МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

MECHANICAL PROPERTIES OF THE CRYSTALS BASED ON THE LEAD CHALCOGENIDES

Дарья ГРАБКО, ORCID: 0000-0002-4319-367X
Валентина НИКОРИЧ, ORCID: 0000-0002-5517-7618
Дарья ТОПАЛ, ORCID: 0000-0003-1960-4747
Ольга ШИКИМАКА, ORCID: 0000-0003-4055-3761
Антонина ГУБАНОВА, ORCID:
Национальный университет Ивана Огиенко, Подольск, Украина
Институт прикладной физики; Госуниверситет Молдовы, Факультет Физики и Инженерии

e-mail: daria.grabco@ifa.md
e-mail: vnicorici@yahoo.com
e-mail: dariatopal2000@mail.ru
e-mail: olga.shikimaka@ifa.usm.md

CZU**621.38 + 539.2**

The mechanical properties of binary chalcogenide compounds (pure and doped) and their solid solutions with a narrow band gap PbTe, $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Cd_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Mn_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Ge_{0.2}Te$ and PbSe were investigated. Using the method of indentation, the hardness and plasticity of the studied crystals was assessed as a function of the applied load in the range (P = 50 – 500) mN. The influence of Ga, Cd, In and B dopants on the deformation and nanomicrohardness of pure PbTe and PbSe crystals was investigated. It has been shown that all lead chalcogenides, both alloyed and ternary compounds, are highly plastic. It has been established that doped lead compounds and ternary semiconductors have higher hardness than the original binary compounds. In general, the microhardness of lead chalcogenides decreases monotonically with load increasing, but this change is no more than 10%. In some crystals, the transition from microindentation to nanoindentation is accompanied by the manifestation of the Indentation Size Effect (ISE). A "direct" ISE was observed on PbSe, PbTe:B and PbTe:Ga crystals, and a "reverse" ISE was observed on PbSe:In and PbSe:Ga crystals.

***Ключевые слова**:* нано-микротвердость, размерный эффект, халькогениды свинца.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых материалов, обладающих определенными свойствами, необходимыми для той или иной отрасли индустрии является одной из актуальных проблем современного материаловедения. В настоящее время одними из весьма востребованных материалов являются полупроводниковые соединения, которые обладают целым рядом специфических свойств. Благодаря этому они

используются для изготовления диодов, транзисторов, симисторов, датчиков давления, магнитного поля и др. [1-5]. Полупроводниковые материалы отличаются друг от друга широким набором электрических и физических свойств. Они также очень многообразны как по своему составу, так и по кристаллической структуре. Важную группу полупроводниковых материалов представляют соединения типа $A^{IV}B^{VI}$. Так, полупроводниковые соединения PbTe, PbSe и тройные твердые растворы на их основе обладают рядом интересных физических свойств и широко используются в различных областях индустрии и приборостроения [6].

Крупной областью применения халькогенидов свинца являются термоэлектрические устройства. Широко используются халькогениды свинца в инфракрасной технике, что обусловлено узкой шириной запрещенной зоны (Eg=0,19эВ при 0К). Фотосопротивления из солей свинца применяются для обнаружения и измерения инфракрасного излучения и используются в спектроскопах с высокой разрешающей способностью [2].

Халькогениды свинца кристаллизуются в кубической решетке типа NaCl. Элементарная ячейка представляет собой гранецентрированный куб с координационным числом 6 и постоянной решеткой 6,462 Å. Легирование полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ примесями с переменной валентностью, к которым относятся примеси III группы (In, Ga, Tl) приводит к принципиальной модификации энергетического спектра носителей заряда за счет возникновения в энергетическом спектре глубоких примесных уровней, расположенных как в запрещенной, так и в разрешенных зонах [7]. Легирование твердых растворов галлием может приводить к образованию двух глубоких энергетических уровней. В PbTe эти уровни представляют собой более глубокий уровень E_{Ga1}, расположенный на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости, и резонансный уровень E_{Ga}, находящийся на фоне разрешенных состояний в зоне проводимости примерно на 45 мэВ выше E_C. Введение индия в PbTe и другие халькогениды свинца создает различные состояния в зоне проводимости вблизи ее края, химический потенциал стабилизируется в этой части спектра, и поэтому индий оказывает донорное действие. Акцептором индий является в аналоге PbTe – теллуриде олова [8].

Для успешного и длительного применения получаемые полупроводниковые материалы должны быть прочными и износостойкими при различных механических воздействиях. Микро- и наноиндентирование является одним из самых востребованных и незаменимых, наиболее удобных и многообещающих неразрушающих методов для определения множества физических характеристик всевозможных авангардных материалов [9-12]. В связи с этим данная работа посвящена изучению влияния примесей Ga, Cd, B, In на микроструктуру, пластическую деформацию и микротвердость кристаллов PbTe, твердых растворов на основе PbTe и кристаллов PbSe.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Были исследованы механические свойства кристаллов бинарного соединения PbTe и тройных соединений на его основе: $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Mn_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Cd_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Ge_{0.2}Te$ с одинаковым количественным содержанием различных примесей Ga, Cd, In и B, а именно 0,5 ат%. Также были изучены кристаллы PbSe, содержащие примеси III-ей группы (In и Ga) (Табл. 1). Для изучения механических свойств (наномикротвердости и пластичности) был применен метод квазистатического индентирования на приборе ПМТ-3 при трех нагрузках (P=50, 200, 500) мН. Нагрузки были выбраны таким образом, что наименьшая нагрузка, 50 мН, была из области нанонагрузок, наибольшая, 500 мН, – из области микронагрузок, а средняя, 200 мН, – промежуточная между нано- и микро- нагрузками. При каждой нагрузке наносилось по 10 отпечатков; твердость рассчитывалась как среднее арифметическое по известной формуле [9]:

$H = 1854P/d^2$, где P – нагрузка на индентор, d – диагональ отпечатка Виккерса. Погрешность измерений микротвердости составила менее 4%. Микроструктура поверхности исследуемых образцов и отпечатков была изучена на оптическом микроскопе XJL-101 с цифровым мониторингом.

Методом термозонда был изучен тип проводимости исследованных кристаллов. Показано, что чистый PbTe и все остальные кристаллы, за исключением PbTe с добавлением примеси B, имели n-тип проводимости, кристаллы PbTe:B имели p-тип проводимости, который достаточно однородно распределен по всей поверхности исследуемого диска.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены параметры изученных образцов, а также данные их микротвердости при одной и той же нагрузке равной 50 мН. Были изучены три группы образцов:

Табл. 1.

Параметры изучаемых материалов

Группа	**Номер Образца**	**Состав**	**Примесь <ат. %>**	**Микротвердость при P=50 мН, H, ГПа**
	1	PbTe	-	0,54
	2	PbTe	Cd <0,5>	0,639
	3	PbTe	Ga <0,5>	0,654
	4	PbTe	B <0,5>	0,684

	5	$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$	In <0,5>	0,66
	6	$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$	Cd <0,5>	0,589
	7	$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$	Ga <0,5>	0,809
	8	$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$	Ga <0,5>	0,826
	9	$Pb_{0,8}Mn_{0,2}Te$	Ga <0,5>	0,676
	10	$Pb_{0,8}Cd_{0,2}Te$	Ga <0,5>	0,812
	11	$Pb_{0,8}Ge_{0,2}Te$	Ga <0,5>	0,85
	12	PbSe	-	0,693
	13	PbSe	Ga <0,75>	0,852
	14	PbSe	In<0,5>	0,677

1. Бинарное соединение PbTe без примеси и с различными примесями;

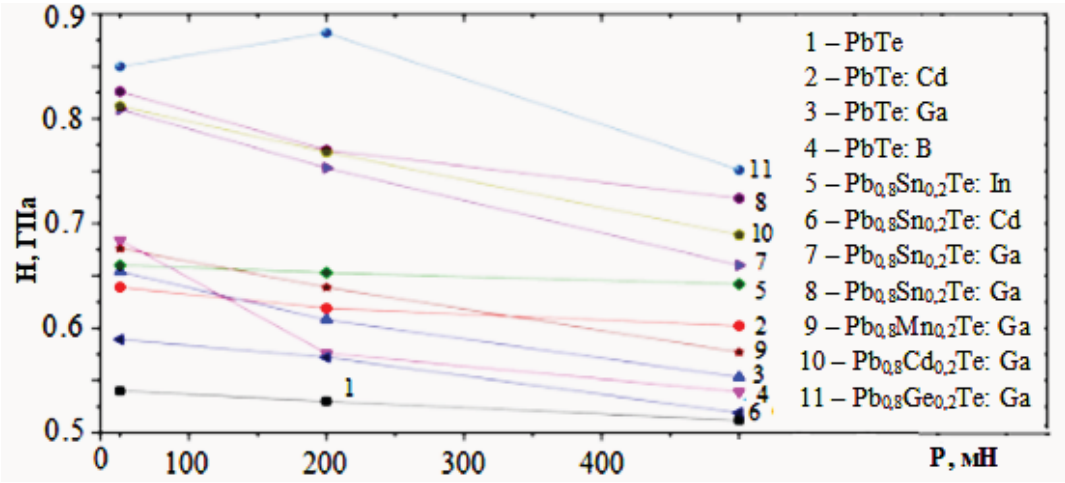
2. Твердые растворы на основе PbTe с добавлением Sn, Mn, Cd и Ge, содержащих разные примеси;

3. Бинарные соединения PbSe, где халькогенид Te, заменен на Se и сравниваются значения микротвердости чистого PbSe, а также содержащего примеси.

Анализ данных таблицы демонстрирует, что введение примесей Ga, Cd, B и In значительно влияет на значения микротвердости. Сравнивая полученные результаты, необходимо отметить, что наибольшее упрочнение вносит примесь Ga (более 0,8 ГПа), независимо от состава. Менее значительное упрочнение наблюдается для твердого раствора с добавлением марганца (0.676 ГПа). Наименьшее упрочнение имеет место при введении кадмия в качестве примеси (0.589 ГПа). На рис 1. представлены зависимости микротвердости от величины нагрузки для всех образцов. Как и ожидалось, кристаллы продемонстрировали различные значения микротвердости, и форма кривых $H(P)$ различна.

Сравнивая ход $H(P)$ для всех исследованных материалов, следует отметить, что кристаллы PbTe (“чистый” (нелегированный) и с примесями) имеют низкое значение микротвердости. Анализ изменения микротвердости для образцов тройных соединений показывает, что в основном микротвердость монотонно уменьшается с ростом нагрузки, но это изменение составляет не более 10%. Исключением является только тройной раствор $Pb_{0.8}Ge_{0.2}Te$:Ga, для которого микротвердость сначала незначительно возрастает, а потом уменьшается.

Рис. 1. Изменение микротвердости в зависимости от нагрузки, приложенной к индентору, для всей серии изучаемых кристаллов PbTe.



На Рис. 2. показана микроструктура отпечатков для трех образцов: PbTe, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$:In <0,5> и PbSe:In <0.5>. Видно, что отпечатки являются пластичными, без трещин и разрушений, что характерно для соединений свинца [13].

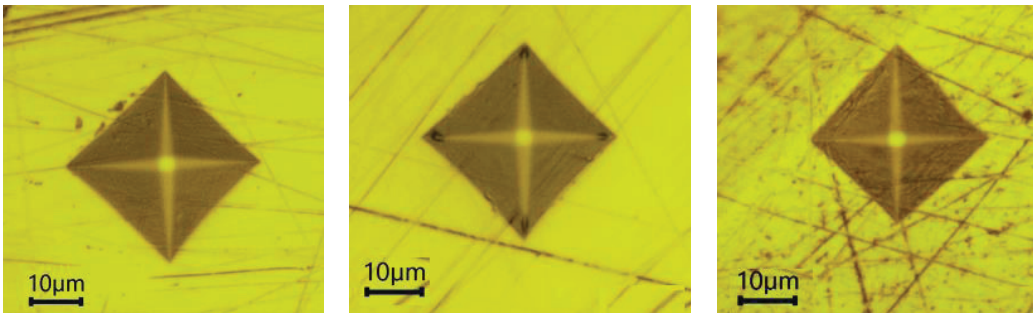


Рис. 2. Вид отпечатков, полученных при индентировании кристаллов с нагрузкой *P*=500 мН: а – PbTe; б – $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$:In <0,5>; в – PbSe:In <0.5>.

На следующем этапе более детально было изучено влияние различных примесей на величину микротвердости в зависимости от нагрузки. Вначале было оценено как соотносится величина микротвердости для бинарных соединений PbTe и PbSe. Как следует из Рис. 3, микротвердость кристаллов PbSe существенно выше, чем у PbTe. Резко отличается и ход кривых *P*(*H*). Кристаллы селенида свинца демонстрируют резкое возрастание твердости в области нанонагрузки (*P*=50 мН), тогда как ход кривой для PbTe имеет плавный ниспадающий вид.

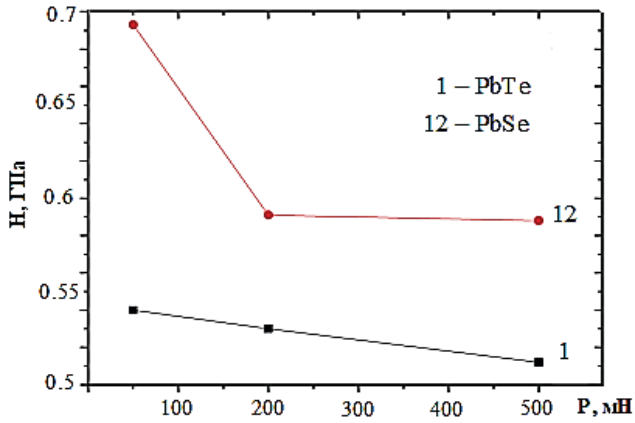
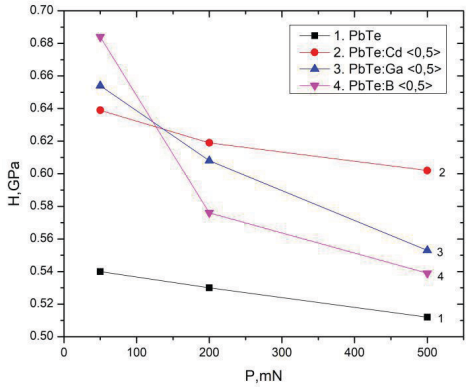
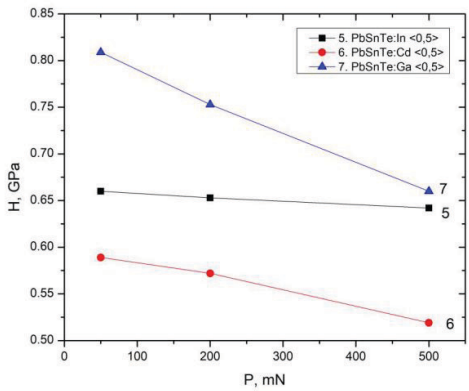


Рис. 3. Изменение микротвердости PbTe и PbSe в зависимости от нагрузки, приложенной к индентору кристаллов PbTe и PbSe.

Далее рассмотрим влияние примесей Cd, Ga и B на микротвердость кристаллов PbTe (Рис.4). Были взяты образцы PbTe с содержанием различной примеси в одном и том же количестве (0.5 ат.%). В зависимости от примеси, практически при всех нагрузках величина твердости различается, но при этом все примеси приводят к упрочнению исходного кристалла PbTe. С увеличением нагрузки ход кривых меняется по-разному. Как следует из Рис. 4, бинарное соединение PbTe (чистое и с примесями Ga, Cd и B) имеет достаточно низкое значение микротвердости (в интервале 0,54 – 0.68 ГПа при 50мН), и зависимости $H(P)$ довольно монотонны (некоторое отличие составляет PbTe:B). С ростом нагрузки микротвердость уменьшается и кривые $H(P)$ сближаются. Так, при 500 мН микротвердость находится в интервале 0.52-0.62 ГПа. С увеличением нагрузки поведение зависимостей $H(P)$ для чистого PbTe и содержащего примеси кадмия и галлия идентично, а именно, микротвердость плавно уменьшается. Микротвердость кристалла PbTe:B имеет резкую ступеньку при увеличении нагрузки от 50 мН до 200 мН и затем зависимость $H(P)$ становится практически параллельной кривой для чистого PbTe.





Введение этих же примесей Cd и Ga в тройное соединение $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ приводит к еще более заметному упрочнению данных кристаллов по сравнению с чистым PbTe (ср. кривые 5-7 на Рис. 5 с кривой 1 на Рис. 4). Так, в пределах нагрузок (50 – 500) мН твердость самого мягкого $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$:Cd<0.5> меняется в интервале (0.58 – 0.54) ГПа, а твердость $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$:In<0.5> колеблется вблизи значения 0.65 ГПа. Более существенно отличается зависимость $H(P)$ для твердого раствора с примесью галлия: во всем интервале приложенных нагрузок твердость $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$:Ga<0.5> резко возросла и составила (0.81 – 0.67) ГПа.

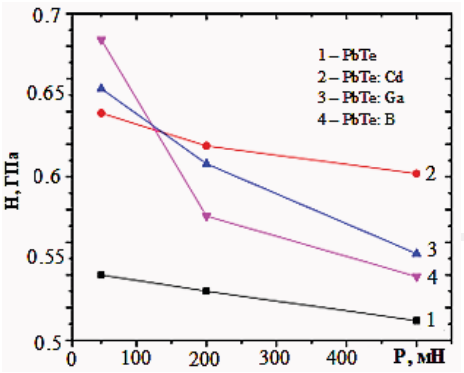


Рис. 4. Зависимость микротвердости кристаллов PbTe от типа примеси при разных нагрузках.

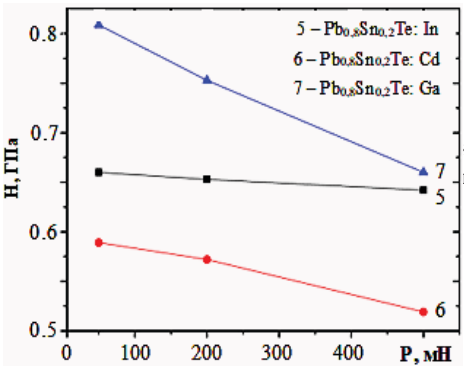


Рис. 5. Изменение микротвердости кристалла Pb0.8Sn0.2Te в зависимости от типа примеси при разных нагрузках.

Легирование примесями сопровождается упрочнением не только кристалла PbTe, но и его аналога, кристалла PbSe. Причем, как и в случае PbTe, Ga вносит гораздо большее упрочнение, чем In. Например, при нагрузке 200 мН твердость в ряду PbSe – PbSe:In<0.5> – PbSe:Ga<0.75> составила, 0.59; 0.68; 0.97 ГПа, соответственно (Рис. 6).

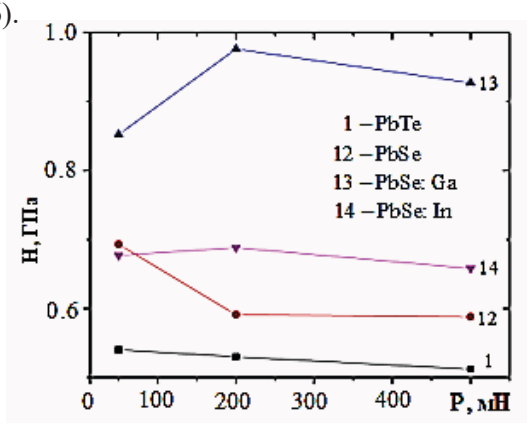


Рис. 6. Зависимость микротвердости кристаллов PbSe от нагрузки для различного типа примесей

Учитывая вышеотмеченные особенности влияния примеси Ga на микротвердость халькогенидов свинца, были рассмотрены зависимости $H(P)$ для различных кристаллов с примесью галлия (Рис.7). Прежде всего отметим, что все соединения, содержащие Ga, демонстрируют более высокие значения твердости, чем чистый (нелегированный) PbTe (0.54 – 0.52) ГПа в интервале тех же нагрузок (50 – 500) мН (см. кривую 1 на Рис. 3). Наиболее низкие значения микротвердости наблюдаются для PbTe:Ga, а также для тройных соединений, содержащих марганец, причем с увеличением нагрузки микротвердость уменьшается незначительно (0.675 >H >0.525).

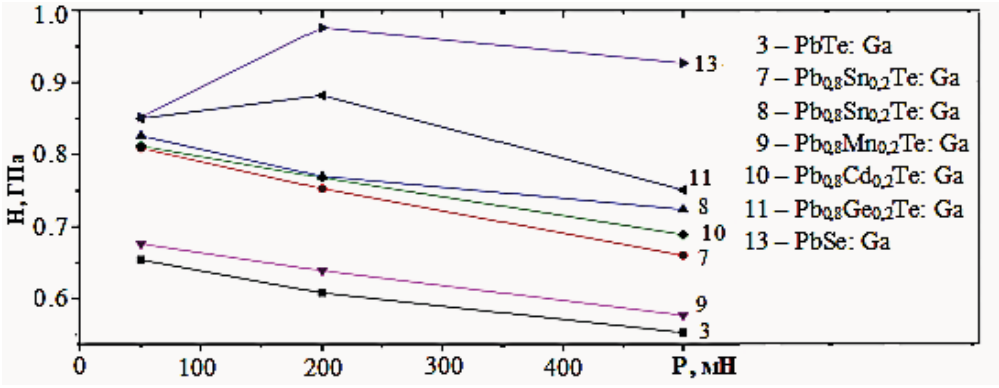


Рис. 7. Зависимость микротвердости от нагрузки кристаллов группы AIVBVI, содержащих примесь Ga.

Добавление в бинарное соединение Sn и Cd несколько увеличивает микротвердость (~18%), с ростом нагрузки она монотонно уменьшается (порядка 10%). Кристаллы $Pb_{0,8}Ge_{0,2}Te$:Ga<0.5>, как и PbSe:Ga<0.75> (кривые 11, 13 на Рис. 7) демонстрируют более сложную зависимость микротвердости от нагрузки с максимумом при P=200 мН.

В результате анализа полученных результатов можно отметить несколько общих закономерностей, которые характеризуют микромеханические свойства кристаллов на основе халькогенидов свинца. Самым характерным общим свойством соединений PbTe, PbSe и тройных полупроводников на их основе является низкая твердость (H=0.52 ГПа – 0.88 ГПа) и высокая пластичность. Наиболее мягким оказался «чистый» (нелегированный) PbTe. При нагрузке P=500 мН его твердость равна 0.52 ГПа. Затем по мере повышения твердости располагаются $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$:Cd, PbTe:B, PbTe:Ga и $Pb_{0,8}Mn_{0,2}Te$:Ga с твердостью в интервале (0.53 – 0.675) ГПа. Твердость этих соединений также, как и чистого PbTe, слабо зависит от нагрузки, монотонно убывая с ее ростом. Следующие два соединения, PbTe:Cd и $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$:In, демонстрируют дальнейший незначительный рост твердости, но при этом величина твердости почти не меняется с изменением нагрузки, колеблясь вблизи значения 0.65 ГПа. Наибольшее возрастание твердости и замет-

ную зависимость от нагрузки проявили тройные соединения с примесью галлия, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$:Ga (кривые 7, 8 на Рис. 1 и Рис. 7), $Pb_{0,8}Cd_{0,2}Te$:Ga и $Pb_{0,8}Ge_{0,2}Te$:Ga. Их твердость располагается в интервале (0.87 – 0.66) ГПа. Зависимости 7 и 8, полученные на разных образцах для одного и того же типа кристаллов, имеют близкие значения, что подтверждает точность проведенных измерений.

Другим общим свойством следует назвать факт, что легирование примесями бинарных халькогенидов свинца и тройных соединений на их основе сопровождаются увеличением твердости по сравнению с исходными бинарными. При этом различные элементы влияют по-разному на этот эффект. Основываясь на литературных данных [14], можно предположить, что наблюдаемое упрочнение имеет сложную природу и в определенной степени связано с соотношением атомных (или ионных) радиусов свинца и теллура (или селена) с радиусами внедряемых элементов, их валентностью и параметрами решетки.

Как следует из приведенных данных, все рассмотренные образцы проявляют общее свойство, уменьшение величины твердости с увеличением нагрузки на индентор. С одной стороны, из литературы [15] известно, что согласно теоретическим оценкам, при использовании в качестве индентора пирамид Виккерса или Берковича твердость с увеличением глубины внедрения индентора (нагрузки) должна уменьшаться. Действительно, такая закономерность отчетливо проявилась при изучении кристаллов халькогенидов свинца. С другой стороны, существует много гипотез относительно причин увеличения твердости при уменьшении глубины отпечатка (или, соответственно, уменьшения твердости с возрастанием нагрузки) [10]. Среди основных из них можно назвать следующие: влияние внешних вибраций, большая доля упругого восстановления для маленьких отпечатков, влияние включений и границ зерен, наличие «краевого эффекта», т.е. дополнительного изгиба поверхности на краю отпечатка, шероховатость поверхности, отсутствие сил межатомной связи со свободной поверхностью и др. Также, при индентировании различных материалов при уменьшении нагрузки в интервале нанонагрузок (P<100 мН) наблюдается так называемый Размерный Эффект Индентирования (Indentation Size Effect, ISE) [14]. Различают два вида ISE, “прямой” и “обратный”. Прямой ISE объясняется теорией Гао-Никса [16], которая состоит в том, что с уменьшением нагрузки, уменьшается деформируемая зона, и, соответственно, уменьшается вероятность попадания в эту зону дислокаций роста, которые способствуют пластической деформации. Обратный ISE связан с подключением межузельного механизма в процесс пластической деформации [14]. В нашем случае прямой ISE отмечен на трех типах образцов: PbSe, PbTe:B и PbTe:Ga, а обратный – на двух типах PbSe:In, PbSe:Ga.

Таким образом, проведенные исследования по влиянию легирования кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ (PbTe и PbSe) различными примесями показали заметную чувствительность микротвердости к типу легирующей примеси. Подобное поведение примесей, вероятнее всего, обусловлено спецификой распределения легирующих атомов в кристаллической решетке теллурида свинца и теллурида селена, что позволяет

модифицировать их кристаллическую структуру и управлять электрофизическими и механическими свойствами данных соединений [1].

ВЫВОДЫ

Соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ представляют важную группу полупроводниковых материалов. Кристаллы PbTe, PbSe и тройные полупроводники на их основе обладают рядом интересных физических свойств и широко используются в различных областях индустрии и приборостроения. Крупной областью применения халькогенидов свинца являются термоэлектрические устройства, фотоприемники, лазеры и тензометры. В данной работе изучены механические свойства бинарных соединений PbTe без примеси и с различными примесями; твердых растворов на основе PbTe с добавлением Sn, Mn, Cd, Ge, которые содержат различные примеси; бинарных соединений PbSe без примеси и различными примесями. Кристаллы PbTe и PbSe (“чистые” (нелегированные) и с примесями), а также тройные полупроводники на их основе имеют низкое значение микротвердости. В основном микротвердость монотонно уменьшается с ростом нагрузки, но это изменение составляет не более 10%. В некоторых кристаллах переход от микроиндентирования к наноиндентированию сопровождается проявлением размерного эффекта (эффекта ISE). На кристаллах PbSe, PbTe:B и PbTe:Ga отмечен “прямой ISE” эффект, а на PbSe:In и PbSe:Ga – “обратный ISE” эффект. Введение легирующих примесей в PbTe увеличивает микротвердость материала от 0,54 ГПа до 0,684 ГПа при P=50мН, а в твердых растворах на основе PbTe от 0,589ГПа до 0,85 ГПа. Введение примесей в кристаллы PbSe приводит к еще большему увеличению твердости при всех нагрузках. В целом легирование примесями бинарных халькогенидов свинца и тройные соединения на их основе сопровождаются увеличением твердости по сравнению с исходными бинарными. При этом различные элементы влияют по-разному на этот эффект. Высказано предположение, что наблюдаемое упрочнение имеет сложную природу и в определенной степени связано с соотношением атомных (или ионных) радиусов свинца и теллура (или селена) с радиусами внедряемых элементов, их валентностью и параметрами решетки. ‘

Список литературы:

1. ВОЛКОВ, Б.А., РЯБОВА, Л.И., ХОХЛОВ, Д.Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца. *УФН*, 2002, том 172, вып. 8, 875-906.
2. WAGNER, J.W., Growth and Characterization of Single Crystals of PbTe-SnTe / J.W. Wagner, R.K. Willardson. – *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1968, vol. 242, №3, p. 366 – 371.
3 РАВИЧ, Ю.И. Монография: *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe*. М.: Наука, 1968. 383с.

4. BESHLIU, V., LUNGU, L., NICORICI, A, NICORICI, V. Yb impurity influence on parameters of PbTe crystals grown from the melt. *Proceedings of International Semiconductor Conference, Sinaia (Romania)* 2000, vol. 1, p. 131 – 134. (https://www.tib.eu/en/search/id/ieee:doi~10.1109%252FSMICND.2000.890203/Yb-impurity-influence-on-parameters-of-PbTe-crystals?cHash=a98c57ac52fc262e4df49056597bc565).
5. ШАРОВ, М.К. Параметр кристаллической решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$. *Вестник Воронежского Госуниверситета, серия: химия, биология, фармация*, 2011, №1, с. 65-68.
6. КОЛЕСНИКОВ, Н.Н. и др. Механические и электрические свойства керамики PbTe. *Деформация и разрушение материалов*, 2010, том 6, с. 31-39.
7. СКИПЕТРОВ, Е.П. Стабилизация уровня Ферми резонансным уровнем галлия в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$. *ФТП*, 2006, том 40, вып.8. с. 922-926.
8. РАВИЧ, Ю.И. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворах на его основе. *ФТП*, 2002, том 36, вып. 1, с. 3-23.
9. БОЯРСКАЯ, Ю С, ГРАБКО, Д.З, КАЦ, М С. *Физика процессов микроиндентирования*, Кишинев, Штиинца, 1986, 294 с.
10. ФЕДОСОВ, С.А., ПЕШЕК, Л. *Определение механических свойств материалов микроиндентированием: современные зарубежные методики.* М.: Физический факультет МГУ, 2004. 100 с.
11. GRABCO, D., SHIKIMAKA, O., HAREA, E. (2008). Translation-rotation plasticity as basic mechanism of plastic deformation in macro-, micro- and nanoindentation processes. *J. Phys. D: Appl. Physics*. 2008, vol. 41, nr. 9, 074016.
12. GRABCO, D. et al. Microstructures Generated in AISI 316L Stainless Steel by Vickers and Berkovich Indentations**.** *MSEA*, 2020, 140597. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140597
13. БОЯРСКАЯ, Ю.С., МЕЛЕНТЬЕВ, И.И., ГРАБКО, Д.З. О природе анизотропии твердости на грани (001) монокристаллов PbS и CaF2. *Физика*, 1971, том 2, с. 84-88.
14. ГОЛОВИН, Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких поверхностных слоях и пленках (обзор). *ФТТ*, 2008, том 50, вып.12, с. 2113 – 2142.
15. МОЩЕНОК, В.И., БАТЫГИН, Ю.В. Размерный эффект в определении твердости материалов. Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета (ХНАДУ), 2010, том 5, с. 194-199.
16. NIX, W.D., GAO, H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Sol.* 1998, vol. 46, nr. 3, p. 411-425.

Благодарность. *Работа выполнена при финансовой поддержке Национального агентства по исследованиям и разработкам Республики Молдова в рамках грантов № 20.80009.5007.18 и № 20.80009.5007.12.*