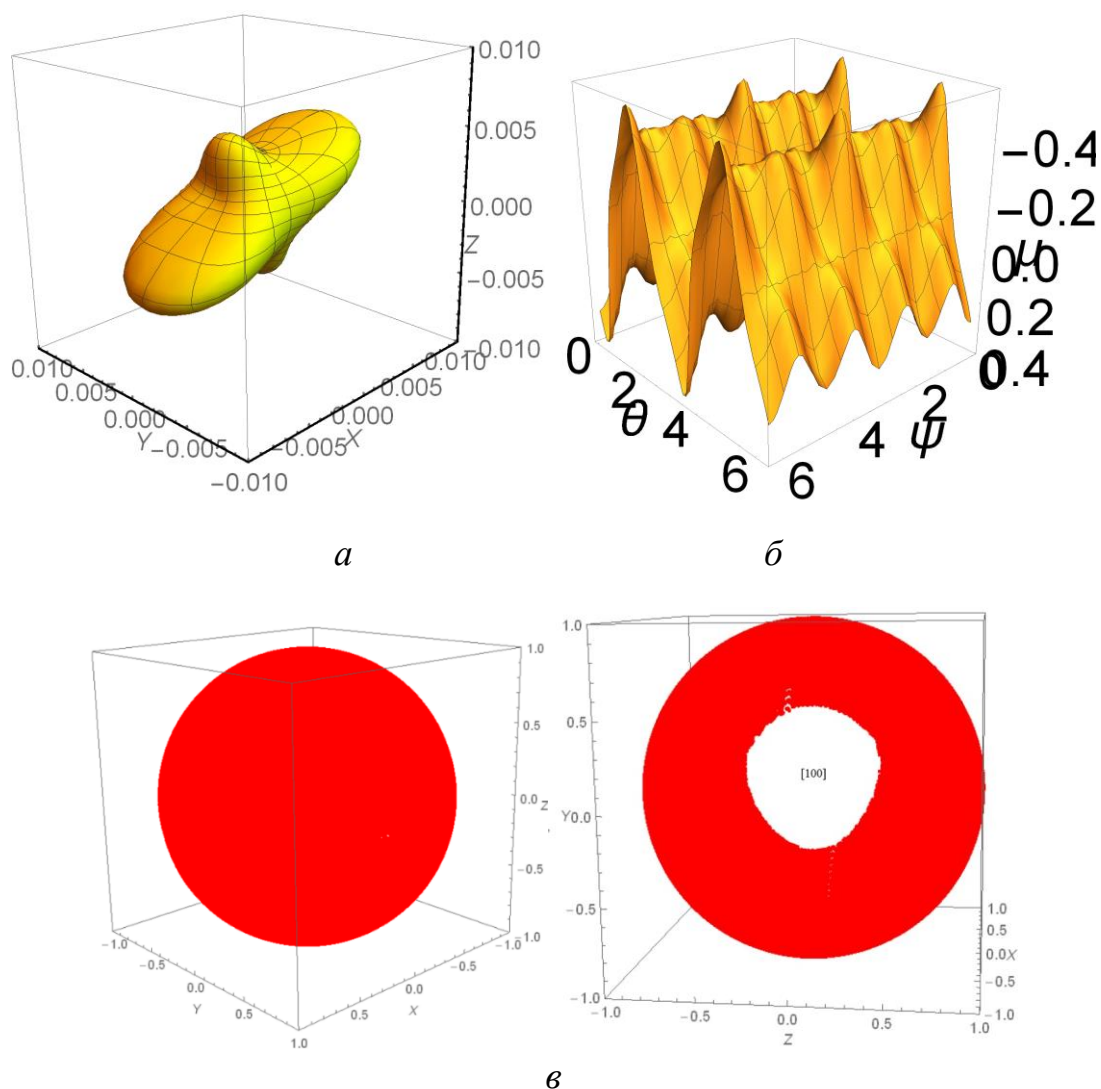


Рис. 3.10. Зображення характеристичної поверхні модулів Юнга (*a*), кутового розподілу коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  (*б*) та вказівної поверхні ауксетичності (*в*) в двох проєкціях для монокристала бібензилу  $C_{14}H_{14}$  ( $\varphi = \pi/2$ ).

Однак, екстремальні значення  $\mu_{\min}$  і  $\mu_{\max}$  змінюються у суттєво вузких інтервалах: порівняйте  $-1,3 \leq \mu_{\min} \leq -0,4$  для органічних молекулярних кристалів (табл.3.2) і  $-3 \leq \mu_{\min} \leq -0,09$  (табл.3.1) для неорганічних моноклінних кристалів з іонним та іонно-ковалентним типами зв'язку і, відповідно, із значно вищими температурами плавлення. Аналогічно для максимальних значень коефіцієнтів Пуассона: для органічних молекулярних кристалів  $\mu_{\max}$  змінюється в межах  $-0,4 \leq \mu_{\max} \leq 0,9$ , для неорганічних –

$$0,06 \leq \mu_{max} \leq 4.$$

Таблиця 3.2.

Ступінь ауксетичності  $S_a$ , екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона та температури плавлення для деяких моноклінних молекулярних кристалів

Кристал \ Параметри	$S_a$	$\mu_{min}$	$\mu_{max}$	$T_{пл.}, ^\circ C$
* $C_{14}H_{10}$ антрацен	0,3	- 0.4	0.6	215; 101
$C_{10}H_8$ нафтаген	0.7	- 0.7	0.9	80,26
* $C_{12}H_{10}$ Бензоцикло- октатетраен	0.8	- 1.3	0.4	93.4; 69.2
* $C_{14}H_{14}$ бібензил	0.9	- 0.45	0.4	52,5; 52

\*відмічені хімічні сполуки, які мають більші ніж одну структурну форму. Так, наприклад бібензил  $C_{14}H_{14}$  має 2D і 3D форми, а кристали  $C_{14}H_{10}$  відомі у формі антрацену ( $T_{пл} = 215\text{ C}$ ) і фенатрену ( $T_{пл} = 101\text{ C}$ ).

Як бачимо, чим ближче температура дослідження пружних властивостей до температури плавлення молекулярного кристалу, тим вищим є ступінь його ауксетичності, кристал стає майже повним ауксетиком.

На самкінець відзначимо, що механізми аномальних деформацій монокристалів низької категорії практично не вивчені [23]. «Низька симетрія приводить до появи великої кількості пружних коефіцієнтів і збільшення ауксетичних напрямків, в яких  $\mu_{min} < 0$ . У той же час переважна більшість кристалів є частковими ауксетиками, а абсолютна ауксетичність зустрічається досить рідко і переважно поблизу точок фазового переходу першого роду» [23].

### 3.5. Висновки до розділу 3

1. Побудовані вказівні поверхні ауксетичності монокристалів моноклінної сингонії лабрадориту, гіпсу, оксиду цирконію, флуоридуодекана, дигідрофосфату цезію, ніобату лантану, нафталену, бензоциклооктатетраену, антрацену та бібензилу. Виявлено, що експериментальні значення коефіцієнтів Пуассона значно (в 4-8 разів) перевищують мінімально та максимально допустимі границі для ізотропних кристалів, які знаходяться в інтервалі  $-1 \leq \mu \leq 0,5$ .

2. Встановлені механізми і закономірності формування вказівних поверхонь ауксетичності. Для часткових ауксетиків від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені тільки у певних кристалографічних напрямках у вигляді окремих точок або плям. При зростанні кількості напрямків з від'ємними значеннями  $\mu_{\min} < 0$  масив від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона формує у просторі поверхню ауксетичності майже у вигляді сфери.

3. Показано, що збільшення ступеня ауксетичності  $S_a$  для неорганічних кристалів супроводжується одночасним зменшенням мінімальних  $\mu_{\min}$  і зростанням максимальних  $\mu_{\max}$  значень коефіцієнтів Пуассона. Для органічних молекулярних кристалів  $S_a$  задовільно корелює з температурою плавлення кристалів: чим нижча температура плавлення, тим  $S_a$  ближча до 1 (повної ауксетичності).

4. Встановлено, що екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона є наслідком надзвичайно високої анізотропії пружних властивостей монокристалів моноклінної сингонії.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3**

1. Конёк Д.А., Войцеховський К.В., Пласкачевський Ю.М., Шилько С.В. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона (обзор). *Механика композитных материалов и конструкций*. 2004. №1, т. 10. С. 35–69.
2. Turley J., Sines G. The anisotropy of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio in cubic materials *J. Phys. D*. 1971. Vol. 4. P. 264–271.
3. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Ауксетическая механика кристаллических материалов. *Механика твердого тела*. 2010. №4. С. 43–62.
4. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Модуль Юнга кубических ауксетиков. *Письма о материалах*. 2011. Т. 1. С. 127–132.
5. Беломестных В.Н., Соболева Э.Г. Коэффициенты поперечных деформаций кубических ионных кристаллов. *Письма о материалах*. 2011. Т. 1. С. 84–87.
6. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Ковалюк З.Д. Пружні властивості та динаміка кристалічної ґратки деяких напівпровідникових монокристалів : Чернівці : Золоті литаври, 2012. 200 с.
7. Закономірності формування поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії / М.Д. Раранський та ін. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. № 4, т.15. С. 721–727.
8. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. пер. с англ. / под ред. Ж.И. Алферова. Москва : Мир. 1983. 381 с.
9. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Явище ауксетичності в твердих тілах: Чернівці: Друк Арт, 2016. 178 с.
10. Гольдштейн Р.В., Лисовенко Д.С., Городцов В.А. Кубические кристаллы с отрицательными коэффициентами Пуассона. *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2011. №4. С. 488–489.
11. Гольдштейн Р.В., Лисовенко Д.С., Городцов В.А. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона для 7-константных тетрагональных кристаллов и нано/микротрубок из них. *Физическая мезомеханика*. 2014. №5, т. 17. С. 5–14.

12. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Критерії та механізми виникнення ауксетичності кристалів кубічної сингонії. *Металофізика і новітні технології*. 2015. №3, т. 37. С. 379–396.
13. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Ауксетичні властивості кристалів гексагональної сингонії. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. №1, т.16. С. 34–43.
14. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М.. Вплив  $d$  -, та  $f$  – стиску на анізотропію пружних властивостей монокристалів з ГЩУ ґраткою. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. №2, т.17. с. 170 – 179.
15. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Аномальні деформаційні властивості деяких монокристалів тетрагональної сингонії. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2015. №37. С. 8–19.
16. Landolt–Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III. Crystal and Solid state Physics. Second and Higher Order Constants. 1992. Berlin : Springer, – V. 29a. – 682 p.
17. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики: навч. посіб. Наука. Москва, 1979. 639 с.
18. Лэдд М. Прямые методы в рентгеновской кристаллографии / под. ред. М.Ф. Лэдд, Р.Л. Палмера. Москва: Мир, 1983. 414с.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости: навч. посіб. Москва : Наука, 1968. 209 с.
20. Hearmon F.S. The elastic constant of anisotropic materials. *Adv. Phys.* 1956. Vol. 5, №.19. P. 323–381.
21. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. Москва: Наука, 1971. 424с.
22. Kachalov O., Dobrzhanskii V. Shpilko G. F.: Kristallografiya 1971. Vol. 16. 784p.
23. Raransky M., Oliinych-Lysiuk A., Tashchuk R. Discovering the mechanisms that form the auxetic properties of single crystals in a monoclinic crystal system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. №5. P. 6-13.

## РОЗДІЛ 4

## АУКСЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ СПОЛУК

«Проміжні фази на діаграмах стану, які мають переважно металевий тип хімічного зв'язку, називають інтерметалічними сполуками. Різноманітність властивостей інтерметалічних сполук забезпечує їх широке практичне застосування. Кристалічна структура даних фаз, як правило, відрізняється від структури компонентів, які її утворюють. Границі розчинності компонентів у твердому стані та умови утворення стійких проміжних фаз визначаються напівемпіричними правилами Юм-Розері. Якщо кристалічні ґратки компонентів  $A$  і  $B$  є ізоморфними, а різниця атомних радіусів  $\Delta r = (r_A - r_B)$  не перевищує 8-15%, то утворюються тверді розчини заміщення з необмеженою розчинністю компонентів» [1]. «При термічній обробці твердих розчинів можуть виникати процеси перерозподілу атомів, у результаті яких атоми компонентів займатимуть певні визначені положення у вузлах кристалічної ґратки, утворюючи надструктури. Такі процеси носять назву упорядкування і супроводжуються зміною фізико-механічних властивостей» [2]. «Упорядковані тверді розчини можна розглядати як проміжні фази між твердими розчинами і хімічними сполуками.

Із всіх проміжних фаз, які мають широку область розчинності компонентів, металевий характер хімічного зв'язку проявляється найбільш яскраво в електронних сполуках (фазах Юм-Розері)» [3]. Кристалічні ґратки даних сполук також відрізняються від ґраток компонентів, що її утворюють, а їх стабільність визначається електронною конфігурацією, тобто відношенням числа валентних електронів до числа атомів у сполуці  $n = c/a$ . Електронні сполуки є гомогенними у широкому інтервалі концентрацій.

«Фізико-хімічні та механічні властивості інтерметалічних сполук, наведених вище, унаслідок їх широкого застосування, вивчені досконально» [1-

3]. «У той же час ауксетичні властивості даних сполук практично не вивчалися. Нам відомо тільки декілька наукових праць [4-7], в яких визначені модулі Юнга  $E$ , зсуву  $G_s$  та коефіцієнти Пуассона  $\mu$  для деяких монокристалів кубічної сингонії у певних кристалографічних напрямках. Однак для аналізу анізотропії пружних властивостей монокристалів необхідно побудувати характеристичну поверхню модулів Юнга» [31]. Кутовий розподіл коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$ , який можна зобразити тільки при фіксованих значеннях одного із кутів Ейлера  $\varphi, \Theta, \psi$ , бо побудувати чотирьох вимірну поверхню в трьох вимірній системі координат неможливо. Тому виявлення механізмів і закономірностей формування ауксетичних поверхонь в кристалах є достатньо складним завданням.

У даній частині роботи з використанням пакету програм, які дозволяють побудувати характеристичні поверхні модулів Юнга  $E_i$ , кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$ , вказівні поверхні ауксетичності для монокристалів довільних сингоній, визначити ступінь ауксетичності та екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона проведено аналіз ауксетичних властивостей інтерметалічних сплавів  $Ag-Au, Cu-Ni, Cu-Au, Cu-Zn, Cu-Al$  і  $Cu-Mn$  з використанням експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$  та пружних податливостей  $S_{ij}$ , наведених у роботі [8]. Встановлено, що від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min} < 0$  зосереджені навколо деяких кристалографічних напрямків і формують у просторі вказівні поверхні ауксетичності. Виявлені основні умови і закономірності утворення аксіальної і неаксіальної ауксетичності монокристалів кубічної сингонії. Досліджені трансформації вказівних поверхонь ауксетичності, які виникають при фазових переходах в процесах упорядкування в твердих розчинах та появи надструктур і утворення складних електронних сполук (фаз Юм-Розері) в інтерметалічних сполуках.

Дане дослідження є продовженням циклу робіт з вивчення анізотропії пружних властивостей, формування ауксетичності та динаміки кристалічних ґраток монокристалів різних сингоній.



### 4.1. Теоретичні основи

«Переважає більшість досліджуваних нами інтерметалічних сполук мають кубічні ґратки. Наявність осей  $3^{-20}$  і  $4^{-20}$  порядків в кубічній сингонії зумовлює появу наступних співвідношень між компонентами модулів пружності (у позначеннях Фойхта)» [9]

$$\begin{aligned} C_{11} = C_{22} = C_{33}; & \quad C_{44} = C_{55} = C_{66}; \\ C_{12} = C_{13} = C_{23}; & \quad C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0 \end{aligned} \quad (4.1)$$

і матриця модулів пружності запишеться у вигляді:

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix} \quad (4.2)$$

Як слідує із (4.2) для кристалів кубічної сингонії є тільки три незалежних компоненти модуля пружності  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ . Зауважимо, що матриця  $C_{ij}$ , як і  $S_{ij}$  не є тензорами другого рангу і їх компоненти не перетворюються як компоненти тензорів. Зв'язок між модулями пружності  $C_{ij}$  і константами пружної податливості  $S_{ij}$  для даної сингонії наступний

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; & S_{11} &= \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; \\ C_{12} &= \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; & S_{12} &= \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; \\ C_{44} &= \frac{1}{S_{44}}. & S_{44} &= \frac{1}{C_{44}}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

«Для ізотропних кристалів компоненти  $C_{ij}$  і  $S_{ij}$  при деяких співвідношеннях набувають певного фізичного змісту, який можна зіставити з відомими технічними характеристиками матеріалів, такими як модуль Юнга  $E$ , модуль зсуву  $G_s$  та коефіцієнт Пуассона  $\mu$ :

$$E = \frac{1}{S_{11}}; \quad G_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}); \quad G_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}); \quad \mu = \frac{S_{12}}{S_{11}} \quad (4.4)$$

Для анізотропних твердих тіл кубічної симетрії модуль Юнга рівний» [9]:

$$(E_n)^{-1} = S_{11} - (2S_{11} - S_{12} - S_{44})(n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2), \quad (4.5)$$

де  $n_1, n_2, n_3$  – напрямні косинуси.

Із співвідношення (4.5) слідує, що при рівності одного із множників нулю  $(E_n)^{-1} = S_{11}$ , як і для ізотропних кристалів. Другий множник  $(n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) = 0$  тільки у кристалографічних напрямках типу  $\langle 100 \rangle$ . Якщо другий множник  $(2S_{11} - S_{12} - S_{44}) = 0$ , то  $E_n = 1/S_{11}$  у всіх напрямках, тобто кристал буде пружно ізотропним. Із умови ізотропності кристалів кубічної сингонії  $(2S_{11} - S_{12} - S_{44}) = 0$  слідує [10]:

$$A = \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S_{44}} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = 1 \quad \text{або} \quad A = \frac{2C_{44}}{G_s} = 1, \quad (4.6)$$

де  $G_s$  - модуль зсуву, який для кристалів  $Cu, Ag, Au, CuAu, CuAl, CuZn, CuMn$  рівний [9]:

$$G_s^{-1} = \frac{4}{3}(S_{11} - S_{12}) + \frac{1}{3}S_{44} \quad (4.7)$$

Із співвідношень (4.5) – (4.7) легко отримати вираз для екстремальних значень модулів Юнга

$$E_{\langle 100 \rangle} = \frac{1}{S_{11}}; \quad E_{\langle 110 \rangle} = \frac{1}{S_{11} - \frac{1}{4}S_{44}(A-1)}; \quad E_{\langle 111 \rangle} = \frac{1}{S_{11} - \frac{1}{3}S_{44}(A-1)}. \quad (4.8)$$

Для монокристалів кубічної сингонії коефіцієнт Пуассона має вигляд [10]

$$\begin{aligned} \mu'_{ij} = & -[(\alpha_{11}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{22}^2 + \alpha_{13}^2 \alpha_{23}^2)S_{11} + \alpha_{11}^2 \alpha_{21}^2 + (\alpha_{11}^2 \alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{21}^2 + \\ & \alpha_{11}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{11}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{13}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{22}^2 \alpha_{13}^2)S_{12} + (\alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{21} \alpha_{23} + \alpha_{11} \alpha_{12} \alpha_{21} \alpha_{22})S_{44}] / \\ & [(\alpha_{21}^4 + \alpha_{22}^4 + \alpha_{23}^4)S_{11} + (2\alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2 + 2\alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 + 2\alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2)S_{12} + (\alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2 + \\ & \alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2)S_{44}]. \end{aligned} \quad (4.9)$$

де  $\alpha_{f(ijkl)g(mnop)}$  – напрямні косинуси, а  $f, g = 1, 2, 3$

Співвідношення (4.5), (4.7), (4.9) використані для побудови характеристичних поверхонь модулів Юнга та вказівних поверхонь ауксетичності досліджуваних монокристалів.

## 4.2. Отримані результати і обговорення

### 4.2.1. Необмежені тверді розчини

«Дослідження механізмів і закономірностей формування вказівних поверхонь ауксетичності варто розпочати із сплавів, компоненти яких мають повну неперервну взаємну розчинність як у рідкому, так і в твердому станах. Таким вимогам відповідає сплав *Ag-Au*. Різниця атомних радіусів  $\Delta r=0$  ( $r_{Ag}=r_{Au}=0,144$  нм). Постійна кристалічної ґратки сплаву неперервно зростає від  $a_{Au}=0,4078$  нм до  $a_{Ag}=0,408624$  нм. Спеціально поставленими дослідженнями було доказано відсутність надструктурних ліній на *X*-хвильових дифрактограмах, тобто відсутність процесів упорядкування в сплавах *Ag-Au*» [1].

На рис. 4.1. наведені характеристичні поверхні модулів Юнга, кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  при  $\varphi=0$ , та вказівні поверхні ауксетичності сплавів *Ag-Au*. Характеристичні поверхні модулів Юнга мають аналогічну форму, як і для чистих металів *Cu, Ag, Au* [10]. «Анізотропія кристалів, розрахована за співвідношенням (4.6), зростає від  $A_{Au}=2,88$  до  $A_{Ag}=9,01$ , як і довжина хімічного зв'язку ( $a_{Au}=0,4078$  нм до  $a_{Ag}=0,408624$  нм.). Експериментальні значення модулів Юнга розраховані за співвідношенням (4.8), досягають максимальних значень при 50% *Au* і відповідно рівні [5]:  $E_{[100]}=50,8$  ГПа;  $E_{[110]}=95,1$  ГПа;  $E_{[111]}=134,0$  ГПа. Максимального значення твердості досягають сплави *Ag-Au*, що вміщують 50% *Ag*:  $H_B=28$  кг/мм<sup>2</sup>» [1].

«Закономірності формування характеристичних поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії описані в роботі» [10].

Унаслідок наявності в кристалах кубічної сингонії осей  $2^{-20}$ ,  $3^{-20}$  і  $4^{-20}$  порядків функція  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  є періодичною з періодом  $\pi$ , а поверхня кутового розподілу  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  формується як додатними  $\mu>0$ , так і від'ємними  $\mu<0$  значеннями. Нагадаємо, що  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  у тривимірному просторі будують тільки при фіксованих значеннях одного із кутів  $\varphi, \Theta$  або,  $\psi$  (на рис.4.1,б  $\varphi=0$ ).

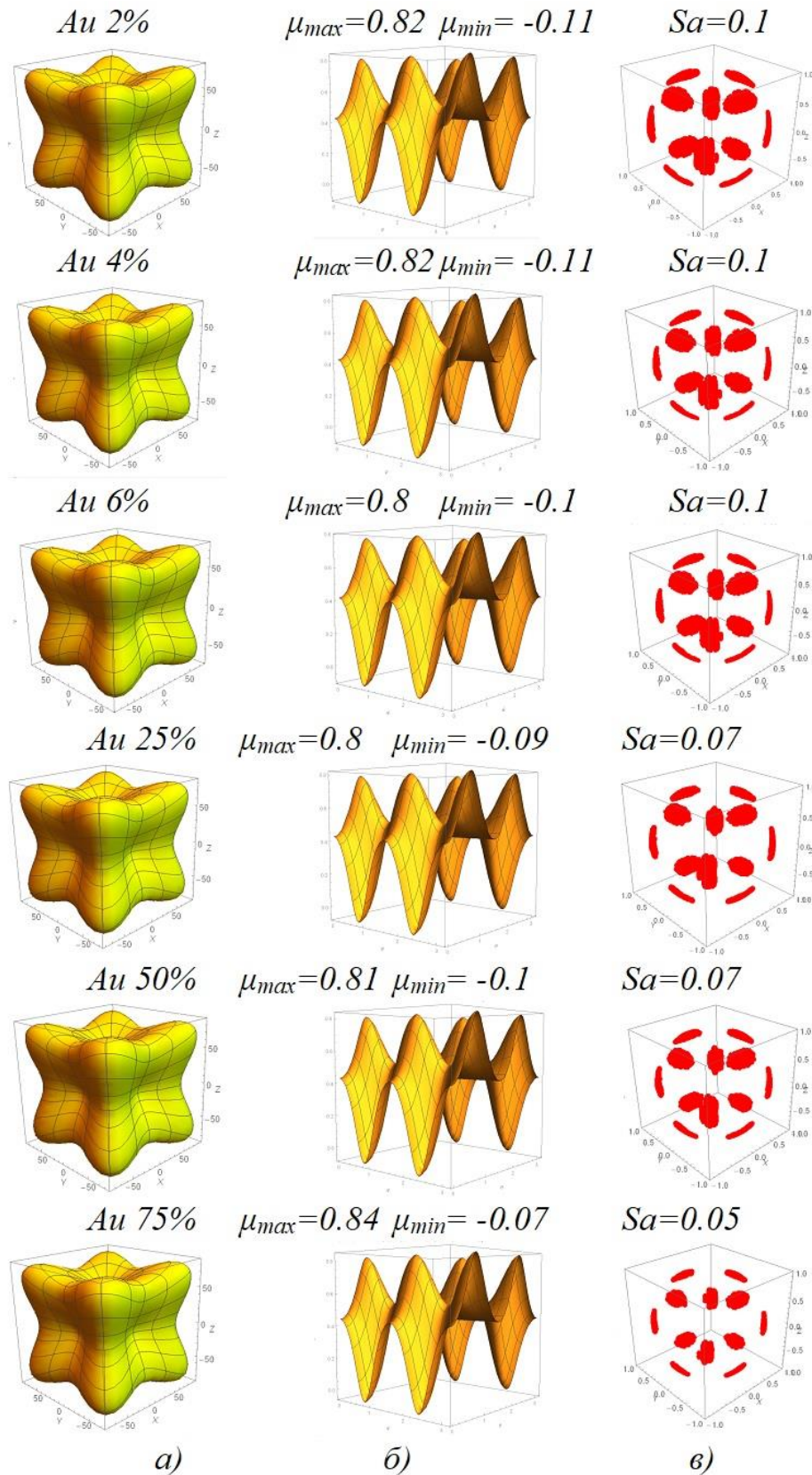


Рис. 4.1. Характеристичні поверхні модулів Юнга (*a*), кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  при  $\varphi=0$  (*б*) та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів (*в*) сплавів *Ag-Au*

Незначна частина від'ємних значень  $\mu_{min} < 0$  зосереджується в симетрично еквівалентних кристалографічних напрямках  $[0\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}01]$ ,  $[101]$ ,  $[011]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}10]$ ,  $[0\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}0\bar{1}]$ ,  $[110]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[01\bar{1}]$  формуючи вказівні поверхні ауксетичності монокристалів сплаву *Ag-Au* (Рис. 4.1в). Із ростом % *Au* від'ємні значення коефіцієнта Пуассона  $\mu_{min}$  зростають, поступово наближаючись до нуля (рис. 4.2).

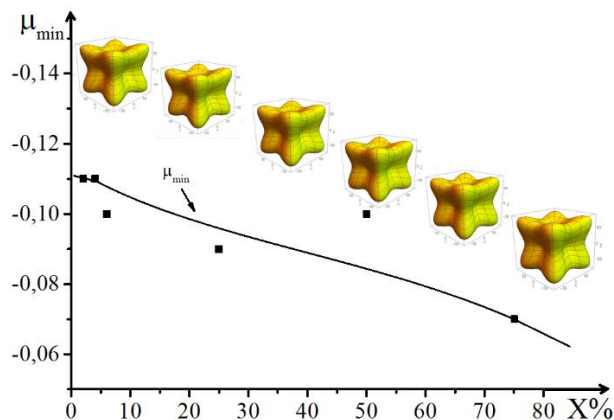


Рис. 4.2. Залежність коефіцієнта Пуассона  $\mu_{min}$  та характерних поверхонь модулів Юнга для сплаву *Ag-Au* від концентрації  $X\%$  *Au*

Відзначимо, що для сплавів *Ag-Au*, як і для переважної більшості кристалів кубічної сингонії, від'ємні значення  $\mu_{ij}$  спостерігаються у кристалографічних напрямках  $[0\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}01]$ ,  $[101]$ ,  $[011]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}10]$ ,  $[0\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}0\bar{1}]$ ,  $[110]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[01\bar{1}]$  - неаксіальна ауксетичність. «Необхідною і достатньою умовою виникнення неаксіальної ауксетичності для кристалів кубічної сингонії є» [10]:

$$S_{11} + S_{12} - \frac{1}{2}S_{44} > 0 \quad (4.10)$$

Площа вказівних поверхонь  $S_a$  (або ступінь ауксетичності) поступово зменшується пропорційно зменшенню множника пружної анізотропії  $A$  і концентрації  $X\%$  (рис. 4.3). Отже, для неперервних твердих розчинів заміщення *Ag-Au* з ростом концентрації  $X$  усі ауксетичні властивості ( $\mu_{min}$ ,  $\mu_{max}$ ,  $S_a$ ) змінюються лінійно, як і слід було сподіватися.

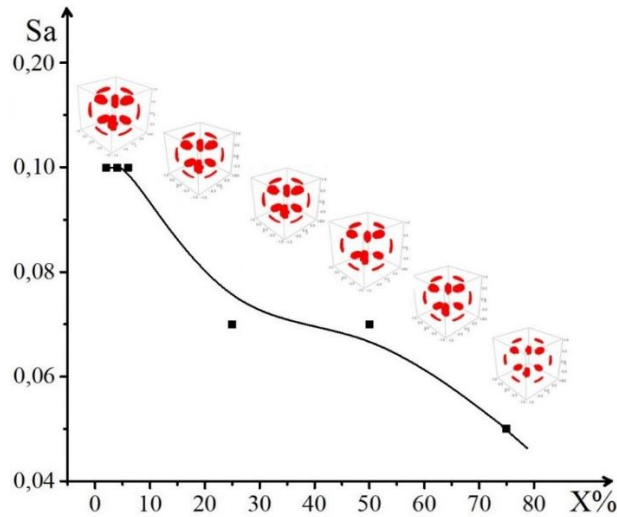


Рис. 4.3. Залежність ступеня ауксетичності  $S_a$  та вказівних поверхонь ауксетичності від концентрації  $X\%$  для сплаву  $Ag-Au$

У сплаві  $Cu-Ni$  обидва компоненти мають ГЦК ґратки, періоди яких  $a_{Cu}=0,361479$  нм;  $a_{Ni}=0,352430$  нм ( $\Delta a=0,009043$  нм). ГЦК ґратка зберігається у всьому інтервалі температур і концентрацій. «Атомні радіуси рівні:  $r_{Cu}=0,128$  нм,  $r_{Ni}=0,124$  нм» [1]. «Середнє відхилення значень атомних радіусів  $\Delta r \leq 3\%$ , що повністю відповідає вимогам правила Юм-Розері, необхідним для утворення неперервного ряду твердих розчинів заміщення. Отже, сплав  $Cu-Ni$  може слугувати ідеальним прикладом необмеженої розчинності компонентів у твердому стані» [31].

Для монокристалічних зразків  $Cu-Ni$  при повній заміні атомів  $Cu$  на  $Ni$  слід очікувати зміну основних значень механічних величин у межах:

$$\begin{aligned}
 E_{\langle 111 \rangle}(Cu) &= 190,0 \text{ ГПа} & \rightarrow & & E_{\langle 111 \rangle}(Ni) &= 300 \text{ ГПа} \\
 G_s(Cu) &= 23,4 \text{ ГПа} & \rightarrow & & G_s(Ni) &= 45,4 \text{ ГПа} \\
 \mu_{min}(Cu) &= -0,13 & \rightarrow & & \mu_{min}(Ni) &= -0,01 \\
 \mu_{max}(Cu) &= +0,8 & \rightarrow & & \mu_{max}(Ni) &= +0,65
 \end{aligned}$$

У роботі [5] для монокристалів  $Cu$  і  $Ni$  отримані наступні значення коефіцієнтів Пуассона:  $\mu_{min}(Cu)=-0,13$ ;  $\mu_{max}(Cu)=+0,8$ ;  $\mu_{min}(Ni)=-0,07$ ; а середні значення для полікристалів, як відомо, рівні  $\langle \mu \rangle(Cu) = (+0,31 - 0,34)$ ;  $\langle \mu \rangle(Ni) = (+0,27 - 0,31)$ . Таким чином при утворенні твердого розчину заміщення заміна

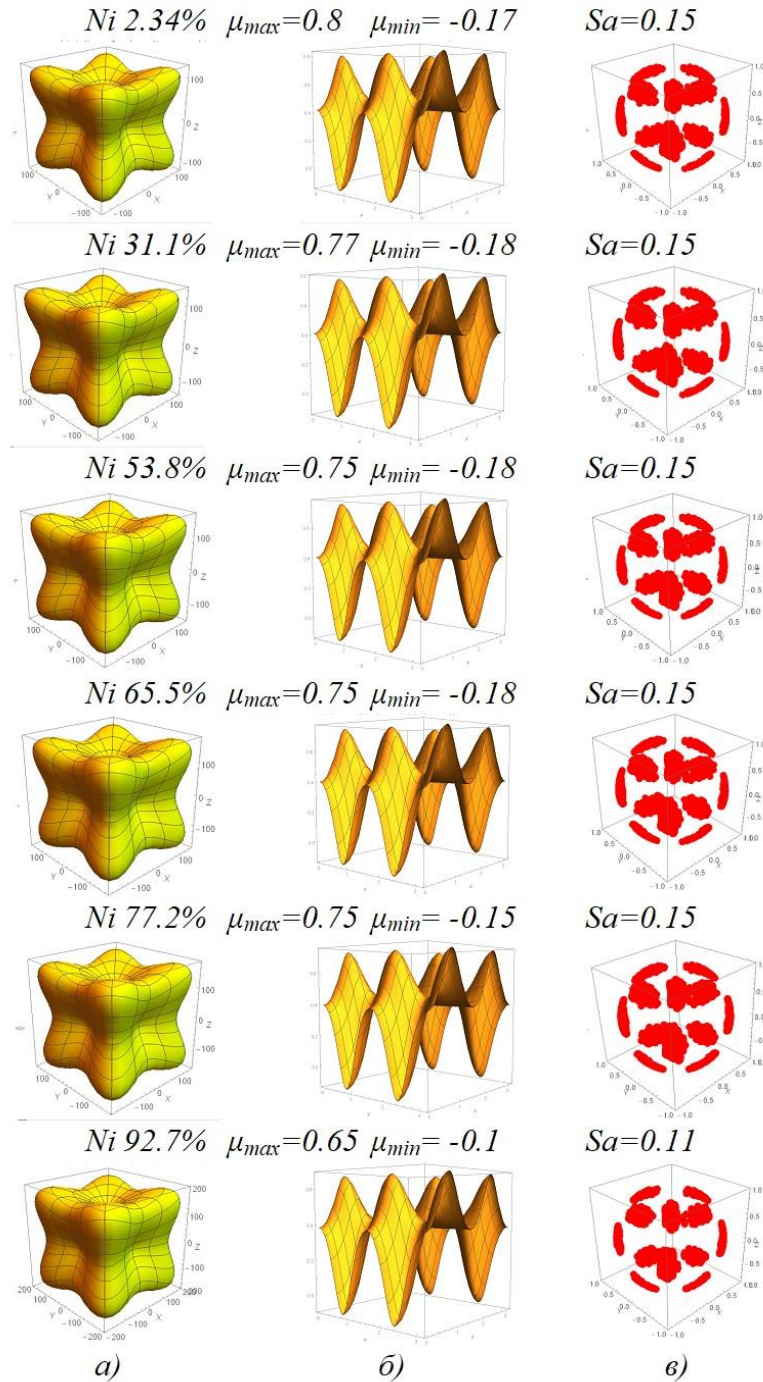


Рис. 4.4. Характеристичні поверхні  $E_i$  (а), кутові розподіли  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  при  $\varphi=0$  (б) та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів (в) сплаву  $Cu-Ni$

атомів розчинника ( $Cu$ ) атомами розчиненого елемента ( $Ni$ ), які відрізняються дещо меншими розмірами атомів ( $\Delta r = 0,004$  нм), повинна приводити до поступового лінійного стиснення кристалічної ґратки сплаву. У відповідності до закону Вегарда у даному випадку повинна спостерігатись лінійна залежність періодів кристалічної ґратки від концентрації  $a(X)$ . Аналогічна концентраційна залежність може бути виявлена і для інших фізико-механічних параметрів

твердих розчинів (див. рис. 4. 2, рис. 4.3 для сплавів *Ag-Au*).

На рис. 4.5 наведені концентраційні залежності коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$  та  $\mu_{max}$  і ступеня ауксетичності  $S_a$  (рис. 4.6) для сплавів *Cu-Ni*. «Не дивлячись на плавну зміну концентрації при  $X=70\%$  спостерігається різко виражена аномалія залежностей  $\mu_{min}(X)$ ,  $\mu_{max}(X)$  та  $S_a(X)$ , що не є характерним для неперервних твердих розчинів заміщення. Дану аномалію можна пояснити наявністю у чистого компонента *Ni* фазового переходу другого роду (феромагнетик  $\rightarrow$  парамагнетик, температура Кюрі  $T_C = 641$  К)» [11]. «При охолодженні нижче  $T_C$  відбувається упорядкування у розташуванні спінів (магнітний фазовий перехід типу «порядок – безпорядок» або типу впорядкування).

Такі фазові перетворення супроводжуються незначною зміною нахилу кривих температурної залежності періодів кристалічної ґратки  $a(T)$ . Для сплавів концентрації  $X=43\%$  *Ni* температура Кюрі знижується до  $0$  К (див. діаграму стану *Cu-Ni* [11, ст. 148])» [31].

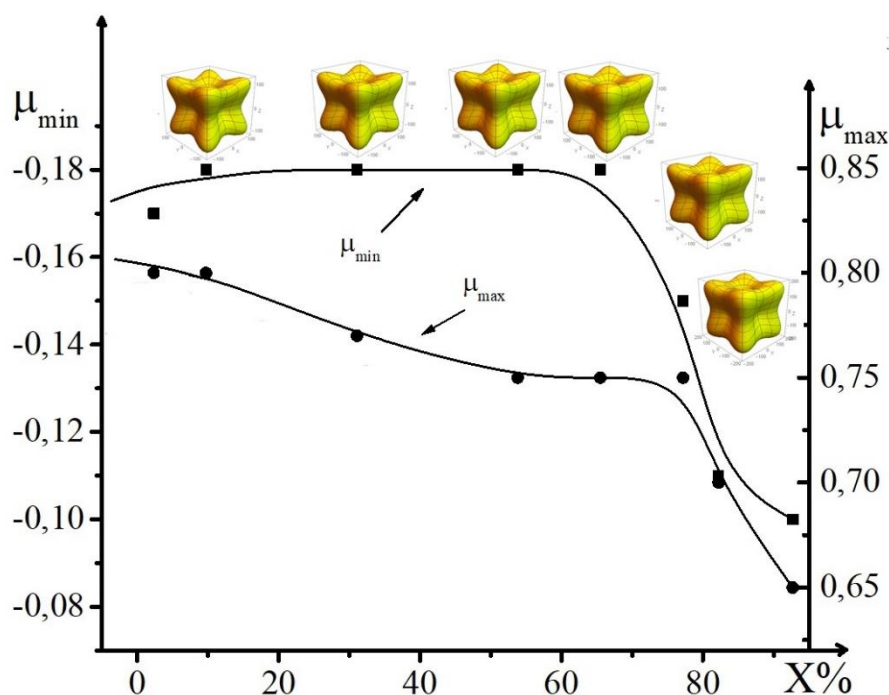


Рис. 4.5. Залежності екстремальних коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{max}$ ,  $\mu_{min}$  і характеристикних поверхонь модулів Юнга від концентрації  $X\%$  для *Cu-Ni*



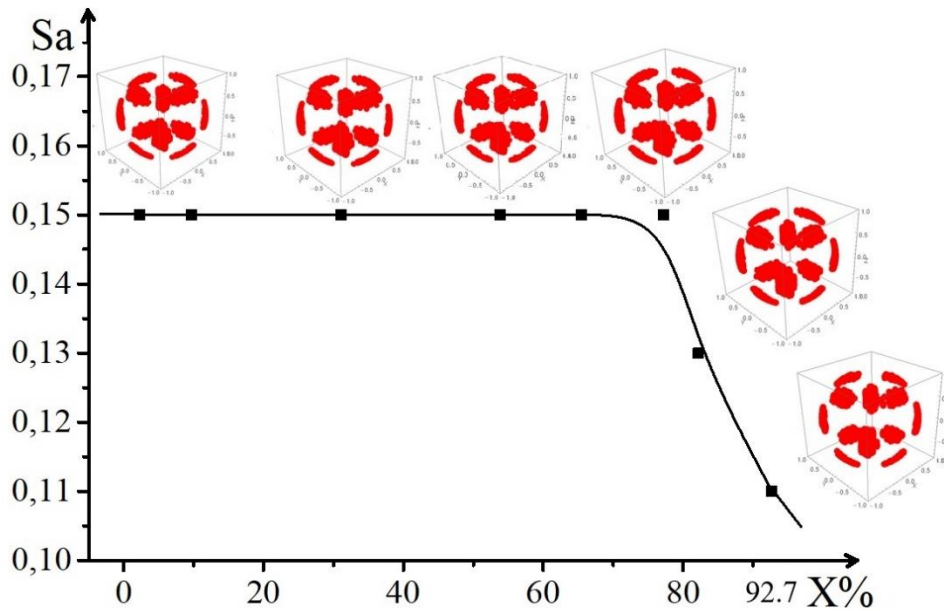


Рис. 4.6. Концентраційні залежності ступеня ауксетичності  $S_a$  і вказівних поверхонь ауксетичності для  $Cu-Ni$

Виявлені нами аномальні зміни ауксетичних параметрів  $\mu_{min}(X)$ ,  $\mu_{max}(X)$ ,  $S_a(X)$ , відбуваються при концентрації  $X \approx 70\% Ni$  (рис. 4.5, рис. 4.6). «Із діаграми стану  $Cu-Ni$  слідує, що для даного сплаву температура Кюрі рівна кімнатній, тобто магнітне перетворення феромагнетик  $\rightarrow$  парамагнетик відбувається при  $T_C = 273K$ . Зауважимо, що запропонована нами методика дозволяє не тільки виявити аномальну деформацію в кристалах, але й отримати кількісну характеристику ауксетичних властивостей: екстремальні значення модулів Юнга  $E_{max}$ ,  $E_{min}$ , коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$ ,  $\mu_{max}$  та ступенів ауксетичності досліджуваних кристалів  $S_a$ .

У сплавах  $Cu-Au$  компоненти мають однакові ГЦК ґратки. Ця умова є необхідною, але недостатньою для утворення необмежених твердих розчинів заміщення. Діаграма стану  $Cu-Au$  має точку перетину кривих ліквідус і солідус при температурі  $1183 K$  і концентрації  $X = 50\% Au$  [1], що свідчить про наявність в системі  $Cu-Au$  перетворень у твердому стані. Періоди кристалічних ґраток  $a_{Cu} = 0,361479 \text{ нм}$ ;  $a_{Au} = 0,046351 \text{ нм}$ ; атомні радіуси  $r_{Au} = 0,144 \text{ нм}$ ;  $r_{Cu} = 0,128 \text{ нм}$ . Середнє відхилення атомних радіусів  $\Delta r = 0,016 \text{ нм} = 11 \%$ , що в цілому також задовольняє правилам Юм-Розері, необхідним для утворення неперервного ряду твердих розчинів заміщення» [31].

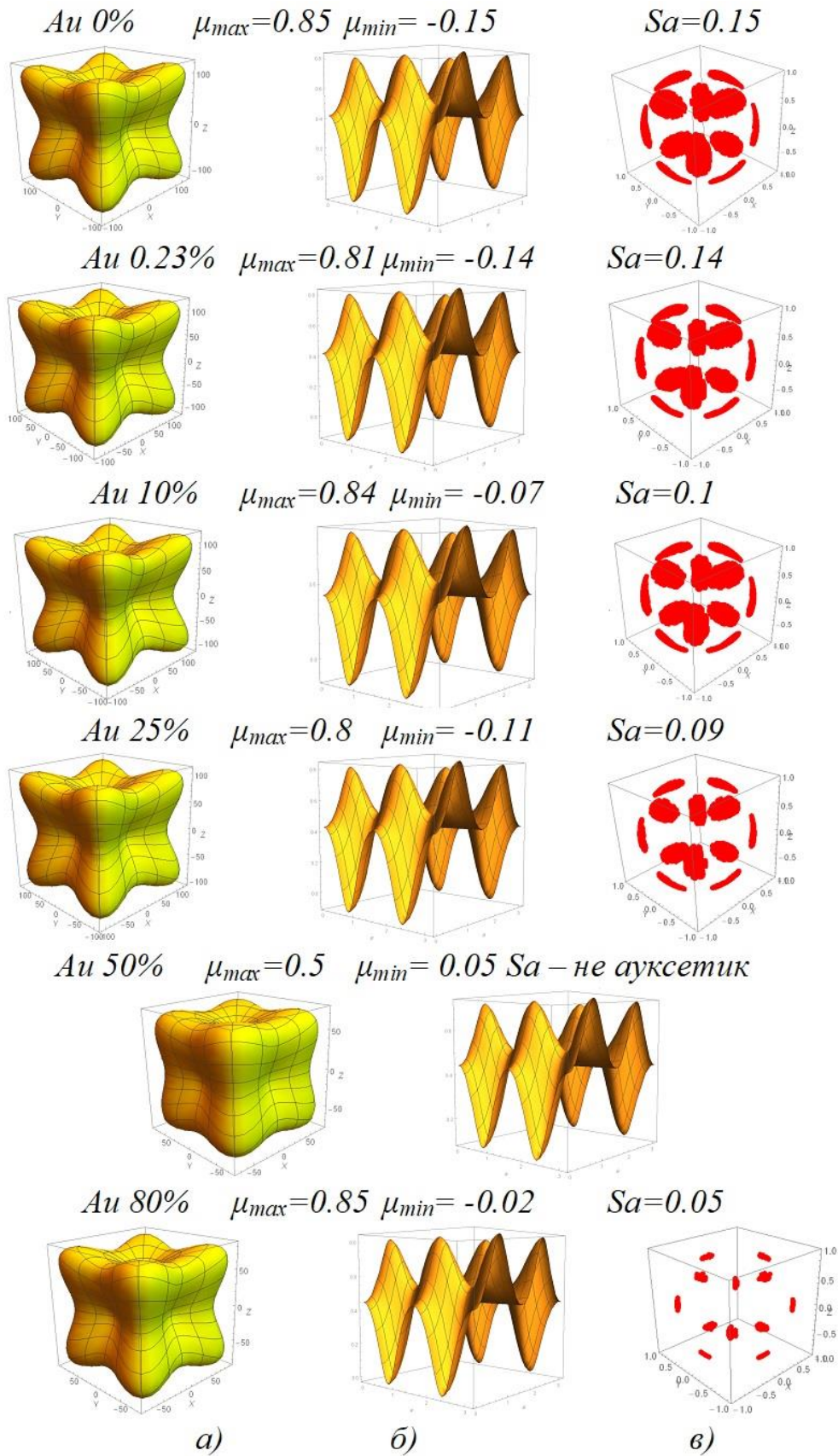


Рис. 4.7. Характеристичні поверхні модулів Юнга (а), кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  при  $\varphi=0$  (б) та ВПА монокристалів (в) сплавів *Cu-Au*

Анізотропію модулів Юнга сплавів *Cu-Au* можна визначити за співвідношенням (4.8). Так, наприклад, для сплаву концентрації  $X=10\%$  експериментальні значення модулів Юнга рівні:  $E_{\langle 100 \rangle}=62.0$  ГПа;  $E_{\langle 110 \rangle}=124.0$  ГПа;  $E_{\langle 111 \rangle}=187$  ГПа; (Рис. 4.7), причому  $E_{\langle 100 \rangle} < E_{\langle 110 \rangle} < E_{\langle 111 \rangle}$ . Мінімальні значення  $E_{\langle 100 \rangle}(X)$  лінійно змінюються з ростом концентрації *Au*. У той же час на кривих залежностей  $E_{\langle 110 \rangle}(X)$  та  $E_{\langle 111 \rangle}(X)$  спостерігаються аномалії при  $X_1=25\%$  та  $X_2=50\%$ , які пов'язані з процесами упорядкування в твердих розчинах *Cu-Au* (див. табл. 4.1)

Таблиця 4.1. Анізотропія модулів Юнга для системи *Cu-Au*

% вміст <i>Au</i>	Модулі Юнга $E$ , ГПа			Модуль зсуву $G$ , ГПа
	$E_{\langle 100 \rangle}$	$E_{\langle 110 \rangle}$	$E_{\langle 111 \rangle}$ .	
0,23	66,4	129	189	23,4
10	62,2	125	188	21,85
25	61,5	118	171	21,5
50	54,9	90,2	114,8	19,0
80	50,8	93,6	130	17,0

Явища упорядкування в подвійних сплавах з ГЦК ґраткою вивчені детально в [1, 2, 12].

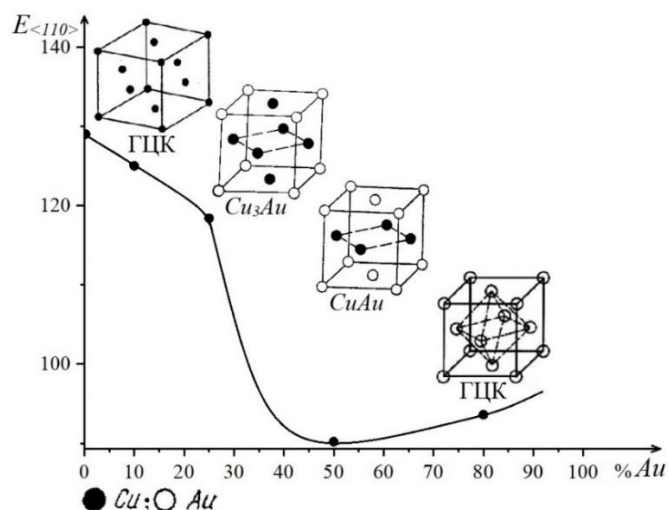


Рис. 4. 8. Концентраційна залежність модуля Юнга  $E_{\langle 110 \rangle}$  для сплаву *Cu-Au*

При збільшенні концентрації одного із компонентів наприклад, в інтервалі  $X=(0\div 20)\% Au$  сплав  $Cu-Au$  є неупорядкованим твердим розчином з ГЦК ґраткою (див. діаграму стану  $Cu-Au$ ,) [11, ст. 149]. Атоми  $Cu$  і  $Au$  розташовані довільно у вузлах кристалічної ГЦК ґратки (рис. 4. 8). Для сплаву концентрації  $X=25\%$  при повільному охолодженні від лінії солідус атомам  $Cu$  енергетично вигідно розташовуватись у центрах 6-ти граней елементарної комірки ГЦК ґратки і співвідношення між атомами  $Cu$  і  $Au$  стає рівним  $3/1$ , а формулу хімічної сполуки можна записати у вигляді  $Cu_3Au$ . При концентрації  $X = 50\%$  ще дві протилежні грані ГЦК елементарної комірки займають атоми  $Au$  (див. рис. 4.8). Тоді на один атом  $Au$  приходить один атом  $Cu$  і співвідношення між атомами можна записати у вигляді  $CuAu$ . При подальшому збільшенні концентрації  $Au$  ступінь упорядкованості твердих розчинів поступово зменшується аж до утворення ГЦК ґратки  $Au$ . Кристалічна будова упорядкованих надструктур  $Cu_3Au$  та  $CuAu$  досліджувалась неодноразово методами X-хвильової та нейтронографічної дифракції [1; 12].

Додаткову інформацію можна отримати при розгляді концентраційної залежності коефіцієнта Пуассона  $\mu_{min}(X)$  (див. рис. 4.9) та ступеня ауксетичності  $S_a(X)$  (див. рис. 4.10).

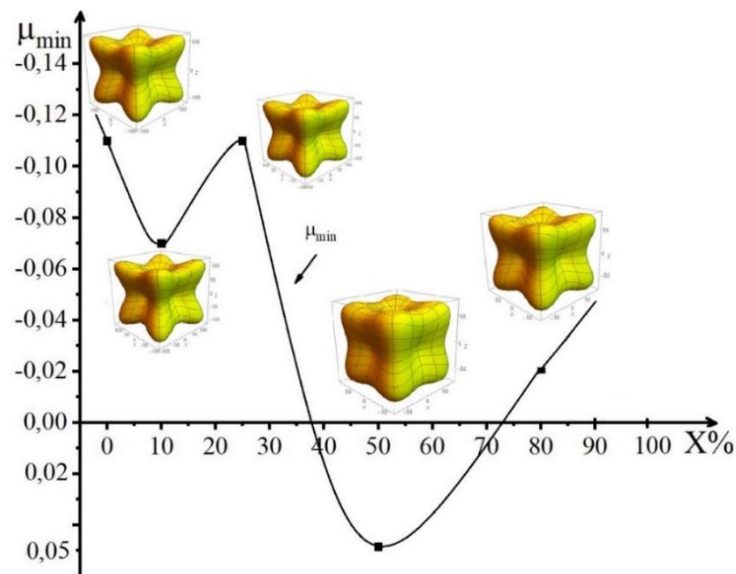


Рис. 4.9. Концентраційні залежності коефіцієнта  $\mu_{min}(X)$  і характеристичних поверхонь модулів  $E_i(X)$  для сплаву  $Cu-Au$



Юнга різко зменшується і досягає екстремально низьких значень  $E_{\langle 110 \rangle} = 90 \text{ ГПа}$  (табл. 4.1).

При повільному зниженні температури до  $T_e = 683 \text{ К}$  для даного сплаву відбувається упорядкування і утворення надструктури  $\text{CuAu}$ . У напрямку  $[001]$  кристалічна структура  $\text{CuAu}$  складається пошарово: або тільки із шару атомів  $\text{Cu}$ , або шарів атомів  $\text{Au}$ . Унаслідок взаємодії між шарами  $\text{Cu}$  і  $\text{Au}$  відбувається стиск і ГЦК ґратка перетворюється в тетрагональну гранецентровану (ГЦТ) ґратку з періодом  $c/a = 0,935$ . Коефіцієнт Пуассона  $\mu_{min}$  стрімко збільшується від  $\mu_{min} = -0,11$  до  $\mu_{min} = +0,05$  і сплав втрачає ауксетичні властивості, а ступінь ауксетичності  $S_a = 0,22$  (див. рис. 4. 9, рис. 4.10). Зауважимо, що перерозподіл атомів у кристалічній ґратці і формування дальнього порядку, тобто утворення надструктур  $\text{Cu}_3\text{Au}$  і  $\text{CuAu}$ , є по суті структурним фазовим переходом (СФП) типу «порядок – безпорядок», або типу упорядкування. Поява надструктур є додатковим порядком у розташуванні атомів понад уже існуючій у сплаві структури ГЦК ґратки. Тому СФ перетворення типу «порядок – безпорядок» є фазовим переходом I роду [13].

#### 4.2.2. Електронні сполуки (фази Юм – Розері)

Розглянемо один із найбільш відомих сплавів  $\text{Cu-Zn}$  – латунь. Атомні радіуси  $r_{\text{Cu}} = 0,139 \text{ нм}$ ,  $r_{\text{Zn}} = 0,128 \text{ нм}$ , а їх різниця  $\Delta r = (8-9)\%$ . Атоми  $\text{Cu}$  кристалізуються з утворенням ГЦК ґратки, період якої  $a = 0,361479 \text{ нм}$ , а атоми  $\text{Zn}$  утворюють ГЦУ ґратку з періодами  $a = 0,26649 \text{ нм}$  і  $c = 0,49469 \text{ нм}$ ,  $c/a = 1,8563$ . Діаграма стану  $\text{Cu-Zn}$  наведена в роботах [2; 12; 14].

У сплавах  $\text{Cu-Zn}$  у твердому стані утворюється 6 фаз. В обмеженому  $\alpha$ -твердому розчині  $\text{Zn}$  в кристалічній ГЦК ґратці міді при кімнатній температурі розчиняється 39%. Стабільність кристалічної ґратки ГЦК зберігається у межах електронної концентрації  $n = 1,98 - 1,4$  ( див. табл. 4.2).

Таблиця 4.2. Електронна концентрація деяких електронних сполук *Cu-Zn*

Фаза	Концентрація $n=e/a$	Хім. формула	Гратка
$\alpha$	1,38 – 1,4	тв.розчин <i>Cu(Zn)</i>	ГЦК
$\beta$	1,48 – 1,5	<i>CuZn</i>	ОЦК
$\gamma$	1,58 – 1,66	<i>Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub></i>	куб.скл.
$\varepsilon$	1,78 - 1,87	<i>CuZn<sub>3</sub></i>	ГЦУ

При подальшому збільшенні електронної концентрації до  $n = 1,48-1,5$  стабільною становиться  $\beta$ - фаза, яка утворюється на базі електронної сполуки *CuZn* з кристалічною ОЦК граткою. При високих температурах  $\beta$ - фаза є неупорядкованим твердим розчином. Тобто атоми *Cu* і *Zn* займають довільні місця в кристалічній ОЦК гратці. Процес упорядкування атомів відбувається при  $T_{\beta} = (727-741)$  К.

Електронна сполука *Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>* утворюється при концентрації електронів  $n=1,58-1,66$  і має складну кубічну гратку з 52 атомами в елементарній комірці. Температура упорядкування  $\gamma$ - фази  $T_{\gamma}=543$  К.

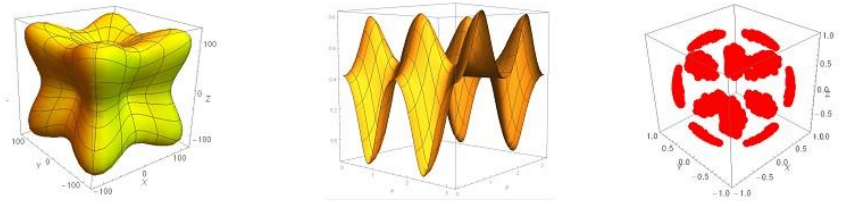
В інтервалі значень електронної концентрації  $n = 1,78-1,87$  стабільною є  $\varepsilon$ - фаза – електронна сполука *CuZn<sub>3</sub>*, яка має гексагональну щільно упаковану кристалічну гратку.  $\delta$  і  $\eta$  - фази не є електронними сполуками і тому в табл. 4.2 не наведені.

Основні ауксетичні властивості сплавів *Cu-Zn*, розраховані за співвідношеннями (4.4) – (4.9), наведені на рис. 4.11. Більшість електронних сполук кристалізуються з утворенням кубічних ґраток, за винятком  $\varepsilon$ - фаз (див. табл. 4.2). Закономірності формування характеристичних поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії та ГЦУ описані в роботі [10]. Числові значення екстремальних величин для латуні  $E_{\langle 100 \rangle}$ ,  $E_{\langle 110 \rangle}$  та  $E_{\langle 111 \rangle}$ , у широкому інтервалі концентрацій (0÷50 %) наведені в [5]. Відзначимо сильну анізотропію екстремальних значень  $E_{\langle 100 \rangle} < E_{\langle 110 \rangle} < E_{\langle 111 \rangle}$ , причому вони можуть змінюватись майже в 7-8 разів (так, при  $X=45\%$   $E_{\langle 111 \rangle}/E_{\langle 100 \rangle}=8$ ).

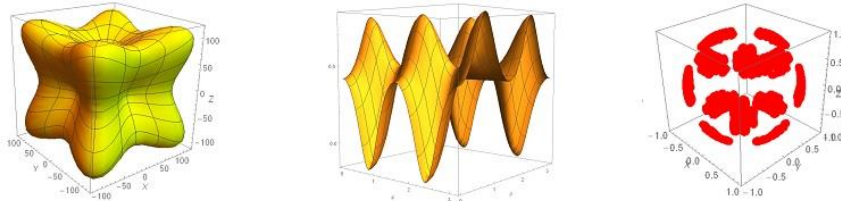
Проведені нами розрахунки виявили аномалії залежності анізотропії монокристалів  $A(X)=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$  та модулів Юнга  $E_{\langle hkl \rangle}(X)$  (див.

співвідношення (4.5) і (4.6). Перша аномалія спостерігається у інтервалі концентрацій  $X_I=(39,0\div 43,0)\%$ . Тут анізотропія кристалів стрибкоподібно зростає від 3,76 до 10,4, а модуль Юнга різко спадає від  $E_{\langle 110 \rangle}=115$  ГПа до  $E_{\langle 110 \rangle}=64$  ГПа. Це обумовлено фазовим перетворенням  $\alpha(\text{ГЦК}) \rightarrow \alpha(\text{ГЦК}) + \beta'(\text{ОЦК})$ , де  $\beta'$ - упорядкована електронна сполука  $\text{CuZn}$  (ОЦК) (див. діаграму стану [2; 12; 14] та табл. 4.2). Відзначимо, що  $\alpha(\text{ГЦК})$ -латунь має максимальну пластичність при  $X = (35,0-39,0) \%$  [2].

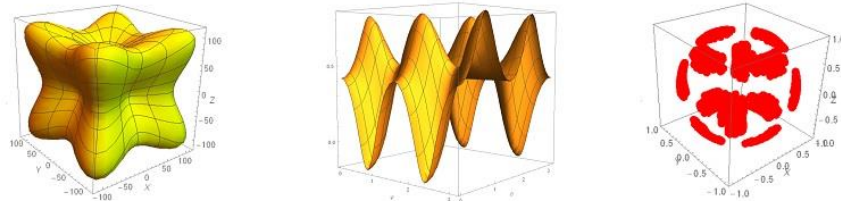
Zn 0%  $\alpha$ -латунь  $\mu_{\max}=0.85$   $\mu_{\min}=-0.11$   $Sa=0.15$



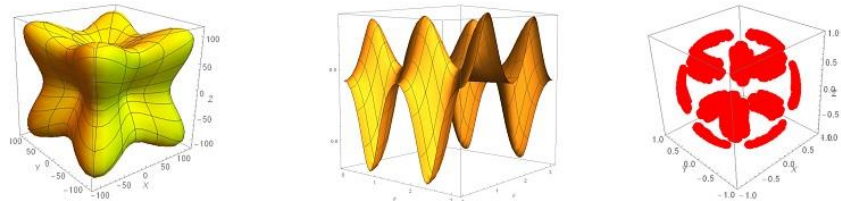
Zn 4.1%  $\alpha$ -латунь  $\mu_{\max}=0.8$   $\mu_{\min}=-0.12$   $Sa=0.15$



Zn 9.1%  $\alpha$ -латунь  $\mu_{\max}=0.8$   $\mu_{\min}=-0.12$   $Sa=0.15$

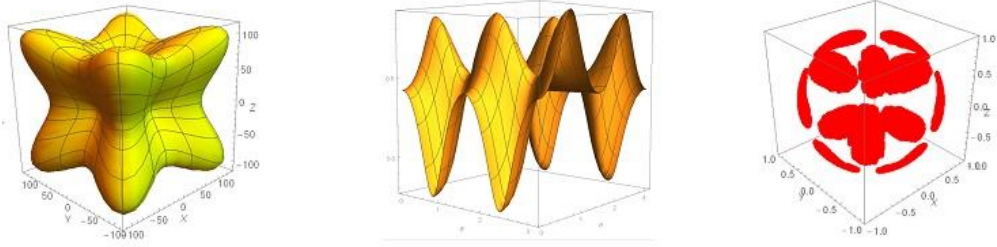


Zn 17.4%  $\alpha$ -латунь  $\mu_{\max}=0.8$   $\mu_{\min}=-0.12$   $Sa=0.18$

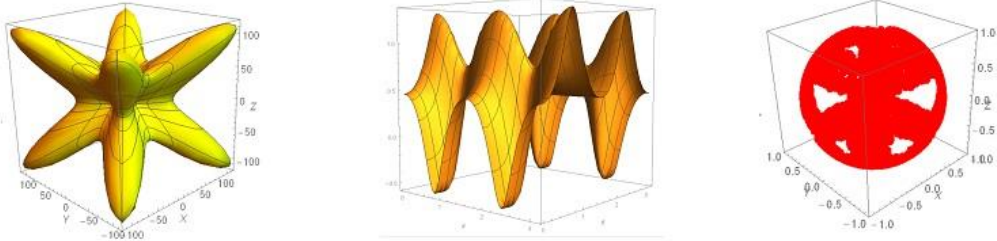




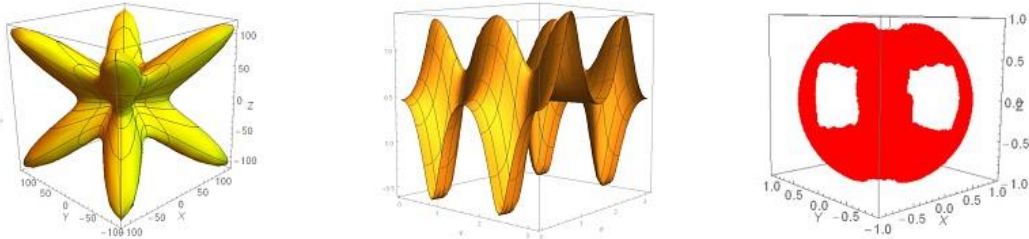
Zn 22%  $\alpha$ - латунь  $\mu_{max}=0.85$   $\mu_{min}=-0.11$   $Sa=0.2$



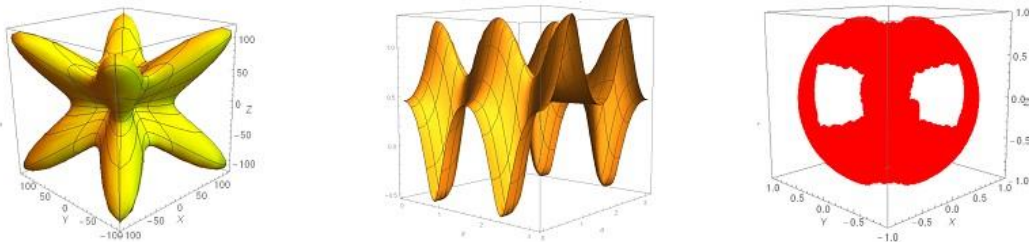
Zn 45%  $\beta$ - латунь  $\mu_{max}=1.3$   $\mu_{min}=-0.6$   $Sa=0.4$



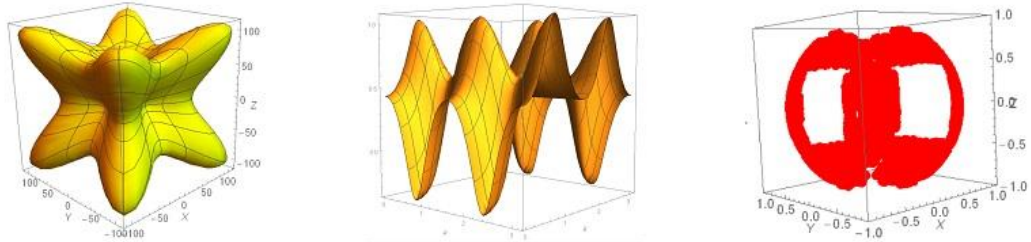
Zn 47.8%  $\beta$ - латунь  $\mu_{max}=1.3$   $\mu_{min}=-0.6$   $Sa=0.4$



Zn 48.8%  $\beta$ - латунь  $\mu_{max}=1.31$   $\mu_{min}=-0.55$   $Sa=0.39$



Zn 50%  $\beta$ - латунь  $\mu_{max}=1.1$   $\mu_{min}=-0.4$   $Sa=0.29$



а)

б)

в)

Рис. 4.11. Характеристичні поверхні модулів Юнга (а), кутові розподіли  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  ( $\varphi=0$ ) (б) та ВПА монокристалів (в) сплаву Cu-Zn

Друга аномалія виникає в інтервалі концентрацій  $X_2 = (46,0 \div 47,0) \%$ , де відбувається фазове перетворення  $\alpha(\text{ГЦК}) + \beta'(\text{ОЦК}) \rightarrow \leftarrow \beta'(\text{ОЦК})$  і анізотропія  $A(X)$  спадає від 10,08 до 6,7, а модуль Юнга зростає від  $E_{\langle 110 \rangle} = 68,0 \text{ ГПа}$  до  $E_{\langle 110 \rangle} = 84 \text{ ГПа}$ . Упорядкована  $\beta'(\text{ОЦК})$ -фаза має максимальну міцність  $\sigma_B = 400 \text{ МПа}$  [2].

Третя аномалія виявляється при фазовому перетворенні  $\beta'(\text{ОЦК}) \rightarrow \leftarrow \beta'(\text{ОЦК}) + \gamma$  (складна кубічна ґратка), яке відбувається в інтервалі концентрацій  $X_3 = (48,8 \div 50,0) \%$ . У даному випадку анізотропія монокристалів латуні зменшується від  $A(X) = 8,34$  до  $A(X) = 5,03$  і модуль Юнга стрибкоподібно зростає від  $E_{\langle 110 \rangle} = 80 \text{ ГПа}$  до  $E_{\langle 110 \rangle} = 96 \text{ ГПа}$ . Зростання модуля Юнга обумовлене появою дуже крихкої електронної сполуки  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  ( $\gamma$ -фази, див. табл. 4.2). Необхідно відзначити, що аномальної залежності модулів Юнга від концентрації для кристалографічних напрямків  $E_{\langle 100 \rangle}$  та  $E_{\langle 111 \rangle}$  не виявлено.

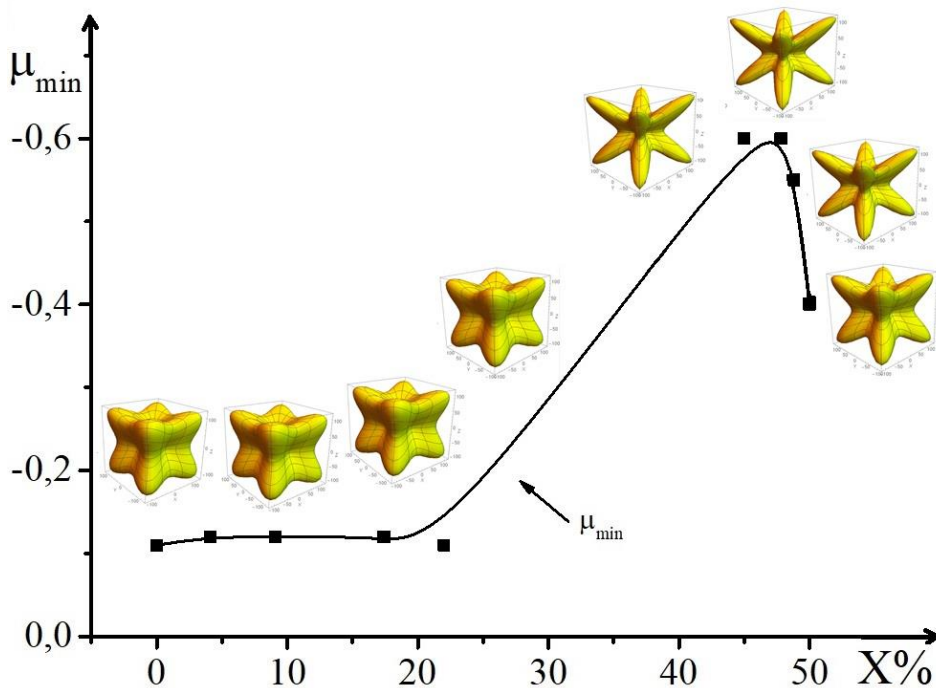


Рис. 4.12. Залежності коефіцієнта Пуассона  $\mu_{\min}(X)$  і ХПМЮ від концентрації  $\text{Zn}$  в латуні

Фізичну природу появи аномальних деформацій можна більш детально виявити, розглянувши основні механізми і закономірності формування ауксетичних властивостей кристалів. На рис. 4.12 зображена концентраційна

залежність від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}(X)$  для латуні в інтервалі  $X=(0\div 50)$  %.

В інтервалі  $X=(0-25)$  %  $Zn$  існує твердий розчин  $Zn$  у кристалічній ґратці  $Cu$  (ГЦК) і коефіцієнт Пуассона змінюється плавно у межах  $\mu_{min} = (-0,10)-(-0,12)$  (рис. 4.12). Із ростом концентрації цинку від  $X = 25$  %  $Zn$  до 39 %  $Zn$  (у межах існування твердих розчинів заміщення) відбувається різка деформація кристалічної ґратки міді (різниця атомних радіусів  $\Delta r = (r_{Zn}-r_{Cu}) = 0,011$  нм). Анізотропія монокристалів  $\alpha$ - латуні стрімко зростає (від  $A=3,21$  для чистої міді до  $A(X)=10,0$  для сплаву латуні з концентрацією  $X = 39$  %). Як показано в роботі [14] для кубічних монокристалів із ростом множника пружної анізотропії  $A$  від'ємні значення коефіцієнта Пуассона  $\mu_{min}$  зменшуються. У даному випадку (рис. 4.12)  $\mu_{min}$  зменшується від  $\mu_{min}=-(-0,1-0,2)$  до  $\mu_{min}=-0,6$ . Більшість кристалів кубічної сингонії є неаксіальними ауксетиками [10], тобто від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$  зосереджені у кристалографічних напрямках типу  $[0\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}01]$ ,  $[101]$ ,  $[011]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}10]$ ,  $[0\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}0\bar{1}]$ ,  $[110]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[01\bar{1}]$ . Отже аномальна залежність модулів Юнга має виявлятися чітко тільки у кристалографічних напрямках  $\langle 110 \rangle$ .

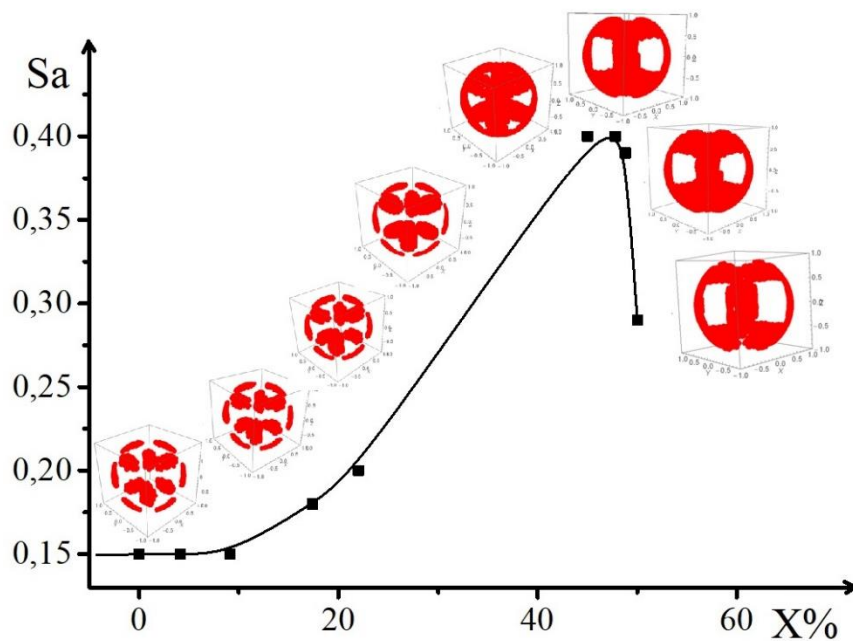


Рис. 4.13. Ступінь ауксетичності  $S_a$  і ВПА у залежності від концентрації  $X$  %  $Zn$  ( $\alpha$ - +  $\beta$ - фаза ).

Поступовий фазовий перехід  $\alpha \rightarrow \leftarrow \alpha^{(ГЦК)} + \beta' (ОЦК)$  та  $\alpha (ГЦК) + \beta' (ОЦК) \rightarrow \leftarrow \beta'$  при  $X = (46,0 - 47,0) \%$  супроводжується різким збільшенням  $\mu_{min}$  від  $\mu_{min} = -0,4$  до  $\mu_{min} = -0,6$ . Площа вказівних поверхонь ауксетичності  $S_a$ , зростає пропорційно збільшенню множника пружної анізотропії кристалів  $A$  та зменшенню від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$  (рис. 4.13).

### 4.2.3. Інтерметаліди *Cu-Mn*

Інтерметаліди на базі *Cu* і *Mn*, на відміну від розглянутих вище електронних сплавів, відомі своїми унікальними механічними (ефектом пам'яті форми) та магнітними властивостями (вони антиферомагнітні до температур початку зворотного мартенситного перетворення  $M_s$ , а при легуванні деякими металами набувають феромагнітних властивостей – сплави Гейслера). Не зважаючи на незначну відмінність у розмірах атомів ( $r_{Cu} = 128$  пм,  $r_{Mn} = 135$  пм,  $\frac{\Delta r_{A,B}}{r_A} = 5,19\%$ ) вони не утворюють неперервний ряд твердих розчинів (див. діаграму стану рис. 4.14) [16], бо їх кристалічні ґратки не ізоморфні: мідь кристалізується в гранецентрованій кубічній, з періодом  $a = 0,361479$  нм, а манган – у кубічній ( $a = 0,8890$  нм).

Багаті манганом сплави на основі Mn-Cu викликають інтерес науковців та інженерів через їх використання в деяких транспортних засобах і високоточних приладах для зменшення вібрації та шуму через високу демпфуючу здатність [17]. Ця властивість пов'язується зі зворотним термопружним мартенситним перетворенням цього сплаву [17; 18]. Вони представляють чудове поєднання механічних властивостей, високої демпфуючої здатності та ефекту пам'яті форми [18-25].

Відмітимо також, що крім зазначених практично важливих властивостей, ці сплави володіють ще і магнітними властивостями: антиферомагнітними і феромагнітними (в сплавах Гейслера), що в свою чергу дозволяє за допомогою магнітного поля керувати мартенситним перетворенням (ефектом пам'яті форми), та робить їх перспективними для створення приладів нового покоління

з перетворення магнітної енергії в механічну [26]

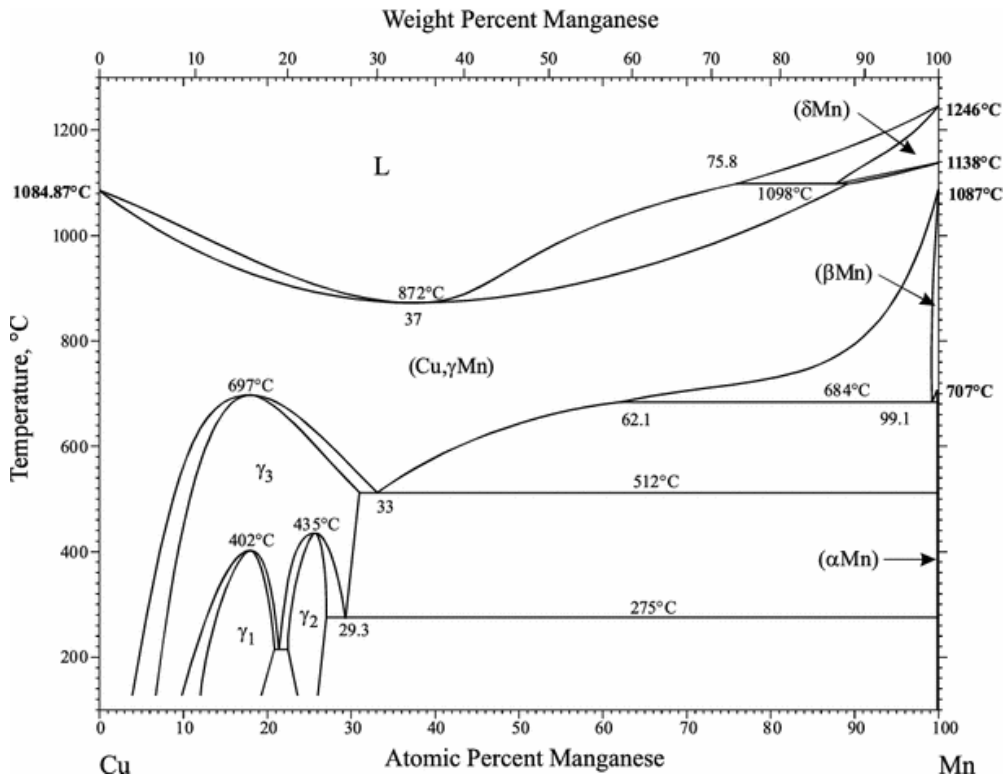
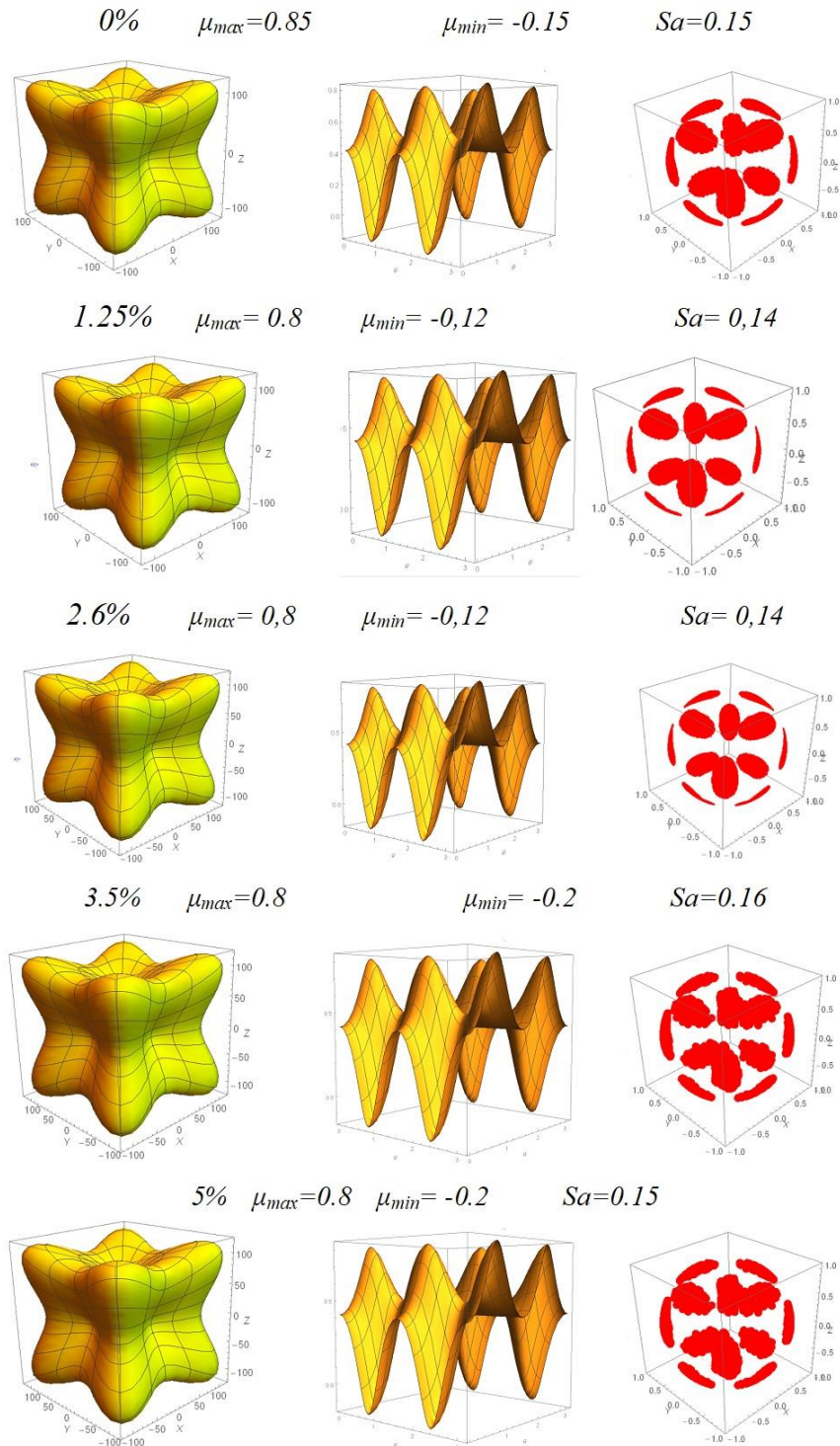


Рис. 4.14. Діаграма стану сплаву Cu-Mn, запозичена з відкритого джерела [16]

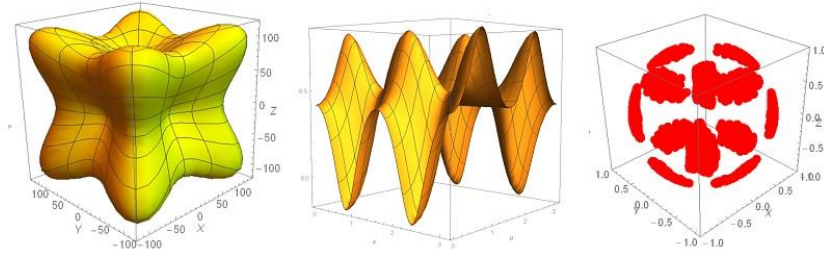
В цьому сенсі інформація про особливості деформації цих інтерметалідів в різних концентраційних і температурних інтервалах є вкрай важливою, особливо зважаючи на їх ауксетичні властивості, які на сьогоднішній день маловідомі [27]. На рис. 4.15. представлені концентраційні залежності просторових розподілів модуля Юнга та основних характеристик ауксетичності  $\mu_{\max}$ ,  $\mu_{\min}$ ,  $S_a$  цих сплавів.

Як бачимо, максимальні і мінімальні значення коефіцієнтів Пуассона по-різному реагують на зростання концентрації мангану не тільки кількісно, але і якісно (див рис. 4.16): їхні залежності від концентрації  $X$  ат.%  $Mn$  практично дзеркально симетричні відносно горизонтальної осі, причому чутливість  $\mu_{\min}$  до зміни концентрації значно вища, ніж  $\mu_{\max}$ . Крива залежності  $\mu_{\min}(X)$  тричі змінює тангенс кута нахилу  $\frac{\partial \mu_{\min}}{\partial X}$  до осі концентрацій (при 3,5%, 32,7% та при 82%  $Mn$ ) реагуючи таким чином на процеси перетворення зі зростанням концентрації між  $\gamma_1$ ,  $\gamma_3$  і  $\gamma_2$  – фазами (див. діаграму стану на рис. 4.14), та початок термопружного

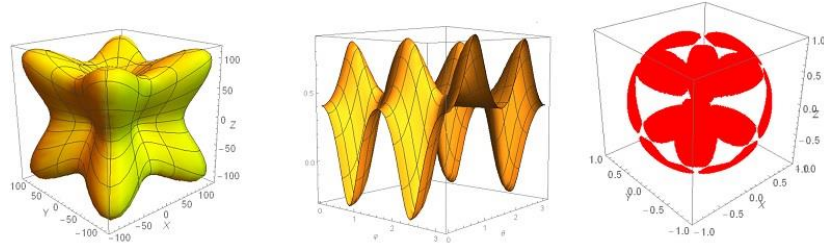
мартенситного перетворення при 82 ат.% Mn, яке при цій концентрації мангану розпочинається при  $M_s=300$  К [28] і супроводжується зміною його магнітних властивостей: до  $M_s$  ці сплави є антиферомагнітними, а вище - феромагнітними [28].



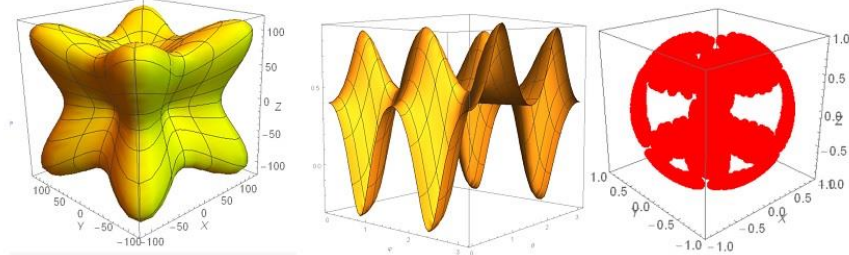
$$5.8\% \mu_{max}=0.8 \quad \mu_{min}=-0.2 \quad Sa=0.17$$



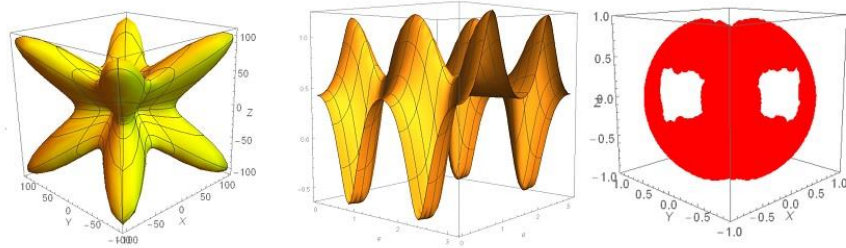
$$37.2\% \quad \mu_{max}=0.83 \quad \mu_{min}=-0.3 \quad Sa=0.28$$



$$40\% \quad \mu_{max}=0.84 \quad \mu_{min}=-0.31 \quad Sa=0.31$$



$$72\% \quad \mu_{max}=1.21 \quad \mu_{min}=-0.61 \quad Sa=0.48$$



$$82\% \quad \mu_{max}=10 \quad \mu_{min}=-7 \quad Sa=0.48$$

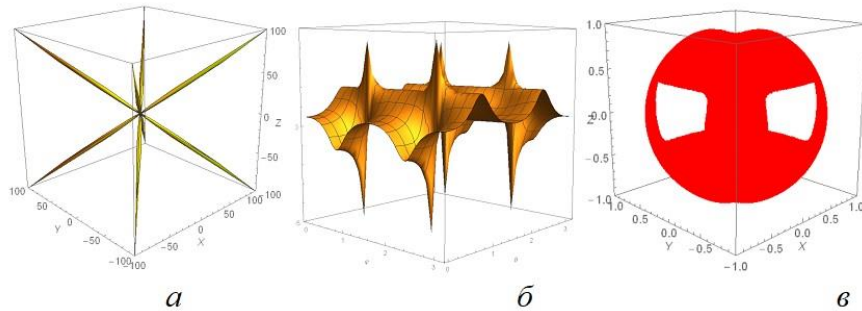


Рис. 4.15. Характеристичні поверхні модулів Юнга (а),  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  при  $\varphi=0$  (б) та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів (в) сплавів *Cu-Mn*

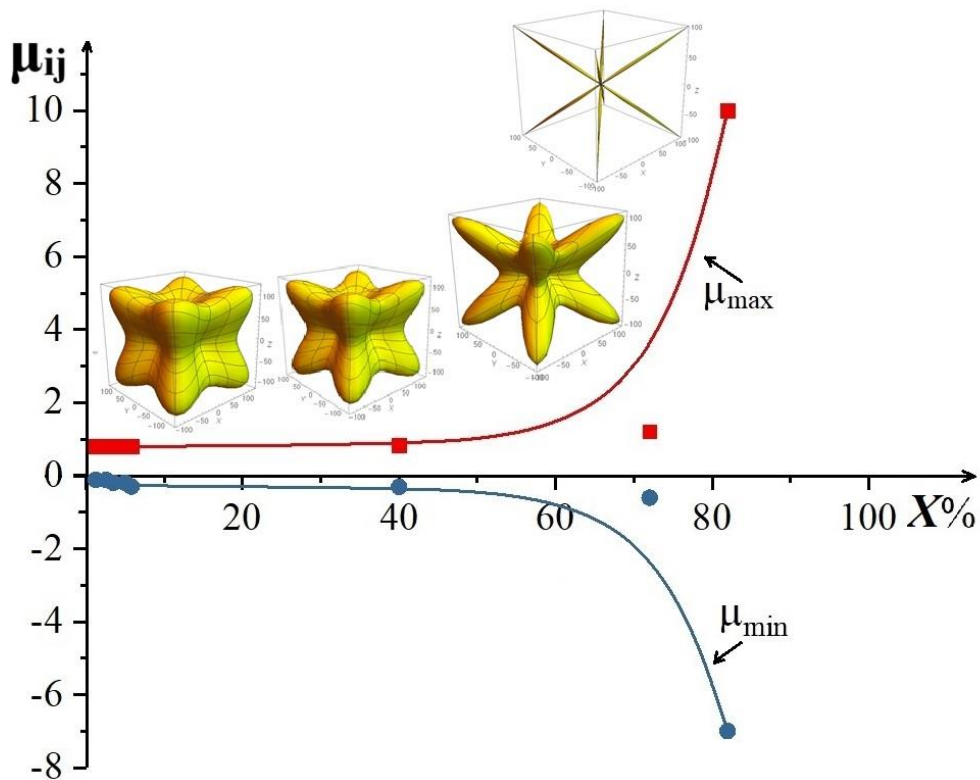


Рис. 4.16. Залежності екстремальних коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{ij}$  і модулів  $E_i$  від концентрації  $X\%$   $Mn$  для  $Cu-Mn$ .

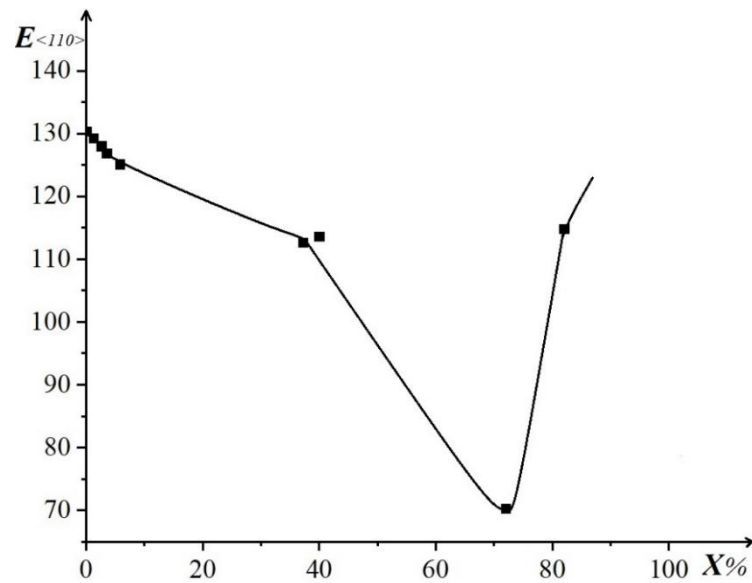
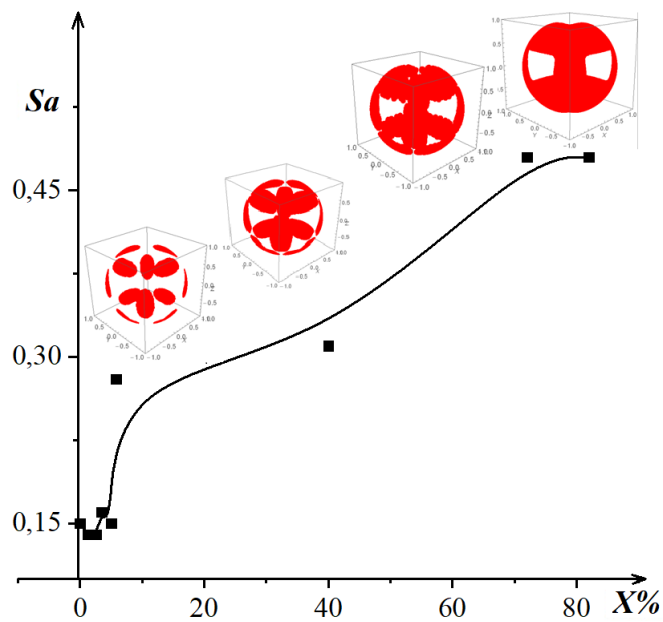
Анізотропію модулів Юнга сплавів  $Cu-Mn$  також визначали за співвідношенням (4.8). Для сплавів усіх концентрацій експериментальні значення модулів Юнга задовольняють співвідношенню  $E_{\langle 100 \rangle} < E_{\langle 110 \rangle} < E_{\langle 111 \rangle}$ . Модулі Юнга для всіх цих трьох напрямків у кристалі  $E_{\langle 100 \rangle}(X)$ ,  $E_{\langle 110 \rangle}(X)$  та  $E_{\langle 111 \rangle}(X)$  нелінійно змінюються з ростом концентрації  $Mn$  (рис. 4.17). У той же час модуль зсуву  $G(X)$  практично монотонно зменшується до концентрацій  $X = 72\% Mn$  а за тим різко падає до аномальних значень при температурі початку термопружного мартенситного перетворення (див. табл. 4.3)

Табл. 4.3. Анізотропія модулів Юнга для  $Cu-Mn$

% вміст $Mn$	Модулі Юнга $E$ , $ГПа$			Модуль зсуву $G$ , $ГПа$
	$E_{\langle 100 \rangle}$	$E_{\langle 110 \rangle}$	$E_{\langle 111 \rangle}$	
0	66,711	130,38	191,2	23,5
1,25	65,833	129,28	190,48	23,2



2,6	65,02	128	189,04	22,9
3,5	64,144	126,9	188,32	22,6
5	59,277	118,06	176,37	22,2
5,8	62,735	125,16	187,27	22,1
37,2	52,083	112,68	184,05	18,5
40	52,356	113,64	186,34	18,6
72	25	70,299	177,51	8,7
82	53,562	114,88	185,76	0,005

Рис. 4.17. Концентраційна залежність модуля Юнга  $E_{\langle 110 \rangle}$  для сплаву  $Cu-Mn$ Рис. 4.18. Залежності ступеню ауксетичності  $S_a$  і ВПА від концентрації  $X\%$   $Mn$  для  $Cu-Mn$

Зауважимо, що на концентраційних залежностях  $E(X)$  та  $S_a$  при цих концентраціях також спостерігаються зміни кутів нахилу кривих (рис. 4.18), що свідчить про високу чутливість вказаних характеристик до структурних фазових перетворень у матеріалі. В даному випадку до фазових перетворень першого роду, протікання яких супроводжується утворенням межі розділу фаз та значної кількості дефектів, зокрема дислокацій.

Зауважимо, що теорія пружності і термодинаміка на сьогоднішній день розроблені набагато краще ніж теорія пластичної деформації звичайних, не ауксетичних, кристалів. Що ж стосується вивчення процесу деформації кристалів з від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона (експериментального чи теоретичного), то воно тільки розпочинається. Фазова деформація в кристалі, що супроводжує те чи інше структурне перетворення визначається складними рухами дислокацій, особливо у частково ауксетичних кристалах, які мають і «ауксетичні», і «звичайні» напрямки пакування атомів.

У цьому дослідженні вивчали особливості зміни деформаційних полів, які виникають поблизу ядра прямолінійних дислокацій і спричиняють зміщення атомів (векторні діаграми та поверхневий розподіл компонентів вектору зміщень атомів поблизу ядра дислокації), а також концентрацію дефектів поблизу крайових дислокацій у звичайних і ауксетичних напрямках у кристалі при одночасному протіканні у ньому термопружного мартенситного перетворення, що супроводжується зміною магнітних властивостей. Пластичні характеристики і міцність матеріалу визначаються рухливістю дислокацій, їх взаємодією з точковими дефектами та одна з одною. Якщо у звичайних і ауксетичних напрямках вони будуть різними, то різними будуть і фізичні характеристики, які ними визначаються.

Для початку розглянемо поля зміщень атомів навколо прямолінійних дислокацій у неауксетичному і ауксетичному станах

1. Величину пружних зміщень атомів, що виникають у результаті деформації навколо крайової дислокації визначали з відомих у теорії пружності співвідношень [29]

$$\vec{u}_x = \frac{b}{2\pi} \left[ \operatorname{arctg} \frac{y}{x} + \frac{xy}{2(1-\mu)(x^2+y^2)} \right] \quad (4.11)$$

$$\vec{u}_y = -\frac{b}{2\pi} \left[ \frac{1-2\mu}{4(1-\mu)} \ln(x^2 + y^2) + \frac{x^2-y^2}{4(1-\mu)(x^2+y^2)} \right]. \quad (4.12)$$

Результати моделювання представлені на рис. 4.19-4.22 для  $\vec{u}_y$  складової зміщення, яка найсуттєвіше реагує на зміну знаку коефіцієнта Пуассона, для різних концентрацій мангану у сплаві.

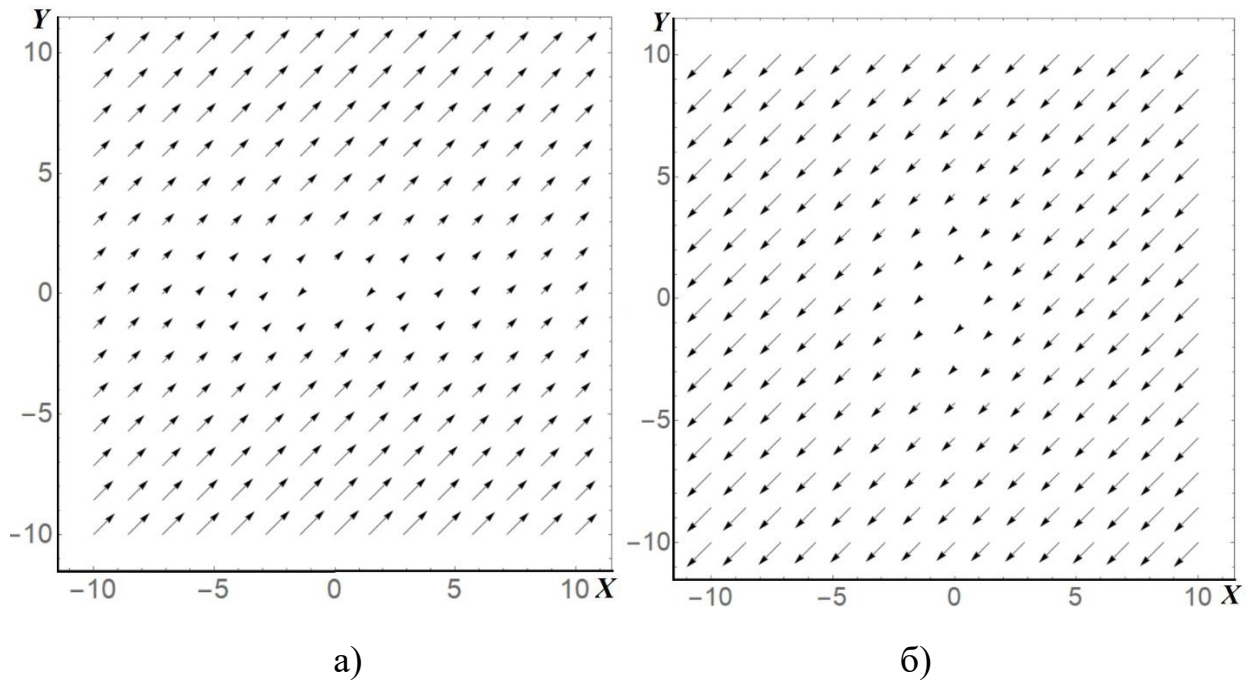


Рис. 4. 19. Векторні діаграми  $\vec{u}_y$  складової зміщень атомів поблизу ядра крайової дислокації у а) звичайному і б) ауксетичному напрямках у кристалі Cu-Mn; концентрація 37.2 ат.% Mn,  $\mu_{\max} = 0.83$ ;  $\mu_{\min} = -0.3$ ;  $b = 0.39 \cdot 10^{-9}$  м

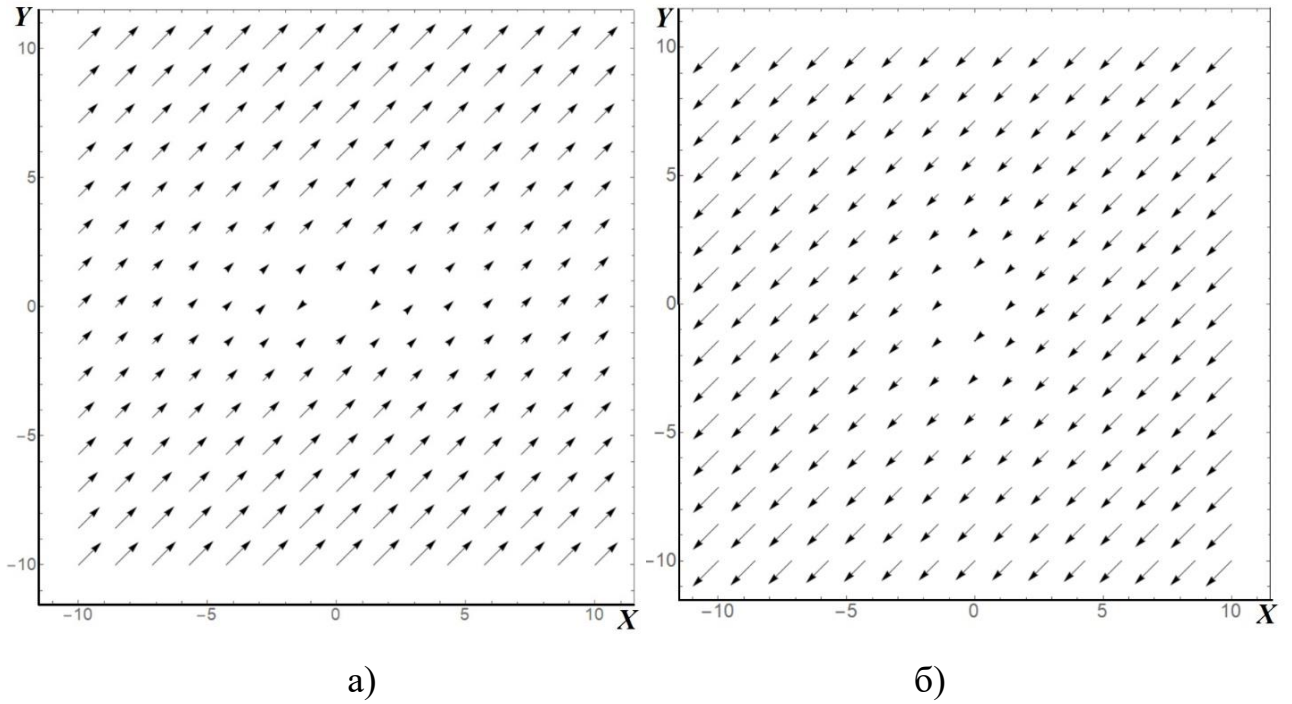


Рис. 4.20. Векторні діаграми  $\vec{u}_y$  складової зміщень атомів поблизу ядра крайової дислокації у а) звичайному і б) ауксетичному напрямках у кристалі *Cu-Mn*; концентрація  $X=40\text{ат.}\% \text{ Mn}$ ,  $\mu_{\max} = 0.84$   $\mu_{\min} = -0.31$ ;  $b = 0.4 \cdot 10^{-9}\text{м}$

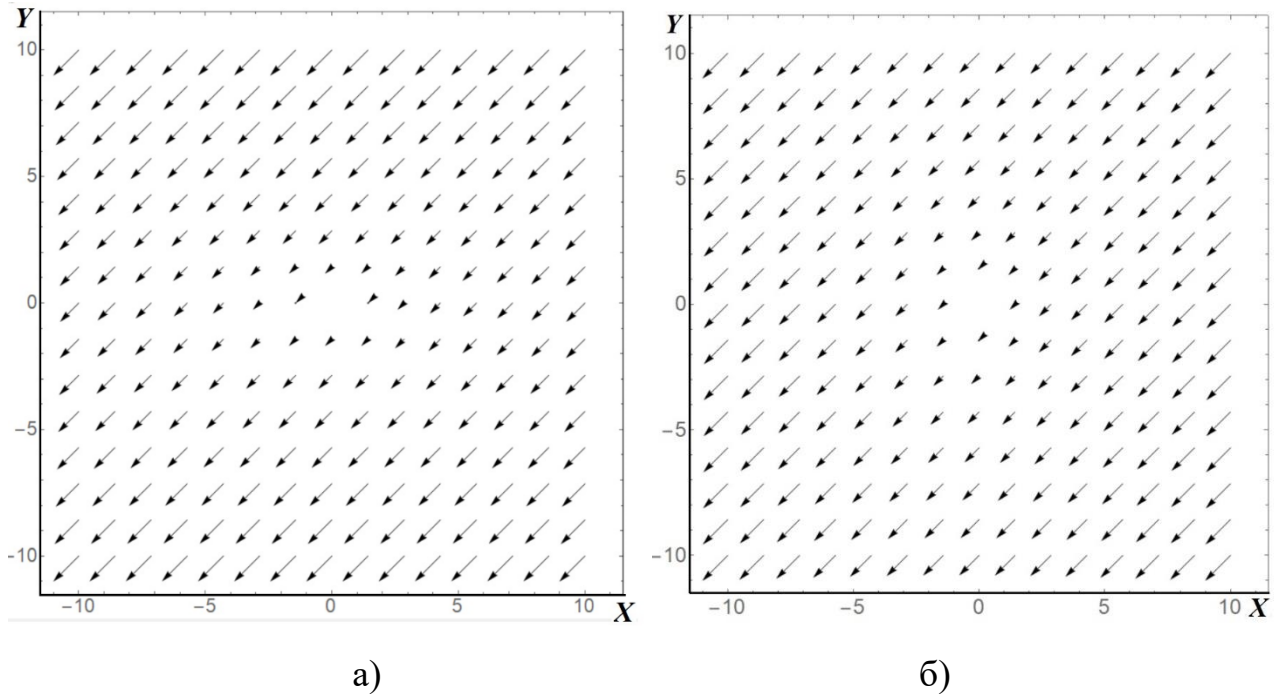


Рис. 4.21. Векторні діаграми  $\vec{u}_y$  складової зміщень атомів поблизу ядра крайової дислокації у а) звичайному і б) ауксетичному напрямках у кристалі *Cu-Mn*; концентрація  $72\text{ ат.}\% \text{ Mn}$ ,  $\mu_{\max} = 1.21$   $\mu_{\min} = -0.61$ ;  $b = 0.65 \cdot 10^{-9}\text{м}$

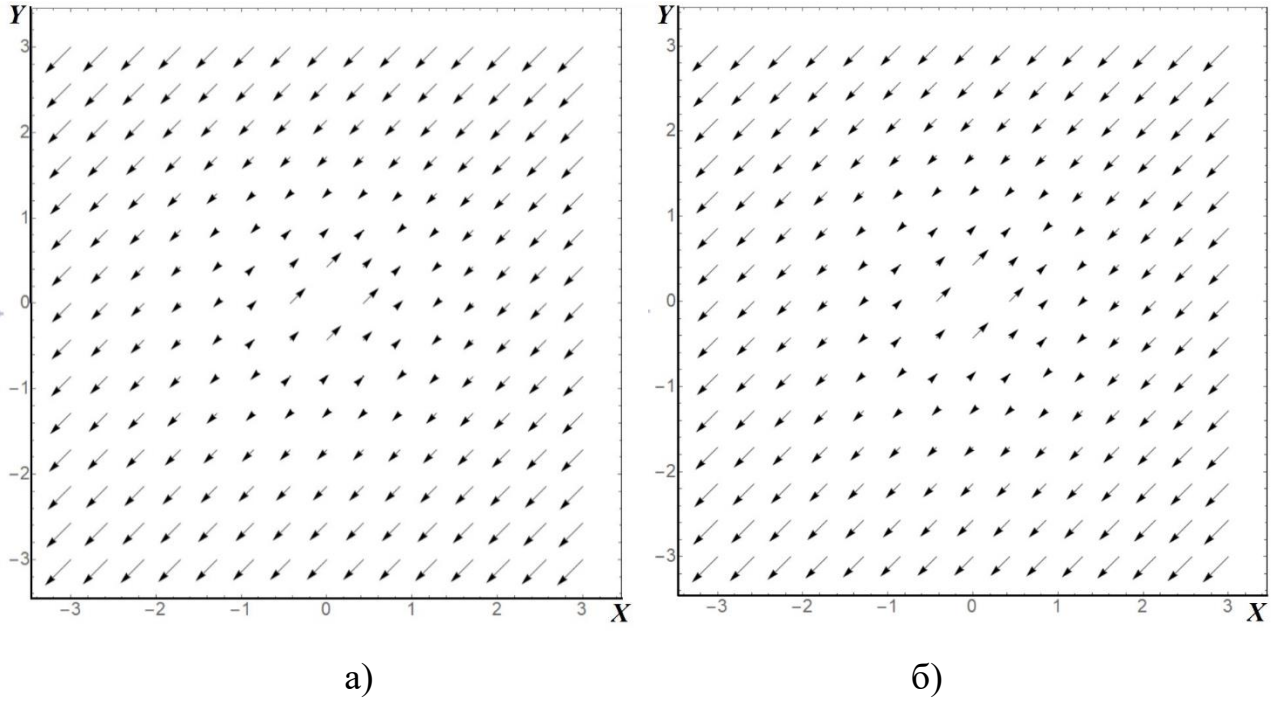


Рис. 4.22 . Векторні діаграми  $\vec{u}_y$  складової зміщень атомів поблизу ядра крайової дислокації у а) звичайному і б) ауксетичному напрямках у кристалі *Cu-Mn*; концентрація 82 ат.% Mn,  $\mu_{\max} = 10$ ;  $\mu_{\min} = -7$ ;  $b = 0.89125 \cdot 10^{-9}\text{м}$

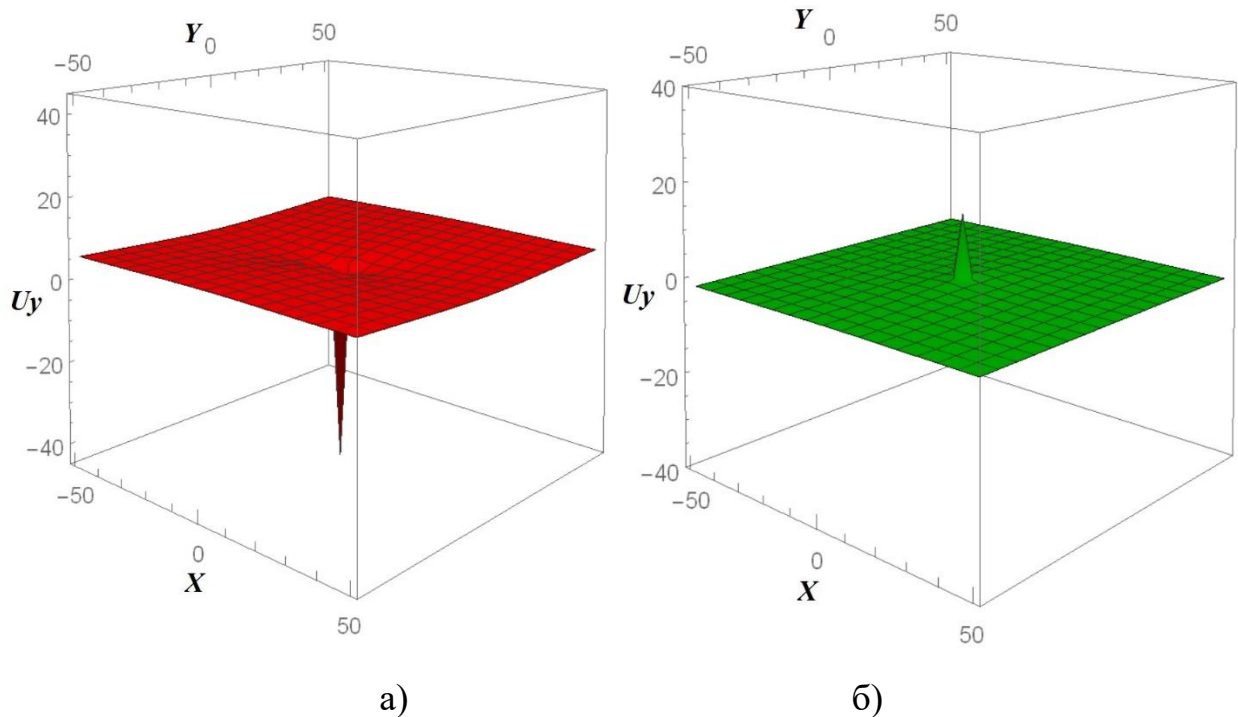


Рис. 4.23. Просторові розподіли  $\vec{u}_y$  крайових дислокацій у кристалі *Cu-Mn* концентрація  $X=40\%$  Mn у звичайному (а)  $\mu_{\max} = 0,84$  і ауксетичному (б)  $\mu_{\min} = -0,31$  напрямках у кристалі

При концентрації мангану до 72ат.% напрямки складової  $\vec{u}_y$  векторів зміщення у звичайному і ауксетичному напрямках у кристалі не тільки діаметрально протилежні, але й відрізняються за величиною приблизно в три рази (рис. 4.23), а при досягненні концентрації  $\geq 72$ ат.% Mn просторові розподіли  $\vec{u}_y$  стають спів напрямленими, але як і перше продовжують відрізнятись за величиною (рис. 4.24).

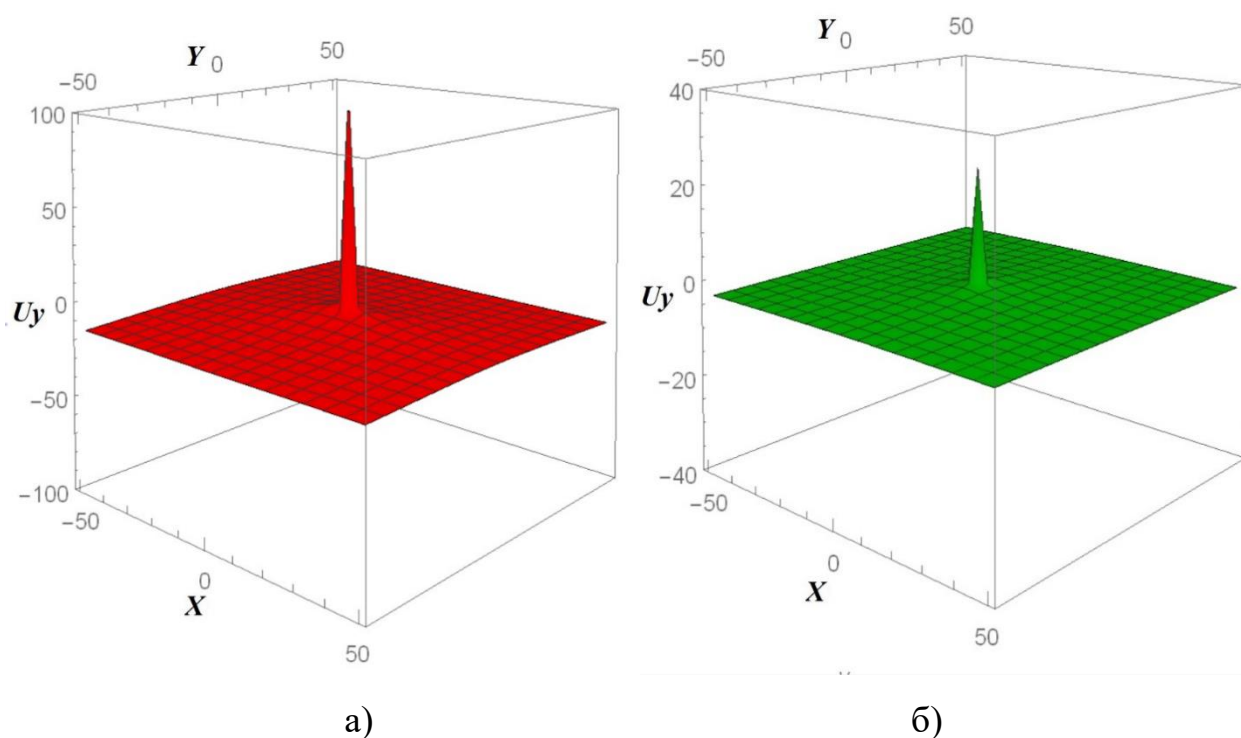


Рис. 4.24. Просторовий розподіл  $\vec{u}_y$  складової вектору зміщення атомів навколо крайових дислокацій у *Cu-Mn* при концентрації  $X = 72\% Mn$  у звичайному (а) і ауксетичному (б) напрямках у кристалі

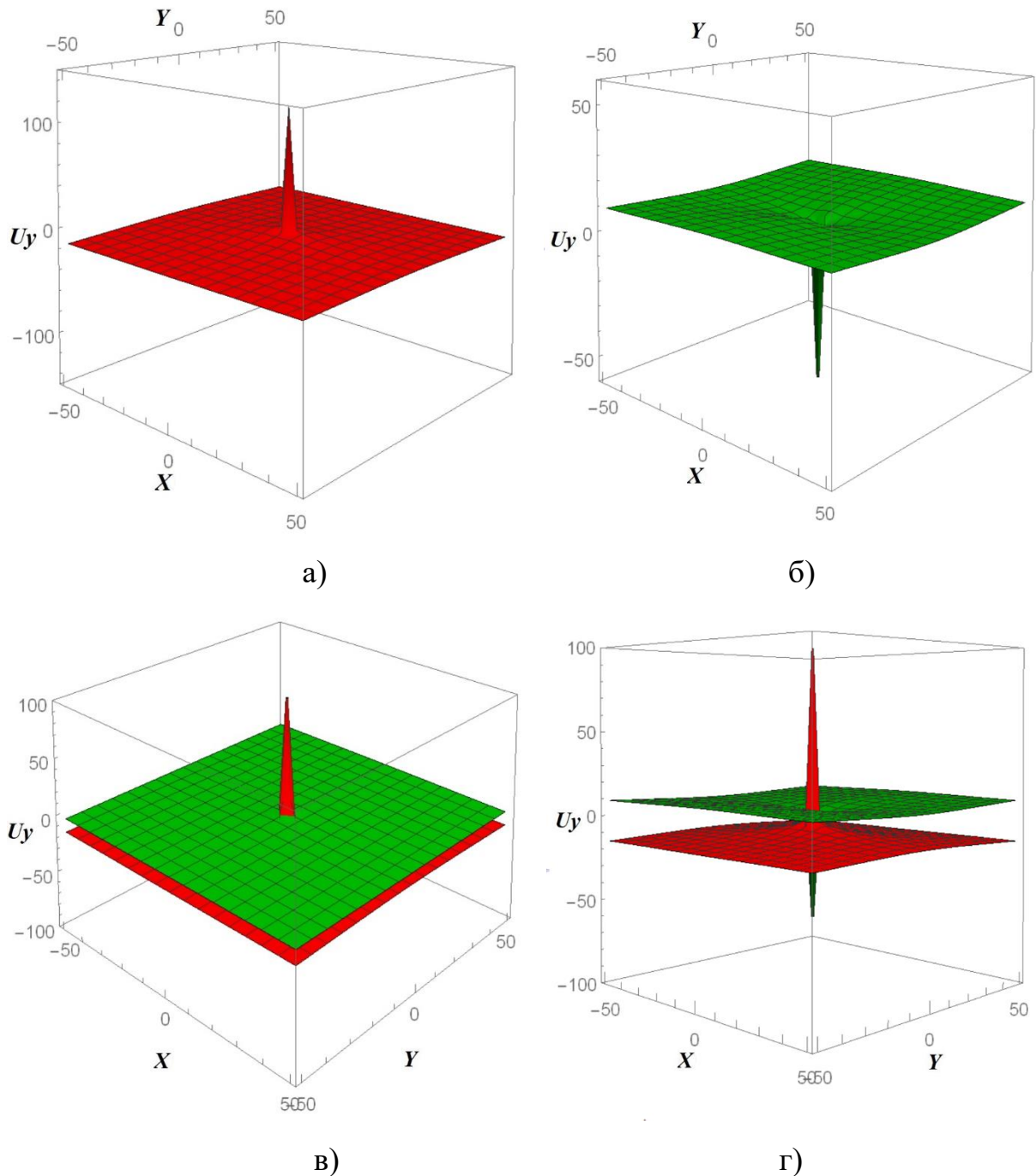


Рис. 4. 25. Просторові розподіли  $u_y$  складової зміщення атомів поблизу ядра крайової дислокацій у звичайних напрямках у *Cu-Mn* при різних концентраціях мангану. а) –  $X = 72$  ат.% *Mn*;  $\mu = 1,21$ ;  $u_{y\max} = 150$ . б) –  $X = 40\%$ ;  $\mu = 0,84$ ;  $u_{y\max} = -95$ . (в, г) – порівняння розподілів (а) і (б) з різних ракурсів

Як бачимо, зростання концентрації атомів мангану приводить до різної реакції атомів поблизу крайової дислокації на прикладені напруження. При чому вони різняться не тільки за напрямками, за величиною максимальних зміщень, але й характеризуються різною поведінкою в звичайних і ауксетичних напрямках

у кристалі. Більше того, вони різні за величиною і напрямком навіть в областях кристалу, де  $\mu > 0$  і своєрідною «межею розділу» тут служить не зміна знаку коефіцієнтів Пуассона, а зміна концентрації атомів мангану, що призводить до зміни (зростання) параметрів ґратки, яка провокує зміну магнітних властивостей відповідно до залежності Бете-Слейтера за рахунок зміни знаку енергії обмінної взаємодії [30]. (Якщо відстань між атомами у кристалічній ґратці металу мала, то спіни атомів мають тенденцію спарюватися, і, як наслідок, утворюється антиферомагнетик. Якщо віддаль між сусідніми атомами більша, то спіни розташовуються паралельно, утворюючи феромагнетик). Тобто протікання процесів зміни типу упорядкування спінів впливає на кінематичні властивості дислокацій у цих сплавах.

Унікальне поєднання магнітних і аусетичних властивостей, а також ефекту пам'яті форми у сплавах *Cu-Mn* при  $X \geq 72$  ат.% *Mn* приводить до зростання відношення  $\frac{\bar{u}_y \mu > 0}{\bar{u}_y \mu < 0}$  в 5-6 разів, і аномально високих, як для кристалів, значень максимальних і мінімальних коефіцієнтів Пуассона у цьому сплаві ( $\mu_{\min} = -7$ ;  $\mu_{\max} = 10$ ). Все це робить їх перспективними при виготовленні елементів конструкцій, ударно поглинаючими властивостями яких можна було б керувати за допомогою магнітних полів.

Оскільки всі ці конструкції працюють в умовах постійно діючих значних механічних напружень, які створюють поля неоднорідної деформації, цікаво було б дослідити поведінку точкових дефектів поблизу дислокацій (дислокаційних атмосфер) у таких кристалах. Для ілюстрації подібної залежності розглянемо розподіл дефектів  $c(T)$  поблизу крайової дислокації у кристалі, який зазнає деформації.

$$c(T) = c_0(T) \exp \left[ -\frac{(1+\mu)b\Omega_0 M \sin \psi}{3kT r} \right]; M > 0, \quad (4.13)$$

де  $c_0(T)$  – рівноважна концентрація домішок в атмосфері Коттрелла в недеформованій частині кристалу;  $r$  - відстань від осі дислокації ( $r \gg b$ ); полярний кут  $\psi$  відраховується від напрямку вектору Бюргерса  $b$  дислокації;  $\Omega_0 > 0$  для атомів для атомів у міжвузлях (наприклад) і  $\Omega_0 < 0$  – для вакансій.



На рис. 4.28 - 4.30 представлені кутові розподіли відносної концентрації точкових дефектів в атмосфері Коттрелла поблизу крайової дислокації в звичайному і ауксетичному напрямках у кристалах *Cu-Mn* при  $X = 82\text{ат.}\%$  Mn. Розрахунки проводили при 300K у кристалографічному напрямку  $\langle 100 \rangle$  на різних відстанях  $r$  від екстраплощини дислокації.

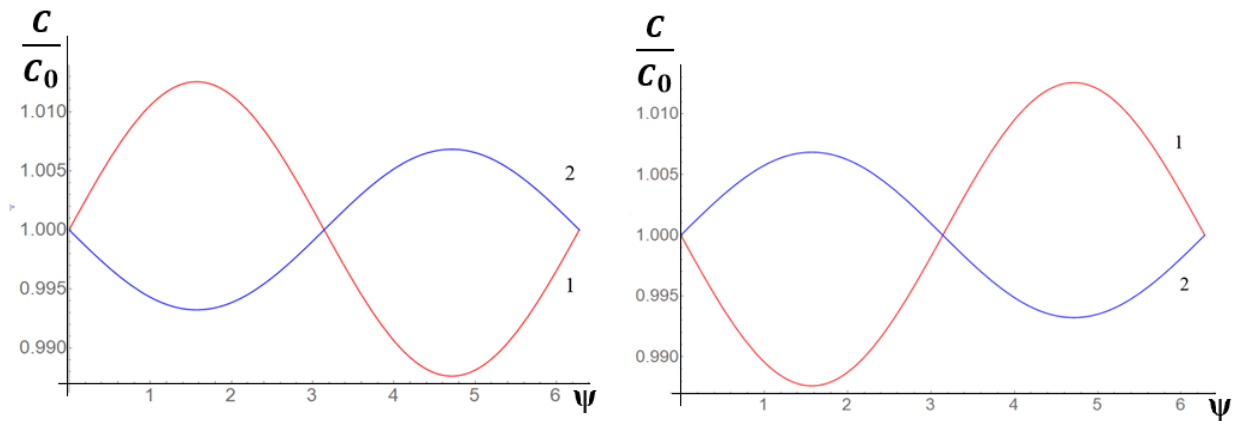


Рис. 4.26. Кутовий розподіл відносної концентрації вакансій (зліва) і атомів у міжвузловинах (справа) поблизу крайової дислокації в *Cu-Mn* ( $X= 82\text{ат.}\%$ ) у неауксетичному (1) і ауксетичному (2) напрямках у кристалі на відстані  $r = 10^{-6}\text{м}$  від ядра дислокації. Вектор Бюргерса ( $b = a$ )  $b = 0.89125 \cdot 10^{-9}\text{ м}$  (Відносна різниця між звичайними і ауксетичними напрямками складає 1,9%)

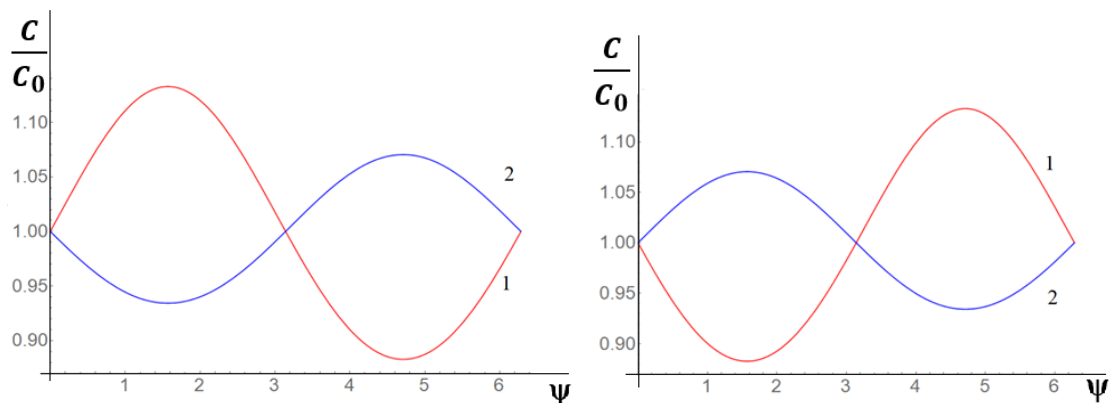


Рис. 4.27. Кутовий розподіл відносної концентрації вакансій (а) і атомів у міжвузловинах (б) для крайової дислокації в *Cu-Mn* ( $X=82\text{ ат.}\%$  Mn) у звичайному (1) і ауксетичному (2) напрямках у кристалі на відстані  $r = 10^{-7}\text{м}$  від ядра дислокації. (Відносна різниця між звичайними і ауксетичними напрямками складає 27%)

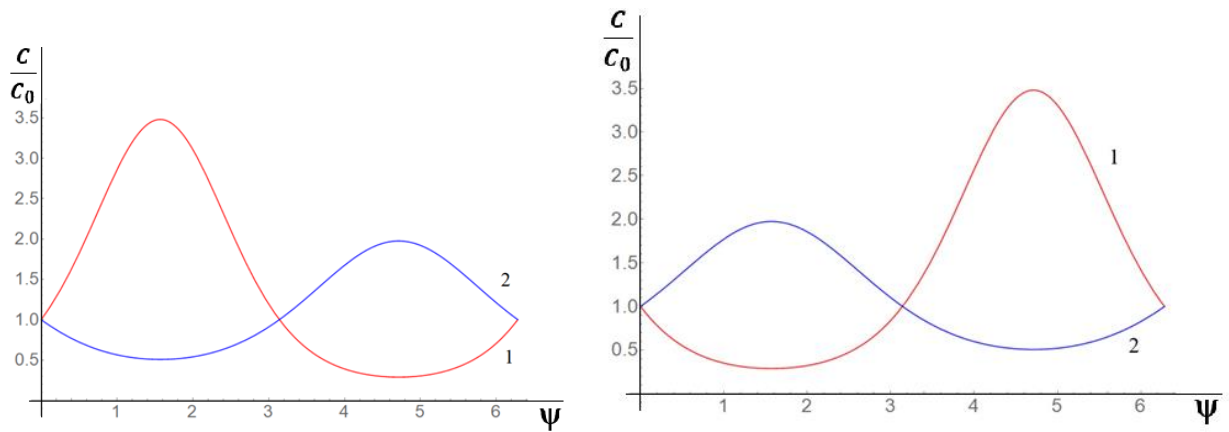


Рис. 4.28. Кутовий розподіл відносної концентрації вакансій (а) і атомів у міжвузловинах (б) для крайової дислокації в *Cu-Mn* ( $X = 82$  ат.% *Mn*) у звичайному (1) і ауксетичному (2) напрямках у кристалі на відстані  $r = 10^{-8}$  м від ядра дислокації. (Відносна різниця між звичайними і ауксетичними напрямками складає 400%!!!)

Як бачимо, відносна концентрація дефектів в атмосфері Коттрелла у звичайному напрямі у кристалі значно перевищує цю величину у ауксетичному, особливо при наближенні до ядра дислокації. Чотирикратне перевищення концентрації дефектів у звичайному стані, у порівнянні з ауксетичним свідчить про значно вільніші дислокації, а отже і про зростання пластичності в цих напрямках – у змішаних ауксетичних кристалах виникають своєрідні наноканали пластичності, якими може реалізуватись пластична деформація. Тільки на відміну від кристалів з ковалентним (точніше іонно-ковалентним) типом хімічного зв'язку (див. аналогічні дослідження для діоксиду кремнію) в кристалах металеві системи *Cu-Mn* ці канали практично на порядок ширші та ефективніші.

#### Висновки до розділу 4

1. **Вперше** побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга, кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  та вказівні поверхні ауксетичності сплавів Ag-Au, Cu-Ni, Cu-Au, Cu-Zn та Cu-Mn .

2. Виявлено анізотропію екстремальних значень модулів Юнга досліджуваних монокристалів:  $E_{\langle 100 \rangle} < E_{\langle 110 \rangle} < E_{\langle 111 \rangle}$ . Встановлено надзвичайно високу чутливість складової  $E_{\langle 110 \rangle}$  як до фазових перетворень типу «порядок–непорядок» (типу впорядкування), так і до перетворень мартенситного типу.
3. Показано, що тільки незначна частина від’ємних значень коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{\min}$  даних сполук зосереджена в кристалографічних напрямках  $\langle 110 \rangle$ , формуючи ауксетичні властивості. Отже, досліджувані сплави є в основному неаксіальними частковими ауксетиками.
4. Для сплавів Cu-Ni та Cu-Mn вперше виявлено аномалію концентраційних залежностей ауксетичних параметрів  $\mu_{\min}(X)$ ,  $\mu_{\max}(X)$  та  $S_a(X)$  поблизу точок фазового переходу другого (феромагнетик–парамагнетик) і першого (термопружне мартенситне перетворення) роду, відповідно. Показано, що збільшення ступеня ауксетичності  $S_a$  супроводжується одночасним зменшенням мінімальних значень коефіцієнтів  $\mu_{\min}$ .
5. У часткових ауксетичних кристалах Cu-Mn у ауксетичних напрямках виявили значне зменшення механічних напружень біля дислокацій та концентрації  $C$  точкових дефектів у дислокаційних атмосферах, які спостерігаються у вузьких ( $10^{-6}\text{м}$ -  $10^{-8}\text{м}$ ) каналах поблизу ядра дислокації, що сприяє полегшеному руху дислокацій у ауксетичних напрямках, перетворюючи їх на своєрідні канали підвищеної пластичності, а, отже, і канали релаксації механічних напружень.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Строеение и свойства двойных металлических системт. в 4 т. Т.3 / А.Е. Вол, И.К. Каган. Москва : Наука, 1976. 814 с.
2. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение : Москва : Машиноведение, 1980. 451 с.
3. Лариков Л.Н., Фази Юм – Розери. Єнциклопедический словарь. ФТТ.т.2 /Л.Н. Лариков. Киев.: Наукова думка, 1998.- с.559.
4. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Ауксетическая механика кристаллических материалов. Механика твердого тела. 2010. №4. С. 43–62. [doi: https://doi.org/10.3103/s0025654410040047](https://doi.org/10.3103/s0025654410040047) .
5. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Модуль Юнга кубических ауксетиков. Письма о материалах. 2011. Т. 1. С. 127–132. [doi: https://doi.org/10.22226/2410-3535-2011-3-127-132](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2011-3-127-132)
6. Гольдштейн Р.В., Лисовенко Д.С., Городцов В.А. Модуль сдвига кубических кристаллов. *Письма о материалах*, 2012, т.2.- с.21 – 24. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2012-1-21-24>
- 7 Беломестных В.Н., Соболева Э.Г. Коэффициенты поперечных деформаций кубических ионных кристаллов. Письма о материалах. 2011. Т. 1. С. 84–87. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2011-2-84-87>
8. Landolt–Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III. Crystal and Solid state Physics. Second and Higher Order Constants. 1992. Berlin : Springer, – V. 29a. – 682 p.
9. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики: навч. посіб. Наука. Москва, 1979. 639 с. (Перший розділ 2 Другий розділ 10 Третій розділ 17)
10. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Явище ауксетичності в твердих тілах: Чернівці: Друк Арт, 2016. 178 с.
11. Массальский Т.Б. Структура твердых растворов. Физическое металловедение : Вип.1 / под ред. Р. Кана. Москва : Мир, 1967. С.144 -219.
12. Смирнов А.А. Обобщённая теория упорядочения сплавов. Киев : Наукова

думка, 1987. 241 с.

13. Шульце Г. Металлофізика / Под ред. Я.С.Уманського. Москва : Мир, 1971. 503с.

14. Раранський М.Д. Закономірності формування поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії / М. Д. Раранський та ін. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014, № 4, т.15. С. 721- 727.

15. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Критерії та механізми виникнення ауксетичності кристалів кубічної сингонії. *Металлофізика і новітні технології*. 2015. №3, т. 37. С. 379–396. PACS numbers: 62.20.de, 62.20.dj, 62.20.dq, 62.65.+k, 63.10.+a, 63.20.-e

16.[https://media.springernature.com/lw685/springer-static/image/art%3A10.1007%2Fs11669-017-0610-3/MediaObjects/11669\\_2017\\_610\\_Fig8\\_HTML.gif](https://media.springernature.com/lw685/springer-static/image/art%3A10.1007%2Fs11669-017-0610-3/MediaObjects/11669_2017_610_Fig8_HTML.gif)

17. James, D. High Damping Metals for Engineering Applications. *Mater. Sci. Eng.* 1969, №4. P. 1–8. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(69\)90033-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(69)90033-0).

18. Zuo, S.; Xiao, F.; Fukuda, T. Orientation dependence of damping behavior in a Mn-Cu shape memory alloy. *Scr. Mater.* 2019. №170. P. 95–98. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.042>.

19. Influence of spinodal decomposition on structure and thermoelastic martensitic transition in MnCuAlNi alloy / Sun, L. and others. *Mater. Lett.* 2020 №275. 128069. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128069>.

20. Lewin, K.; Sichen, D. Thermodynamic Study of the Cu-Mn system. *Scand. J. Metall.* 1993. №22. P. 310–316.

21. Thermodynamic assessments of the Cu-Mn-X (X:Fe, Co) systems / Wang, C. and others *J. Alloy. Compd.* 2007. №438. P. 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.018>.

22. Vitek, J.M.; Warlimont, H. On a metastable miscibility gap in  $\gamma$ -Mn-Cu alloys and the origin of their high damping capacity. *Mater. Sci.* 1976. №10. P. 7–13.

<https://doi.org/10.1179/030634576790431426>.

23. Smith, J.H.; Vance, E.R. Decomposition of Gamma-Phase Manganese Copper Alloys. *J. Appl. Phys.* 1969. №40. P. 4853–2858. <http://doi.org/10.1063/1.1657302>.

24. Gokcen N.A. The Cu-Mn (Copper-Manganese) System. *J. Phase Equilibria.* 1993. №14. P. 76–83. <https://doi.org/10.1007/BF02652163>.

25. Cowlam, N. Structural aspect of decomposition of metastable  $\gamma$ -Mn-Cu alloys. *Met. Sci.* 1978. №12. P. 483–489. <http://doi.org/10.1179/030634578790433314>

26. <https://esu.com.ua/article-12407>

27. Ren X., Das R., Tran P. et al. Auxetic metamaterials and structures: a review. *Smart Mater.Struct.* 2018. Vol. 27, № 2. P. 023001. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aaa61c>

28. Tsunoda Y, Oishi, N., Kunitomi, N.: *J. Phys. Soc. Jpn.* 1984. №53. P. 359.

29 Хирт, Дж., Лоте И. Теория дислокаций. Москва: Атомиздат, 1972. 600 с.

30. John C. Slater: Cohesion in Monovalent Metals. *Phys. Rev.* 1930. №35. P. 509–529.

31. Раранський М.Д., Олійнич-Лісюк А.В., Тащук Р.Ю., Тащук О.Ю., Струк А.Я, Унгурян М.А. Ауксетичні властивості деяких інтерметалічних сполук / Auxetic properties of some intermetallic compounds. *Фізика і хімія твердого тіла / Physics and Chemistry of Solid State.* 2022. Vol. 23, no. 4. P. 764-775. DOI:10.15330/pcss.23.4.764-775

## РОЗДІЛ 5

## ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ КВАЗІ-АніЗОТРОПНИХ 2D- НАНОШАРІВ In

Унікальні фізико-хімічні властивості та неперервне розширення областей практичного застосування стимулюють постійний інтерес і практиків, і науковців до індію та його з'єднань. Індій широко використовується як електропровідний елемент, матеріал для отримання сплавів та припоїв з високими еластичними і антикорозійними властивостями для зварювання металів зі склом (наприклад), як покривний матеріал для виготовлення високоякісних дзеркал для астрономічних приладів та прожекторів. З'єднання індію з елементами V групи періодичної системи (крім вісмуту) є напівпровідниками і використовуються для виготовлення малоінерційних датчиків Холла, інфрачервоних детекторів, що працюють при охолодженні до 2-4К та в інших галузях оптоелектроніки [1 - 3].

Незважаючи на те, що цей метал широко використовується у високотехнологічних галузях промисловості, наукових дослідженнях і техніці, інформація про особливості його деформації при швидкій зміні температур в криогенній області є актуальною як в науковому, так і в практичному відношенні, залишаючись нерозв'язаною до кінця. Так, при жорсткому низькотемпературному термоциклюванні в умовах різкої зміни температури (2-300К) виникають проблеми надійності контактів із індію, що приводить до виходу їх із ладу [4]. Однією із причин виникнення цих неполадок може бути посилення анізотропії термопружних деформацій ( $\varepsilon_{ij}$ ) в індії при переході від ізотропних об'ємних до квазі-анізотропних мікро-контактів (наприклад, як у фліп-чіпах [5]), і, особливо, до 2D-наноконтактів (як у датчиках гравітаційних хвиль [5]).

Відомо, що у широкому інтервалі температур монокристалічний індій є неаксіальним ауксетиком – матеріалом з аномальними деформаційними

властивостями і від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона в певних кристалографічних напрямках [6], які за відповідних обставин можуть суттєво впливати на величину механічної енергії як ґратки в цілому, так і дефектів кристалічної будови при низькотемпературному термоциклічному навантаженні [7]. При мініатюризації контактів з індію цей вплив може стати визначальним (через різний розподіл енергії деформації в шарі, принципово різну поведінку дефектів, наприклад, дислокацій невідповідності в ауксетичних і неауксетичних напрямках у різних кристалітах [7], тощо). Перехід від мікроконтактів до 2D-наношарів може приводити до зростання ролі окремих зерен у шарі та значного посилення анізотропії його механічних властивостей, особливо при зміні температури і напрямків у кристалітах. Причиною цього є суттєва відмінність значень коефіцієнтів Пуассона і термічного розширення в індії в залежності від температури і кристалографічних напрямків, які можуть змінюватись у широкому діапазоні від  $-0.7$  до  $0.9$  та від  $-45 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$  до  $85 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ , відповідно, [8].

Тому в цій роботі, яка є логічним продовженням наших попередніх досліджень, ми вивчали вплив температури і напрямків у кристалі на характер термомеханічної деформації у тонких шарах In у процесі жорсткого термомеханічного циклування в інтервалі 2-300K з метою виявлення можливих механізмів їх деформації при криогенних температурах.

### **5.1. Термопластичні деформації квазі-анізотропних 2D –наношарів індію**

Оцінку дилатації у плівках індію у випадку деформації у площині XOY оцінювали з урахуванням того, що плівки при різних способах нанесення і на різних підкладках можуть мати різні переважаючі кристалографічні напрямки орієнтації кристалу і що суттєві напруги в таких системах виникають лише в площині шару (рис. 5.1).



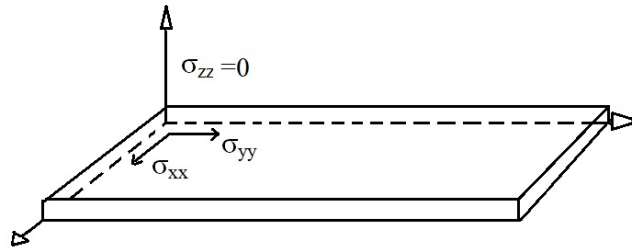


Рис. 5.1. Розподіл механічних напружень у площині 2D-шару

На рисунках 5.2 – 5.8 представлені результати моделювання термопружних деформацій за співвідношенням (1.14) з урахуванням напрямку текстур росту. Як бачимо, у напрямку  $\langle 110 \rangle$  компоненти тензора деформацій з ростом температури при механічних напругах порядку  $10^3$  Па змінюються по різному:  $\varepsilon_{xx}$  і  $\varepsilon_{yy}$  (рис. 5.2, кр.1 і 2, відповідно) монотонно зростають, а  $\varepsilon_{zz}$ , спочатку досягає максимуму при 120К, потім починає зменшуватись і при 230К стає від'ємною (рис. 5.2а, кр. 3). Те, що деформація змінює знак на від'ємний у нашому випадку може означати, що баланс між складовими деформації порушується на користь «Пуассонової складової», бо напрямок  $\langle 110 \rangle$  в індії є ауксетичним [6], а от коефіцієнти термічного розширення залишаються додатними аж до 280 К.

При подальшому збільшенні механічних напружень до  $10^8$  Па характер зміни  $\varepsilon_{zz}(T)$  не змінюється, але максимум досягається уже при 150-160К та інверсія знаку має місце вище 300К. А от складові  $\varepsilon_{xx}$  і  $\varepsilon_{yy}$  не міняють характер своєї поведінки (рис. 5.2б, кр.1,2). При цьому сумарна деформація зростає від 0,02 до 0,056, залишаючись додатною у всій області температур термоциклювання (рис. 5.2б, кр. 4).

Частково подібну до описаної на рис. 5.2а картину спостерігали і у напрямку  $\langle 001 \rangle$  (рис. 5.3а). Але зростання величини механічних напружень до  $10^8$  Па у цьому напрямку приводило до інверсії знаку  $\varepsilon_{zz}$  у всій температурній області (рис 5.3б, кр.3). Це, у свою чергу, змінювало знак сумарної деформації в інтервалі 0 – 100К на протилежний. Таким чином, температурні залежності  $\varepsilon_{zz}(T)$ ,  $\varepsilon_{xx}(T)$  і  $\varepsilon_{yy}(T)$  при напруженнях  $10^3$  –  $10^6$  Па практично не міняються, а от при

напруженнях  $10^8$  Па починають монотонно наростати у вказаних напрямках, і зазнають інверсії при 0 – 100 К у напрямку  $\langle 001 \rangle$  (рис. 5.3).

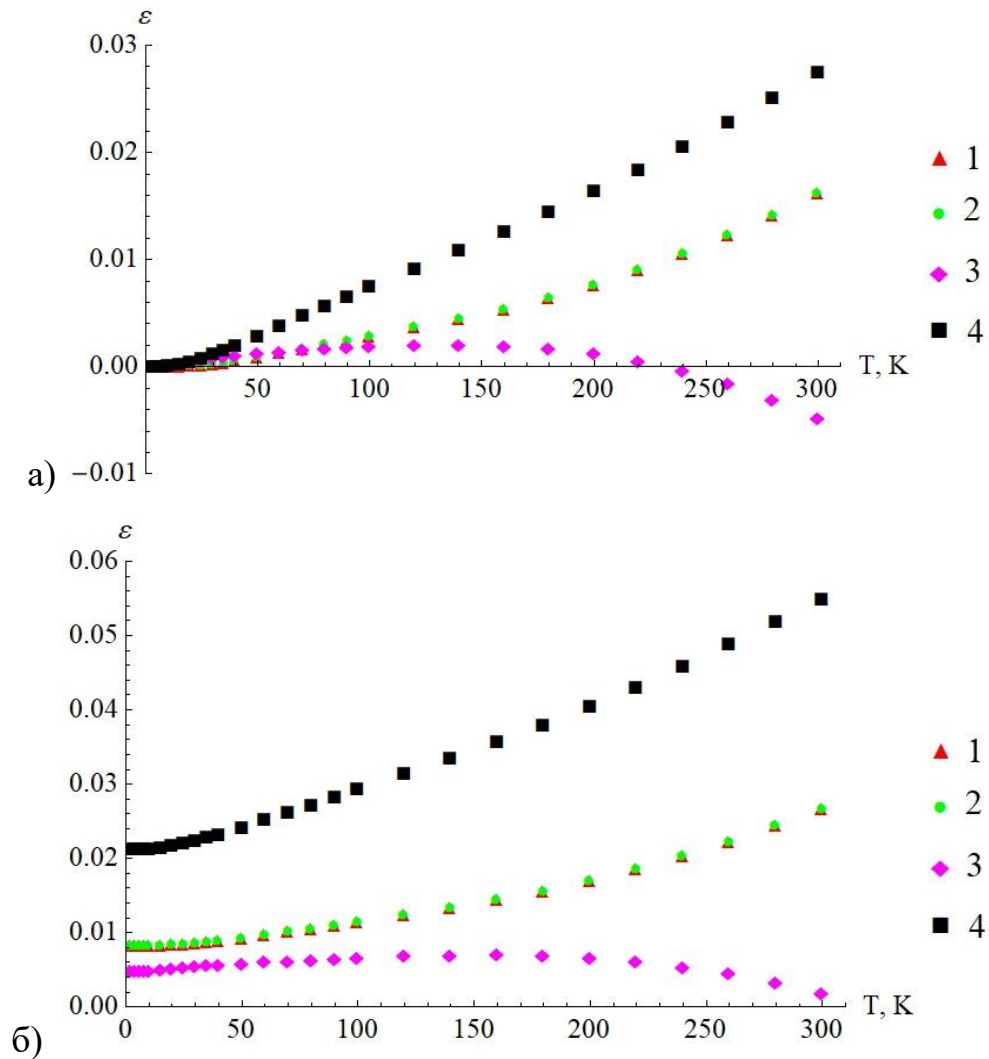


Рис. 5.2. Температурні залежності компонентів тензора деформації  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$ ,  $\varepsilon_{zz}$  (кр. 1-3) і сумарної нормальної деформації  $\varepsilon_{ii}$  (кр.4) для 2D-шарів індію, у площині ХОУ у напрямку  $\langle 110 \rangle$  при зовнішній стискуючій деформації  $10^3$  Па (а) і  $10^8$  Па (б).

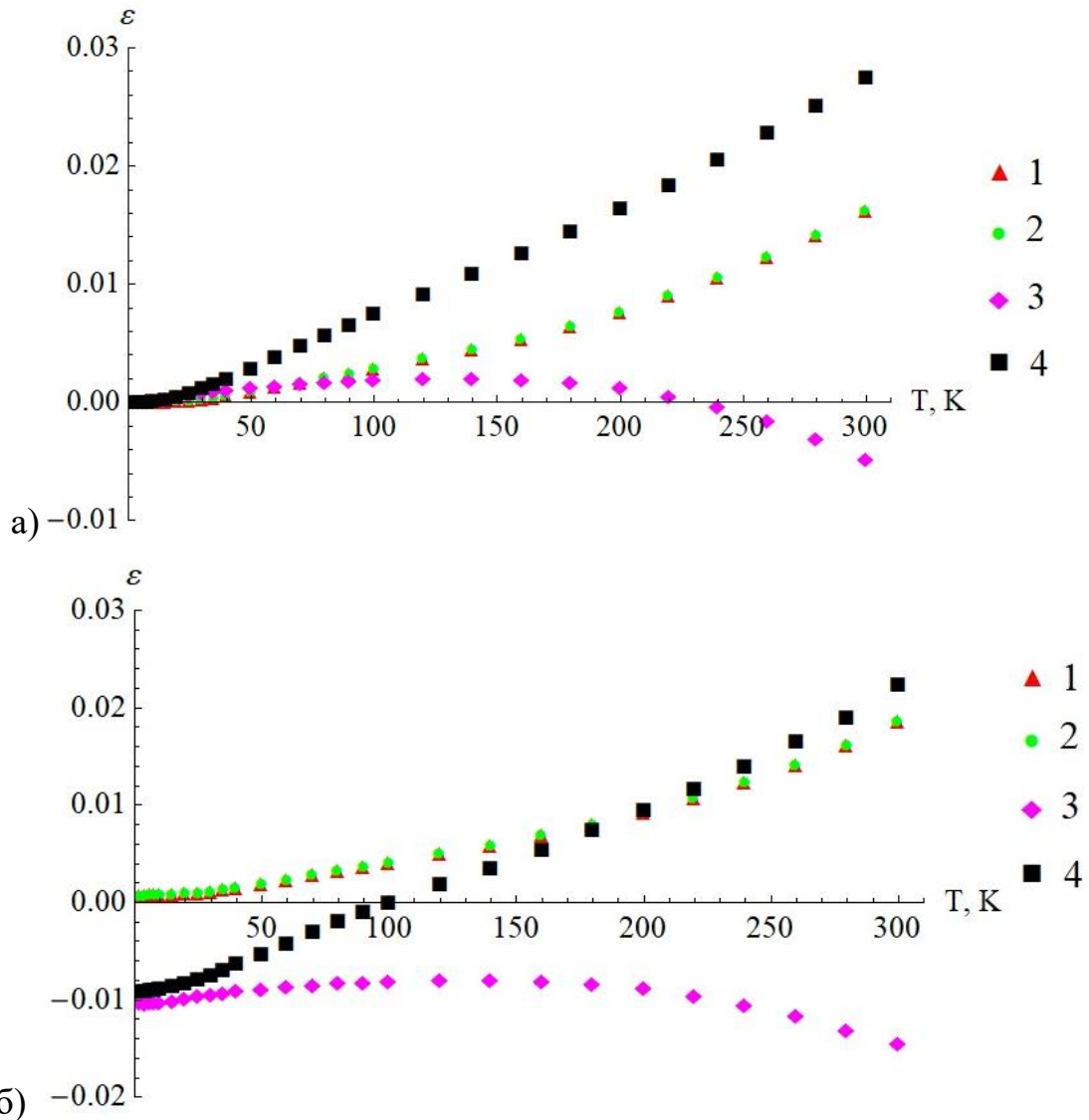


Рис. 5.3. Аналогічні залежності компонент тензора деформацій  $In$  у напрямку  $\langle 001 \rangle$  при зовнішній стискуючій деформації  $10^3 \text{ Па}$  (а) і  $10^8 \text{ Па}$  (б)

Відомо [12; 13], що полікристалічний індій при кімнатній температурі має малу міцність і високу пластичність, однак при пониженні температури до 77 К характеристики його міцності дещо зростають: наприклад,  $\sigma_B$  змінюється від  $2,94 \cdot 10^6 \text{ Па}$  при кімнатних температурах до  $1,275 \cdot 10^7 \text{ Па}$  при 170К і залишається таким аж до 77К. Тобто при наростанні температури вище 170 К має місце своєрідний провал міцності – зменшення його значення більш ніж у двічі. Але при цьому практично у 1,5 разу змінюється лише відносне видовження зразків (деформація розтягу), на відміну від відносного звуження (деформація стиску), яке зменшується всього на 16% (див. табл. 5.1) [11].

Табл. 5.1. Вплив температури на механічні властивості високо чистого (99,999 %) індію, виміряні при швидкостях деформації  $\dot{\varepsilon} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  [11]

$T_{\text{випр}}, \text{ K}$	$\sigma_B, \text{ МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
77	12,75	35	92
172	12,75	34	82
215	5,88	38	96
258	3,94	50	98
301	2,94	57	98

Оцінка величини деформації стиску, викликаній термічними напруженнями  $\varepsilon_T = 3\alpha T$ , показала, що для індію при кімнатних температурах вона буде порядку 0,045 у напрямку  $\langle 001 \rangle$  і -0,0225 у напрямках  $\langle 100 \rangle$  і  $\langle 010 \rangle$ , відповідно. Очевидно, що такі деформації не є чисто пружними і будуть реалізуватись не лише за рахунок зміщення атомів, але й шляхом руху і взаємодії дефектів, у тому числі лінійних. Однак при  $\sim 77\text{K}$  термічні напруження не будуть відрізнятись ні знаками, ані величиною, оскільки значення коефіцієнтів термічного розширення при цій температурі рівні між собою  $\alpha_{\perp} = \alpha_{\parallel}$  [8]. Пониження температури нижче 77K приведе до зростання термічних напружень, однак виключить із процесу деформації рух деяких дефектів, зокрема дислокацій, що буде акумулювати напруження у шарі, нарощуючи їх за відсутності релаксації, до величин порядку  $\sigma_B$ . Зрозуміло, що при напруженнях порядку  $\sigma_B$  величина і знак сумарної деформації будуть змінюватись в залежності від напрямку у кристалі і величини механічних напружень, особливо при температурах, нижчих 170 K, що підтверджується результатами, представленими на рисунках 5.4 – 5.8, де відтворені температурні залежності сумарної нормальної деформації у квазі-анізотропних шарах індію при стиску (рис. 5.4а) та розтягу (рис. 5.4б) в інтервалі значень  $\sigma$  від  $10^6$  до  $10^8$  Па.

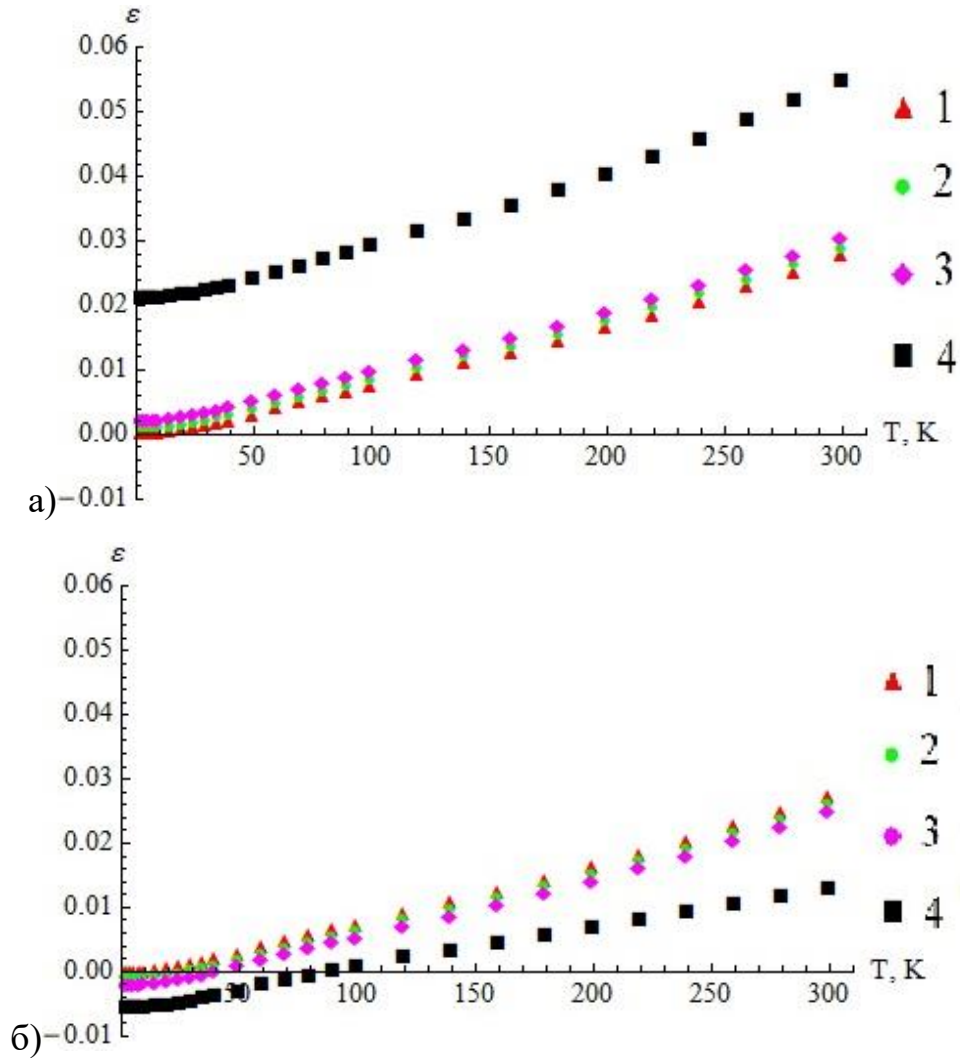
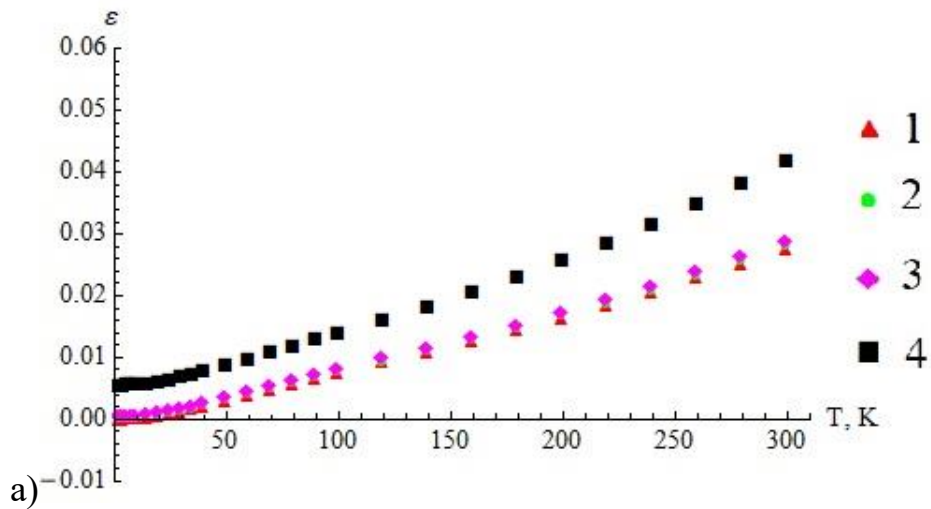


Рис. 5.4. Температурно-силові залежності сумарної нормальної деформації  $\sum \varepsilon_{ii}$  для 2D-шарів індію, у площині ХОУ у напрямку  $\langle 110 \rangle$  при різних зовнішніх деформаціях стиску (а) і розтягу (б).

1 –  $10^6$  Па; 2 –  $0,5 \cdot 10^7$  Па; 3 –  $10^7$  Па; 4 –  $10^8$  Па.



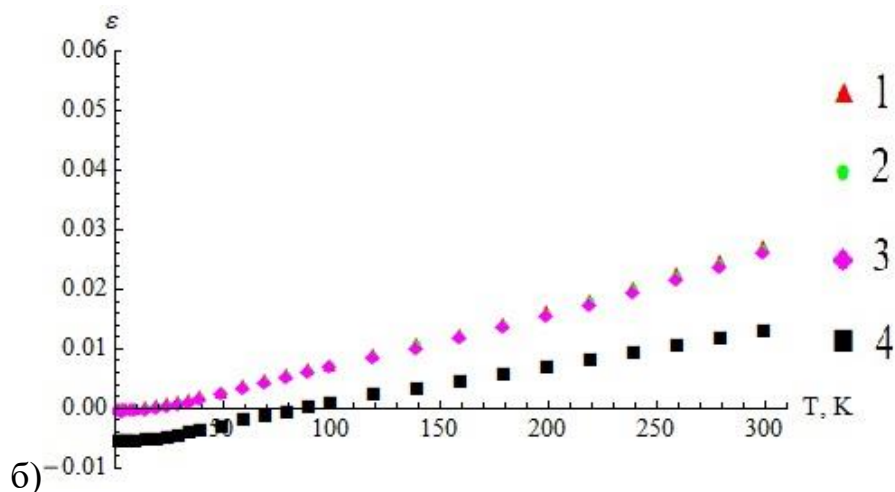
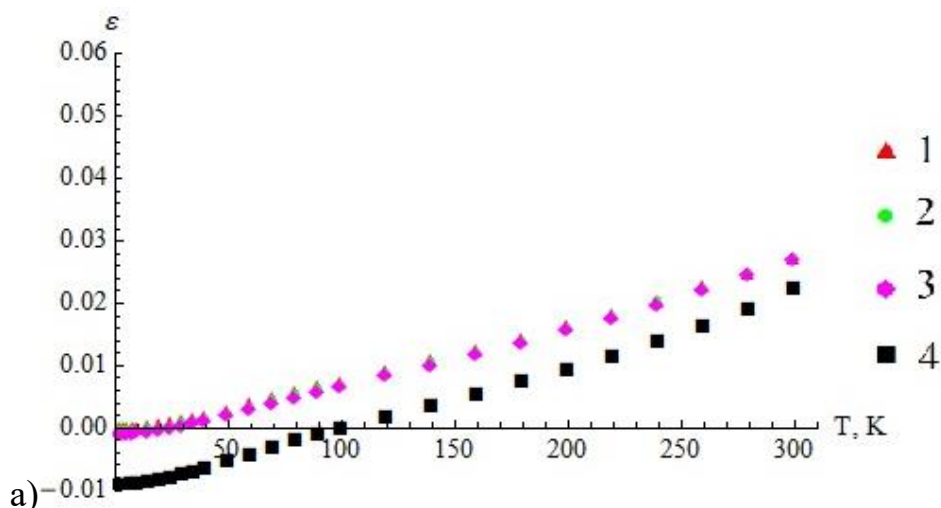


Рис. 5.5. Температурно-силові залежності сумарної нормальної деформації

$$\sum \varepsilon_{ii} \text{ у напрямку } \langle 101 \rangle.$$

1 –  $10^6$  Па; 2 –  $0,5 \cdot 10^7$  Па; 3 –  $10^7$  Па; 4 –  $10^8$  Па.

Як бачимо, у так названих «ауксетичних» (у об'ємному монокристалічному індії) напрямках деформації стиску зростають із збільшенням величини напружень і температури, залишаючись лише додатними (рис. 5.4а, рис. 5.5а), а при розтягуванні – зменшуються, поступово переходячи в область від'ємних значень. У той же час, при стискуванні у напрямку  $\langle 001 \rangle$  ситуація дзеркальна: з ростом температури і механічних напружень деформація зменшується і при значеннях  $\sigma = 10^8$  Па переходить у від'ємну область. При розтягуванні деформація зростає і залишається додатною у всій області температур і напружень.



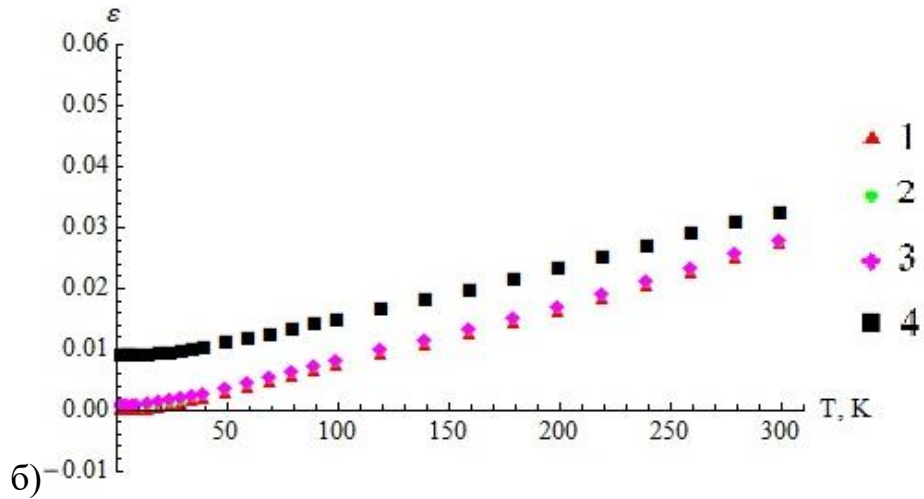
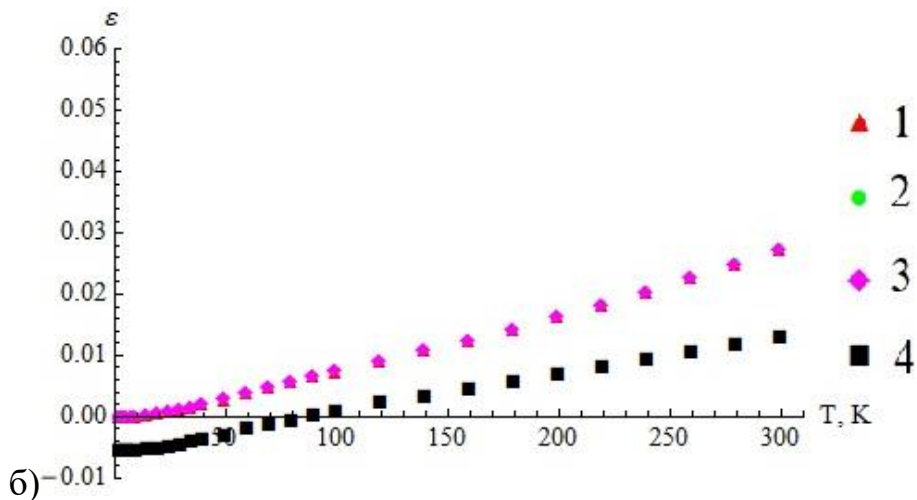
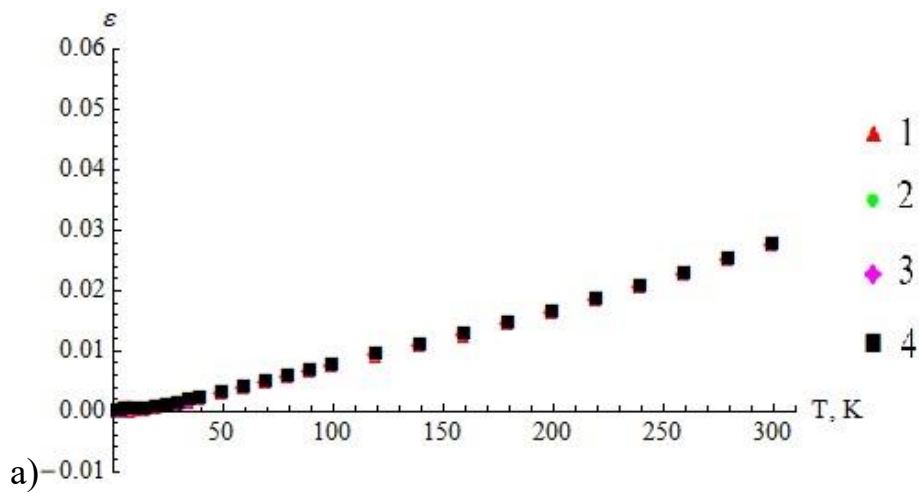
Рис. 5.6. Те ж у напрямку  $\langle 001 \rangle$  ( $\mu_{31}$ ).

Рис. 5.7. Температурно-силові залежності сумарної нормальної деформації  $\sum \varepsilon_{ii}$  для 2D-шарів індію, у площині YOZ у напрямку  $\langle 100 \rangle$  ( $\mu_{13}$ ) при різних зовнішніх деформаціях стиску (а) і розтягу (б).

1 –  $10^6$  Па; 2 –  $0,5 \cdot 10^7$  Па; 3 –  $10^7$  Па; 4 –  $10^8$  Па.

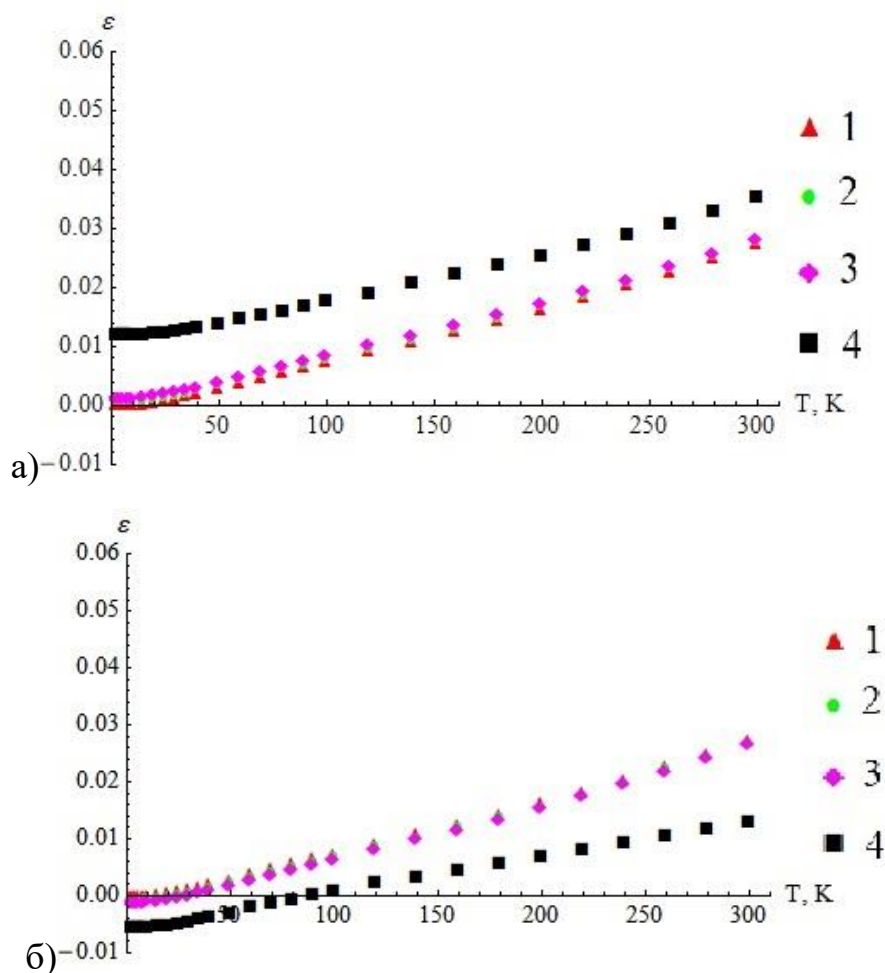


Рис. 5.8. Температурно-силові залежності сумарної нормальної деформації  $\sum \varepsilon_{ii}$  для 2D-шарів індію, у площині YOZ у напрямку  $\langle 100 \rangle$  ( $\mu_{12}$ ) при різних зовнішніх деформаціях стиску (а) і розтягу (б).

1 –  $10^6$  Па; 2 –  $0,5 \cdot 10^7$  Па; 3 –  $10^7$  Па; 4 –  $10^8$  Па.

Отже, у кристалах індію у напрямках  $\langle 110 \rangle$ ;  $\langle 101 \rangle$ ;  $\langle 100 \rangle$  розтягування при напруженнях порядку сотень МПа приводить до зменшення величини деформації з ростом механічних напружень та до інверсії знаку деформації в інтервалі 0-80 К, що не дивно з огляду на те, що напрямки  $\langle 110 \rangle$  і  $\langle 101 \rangle$  в об'ємному матеріалі є ауксетичними, тобто деформації у цих напрямках є аномальними, і при розтягуванні кристали повинні були б розбухати. А от у напрямку  $\langle 001 \rangle$  ситуація є дзеркальною до розглянутої вище: зменшення деформації та її інверсія в інтервалі 0 – 100 К спостерігається при стиску, хоча цей напрямок і не вважається ауксетичним в об'ємному індію, а при розтягуванні деформації залишаються позитивними (рис. 5.6б).



## 5.2 Особливості деформації шарів індію при криогенних температурах

Щоб зрозуміти природу отриманих результатів приймемо до уваги, що деформація шарів індію при криогенних температурах відбувається в умовах обмеженого простору і значно обмеженого низькими температурами руху лінійних дефектів, які є основними джерелами появи залишкової деформації для реальних кристалів. При температурах  $\sim 10\text{K}$  рух дислокацій реалізується в основному за рахунок руху геометричних перегинів [13], який протікає між енергетичними бар'єрами Пайєрлса. «Енергія такого бар'єра  $E_p$  може бути оцінена із співвідношення:  $E_p = \frac{Gb^3}{300d}$ , де  $G$  - модуль зсуву,  $b$  - вектор Бюргерса,  $d$  - міжплощинна відстань» [14]. Для крайових дислокацій в індії  $E_p \sim 1,2 \cdot 10^{-21}$  Дж ймовірність подолання цього бар'єра за низьких температур наближається до нуля. Однак перегини, які утворюються на дислокаціях, як при зародженні дислокації при вирощуванні шарів, так і при виникненні її в процесі деформації, чи релаксації напружень можуть подолати його за рахунок явища тунелювання [14]. Відомо, що «підбар'єрне» проходження перегинів можна розглядати як тунелювання солітонів, оскільки перегини на дислокаціях асоціюють з цими відокремленими нелінійними хвилями, які взаємодіють з потенціалом ґратки [14]. Із квантової механіки відомо, що тунельний ефект буде суттєвим, якщо виконуватиметься співвідношення

$$\exp\left(-\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m_s(E_p - E_K)}\right) = 1, \quad (5.1)$$

де  $l = l_{In} \sim 10^{-10}$  м – ширина перегину,  $\hbar$  – наведена стала Планка,  $m_s = (0,2 - 0,5)m_p = 8,36 \cdot 10^{-28}$  кг – маса солітона-перегину, якщо прийняти, що маса солітона має половину маси протона [14; 15]. Оцінка кінетичної енергії перегину  $E_K$ , проведена за співвідношеннями, представленими у [13], показала, що кінетична енергія солітона в індії  $E_{Kin}$  може бути  $\sim 1,02 \cdot 10^{-29}$  Дж, тоді

коефіцієнт тунелювання  $\exp(-\frac{2l_{In}}{h}\sqrt{2m_s(E_{Pln} - E_{Kln})}) = 0,65$ , що свідчить про високу ймовірність подолання перегинами на дислокаціях у індії бар'єрів Пайєрлса [15]. Цей чудовий результат свідчить про те, що квантове явище тунелювання притаманне не лише одноатомним системам (таким, як атоми He, наприклад), але й звичайним кристалічним системам, атоми яких за даних умов не проявляють квантових властивостей, але дефекти в них такими властивостями володіють [14; 15]. Ймовірність квантового тунелювання атомів можна оцінити за допомогою параметра де Бура  $\Delta$  [14]:

$$\Delta \sim h(mu)^{-1/2} / a, \quad (5.2)$$

де  $m$  - маса атома (солітона),  $u$  - енергія взаємодії сусідніх атомів (солітонів), що знаходяться на відстані  $a$ . Нехай енергія солітона визначається енергією пружної взаємодії подвійних перегинів на дислокаціях у кристалі, яку, вслід за авторами [12; 14], знайдемо користуючись співвідношенням (5.3)

$$u = \frac{Gb^2 a^2 (1 - 2\mu)}{8\pi L (1 - \mu)}. \quad (5.3)$$

У співвідношенні (5.3)  $b$  – вектор Бюргерса,  $L$  – відстань між перегинами.

Залежність енергії взаємодії між солітонами від величини і знаку коефіцієнтів Пуассона свідчить про те, що параметр де Бура у різних кристалографічних напрямках буде різним. Для всього діапазону зміни коефіцієнтів Пуассона в індії від 0,9 до – 0,7 представлені на рис. 5.9а. При значенні  $\mu=0.5$  функція  $u(\mu)$  зазнає інверсії. Оцінка значень параметра де Бура показала, що перегини-солітони на дислокаціях у індії мають відносно високу ймовірність тунелювання (0,15 – 0,3), яка наростає з наближенням до  $\mu=0.5$  (рис. 5.9 б), що свідчить про достатньо високу ймовірність тунелювання геометричних перегинів на дислокаціях у цьому матеріалі у тих кристалографічних напрямках, для яких  $\mu \geq 0,5$ . Тобто, якщо в процесі росту індієвих шарів стимулювати утворення текстур, для яких  $\mu_{12} \geq 0,5$ ,  $\mu_{13} \sim 0,5$ , то в них з високою ймовірністю виникатимуть своєрідні канали підвищеної пластичності (див. рис.

5.7 і рис. 5.8).

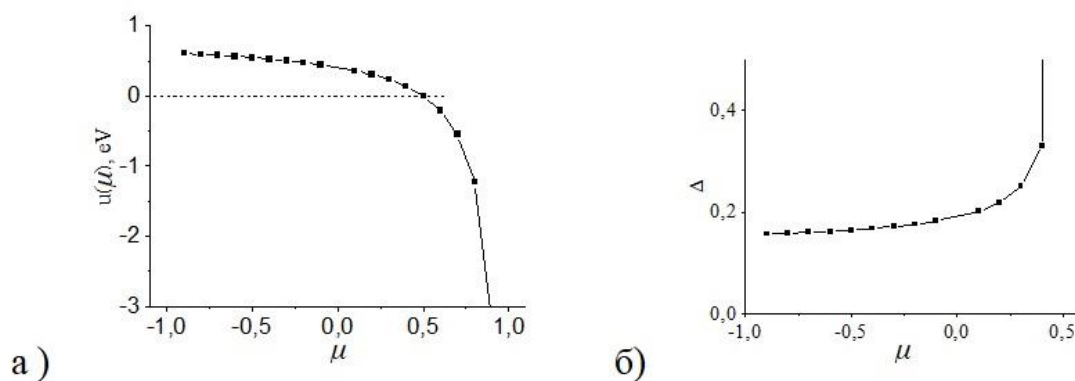


Рис. 5.9. Залежність величини енергії зв'язку дислокаційних перегинів (а) і параметра де Бура (б) для індію від величини і знаку коефіцієнтів Пуассона

Таке припущення до певної міри підтверджується зміною характеру полів зміщень навколо крайових дислокацій у індії (рис. 5.10): воно стає суттєво відмінним при  $\mu \geq 0,5$ , набуваючи принципово іншого характеру.

Зауважимо, що інтервал температур 15-80К для індію є «аномальним»: у ньому автори [16] спостерігали тунельну електропровідність для нано-частинок діаметром 7-8 нм, яка вище 100 К ставала щезаючи малою, а автори [8] повідомляли про аномалії коефіцієнтів термічного розширення, повзані з переходом індію в надпровідний стан.

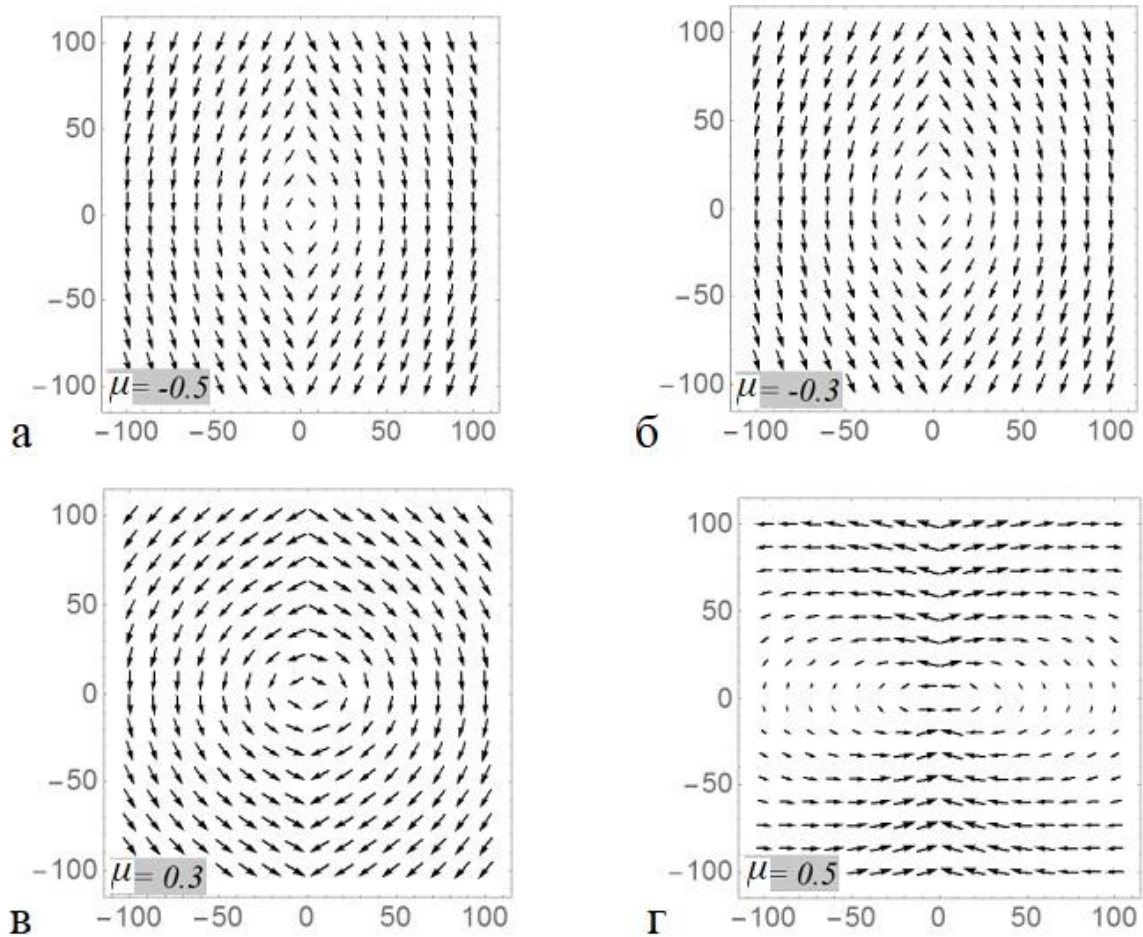


Рис. 5.10. Залежність векторних полів зміщення атомів поблизу крайової дислокації у індію при різних значеннях коефіцієнтів Пуассона

Отже, моделювання термомеханічних властивостей тонких шарів індію з урахуванням  $\mu_{ij}(T)$ ,  $E_i(T)$  та  $\alpha_{ij}(T)$ , технології вирощування та умов їх термоциклювання, дозволяє прогнозувати можливі механізми релаксації напружень у таких шарах, та підбирати технологічні умови вирощування шарів з каналами підвищеної пластичності.

### Висновки до розділу 5

1. Змодельовані температурні залежності термомеханічної деформації в нанощарах індію в інтервалі 0-300К виявили, що при жорсткому термоциклюванні, деформації стиску у нанощарі, які виникають у напрямку  $\langle 001 \rangle$ , будуть

від'ємними до 100 К, а деформації розтягу у напрямках  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  – при температурах до 80 К.

2. Проведена оцінка коефіцієнтів прозорості бар'єрів Пайерлса та параметра де Бура для перегинів на дислокаціях в індії. Показано, що в широкому інтервалі значень коефіцієнтів Пуассона існує достатньо висока ймовірність тунелювання перегинів на дислокаціях (0,15 – 0,3), яка досягає максимуму при  $\mu \geq 0,5$ .
3. Запропоновано механізм утворення каналів підвищеної пластичності, вздовж яких відбувається релаксація механічних напружень в шарах індію при криогенних температурах, який опосередковано підтверджується поведінкою векторних полів напружень навколо крайових дислокацій, і наявністю унікальних герметизуючих властивостей у сплавів індію.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Фигуровский Н.А. Открытие элементов и происхождения их названий. Москва : Наука, 1970. 200 с.  
<http://padabum.com/x.php?id=28500>
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. ч.1. Под ред. К.А. Большакова. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. Москва : Высшая школа. 1976. 368 с.  
<https://www.usgs.gov/centers/nmic/indium-statistics-and-information>
3. Федоров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. Москва : Наука/Интерпериодика. 2000. 276 с. – ISBN 5-02-005205-1, 5-7846-0048-6.  
<https://www.usgs.gov/centers/nmic/indium-statistics-and-information>
4. Cheng X., Liu C. and Silberschmidt V.V. Numerical analysis of thermo-mechanical behavior of indium micro-joint at cryogenic temperatures. *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 52. № 1. P 274 – 281
5. Indium joints for cryogenic gravitational wave detectors / G Hofmann and others. *Class. Quantum Grav.* 2015. Vol. 32, №245013 . 18 pp.  
doi:10.1088/0264-9381/32/24/245013
6. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Гунько М.М. Явище ауксетичності в твердих тілах: Чернівці: Друк Арт, 2016. 178 с.
7. Раранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Тащук Р.Ю., Лисюк О.В., Тащук О.Ю. Особливості деформації в кристалах ін у широкому інтервалі температур / Features of Deformation in Crystals of Indium in a Wide Range of Temperatures. // *Металлофізика и новейшие технологии*. 2018. Т. 40. №11. С.1453-1463.
8. Novikova S.I. Teplovoye rasshireniye tverdykh tel. Moskva: Nauka. 1974.
9. X. Cheng, C. Liu, V.V. Silberschmidt, Auxetic Materials and Structures. Berlin: Springer. 2015 591 p.
10. Landolt H., Börnstein R. Physikalisch-chemische tabellen: Berlin: Springer Verlag, 1912. 1333 s.
11. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов.

Справочник. Москва : Металлургия. 1980. 296 с.

12. Яценко С.П. Индий. Свойства и применение. Москва : Наука. 1987. 256 с

13. Хирт, Дж., Лоте И. Теория дислокаций. Москва: Атомиздат, 1972. 600 с.

14.. Мелик-Шахназаров В.А, Мирзоева И.И., Наскидашвили И.А. *Письма в ЖЭТФ*. 1986. №43. - P.247.

15. М.М. Аракелян. Анализ и моделирование процесса движения дислокаций в монокристаллах алюминия. *Известия НАН Армении, Физика*. 2015. №1, т.50 С. 126-133.

16. Ivanov O.N., Sudzhanskaya I.V. Tunneling Conductivity in the Normal Phase of Superconducting Indium in Porous Glass. *Journal of nano- and electronic physics /Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Vol. 7, № 2. 02044(4pp).

17. Raranskyi M.D., Oliynich-Lysiuk A.V., Kurek I.G., Tkach O.O., Tashchuk R.Yu., Lysiuk O.V. Features of Thermoplastic Deformations of Quasi-Anisotropic 2D Layers of Indium. *Metallophysics and Advanced Technologies*. 2020. Vol. 42, no. 7. P. 1015–1027. DOI: 10.15407/mfint.42.07.1015.

18. Reserch features of deformation of nano-microcrystalline auxetics / Oliynich-Lysyuk A.V and others. *International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017)*. Chernivtsy. Abstract Book edited by Dr. Olena Fesenko. Kiev : SME Burlaka, 2017.- P. 758.

19. Дослідження процесів деформації в кристалах In у широкому інтервалі температур / М.Д. Паранський та ін. *MATERIALS of VI INTERNATIONAL SCIENTIFIC - PRACTICAL CONFERENCE «STRUCTURAL RELAXATION IN SOLIDS»* May 22 - 24, 2018. Vinnitsia, Ukraine. 2018. P.23-25.

20. Особливості деформації мікрокристалічного індію в широкому інтервалі температур / А. Олійнич-Лисюк та ін. *Тези доповідей на III Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2018)»*, 21-23 листопада 2018 р. Дніпро. Україна, - С.196-197.

21. Thermoplastic Properties of Quasi-Isotropic Indium Layers / Raransky M.D., Tashchuk R.Yu., Kurek I.G., Oliynich-Lysyuk A.V. I| *Abstract book. XVII*

*International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. Ivano Frankivsk, May 20-25, 2019. - P.257.

22. Про інверсію знаку деформації в шарах In. / Раранський М.Д. та ін. *Функціональні матеріали для інноваційної енергетики ФМІЕ-2020*. 25-27 травня 2020 р. Київ. - С. 49.

23. Change of mechanism of thermoplastic deformation in Indium nanolayers // Tashchuk R.Yu. and others *8-ма Міжнародна конференція "Нанотехнології та наноматеріали" НАНО-2020*. 26 -29 серпня 2020 р. Львів. С. 24.

24. Тунелювання як можливий механізм самоорганізації дислокаційно-домішкових підсистем / Раранський М.Д. та ін. *Кластерні та наноструктурні матеріали (СНМ-6)*. 5 – 9 жовтня 2020 р. Ужгород.

25. Перетворення ауксетичного індію у звичайний у процесі пластичної деформації його 2D шарів / Раранський М.Д., та ін. *Кластерні та наноструктурні матеріали (СНМ-6)*. 5 – 9 жовтня 2020 р. Ужгород



## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. В роботі створено пакет комп'ютерних програм для побудови характеристичних поверхонь модулів Юнга, кутових розподілів коефіцієнтів Пуассона, вказівних поверхонь ауксетичності, екстремальних значень коефіцієнтів Пуассона, ступеню ауксетичності анізотропних кристалів з різним типом хімічного зв'язку, кристалічної структури та досконалості, що зазнають аномальної деформації.

2. За його допомогою *вперше* побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга, кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  та вказівні поверхні ауксетичності сплавів *Ag-Au*, *Cu-Ni*, *Cu-Au*, *Cu-Zn*, *Cu-Mn*, а також високобаричних надтвердих метастабільних монокристалів діоксиду кремнію – коеситу (моноклінна сингонія) та стишовіту (тетрагональна сингонія). Виявлено анізотропію екстремальних значень модулів Юнга досліджуваних монокристалів:  $E_{\langle 100 \rangle} < E_{\langle 110 \rangle} < E_{\langle 111 \rangle}$ . Встановлено надзвичайно високу чутливість складової  $E_{\langle 110 \rangle}$  як до фазових перетворень типу «порядок–безпорядок» (типу впорядкування), так і до перетворень мартенситного типу. Показано, що досліджувані сплави є в основному неаксіальними ауксетиками.

3. Для сплавів *Cu-Ni* та *Cu-Mn* *вперше* виявлено аномалії концентраційних залежностей ауксетичних параметрів  $\mu_{min}(X)$ ,  $\mu_{max}(X)$  та  $S_a(X)$  поблизу точок фазового переходу другого (магнітне перетворення) і першого (термопружне мартенситне перетворення) роду, відповідно. Показано, що збільшення ступеня ауксетичності  $S_a$  супроводжується для них одночасним зменшенням мінімальних та зростанням максимальних значень екстремальних коефіцієнтів  $\mu_{ektr}$ .

4. Встановлено, що абсолютна ауксетичність у кристалах кремнезему з різною структурою та іонно-ковалентним типом зв'язку; виникає при наближенні до точок фазового перетворення 1-го роду при  $T_{\phi 1} = 846$  К і  $T_{\phi 2} = 1050$  К. У даному інтервалі температур у певних кристалографічних напрямках у кристалах виникають аномальні ефекти: рівність повздовжніх  $\nu_l$  і поперечних

$v_{t1}$  і  $v_{t2}$  фазових швидкостей ультразвуку:  $v_l = v_{t1} = v_{t2}$ , яка безпосередньо пов'язана з появою від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона і може слугувати в якості критерію виникнення ауксетичності у кристалах.

5. Побудовані вказівні поверхні ауксетичності неорганічних і органічних монокристалів моноклінної сингонії (лабрадориту,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\beta\text{-F}_6\text{H}_4\text{F}_6$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ ). Виявлено, що екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона значно (в 4-8 разів) перевищують мінімально та максимально допустимі границі для ізотропних кристалів, які знаходяться в інтервалі  $-1 \leq \mu \leq 0,5$ . Встановлено, що рекордні екстремальні значення коефіцієнтів Пуассона для кристалічних матеріалів є наслідком надзвичайно високої анізотропії пружних властивостей монокристалів моноклінної сингонії. Виявлено, що для досліджених монокристалів зростання ступеню  $S_a$  приводить до перетворення часткових ауксетиків з локалізацією від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона у просторі тільки у певних кристалографічних напрямках у вигляді окремих плям, до майже повних ауксетиків з поверхнею ауксетичності майже у вигляді сфери. Показано, що збільшення ступеня ауксетичності  $S_a$  для неорганічних кристалів супроводжується одночасним зменшенням мінімальних  $\mu_{\min}$  і зростанням максимальних  $\mu_{\max}$  значень коефіцієнтів Пуассона, як і для деяких інтерметалічних сплавів. Для органічних молекулярних кристалів  $S_a$  задовільно корелює з температурою плавлення кристалів: чим нижча температура плавлення, тим  $S_a$  ближча до 1 (повна ауксетичність).

6. На змодельованих температурно-силових залежностях термомеханічної деформації в наночарах індію в інтервалі 0-300К виявлено області інверсії знаку деформацій в інтервалі 0-80К при розтягу у напрямках  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  і в інтервалі 0-100 К при стиску в напрямку  $\langle 001 \rangle$ : ріст механічних напружень приводить не до зростання деформації, а до її зменшення і виникнення від'ємних деформацій у вказаних інтервалах температур. Показано, що врахування температурно-просторових залежностей  $\mu_{ij}(T)$ ,  $E_i(T)$  та  $\alpha_{ij}(T)$  для наночарів індію у широкому інтервалі температур при моделюванні термомеханічних властивостей дозволяє виявити, враховуючи технологію їх

вирощування та умови термоциклювання, особливості деформації в кожному кристалографічному напрямку і спрогнозувати можливі механізми релаксації механічних напружень у таких шарах за рахунок підбар'єрного руху дислокаційних перегинів. Виявлено, що в широкому інтервалі значень коефіцієнтів Пуассона існує достатньо висока ймовірність тунелювання перегинів на дислокаціях (0,15 – 0,3), яка досягає максимуму при  $\mu \geq 0.5$ . Запропоновано механізм релаксації механічних напружень в шарах індію в умовах обмеженої рухливості дислокацій по каналах підвищеної пластичності, які виникають у напрямках, де  $\mu \sim 0,5$ .

7. Встановлено, що незалежно від типу хімічного зв'язку (ковалентний чи металевий) механічні напруги біля дислокацій в ауксетичних напрямках у часткових (змішаних) ауксетичних кристалах  $\alpha$ -кварцу,  $\alpha$ -кристобаліту та *Si-Mn* у рази менші, ніж у неауксетичних. Концентрація *s* точкових дефектів у дислокаційних атмосферах в ауксетичних напрямках менша, ніж у неауксетичних, і спостерігається у вузьких ( $10^{-6}\text{м}$ -  $10^{-8}\text{м}$ ) каналах поблизу ядра дислокації, що сприяє полегшеному руху дислокацій (чи дислокаційних перегинів) у ауксетичних напрямках, перетворюючи їх на своєрідні канали підвищеної пластичності, а, отже, і канали релаксації механічних напружень.

## ДОДАТОК

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Наукові праці, в яких опубліковані  
основні наукові результати дисертації**

***Наукові праці у виданнях, включених до переліку  
наукових фахових видань України***

1. Raranskyi M.D., Oliinych-Lysiuk A.V., Kurek I.G., Tkach O.O., Tashchuk R.Yu., Lysiuk O.V. Features of Thermoplastic Deformations of Quasi-Anisotropic 2D Layers of Indium. *Metallophysics and Advanced Technologies*. 2020. Vol. 42, no. 7. P. 1015–1027.

***Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань  
України та проіндексовані у наукометричній базі даних Scopus***

2. Раранський М.Д., Олійнич-Лісюк А.В., Тащук Р.Ю., Лісюк О.В., Тащук О.Ю. Особливості деформації в кристалах індію у широкому інтервалі температур / Features of Deformation in Crystals of Indium in a Wide Range of Temperatures. // *Металлофізика и новейшие технологии*. 2018. Т. 40. №11. С.1453-1463.
3. Раранський М.Д., Олійнич-Лісюк А.В., Тащук Р.Ю., Тащук О.Ю., Струк А.Я, Унгурян М.А. Ауксетичні властивості деяких інтерметалічних сполук / Auxetic properties of some intermetallic compounds. *Фізика і хімія твердого тіла / Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, no. 4. P. 764-775.

***Наукові праці у періодичних наукових виданнях,  
проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus***

4. Raransky M., Oliinych-Lysiuk A., Tashchuk R., Unhurian M. Discovering the mechanisms that form the auxetic properties of single crystals in a monoclinic crystal system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 5, no. 5 (107). (Q3).

5. Raranskiy M.D., Oliynych-Lysiuk A.V., Tashchuk R.Yu., Struk A.Ya., Tashchuk O.Yu., Hulyk S. V. Auxetic properties of silicon dioxide single crystals. *SPIE*. 2021, Vol. 12126. ISSN: 0277-786X

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

6. Oliynich-Lysyuk A.V., Tashchuk O.Yu., Tashchuk R.Yu., Raransky M.D. Reserch features of deformation of nano-microcrystalline auxeticsю. The International research and practice conference “*Nanotechnology and Nanomaterials*” (NANO-2017),. Abstract Book (Chernivtsy, 23-26 August 2017) / Edited by Dr. Olena Fesenko. - Kiev: SME “Burlaka”, 2017. P. 758.
7. Раранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Ташчук Р.Ю., Лисюк О.В., Ташчук О.Ю. Дослідження процесів деформації в кристалах in у широкому інтервалі температур. *Materials of vi international scientific - practical conference «Structural relaxation in solids»* (Vinnitsia, 22 - 24 May 2018)/ Vinnitsia, 2018. P. 23-25.
8. Олійнич-Лисюк А.В., Раранський М.Д., Ташчук О.Ю., Ташчук Р.Ю., Лисюк О.В. Особливості деформації мікрокристалічного індію в широкому інтервалі температур. *III Всеукраїнська науково-практичній конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2018)*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., Дніпро, 21-23 листопада 2018. Дніпро, 2018. С. 196-197.
9. Raransky M.D., Tashchuk R.Yu., Kurek I.G., Oliynich-Lysyuk A.V. Thermoplastic Properties of Quasi-Isotropic Indium Layers. *XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials.* / Ed. By Prof. V.V. Prokopiv. Ivano Frankivsk: Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2019. P. 257.
10. Раранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Курек І.Г., Ташчук Р.Ю., Ташчук О.Ю. Про інверсію знаку деформації в шарах In. II Міжнародна конференція “*Функціональні матеріали для інноваційної енергетики*”

- (ФМІЕ-2020): матеріали Міжнар. конф., Київ, 25-27 травня 2020. Київ, 2020. С. 50.
11. Tashchuk R.Yu., Raransky N.D., Oliinych-Lysiuk A.V., Kurek I.G., Tashchuk O.Yu. Change of mechanism of thermoplastic deformation in Indium nanolayers. The International research and practice conference “*Nanotechnology and Nanomaterials*” (NANO-2020): Abstract Book of participants of the International research and practice conference (Lviv, 26 – 29 August 2020) / Edited by Dr. Olena Fesenko. Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2020. P. 24.
  12. Raransky M.D., Oliinych-Lysiuk A.V., Kurek I.G., Tashchuk O.Yu., Tashchuk R.Yu. Conversion of auxetics into an ordinary crystal in the process of plastic deformation of the indium- nanolayers. “*Clusters and Nanostructured Materials*” (CNM-6): Materials of the International Meeting, Uzhgorod, 5 – 9 October 2020. Uzhgorod, 2020. P. 167-169.
  13. Раранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Курек І.Г., Тащук Р.Ю. До питання про природу термопластичної деформації тонких неауксетичних і ауксетичних шарів індію. *V Всеукраїнська науково-практичній конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп’ютерних систем» (MEICS-2020): матеріали наук.-практ. конф., Дніпро, 25-27 листопада 2020. Дніпро, 2020. С. 193-194.*
  14. Раранський М. Д., Олійнич-Лисюк А. В., Тащук Р. Ю., Тащук О. Ю. Про особливості релаксації механічних напружень в частково ауксетичних матеріалах у процесі їх пластичної деформації. VII Міжнародна науково-практична конференція “*Структурна релаксація у твердих тілах*”: матеріали наук.-практ. конф., Вінниця, 25-27 травня 2021. Вінниця, 2021. С.14.
  15. Раранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Тащук Р.Ю., Тащук О.Ю. Про можливий механізм релаксації руйнівних напружень у частково ауксетичних матеріалах. “*Функціональні матеріали для інноваційної енергетики*” (ФМІЕ-2021): матеріали Міжнар. конф., Київ, 25–27 травня 2021. Київ, 2021. С. 40.

16. Раранський М.Д., Олійнич-Лисюк А.В., Ташук Р.Ю., Ташук О.Ю. Особливості поведінки лінійних дефектів у реальних частково ауксетичних матеріалах. III Всеукраїнська конференція: молодих учених “Сучасне матеріалознавство. матеріали та технології” (СММТ-2021): матеріали Всеукр. конф., Київ, 19-20 жовтня 2021. Київ, С. 47.