

Я.П. Салій, І.М. Фреїк

Деформаційні ефекти в кристалах зі структурою флюорита під час стискання

Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника
76025, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, Україна, e-mail: saliyvaroslav@gmail.com

Виконано комп'ютерне дослідження методом молекулярної динаміки, близьке до звичайного натурального статичного дослідження на міцність під час стискання, кристалів фториду кальцію зі структурою флюориту, що складається з 448 йонів, які взаємодіють за потенціалу Борна-Маєра в зразку з вільними граничними умовами. Отримані дані про деформацію ідеальних кристалів CaF_2 , при їх стиску силою, що змінюється з постійною швидкістю вздовж $[110]$ за 360-1170 К протягом 20000 кроків по часу. Підтверджена немонотонність залежності границі пружності від температури, раніше виявлена експериментально в кристалах CaF_2 і BaF_2 і яка пояснена в рамках теорії перколяції. На макрорівні простежено пружнопластичну деформацію кристалів.

Стаття поступила до редакції 05.10.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Комп'ютерне моделювання поведінки складних систем чи об'єктів, що знаходяться в критичних умовах, особливо в співвідношенні з даними прямих експериментальних досліджень, може слугувати не тільки джерелом нової фізичної інформації, яку важко, а зазвичай неможливо отримати з лабораторних експериментів, але й для перевірки фізичних моделей і підходів. Комп'ютери з потужного інструмента для розв'язку теоретичних моделей перетворились у важливу частину постановки нових наукових проблем.

Молекулярно-динамічне моделювання знайшло широке застосування для опису і передбачення властивостей твердих електролітів – фторидів лужноземельних металів з суперйонною провідністю [1-3]. За низьких температур ці кристали є звичайними йонними провідниками і лише незадовго до плавлення настає фазовий перехід, який супроводжується значним збільшенням провідності та аномалією теплоємності, що зв'язано з початком руйнування аніонної підґратки. Методом молекулярної динаміки в [4] встановлено, що в кристалічному суперйонному провіднику CaF_2 за достатньо високих температур 1800 – 3000 К йони фтору всередині стабільної підґратки металу ведуть себе як рідина. В [5] експериментально вивчався розподіл деформації BaF_2 , що застосовуються в швидкодіючих, радіаційно-стійких сцинтиляційних детекторах для позитронно-емісійної томографії [6]. Ці кристали досліджувались під час стискання

вздовж $[110]$ і $[112]$ з постійною швидкістю деформації в інтервалі температур 340 – 1200 К. Встановлено, що за температур, які більші 770 К, у деформованих зразках спостерігається сильна локалізація пластичної деформації у вузьких зонах, де деформація зсуву досягає сотень процентів. Подібні явища в металах пояснені можливістю пластичної формозміни кристалів шляхом гідродинамічного потоку в самоорганізуючих структурних елементах [7].

Ця робота проведена з метою оцінки методом молекулярної динаміки властивостей кристалів із властивістю флюориту і порівняння їх з експериментальними даними. Для цього реалізовано запропонований у [8] метод визначення міцнісних модельних кристалів, близьких до методів, що застосовуються в умовах звичайної статички.

І. Постановка задачі

Раніше нами в [9] методом молекулярної динаміки показана можливість формування рівновісних кристалів ізомеричної форми зі структурою типу NaCl або CaF_2 в залежності від заряду йонів. У даній роботі для утворення кристалів зі структурою флюориту також в якості міжйонного потенціалу взаємодії використовувався парний потенціал Борна-Маєра:

$$U_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2 / r + V_{ij} \exp(-r/R_{ij})$$

тут r – міжйонна відстань, Z_i – заряд i -го йона в одиницях елементарного заряду e , V_{ij} і R_{ij} –

параметри відштовхування іонних оболонок пари ij . У роботі [5] для кристалів CaF_2 на підставі узгодження розрахованих з експериментальними енергій, густини і стискання були запропоновані наступні набори параметрів такого потенціалу:

$$Z_1 = 1, Z_2 = 2, B_{12} = 1912 \text{ эВ}, \\ B_{11} = B_{22} = 0, R_{12} = R_{11} = R_{22} = 0,290 \text{ А}^0.$$

Моделюючи, використовували систему, в якій основними одиницями слугували довжина 1А^0 , енергія 1еВ і маса атома кисню. Одиниця часу в такій системі рівна $t_0 = 4,072 \cdot 10^{-14}$ с. При цьому величина сили вимірюється в $\text{еВ}/\text{А}^0$ і відповідає $1,6 \cdot 10^{-9}$ Н.

Призматичні зразки для стиску з гранями (110) , $(1\bar{1}0)$ і (001) , аналогічно зразкам в експерименті [6], виготовлені з початково кубічних кристалів з гранями $\{100\}$, підтримувались за заданої температури.

Внутрішнє навантаження прикладене до йонів поверхневого шару кінцевих країв зразка - граней (110) . Для цього всі йони один раз на початку комп'ютерного експерименту попередньо були розділені на три групи: внутрішні, лівого і правого захватів.

Для визначення міцності зразків вирішували по часу методом других кінцевих різниць [10] систему квадратичних диференціальних рівнянь, що описують рух йонів, враховуючи для поверхневих атомів у захватах прикладені вздовж $[110]$ зовнішні сили, що зростають з постійною швидкістю, коли на кожному кроці інтегрування приріст сили складав $5 \cdot 10^{-6} \text{ еВ}/\text{А}^0$, забезпечуючи приблизно один і той же час пружного навантаження. Деформація обчислюється як відносна зміна відстані між центрами захватів зразка. Результатом розв'язку були діаграми зусилля – деформація зразка, а також серії кадрів процесу стискання.

III. Результати обчислень

Моделювалась деформація зразків CaF_2 зі структурою флюориту в рівноважному стані зовнішньою силою навантаження, що зростає з

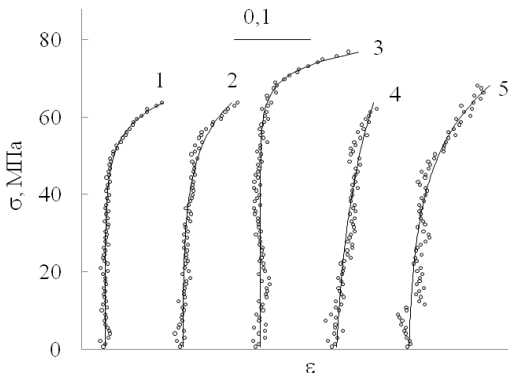


Рис. 1. Діаграма стискання кристалітів CaF_2 за різних температур T, K : 1 – 360, 2 – 540, 3 – 720, 4 – 900, 5 – 1080. Точки – комп'ютерний експеримент, лінія – апроксимальна залежність.

постійною швидкістю, в напрямку $[110]$ за різної температури. Розрахунки виконані в квазіізотермічному режимі деформації, який значно знижує можливість появи коливань атомів і аналогічний методу штучного демпфірування [11]. Швидкість зміни напруги вибиралася така, за якої зразок руйнувався за видимий час комп'ютерного експерименту. Результати проведених модельних розрахунків показані на рис.1. Співставлення діаграм стиску від початку деформації зразка до деякої сили навантаження, за якої відбувається швидкий процес деформації, що закінчується його руйнуванням, за певної температури показує їх деяке розходження. З підвищенням температури навантаження супроводжується більш глибокими і частими збуреннями в деформації зразка; більш того, збільшується його стиск до руйнування. Из рис.1 видно, що під час збільшення температури спостерігається немонотонна зміна ходу залежності.

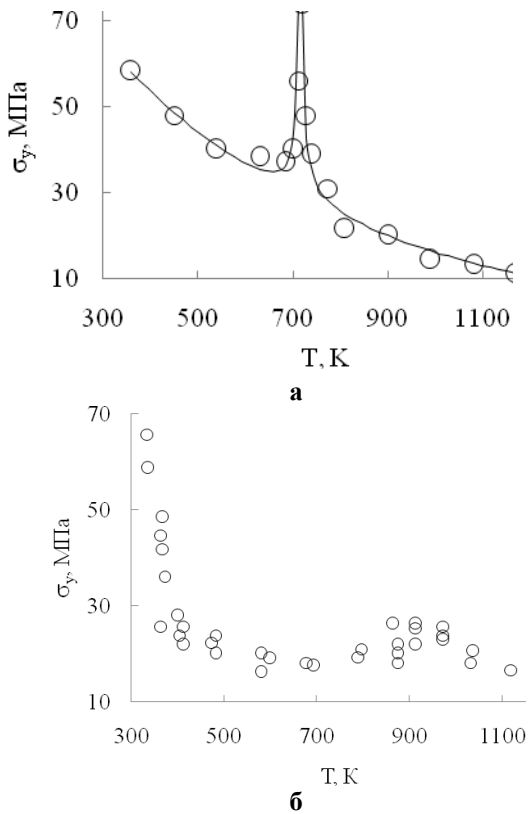


Рис. 2. Температурні залежності границі міцності: а) розрахункова – точки, апроксимальна – суцільна лінія для кристалітів CaF_2 , б) експериментальна для монокристалів BaF_2 [5].

За температури $\sim 710\text{K}$ спостерігається аномальне зростання лінійної пружної межі.

Для апроксимації деформаційних залежностей задовільно підійшла функція

$$\sigma = E \epsilon_1 \ln(1 + \epsilon/\epsilon_1),$$

Що має близьку до лінійної ділянку для малих деформацій. Коефіцієнт апроксимації E відповідає модулю Юнга.

Стадію лінійної пружної деформації і границю пружності σ_y , визначали за апроксимальною залежністю, досягаючи деформації, яка рівна 1 %, а

не за розрахунковим значенням в силу їх деякого розкиду.

На рис. 2, а показана температурна залежність напруги σ_y . Умовно можна виділити три області: різке експоненціальне зменшення σ_y за $T < 650$ К і $T > 750$ К, а також гіперболічне збільшення і зменшення в області біля 710 К. Подібне експоненціальне зменшення і немонотонність залежності, а саме поява максимуму за температури $\sim 0.6T_m$ (T_m – температура плавлення) спостерігається також для кристалів BaF_2 (див. рис. 2. б)) [5]. Суцільна лінія на рис. 2. а) представляє графік апроксимуючої функції, що складається з двох складових, які описують різні процеси:

$$\sigma = \sigma_1 \exp(-T/T_1) + \sigma_2 / |T/T_2 - 1|,$$

де $\sigma_1 = 120$ МПа, $T_1 = 120$ К, $\sigma_2 = 0.3$ МПа, $T_2 = 710$ К.

Друга складова, у вигляді зворотної степеневі залежності, швидше за все, описує фазовий перехід, що пов'язаний з виникненням перколяційного кластера, створеного легкими йонами фтору. За критичної температури T_2 відбувається перехід із практично статистичної рівноваги йонів, до їх динамічної рівноваги, створена кристалу, який аналогічний металу, в якому рідина легких йонів відповідає фермі-рідині електронів. Розгляд кадрів, що представляють розташування йонів кристалів у процесі стискання і розрахунок радіальних парних кореляційних функцій, також свідчить про руйнування порядку спочатку аніонної (фазовий перехід у суперіонний стан), а пізніше і катіонної

підраток (плавлення).

Очевидно, аномальна поведінка температурної залежності границі міцності пов'язана з фазовим переходом у суперіонний стан.

Утворення перколяційного кластера з рухливих йонів фтору, більш пружньо стійка структура утворюється рухливими легкими йонами, ніж практично нерухомими йонами обох знаків. Можлива аналогія з стрибковою провідністю.

Дані про руйнування кристалів як за постійної швидкості зміни деформації так і за постійної напруги виявилися аналогічними тим, що і у випадку постійної швидкості зміни напруги. При цьому в усіх випадках кристали ведуть себе спочатку як пружньо-пластичні тіла.

Таким чином, у проведених комп'ютерних експериментах з допомогою розроблених методів отримані дані про міцність бездефектних кристалів з структурою флюорита за різної температури. В них виявлено значний вплив на міцність температури зразка. В досліді показано прояв під час стискання кристалів механізму пластичної деформації внаслідок перколяційної течії йонів фтору.

Виявлено утворення під час навантаження нової фази, пов'язане з протіканням йонів фтору по кристалу.

Салій Я.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Фреїк І.М. – науковий співробітник.

- [1] А.К. Иванов-Щиц // *Кристаллография*, **52**(1), с. 131 (2007).
- [2] А.И. Мелькер, Д.А. Корнилов // *ФТТ*, **47**(6), с. 979 (2005).
- [3] Т. Xiao, К. Liao // *Nanotechnology*, (**14**), с. 1197 (2003).
- [4] Д.К. Белашенко // *Неорганические материалы*, **32**(3), с. 350 (1996).
- [5] Н.Л. Скворцова // *ФТТ*, **48**(1), с. 70 (2006).
- [6] Е.М. Воронкова, Б.Н.Гречушников, Г.И. Дистлер, И.П. Петров // *Оптические материалы для инфракрасной техники*, Наука, М. с. 335 (1965).
- [7] Е.Э. Засимчук, Ю.Г. Гордиенко, В.И. Засимчук // *Металлофизика и новейшие технологии*. **24**(9), с. 1161 (2002).
- [8] В.А. Лагунов, А.Б. Синани // *ФТТ*, **43**(4), с. 644 (2001).
- [9] Я.П. Салій, І.М. Фреїк // *Фізика і хімія твердого тела*, **6**(3), с. 428, (2005).
- [10] L. Verlet. // *Phys. Rev.*, 1, 98 (1967).
- [11] Ю.М. Плишкин/ В сб. *Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ*. Наука, Л. с. 77 (1980).

Ya.P. Saliy, I.M. Freik

Deformation Effects in Crystals with the Structure of Fluorite During a Clench

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: saliyvaroslav@gmail.com

Computer research is executed by the method of molecular dynamics, near to ordinary model static research on durability during a clench, crystals of fluorides of calcium with the structure of fluorite, which consists of 448 ions which co-operate at potential of Born-Mayer in a standard with free maximum terms. The got is given about deformation of ideal crystals of CaF_2 at their clench by force, that changes with permanent speed along [110] after 360-1170 K during 20000 steps on time. Unmonotony of dependence of border of resiliency is confirmed from a temperature, before discovered experimentally in the crystals of CaF_2 and BaF_2 and which is explained within the framework of theory of percolating. On a macrolevel elastic deformation of crystals is traced.