

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.55, 54.03, 548.736

НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРАВЫХ И ЛЕВЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА И ИХ СТРУКТУРНАЯ ОСНОВА

© 2022 г. А. Ф. Константинова¹, Т. Г. Головина^{1,*}, А. П. Дудка¹, Н. Л. Сизова¹¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

После доработки 21.12.2021 г.

Принята к публикации 24.12.2021 г.

Проведено сравнение некоторых оптических и механических свойств ряда кристаллов семейства лангасита. Показано, что структурной основой оптической активности являются области электронной плотности в виде спиралей, закрутка которых для правых и левых кристаллов противоположна. Для некоторых кристаллов семейства лангасита рассчитаны характеристические поверхности модуля Юнга и объяснено различие между ними с точки зрения структуры. Для пяти кристаллов рассмотрена анизотропия разрушения при индентировании по Берковичу плоскости базиса (0001). Показано, что кристаллографические трещины, прямые и выходящие точно из углов отпечатков, получают при поворотах индентора через 60° из положения, в котором углы индентора совпадают с направлениями $(\bar{1}010)$. Показаны структурная основа пьезоэлектричества лангаситов и разница в пьезоэлектрических свойствах между правыми и левыми кристаллами, которая важна при изготовлении пьезоэлектрических устройств.

DOI: 10.31857/S0023476122030109

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы семейства лангасита (пр. гр. $R\bar{3}21$) изучаются с начала 1980-х годов [1, 2] и привлекают внимание специалистов как перспективные пьезоэлектрические материалы, особенно для высокотемпературного применения. По сравнению с традиционными материалами (пьезокерамикой и кварцем), применяемыми в датчиках физических величин, монокристаллы семейства лангасита имеют ряд преимуществ: термостабильность пьезоэлектрических характеристик, отсутствие пироэлектрического эффекта и фазовых переходов ниже температуры плавления.

В последние годы большой интерес привлекли соединения этого семейства, которые являются мультиферроиками [3–5]. Для того чтобы к пьезоэлектрическим лангаситам добавилось возможное магнитное упорядочение, необходимо вырастить кристаллы с магнитными катионами, что удалось сделать сравнительно недавно [5, 6]. В частности, было обнаружено, что в лангаситах, содержащих ионы железа в позициях $3f$, наблюдается антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля T_N около 30 К [7, 8]. Структурной основой магнитного упорядочения является геликоид из

магнитных атомов в позиции $3f$. При любом катионном заполнении этот геликоид определяет хиральность и оптическую активность лангаситов [9, 10].

В настоящей работе проведено сравнение некоторых оптических и механических свойств ряда кристаллов семейства лангасита: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LTG), $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LNG), $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LTGS), $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$ (LTZG), $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (CGG), $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (SGG), $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS), $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (STGS). Показана разница между правыми и левыми кристаллами в проявлении оптической активности, величинах модуля Юнга, пьезоэлектрических свойствах.

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

Оптическая активность наблюдается в 18 классах симметрии, из которых 11 классов обладают энантиоморфизмом, т.е. существуют в двух зеркальных отражениях (правая и левая), являющихся зеркальными отражениями друг друга. К этим классам относятся примитивные (1, 2, 3, 4, 6, 23) и аксиальные (222, 32, 422, 622, 432) кристаллы [11].

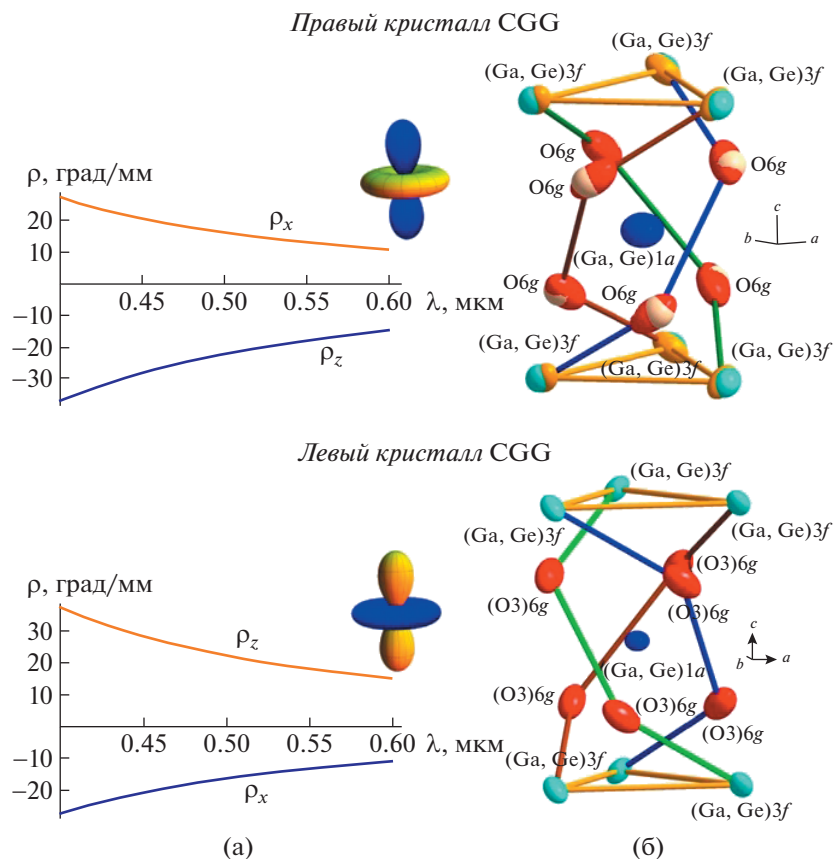


Рис. 1. Вращение плоскости поляризации света ρ_x , ρ_z и гирационные поверхности для кристалла CGG (а); спирали электронной плотности в направлении оптической оси для CGG (б).

Удельное вращение плоскости поляризации света параллельно (z) и перпендикулярно (x) оптической оси определяется выражениями [12]:

$$\rho_z = \frac{\pi g_{33}}{\lambda \bar{n}}, \quad \rho_x = \frac{\pi g_{11}}{\lambda \bar{n}}, \quad (1)$$

где g_{ij} – компоненты псевдотензора гирации, \bar{n} – средний показатель преломления, λ – длина волны. Вращение плоскости поляризации света в произвольном направлении без учета двупреломления характеризуется поверхностью гирации [12].

Покажем различия характеристик оптической активности для правых и левых кристаллов семейства лангсита (рис. 1).

В [13] выявлено, что в правых кристаллах семейства лангсита $\rho_z < 0$, $\rho_x > 0$ (рис. 1а). Структурной основой такой анизотропии оптической активности кристаллов являются области электронной плотности в виде спиралей (рис. 1б) [9].

Если моделировать атомы точками, то между ними можно провести большое количество соединительных линий, в том числе составляющих спирали любого знака. Для правильного определения знака спиралей необходимо использовать

результаты структурного анализа и изображать атомы с учетом их реальных смещений из положения равновесия, возможного разупорядочения или даже расщепления. На рис. 1б для правого кристалла CGG приведена модель с расщеплением кислорода (видны светлые вставки в эллипсоидах атомных смещений), для левого кристалла показана модель без расщепления. Потенциальные соединительные линии между атомами определяются наклоном и ориентацией эллипсоидов атомных смещений. В лангситах такие линии соединяют атомы разных химических сортов (катионы и анионы), в этом состоит отличие данных кристаллов от кристаллов, имеющих винтовые оси симметрии, которые преобразуют и связывают координаты каждого конкретного атома своего сорта. Несмотря на отсутствие жесткого закона преобразования координат атомов, соединительные линии в лангситах приближены к спиральям, так как имеются атомы, почти равноудаленные от осей спиралей и разнесенные по координатам соответствующим образом.

Эти спирали имеют разную закрутку в направлениях параллельно и перпендикулярно оптической оси. В правых кристаллах в направлении

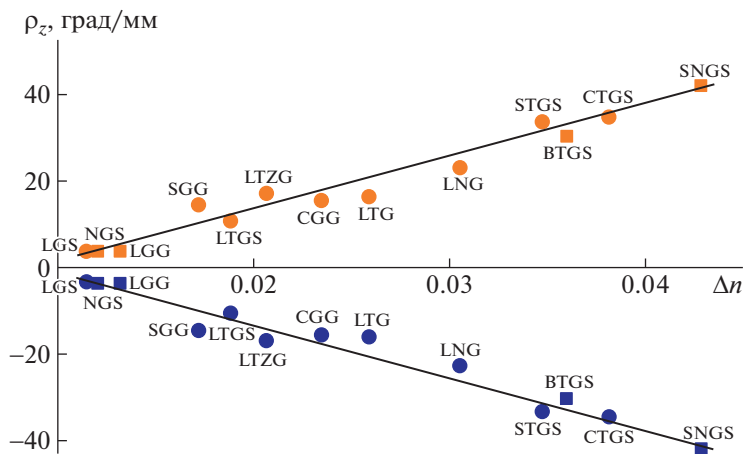


Рис. 2. Зависимости вращения плоскости поляризации света от двупреломления для правых (снизу, $\rho_z < 0$) и левых (сверху, $\rho_z > 0$) кристаллов семейства лангасита.

оптической оси спирали правые (рис. 1б), а в перпендикулярном направлении – левые. Принципиально важно, что по данным структурного анализа для левых кристаллов направления закрутки спиралей меняются на противоположные, а по данным оптических измерений такой переход меняет физические свойства кристаллов, т.е. вращение плоскости поляризации света в любом направлении меняет знак (рис. 1а).

В [13] показана зависимость вращения плоскости поляризации света от двупреломления для ряда кристаллов семейства лангасита. На рис. 2 представлены зависимости для правых и левых кристаллов. Кристаллы, исследуемые в настоящей работе, показаны кружками, четыре кристалла, рассмотренные в [13], – квадратиками. Из рисунка видно, что зависимость $\rho(\Delta n)$ приблизительно аппроксимируется прямой линией. В [13] проведен расчет показателей преломления и оптической активности по программе WinOptAct [14, 15] и получено хорошее соответствие с экспериментальными результатами там, где они есть, и с расчетами показателей преломления методом молекулярной рефракции [16].

МОДУЛЬ ЮНГА ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

Рассмотрим кристаллическую пластинку, вырезанную произвольно относительно кристаллографических направлений. Нормаль к этой пластинке обозначим единичным вектором $\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)$. Модуль Юнга E для пластинки, вырезанной из правого (знак “+”) или левого (знак “-“) кристаллов класса симметрии 32, можно рассчитать по формуле [17]:

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

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

где угол φ отсчитывается от оси a , угол θ – от оси c (оптической оси). Здесь s_{ij} – коэффициенты упругой податливости кристалла. Для правого и левого кристаллов величины s_{14} имеют разные знаки, а знаки остальных компонент s_{ij} не меняются [18].

С помощью выражения (2) рассчитаны характеристические поверхности модуля Юнга для правых и левых кристаллов семейства лангасита: LGS, LTG, LNG, CTGS, STGS, CGG, SGG. Для расчета использовали значения s_{ij} кристаллов CGG, SGG, взятые из [19], для остальных кристаллов коэффициенты s_{ij} получены согласно [17] из коэффициентов упругой жесткости c_{ij} , приведенных в [20]. Для шести кристаллов на рис. 3 показаны примеры полученных поверхностей и их сечений плоскостями $\{01\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ и $\{1\bar{2}10\}$, параллельными оптической оси. Видно, что сечения плоскостями $\{01\bar{1}0\}$ симметричны относительно оптической оси (т.е. значения модуля Юнга не меняются при отклонении от оптической оси на углы $-\theta$ и $+\theta$), а плоскостями $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ и $\{1\bar{2}10\}$ – асимметричны. Отметим, что для кристаллов CTGS и STGS разница между значениями модуля Юнга в плоскостях $\{01\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ и $\{1\bar{2}10\}$ заметно менее выражена, чем для остальных рассмотренных кристаллов. Особенно это касается кристалла CTGS – для него полученная характеристическая поверхность близка к поверхности вращения.

Если сравнивать пары кристаллов CTGS и STGS, CGG и SGG, то в каждой паре для кри-

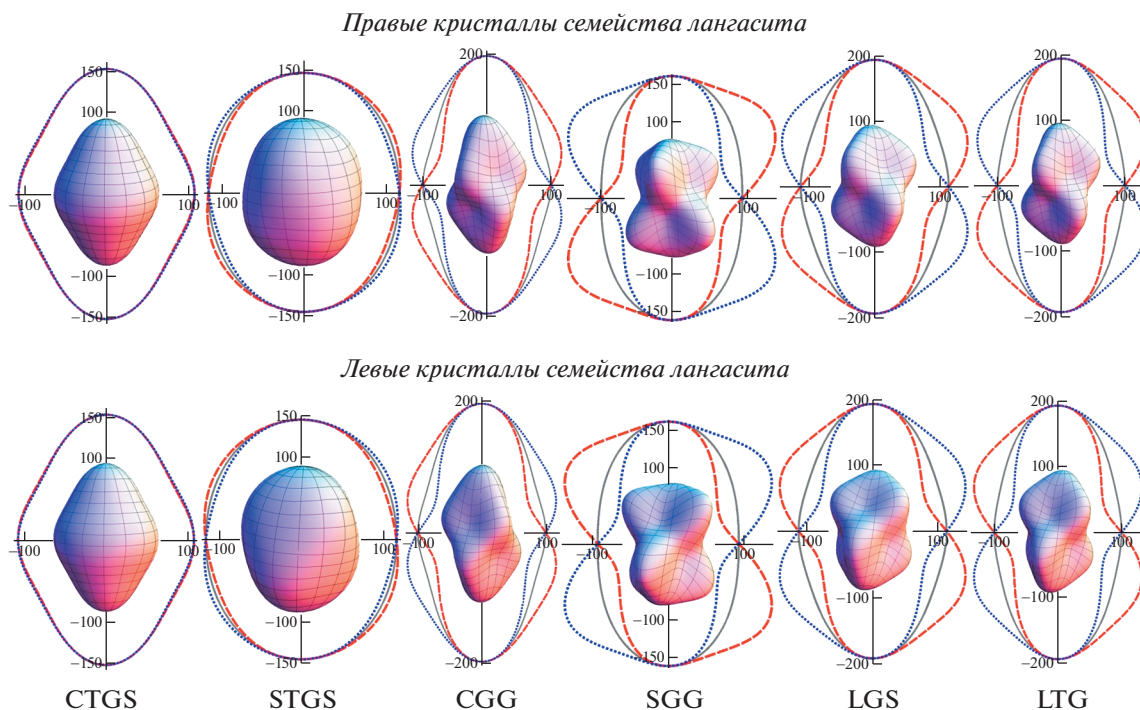


Рис. 3. Характеристические поверхности модуля Юнга E (ГПа) и их сечения плоскостями, параллельными оптической оси ($\{01\bar{1}0\}$ – сплошная линия, $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ – пунктир, $\{1\bar{2}10\}$ – точки), для кристаллов семейства лангасита.

стала со Sr различие значений модуля Юнга в разных плоскостях, параллельных оптической оси, более выражено, чем для кристалла с Ca.

Для кристаллов LGS и LTG получаемые картинки очень похожи (рис. 3), для LNG картинки аналогичны (на рисунке не приведены).

Указанные особенности анизотропии модуля Юнга имеют следующее структурное обоснование. С точки зрения атомной структуры кристалл CTGS наиболее упорядочен среди всех лангаситов [21] и дает самые совершенные дифракционные картины. При этом образцы CTGS имеют анизотропную механическую твердость (сферические образцы, необходимые для прецизионного структурного анализа, сделать из них не получается) и ангармонизм в смещениях атомов, которые заселяют свои позиции на 100%. Замена Ca на более крупный Sr снижает совершенство кристалла со Sr по сравнению с кристаллом с Ca [22].

Кристаллы LGS, LTG и LNG являются “близнецами” с точки зрения структуры, особенно LTG и LNG. Для последних установлена близость их пьезоэлектрических характеристик [23]. Проведенные расчеты показывают, что их упругие свойства также близки.

АНИЗОТРОПИЯ РАЗРУШЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

В [24] проведено исследование анизотропии разрушения при индентировании по Берковичу [25] плоскости базиса (0001) правого кристалла LGS. Индентор Берковича представляет собой алмазную пирамиду с основанием в виде равно-стороннего треугольника. Грани пирамиды образуют с ее осью угол $76^\circ 54'$. Такой индентор выбран потому, что его симметрия совпадает с симметрией плоскости базиса кристаллов семейства лангасита, имеющей тройную поворотную ось. Полученные результаты интерпретированы с помощью структурной модели мультитячейки [26]. В настоящей работе исследования с помощью индентирования по Берковичу выполнены для пяти правых кристаллов семейства лангасита: LGS, LTG, LTGS, LTZG, CGG.

Для исследования анизотропии разрушения плоскости (0001) получены картины индентирования при разных положениях индентора Берковича при нагрузке $P = 100$ г. В начальной установке углы индентора направлены по $[\bar{1}010]$, $[01\bar{1}0]$, $[1\bar{1}00]$, далее положения этих углов меняли с шагом 30° . Для всех исследованных кристаллов выявлено, что отпечатки, при которых трещины прямые и выходят точно из углов индентора (т.е. являются “кристаллографическими”), получают-ся через 60° в шести направлениях $[\bar{1}010]$, $[01\bar{1}0]$,

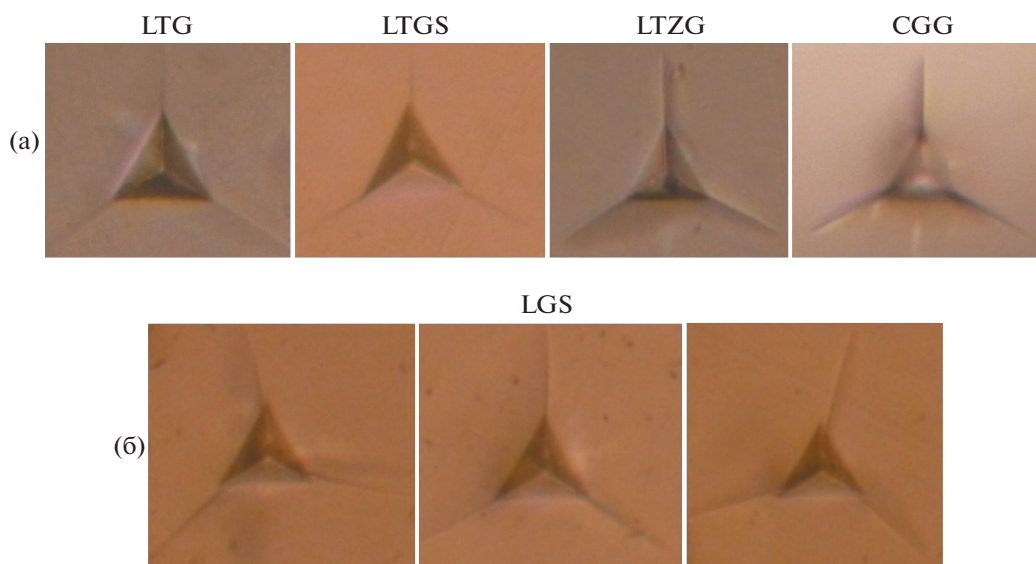


Рис. 4. Примеры отпечатков индентора на плоскости базиса (0001) для правых кристаллов семейства лангасита: а – диагонали индентора совпадают с направлениями $[\bar{1}010]$, $[01\bar{1}0]$, $[1\bar{1}00]$ или $[10\bar{1}0]$, $[0\bar{1}10]$, $[\bar{1}100]$; б – пример отпечатков для LGS при поворотах индентора через 30° .

$[1\bar{1}00]$, $[10\bar{1}0]$, $[0\bar{1}10]$, $[\bar{1}100]$ (рис. 4а). Если поворачивать на другие углы, трещины выходят не точно из углов индентора и не параллельны биссектрисам этих углов. На рис. 4б показаны примеры отпечатков индентора при его поворотах с разницей в 30° для кристалла LGS [24]. Видно, что при отклонении на $\pm 30^\circ$ (правый и левый рис. 4б соответственно) от направлений, при которых трещины идут параллельно биссектрисам углов индентора (в центре рис. 4б), трещины отклоняются от биссектрис углов в разные стороны. Для остальных исследованных лангаситов трещины возникают аналогичным образом.

Прецизионные структурные исследования около двух десятков кристаллов семейства лангасита привели к общему выводу, что независимо от химического состава и наличия смешанных атомных позиций все кристаллы имеют характерные особенности в разупорядочении атомных позиций. Новые результаты по измерению анизотропии разрушения показывают, что предположение [24] о том, что трещины идут в направлении смешанной катионной позиции, является неполным, хотя и справедливым в случае LGS. Реально трещины идут в направлении жесткого $2d$ -тетраэдра на оси 3, который и в LGS, и во многих других кристаллах семейства лангасита имеет смешанное заселение. Следовательно, образец кристалла состоит из микрообластей, элементарные ячейки в которых имеют разную структуру [26]. Микрообласти могут быть изначально повернуты друг относительно друга на 60° вслед за разворотом

том $2d$ -тетраэдров на 60° , 120° , ..., что практически не нарушает трансляционную симметрию.

При приложении давления в указанных характерных направлениях в образце эти микрообласти раздвигаются как целое с наименьшими механическими разрушениями собственно элементарных ячеек. Это следствие строения именно кристаллов семейства лангасита – наличие малого жесткого тетраэдра на тройной оси симметрии и рыхлая остальная структура, которая подстраивается под жесткий тетраэдр.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРАВЫХ И ЛЕВЫХ КРИСТАЛЛОВ

Пьезоэлектрический эффект состоит в том, что под действием механического напряжения (деформации) в кристалле возникает электрическая поляризация [17, 27]:

$$P_i = d_{ikl} \sigma_{kl}. \tag{3}$$

Здесь σ_{kl} – механическое напряжение, d_{ikl} – компоненты тензора пьезомодулей, $i, k, l = 1, 2, 3$. Величины d_{ikl} обычно принято записывать с двумя индексами в виде d_{ik} , тогда $i = 1, 2, 3, k = 1, 2, \dots, 6$ [17, 27]. Пьезоэлектрический эффект наблюдается в 20 классах симметрии.

Существует также обратный пьезоэлектрический эффект, когда при приложении к кристаллу электрического поля в нем появляется механическая деформация [17, 27]:

$$\varepsilon_{ik} = d_{ikl} E_l, \tag{4}$$

где ε_{ik} – компоненты тензора деформации.

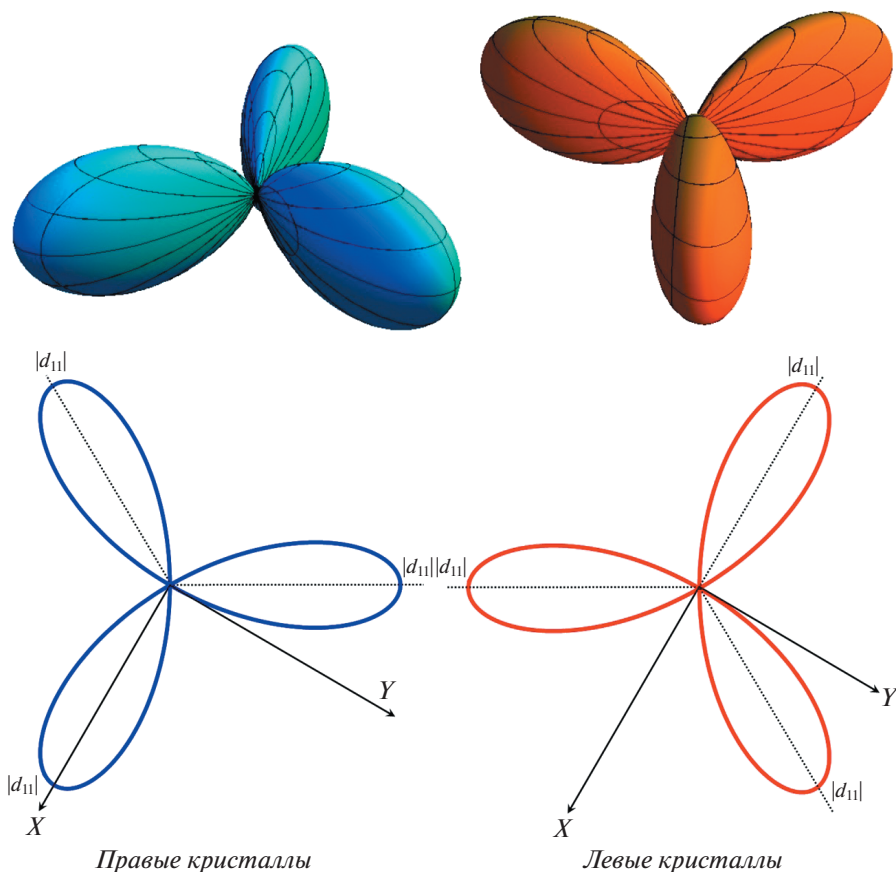


Рис. 5. Указательные поверхности продольного пьезоэлектрического эффекта для правых и левых кристаллов класса 32 и их сечения плоскостью XY .

В кристаллах семейства лангасита и кварца (класс 32) есть два ненулевых пьезомодуля: d_{11} и d_{14} . Знаки пьезомодулей зависят от выбора стандарта системы координат [28] и противоположны в правом и левом кристаллах.

В кристаллах класса 32 присутствуют одна ось третьего порядка и три нормальные к ней полярные оси второго порядка, расположенные под углом 120° друг к другу. Не имеется ни плоскостей симметрии, ни центра инверсии. Электрическими осями в кристаллах класса 32 являются их полярные оси 2. Перпендикулярно электрическим осям и оптической оси расположены так называемые “механические” оси. Обычно систему координат выбирают так, чтобы ось X совпадала с одной из полярных осей 2, а ось Y – с одной из “механических” осей.

Тензор пьезомодулей d_{ikl} является тензором третьего ранга и не может быть представлен единственной характеристической поверхностью. Но можно показать такую поверхность для продольного пьезоэлектрического эффекта. Предположим, что на поверхность пластинки, вырезанной из кристалла перпендикулярно произвольному

направлению X' , действует нормальное напряжение растяжения σ'_{11} . При этом возникает поляризация во всех направлениях. Продольная компонента поляризации, параллельная направлению X' , определяется выражением [27]:

$$P'_1 = d'_{111}\sigma'_{11}, \quad (5)$$

где $d'_{111} = l_1 l_j l_k d_{ijk}$, $l_{11} = l_1$, $l_{12} = l_2$, $l_{13} = l_3$ – направляющие косинусы X' .

Величина $r = d'_{111}$ определяет поверхность продольного пьезоэффекта, для которой длина каждого радиус-вектора пропорциональна заряду, возникающему на поверхности пластинки под действием единичной силы на единичную площадку, нормальную к вектору силы.

На рис. 5 представлена поверхность продольного пьезоэффекта для правых и левых кристаллов класса 32, которая определяется выражением

$$d'_{111} = d_{11}l_1(l_1^2 - 3l_2^2) \quad (6)$$

и зависит только от одного пьезомодуля d_{11} [27]. Из (6) видно, что для любых кристаллов классов 32 данные поверхности будут иметь аналогичный вид. Так как для правых и левых кристаллов вели-

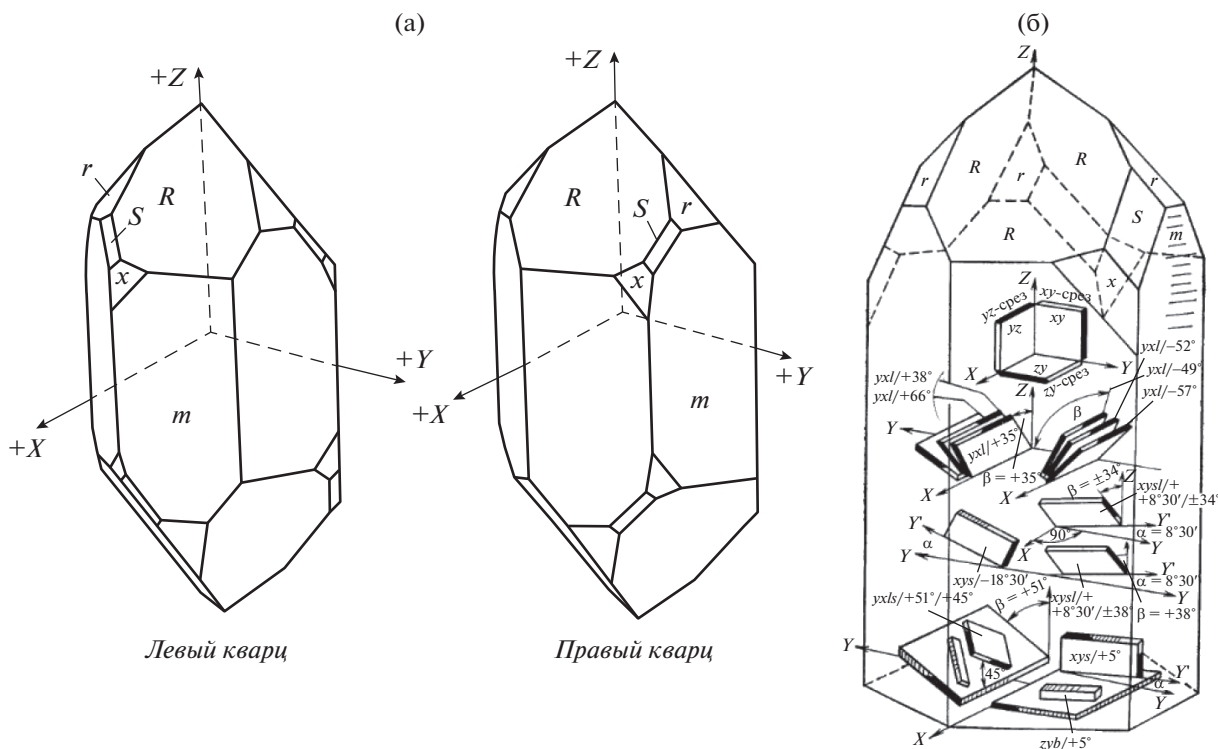


Рис. 6. Расположение пьезоэлектрических осей в левом и правом кварце (а), примеры пьезоэлектрических срезов правого кварца (б) [31].

чины d_{11} противоположны по знаку, поверхность левого кристалла оказывается развернутой на 180° относительно поверхности правого кристалла (рис. 5).

Прямой пьезоэффект используется, например, в микрофонах, звукоснимателях, датчиках механических сил, датчиках перемещений и ускорений, бытовых зажигалках для газовых плит и др. Обратный пьезоэффект послужил основой для создания телефонов, громкоговорителей, ультразвуковых излучателей, реле, двигателей и т.п.

Одним из наиболее применяемых пьезоэлектрических кристаллов является кварц, но его возможности ограничены. Например, это касается применений при высоких температурах, так как кварц претерпевает фазовый переход при 573°C [29]. Поэтому активно исследуются кристаллы семейства лангасита, являющиеся перспективными пьезоэлектриками, по ряду параметров превосходящими кварц. Например, в кристалле LGT нет фазовых переходов ниже температуры плавления 1510°C , высокий коэффициент электромеханической связи, более чем в 2 раза превышающий соответствующий коэффициент для кварца, высокое удельное сопротивление, а также постоянный в диапазоне температур до 600°C пьезомодуль d_{11} [30].

Отметим, что для правых и левых кристаллов необходимо использовать разные системы коор-

динат. Примеры ориентации осей координат относительно граней кристалла для правого и левого кварца показаны на рис. 6а [31].

Первоначально кварцевые кристаллические элементы вырезались перпендикулярно электрической оси X и назывались кристаллическими элементами X -среза. Пьезоэлектрический эффект в таких элементах выражен наиболее сильно, но они имеют ряд недостатков – плохую стабильность частоты при изменении температуры и ряд нежелательных изменений параметров. Это стало причиной поиска других срезов, число которых для кварца в настоящее время достигает нескольких десятков (некоторые из срезов показаны на рис. 6б) [31]. Виды и стандарты обозначений различных срезов описаны в [28, 31].

Так как кристаллы семейства лангасита активно исследуются в качестве перспективных пьезоматериалов, для их использования, очевидно, потребуются косые срезы. Для правильного определения ориентировки среза пьезоэлемента необходимо знать, правый кристалл или левый, а также направление оси X . Энантиоморфизм и полярность кристалла можно определить по характеру фигур травления поверхностей, ориентированных должным образом [29], по знаку оптической активности, а также с помощью определения абсолютной конфигурации кристалла.

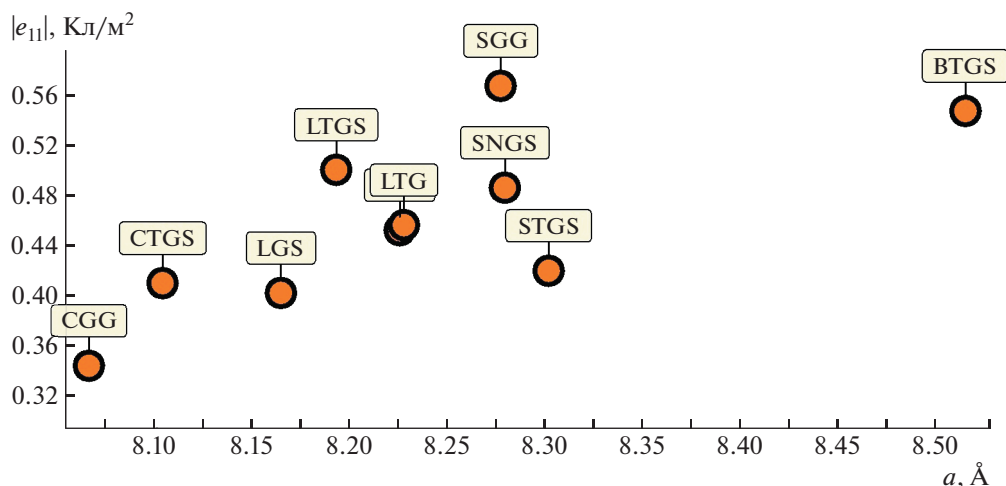


Рис. 7. Зависимость величины пьезомодуля $|e_{11}|$ от параметра элементарной ячейки a . Перекрыта точка, соответствующая LNG, структурному “двойнику” LG.

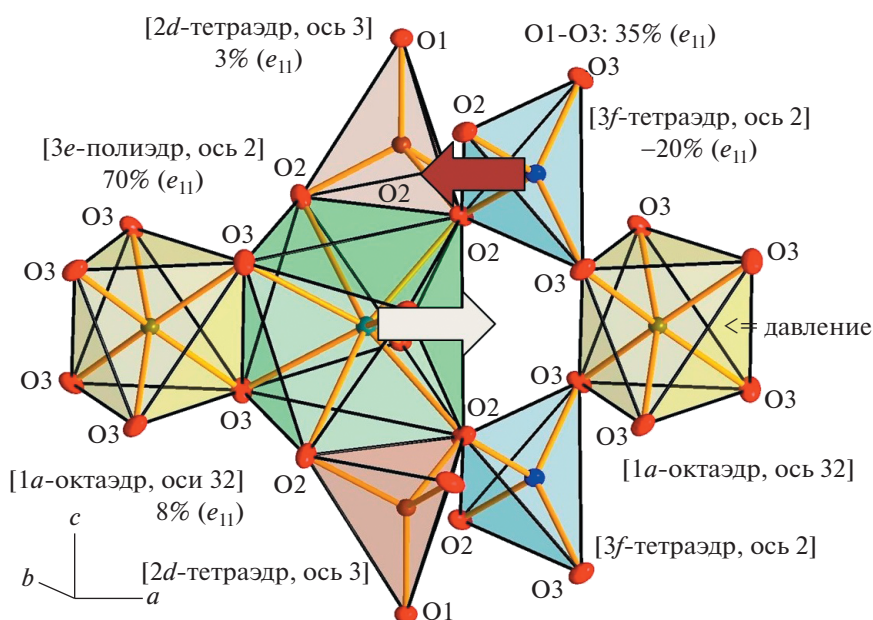


Рис. 8. Вклады отдельных атомов кристаллов семейства лангасита в пьезомодуль по расчетам *ab initio*, усредненные по нескольким кристаллам [33]. Крупные стрелки означают подвижки катионов, 32 – пересечение осей 3 и 2.

Выявлено, что структурная основа пьезоэффекта заключается в следующем. В кристаллах класса 32 направлениями, в которых продольный пьезоэффект наиболее сильно выражен, являются оси симметрии второго порядка. По результатам структурного анализа катионы в позициях 3e и 3f и окружающие их атомы кислорода имеют дополнительные положения равновесия вдоль оси 2. Это следует как из анализа ангармонических составляющих атомных смещений, так и из сравнения структур с изоморфными замещениями атомов (изменение внутреннего давления). Координирующие анионы сдвигаются как в противоположных от катионов направлениях в больших полиэдрах, так и увлекаются за ними в случае ма-

лых тетраэдров. Экспериментальные результаты были подкреплены расчетами *ab initio* [20, 32].

Следовательно, чем сильнее разупорядочена структура (например, из-за замены Ca на Sr), тем больше пьезоэлектрический коэффициент e_{11} (рис. 7). Величины e_{ij} связаны с d_{ij} соотношением $e_{ij} = d_{ik}c_{kj}$ (c_{kj} – коэффициенты упругой жесткости) [17]. При приложении давления вдоль оси симметрии 2 крупный атом в позиции 3e в томсоновском кубе и окружающие его атомы кислорода сдвигаются разнонаправленно вдоль этой оси с образованием некомпенсированных электрических диполей. Именно этот атом и его окружение дают основной вклад (69–82%) в пьезосвойства (рис. 8).

Сдвиг катиона $3f$ в тетраэдре на двойной оси симметрии происходит однонаправленно со сдвигами ближайших анионов кислорода, он увлекается сильными химическими связями за анионами своего тетраэдра, что ослабляет пьезосвойства на 17–32% (рис. 8). Катионы в октаэдрах и тетраэдрах на оси 3 слабо влияют на пьезосвойства вдоль оси симметрии 2 [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для правых и левых кристаллов семейства лангасита показано различие между некоторыми оптическими и механическими свойствами. Главное различие между правыми и левыми кристаллами заключается в проявлении оптической активности: величины вращения плоскости поляризации света в любых направлениях для них противоположны. Структурной основой оптической активности являются области электронной плотности в виде спиралей. Для правых кристаллов атомные спирали в направлении оптической оси являются правыми, в перпендикулярном направлении – левыми, для левых кристаллов наоборот.

Рассчитаны характеристические поверхности модуля Юнга для некоторых правых и левых кристаллов семейства лангасита и их сечения плоскостями, параллельными оптической оси. Полученные поверхности для правых и левых кристаллов совмещаются поворотом на 60° , но их сечения кристаллографическими плоскостями с одними и теми же индексами различаются.

Рассмотрена анизотропия разрушения при индентировании по Берковичу плоскости базиса (0001) для пяти кристаллов семейства лангасита. Для шести направлений углов индентора, полученных при поворотах на 60° из положения, в котором углы индентора совпадают с направлениями $\langle \bar{1}010 \rangle$, получены кристаллографические трещины, прямые и выходящие точно из углов отпечатков. Это можно объяснить наличием в образцах микрообластей (мультиячеек), которые подстраиваются под особенности жесткого тетраэдра $2d$ на тройной оси симметрии, развернутого относительно оси a (или b) ячейки на 60° . При попытке разрушения образца жесткие тетраэдры (и следующие за ними мультиячейки) раздвигаются как целое.

Показана разница в проявлении пьезоэлектрического эффекта между правыми и левыми кристаллами, которая очень важна при изготовлении пьезоэлектрических устройств, поскольку для таких устройств часто используют пластинки, вырезанные под косыми углами к кристаллографическим осям.

Причины пьезосвойств, проявляемых кристаллами семейства лангасита, объяснены их

структурными особенностями, а их относительные величины моделированы квантовомеханическими расчетами. Основа существования пьезосвойств – наличие крупного полиэдра (полости) для первого катиона в химической формуле, где этот катион имеет ряд минимумов потенциальной энергии, т.е. имеет возможность сдвигаться.

Анализ совокупности характеристик кристаллов семейства лангасита и особенно новые данные по их анизотропии разрушения показывают, что совершенство и прочность кристаллов зависят от степени различия между микрообластями с “одинаковыми” элементарными ячейками (между мультиячейками). Если мультиячейки различаются слабо, как в случае CTGS, то структурная регулярность образцов и когерентность рассеяния оказываются выше. Замена катионов на более крупные ($\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$, $\text{Si} \rightarrow \text{Ge}$ или $\text{Ga} \rightarrow \text{Fe}$) ухудшает трансляционную инвариантность и приводит к размытию дифракционных пиков. А замены атомов, создающие смешанные атомные позиции, еще более разупорядочивают структуру и ухудшают брэгговскую дифракцию. Эти “структурные процессы” находят свое отражение в обсуждаемых механических и упругих характеристиках кристаллов семейства лангасита (модуль Юнга, анизотропия разрушения, пьезоэлектрические свойства).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милль Б.В., Буташин А.В., Эллерн А.М., Майер А.А. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1981. Т. 17. № 9. С. 1648.
2. Белоконева Е.Л., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1363.
3. Ivanov V.Y., Mukhin A.A., Prokhorov A.S., Mill B.V. // Solid State Phenom. 2009. V. 152–153. P. 299. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.152-153.299>
4. Zhou H.D., Lumata L.L., Kuhns P.L. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 156. <https://doi.org/10.1021/cm8018082>
5. Marty K., Bordet P., Simonet V. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054416>
6. Дудка А.П., Балбашов А.М., Любутин И.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 31. <https://doi.org/10.7868/S0023476116010057>
7. Lyubutin I.S., Naumov P.G., Mill' B.V. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 214425. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214425>
8. Pikin S.A., Lyubutin I.S. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 064414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064414>
9. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 593. <https://doi.org/10.7868/S0023476113040085>

10. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 759.
<https://doi.org/10.7868/S0023476114050038>
11. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
12. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.
13. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Дудка А.П. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 218.
<https://doi.org/10.7868/S0023476118020091>
14. Glazer A.M., Stadnicka K. // J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 108.
<https://doi.org/10.1107/S0021889886089823>
15. Glazer A.M. // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 652.
<https://doi.org/10.1107/S0021889802013997>
16. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
17. 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.
18. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
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. Дудка А.П. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 138.
21. Дудка А.П. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 209.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116020077>
22. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 478.
23. Дудка А.П., Милль Б.В., Писаревский Ю.В. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 599.
24. Сизова Н.Л., Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Дудка А.П. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 913.
<https://doi.org/10.31857/S0023476121060345>
25. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. М.: Наука, 1976. 230 с.
26. Дудка А.П. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 202.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117020102>
27. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. 386 с.
28. <https://www.comsol.ru/blogs/piezoelectric-materials-understanding-standards/>
29. Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Системы минералогии. Минералы кремнезема. М.: Мир, 1966. 430 с.
30. 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)
31. Глюкман Л.И. Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы. 3-е изд. М.: Радио и связь, 1981. 232 с.
32. Chen J., Zheng Y., Kong H., Shi E. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 012901.
<https://doi.org/10.1063/1.2219123>
33. Дудка А.П., Симонов В.И. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1047.