

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 54.03, 548.736

### АНИЗОТРОПИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ И РАЗРУШЕНИЯ КРИСТАЛЛА ЛАНГАСИТА И ЕЕ СТРУКТУРНАЯ ОСНОВА

© 2021 г. Н. Л. Сизова<sup>1</sup>, Т. Г. Головина<sup>1,\*</sup>, А. Ф. Константинова<sup>1</sup>, А. П. Дудка<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 25.06.2021 г.

Проведено исследование анизотропии микротвердости и разрушения плоскости базиса (0001) кристалла лангасита с помощью индентирования по Берковичу при нагрузке 100 г и разных положениях индентора. Обнаружено образование “кристаллографических” микротрещин (прямых и выходящих точно из углов отпечатков) в шести направлениях, отличающихся на 60°. Высказано предположение, что структурной основой наблюдаемых особенностей образования микротрещин является наличие смешанной катионной позиции. Как следует из структурной модели мультиячейки, разломы идут в направлении полиэдров со смешанной катионной заселенностью, при этом линия разлома раздвигает элементарные ячейки разного химического состава. Проведен расчет модуля Юнга кристалла лангасита в разных кристаллографических плоскостях.

DOI: 10.31857/S0023476121060345

#### ВВЕДЕНИЕ

Изучением кристаллов семейства лангасита (пр. гр.  $P321$ ) занимаются достаточно давно [1, 2]. Эти кристаллы привлекают внимание специалистов как перспективные пьезоэлектрические материалы. Большой интерес представляют их различные физические свойства: люминесценция, фоторефракция, лазерные, упругие и пьезоэлектрические свойства [3], а также связь этих свойств со структурой кристалла. В последнее время активно исследуются мультиферроидные свойства кристаллов этого семейства [4].

Кристалл лангасита  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS) является наиболее известным представителем, давшим имя всему семейству (пр. гр.  $P321$ ,  $Z=1$ ; при 295 К  $a = 8.1652(6)$ ,  $c = 5.0958(5)$  Å). Несмотря на то что этот кристалл хорошо исследован [3], некоторые его свойства недостаточно изучены, в том числе упругие свойства LGS и их связи с его структурой.

В настоящей работе проведено исследование анизотропии микротвердости и разрушения кристалла LGS. Полученные результаты интерпретированы с помощью структурной модели мультиячейки [5]. Выполнен расчет модуля Юнга для правого и левого кристаллов LGS.

#### ИНДЕНТИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ЛАНГАСИТА ПО БЕРКОВИЧУ

Для измерения микротвердости использовалась пластинка кристалла LGS с примесью Sr, вырезанная перпендикулярно оптической оси. Этот кристалл был выращен методом Чохральского, концентрация примеси в шихте составляла 0.1 ат. % ( $\sim 7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) [6].

В [7, 8] изучались прочность и пластичность кристаллов LGS и их микротвердость по Виккерсу (с помощью индентора в виде четырехгранной пирамиды). Показано [7], что при индентировании плоскости базиса (0001) наблюдается образование кристаллографических трещин вдоль направлений  $[\bar{1}010]$ ,  $[01\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}00]$ , расположенных перпендикулярно осям  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (рис. 1а). Следовательно, наиболее слабые связи в структуре LGS находятся между плоскостями  $\{11\bar{2}0\}$ . Известно [9], что полную информацию об анизотропии разрушения кристалла можно получить, если симметрия индентора совпадает с симметрией исследуемой плоскости. Симметрия индентора Берковича совпадает с симметрией плоскости базиса кристалла LGS, имеющей тройную поворотную ось. Применение такого индентора должно дать более информативную картину деформации и разрушения на этой плоскости.

Индентор Берковича представляет собой алмазную пирамиду с основанием в виде равносто-

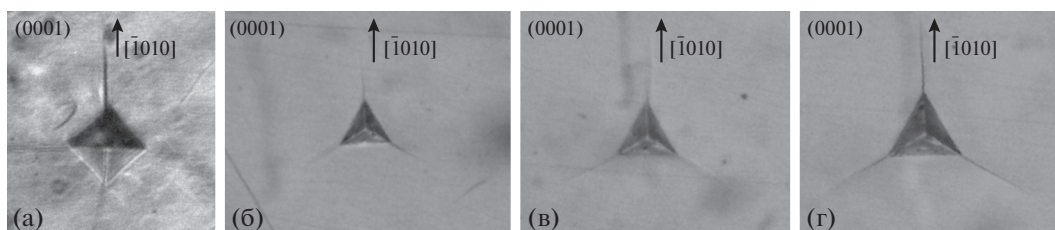


Рис. 1. Картина индентирования плоскости (0001) кристалла лангасита: по Виккерсу [7] (а); по Берковичу при разных нагрузках на индентор: б – 50, в – 70, г – 100 г.

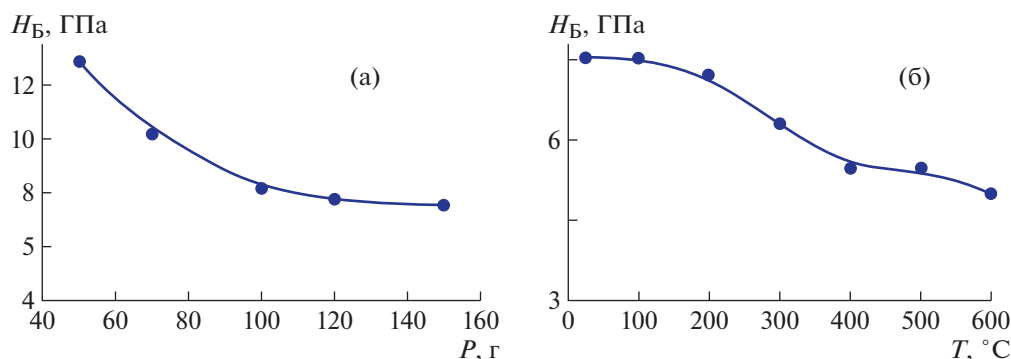


Рис. 2. Зависимость микротвердости  $H_B$  кристалла лангасита от нагрузки  $P$  при комнатной температуре (а) и от температуры  $T$  при нагрузке 150 г (б).

ронного треугольника. Грани пирамиды образуют с осью угол  $76^\circ 54'$ . Преимуществом такой формы индентора является его остроконечность, т.е. отсутствие гребня на вершине, неизбежного для пирамид Виккерса и Кнупа, так как наличие гребня приводит к нарушению геометрического подобия отпечатков и к отклонению микротвердости от ее действительных значений [9].

Микротвердость по Берковичу ( $H_B$ ) плоскости базиса (0001) кристалла LGS измеряли на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре с нагрузками  $P$  в интервале от 50 до 150 г.  $H_B = 2092 P/a^2$ , где  $P$  – нагрузка на индентор в граммах,  $a$  – сторона индентора в микрометрах. Погрешность измерений  $H_B$  не превышала 5%. Зависимость  $H_B$  от температуры измеряли на высокотемпературном микротвердомере при  $P = 150$  г в интервале температур от комнатной до  $600^\circ\text{C}$ .

Индентор Берковича ориентировали таким образом, чтобы вершины углов полученных отпечатков лежали в направлениях  $\langle \bar{1}010 \rangle$ . На рис. 1б–1г приведены картины индентирования плоскости базиса (0001) LGS при нагрузках 50, 70 и 100 г. Каждая из полученных картин представляет собой восстановленный отпечаток индентора, ответственный за пластическую деформацию кристалла, и три трещины в направлениях  $\langle \bar{1}010 \rangle$ . От-

печатки индентора имеют вид равносторонних треугольников (рис. 1б–1г).

На рис. 2а приведена зависимость микротвердости по Берковичу  $H_B$  от нагрузки  $P$ . Величина  $H_B$  уменьшается от 13 до 7.5 ГПа при увеличении нагрузки на индентор от 50 до 150 г. Подобное изменение  $H_B$  с нагрузкой описывается нормальным размерным эффектом. В [10] нормальный и обратный размерный эффекты в хрупких кристаллах проанализированы на основе современных теорий. Показано, что модель индентирования с образованием трещин не позволяет получить значение микротвердости, не зависящее от нагрузки. Высказано предположение, что при индентировании нормальный размерный эффект связан с образованием трещин, подчиняющимся общим положениям механики разрушения, а также с упругим восстановлением отпечатка после удаления индентора. Относительная величина упругого восстановления возрастает в области малых нагрузок, а упругое восстановление отпечатка в зависимости от направления обратно пропорционально соответствующему модулю Юнга [11, 12].

Проведены эксперименты по индентированию плоскости (0001) LGS при  $P = 150$  г в интервале температур от комнатной до  $600^\circ\text{C}$ . Показано, что в этом температурном интервале кристалл остается хрупким. Это подтверждают данные [7] –

LGS пластически деформируется в очень узком температурном интервале вблизи температуры плавления. Зависимость микротвердости  $H_B$  от температуры приведена на рис. 26.

### ИНДЕНТИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ЛАНГАСИТА ПРИ РАЗНЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ ИНДЕНТОРА БЕРКОВИЧА

Для исследования анизотропии разрушения плоскости (0001) LGS получены картины индентирования при разных положениях индентора Берковича при нагрузке  $P = 100$  г. Сначала индентор ставили так, чтобы биссектрисы углов отпечатков были направлены по  $[\bar{1}010]$ ,  $[01\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}00]$ , далее положение индентора меняли с шагом  $30^\circ$ . На рис. 3 приведены результаты данного эксперимента. Хорошо видно, что отпечатки, для которых трещины выходят точно из углов, последовательно имеют место при поворотах на  $60^\circ$ . Если поворачивать на другие углы, трещины есть, но они выходят не точно из углов отпечатков и направлены в сторону (не параллельны биссектрисам углов отпечатков).

Можно предположить, что трещины идут из углов отпечатков и прямо (т.е. являются “кристаллографическими”), когда ребра индентора точно “ложатся” на те направления, в которых кристалл легче всего разрушается:  $[\bar{1}010]$ ,  $[01\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}00]$ ,  $[10\bar{1}0]$ ,  $[0\bar{1}10]$ ,  $[\bar{1}100]$ . Таких направлений получается шесть, и они повторяются через каждые  $60^\circ$ . Отметим, что в [7], где проводились измерения с помощью индентора Виккерса, найдены только три направления  $[\bar{1}010]$ ,  $[01\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}00]$ , отстоящие друг от друга на  $120^\circ$ .

Если ребра индентора не попадают на указанные направления, то под влиянием напряжений около углов отпечатка кристалл разрушается и образуются трещины, направления которых не совпадают с кристаллографическими направлениями.

Различие результатов, полученных при индентировании по Виккерсу и Берковичу, возможно, связано с формой индентора. Когда индентор является пирамидой с квадратным основанием, у него есть два ребра в противоположных направлениях, и трещина может образоваться в том из них, которое “предпочтительней”. А в случае индентора в виде пирамиды с треугольным основанием ситуация другая. Если один угол индентора ориентирован вдоль направления, например,  $[10\bar{1}0]$ , то направление  $[\bar{1}010]$  будет расположено с другой стороны индентора, где нет ребра и образование трещины явно менее вероятно, чем из угла отпечатка.

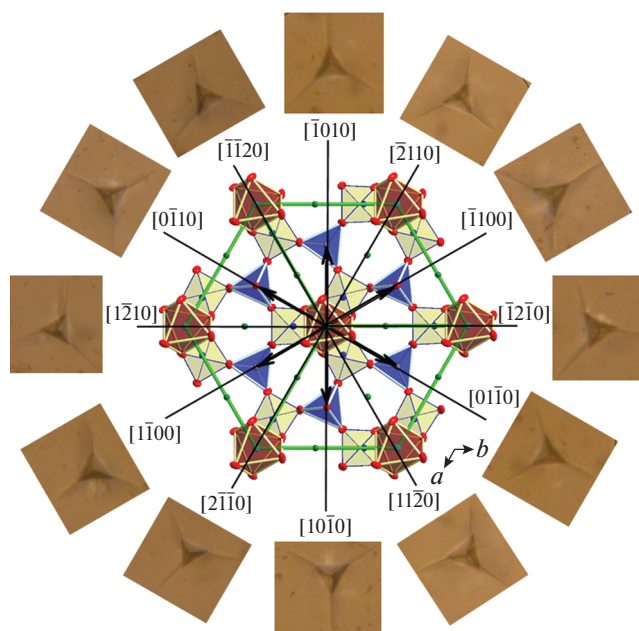


Рис. 3. По периметру: картины индентирования кристалла лангасита  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  по Берковичу при поворотах индентора с шагом  $30^\circ$ . В центре: модель структуры кристалла лангасита в виде полиэдров. Стрелки – направления разломов. Маркировка атомов: La(3e) – отдельные атомы, расположенные на осях и в центре элементарной ячейки, Ga(1a) – атомы в середине коричневых октаэдров, Ga(3f) – атомы в середине желтых тетраэдров, [Ga, Si](2d) – атомы в середине синих тетраэдров, O – атомы в вершинах полиэдров (красные). Символы 1a, 3e, 3f, 2d обозначают положения атомов в элементарной ячейке (позиции Уайкова).

### СТРУКТУРНАЯ ОСНОВА МИКРОТВЕРДОСТИ ЛАНГАСИТА

На основании измерения микротвердости и уточнения структуры кристаллов LGS предложена гипотеза структурной основы анизотропии их микротвердости и разрушения: в базовой плоскости кристалл имеет меньшую прочность в направлении смешанных катионных позиций, что при индентировании проявляется как образование предпочтительных трещин в этих направлениях. При этом сами полиэдры со смешанной катионной заселенностью не ломаются, а линия разлома раздвигает элементарные ячейки разного химического состава.

Термин “смешанная атомная позиция” означает, что есть ячейки с катионами типа A (Si в  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) и ячейки с катионами типа B (Ga), которые некоторым образом чередуются. Однако до недавнего времени используемые в структурном анализе модели описывали такие ситуации формально, а именно как присутствие в кристалле некоего “гибридного” атома со средневзвешенной рассеивающей способностью. Очевидно,

таких атомов в природе не существует. Причина применения столь нефизических моделей кроется в вычислительных сложностях: параметры более реальных моделей будут недопустимо сильно коррелировать между собой, приводя к аварийному завершению работы программ уточнения моделей атомной структуры.

Для преодоления этой принципиальной сложности были разработаны и использованы следующие методики: увеличение объема, точности и разнообразия экспериментальных данных и их сравнение между собой [13]; использование нелинейного адаптивного МНК [14]; калибровка экспериментальных установок [15]; обработка данных с учетом большинства особенностей эксперимента; уточнение заселенностей смешанных атомных позиций методом аномального рассеяния [16].

Эти методики значительно улучшили возможности для решения некорректно поставленной [17] задачи уточнения атомной структуры кристаллов. Была предложена новая модель мультиячейки [5], которая утверждает, что при наличии в структуре смешанной атомной позиции остальные атомы в элементарной ячейке подстраиваются под свой тип катиона, формируя немного различные чередующиеся ячейки.

Все полиэдры структуры остаются плотно упакованными естественным для них способом, каждая из элементарных ячеек также оптимизирована по энергии. Неплотная стыковка и податливая разрушению связь мультиячеек разного химического состава идет в направлении, совпадающем с направлением “начало координат – смешанная катионная позиция”. Лангасит  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  обладает одной смешанной катионной позицией  $[\text{Ga}, \text{Si}](2d) (1/3, 1/3, z)$  и имеет доказанную экспериментально мультиячейку из равного количества мультиячеек двух типов ( $\text{Ga} : \text{Si} = 1 : 1$ ) [5]. Тетраэдр  $2d$  с сильными катионными связями является самым жестким образованием в структуре, в частности, при пьезоотклике он сдвигается как целое в отличие от искажения геометрии, которое претерпевают другие полиэдры [18]. При деформации LGS разрушение  $2d$ -тетраэдра произойдет в последнюю очередь. Но между целыми Ga- и Si-ячейками нет такой сильной связи, более того, сочленение разных ячеек нарушает регулярность структуры и равномерно-оптимальный баланс межатомных сил. Зазор между мультиячейками можно оценить как  $0.001 \text{ \AA}$  [5]. Возникающие напряжения снимаются более сильными подвижками тяжелого катиона  $\text{La}(3e)$ , слабо связанного с анионами в своей большой полости.

На рис. 3 показано, что в каждой элементарной ячейке имеется по два направления на  $2d$ -тетраэдры, вдоль которых, согласно гипотезе, предпочтительно образование трещин при ин-

дентировании. Таким образом, для всей базовой плоскости есть шесть выделенных направлений, возникающих через  $60^\circ$  при повороте индентора из исходного положения, при котором углы отпечатков совпадают с  $\langle \bar{1}010 \rangle$ , что соответствует опыту (картины индентирования на рис. 3).

Германиевый аналог лангасита, лангагет  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ , также имеет одну смешанную катионную позицию  $2d (1/3, 1/3, z)$ , но мультиячейка в нем является более сложной и состоит из мультиячеек двух типов, число которых неодинаково ( $\text{Ga} : \text{Ge} = 3 : 1$ ).

### РАСЧЕТ МОДУЛЯ ЮНГА КРИСТАЛЛА ЛАНГАСИТА

Модуль Юнга для некоторых кристаллов семейства LGS рассчитан в [19, 20]. Но в данных работах не были приведены объемные зависимости для разных направлений, численные значения для кристалла LGS, а также не показана разница между правыми и левыми кристаллами.

Для описания произвольного направления в кристалле введем единичный радиус-вектор  $\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)$ , где

$$l_1 = \sin \theta \cos \varphi, \quad l_2 = \sin \theta \sin \varphi, \quad l_3 = \cos \theta,$$

угол  $\varphi$  отсчитывается от оси  $a$ , угол  $\theta$  – от оси  $c$  (оптической оси).

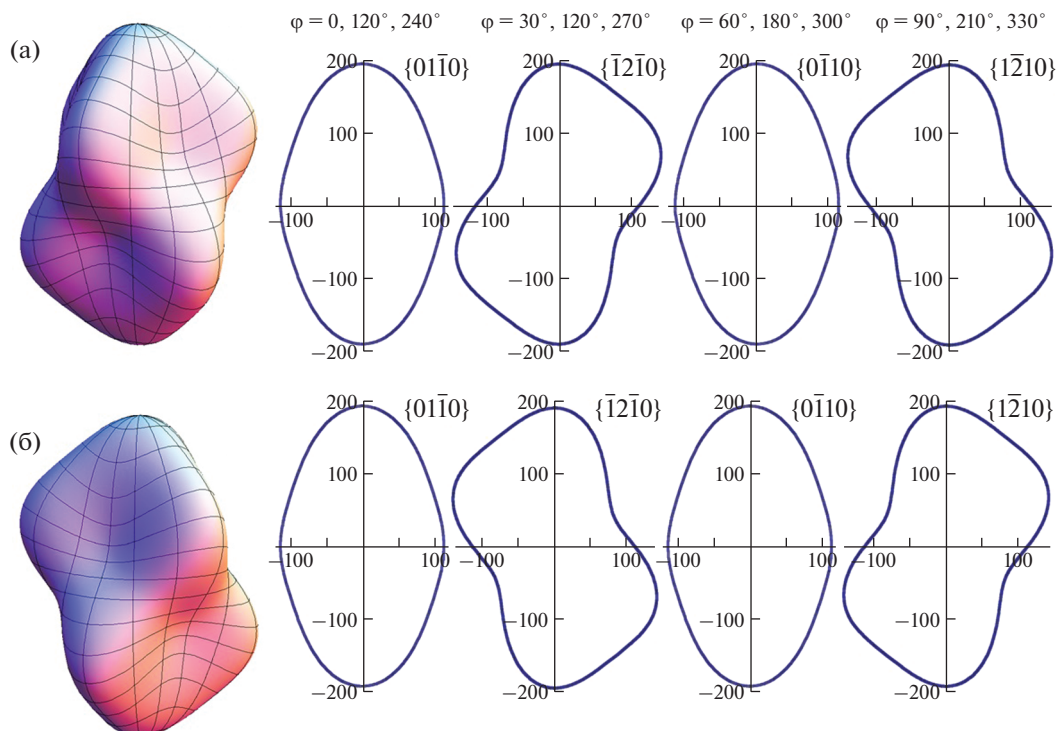
Модуль Юнга для разных направлений в правом (знак “+”) и левом (знак “–”) кристаллах LGS можно рассчитать по формуле [21, 22]:

$$1/E = (1 - l_3^2)^2 s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_3^2 (1 - l_3^2) (2s_{13} + s_{44}) \pm 2l_2 l_3 (3l_1^2 - l_2^2) |s_{14}|,$$

где  $s_{ij}$  – коэффициенты упругой податливости кристалла. При этом для правого и левого кристалла коэффициенты  $s_{14}$  имеют разные знаки, а знаки остальных компонент  $s_{ij}$  не меняются [23].

Результаты расчета для правого и левого кристаллов LGS показаны на рис. 4. Коэффициенты  $s_{ij}$  получены согласно [21] из значений коэффициентов упругой жесткости  $c_{ij}$ , приведенных в [24]. В плоскости, перпендикулярной оптической оси, модуль Юнга постоянен и равен  $E = 112.85 \text{ ГПа}$ . Таким образом, сечение характеристической поверхности модуля Юнга плоскостью базиса (0001) представляет собой круг. Это также видно по форме отпечатков индентора (рис. 3), которые не искажены и имеют форму правильных равнобедренных треугольников при любой ориентации индентора.

Если рассматривать сечения данной характеристической поверхности плоскостями, параллельными оптической оси и проходящими через начало координат, то они зависят от угла  $\varphi$  пово-



**Рис. 4.** Характеристическая поверхность модуля Юнга и ее сечения плоскостями, параллельными оптической оси и проходящими через начало координат: а – для правого, б – для левого кристалла лангасита. Индексы плоскостей указаны справа от соответствующих сечений.

рота от плоскости  $XZ$  ( $ac$ ,  $(01\bar{1}0)$ ) (рис. 4, оптическая ось на рисунках направлена вверх).

В случае левого кристалла зависимости, полученные при углах  $\varphi = 30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$ , поменяются местами с зависимостями, полученными для правого кристалла при углах  $90^\circ, 210^\circ, 330^\circ$ . Для объемной картинке это означает, что она совместится с картинкой для правого кристалла поворотом на  $60^\circ$ .

Таким образом, имеются шесть плоскостей, в которых величина модуля Юнга симметрична относительно оптической оси. В этом случае максимальное значение модуля Юнга имеет место в направлении, параллельном оптической оси:  $E = 192.8$  ГПа, а минимальное – в направлении, перпендикулярном оптической оси:  $E = 112.85$  ГПа.

Другие шесть плоскостей – это плоскости, в которых анизотропия максимальна. В этом случае максимальное значение модуля Юнга по-прежнему имеет место вдоль оптической оси:  $E = 192.8$  ГПа, а минимальное – в направлении под углом  $64.7^\circ$  к оптической оси и равно  $E = 92.7$  ГПа.

При повороте от оси  $a$  на углы, не кратные  $30^\circ$ , получится нечто среднее между изображенными на рис. 4 картинками.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На кристалле лангасита с помощью индентирования по Берковичу проведено исследование анизотропии микротвердости и разрушения плоскости базиса  $(0001)$ . Рассмотрена зависимость микротвердости LGS от нагрузки на индентор и от температуры. Показано, что образующиеся микротрещины имеют разный вид в зависимости от положения углов отпечатков индентора в плоскости  $(0001)$ . Обнаружено, что в шести направлениях, отличающихся на  $60^\circ$ , образуются прямые микротрещины, выходящие точно из углов отпечатков.

Наблюдаемые особенности образования микротрещин при индентировании плоскости базиса  $(0001)$  кристалла LGS могут быть объяснены с привлечением структурной модели мультячейки. Обоснована гипотеза, что кристалл имеет меньшую прочность в направлениях смешанных катионных позиций, что при индентировании проявляется как образование предпочтительных трещин в этих направлениях. При этом полиэдры со смешанной катионной заселенностью не раскалываются, а линия разлома раздвигает элементарные ячейки разного химического состава.

Проведен расчет характеристической поверхности модуля Юнга кристалла LGS и ее сечений разными кристаллографическими плоскостями.

Показана разница между правым и левым кристаллами.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Структурная часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миль Б.В., Бутахин А.В., Эллерн А.М., Майер А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 9. С. 1648.
2. Белоконева Е.Л., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1363.
3. Каминский А.А., Миль Б.В., Саркисов С.Э. // Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / Под ред. Каминского А.А. М.: Наука, 1986. С. 197.
4. Marty K., Bordet P., Simonet V. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054416>
5. Дудка А.П. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 202. <https://doi.org/10.7868/S0023476117020102>
6. Миль Б.В., Бутахин А.В., Эллерн А.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 10. С. 1715.
7. Аронова А.М., Бережкова Г.В., Бутахин А.В., Каминский А.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. Вып. 4. С. 933.
8. Базалевская С.С. Дисс. “Влияние термомеханических воздействий на структуру и фазовый состав пьезоэлектрических кристаллов семейства лангсита” ... канд. физ.-мат наук. Москва, 2019. 169 с.
9. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. М.: Наука, 1976. 230 с.
10. Sangwal K. // Cryst. Res. Technol. 2009. V. 44. № 10. P. 1019. <https://doi.org/10.1002/crat.200900385>
11. Мотт Б.В. Испытание на твердость микровдавливанием / Под ред. Берковича Е.С. М.: Металлургиздат, 1960. 338 с.
12. Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: “Штиинца”, 1972. 235 с.
13. Дудка А.П. // Журн. структур. химии. 2012. Т. 53. № 57. С. 8.
14. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602. <https://doi.org/10.1107/S0021889807010618>
15. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1440. <https://doi.org/10.1107/S0021889810037131>
16. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. P. 83. <https://doi.org/10.1107/S002188980705621X>
17. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.
18. Araki N., Oshato H., Kakimoto K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 4099. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.177>
19. Kaminskii A.A., Belokoneva E.L., Mill B.V. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1984. V. 86. P. 345. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210860139>
20. Каминский А.А., Миль Б.В., Сильвестрова И.М., Ходжабаган Г.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 1903.
21. Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов / Под ред. Вайнштейна Б.К. и др. М.: “Наука”, 1981. 496 с.
22. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
23. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
24. Bohm J., Chilla E., Flannery C. et al. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 216. P. 293. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00440-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00440-1)