

PACS: 81.40.-z

Б.В. Беляев¹, В.А. Грицких¹, И.В. Жихарев^{1,2}, С.В. Кара-Мурза¹,
Н.В. Корчикова¹

МИКРОТВЕРДОСТЬ КРИСТАЛЛОВ Tl_3VS_4

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

²Донецкий 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 6×8 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 μm по методу Виккерса. Определяли зависимость диагонали отпечатка d четырехгранного алмазного индентора с углом 136.4° 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-

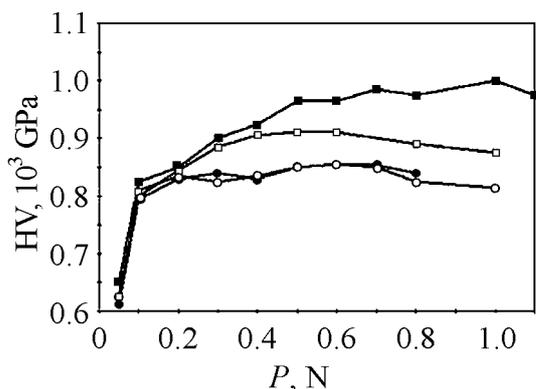


Рис. 1. Зависимость микротвердости HV от нагрузки P неотожженных (■) и отожженных монокристаллических образцов Tl_3VS_4 (плоскость (111)). Отжиг осуществлен при t , °C: □ – 170, ○ – 370, ● – 400

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 $T = 370^\circ\text{C}$ и выше. Именно эти значения $HV(P)$, по-

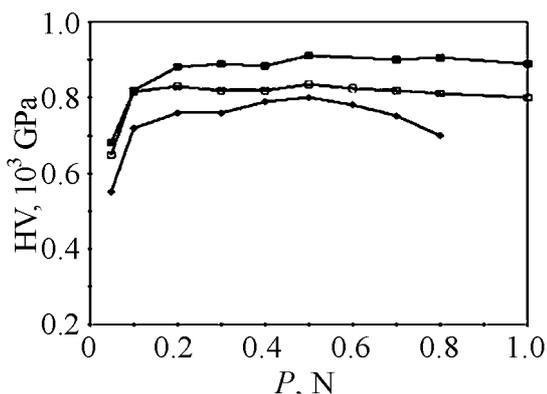


Рис. 2. Зависимость значений микротвердости HV от нагрузки P для отожженных образцов Tl_3VS_4 на кристаллографических плоскостях: ■ – (100), □ – (110), ◆ – (111)

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 $HV_c = 803$ GPa на плоскости (110) до $HV_c = 892$ GPa на плоскости (100)), а среднее значение HV_c составляет 850 GPa. При этом значение HV^* , полученное усреднением микротвердости для всех исследованных плоскостей, составляет 841 GPa и мало отличается от микротвердости на слабоанизотропной плоскости (111): $HV_{(111)}^* = 823$ GPa. Такое согласие в усредненных значениях HV_c и HV^* (отклонение не превышает

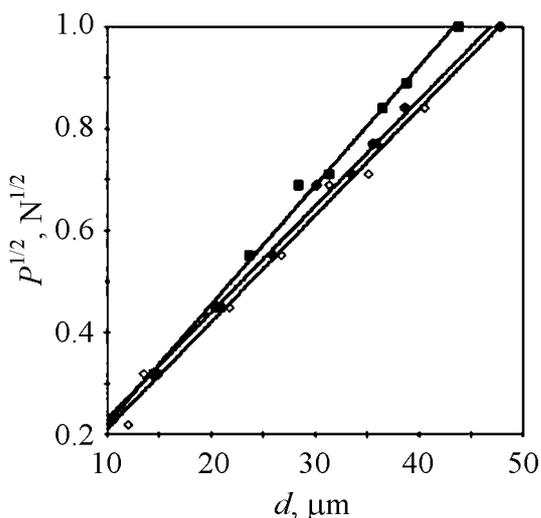


Рис. 3. Соотношение между нагрузкой P и длиной диагонали отпечатка d на кристаллографических плоскостях: ■ – (100), ● – (110), ◇ – (111)

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 α_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

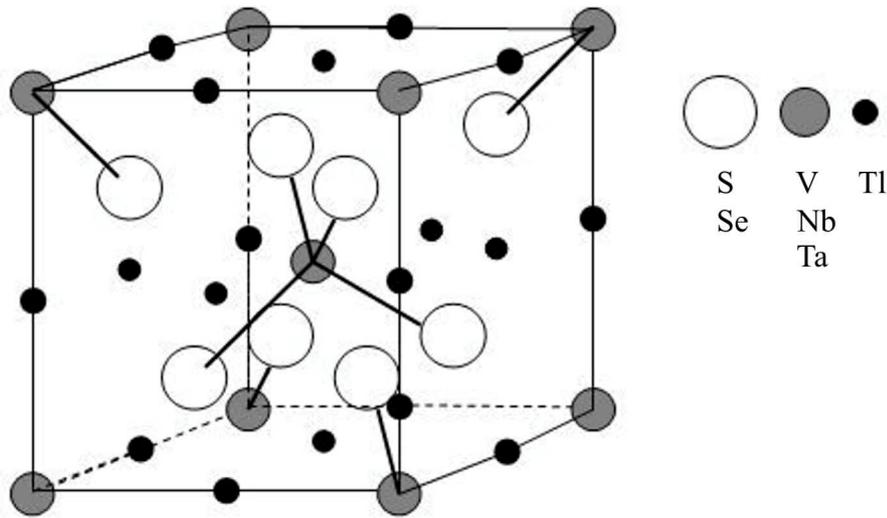


Рис. 4. Элементарная кубическая ячейка $Tl_3V^5C_4^6$

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

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 ± 49 706 ± 39 [6] 823 ± 98 [13]	765.4
Tl_3NbS_4	7.61	853	706 ± 39 [6] 745 ± 78 [13]	756.6
Tl_3TaS_4	7.67	863	696 ± 39 [6] 686 ± 98 [13]	750.7
Tl_3VSe_4	7.72	883	696 ± 39 [6] 666 ± 98 [13]	753.6
Tl_3NbSe_4	7.85	903	657 ± 39 [6] 745 ± 98 [13]	732.1
Tl_3TaSe_4	7.88	923	647 ± 39 [6] 794 ± 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} 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 $Tl_3B^5C_4^6$