

УДК 539.533:546.27:661...461

В. Л. Соложенко

LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

*vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Про твердість субарсеніду бору $B_{12}As_2$

Твердість за Віккерсом субарсеніду бору $B_{12}As_2$ передбачено з використанням трьох сучасних теоретичних моделей та експериментально досліджено методом мікроіндентування. Полікристалічний матеріал має твердість близько 31 ГПа, тому $B_{12}As_2$ належить до сімейства (над)твердих фаз.

Ключові слова: субарсенід бору, твердість, модуль всебічного стиску.

Субарсенід бору $B_{12}As_2$ – ікосаедрична сполука бору, яка має вдале поєднання властивостей (широка заборонена зона, висока рухливість носіїв заряду, надзвичайна радіаційна стійкість тощо) [1–3], що робить його перспективним матеріалом для електронних пристроїв, працюючих в екстремальних умовах. У цьому листі автор повідомляє про твердість та інші механічні властивості $B_{12}As_2$ за теоретичними та експериментальними дослідженнями.

Твердість за Віккерсом H_V субарсеніду бору було передбачено за допомогою трьох сучасних теоретичних моделей твердості, тобто термодинамічної [4], моделей Ляхова–Оганова [5] та Мажника–Оганова [6]. У постановці, розробленій для окремого випадку твердих речовин, багатих бором [7], використовували загальну термодинамічну модель, засновану на кристалічній структурі та термодинамічних властивостях, а в рамках підходу Ляхова–Оганова було розглянуто міцність ковалентного зв'язку, ступінь іонності та топологію кристалічної структури. Також використовували модель Мажника–Оганова на основі пружних констант для оцінки в'язкості руйнування K_{Ic} . Результати зведено в таблиці. Слід зазначити, що модуль всебічного стиску $B_{12}As_2$, оцінений в рамках термодинамічної моделі, добре узгоджується з експериментальним значенням 150(4) ГПа [8].

Стехіометричний $B_{12}As_2$ було синтезовано за методикою, описаною в [8]. Полікристалічні зразки для вимірювання твердості було виготовлено в апараті типу “гороїд” шляхом кристалізації з розплаву за тиску 5,2 ГПа. За даними рентгеноструктурного дослідження (TEXT 3000 Inel) відновлені зразки містять добре окристалізований однофазний $B_{12}As_2$ з параметрами решітки, ідентичними літературним даним [9].

Механічні властивості субарсеніду бору: твердість за Віккерсом (H_V), модуль всебічного стиску (B_0), модуль зсуву (G_V), модуль Юнга (E), коефіцієнт Пуассона (ν) і тріщиностійкість (K_{Ic})

Т ^a	H_V , ГПа			B_0	G_V	E	ν	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}
	ЛО ^b	МО ^c	експеримент					
32	35	31	31(2)	158 ^a	168 ^d	367 ^e	0,092 ^e	1,3 ^c

^a Термодинамічна модель (окремий випадок твердих речовин, багатих бором) [4, 7].

^b Модель Ляхова–Оганова [5].

^c Модель Мажника–Оганова [6].

^d Розраховано за пружними константами C_{ij} [10] з використанням підходу Фойгта [11].

^e Розраховано на основі значень B_0 і G_V з використанням ізотропного наближення.

Відновлені зразки було шліфовано за допомогою алмазу зернистістю 800, а потім поліровано алмазними суспензіями 9 і 1 мкм. Остаточне віброполірування колоїдним розчином SiO₂ розміром 0,04 мкм забезпечило мінімальне пошкодження поверхні зразка.

За даними скануючої електронної мікроскопії (TESCAN MIRA3 FEG) усі зразки були однорідними без залишкової пористості, а їхній розмір зерна варіювався від 0,5 до 3 мкм.

Вимірювання твердості за Віккерсом було виконано з використанням машини для визначення мікротвердості Mitutoyo HM-220B за навантаження від 1 до 20 Н та часу витримки 15 с; при кожному навантаженні робили п'ять індентувань. Значення твердості та тріщиностійкості під час індентування розраховували за стандартними визначеннями залишкових відбитків під час індентування (докладніше див. [12]).

Вимірjana твердість субарсеніду бору за Віккерсом зменшується із навантаженням і при 6 Н досягає асимптотичного значення $H_V = 31(2)$ ГПа, що повністю узгоджується з твердістю, розрахованою за термодинамічною моделлю та моделями Мажника–Оганова (див. таблицю). Значення H_V , розраховане за моделлю Ляхова–Оганова, дещо завищене. Тріщиностійкість під час індентування практично не залежить від навантаження, а експериментальне значення $K_{Ic} = 1,1(3)$ МПа·м^{0,5} узгоджується з розрахунковим.

Отже, субарсенід бору B₁₂As₂ демонструє експериментальну твердість за Віккерсом 31(2) ГПа, що вище, ніж у кубічного карбіду кремнію SiC, звичайного суперабразиву. Усі використані теоретичні моделі працюють належним чином, проте термодинамічна модель здається більш надійною у випадку твердих речовин бору.

ПОДЯКИ

Автор дякує доктору В. А. Муханову за виготовлення зразків і доктору В. М. Бушлі за полірування зразків та СЕМ-дослідження.

V. L. Solozhenko

LSPM-CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

On hardness of boron subarsenide B₁₂As₂

Vickers hardness of boron subarsenide B₁₂As₂ has been predicted using three modern theoretical models and experimentally studied by microindentation. The polycrystalline material exhibits hardness of about 31 GPa, and hence B₁₂As₂ belongs to a family of (super)hard phases.

Keywords: boron subarsenide, hardness, bulk modulus.

1. Emin D. Unusual properties of icosahedral boron-rich solids. *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179, no. 9. P. 2791–2798.
2. Slack G.A., Morgan K.E. Some crystallography, chemistry, physics, and thermodynamics of $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$, and related alpha-boron type crystals. *J. Phys. Chem. Solids.* 2014. Vol. 75, no. 9. P. 1054–1074.
3. Li D., Ching W.Y. Fundamental studies on the structures and properties of some B_{12} -based crystals. *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 52, no. 24. P. 17073–17083.
4. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. The interrelation between hardness and compressibility of substances and their structure and thermodynamic properties. *J. Superhard Mater.* 2008. Vol. 30, no. 6. P. 368–378.
5. Lyakhov A.O. Oganov A.R. Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO_2 . *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 84, no. 9, art. 092103.
6. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126, no. 12, art. 125109.
7. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. Thermodynamic model of hardness: Particular case of boron-rich solids. *J. Superhard Mater.* 2010. Vol. 32, no. 3. P. 167–176.
8. Cherednichenko K.A., Le Godec Y., Solozhenko V.L. Equation of state of boron subarsenide $B_{12}As_2$ to 47 GPa. *High Press. Res.* 2018. Vol. 38, no. 3. P. 224–231.
9. Amberger E., Rauh P.A. Borreiches Borarsenide. *Acta Crystallogr. B.* 1976. Vol. 32, no. 3. P. 972–973.
10. Lee S., Bylander D.M., Kleinman L. Elastic moduli of B_{12} and its compounds. *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 45, no. 7. P. 3245–3247.
11. Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annal. Phys.* 1889. Vol. 274, no. 12. P. 573–587.
12. Solozhenko V.L. Bushlya V. Mechanical properties of boron phosphides. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 2. P. 84–89.

Надійшов до редакції 06.06.22

Після доопрацювання 06.06.22

Прийнятий до опублікування 08.08.22