

PACS: 81.40.-z

Б.В. Беляев<sup>1</sup>, В.А. Грицких<sup>1</sup>, И.В. Жихарев<sup>1,2</sup>, С.В. Кара-Мурза<sup>1</sup>,  
Н.В. Корчикова<sup>1</sup>

## МИКРОТВЕРДОСТЬ КРИСТАЛЛОВ $Tl_3VS_4$

<sup>1</sup>Луганский национальный педагогический университет им. Тараса Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 20 апреля 2005 года

*Представлены результаты экспериментальных исследований микротвердости по Виккерсу HV кристаллов  $Tl_3VS_4$ . Измерения выполнены на кристаллографических плоскостях (100), (110) и (111) с диагональю индентора, направленной вдоль [110]. Приведены результаты измерений HV в зависимости от нагрузки для неотожженных и отожженных при различных режимах отжига образцов; установлен оптимальный режим отжига. Корректность измерений подтверждена согласием между микротвердостью  $HV^*$ , соответствующей началу пластической деформации, и скорректированной микротвердостью  $HV_c$ , полученной по наклону зависимости нагрузки от диагонали отпечатка. Сравниваются значения микротвердости  $HV^*$  кристаллов  $Tl_3VS_4$ , найденные методами Бриджмена–Стокбаргера и зонной перекристаллизации под давлением аргона. Предложена полуэмпирическая формула для описания микротвердости ионных и ионно-ковалентных кристаллов. Выполнен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных значений микротвердости для всех изоструктурных соединений класса  $Tl_3B^5C_4^6$  ( $B^5 - V, Nb, Ta$ ;  $C^6 - S, Se$ ).*

$Tl_3VS_4$  – одно из наиболее интересных соединений класса  $Tl_3B^5C_4^6$ . Этот интерес обусловлен прежде всего наличием в кристаллах  $Tl_3VS_4$  направлений с нулевым температурным коэффициентом скорости «медленной» упругой волны. Кроме того, эти кристаллы являются наиболее изученными [1–4]. Последние наши исследования явлений переноса заряда [5] показали высокую степень ионной составляющей тока в этих кристаллах, что, с одной стороны, затрудняет их активное использование как материалов акустоэлектроники, а с другой – открывает новые перспективы в области ионики твердого тела.

Настоящая работа посвящена изучению микротвердости кристаллов  $Tl_3VS_4$ , выращенных методом зонной перекристаллизации под давлением аргона [7], и

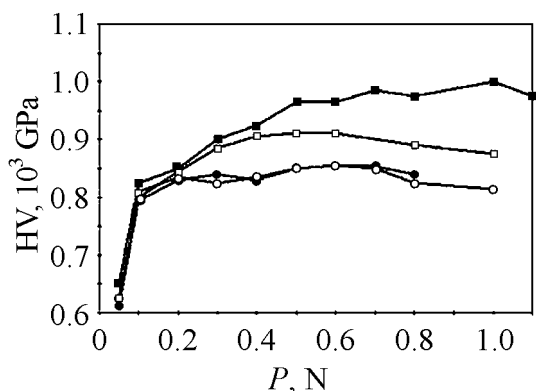
ее связи с физико-химическими свойствами соединения, а также сравнительному анализу указанных свойств для всех соединений класса  $Tl_3V^5S_4^6$ .

Кристаллические образцы  $Tl_3VS_4$  подготавливали в виде плоскопараллельных пластин толщиной 3 мм с рабочей поверхностью  $6 \times 8$  мм, обработка которой соответствовала 14-му классу чистоты. Измерения с помощью микротвердомера ПМТ-3 выполняли на свежеприготовленных шлифах неотожженных и отожженных образцов  $Tl_3VS_4$  в точках координатной сетки с шагом 500  $\mu m$  по методу Виккерса. Определяли зависимость диагонали отпечатка  $d$  четырехгранного алмазного индентора с углом  $136.4^\circ$  от величины нагрузки  $P$ . При этом микротвердость

$$HV = 1854.4 \frac{P}{d^2}. \quad (1)$$

Поскольку микротвердость – характеристика материала, не зависящая от величины нагрузки, значение  $HV = HV^*$ , соответствующее выходу на плато зависимости  $HV(P)$ , рассчитанной по формуле (1), рассматривается как микротвердость по Виккерсу. Величину  $HV$  измеряли на кристаллографических плоскостях (100), (110) и (111) так, что диагональ индентора была сориентирована вдоль кристаллографического направления [110]. Погрешность определения  $HV$  не превышала 50 GPa.

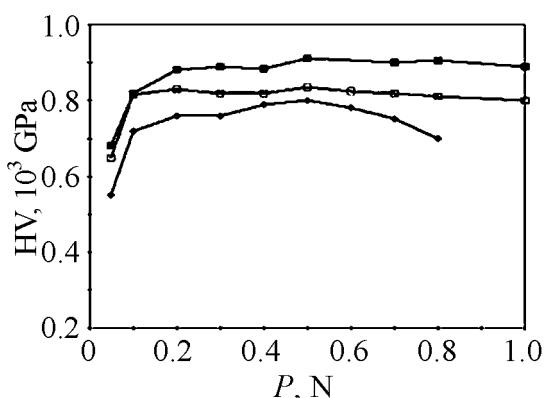
Известно, что прочность материала и, в частности, микротвердость существенно зависят от подвижности и плотности линейных дефектов. При этом подвижность дислокаций в значительной мере связана с точечными дефектами, а плотность – с условиями получения и термической обработки материала. Снижение концентрации точечных дефектов в процессе отжига приводит к снятию внутренних напряжений, т.е. к увеличению подвижности дислокаций, частичному уменьшению их плотности и, следовательно, к понижению микротвердости. В наших экспериментах по исследованию влияния отжига на микротвер-



**Рис. 1.** Зависимость микротвердости  $HV$  от нагрузки  $P$  неотожженных (■) и отожженных монокристаллических образцов  $Tl_3VS_4$  (плоскость (111)). Отжиг осуществлен при  $t$ , °C: □ – 170, ○ – 370, ● – 400

дость  $Tl_3VS_4$  последний проводили в вакууме при температурах 170, 370 и 400°C в течение 3 h.

На рис. 1 в качестве примера представлены зависимости величины  $HV$  от нагрузки на плоскости (111) образцов, подвергнутых отжигу в указанных режимах. Здесь же для сравнения приведена соответствующая зависимость и для неотожженного образца. Как видно из рис. 1, зависимости  $HV(P)$  практически перестают отличаться после отжига при  $T = 370^\circ C$  и выше. Именно эти значения  $HV(P)$ , по-



**Рис. 2.** Зависимость значений микротвердости  $HV$  от нагрузки  $P$  для отожженных образцов  $Tl_3VS_4$  на кристаллографических плоскостях: ■ — (100), □ — (110), ◆ — (111)

видимому, следует считать истинными для кристаллов  $Tl_3VS_4$ , полученных методом зонной перекристаллизации под давлением аргона и свободных от внутренних напряжений. Поэтому все дальнейшие исследования выполняли на образцах  $Tl_3VS_4$ , предварительно отожженных в течение 3 h при температуре 400°C.

На рис. 2 приведены зависимости усредненных значений  $HV$  отожженных образцов  $Tl_3VS_4$  от нагрузки  $P$  для кристаллографических плоскостей (100), (110) и

(111). При этом значение  $HV^*$  соответствует переходу от упругих к пластическим деформациям (область плато на графиках); следующий за плато участок понижения  $HV$  определяет начало хрупкого разрушения материала. Максимальная нагрузка, еще не приводящая к хрупкому разрушению, составляет 1.1–1.2 N, что почти в два раза превышает данные работы [6]. Появлению дислокационных розеток соответствует нагрузка 0.4 N, что также вдвое превышает значения, представленные в [6]. Форма отпечатков индентора и дислокационных розеток на указанных кристаллографических плоскостях характерна для щелочно-галогидных кристаллов и, таким образом, является дополнительным аргументом в пользу принятой нами концепции характера связи в кристаллах  $Tl_3B^5C_4^6$  — материалы можно рассматривать как ионные соединения таллия с комплексным анионом  $(B^5C_4^6)^{3-}$  [4,5].

В отличие от результатов, представленных в [6], наши измерения показали наличие анизотропии микротвердости второго рода — из рис. 2 видно, что разница в значениях  $HV^*$  на различных кристаллографических плоскостях достигает 20%. Корректировка значений  $HV^*$  осуществляется линейной регрессией функциональной зависимости  $P^{1/2} = f(d)$ . При этом скорректированная микротвердость  $HV_c$  определяется по тангенсу угла наклона регрессионной прямой. На рис. 3 представлены эти прямые для измерений, выполненных на кристаллографических плоскостях (100), (110) и (111) образцов  $Tl_3VS_4$ . Как видим, углы наклона зависимостей  $P^{1/2} = f(d)$  для всех трех плоскостей несколько отличаются (от  $HV_c = 803$  ГПа на плоскости (110) до  $HV_c = 892$  ГПа на плоскости (100)), а среднее значение  $HV_c$  составляет 850 ГПа. При этом значение  $HV^*$ , полученное усреднением микротвердости для всех исследованных плоскостей, составляет 841 ГПа и мало отличается от микротвердости на слабоанизотропной плоскости (111):  $HV_{(111)}^* = 823$  ГПа. Такое согласие в усредненных значениях  $HV_c$  и  $HV^*$  (отклонение не превышает

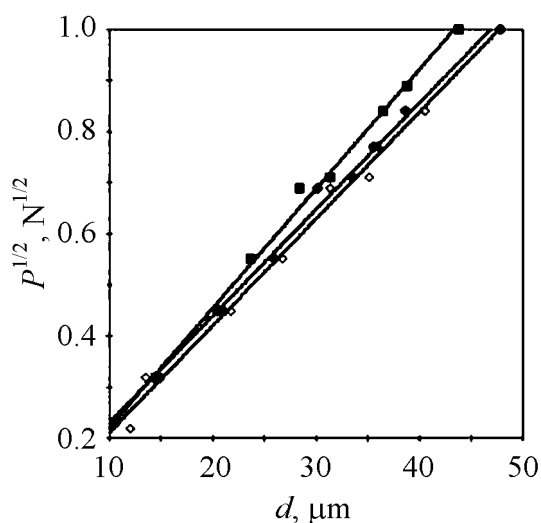


Рис. 3. Соотношение между нагрузкой  $P$  и длиной диагонали отпечатка  $d$  на кристаллографических плоскостях: ■ – (100), ● – (110), ◇ – (111)

на–Стокбаргера), мы полагаем, что в кристаллах  $Tl_3VS_4$ , выращенных методом зонной перекристаллизации под давлением аргона, плотность линейных дефектов несколько ниже – об этом свидетельствуют высокие значения  $HV^*$  при больших нагрузках хрупкого разрушения. Таким образом, можно утверждать, что разработанная технология [7] обеспечивает более высокое качество кристаллов. В пользу такого утверждения свидетельствует и сравнение значений упругих постоянных, полученных в [3] и представленных авторами [1,2]. Измеренное нами значение упругой постоянной  $C_{11}$  отличается примерно на 20% в сторону увеличения по сравнению с данными указанных авторов. При этом практически одинаковыми являются значения  $C_{12}$  и  $C_{44}$ , а также температурные коэффициенты всех упругих постоянных. Такое увеличение  $C_{11}$  при неизменных  $C_{12}$  и  $C_{44}$  говорит об ужесточении решетки, не связанном с внутренними напряжениями.

Перейдем к анализу величины микротвердости и закономерностей ее изменения в ряду изоструктурных соединений класса  $Tl_3V^5C_4^6$ . Твердость – сложная характеристика материала, связанная с его упругими свойствами, хрупкостью, текучестью. В процессе измерения микротвердости в микрообъеме поверхностного слоя наряду с упругой и пластической деформациями происходит разрушение материала. В целом микротвердость кристаллов определяется их структурой, характером связей атомов и их поляризуемостью. Так, способность кристаллов с валентными связями (в силу направленности) к пластической деформации низка. Однако с повышением поляризуемости атомов эта способность возрастает. В ионно-ковалентных кристаллах роль валентности связей уменьшается за счет сглаживания потенциального рельефа решетки (барьера Пайерлса), препятствующего перемещению дислокаций. Корреляция между высотой барьера Пайерлса и ионностью обусловлена

2%), а также малое отличие этих усредненных значений от микротвердости на слабоанизотропной плоскости (111) позволяют в первом приближении выполнять анализ микротвердости  $Tl_3VS_4$  без учета наблюдаемой анизотропии. Этот подход является общепринятым [6,9–13] при анализе микротвердости сложных соединений.

Сравнение полученных нами значений микротвердости с приведенными в работах [6,12] (706–755 GPa) показывает отклонения, достигающие 15%. Учитывая эксперименты с отжигом и отличие в технологиях (авторы [1,6,12,13] получали кристаллы  $Tl_3VS_4$  методом Бриджмена–

дальнодействием кулоновского поля и, как следствие, ослабленной направленностью ионных связей по сравнению с валентными [9].

Как правило, для количественного описания микротвердости используется температура плавления  $T_m$ , объем элементарной ячейки  $V_0$  и некоторая функция ионности  $f(i)$ , обычно определяемая опытным путем для того или иного класса соединений [9–11]:

$$HV^* \sim \frac{T_m}{V_0}(1 - f(i)), \quad (2)$$

причем коэффициент пропорциональности также находится из опыта.

Зависимость  $HV^*$  от температуры плавления достаточно ясна – она отражает энергию связи, обусловленную короткодействующими взаимодействиями, включающими как обменные взаимодействия, так и поляризационные эффекты. Поскольку средняя энергия связи может быть принята  $\sim kT_m$ , средняя плотность энергии разрыва короткодействующих связей будет определяться как  $\frac{skT_m}{V_0}$ , где  $s$  – число связей, приходящихся на элементарную

ячейку. Тогда выражение (2) может быть представлено в виде

$$HV^* \sim \frac{skT_m}{V_0}(1 - f(i)). \quad (3)$$

Сглаживание потенциального рельефа решетки дальнодействующим кулоновским полем учитывается множителем  $(1 - f(i))$ , величина которого определяется из опыта для каждой из групп изоструктурных материалов. Мы полагаем достаточно очевидным, что  $f(i) \sim \alpha_M^* i^2$ , где  $\alpha_M^*$  – эффективная постоянная Маделунга,  $i$  – средняя ионность соединения (для бинарных соединений  $\alpha_M^* \equiv \alpha_M$ ,  $i$  – ионность связи).

Рассмотрим применимость предложенной полуэмпирической формулы (3) к соединениям класса  $Tl_3V^5C_4^6$ . Элементарная кубическая ячейка  $Tl_3V^5C_4^6$  (рис. 4) содержит две формульные единицы: атомы переходного металла, тетраэдрически окруженные атомами халькогена, образуют ОЦК-структуру, а атомы таллия центрируют грани и ребра элементарного куба. Наши экспериментально подтвержденные расчеты показали, что  $Tl_3V^5C_4^6$  можно рассматривать как ионные соединения таллия с комплексным анионом  $(V^5C_4^6)^3$  [4,5]; ионность связи  $Tl-(V^5C_4^6)$  составляет 75–77%, а ионность связи  $V^5-C^6$  – 38–39%. Эти результаты позволяют утверждать, что значительная часть свойств  $Tl_3V^5C_4^6$ , в том числе и микротвердость, определяется ионной связью таллия с комплексным анионом. При этом оценка методом Эвжена постоянной Маделунга для такой бинарной эквивалентной решетки дала  $\alpha_M \cong 1.75$ . Учитывая, что в элементарной ячейке  $Tl_3V^5C_4^6$  число связей  $s = 32$  и что для бинарного эквивалента  $s_i = 12$ , выражение (3) для исследуемых ионно-ковалентных соединений принимает вид

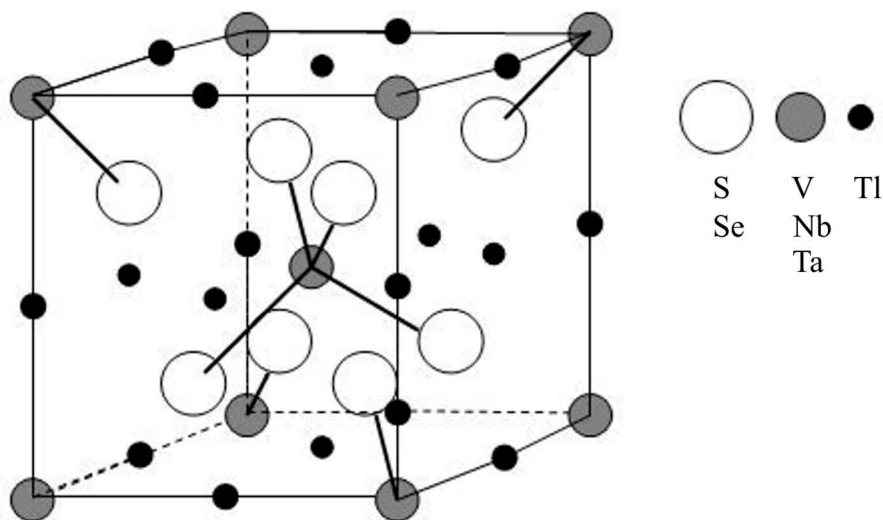


Рис. 4. Элементарная кубическая ячейка  $Tl_3V^5C_4^6$

$$HV^* = \frac{32kT_m}{V_0} \left( 1 - \frac{3}{32} \alpha_M i^2 \right). \quad (4)$$

В целом полуэмпирическая формула (4) может быть обобщена и на случай других тройных ионно-ковалентных соединений, которые можно представить в виде бинарных структур с комплексными анионами. В этом случае

$$HV^* = \frac{skT_m}{V_0} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{s_i}{s} \frac{\alpha_M Z}{n} i^2 \right), \quad (5)$$

где  $Z$  – валентность комплексного аниона,  $n$  – координационное число.

Проверка формул (3) и (5), выполненная для щелочно-галоидных кристаллов, дала вполне удовлетворительные результаты, согласующиеся с экспериментальными данными по микротвердости.

Следует отметить, что в предложенных соотношениях не учтена анизотропия микротвердости. Поэтому их применимость ограничивается кристаллографическими плоскостями, которые характеризуются слабой анизотропией микротвердости.

Расчет микротвердости  $Tl_3VS_4$  в соответствии с (4) дает значение  $HV^* = 784$  ГПа, что неплохо согласуется с экспериментальным значением для плоскости (111) минимальной анизотропии второго рода. Дополнительную проверку соотношения (4) выполняли для всех изоструктурных соединений класса  $Tl_3V^5C_4^6$ . В табл. 1 представлены постоянные решетки, температуры плавления, экспериментальные и рассчитанные значения микротвердости для всех соединений класса  $Tl_3V^5C_4^6$ . Сравнение последних в целом подтверждает применимость полуэмпирической формулы (4) ко всем соединениям рассматриваемого класса. Из табл. 1 видно, что в расчетных значениях микротвердости наблюдается ее уменьшение при замене как V на Nb, Ta, так

и S на Se. При этом обращает на себя внимание увеличение  $HV^*$  в ряду селенидов при замене Nb на Ta. К сожалению, большой разброс в экспериментальных значениях  $HV^*$ , полученных разными исследователями [6,13], не позволяет проследить в них столь же явные закономерности. Тем не менее, сравнивая отдельно результаты измерений, представленные в [6] и [13], а также учитывая погрешности измерений, можно прийти к выводу о справедливости расчетных закономерностей. Эти закономерности объясняются поляризационными эффектами в решетке  $Tl_3V^5C_4^6$ . Действительно, для сульфидов при замене V на Nb поляризуемость атомов возрастает при уменьшении их поляризующего действия (табл. 2). Переход же Nb→Ta при одинаковой поляризуемости атомов сопровождается увеличением поляризующего действия Ta по сравнению с Nb, что приводит к уменьшению степени поляризации связей Tl–S и, как следствие, к охрупчиванию кристаллов при замене Nb на Ta. Последнее становится выраженным в соответствующем ряду селенидов. При переходе же от сульфидов к селенидам определяющую роль играет увеличение поляризуемости халькогена.

Таблица 1  
Экспериментальные и расчетные значения микротвердости  $Tl_3V^5C_4^6$

Соединение	Параметр решетки $a$ , Å	Температура плавления $T_m$ , К	Микротвердость $HV^*$ , GPa	
			экспериментальная	расчитанная
$Tl_3VS_4$	7.5	823	$823 \pm 49$ $706 \pm 39$ [6] $823 \pm 98$ [13]	765.4
$Tl_3NbS_4$	7.61	853	$706 \pm 39$ [6] $745 \pm 78$ [13]	756.6
$Tl_3TaS_4$	7.67	863	$696 \pm 39$ [6] $686 \pm 98$ [13]	750.7
$Tl_3VSe_4$	7.72	883	$696 \pm 39$ [6] $666 \pm 98$ [13]	753.6
$Tl_3NbSe_4$	7.85	903	$657 \pm 39$ [6] $745 \pm 98$ [13]	732.1
$Tl_3TaSe_4$	7.88	923	$647 \pm 39$ [6] $794 \pm 98$ [13]	734.0

Таблица 2  
Поляризационные свойства ионов в  $Tl_3V^5C_4^6$

Свойство	Ион					
	$Tl^{1+}$	$V^{5+}$	$Nb^{5+}$	$Ta^{5+}$	$S^{2-}$	$Se^{2-}$
Поляризуемость, $10^{-24} \text{ cm}^3$	4.44	0.595	1.07	1.07	5.28	5.87
Поляризующее действие	2.27	11.5	8.8	11.0	0.66	0.55

Сравнение микротвердости кристаллов  $Tl_3VS_4$ , полученных методом зонной перекристаллизации под давлением аргона и подвергнутых предварительной термообработке, с микротвердостью кристаллов, полученных методом Бриджмена–Стокбаргера, позволяет сделать вывод о более высоком качестве первых.

Предложенная полуэмпирическая формула для микротвердости ионно-ковалентных соединений с комплексными анионами удовлетворительно описывает как величину микротвердости на слабоанизотропных плоскостях, так и закономерности ее изменения в ряду изоструктурных соединений  $Tl_3B^5C_4^6$ .

1. *T.J. Isaaks, G.W. Roland*, J. Cryst. **47**, 712 (1979).
2. *T.J. Isaaks, H. Gottlieb, M.R. Daniel, J.D. Feichtner*, J. Electron. Mat. **5**, № 1, 13 (1976).
3. *В.А. Грицких, В.Н. Зубов, С.В. Кара-Мурза, В.В. Ободчук*, Тез. докл. 1-й Всесоюзн. конф. «Материалы для оптоэлектроники», Ужгород (1980), с. 64.
4. *Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикина*, ФТТ **46**, 1381 (2004).
5. *С.В. Кара-Мурза, В.П. Ромбах*, Тез. докл. 1-й Всесоюзн. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов», Москва (1981), с. 155.
6. *K. Wacker, R. Buck*, Cryst. Res. & Technol. **17**, 1295 (1982).
7. *Б.В. Беляев, В.А. Грицких, В.А. Коротун и др.*, А. с. № 991764 (1982).
8. *С.П. Никоноров, Б.К. Кардашев*, Упругость и дислокационная неупругость кристаллов, Наука, Москва (1985).
9. *H. Neumann*, Cryst. Res. & Technol. **22**, 271 (1987).
10. *H. Neumann*, Cryst. Res. & Technol. **24**, 815 (1989).
11. *I.V. Bodnar, B.V. Korzun, A.P. Chernyakova*, Phys. Status Solidi **A101**, 409 (1987).
12. *C. Crevecoeur*, Acta Cryst. **17**, 757 (1964).
13. *Н.А. Горюнова, А.А. Вайнолина, В.М. Орлов, В.И. Соколова*, в сб.: Физика: краткое содержание докл. XXVII научн. конф. ЛИСИ, изд-во ЛИСИ (1969), с. 16.

*B.V. Belyayev, V.A. Gritskikh, I.V. Zhikharev, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova*

## MICROHARDNESS OF $Tl_3VS_4$ CRYSTALS

Experimental results of Vickers microhardness HV researches of single crystals  $Tl_3VS_4$  are presented. Measurements were performed on the crystallographic planes (100), (110) and (111) with indenter diagonal directed along [110]. Load-dependent microhardness  $HV(P)$  was studied on unannealed and annealed samples at various conditions of annealing and the optimal condition of annealing was determined. Correctness of measuring follows from the comparison of corrected microhardness  $HV_c$ , that was determined as slope of the function  $P^{1/2}(d)$ , and load-independent microhardness  $HV^*$ . Values of microhardness  $HV^*$  of  $Tl_3VS_4$  crystals obtained by the methods of Bridgman–Stockbarger and



by floating-zone refining are compared. Semiempirical formula for the description of microhardness of ionic and ion-covalent crystals is proposed. Comparative analysis of experimental and calculated values of microhardness for all compounds of the  $Tl_3B^5C_4^6$  type ( $B^5 - V, Nb, Ta; C^6 - S, Se$ ) is carried out.

**Fig. 1.** Load-dependent microhardness  $HV(P)$  of unannealed (■) and annealed single crystals of  $Tl_3VS_4$  on (111)-plane. The annealing was done at a temperature  $t, ^\circ C$ : □ – 170, ○ – 370, ● – 400

**Fig. 2.** Dependence of microhardness  $HV$  on load  $P$  for annealed  $Tl_3VS_4$  samples on the planes: ■ – (100), □ – (110), ◇ – (111)

**Fig. 3.** Relation between load  $P$  and diagonal length crack  $d$  on crystallographic planes: ■ – (100), ● – (110), ◇ – (111)

**Fig. 4.** Elementary cubic cell of  $Tl_3B^5C_4^6$