

УДК 621.315.61

## АНИЗОТРОПИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

© 2014 г. О. М. Кугаенко<sup>1</sup>, Е. С. Торшина<sup>1</sup>, В. С. Петраков<sup>1</sup>,  
О. А. Бузанов<sup>2</sup>, С. А. Сахаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия  
<sup>2</sup>ОАО «Фомос–Материалс»,  
ул. Буженинова, д. 16, Москва, 105023, Россия

Исследована микротвердость по методу Кнуппа монокристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (ЛГС),  $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$  (ЛГТ),  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  (КТГС) семейства лантан–галлиевого силиката тригонального класса симметрии 32 пространственной группы  $P321$ . Анизотропия микротвердости обусловлена возможностью выноса материала под индентором, что и определяет значение микротвердости на разных плоскостях и в разных кристаллографических направлениях на плоскости. Разработана методика измерения микротвердости по методу Кнуппа на полуавтоматическом микротвердомере Tukon 2100В для монокристаллов семейства лангасита. Обнаружена анизотропия микротвердости I рода (полярная зависимость микротвердости от положения индентора относительно кристаллографических направлений в плоскости измерения) на кристаллографических плоскостях  $(11\bar{2}0)$ ,  $(01\bar{1}0)$ ,  $(0001)$ . Анизотропия микротвердости в хрупких кристаллах семейства лангасита определяется возможностью массопереноса под индентором за счет перемещения межузельных атомов и вакансий кислорода и галлия. Показано, что микротвердость на всех исследованных плоскостях монокристаллов КТГС (как на базисных, так и на призматических) ниже, чем на соответствующих плоскостях монокристаллов ЛГС и ЛГТ. При этом в монокристаллах КТГС отсутствует анизотропия микротвердости как I, так и II рода. Полярную зависимость механических свойств монокристаллов лангасита и лангатата необходимо учитывать в технологии обработки поверхности и в технологии изготовления пьезо- и акустоэлементов.

**Ключевые слова:** микротвердость, анизотропия микротвердости, метод Кнуппа, массоперенос, полярная диаграмма, монокристаллы семейства лангасита, коэффициент анизотропии.

### Введение

В последние 20 лет получение, исследование и применение пьезоэлектрических кристаллов семейства лангасита (в настоящее время известно около ста его изоморфов) — наиболее динамично развивающееся направление в акустоэлектронике и пьезотехнике [1].

Кристаллы семейства лантан–галлиевого силиката (лангасит) представляют собой группу кристаллов, изоструктурных кальций–галлиевому германату ( $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_{14}$ ) и относятся к тригональному классу симметрии 32 пространственной группы  $P321$ . Структура кальций–галлогерманата в общем виде описывается как  $A_3BC_3D_2O_{14}$ , где атом  $A$  занимает додекаэдрические пустоты,  $B$  — октаэдрические пустоты,  $C$  — большие тетраэдрические пустоты,  $D$  — малые тетраэдрические пустоты. Такие структуры удобно рассматривать состоящими из координационных полиэдров. В данном структурном типе вдоль кристаллографической оси  $Z$  попеременно располагаются слои, состоящие из тетраэдрических позиций и октаэдрических с додекаэдрическими позициями [2].

Общий вид элементарной ячейки лангасита (ЛГС) представлен на рис. 1 (см. третью стр. обложки), кристаллы в процессе роста формируются слоями, расположенными перпендикулярно к кристаллографическому направлению  $[0001]$  [3, 4].

Кристаллографические направления в кристалле ЛГС представлены на рис. 2.

Кристаллы семейства ЛГС и кварца обладают различными параметрами решетки в направлении  $Z$  и  $X$  (табл. 1) [5], что является характерным для кристаллов тригональной сингонии с сильной анизотропией свойств. Соотношение осей  $c/a$  в элементарной ячейке кристаллов ЛГС достигает 0,6.

Одним из недостатков структуры кристаллов семейства ЛГС является разупорядоченность, возникающая из-за того, что два из катионов в каждом составе (ЛГС, лантан–галлиевый танталат (ЛГТ)) занимают одно и то же положение в элементарных ячейках кристаллической структуры. В ЛГС ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) — это  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$ , в ЛГТ ( $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ ) —  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ , что является причиной беспорядочно распределенного искажения структуры и приводит к изменению свойств.

**Кугаенко Ольга Михайловна**<sup>1</sup> — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: crystalxxi@misis.ru; **Торшина Екатерина Сергеевна**<sup>1</sup> — студент магистратуры, e-mail: zzzz158@ya.ru; **Петраков Валерий Сергеевич**<sup>1</sup> — кандидат техн. наук, доцент, e-mail: eei.hvs@gmail.com; **Бузанов Олег Алексеевич**<sup>2</sup> — кандидат техн. наук, главный технолог, e-mail: mail@newpiezo.com; **Сахаров Сергей Александрович**<sup>2</sup> — заместитель директора, e-mail: sakharov@newpiezo.com

Таблица 1

## Кристаллографические характеристики лангасита, лангатата, катангасита и кварца [5]

Параметры	Лангасит (La <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> SiO <sub>14</sub> )	Лангатат (La <sub>3</sub> Ta <sub>0,5</sub> Ga <sub>5,5</sub> O <sub>14</sub> )	Катангасит (Ca <sub>3</sub> TaGa <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>14</sub> )	Кварц (SiO <sub>2</sub> )
Параметр решетки, нм	a <sub>0</sub> = 0,8162 c <sub>0</sub> = 0,5087 c <sub>0</sub> /a <sub>0</sub> = 0,6233	a <sub>0</sub> = 0,8228 c <sub>0</sub> = 0,5124 c <sub>0</sub> /a <sub>0</sub> = 0,6228	a <sub>0</sub> = 0,809831 c <sub>0</sub> = 0,497694 c <sub>0</sub> /a <sub>0</sub> = 0,6146	a <sub>0</sub> = 0,49133 c <sub>0</sub> = 0,54053 c <sub>0</sub> /a <sub>0</sub> = 0,9090
Объем элементарной ячейки, нм <sup>3</sup>	0,293	0,300	0,282	0,113

Кристалл кальций-тантал-галлиевого силиката (катангасит, КТГС, Ca<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>) является представителем семейства ЛГС. Интерес к нему вызван тем, что этот кристалл, согласно теоретическим оценкам, обладает более высокими значениями пьезоэлектрических констант, чем кристаллы ЛГС и ЛГТ [6].

Монокристаллы семейства лангасита — это сильные пьезоэлектрики с низкой скоростью сдви-

говых объемных и поверхностных волн и редкой для кристаллов высокой акустической добротностью. Этим кристаллам присуще уникальное сочетание ряда физических свойств, среди которых важнейшими для практического использования являются следующие:

– отсутствие фазовых переходов, вплоть до температуры плавления 1450 °С;

– высокий коэффициент электромеханической связи, в 2—4 раза выше, чем для α-кварца.

Общие физические свойства ЛГС, ЛГТ, КТГС и кварца представлены в табл. 2.

Монокристаллы семейства ЛГС относятся к твердым хрупким материалам с температурой упругопластического перехода выше 0,9T<sub>пл</sub> [8]. Под воздействием циклических нагружений при комнатной температуре и нагрузках ниже предела текучести в хрупких монокристаллах ЛГТ обнаружено существенное изменение микроструктуры, указывающее на протекание процессов пластической деформации — возрастание плотности дислокаций на 3—4 порядка по сравнению с исходной, двойникование и образование мезоструктуры. Разрушение кристаллов наблюдается в основном путем растрескивания по плоскостям Y и X [9].

При исследовании теплофизических свойств [7] монокристаллов семейства ЛГС обнаружена температурная зависимость анизотропии параметров при нагреве от 25 до 1000 °С. С ростом температуры наблю-

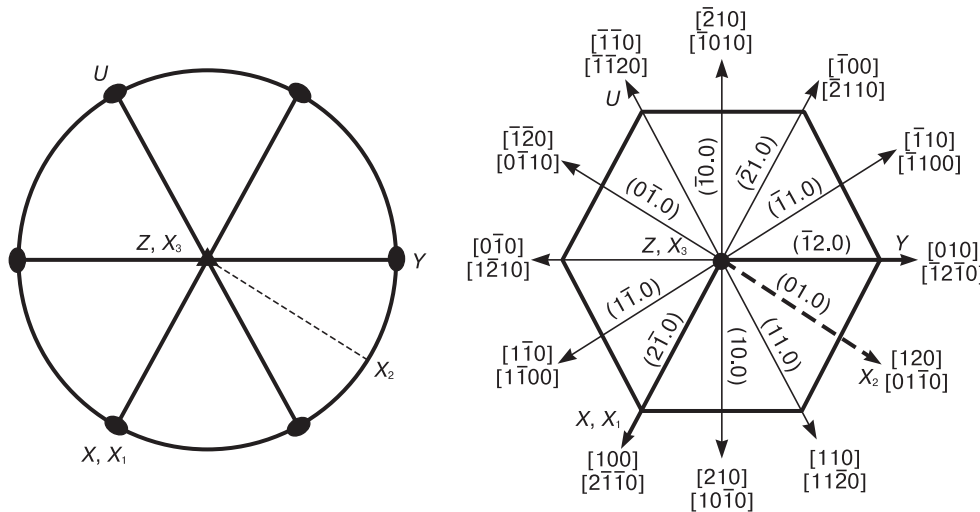


Рис. 2. Кристаллографические направления в кристалле ЛГС

Таблица 2

## Общие физические свойства лангасита, лангатата и катангасита [1, 3, 7]

Параметры	Лангасит	Лангатат	Катангасит	Кварц	
Температура плавления, °С	1470	1470	1320	1728	
Температура фазового перехода	—	—	—	570	
Твердость по Моосу	6,6	6,6—7	6,6—7	7	
Коэффициент термического расширения, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup> :					
	α <sub>11</sub> (  a, x)	5,63 [3]	6,13 [7]	6,67 [7]	—
	α <sub>33</sub> (  c, z)	4,08 [3]	4,45 [7]	3,3 [7]	—
Термические свойства:					
при 27 °С					
удельная теплоемкость, Дж/(г · К)	0,45	0,40	0,57	—	
температура Дебая, К	740	740 [1]	1000 [7]	—	
температурная проводимость, Вт/(м · К)					
K <sub>x</sub>	1,3	1,2	1,5	—	
K <sub>z</sub>	1,9	1,7	2,4	—	
Коэффициент электромеханической связи	15,8	<b>30</b>	=	<b>7</b>	

дается уменьшение соответствующих коэффициентов анизотропии. Высокотемпературные рентгеноструктурные исследования показали, что структура кристаллов семейства ЛГС устойчива на воздухе до 1200 °С. Частичный распад основной фазы наблюдается в тонком приповерхностном слое в вакууме при температуре выше 1000 °С, что связано с выделением летучего диоксида галлия и образованием в приповерхностном слое оксидов основных компонентов, обедненных галлием [10].

Высокий коэффициент электромеханической связи у ЛГС позволяет создавать высокотемпературные датчики на прямом пьезоэффекте и пьезоэлектрические фильтры с более широкими полосами пропускания, чем у кварца. В настоящее время существуют две основные области применения кристаллов:

- изготовление чувствительных элементов пьезоэлектрических датчиков температуры (до 150 °С на основе кварца и до 600 °С на основе ЛГС);
- датчиков давления, ускорения, вибрации (на основе кристаллов ЛГТ), работоспособных до температуры 600 °С.

Разрабатываются варианты датчиков температуры до 900—1000 °С. При установке датчиков в двигатели внутреннего сгорания пьезоэлектрические элементы датчиков работают в экстремальных условиях переменных нагрузок, как механических, так и термических. В связи с расширением области применения кристаллов в условиях термомеханических нагрузок для оценки работоспособности кристаллов необходимо изучение их механических характеристик в широком интервале температур.

Но данных о механических свойствах, их однородности и анизотропии свойств монокристаллов группы ЛГС недостаточно как для технологии создания устройств акустоэлектроники, так и для повышения надежности использования этого перспективного пьезоэлектрика в сложных условиях эксплуатации. Это обуславливает актуальность вопросов, связанных с изучением механических свойств. Цель работы — изучение анизотропии механических свойств монокристаллов группы ЛГС. Для оценки неоднородности механических свойств по объему и в плоскостях среза кристаллов исследовали анизотропию и полярные зависимости микротвердости.

### Образцы и методы исследования

**Возможности метода микротвердости.** Определение твердости вдавливанием является наиболее распространенным видом механических испытаний материалов. Твердость измеряют путем вдавливания в образец алмазного индентора различной формы (шарика, конуса или пирамиды) под действием статической нагрузки. Метод измерения микротвердости регламентирован ГОСТ 9450–76 [11]. Микродиапазон ограничен нагрузкой на индентор до 2 Н и глубиной

внедрения индентора (больше 0,2 мкм). Локальность воздействия определяет преимущество метода измерения микротвердости в случае объектов небольших размеров, когда другим способом получить прочностные характеристики затруднительно. Метод измерения микротвердости позволяет проводить диагностику кристаллов, изучать их анизотропию и получать данные о твердости отдельных фаз или структурных составляющих кристалла.

На различных поверхностях анизотропного монокристалла в связи с различной ретикулярной плоскостью размеры отпечатков, нанесенных при одинаковой нагрузке, оказываются различными. Кроме того, они также зависят от ориентации индентора относительно кристаллографических направлений в кристалле. Задача исследования — изучение анизотропии микротвердости I и II рода (по методу Кнуппа) монокристаллов семейства лангасита (ЛГТ, ЛГС, КТГС) различной кристаллографической ориентации.

Для оценки анизотропии используются понятие коэффициента анизотропии микротвердости  $P_k$  [12]:

$$P_k = \frac{H_{\max}}{H_{\min}} = \left( \frac{d_{\min}}{d_{\max}} \right)^2, \quad (1)$$

где  $H_{\max}$ ,  $H_{\min}$  — измеренная микротвердость материала, кгс/мм<sup>2</sup> (1 кгс = 9,80668 Н = 10 Н);  $d_{\max}$ ,  $d_{\min}$  — диагонали отпечатков при различных ориентациях индентора, мм.

**Материал для исследования и микроструктура поверхности образцов.** Материалами для испытаний служили монокристаллы группы ЛГС, выращенные на ОАО «Фомос–Материалс» по методу Чохральского. Из монокристаллов вырезали образцы в виде пластин и кубов различных кристаллографических срезов. Поверхности срезов для снятия полученных в процессе резки и шлифовки приповерхностных нарушений обрабатывали механически до состояния оптической полировки. Шероховатость (Ra) поверхности на исследованных образцах не превышала 0,006 мкм; плоскостность поверхности составляла 0,255—0,650 мкм на длине образца.

Кристаллографические направления в исследуемой плоскости определяли методом рентгеновской дифрактометрии с помощью дифрактометра D8 Discover (Bruker AXS) Германия, оснащенного сингилляционным детектором. Плотность дислокаций в исходных кристаллах, выявленная избыточным химическим травлением, не превышала  $10^4$  см<sup>-2</sup>.

**Измерение микротвердости кристаллов семейства лантан–галлиевого силиката.** Измерения микротвердости проводили на полуавтоматическом микротвердомере Tukon 2100В при вдавливании алмазного индентора по методу Кнуппа, который запрограммирован в аппаратные средства испытательного прибора. Прибор позволяет варьировать в

широком диапазоне прилагаемую нагрузку, время приложения нагрузки и время выдержки под нагрузкой (автоматическое нагружение и разгрузка) с использованием оснащенного приводом устройства с обратной связью. С помощью прибора можно исследовать такие хрупкие материалы, как кристаллы семейства ЛГС. Индентор Кнуппа представляет собой алмаз в виде пирамиды с углами у вершины  $130^\circ$  и  $172^\circ 30'$  с ромбическим основанием с отношением длин диагоналей отпечатка как 1 : 7. Индентирование по методу Кнуппа включает измерение одной длинной диагонали отпечатка и последующий пересчет полученного значения в значение микротвердости.

На поверхности образца получают легко измеряемые неразрушенные ромбические отпечатки, а измерение большой диагонали отпечатка повышает точность измерения при малых нагрузках и оценки анизотропии микротвердости. Все приведенные ниже данные по микротвердости являются результатом статистической обработки измерений. Каждое значение — результат обработки измерений 17—25 отпечатков. Показано, что при доверительной вероятности  $P = 0,95$  случайная погрешность измерений микротвердости на кристаллах семейства ЛГС не превышает 1,5 %.

Результаты измерения микротвердости существенно зависят от кристаллографической ориентации и качества обработки исследуемой поверхности, от условий проведения измерения, выбора нагрузки на индентор, длительности нагружения и выдержки под нагрузкой, правильного размещения отпечатков на исследуемом образце.

Для выбора оптимальной нагрузки микровдавливания индентором Кнуппа проведены измерения зависимости микротвердости от нагрузки (рис. 3) при времени приложения нагрузки 3 с и времени выдержки под нагрузкой 10 с. На участке независимости микротвердости от нагрузки выбрана оптимальная нагрузка, равная 50 гс ( $1 \text{ гс} = 10^{-2} \text{ Н}$ ), при которой не происходит образования трещин вокруг отпечатка индентора Кнуппа. При этом длина диагонали превышает величину 30 мкм, что уменьшает погрешность определения длины диагонали при

оптической настройке микротвердомера. Выбранные условия измерений позволили применить метод статического вдавливания для испытания механических свойств таких хрупких тел, как кристаллы семейства ЛГС.

Анизотропия микротвердости обусловлена возможностью выноса материала под индентором, что и определяет значение микротвердости на разных плоскостях и в разных кристаллографических направлениях на плоскости. Исследовали анизотропию микротвердости I рода (полярную зависимость микротвердости от положения индентора относительно кристаллографических направлений в плоскости измерения) и II рода (микротвердость различных кристаллографических плоскостей кристалла) на кристаллографических плоскостях  $(11\bar{2}0)$ ,  $(01\bar{1}0)$ ,  $(0001)$ .

**Полярная анизотропия микротвердости I рода**

Для изучения полярной анизотропии микротвердости I рода проводили измерения по методу Кнуппа при нагрузке 50 гс, отпечатки наносили на исследуемую поверхность при повороте образца от 0 до  $360^\circ$  через каждые  $15^\circ$ , с направлением длинной диагонали индентора перпендикулярно к исследуемому кристаллографическому направлению (рис. 4). Такой выбор геометрии воздействия определяет

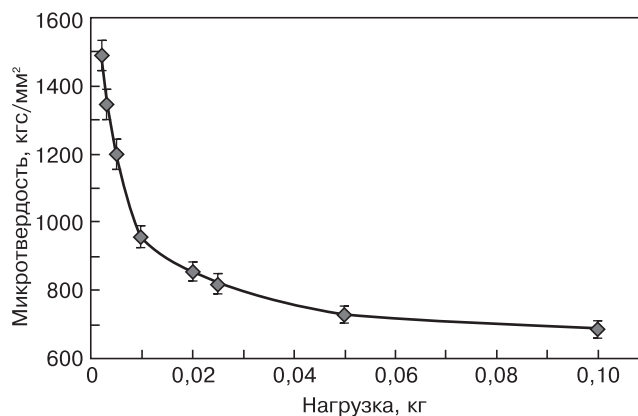


Рис. 3. Зависимость микротвердости от нагрузки при индентировании по методу Кнуппа

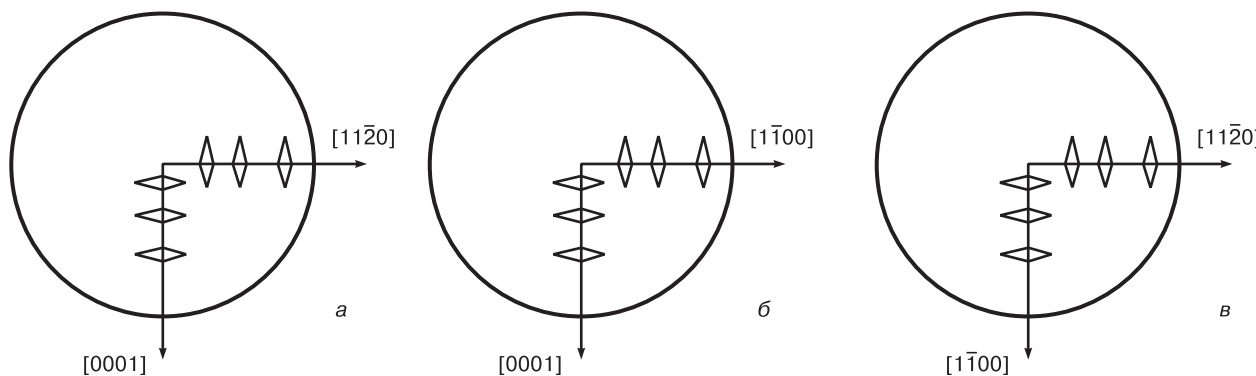


Рис. 4. Схема ориентации индентора Кнуппа относительно кристаллографических направлений: а — на плоскости  $(01\bar{1}0)$ ; б — на плоскости  $(11\bar{2}0)$ ; в — на плоскости  $(0001)$  при измерении полярных зависимостей микротвердости

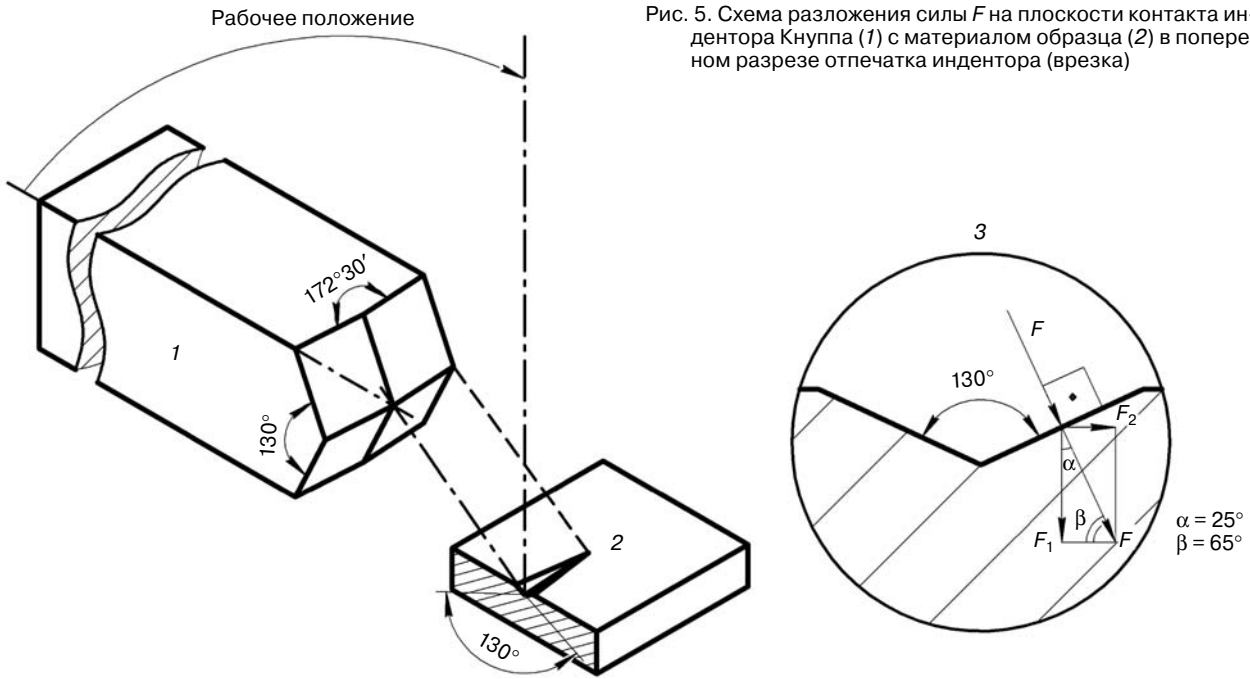


Рис. 5. Схема разложения силы  $F$  на плоскости контакта индентора Кнуппа (1) с материалом образца (2) в поперечном разрезе отпечатка индентора (врезка)

массоперенос материала при образовании отпечатка индентора в направлении, перпендикулярном положению длинной диагонали индентора.

Схема разложения силы  $F$  на плоскости контакта ромбической пирамиды Кнуппа с материалом образца показана на рис. 5, где  $F_1$  — сила, действующая перпендикулярно к поверхности образца и определяющая массоперенос в глубину образца;  $F_2$  — сила, действующая параллельно поверхности образца и определяющая угловые значения микротвердости. По значению силы  $F_1$  в 2 раза больше  $F_2$  ( $F_1 = F_2 \tan 65^\circ$ );  $F$  — результирующая сила, определяющая нормальное растягивающее напряжение.

Нормальные растягивающие напряжения являются причиной возникновения трещины. В начальный момент нагружения в локальной области под индентором возникают напряжения порядка модуля сдвига, которые не приводят к разрушению и релаксируют в пластичных материалах дислокационными путями, а в хрупких — за счет перемещения точечных дефектов.

На рис. 6 представлена полярная диаграмма микротвердости монокристалла ЛГТ на плоскости (1120).

Полярная диаграмма микротвердости на плоскости (1120) кристалла ЛГТ имеет вид «восьмерки»

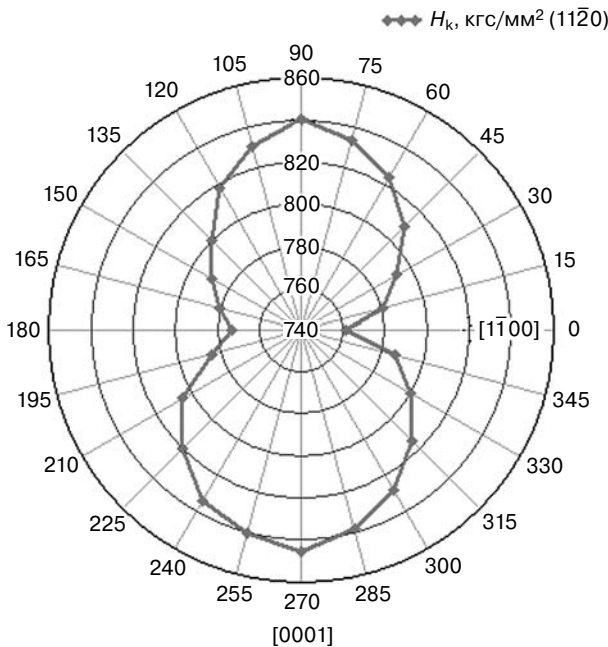


Рис. 6. Полярная диаграмма микротвердости кристалла ЛГТ на плоскости (1120)

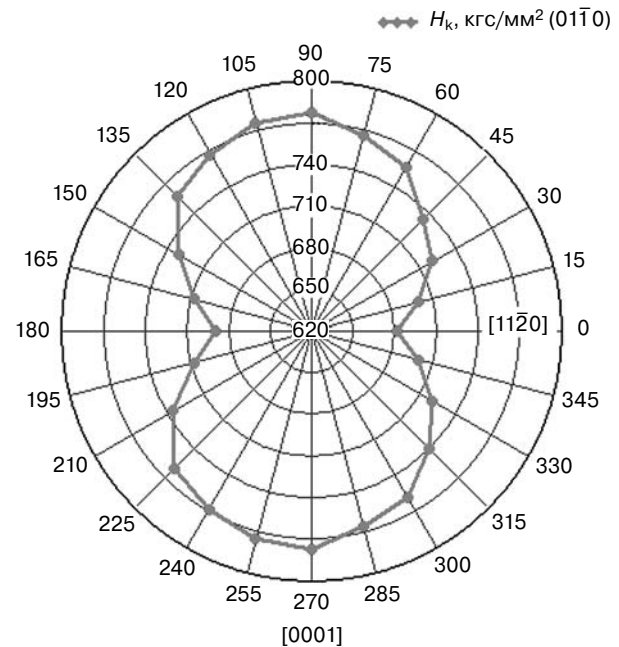


Рис. 7. Полярная диаграмма микротвердости кристалла ЛГС на плоскости (0110)



с сужением в направлении  $[1\bar{1}00]$  и свидетельствует о наличии на плоскости  $(11\bar{2}0)$  анизотропии микротвердости I рода с коэффициентом анизотропии 1,1: минимальное значение микротвердости соответствует кристаллографическому направлению  $[1\bar{1}00]$   $H_k = 760 \pm 10$  кгс/мм<sup>2</sup>, максимальное — направлению  $[0001]$   $H_k = 845 \pm 10$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Полярная диаграмма микротвердости на плоскости  $(10\bar{1}0)$  монокристалла ЛГС, рис. 7, подобно диаграмме, полученной на кристалле ЛГТ (см. рис. 6), представляет собой фигуру в виде «восьмерки» с сужением по направлению  $[11\bar{2}0]$ . Форма диаграммы микротвердости кристалла ЛГС свидетельствует о наличии анизотропии микротвердости I рода с коэффициентом 1,2: максимальное значение микротвердости кристалла соответствует кристаллографическому направлению  $[0001]$   $H_k = 780 \pm 10$  кгс/мм<sup>2</sup>, минимальное —  $[11\bar{2}0]$   $H_k = 680 \pm 10$  кгс/мм<sup>2</sup>.

На призматических плоскостях кристаллов семейства ЛГС сужение формы полярных диаграмм микротвердости в направлении, перпендикулярном к оси Z, связано со слоистой структурой кристаллов и массопереносом при образовании отпечатка индентора вдоль слоя по плоскости плотнейшей упаковки  $(0001)$ . В направлении  $[0001]$  значение микротвердости на 10—20 % выше, чем в перпендикулярных направлениях  $[11\bar{2}0]$  и  $[1\bar{1}00]$  вдоль слоя, что связано с затруднением массопереноса через слои полиэдров структуры.

Полярные диаграммы микротвердости на противоположных плоскостях  $(0001)$  и  $(000\bar{1})$  монокристалла ЛГС приведены на рис. 8. Характерным для базовых плоскостей с осью симметрии третьего порядка является шестиугольная форма диаграммы, связанная с симметрией кристалла и индентора. Полярная диаграмма представляет собой фигуру в виде звезды с шестью максимумами, повторяющимися через каждые 60°. Несимметричность фигуры на рис. 8 связана, очевидно, с геометрическими параметрами пластины.

Отпечатки, нанесенные на поверхность  $(0001)$ , не имеют трещин. Это связано с тем, что в наиболее плотноупакованной плоскости, где межатомные расстояния меньше, достаточно легко происходит перестройка структуры, тогда как на призматических плоскостях  $(11\bar{2}0)$  и  $(01\bar{1}0)$  в направлениях  $[11\bar{2}0]$  и  $[1\bar{1}00]$  незначительные напряжения приводят к расстрескиванию вокруг отпечатка индентора.

Минимальная микротвердость на поверхностях  $(0001)$  и  $(000\bar{1})$  кристалла ЛГС наблюдается в кристаллографическом направлении  $[11\bar{2}0]$   $H_k = 715 \pm 10$  кгс/мм<sup>2</sup>, максимальная —  $[10\bar{1}0]$   $H_k = 750 \pm 10$  кгс/мм<sup>2</sup>, коэффициент анизотропии составляет 1,1.

В разных монокристаллах семейства ЛГС форма полярных диаграмм на одинаковых гранях подобна: на призматических гранях имеет вид «восьмерок», вытянутых вдоль направления  $[0001]$ , а на базисных

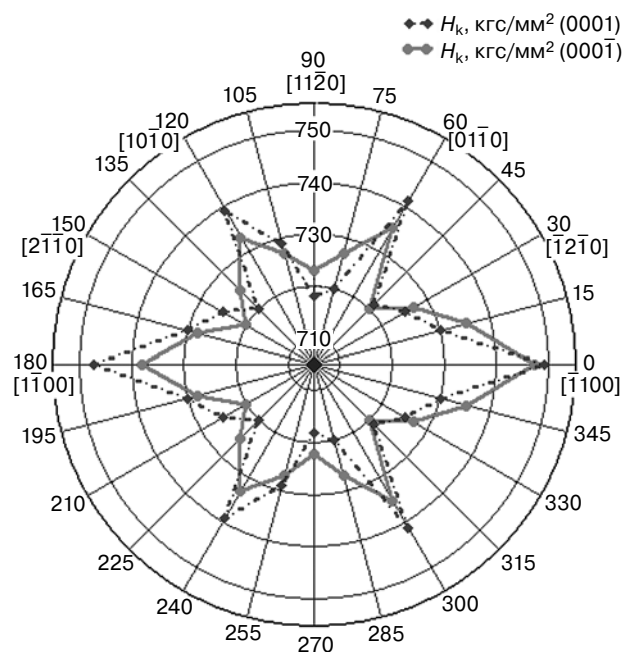


Рис. 8. Полярная диаграмма микротвердости кристалла ЛГС на плоскостях  $(0001)$  и  $(000\bar{1})$

плоскостях  $(0001)$  и  $(000\bar{1})$  — шестиугольных звезд. Полярную зависимость механических свойств монокристаллов ЛГС и ЛГТ необходимо учитывать в технологии обработки поверхности и в технологии изготовления пьезо- и акустоэлементов.

Полярные диаграммы монокристаллов КТГС имеют другой вид (рис. 9). Измерения показали, что микротвердость на всех исследованных плоскостях, как на базисных, так и на призматических, ниже, чем на соответствующих плоскостях монокристаллов ЛГС и ЛГТ (табл. 3). При этом в монокристаллах КТГС отсутствует анизотропия микротвердости I, и II рода. Разброс значений микротвердости на всех плоскостях монокристалла КТГС не превышает погрешности измерений (1,5 %). Значения микротвердости на противоположных плоскостях монокристаллов КТГС также равны в пределах погрешности измерения. Отсутствие анизотропии микротвердости указывает на высокую однородность механических свойств монокристаллов КТГС, в отличие от других исследованных кристаллов семейства ЛГС.

Изучение особенностей процесса деформирования сосредоточенной нагрузкой и массопереноса в совершенных монокристаллах широко представлено в работах, посвященных деформации при индентировании при комнатной температуре пластичных щелочно-галогидных кристаллов, в которых основным механизмом деформации является дислокационное скольжение [13, 14]. При исследовании хрупких материалов получены результаты, которые не укладываются в рамки «дислокационных» представлений. В работах [15—17] было экспериментально показано, что пластическая деформация под действием сосредоточенной нагрузки в твердых хруп-

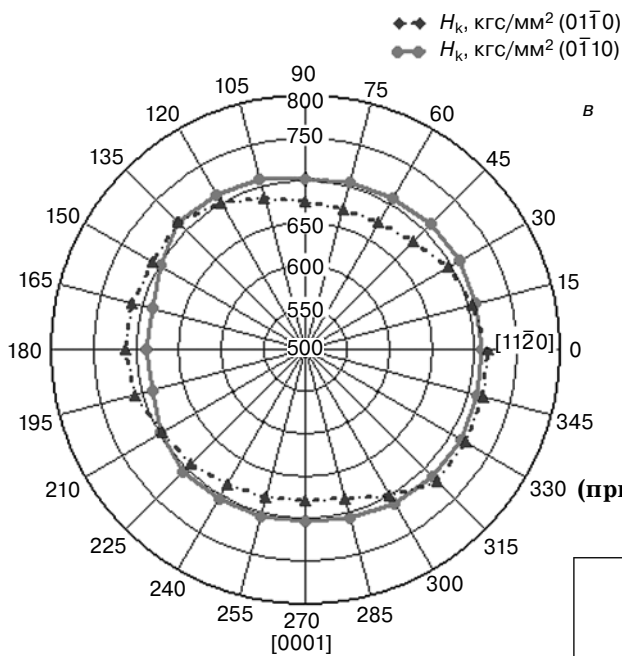
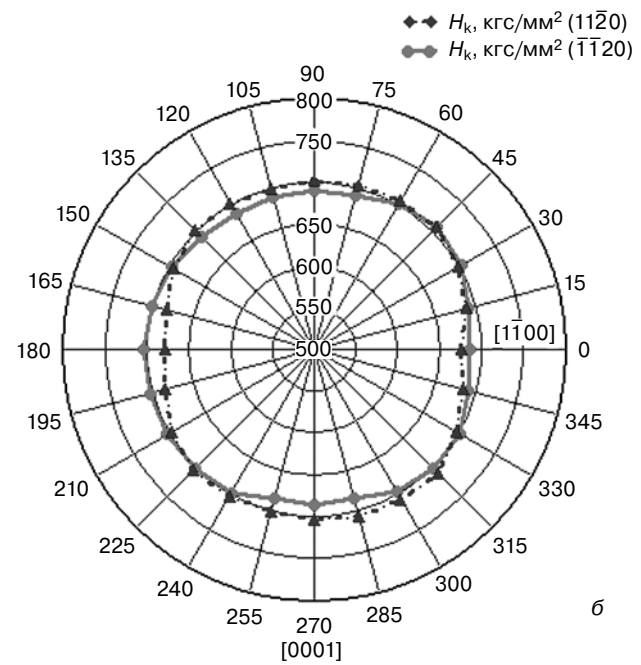
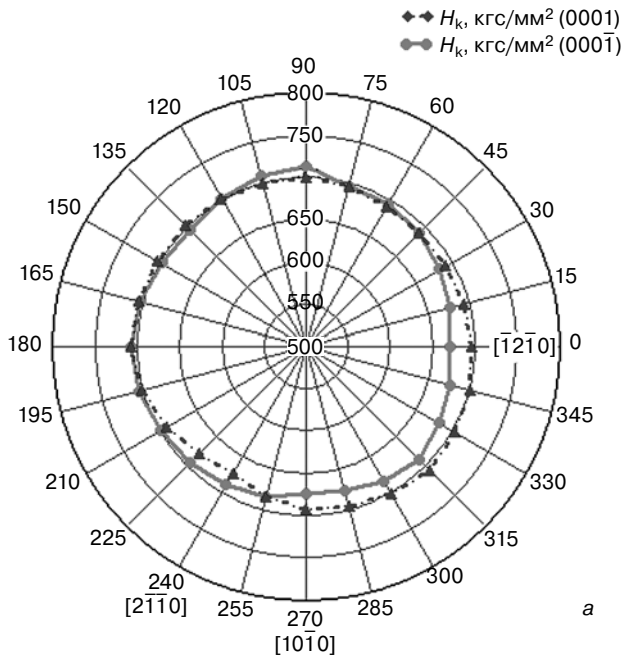


Рис. 9. Полярная зависимость микротвердости кристалла КТГС на различных плоскостях: а — (0001) и (0001̄); б — (1120) и (1120̄); в — (0110) и (0110̄)

более обстоятельно изучена деформационная структура вокруг места приложения нагрузки.

Сложность исследования структуры непосредственно под индентором связана с отсутствием методических возможностей изучения напряжений, их релаксации и образующейся нестабильной структуры с огромной плотностью дефектов. Напряжения порядка модуля сдвига возникают в локальной об-

Таблица 3

Анизотропия микротвердости по методу Кнуппа (при нагрузке 50 гс) на основных кристаллографических плоскостях кристаллов семейства лангасита

Кристалл	Плоскость	Направление	Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>	Коэффициент анизотропии микротвердости I рода ( $P_k = H_{max}/H_{min}$ )
Лангатат (ЛГТ) (x-срез)	(1120̄)	[1100]	760 ± 10	1,1
		[0001]	845 ± 10	
Лангасит (ЛГС) (z-срез)	(0001)	[1120]	715 ± 10	1,1
		[1010]	750 ± 10	
Лангасит (ЛГС) (y-срез)	(0110̄)	[1120]	680 ± 10	1,2
		[0001]	780 ± 10	
Катангасит (КТГС) (z-срез)	(0001)	[1120]	700 ± 5	1
		[1010]		
Катангасит (КТГС) (x-срез)	(1120̄)	[0001]	695 ± 5	1
		[1100]		
Катангасит (КТГС) (y-срез)	(0110̄)	[0001]	705 ± 5	1
		[1120]		

ких монокристаллах сапфира и оксиде иттрия осуществляется преимущественно за счет перемещения точечных дефектов, а в алюмоиттриевом гранате — без участия дислокаций, только за счет коллективного перемещения межузельных атомов в направлениях [110]. Авторы обнаружили проявление антисимметрии пластической деформации при действии сосредоточенной нагрузки, заключающееся в том, что напряжения, возникающие от перемещения межузельных атомов, компенсируются перемещениями вакансий в эквивалентных направлениях. В работах [18] рассмотрен краудсионный механизм пластической деформации с массопереносом в глубину кристалла и наи-

ласти под индентором без катастрофического разрушения и релаксируют не «дислокационными» путями, а за счет перемещения точечных дефектов. Диффузионный поток дефектов при нагружении вызывает массоперенос вакансий в область более высоких напряжений, а межузельных атомов — навстречу, в область низких напряжений. В кристаллах семейства ЛГС массоперенос с образованием отпечатка связан с перемещением при индентировании точечных дефектов, таких как межузельные атомы галлия и вакансии кислорода и галлия.

### Заключение

Проведены измерения микротвердости по методу Кнуппа на полуавтоматическом микротвердомере Tukon 2100В для монокристаллов семейства ЛГС. Погрешность определения микротвердости не превышает 1,5 % при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Обнаружена полярная анизотропия микротвердости I рода на базисной и призматических плоскостях монокристаллов семейства ЛГС, достигающая 10—20 %, что связано с сопротивлением решетки внедрению индентора элементам симметрии решетки.

Анизотропия микротвердости в хрупких кристаллах семейства ЛГС определяется возможностью массопереноса под индентором за счет перемещения межузельных атомов и вакансий кислорода и галлия. Кристаллы ЛГС, характеризующиеся слоистой структурой, в направлении [0001] имеют большую микротвердость из-за затруднения массопереноса через слои плотнейшей упаковки, чем в направлении  $[11\bar{2}0]$  и  $[1\bar{1}00]$  вдоль слоя.

Отсутствие анизотропии микротвердости монокристаллов КТГС позволяет снизить требования к выводу кристаллографической ориентации кристаллических заготовок в технологии изготовления элементов для устройств акустоэлектроники.

### Библиографический список

1. Андреев, И. А. Монокристаллы семейства лангасита — необычное сочетание свойств для применений в акустоэлектронике / И. А. Андреев // Журн. техн. физики. — 2006. — Т. 76, № 6. — С. 80—86.
2. Гринев, Б. В. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений / Б. В. Гринев, М. Ф. Дубовик, А. В. Толмачев. — Харьков: Институт монокристаллов, 2002. — С. 251.
3. Fachberger, R. Materialentwicklung von langasit-einkristallen als substrat für oberflächenwellenbauelemente: Dissertation / R. Fachberger. — Wien, 2003. — P. 12.

4. Mill, B. V. Langasite-type materials: from discovery to present state / B. V. Mill, Yu. V. Pisarevsky // Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. — 2000. — P. 133—144.

5. Милль, Б. В. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  / Б. В. Милль, А. В. Буташи, Г. Г. Ходжабаган, Е. Л. Белоконова, Н. В. Белов // Докл. АН СССР. — 1982. — Т. 264, № 6. — С. 1385—1389.

6. Фахртдинов, Р. Р. Пьезоэлектрический кристалл  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ : синтез, структурное совершенство и акустические свойства: Магистерская диссертация / Р. Р. Фахртдинов. — Черноголовка: МФТИ, 2011. — 20 с.

7. Кугаенко, О. М. Основные теплофизические параметры монокристаллов лангасита ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ), лангатата ( $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ ) и катангасита ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) в интервале температур от комнатной до 1000 °С / О. М. Кугаенко, С. С. Уварова, С. А. Крылов, Б. Р. Сенатулин, В. С. Петраков, О. А. Бузанов, В. Н. Егоров, С. А. Сахаров // Изв. РАН. Сер. физическая. — 2012. — Т. 76, № 11. — С. 1406—1411.

8. Аронова, А. М. Прочность и пластичность монокристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  / А. М. Аронова, Г. В. Бережкова, А. В. Буташи, А. А. Каминский // Кристаллография. — 1990. — Т. 35, № 4. — С. 933—938.

9. Кугаенко, О. М. Пластическая деформация пьезоэлектрических кристаллов лантан-галлиевого танталата при циклических механических воздействиях / О. М. Кугаенко, С. С. Уварова, В. С. Петраков, О. А. Бузанов, В. Н. Егоров, С. А. Сахаров, М. Л. Поздняков // Деформация и разрушение материалов. — 2012. — № 2. — С. 16—21.

10. Уварова, С. С. Рентгеноструктурные исследования температурной устойчивости структуры кристаллов семейства лангасита / С. С. Уварова, О. М. Кугаенко, В. С. Петраков, Т. Б. Сагалова, С. А. Крылов, О. А. Бузанов, В. Н. Егоров, С. А. Сахаров // Сб. материалов Третьей междунар. молодежной научной школы-семинара «Современные методы анализа дифракционных данных (дифракционные методы для нанотехнологии) и актуальные проблемы рентгеновской оптики». — В. Новгород, 2011. — С. 68—69.

11. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. — М.: Изд-во стандартов, 1991.

12. Колесников, Ю. В. Механика контактного разрушения / Ю. В. Колесников, Е. М. Морозов. — М.: Наука, 1989.

13. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. — М.: Высш. шк., 1984. — С. 376.

14. Шаскольская, М. П. О распределении дислокаций около отпечатка индентора на гранях кристалла типа каменной соли / М. П. Шаскольская, Ван-Янь-Вэнь, Гу-Шу-Чжао // Кристаллография. — 1961. — Т. 6, № 2. — С. 277—279.

15. Акчури, М. Ш. Микрокадотолуминесцентное исследование перемещения точечных дефектов при индентировании тугоплавких кристаллов / М. Ш. Акчури, В. Г. Галстян, В. Р. Регель, В. Н. Рожанский // Поверхность. Физика, Химия, Механика. — 1983. — № 3. — С. 119—123.

16. Акчури, М. Ш. О природе деформирования кристаллов сосредоточенной нагрузкой. РЭМ исследования / М. Ш. Акчури, В. Г. Галстян, В. Р. Регель // Изв. АН СССР. сер. физ. — 1991. — Т. 55, № 8. — С. 1556—1567.

17. Инденбом, В. Л. Долговечность материала под нагрузкой и накопление повреждений / В. Л. Инденбом, А. Н. Орлов // Физика металлов и металловедение. — 1977. — Т. 43, вып. 3. — С. 469—492.

18. Рожанский, В. Н. Краудсионная пластичность CsJ / В. Н. Рожанский, Н. Л. Сизова, А. А. Урусовская // ФТТ. — 1971. — Т. 13, № 2. — С. 411—415.

Статья поступила в редакцию 29 апреля 2014 г.



## Anisotropy of Microhardness Crystals of the Langasite Family

**Olga Mikhailovna Kugaenko**<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Phis.–Math.), Senior Researcher (crystalxxi@mis.ru); **Ekaterina Sergeevna Torshina**<sup>1</sup> — Graduate Student (zzzz158@ya.ru); **Valerii Sergeevich Petrakov**<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. (eei.hvs@gmail.com); **Oleg Alekseevich Buzanov**<sup>2</sup> — Cand. Sci. (Eng.), Chief Technologist (mail@newpiezo.com); **Sergei Aleksandrovich Sakharov**<sup>2</sup> — Deputy Director (sakharov@newpiezo.com).

<sup>1</sup>National University of Science and Technology «MISIS»,

4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia

<sup>2</sup>OJSC «Fomos-Materials»

16 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russia

**Abstract.** Microhardness of single crystals  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  family of lanthanum gallium silicate of trigonal symmetry class of 32 space group  $P321$  has been researched by Knoop method. Anisotropy of microhardness determined by the ability to bring the material under the indenter, which determines the value of microhardness on different planes and in different crystallographic directions in the plane. The technique of measuring the microhardness by Knoop method for semi-automatic hardness tester Tukon 2100B for single crystals of langasite family. Anisotropy of the I group of microhardness (microhardness polar dependence on indenter position relatively crystallography directions in the plane of measurement) on the crystallography planes (11 $\bar{2}$ 0), (01 $\bar{1}$ 0), (0001) has been founded.

Anisotropy of microhardness in fragile crystals of langasite family determined by the possibility of mass transfer under the indenter due to the movement of interstitial atoms and vacancies of oxygen and gallium. Measurements have shown that microhardness on all investigated planes of CTGS single crystals, as base, and the prismatic lower than the respective planes of LGS and LGT single crystals; wherein in CTGS single crystals there is no anisotropy of microhardness microhardness as I, and II type. Polar dependence of the mechanical properties of langasite and langatate single crystals should be taken into account in the surface treatment technology and manufacturing techniques of piezo- and acoustoelements.

**Key words:** microhardness, anisotropy of microhardness, Knoop method, mass transfer, polar diagram, single crystals of the langasite family, anisotropy coefficient.

## References

1. Andreev I. A. Single crystals of the langasite family: An intriguing combination of properties promising for acoustoelectronics. *Technical Physics*. 2006, vol. 51, no. 6, pp. 758–764. DOI: 10.1134/S1063784206060120
2. Grinev B. V., Dubovik M. F., Tolmachev. A. V. *Opticheskie monokristally slozhnykh oksidnykh soedinenii* [Optical single crystals of complex oxide compounds]. Kharkiv: Institut monokristallov, 2002. 280 p. (In Russ.)
3. Fachberger R. *Materialentwicklung von Langasit-Einkristallen als Substrat für Oberflächenwellenbauelemente*. Diss. Wien, 2003. P. 12.
4. Mill B. V., Pisarevsky Yu. V. Langasite-type materials: from discovery to present state. *Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp.* 2000. pp. 133–144.
5. Mill B. V., Butashin A. V., Khodzhabagyan G. G., Belokoneva E. L., Belov N. V. Modified rare-earth gallates with a  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  structure. *Doklady Akademii Nauk SSSR = Soviet Physics. Doklady*. 1982, vol. 264, pp. 1385–1389. (In Russ.)
6. Fakhrtudinov R. R. *P'ezoelektricheskie kristall  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ : sintez, strukturnoe sovershenstvo i akusticheskie svoystva* [Piezoelectric crystal  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ : synthesis, structural perfection and acoustic properties]. Magisterskaya diss. Chernogolovka: MFTI, 2011. 20 p. (In Russ.)
7. Kugaenko O. M., Uvarova S. S., Krylov S. A., Senatulin B. R., Petrakov V. S., Buzanov O. A., Egorov V. N., Sakharov S. A. Basic thermophysical parameters of langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ), langatate ( $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ), and catangasite ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) single crystals in a temperature range of 25 to 1000C. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2012, vol. 76, no. 11, pp. 1258–1263. DOI: 10.3103/S1062873812110123. (In Russ.)
8. Aronova A. M., Berezhkova G. V., Butashin A. V., Kamin'skii A. A. Strength and plasticity of single crystals  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ . *Kristallografiya = Crystallography Reports*. 1990, vol. 35, no. 4, pp. 933–938. (In Russ.)
9. Kugaenko O. M., Uvarova S. S., Petrakov V. S., Buzanov O. A., Egorov V. N., Sakharov S. A., Pozdnyakov M. L. Plastic deformation of piezoelectric lanthanum–gallium tantalate crystals during cyclic mechanical actions. *Russian metallurgy (Metally)*. 2013, vol. 2013, no. 4, pp. 286–291. DOI: 10.1134/S0036029513040071
10. Uvarova S. S., Kugaenko O. M., Petrakov V. S., Sagalova T. B., Krylov S. A., Buzanov O. A., Egorov V. N., Sakharov S. A. *Rentgenostrukturnye issledovaniya temperaturnoi ustoychivosti struktury kristallov semeistva langasita* [X-ray diffraction studies of the temperature stability of the crystal structure of the family langasite]. *Sbornik materialov Tret'ei mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi shkoly–seminara «Sovremennyye metody analiza difraktsionnykh dannykh (difraktsionnye metody dlya nanotekhnologii) i aktual'nye problemy rentgenovskoi optiki»* [Proceedings of the Third International youth Scientific School «Modern methods of analysis of diffraction data (diffraction methods for nanotechnology) and actual problems of X-ray optics»]. V. Novgorod, 2011. pp. 68–69. (In Russ.)
11. GOST 9450–76. *Izmerenie mikrotverdosti vдавlivaniemalmaznykh nakonechnikov* [Microhardness indentation of diamond tips]. Moscow: Izd-vo standartov, 1991. (In Russ.)
12. Kolesnikov Yu. V., Morozov E. M. *Mekhanika kontaktного razrusheniya* [Mechanics contact destruction]. Moscow: Nauka, 1989. (In Russ.)
13. Shaskol'skaya M. P. *Kristallografiya* [Crystallography]. Moscow: Vysshaya shkola, 1984. p. 376. (In Russ.)
14. Shaskol'skaya M. P., Wang Yan–Wen, Gu Shu–Zhao. On the distribution of dislocations near the indentation on the faces of the crystal rock salt. *Kristallografiya = Crystallography Reports*. 1961, vol. 6, no. 2, pp. 277–279. (In Russ.)
15. Akchurin M. Sh., Galstyan V. G., Regel V. R., Rozhanskii V. N. Mikrokadotofluorescent study movement of point defects during indentation refractory crystals. *Poverkhnost'. Fizika, Khimiya, Mekhanika = Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces*. 1983, no. 3, pp. 119–123. (In Russ.)
16. Akchurin M. Sh., Galstyan V. G., Regel V. R. On the nature of the deformation of crystals concentrated load. SEM study. *Izv. AN SSSR, ser. fiz. = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 1991, vol. 55, no. 8, pp. 1556–1567. (In Russ.)
17. Indenbom V. L., Orlov A. N. Durability of the material under load and damage accumulation. *Fizika metallov i metallovedenie = The Physics of Metals and Metallography*. 1977, vol. 43, iss. 3, pp. 469–492. (In Russ.)
18. Rozhanskii V. N., Sizova N. L., Urusovskaya A. A. Crowdions plasticity CsJ. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*. 1971, vol. 13, no. 2, pp. 411–415. (In Russ.)

Received April 29, 2014