

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 620.178.152.341.4

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫРАЩИВАНИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ И ИХ МИКРОТВЕРДОСТИ

© 2021 г. Б. Шримаси^a *, Й. Кумар^b

^aВсеиндийский институт ручной ткацкой технологии, Салем, шт. Тамилнад, Индия

^bЦентр выращивания кристаллов, Университет Анны, Ченнаи, шт. Тамилнад, Индия

*e-mail: bsrmathy@gmail.com

Поступила в редакцию 04.01.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 05.08.2021 г.

Монокристаллы феррита галлия $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.8, 1$ и 1.2) выращены методом оптических плавающих зон. Рентгеноструктурный анализ ясно показал проявление закона Вегарда. Было установлено, что микротвердость для конкретной нагрузки не зависит от времени нагружения. Изменение нагрузки демонстрирует нелинейное явление, которое подробно обсуждается в тексте. Микротвердость уменьшается с содержанием Fe из-за расширения решетки. Трансформацию от трещин Палмквиста к срединным трещинам наблюдали во всех композициях монокристаллов с увеличением нагрузки. Были рассчитаны механические параметры, такие как длина трещины, вязкость разрушения, индекс хрупкости и предел текучести, обсуждается их влияние на концентрацию Fe.

Ключевые слова: ферриты, механические свойства, микротвердость, механизм разрушения, рост кристаллов

DOI: 10.31857/S001532302112010X

1. ВВЕДЕНИЕ

Феррит галлия (GaFeO_3 или для краткости GFO) при комнатной температуре является пьезоэлектрическим и ферромагнитным материалом [1, 2], обладающим нецентральносимметричной орторомбической кристаллической структурой [3]. GFO находит применение в качестве магнитных датчиков, хранилищ данных, высокочастотных фильтров, оперативной памяти и т.д. [4]. Обычно ферриты являются хрупкими материалами, и поэтому качеству и прочности материала следует придавать первостепенное значение, прежде чем использовать для практических применений. Что касается прочности материала, то механические свойства, такие как анизотропия твердости, предел текучести, хрупкость и механизмы разрушения, можно спрогнозировать из экспериментов по испытанию на микротвердость. В общем случае твердость является мерой сопротивления пластической деформации. Испытание на микротвердость является одним из лучших методов для понимания механических свойств материалов, таких как упругие постоянные [5], предел текучести [6], анизотропия пластичности и твердости [7], поведение при ползучести [8] и поведение при разрушении [9]. Различными факторами, приводящими к анизотропии твердости, являются искажение рельефа поверхности вблизи следа от индентора, внутренняя геометрия и ориентация, упругое восстановление следов индентиро-

вания, которое происходит после разгрузки, распределение напряжения сдвига в материале под индентором и локальная ориентация системы скольжения в окрестности следа от индентора [10].

Качество ферритов определяется их твердостью по отношению к разрушению, поскольку они являются нерасщепляемыми хрупкими материалами [11]. Анизотропное поведение твердости различных кристаллов показывает периодическое изменение микротвердости при изменении ориентации кристалла. Многие исследователи сообщали об исследованиях микротвердости монокристаллов ортоферрита [12]. Авторы работы [13] сообщили, что значения твердости различаются для разных плоскостей кристалла HoFeO_3 . Исследования показали, что вязкость разрушения обеспечивает пластической деформации не последнюю роль в образовании трещин в хрупких ортоферритах [14]. Проблема снижения прочности и необходимости замены материалов из-за роста трещин должна быть тщательно исследована для такого рода материалов. Несмотря на то, что ферриты являются хрупкими материалами, очень важно изучить их механические свойства, чтобы иметь представление о том, насколько они могут сохранять свою прочность при использовании в жестких условиях. Насколько нам известно, сообщения о микротвердости монокристаллов феррита галлия отсутствуют. Таким образом, был проведен подробный и систематический анализ микротвер-

дости по Виккерсу монокристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с целью исследования зависимости микротвердости от продолжительности приложения нагрузки, величины приложенной нагрузки, механизма разрушения и факторов хрупкости материала в зависимости от концентрации Fe.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Выращивание монокристаллов

Исходные материалы Ga_2O_3 и Fe_2O_3 взвешивали и смешивали в течение 5 ч в шаровой мельнице. Смесь предварительно прокаливали при 1373 К, и наличие орторомбической фазы поликристаллического феррита галлия $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ было подтверждено рентгеноструктурным анализом порошкового материала. Подающий стержень для выращивания монокристалла готовили путем компактирования и холодного прессования в гидравлическом прессе при давлении 70 МПа в течение 15 мин. Затем, в верхней части стержня было просверлено отверстие, в которое была вставлена петля из платиновой проволоки. Окончательное уплотнение стержня осуществляли путем спекания при температуре 1573 К в вертикальной печи Молисили со скоростью 10 мм/ч при скорости вращения 10 об./мин в течение 24 ч. В итоге был получен подающий стержень длиной 6 см и диаметром 5 мм. Аналогичным способом изготовлен затравочный стержень длиной 2 см и диаметром 3 мм, который используется для начального роста кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Подающий стержень и затравочный стержень были подвешены внутри печи. Выращивание кристаллов осуществляли при избыточном давлении газа кислорода в 10 атм. Верхний и нижний подвешенные стержни вращали со скоростью от 30 до 50 об./мин во взаимно противоположных направлениях. Были включены галогенные лампы, и свет от галогенных ламп фокусировали с помощью эллипсоидальных зеркал, создавая в месте фокуса область высокой температуры. Когда направленные навстречу друг другу кончики подающего и затравочного стержней плавилась, в этот момент они соединялись вместе, образуя зону расплава. Затем оба стержня опускали таким образом, что длина подающего стержня, преобразовавшаяся из поликристаллического в расплавленное состояние, затем трансформировалась в монокристалл при медленном охлаждении. Скорость роста составляла около 2–5 мм/ч. На рис. 1 приведено изображение выращенного кристалла $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 1$).

Выращенные кристаллы были аттестованы на фазовый состав кристаллическую структуру методами порошковой рентгеновской дифракции. Для проверки элементного состава кристаллов был проведен энергодисперсионный рентгеновский анализ.



Рис. 1. Изображение выращенного монокристалла $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 1$).

2.2. Индентационные тесты

Отпечатки индентора были сделаны на плоскости (001) с помощью тестера микротвердости Виккерса (mhp-100). Индентирование производили при комнатной температуре. Длину диагонали отпечатка и длину трещины измеряли с помощью микрометрического окуляра с увеличением $\times 500$. Микротвердость H_V монокристаллов рассчитывали по формуле [15]:

$$H_V = (2 \sin 68^\circ) \frac{P}{d^2} = 1.8544 \times \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

где P – величина приложенной нагрузки, d – средняя длина диагонали индентационного отпечатка.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Анализ структуры и состава

Наличие орторомбической фазы было подтверждено методом порошковой рентгеновской дифракции, а пики были проиндексированы, как показано на рис. 2. Рентгеновские данные были уточнены методом анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения FULLPROF. Результаты показывают, что наблюдается линейное увеличение параметров кристаллической решетки с содержанием железа, что обеспечивает надежный контроль за элементным составом, как показано в табл. 1. Линейное изменение параметров решетки показало, что $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ следует закону Vegарда.

Для установления стехиометрии выращенных кристаллов был проведен энергодисперсионный рентгеновский (ЭДР) анализ. Наличие Ga, Fe и O близко к стехиометрическому составу, было подтверждено ЭДР исследованиями, как показано в табл. 2.

Таблица 1. Параметры решетки $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Концентрация Fe, x	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0.8	8.7215	9.4671	5.0534
0.9	8.7367	9.4805	5.0628
1.0	8.7482	9.4914	5.0789

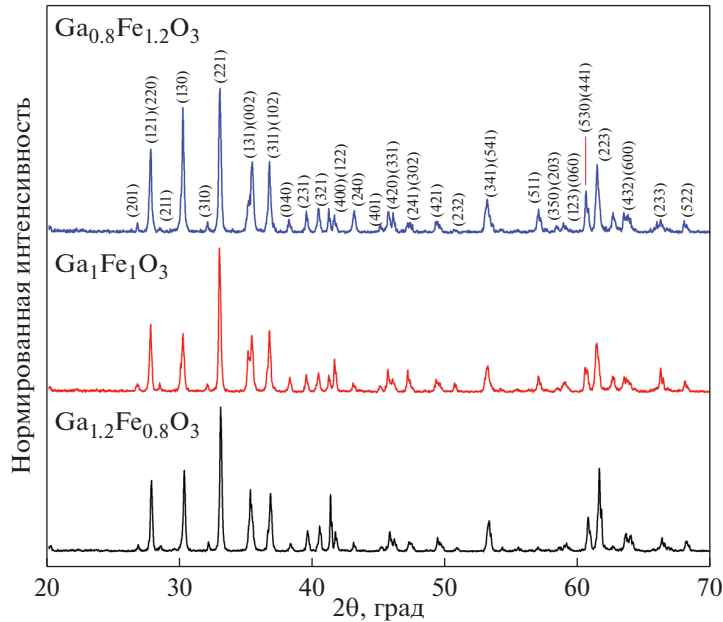


Рис. 2. Рентгенограмма кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

3.2. Механические свойства

3.2.1. Влияние продолжительности индентирования на твердость

Значение микротвердости (H_v) материалов может зависеть [16] или не зависеть [17] от продолжительности вдавливания при индентировании. Для изучения влияния продолжительности вдавливания на твердость, индентирование монокристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ проводили при постоянной нагрузке 50 г в течение 10 с и 10 мин. Наблюдения показали, что H_v остается неизменным (1224 кг/мм² для $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $x = 1.0$) как в течение 10 с, так и в течение 10 мин и, следовательно, не зависит от продолжительности вдавливания индентора. Аналогичные результаты наблюдали также и для других составов ($x = 0.8, 1.2$). Приведенные выше результаты свидетельствуют о возникновении пластической деформации, которая не зависит от продолжительности воздействия. Ползучесть также не оказывает заметного эффекта на эти кристаллы.

3.2.2. Влияние величины нагрузки на твердость

До сих пор сообщали о большом количестве исследований зависимости микротвердости от нагрузки на различные материалы. Результаты

измерений микротвердости могут быть независимыми от нагрузки [18], увеличиваться с нагрузкой [19], уменьшаться с нагрузкой [20] и демонстрировать сложные изменения с изменением нагрузки [21]. В настоящем исследовании зависимость H_v от нагрузки была исследована путем приложения нагрузок, варьирующихся от 10 до 100 г. Было замечено, что изначально значение H_v нелинейно уменьшается с приложенной нагрузкой и медленно стремится к насыщению, когда она достигает 100 г, как показано на рис. 3. Та же тенденция была замечена для всех концентраций Fe. Уменьшение значения H_v может быть связано с расширением решетки, о чем свидетельствуют рентгеновские спектры. В зонах с низкой нагрузкой индентор проникает только в поверхностные слои, и, следовательно, сопротивление, оказываемое материалом, меньше. Это приводит к высоким значениям твердости в зонах с низкой нагрузкой.

Однако по мере увеличения глубины проникновения в игру вступают внутренние слои кристалла, и поэтому пластическая текучесть материала становится выше. Поэтому сопротивление, оказываемое материалом, является высоким, что снижает твердость. Такого рода нелинейное поведение твердости при нагрузке наблюдается во мно-

Таблица 2. Состав $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, по данным ЭДР (EDX)

Элемент	Ga		Fe		O	
	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %
$x = 0.8$	23.90	46.92	16.76	26.35	59.34	26.73
$x = 1.0$	20.11	40.07	20.56	32.82	59.32	27.13
$x = 1.2$	15.97	33.25	24.55	39.84	59.48	26.91

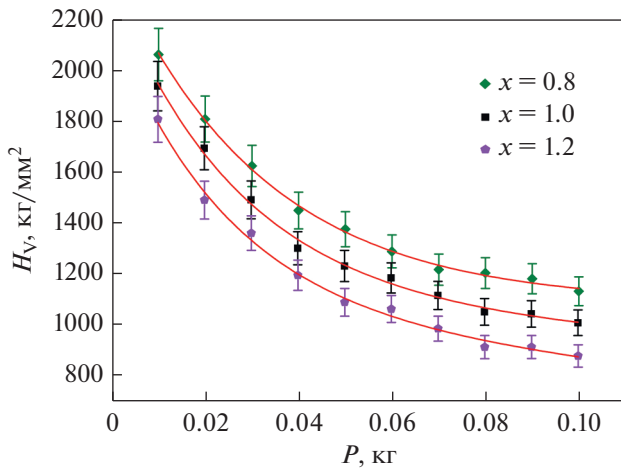


Рис. 3. Зависимость твердости H_V от нагрузки.

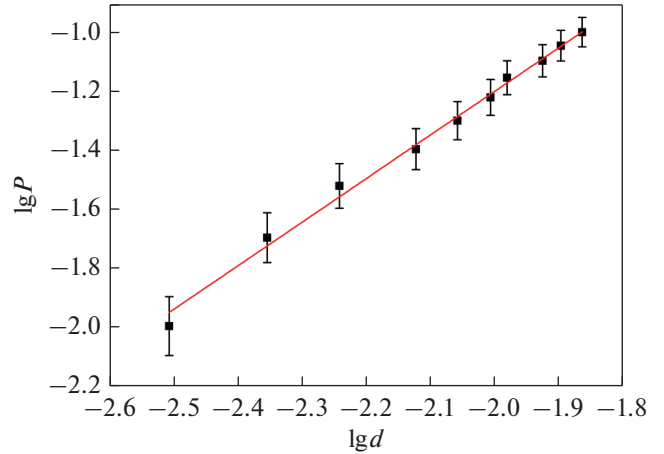


Рис. 4. График зависимости логарифма P от логарифма d для GaFeO_3 .

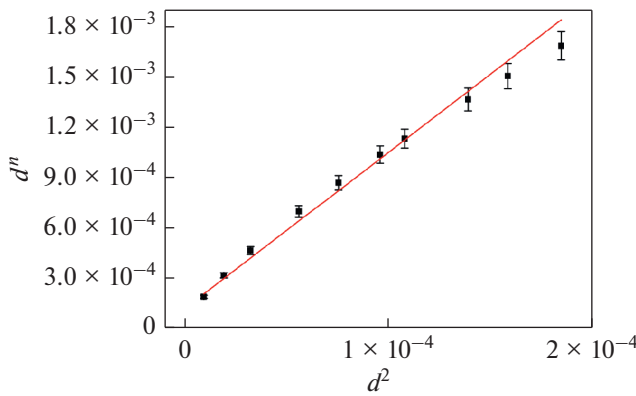


Рис. 5. График зависимости $d^n - d^2$ для GaFeO_3 .

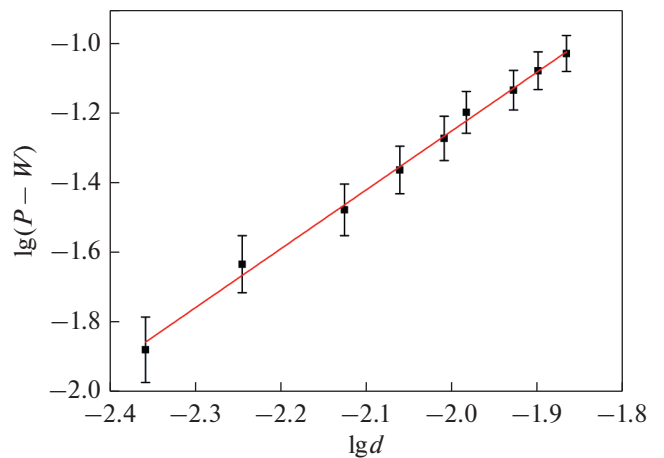


Рис. 6. График зависимости $\lg(P - W)$ от $\lg d$ для GaFeO_3 .

гих других ортоферритах [22] и может быть математически описано законом Хейса и Кендалла [23], который является модифицированной формой закона Кика. Закон Кика [24] задается уравнением:

$$P = K_1 d^n \tag{2}$$

или

$$\lg P = \lg K_1 + n \lg d, \tag{3}$$

где K_1 – стандартная константа твердости, n – индекс Мейера, который равен 2 для всех инденторов.

Из рис. 4 видно, что тангенс угла наклона был рассчитан по графику, $\lg P - \lg d$, и оказался равным $n = 1.48$, что меньше 2. Следовательно, закон Кика становится недействительным, и поэтому закон Хейса и Кендалла был использован для объяснения отмеченного расхождения, используя следующее уравнение:

$$P - W = K_2 d^2, \tag{4}$$

где W – малое давление сопротивления, K_2 – постоянный по величине коэффициент пропорцио-

нальности, $n = 2$ – логарифмический индекс. W воздействует на материал при приложении нагрузки, и это считается функцией испытываемого материала.

Подставляя значение P в уравнение (4), получаем:

$$W = K_1 d^n - K_2 d^2 \tag{5}$$

или

$$d^n = \left(\frac{K_2}{K_1} \right) d^2 + \frac{W}{K_1}. \tag{6}$$

Наклон графика $\lg P$ от $\lg d$ дает значение n . Аналогично значения K_1 , K_2 и W могут быть вычислены из графика зависимости d^n от d^2 , как показано на рис. 5.

Для определения этих констант использована подгоночная программа. График зависимости $\lg(P - W)$ от $\lg d$, как показано на рис. 6, дает значение $n \approx 2$ для $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, где $x = 1.0$, (в дальнейшем будет записывать GaFeO_3), что свидетельствует о справедливости теории, включающей концепцию давления сопротивления (W). Аналогичные графи-

Таблица 3. Результаты анализа микротвердости кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Концентрация Fe	n	K_1 , кг/мм ²	K_2 , кг/мм ²	W , $\times 10^{-3}$ кг	H_V , кг/мм ²
$x = 0.8$	1.527	67.933	623.512	8.293	1156
$x = 1.0$	1.485	59.444	554.498	6.842	1028
$x = 1.2$	1.468	46.981	494.861	6.398	917

ки были построены для других составов ($x = 0.8, 1.2$), и данные по n, K_1, K_2 и W , определенные таким образом для $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, приведены в табл. 3.

Применение закона Хейса и Кендалла дает независимое от нагрузки значение H_V из уравнения:

$$H_V = 1.8544 \frac{P-W}{d^2} \quad (7)$$

или

$$H_V = 1.8544 K_2. \quad (8)$$

Независимые от нагрузки значения H_V , рассчитанные для кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, также приведены в табл. 3.

3.2.3. Механика разрушения

На вязкость разрушения K_c материала влияют трещины, возникающие в кристалле. В результате вдавливания в материал индентора могут образовываться два типа систем трещин. Это системы медианных трещин и трещин Палмквиста. Переход от вторых к первым реализуется при конкретной величине c/a , где c — это длина трещины, замеренной от центра индентационного отпечатка (ИО) до ее конца, a — это половина диагонали ИО. Вязкость разрушения K_c , рассчитывается из соотношения

$$K_c = \frac{P}{\beta_0 c^{3/2}}, \quad (9)$$

где для виккерсовского индентора β_0 взято как 7. Приведенное выше уравнение. (9) основано на

том факте, что зарождение трещин может быть результатом поля упругих напряжений, возникающего под индентором во время его вдавливания [25]. Когда $c/a < 2.5$, трещины идентифицируются как трещины Палмквиста, и K_c был рассчитан из соотношения

$$K_c = \frac{P}{\beta_0 a l^{1/2}}, \quad (10)$$

где $l = c - a$ представляет средняя длина трещины Палмквиста. В случае $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ трещины начинают появляться при нагрузке 30 г для всех концентраций x , и постепенно длина трещины увеличивается и становится более заметной по мере увеличения нагрузки. Первоначально образовавшиеся трещины являлись трещинами Палмквиста, и поэтому для расчета вязкости разрушения K_c было использовано уравнение (10). Затем, по мере увеличения нагрузки, трещины становились трещинами срединного типа и для расчета K_c , следовательно, было использовано уравнение (9). Было замечено, что K_c сильно зависит от длины поверхностной трещины, что может быть связано с наличием остаточного поверхностного напряжения [26]. Изображение индентационной трещины на поверхности монокристалла GaFeO_3 представлено на рис. 7.

Также было замечено, что по мере увеличения концентрации Fe трансформация от трещин Палмквиста к срединным трещинам происходит очень постепенно, как показано на рис. 8. Это означает, что присутствие большего

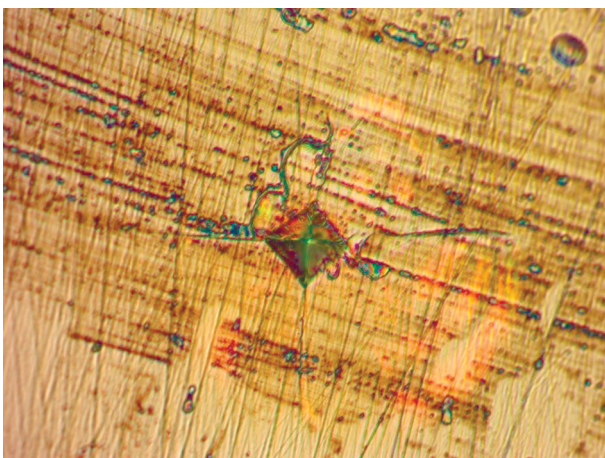


Рис. 7. Изображение индентационной трещины на поверхности кристалла GaFeO_3 .

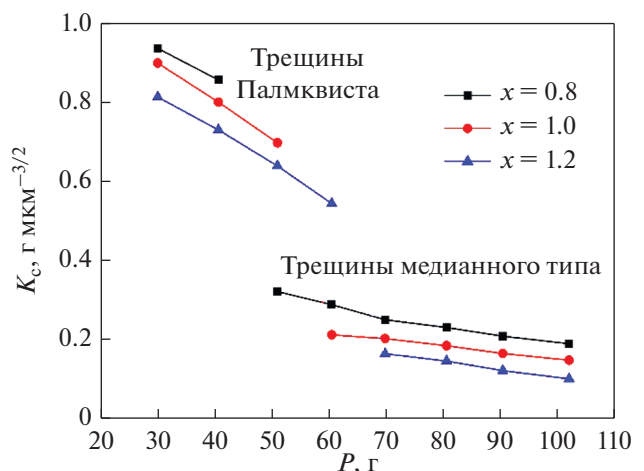


Рис. 8. Изменение вязкости разрушения K_c при нагрузке P .

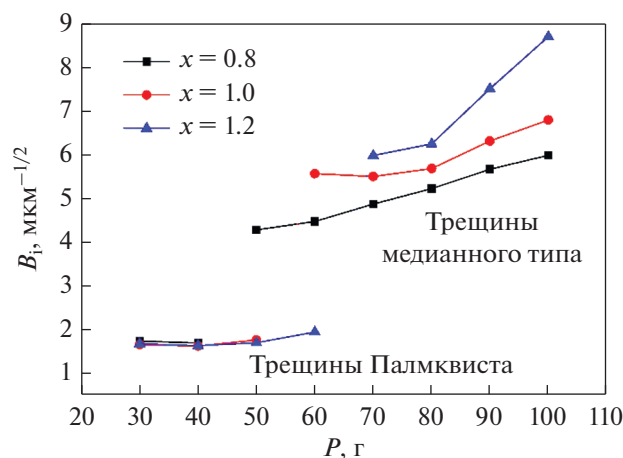


Рис. 9. Изменение показателя хрупкости при нагрузке.

количества атомов Fe в решетке пытается противостоять разрушению, но, тем не менее, преобладает образование трещин.

3.2.4. Индекс хрупкости и предел текучести

Хрупкость – это важное свойство, которое дает представление о разрушении, произошедшем в материале. Индекс хрупкости B_i рассчитывается из соотношения

$$B_i = \frac{H_V}{K_c}. \quad (11)$$

Зависимость индекса хрупкости от нагрузки для кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ представлена на рис. 9.

Происходит внезапный скачок индекса хрупкости, когда характер трещин меняется от типа Палмквиста на медианный тип. Очевидно, что индекс хрупкости для трещин срединного типа выше, чем у

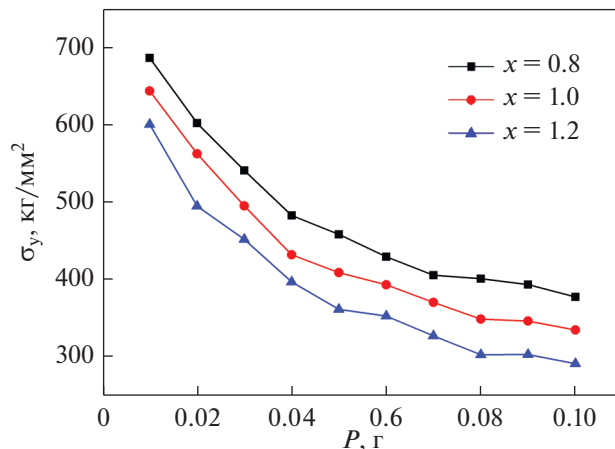


Рис. 10. График зависимости предела текучести от нагрузки.

трещин Палмквиста. Можно видеть, что для всех концентраций x в $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ индекс хрупкости остается почти одинаковым при появлении трещин Палмквиста, но после перехода к трещинам срединного типа значения B_i различаются для разных составов. Таким образом, содержание Fe в значительной степени влияет на трещины срединного типа.

Предел текучести σ_y можно рассчитать по значению твердости [27]. Поскольку индекс Мейера n меньше 2 для кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, приведенная ниже формула [28] используется для вычисления σ_y :

$$\sigma_y = \frac{H_V}{3}. \quad (12)$$

Различные механические параметры, полученные в результате вышеуказанных исследований для монокристаллов GaFeO_3 , приведены в табл. 4.

Таблица 4. Микротвердость (H_V), вязкость разрушения (K_c), индекс хрупкости (B_i), предел текучести (σ_y) и тип трещин для кристаллов GaFeO_3

P , г	H_V , кг/мм ²	K_c , г мкм ^{-3/2}	B_i , мкм ^{1/2}	σ_y , кг/мм ²	c/a	Тип трещин
10	192	—	—	643	—	—
20	1686	—	—	562	—	—
30	1483	0.898	1.650	494	2.035	Палмквиста
40	1294	0.799	1.618	431	2.189	Палмквиста
50	1224	0.697	1.756	408	2.418	Палмквиста
60	1178	0.211	5.572	392	2.612	Срединный
70	1109	0.201	5.504	369	2.730	Срединный
80	1044	0.183	5.687	348	2.830	Срединный
90	1037	0.164	6.317	345	3.063	Срединный
100	1002	0.147	6.802	334	3.25	Срединный

Поскольку σ_y прямо пропорционально H_V , очевидно, что зависимость σ_y от нагрузки аналогична поведению H_V от нагрузки P , как показано на рис. 10. Таким образом, предел текучести уменьшается с увеличением нагрузки.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Монокристаллы феррита галлия $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x = 0.8, 1$ и 1.2) выращены методом зонной плавки, обеспечиваемой фокусировкой лучей от галогеновых источников света. Состав кристаллов был подтвержден ЭДР анализом. Линейное увеличение параметров решетки с увеличением содержания железа отражает проявление закона Вегарда. Значения микротвердости кристаллов $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ не зависели от продолжительности индентирования, что свидетельствует о несущественности влияния ползучести (крипа). Закон Хейса—Кендалла был использован для объяснения нелинейности микротвердости при приложенной нагрузке. H_V уменьшается с содержанием Fe из-за расширения решетки. Зарождение трещин происходило при нагрузке 30 г, и довольно интенсивно при нагрузке около 70 г и выше — почти для всех композиций Fe. Изменение типа трещин от Палмквиста до срединного происходило в $GaFeO_3$ при нагрузке 60 г. Вместе с тем, это превращение происходило очень постепенно с увеличением концентрации Fe, что свидетельствует о том, что $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ пытался противостоять разрушению, но трещины преобладали.

Авторы очень благодарны за любезную поддержку и ценные предложения, данные доктором S. Ganesamoorthy из Индийского Центра атомных исследований им. Индиры Ганди, г. Калпаккам, шт. Тамилнад, при выполнении данной работы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией данной работы. Это исследование не получило какого-либо конкретного гранта от финансирующих агентств в государственном, коммерческом или некоммерческом секторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Remeika J.P.* $GaFeO_3$: A Ferromagnetic-Piezoelectric Compound // *J. Appl. Phys.* 1960. V. 31. S263.
2. *Frankel R.B., Blum N.A., Foner S., Freeman A.J., Schieber M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1965. 15. P. 958.
3. *Srimathy B., Bhaumik Indranil, Ganesamoorthy S., Bhatt R., Karnal A.K., Kumar J.* On the Neel temperature and magnetic domain wall movements of $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ single crystals grown by floating-zone technique // *J. Alloys. Compd.* 2014. V. 590. P. 459–464.
4. *Scott J.F.* Multiferroic memories // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 256–257.
5. *O. Badr Hussein, Champagne Aurélie, Ouisse Thierry, Charlier Jean-Christophe, Barsoum Michel W.* Elastic properties and hardness values of V_2AlC and Cr_2AlC single crystals // *Phys. Rev. Mater.* 2020. V. 4. P. 083605.
6. *Mahendra K., Udayashankar N.K.* Investigation on mechanical and temperature dependent electrical properties of potassium hydrogen oxalate oxalic acid dihydrate single crystal // *Phys. Lett. A.* 2020. V. 384. P. 126475.
7. *Bagheripoor Mahdi, Klassen Robert.* The effect of crystal anisotropy and pre-existing defects on the incipient plasticity of FCC single crystals during nanoindentation // *Mech. Mater.* 2020. V. 143. P. 103311.
8. *Zhang Zhongkui, Wen Zhixun, Yue Zhufeng.* Nanoindentation study and mechanical property analysis of nickel-based single crystal superalloys // *Mater. Res. Express.* 2020. V. 7. P. 096509.
9. *Iwase Kenji, Mori Kazuhiro.* Crystal Structure, Microhardness, and Toughness of Biomineral $CaCO_3$ // *Cryst. Growth. Des.* 2020. V. 20. P. 2091–2098.
10. *Zhou Dengshan, Chen Zhenghao, Ehara Kazuki, Nitsu Kodai, Tanaka Katsushi, Inui Haruyuki.* Effects of annealing on hardness, yield strength and dislocation structure in single crystals of the equiatomic Cr–Mn–Fe–Co–Ni high entropy alloy // *Scr. Mater.* 2021. V. 191. P. 173.
11. *Yin Chao, Bonny Giovanni, Terentyev Dmitry.* Anisotropy in the hardness of single crystal tungsten before and after neutron irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2021. V. 546. P. 152759.
12. *Kotru P.N., Raina K.K., Kachroo S.K.* Characterization and thermal behaviour of praseodymium tartrate crystals grown by the silica gel technique // *J. Mater. Sci.* 1984. V. 19. P. 2582.
13. *Bhat Monita, Kaur Balwinder, Bamzai K.K., Kotru P.N., Wanklyn B.M.* Mechanical behaviour and fracture mechanism of flux grown holmium orthoferrite single crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. V. 65. P. 1359–1365.
14. *Townsend D., Field J.E.* Fracture toughness and hardness of zinc sulphide as a function of grain size // *J. Mater. Sci.* 190. V. 25. P. 1347.
15. *Mott B.W.* Microindentation Hardness Testing, Butterworths, London, 1966. P. 9.
16. *Ramy Abdallah Abdel Rahim, Eman M. S. Elbahrawy.* The indentation size effect and its role in microhardness measurements of two viscoelastic materials under different loads and times // *Al-Azhar J. Dental Science.* 2017. V. 20. P. 45–51.
17. *Lal B., Bamzai K.K., Kotru P.N.* Mechanical characteristics of melt grown doped $KMgF_3$ crystals // *Mater. Chem. Phys.* 2002. V. 78. P. 202–207.
18. *Borc Jarosław, Sangwa Keshral, Świetlicki Michał, Chocyk Dariusz, Gładyszewski Grzegorz.* Vickers microindentation deformation of different cleavage faces of potassium bichromate single crystals: Anisotropy in microhardness and crack formation // *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. V. 790. P. 139642.
19. *Kandhan S., Tamil Arasan B., Jagan R., Aravindhan S., Srinivasan S., Anbalagan G.* Structural, linear and non linear optical, electrical, piezoelectric and thermal investigation on new semi-organic single crystal for microelectronics and high power laser applications: A bromium di-hydrogen borate hydrate // *Opt. Mater.* 2020. V. 109. P. 110261.
20. *Palani Geetha, Chithambaram V.* A study on structural, microhardness, dielectric and antimicrobial properties

- of TSMnAc crystal // Mater. Res. Innov. 2020. V. 24. P. 1772448.
21. *Dhar P.R., Bamzai K., Kotru P.N.* Deformation and microhardness studies on natural apophyllite crystals // Cryst. Res. Technol. 1997. V. 32. P. 537–544.
 22. *Sharma K.K., Kotru P.N., Wanklyn B.M.* Microindentation studies of flux-grown ErFeO_3 single crystals // Appl. Surf. Sci. 1994. V. 81. P. 251–258.
 23. *Hays C., Kendall E.G.* An analysis of Knoop microhardness // Metallography. 1973. V. 6. P. 275.
 24. *Kick F.* Das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendung, Felix, Leipzig, 1885.
 25. *Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B.* Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System // J. Am. Ceram. Soc. 1980. V. 63. P. 574–581.
 26. *Tickoo R., Tandon R.P., Bamzai K.K., Kotru P.N.* Microindentation studies on samarium-modified lead titanate ceramics // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 80. P. 446–451.
 27. *Cahoon J.P., Broughton W.H., Katzuk A.R.* The determination of yield strength from hardness measurements // Metall. Trans. 1971. V. 2. P. 1979–1983.
 28. *Daniels F.W., Dunn C.G.* The effect of orientation on Knoop hardness of single crystals of zinc and silicon ferrite // T. Am. Soc. Metal. 1949. V. 41. P. 419–442.