

Базалевская Светлана Сергеевна

ДИССЕРТАЦИЯ

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА
ЛАНГАСИТА**

Специальность 05.27.01 – твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника,
приборы на квантовых эффектах

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
с.н.с., к. ф-м. н. Кугаенко Ольга Михайловна
Научный консультант
к.т.н. Бузанов Олег Алексеевич

Москва – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1 Литературный обзор	12
1.1 Пьезоэлектрические материалы в современной технике	12
1.2 Выращивание и дефекты кристаллов семейства лангасита	15
1.3 Структура кристаллов семейства лангасита	19
1.3.1 Влияние состава кристалла на свойства	20
1.4 Пьезоэлектрический эффект в кристаллах	23
1.4.1 Механизм возникновения пьезоэлектрического эффекта в кристаллах лангасита	26
1.5 Физические свойства кристаллов семейства лангасита и кварца	29
1.5.1 Высокотемпературные электромеханические свойства кристаллов семейства лангасита	33
1.5.2 Измерение акустических параметров кристаллов лангасита методом внутреннего трения	38
Заключение по литературному обзору	40
Глава 2 Экспериментальные установки, методики измерения и исследуемые материалы	42
2.1 Материалы для исследования	42
2.1.1 Метод выращивания монокристаллов семейства лангаситов	42
2.1.2 Образцы для исследования	42
2.2 Экспериментальные установки и методики исследований	44
2.2.1 Методика и исследование микроструктуры образцов	44
2.2.2 Рентгенодифракционное исследование качества обработки поверхности образцов монокристаллов лангасита	50
2.2.3 Методика измерения микротвердости	53
2.2.3.1 Метод определения механической трещиностойкости кристалла при контактных воздействиях по коэффициенту интенсивности напряжений	56
2.2.4 Методика проведения измерений температурной устойчивости фазового состава кристаллов	58
2.2.5 Методика исследования термостойкости кристаллов	59
2.2.6 Испытательная установка для измерения предела прочности	60
2.2.7 Испытательная установка для исследования предела выносливости	60
2.2.8 Методика измерения акустических параметров монокристаллов семейства лангасита	61
2.2.8.1 Подготовка образцов для измерения ВТ методом СПЭВ	65

2.2.9 Установки для измерения теплофизических параметров	66
Выводы по главе 2	70
Глава 3 Исследование термической устойчивости фазового состава кристаллов	72
3.1 Исследование термостойкости кристаллов	72
3.2 Высокотемпературные исследования устойчивости фазового состава	75
3.3 Теплофизические параметры кристаллов семейства лангасита	88
Выводы по главе 3	95
Глава 4 Механические свойства кристаллов семейства лангасита	98
4.1 Микротвердость и микрохрупкость кристаллов семейства лангасита	98
4.2 Исследование механических свойств кристаллов лангатата при одноосном сжатии и усталостных испытаниях	101
4.2.1 Разрушение кристаллов лангатата при одноосном сжатии	101
4.2.2 Усталостные испытания монокристаллов лангатата	103
4.2.3 Влияние электрических полей на предел выносливости	108
4.3 Механизмы пластической деформации и разрушения хрупких кристаллов лангатата под действием циклических знакопостоянных нагрузок	115
4.4 Измерение акустических параметров методом внутреннего трения	123
Выводы по главе 4	126
Глава 5 Разработка высокотемпературного масс-чувствительного датчика на основе кристаллов семейства лангасита	129
5.1 Изготовление чувствительных элементов масс-чувствительного датчика на основе кристаллов семейства лангасита	131
5.2 Измерение температурно-частотных характеристик резонаторов в интервале температур (25 – 600) °С	136
5.3 Результаты эксперимента и их обсуждение	138
Выводы по главе 5	146
Основные выводы по результатам работы	146
Список использованных источников	148
Список публикаций по теме диссертационной работы	157
Приложение А Физические характеристики пьезоэлектрических кристаллов семейства лангасита	161

Введение

Актуальность темы исследования.

В современном мире становится все более важным оценивать и контролировать влияние окружающей среды на работоспособность изделий акустоэлектроники и пьезотехники с мониторингом температуры, влажности, давления, скорости, вибраций, нанесения толщины пленок, радиационных потоков.

Датчики, работающие на пьезоэлектрическом эффекте, способны преобразовывать механическую энергию в электрическую и наоборот. На основе пьезоэлектрического эффекта создаются датчики давления, вибрации, датчики температурных градиентов, жесткого ионизирующего излучения. Характеристику и работу таких датчиков определяют пьезоэлектрический модуль (характеристика направления пьезоактивности) и коэффициент электромеханической связи (энергетическая характеристика преобразования). В качестве материала пьезоэлемента датчика используют кварц, танталат лития, ниобат лития или пьезокерамику.

Многие возможные применения пьезоэлектрических датчиков выходят за рамки применения в условиях определенных регламентом температур от -65 до 200°C или давлений от 86 до 106 кПа. Например, датчик давления для оптимизации работы двигателя внутреннего сгорания должен находиться в непосредственной близости от камеры сгорания, где происходят изменения температуры от 300 до 3000°C и изменения давления от $0,8$ до 6 МПа. Поэтому необходимо использовать датчик, который минимально подвержен влиянию изменений температуры и давления на его характеристики.

Основным материалом для создания датчиков, работающих на пьезоэлектрическом эффекте, является высокотермостабильный и высокочастотный кварц. Кристалл кварца относится к классу симметрии 32, имеет малый коэффициент термического расширения, позволяет создавать резонаторы с большим диапазоном частот (от сотен герц до МГц). Однако существенными недостатками кварца являются относительно малое значение коэффициента электромеханической связи (КЭМС) и фазовый переход при температуре 573°C [1.1] с потерей пьезоэлектрических свойств.

Кристаллы ниобата и танталата лития относятся к классу симметрии 3m и являются сильными пьезоэлектриками, характеризуются высокой термической и химической устойчивостью, но также, как и кристалл кварца, ниобат и танталат лития имеют фазовый переход при температурах 1145°C и 603°C , соответственно. Помимо этого, в кристаллах класса симметрии 3m наблюдается пьезоэлектрический эффект, вследствие которого электрический сигнал в

кристалле возникает не только от внешнего давления, но и от температуры. Данное обстоятельство ограничивает применение кристаллов ниобата и танталата лития при высоких температурах. Фазовый переход в этих кристаллах приводит к значительному изменению электромеханических коэффициентов и может привести к необратимой деградации свойств материала; а пьезоэлектрический эффект дает свой вклад в электрический заряд, что влияет на точность измерения физических величин.

Поэтому кристаллы ниобата лития, танталата лития и кварца не подходят для высокотемпературного применения. Перспективным для высокотемпературных применений материалом является фосфат галлия, но его не выращивают в промышленных масштабах.

В связи с этим были начаты исследования по поиску и синтезу материалов, имеющих температурную стабильность не хуже, чем у кварца, но превосходящих его по другим характеристикам. В 1980-х годах в Московском государственном университете и в Институте кристаллографии РАН Б.В. Милем, М.Ф. Дубовиком, И.М. Сильвестровой, Ю.В. Писаревским, Г.Д. Мансфельдом [1.14, 1.15] открыты и исследованы первые отечественные монокристаллы лантан-галлиевого силиката, превосходящие кристаллический кварц. И на данный момент наиболее перспективными кристаллами для высокотемпературного применения являются кристаллы семейства лангасита. По сравнению с традиционными материалами (пьезокерамикой и кварцем), применяемыми в датчиках физических величин, монокристаллы семейства лангасита имеют ряд преимуществ: термостабильность пьезоэлектрических характеристик, отсутствие пьезоэлектрического эффекта и отсутствие фазовых переходов до температуры плавления 1470°C [1.4]. Эффективность применения кристаллов связана с высоким КЭМС, в 3-4 раза превышающим КЭМС кварца (ЛГС - 16%, ЛГТ - 30%), что позволяет создавать пьезоэлементы, работающие на прямом пьезоэффекте.

В двигателях внутреннего сгорания пьезоэлементы датчиков находятся в экстремальных условиях переменных нагрузок, как механических, так и термических, их разрушение происходит вследствие усталости, однако, при большом внимании к вопросам усталостной прочности металлов, отсутствуют такие работы для трудоемких хрупких материалов, к которым относятся многокомпонентные пьезокристаллы семейства лангасита.

Необходимость получения устойчивых характеристик, изготавливаемых из них устройств, ориентированных на работу в условиях переменных температурных и механических нагрузок, определяет актуальность данной работы, направленной на определение температурного диапазона работоспособности пьезоэлектрических элементов на основе монокристаллов семейства лангасита. В данной работе проведены исследования микроструктуры, температурной устойчивости фазового состава и теплофизических параметров в требуемом высокотемпературном диапазоне, механической усталости, механизмов разрушения при циклических нагрузках и

термостойкости монокристаллов семейства лангасита, проведен анализ влияния возникающих при деформации пьезоэлектрических полей на структуру и разрушение пьезоэлектрических кристаллов, разработан чувствительный элемент на основе кристаллов семейства лангасита для масс-чувствительных датчиков. К моменту начала работ, результаты которых представлены в настоящей диссертации, отсутствовали публикации по изучению усталостной выносливости и термостойкости хрупких пьезоэлектрических кристаллов, отсутствовали данные по теплофизическим параметрам при высоких температурах и не проводились исследования фазового состава кристаллов семейства лангасита в области высоких температур. Проводимые в диссертационной работе исследования актуальны как для решения фундаментальных проблем физики твердого тела, так и для практических применений.

Объекты исследования

Объектами исследования являются пьезоэлектрические монокристаллы семейства лангасита: *лангасит* (ЛГС, $La_3Ga_5SiO_{14}$), *лангатат* (ЛГТ, $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$), *катангасит* (КТГС, $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$), выращенные методом Чохральского на предприятии ОАО «Фомос-Материалс».

Кристаллы семейства лангасита представляют собой группу кристаллов, изоструктурных кальций–галлиевому германату ($Ca_3Ga_2GeO_{14}$), и относятся к тригональной сингонии к классу симметрии 32 (пространственная группа $P321$ с 23 атомами в элементарной ячейке). Все кристаллы семейства лангасита формируются слоями, расположенными перпендикулярно кристаллографическому направлению $[0001]$. Для кристаллов семейства лангасита характерна разупорядоченность структуры из-за того, что два из катионов в каждом составе могут занимать одно и то же положение в элементарных ячейках кристаллической структуры, в ЛГС это Ga^{3+} и Si^{4+} , в ЛГТ – Ga^{3+} и Ta^{5+} . Новый перспективный кристалл из семейства лангасита – катангасит обладает наиболее упорядоченной структурой и низкой температурной зависимостью диэлектрических и электромеханических свойств при температурах до 800 °С.

Цель работы

Целью работы является исследование термомеханической устойчивости монокристаллов семейства лангасита: *лангасита* ($La_3Ga_5SiO_{14}$), *лангатата* ($La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$), *катангасита* ($Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$), в интервале температур от комнатной до 1200 °С, что позволит расширить температурный интервал использования кристаллов в современной акусто- и пьезотехнике.

Для реализации цели были сформулированы следующие основные задачи:

- 1) исследовать температурную устойчивость фазового состава кристаллов семейства лангасита в диапазоне температур от комнатной до 1000 °С;
- 2) в монокристаллах семейства лангасита определить в интервале температур от 25 до 1000 °С теплофизические параметры и их анизотропию;
- 3) исследовать механическую прочность монокристаллов лангатата в режиме усталостных

испытаний при циклических знакопостоянных воздействиях и термостойкость при термоударе;

4) проанализировать влияние электрических полей, возникающих в результате прямого пьезоэлектрического эффекта, на структуру и механизм деформации и разрушения пьезоэлектрических кристаллов;

5) исследовать микроструктуру кристаллов и ее влияние на акустические параметры кристаллов в исходном состоянии и после термомеханических воздействий.

Научная новизна работы

1. Определены допустимые термические и механические нагрузки для хрупких пьезоэлектрических кристаллов семейства лангасита, что позволяет увеличить работоспособность пьезоэлектрических элементов на основе этих кристаллов.

2. Определены закономерности изменения структуры и разрушения монокристаллов лангасита вследствие термомеханических напряжений при термоударе при высоких температурах, что позволяет расширить температурный интервал использования кристаллов.

3. Определены температурные зависимости теплофизических параметров (теплопроводности, удельной теплоемкости, коэффициента термического расширения) и их анизотропии при температурах от комнатной до 1000 °С.

4. Впервые показана температурная устойчивость фазового состава кристаллов семейства лангасита при нагреве на воздухе до температуры 1200 °С.

5. Обнаружено влияние возникающих при деформации электрических полей на структуру и на предел выносливости в условиях электрически свободного (без изоляции от металлических пуансонов) и электрически зажатого (с изоляцией) пьезоэлектрического кристалла, что необходимо учитывать при работе элементов в режиме прямого пьезоэффекта.

6. Обнаружено влияние термомеханических воздействий на акустические параметры пьезоэлектрических кристаллов: увеличение коэффициента затухания акустической волны и уменьшение добротности, что связано с энергетическими потерями на дефектах структуры.

7. Разработан чувствительный элемент на основе кристаллов семейства лангасита для применения в высокотемпературных масс-чувствительных датчиках.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложен механизм пластической деформации в хрупких монокристаллах семейства лангасита при комнатной температуре при циклическом сжатии, при нагрузках намного ниже предела прочности.

2. Определен предел выносливости кристаллов при комнатной температуре, при базовом количестве циклов нагружения 10^5 при частотах от 100 до 150 Гц, равный 200 МПа в условиях заземления образцов.

3. Впервые обнаружено влияние электрических полей, возникающих при циклических механических нагрузках, на предел выносливости монокристаллов при комнатной температуре, при исследованиях в условиях заземления и изоляции исследуемых образцов. Рассчитаны значения электрических полей, возникающих в пьезоэлектриках при циклических нагрузках в образцах разной кристаллографической ориентации в условиях изолирования образцов от металлических заземленных пуансонов, достигающие 2,9 МВ/м при нагрузке 75 МПа, и проанализировано их влияние на деформацию и разрушение кристаллов лангасита.

4. Впервые в основных кристаллографических направлениях кристаллов семейства лангасита в интервале температур от 25 до 1000 °С определены основные теплофизические параметры (удельная теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность, коэффициент термического расширения) и температурная зависимость коэффициента их анизотропии, что указывает на необходимость учета анизотропии теплофизических параметров для высокотемпературных применений пьезоэлементов на основе кристаллов.

5. Результаты исследования микротвердости, трещиностойкости и коэффициентов их анизотропии на основных кристаллографических срезах монокристаллов семейства лангасита позволяют оптимизировать условия обработки и изготовления пьезоэлементов.

6. Устойчивость фазового состава кристаллов семейства лангасита в интервале температур от комнатной до 1200 °С на воздухе и до 1000 °С в вакууме позволяет расширить температурный диапазон применения данных материалов.

7. Результаты исследования по теме диссертации механических и термических воздействий на кристаллы семейства лангасита позволяют определять оптимальные условия эксплуатации пьезоэлементов при высоких температурах и давлениях.

Реализация и внедрение результатов работы

Полученные результаты внедрены на предприятии ОАО «Фомос-Материалс» при разработке технологий производства из монокристаллов семейства лангасита пьезоэлементов, применяемых в датчиках физических величин. Оформлена заявка на полезную модель №2018102388 от 22.01.2018 г. и получен патент на полезную модель №180725 «Высокотемпературный масс-чувствительный элемент для пьезорезонансных датчиков».

Методология и методы исследования

Экспериментальные исследования проведены с использованием современного высокоточного аналитического оборудования. Основными особенностями проведения исследований являются:

- высокая хрупкость монокристаллов семейства лангасита, определяющая строгие требования к скоростным условиям нагрева и приложения механических нагрузок;
- анизотропия механических свойств, связанная со сложной структурой

многокомпонентных соединений;

– необходимость учета пьезоэлектрического эффекта в процессе испытаний.

При решении задач поставлены эксперименты:

1. Исследование предела выносливости кристаллов лангатата на высокочастотном пульсаторе с электромагнитным резонансным приводом Amsler 20 HFP 5100 фирмы Zwick/Roell (Германия) в условиях заземления и изолирования образцов от металлических пуансонов.

2. Исследование анизотропии механических свойств методом измерения микротвердости и трещиностойкости при вдавливании алмазного индентора Виккерса на полуавтоматическом микротвердомере Tukon 2100В фирмы Instron, США.

3. Исследование фазового состава кристаллов семейства лангасита и его устойчивости в интервале температур от комнатной до 1200°C на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker в режиме непрерывного нагрева и съемки при изотермических остановках.

4. С применением тензорного анализа проведен расчет влияния пьезоэлектрических полей, возникающих при циклических нагрузках на образцах разной кристаллографической ориентации, на деформацию и разрушение кристаллов лангатата.

5. Измерение теплофизических параметров и их анизотропии в диапазоне температур от комнатной до 1000°C на современном аналитическом оборудовании (высокотемпературный дифференциальный сканирующий калориметр DSC 404 C Pegasus, анализатор температуропроводности NETZSCH LFA 457 MicroFlash, дилатометр LINSEIS 76/1000 Platinum, Фирмы Linseis, США).

6. Определение влияния микроструктуры после термоудара и воздействия циклических механических нагрузок на акустические параметры монокристаллов лангатата ($\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) путем измерения внутреннего трения методом составного пьезоэлектрического вибратора (СПЭВ).

7. Исследование микроструктуры кристаллов в исходном состоянии и после термомеханических воздействий, выявленной избирательным химическим травлением, с использованием оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Положения, выносимые на защиту

1. Впервые экспериментально обнаруженная температурная устойчивость фазового состава кристаллов семейства лангасита позволяет расширить диапазон работоспособности пьезоэлементов на основе этих кристаллов до температуры 1200 °С на воздухе.

2. Впервые экспериментально обнаруженную в кристаллах семейства лангасита температурную зависимость коэффициента анизотропии теплопроводности и его снижение при температурах выше 700°C необходимо учитывать при разработке высокотемпературных пьезодатчиков на основе этих кристаллов.

3. Предложен механизм пластической деформации в хрупких кристаллах ланганата со сложной многокомпонентной структурой, как при термомеханических напряжениях при термоударах в диапазоне температур от комнатной до 1000°C, так и при циклических нагружениях при комнатной температуре. После термомеханических воздействий накапливаются остаточные дефекты, приводящие к увеличению коэффициента затухания объемной акустической волны (ОАВ) и уменьшению добротности.

4. Экспериментально обнаружено и подтверждено расчетом влияние электрических полей, возникающих вследствие прямого пьезоэлектрического эффекта, на структуру и механизм разрушения пьезоэлектрических кристаллов, что может быть описано моделью изменения структуры и подвижности атомов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласованностью с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью допущений, а также согласованностью с экспериментальными результатами.

Основные результаты и отдельные части диссертации докладывались на:

- XII Международной конференции «Физика диэлектриков (Диэлектрики - 2011)»: (г. Санкт-Петербург, 2011);
- XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (г. Москва, 2011);
- Пятом международном научном семинаре «Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия) и актуальные проблемы рентгеновской оптики» (г. В.Новгород, 2011);
- VIII Национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные Технологии» (РСНЭ-НБИК 2011) (г. Москва, 2011);
- IV Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, 2011)
- VI Всероссийской молодежной научной конференции (г. Тольятти, 2011)
- Вторых московских чтениях по проблемам прочности материалов (г. Москва, 2011);
- XX Петербургских чтениях по проблемам прочности (г. Санкт-Петербург, 2012);
- VII и VIII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (г. Чернологоловка, 2012, 2014);
- XXI Международном форуме по испытаниям материалов testXpro Zwick/Roell (г. Ульм, Германия, 2012);

- Международном симпозиуме «Физика кристаллов 2013», (г. Москва, 2013);
- VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г.Суздаль, 2016).

Публикации и личный вклад автора. Основные результаты исследований опубликованы в 30 печатных работах, (в том числе в 5 статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и в материалах Всероссийских и Международных конференций), получен патент №180725 на модель «Высокотемпературный масс-чувствительный элемент для пьезорезонансных датчиков».

Диссертационная работа выполнена на кафедре МППиД «НИТУ «МИСиС» и на предприятии ОАО «Фомос-Материалс». Использовано оборудование ЦКП Научно-исследовательского центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» для измерения теплофизических параметров, измерения проведены совместно с ст.н.с. Б.Р. Сенатулиным. Измерения коэффициента термического расширения (КТР) проводили в лаборатории кафедры металловедения цветных металлов НИТУ «МИСиС» совместно с д.т.н. проф. В.С. Золоторевским. Рентгеноструктурные исследования проведены совместно со ст.н.с. к.т.н. Т.Б. Сагаловой и доц. к.ф.-м.н. Н.Ю. Табачковой. Измерения внутреннего трения проводили на кафедре физики «НИТУ «МИСиС» совместно с профессором Е.К. Наими. Усталостные испытания проводились в НИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург совместно с ст.н.с. М.Л. Поздняковым и на фирме Zwick/Roell с участием Й.Гастрока.

Основные результаты работы были получены автором лично. Исследование, анализ, расчеты и обработка результатов проводились автором лично.

Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа включает введение, пять глав, список работ, опубликованных по теме диссертации и список цитируемой литературы. Диссертация изложена на 169 страницах, включая 98 рисунков, 22 таблицы и 1 приложение. Список используемой литературы содержит 99 наименований.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Пьезоэлектрические материалы в современной технике

Современное приборостроение тесно связано с термином «пьезоэлектричество». Под действием механического напряжения в кристалле возникает электрическая поляризация – это прямой пьезоэлектрический эффект [1.1, 1.2], открытый в 1880 г. братьями Жаком и Пьером Кюри в кристаллах хрусталя, турмалина и сегнетовой соли.

Обратный пьезоэлектрический эффект – возникновение механической деформации под действием электрического поля – был предугадан в 1881 году Г. Липпманом исходя из термодинамических соображений и в том же году экспериментально подтвержден братьями Кюри.

Практическое применение пьезоэлектрического эффекта началось в 1918 г. с работы П. Ланжевена, который предложил использовать получаемый мощный ультразвук от возбужденной электрическим полем кварцевой пластинки для подводной беспроводной связи и гидроакустики. В 1923 г. У. Кэди впервые обратил внимание на то, что колеблющаяся с резонансной частотой кварцевая пластинка оказывает стабилизирующее действие на возбуждающее ее электрическое поле, с этого началось использование кварцевых пластинок фильтрации и стабилизации частот в аппаратуре связи [1.3]. Первые отечественные кварцевые резонаторы были спроектированы в институте кристаллографии АН СССР. Важным этапом применения пьезоэлектричества для практических целей было открытие в 1928 г. С.Я. Соколовым возможности применения ультразвуковых волн для обнаружения внутренних дефектов в твердых телах. [1.4,1.1]. В настоящее время на основе пьезоэлектрических материалов изготавливают элементы на прямом пьезоэлектрическом эффекте, которые применяют в микрофонах, гидрофонах, датчиках давлений, датчиках механических перемещений и ускорения. Обратный пьезоэлектрический эффект используется в акустических излучателях, в ультразвуковых излучателях для увлажнителей воздуха и ультразвуковой гидроочистки, в излучателях гидролокаторов (сонарах), в системах сверхточного позиционирования, например, в системе позиционирования иглы в сканирующем туннельном микроскопе или как позиционер перемещения головки жёсткого диска. Высокочастотные пьезоэлектрические резонаторы на объемных акустических волнах являются базовыми комплектующими элементами для создания новых видов радиоэлектронных систем и аппаратуры. Наибольшее применение они находят в современных видах сотовой телефонии, в аппаратуре связи, навигации, высокоскоростных средствах вычислительной техники, в микропроцессорных устройствах, в системах кабельного телевидения.

В настоящее время существует огромное разнообразие датчиков, преобразующих внешнее воздействие в электрический сигнал. Работа датчиков основана на таких эффектах как пьезоэлектрический, термоэлектрический, фотоэлектрический и др.

В электронной технике необходимы датчики, отвечающие эксплуатационным требованиям: во-первых, это минимальный расход энергетических и материальных ресурсов, во-вторых, стойкость к дестабилизирующим факторам, таким как тепловое, механическое воздействие.

С точки зрения потребления энергии датчики могут быть пассивными и активными. Пассивный датчик не нуждается в дополнительном источнике энергии и в ответ на изменение внешнего воздействия на его выходе всегда появляется электрический сигнал. Одним из эффектов, позволяющих создавать пассивные датчики, является пьезоэлектрический эффект.

Датчики, работающие на пьезоэлектрическом эффекте, содержат элемент, способный преобразовывать механическую энергию в электрическую и наоборот. В качестве материала такого элемента используют кварц, танталат лития, ниобат лития или пьезокерамику. Пьезоэлектрические материалы позволяют создавать датчики давления, температуры, вибрации, массы. Свойства материалов, определяющие характеристики и работу датчиков, – это пьезоэлектрический модуль и коэффициент электромеханической связи (КЭМС). Рассмотрим более подробно свойства и применение этих материалов.

Кварц (SiO_2) – как природный, так и синтетический монокристалл, механически прочный (твердость равна 7 по шкале Мооса), плотность равна $2,65 \text{ г/см}^3$, температура плавления – 1750°C . Недостатком кварца является фазовый переход с потерей пьезоэлектрических свойств при температуре 573°C , при которой низкотемпературный α -кварц превращается в высокотемпературную β -модификацию. [1.1, 1.6, 1.7], с изменением структуры: кристалл из тригональной сингонии, класс симметрии 32, переходит в гексагональную сингонию, класс симметрии 622.

Скорости поверхностных акустических волн (ПАВ) в кварце имеют величины порядка 3000 м/с в зависимости от выбранного среза и направления распространения, КЭМС для ПАВ равен 0,1 – 0,2 % [1.6] и 7 % для объемных акустических волн (ОАВ). Кварц позволяет создавать резонаторы с большим диапазоном частот (от сотен герц до МГц), а также имеет высокостабильные температурно-частотные характеристики, высокую добротность 10^4 , что обуславливает его широкое применение в пьезотехнике и акустоэлектронике. Подложки из кварца используются для фильтров, резонаторов, линий задержки, задающих генераторов, дисперсионных линий задержки.

Ниобат лития ($LiNbO_3$) – синтетический бесцветный монокристалл, относительно хрупкий (твердость – 5–5,5 по Моосу [1.8]), плотность равна $4,7 \text{ г/см}^3$, температура плавления равна 1260°C . Высокое значение КЭМС для ПАВ (4 – 5 %), скорость ПАВ 3500-4000 м/с в зависимости от среза [1.6,1.9] обеспечивают применение ниобата лития для широкополосных устройств (с

относительной шириной полосы пропускания 5–50 %), однако, отличающийся от нуля температурно-частотный коэффициент (ТКЧ) делает невозможным его применение для устройств с повышенными требованиями к температурной стабильности.

Танталат лития ($LiTaO_3$) – механически прочный синтетический монокристалл, твердость равна 6,7 по Моосу [1.8], плотность равна 7,3 г/см³, температура плавления – 1560 °С. Это материал, сочетающий высокую пьезоэлектрическую активность и хорошую термостабильность, по свойствам занимающий промежуточное положение между ниобатом лития и кварцем. Выращивают кристаллы танталата лития также как ниобат лития, методом Чохральского. Скорости ПАВ имеют величины порядка 3200-3300 м/с в зависимости от выбранного среза и направления распространения, КЭМС для ПАВ - 0,72 %.

Работоспособность кварца при высоких температурах ограничивается фазовым переходом при 573°С, а для сильных пьезоэлектриков ниобата и танталата лития, в которых, несмотря на высокие температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов (~ 1200 °С для $LiNbO_3$ и ~ 650 °С для $LiTaO_3$), наблюдается еще и пьезоэлектрический эффект. Необходимость в высокотемпературном пьезоэлектрике привела к поиску и синтезу материалов, с более высокой температурой работоспособности. Для таких материалов используют термин «кварцеподобные» [1.10].

Работа по синтезу материалов, сходных с кварцем, привела к появлению таких монокристаллов, как берлинит (1976 г.), тетраборат лития (1983 г.), фосфат галлия (1976 г.) [1.9], а также к открытию пьезоэлектрических свойств в кристаллах семейства лангасита.

Перспективным материалом для высокотемпературного применения до 900°С является фосфат галлия ($GaPO_4$), для которого верхняя граница рабочих температур ограничивается наличием фазового перехода при ~ 970 °С [1.11-1.13], что значительно выше, чем у кварца (573°С). Этот факт делает его весьма привлекательным для применения в качестве чувствительных элементов для датчиков при высоких температурах. Для этого материала характерны: более высокое значение КЭМС, чем у кварца, наличие термостабильных ориентаций, большая устойчивость к двойникованию, сравнимые или лучше, чем у кварца, реализуемые значения относительной ширины полосы пропускания устройств. Данные преимущества позволяют фосфату галлия стать альтернативой кварцу в высокотемпературных применениях. Однако отсутствие коммерческой доступности монокристаллов $GaPO_4$ большого размера является существенным ограничением для применения этого материала в пьезотехнике.

Пьезоэлектрические монокристаллы лантан–галлиевого силиката (лангасит, ЛГС, $La_3Ga_5SiO_{14}$), превосходящие высокостабильный и высокочастотный кристаллический кварц, открыты и исследованы в начале 80-х годов в Московском государственном университете и в Институте кристаллографии РАН Б.В. Милем, М.Ф. Дубовиком, И.М. Сильвестровой, Ю.В.

Писаревским, Г.Д. Мансфельдом [1.14, 1.15]. Затем появилась публикация Андреева И.А., Дубовика М.Ф. [1.9] о наличии у лангасита среза с нулевым температурным коэффициентом частоты упругих колебаний.

Преимуществом кристаллов является коэффициент электромеханической связи (КЭМС), превышающий в три- в четыре раза значение КЭМС кварца, что позволяет изготавливать широкополосные фильтры с высокой температурной стабильностью, а также отсутствие фазовых переходов, кристаллы пьезоактивны до температуры плавления 1470°C [1.4]

Кристаллы семейства лангасита представляют собой группу кристаллов, изоструктурных кальций–галлиевому германату ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_{14}$) и относятся к тригональной сингонии к классу симметрии 32 (пространственная группа $R\bar{3}21$ с 23 атомами в элементарной ячейке).

Семейство лангасита содержит более 60 кристаллов, принадлежащих к тому же классу симметрии (классу 32), что и кварц. В настоящее время продолжается изучение свойств уже известных кристаллов этого семейства и синтез новых кристаллов. Среди новых материалов лидируют, с точки зрения частоты применения, лангасит и два его изоформа – лангатат (*ЛГТ* - $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$), катангасит (*КТГС* - $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$).

Лангасит обладает превосходными термическими, пьезоэлектрическими и диэлектрическими свойствами, устойчив к химическим воздействиям. Плотность равна 5,75 г/см³, твердость равна 6,5 по шкале Мооса, температура плавления – 1470°C. Лангасит имеет температурную стабильность, сравнимую со стабильностью кварца, а значение КЭМС для ПАВ порядка 0,3 %, т. е. в 3 раза больше, чем у кварца.

Кристаллы лангасита применяют для изготовления фильтров, используемых в мобильных системах связи, датчиков температуры, работающих на поверхностных акустических волнах. На основе кристаллов лангатата созданы датчики давления, вибрации, веса, работающие на прямом пьезоэффекте.

1.2 Выращивание и дефекты кристаллов семейства лангасита

В литературе отражены два метода выращивания монокристаллов семейства лангасита: метод Чохральского – метод вытягивания кристаллов из расплава и метод Бриджмана – метод направленной кристаллизации путем создания в тигле с расплавом градиента температур [1.20, 1.21].

Недостатком метода Бриджмана является невозможность выращивания кристаллов с диаметром более одного дюйма (25,4 мм) из-за механических напряжений и примесей в области соприкосновения кристалла с тиглем. Традиционным методом получения монокристаллов группы

лангасита является метод Чохральского, который включает в себя подготовку исходных компонентов, подготовку шихты необходимого состава и непосредственно рост кристалла из расплава при температуре 1470°C.

Вначале, при разработке технологии, получали кристаллы методом Чохральского диаметром 23-28 мм массой 280 г и при этом кристаллы имели оптическое качество [1.22]. В 1994 году опубликована работа по разработке в НИИ «Фонон» промышленной технологии выращивания кристаллов лантан-галлиевого силиката путем усовершенствования конструкции теплового узла камеры кристаллизации [1.23]. В результате были выращены кристаллы диаметром 62 мм и весом до 2 кг.

В настоящее время крупным производителем кристаллов семейства лангасита является ОАО «Фомос-Материалс», где имеется полный технологический цикл выращивания кристаллов по методу Чохральского и изготовления элементов из них, включающий синтез исходной шихты, выращивание кристаллов и механическую обработку. Используемые способы выращивания позволяют получать высокосовершенные монокристаллы семейства лангасита диаметром от 80 до 130 мм, длиной цилиндрической части до 120 мм и весом до 10000 г. [1.5] (рисунок 1.1).

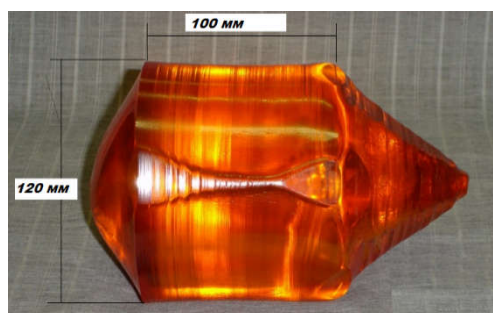


Рисунок 1.1 – Монокристалл лантангаллиевого силиката, выращенный методом Чохральского

Подготовка исходных компонентов и синтез шихты лантангаллиевого силиката методом самораспространяющегося синтеза описан в патенте [1.17]: используют оксид лантана марки ЛаО-Ж ОСТ 48-194-82, оксид галлия марки "Ч" ТУ 6-09-5729-80, оксид кремния марки ТУ 48-4-360-75, металлический галлий 99,999 ТУ 48-4-350-75. Далее смешивают 48,04 г оксида лантана, 28,83 г оксида галлия, 5,86 г оксида кремния на воздухе с 12,49 г металлического расплавленного галлия. Полученную смесь для увеличения полноты протекания реакции брикетируют в форме таблеток, помещают в горизонтальный реактор, в который подают кислород со скоростью 5 л/ч. В результате образуется шихта с фазовым составом $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

Выращивают кристаллы на установке «Кристалл-3М» по методу Чохральского с индукционным способом нагрева тигля. Кристаллы лангасита и лангатата выращивают из тройных

оксидных систем $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$. Область гомогенности этих составов довольно узка и, как следствие, кристаллы никогда не растут из стехиометрического расплава (рисунок 1.2 [1.24]).

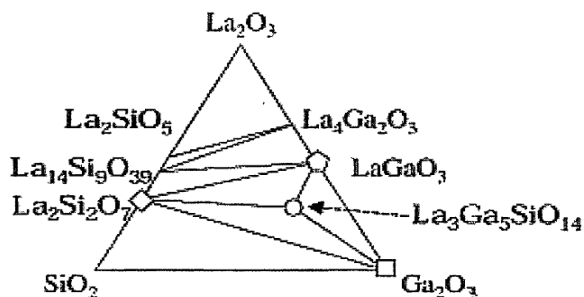


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при температуре 1300°C [1.24]

В значительной степени качество монокристаллов определяется частотой вращения и скоростью вытягивания кристалла. В патенте [1.16] авторы устанавливают частоту вращения кристалла равной 28 об/мин и осуществляют вытягивание ориентированного кристалла ЛГС из расплава со скоростью роста от 2,5 до 1,5 мм/ч при температуре 1470°C .

Неравномерность скорости вращения должна быть минимальной: отклонение, достигающее, примерно, 1 об/мин, приводит к возникновению ростовых дефектов [1.25]. В литературе описываются объемные дефекты, встречающиеся в кристалле, такие как включения в виде пузырей, полосы роста, блочность. На рисунке 1.3 представлен объемный дефект, образовавшийся на плече конуса разращивания в кристалле, выращенном вдоль направления [0001].

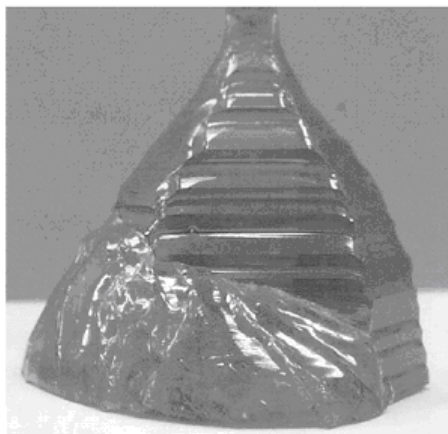


Рисунок 1.3 – Объемный дефект, образовавшийся на плече конуса разращивания в кристалле, выращенном вдоль направления [0001]. Диаметр кристалла 100 мм. [1.26]

В начале роста полученный расплав выдерживают в течение 8 ч перед затравлением ориентированного кристалла с поверхностью расплава [1.16]. Краткосрочные температурные колебания на фронте кристаллизации могут привести к полосчатости (полосам роста) по длине кристалла. Обычно полосы роста повторяют форму границы раздела расплав – кристалл, рисунок 1.4.

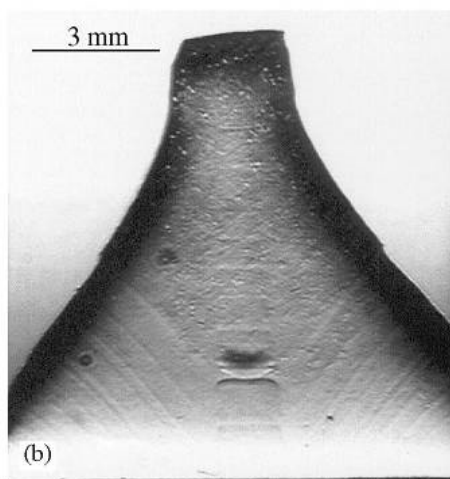


Рисунок 1.4 – Полосы роста в области конуса разращивания [1.27]

Снижение скорости выращивания ниже 1 мм/ч приводит к появлению газовых включений и микротрещин. Выращивание монокристаллов со скоростями выше 2,5 мм/ч вызывает появление признаков концентрационного переохлаждения, а также к снижению оптической прозрачности, появлению рассеивающих центров и блоков [1.28].

Одним из видов точечных дефектов является наличие центров окрасок. Поэтому много работ посвящено исследованию влияния атмосферы роста на свойства кристаллов, такие как микротвердость, теплопроводность, электрофизические свойства [1.25]. С одной стороны, для предотвращения окисления материала тигля необходима нейтральная атмосфера (аргон, азот), с другой – в бескислородной среде наблюдается диссоциация расплава и испарение оксида галлия, что приводит к нарушению стехиометрии с дефицитом по галлию и кислороду. В атмосфере аргона были получены совершенно прозрачные кристаллы; при появлении в атмосфере выращивания кислорода цвет кристаллов менялся от прозрачного до красно-бурого [1.25]. Оранжевый цвет является результатом большого содержания кислорода в ростовой среде.

В работе [1.29] исследовались кристаллы, выращенные из стехиометрического состава в атмосфере аргона с добавлением 1% кислорода и в атмосфере аргона без добавления кислорода. В атмосфере аргона с добавлением 1% кислорода кристаллы получают прозрачными оранжевого цвета и без видимых дефектов, а в бескислородной атмосфере кристалл выращивают прозрачным и бесцветным. Основную роль в окрашивании кристаллов играет соотношение ассоциата точечных

дефектов $(V_o^{\bullet\bullet}, 2e')^x$ и вакансий в позициях кислорода $V_o^{\bullet\bullet}$. В кристаллах также наблюдаются вакансии в позициях лантана V_{La}'' , галлия V_{Ga}'' и своеобразные антиструктурные дефекты Si_{Ga}^{\bullet} и (Ga_{Si}') . Авторы [1.29] обуславливают окраску лангасита центрами окраски – ассоциатом $(V_o^{\bullet\bullet}, 2e')^x$ – электроны, локализованные на кислородной вакансии (обозначение точечных дефектов по обозначению Крегера-Винка), а также дают количественную оценку: при $(V_o^{\bullet\bullet}, 2e')^x > V_o^{\bullet\bullet}$ кристалл окрашен, а при $(V_o^{\bullet\bullet}, 2e')^x < V_o^{\bullet\bullet}$ бесцветен ($V_o^{\bullet\bullet}$ – кислородные вакансии).

Для устранения послеростовых внутренних напряжений выращенные кристаллы подвергают послеростовому отжигу в течение нескольких часов в температурном диапазоне 700 – 1100 °С, что уменьшает вероятность образования трещин при резке кристалла на заготовки [1.30].

1.3 Структура кристаллов семейства лангасита

Как и кварц, кристаллы семейства лангасита принадлежат к классу симметрии 32, пространственная группа P321. Но в отличие от кварца, который формирует каркасную структуру (пространственная группа P3₁21 или P3₂21), все кристаллы семейства лангасита имеют слоистую структуру [1.14, 1.31].

Общая химическая формула для кристаллов семейства лангасита $A_3BC_3D_2O_{14}$, где А - додекаэдрическая позиция, окруженная восемью ионами кислорода, В – октаэдрическая позиция, окруженная шестью ионами кислорода и С - и D - позиции тетраэдрические, окруженные четырьмя ионами кислорода. Позиция D- немного меньше, чем позиция С. В данном структурном типе вдоль оси Z попеременно располагаются два вида слоёв. Один слой состоит из додекаэдрической позиции А, октаэдрической позиции В и пустого пространства вокруг А, В и С. Второй слой состоит из тетраэдрических позиций С и D.

В сравнении со структурой $Ca_3Ga_2GeO_{14}$ в кристаллах лангасита и лангатата лантан La^{3+} занимает додекаэдрические позиции (позиции Са); галлий Ga^{3+} занимает тетраэдрические и октаэдрические позиции (позиции Ga и Ge).

Общая структура представлена на рисунке 1.5.

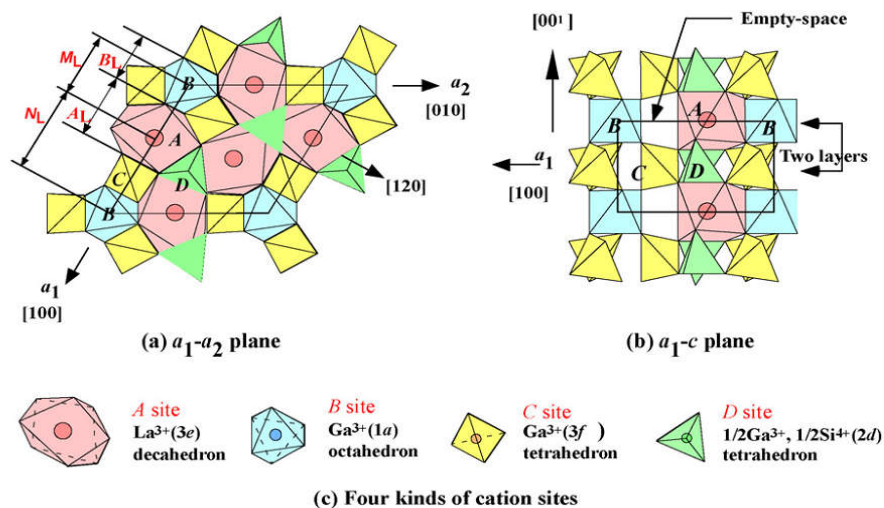


Рисунок 1.5 – Структура кристалла лангасита: а) проекция a_1 - a_2 (Z-срез); б) проекция a_1 - c (X-срез) [1.32]

В зависимости от того, какие ионы занимают позиции А, В, С, D, и различаются кристаллы. Например, лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и лангатат $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ различаются только ионом Si и Ta в позиции D. В работах [1.34, 1.31, 1.32] такие кристаллы называют трехкомпонентными кристаллами семейства лангасита.

Одним из недостатков структуры кристаллов лангасита и лангатата является некоторая разупорядоченность, возникающая из-за того, что два из катионов в каждом составе (ЛГС, ЛГТ) могут занимать одно и то же положение в элементарных ячейках кристаллической структуры. В ЛГС это Ga^{3+} и Si^{4+} , в ЛГТ – Ga^{3+} и Ta^{5+} . Это является причиной беспорядочно распределенного искажения структуры, что приводит к изменению свойств.

1.3.1 Влияние состава кристалла на свойства

Для определения влияния отклонения от стехиометрического состава на свойства кристаллов лангасита в работе [1.29] исследуют кристаллы лангасита с различным соотношением галлия Ga к кремнию Si при комнатной температуре. Получены значения параметров ячейки для составов с избытком галлия и с недостатком. Количество галлия в первую очередь, как получено в [1.29], влияет на параметр решетки $a=8,17 \cdot 10^{-10}$ м. В кристалле с избытком галлия параметр a находится в интервале $(8,17-8,21) \cdot 10^{-10}$ м, а с избытком кремния параметр a равен $(8,15-8,17) \cdot 10^{-10}$ м, разницы в параметре $c=5,09 \cdot 10^{-10}$ м авторы [1.29] не наблюдали. Увеличение параметра ячейки с увеличением содержания Ga авторы объясняют большим ионным радиусом галлия, в отличие от кремния.

Продолжая свою работу, авторы [1.35, 1.36] приводят результаты исследования влияния изменения параметра c решетки на частотную постоянную M и коэффициент упругой жесткости C_{66}^D . Были изготовлены 8 образцов из различных мест по длине кристалла лангасита номинального состава $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Произведение частоты пластины f на ее толщину t , называется частотной постоянной, она является одной из характеристик среза пьезоэлектрического материала, пропорциональна скорости звука в направлении распространения упругих волн в пьезоэлементе. Эти зависимости показывают, что измеренные коэффициенты пропорциональны величине параметров элементарной ячейки, рисунок 1.6, 1.7.

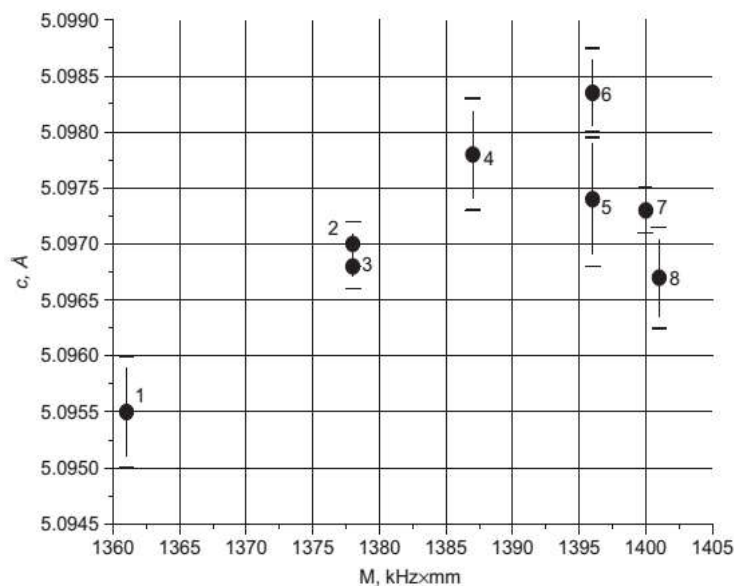


Рисунок 1.6 – Зависимость частотного коэффициента M от параметра элементарной ячейки c [1.36, 1.35]

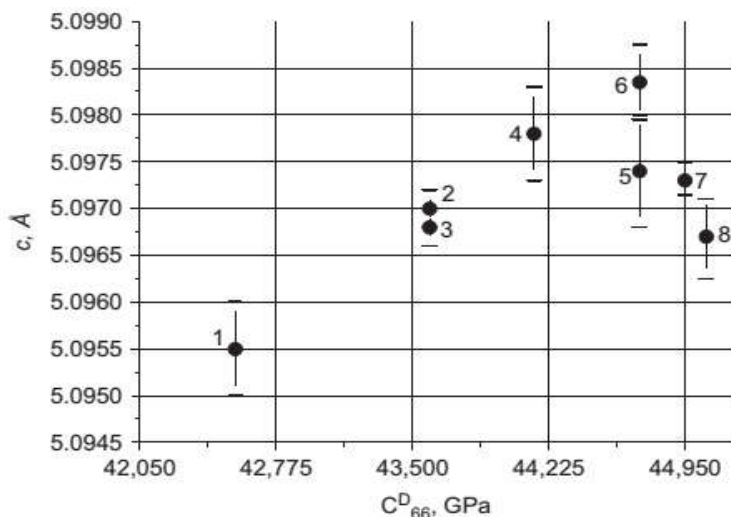


Рисунок 1.7 – Зависимость коэффициента упругой жесткости C_{66}^D от параметра элементарной ячейки c [1.35, 1.36]

Большое количество соединений в семействе лантан-галлиевого силиката стало возможным благодаря замещению катионов [1.37-1.39]. В зависимости от того, какие катионы занимают соответствующие позиции, изменяются и свойства кристаллов. В таблице 1.1 представлены ионные радиусы элементов и значения пьезоэлектрического модуля.

Таблица 1.1 – Ионные радиусы элементов и значения пьезоэлектрического модуля монокристаллов семейства лангасита [1.37-1.39]

Ион	Радиус иона, ангстрем	Пьезоэлектрический модуль, Кл/Н
Ca ²⁺	1,04	-
La ³⁺	1,22	$6,5 \cdot 10^{-12}$
Nd ³⁺	0,99	$4,3 \cdot 10^{-12}$
Pr ³⁺	1,00	$4,6 \cdot 10^{-12}$
Ta ⁵⁺	0,66	-
Si ⁴⁺	0,39	-
Ga ³⁺	0,62	-

Например, в работе [1.41] исследованы кристаллы Pr₃Ga_{5,5}Ta_{0,5}O₁₄, La₃Ga₅SiO₁₄, и Nd₃Ga₅SiO₁₄. Авторами показано, что пьезоэлектрический модуль монокристаллов увеличивается прямо пропорционально значению ионного радиуса элемента, занимающего додекаэдрическую позицию, рисунок 1.5. Зависимость пьезоэлектрического модуля данных кристаллов от ионного радиуса представлена на рисунке 1.8.

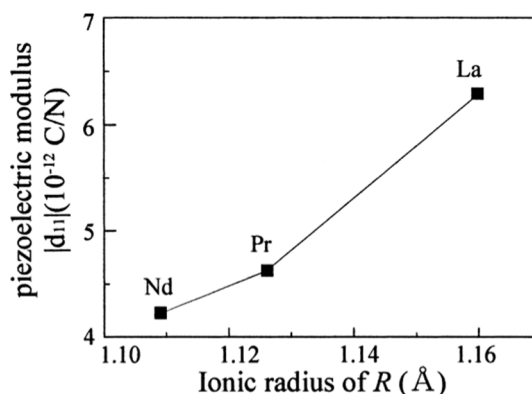


Рисунок 1.8 – Зависимость пьезоэлектрического модуля от радиуса иона R в декаэдрической позиции монокристаллов семейства лангасита [1.41]

Чем больше ион, занимающий додекаэдрическую позицию, тем больше пьезоэлектрический модуль. Из трех соединений Pr₃Ga_{5,5}Ta_{0,5}O₁₄, La₃Ga₅SiO₁₄, и Nd₃Ga₅SiO₁₄,

лангасит имеет наибольший пьезоэлектрический модуль, так как ионный радиус La^{3+} больше, чем у Nd^{3+} и Pr^{3+} . Следовательно, кристаллы лангасита более перспективны как пьезоэлектрики.

Не только ион, занимающий додекаэдрическую позицию, влияет на значение пьезомодуля. Например, при замене иона Si^{4+} на Ga^{3+} в позиции тригональной пирамиды увеличивается значение пьезоэлектрических коэффициентов [1.33].

В связи с наличием разупорядоченности в кристаллах лангасита и лангатата, которая ведет к изменению свойств, были предприняты поиски новых соединений. Наиболее популярным из синтезированных кристаллов стал кристалл катангасита. В отличие от кристаллов лангасита и лангатата, которые выращиваются из трехкомпонентной системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, кристаллы катангасита выращивают из четырехкомпонентной системы $\text{CaCO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, что позволило избавиться от разупорядоченности, характерной для кристаллов лангасита и лангатата. В кристалле катангасита ионы Ta^{5+} , Ga^{3+} и Si^{4+} занимают строго свои позиции в элементарной ячейке, рисунок 1.5, октаэдра (1a), тетраэдра (3f) и тетраэдра (2d), соответственно [1.41]. Кристаллографические характеристики лангасита, лангатата, катангасита представлены в Приложении 1. На величину пьезоэлектрического эффекта влияет искажение структуры, связанное с размером иона, занимающего додекаэдрическую позицию. Чем больше ион, тем больше значение пьезомодуля. Значение пьезомодуля КТГС в 1,5 раза меньше, но по данным [1.41], добротность в упорядоченном КТГС должна быть больше, чем в кристалле ЛГС.

1.4 Пьезоэлектрический эффект в кристаллах

Внешние механические силы, воздействуя в определенных направлениях на пьезоэлектрический кристалл (пьезокристалл), вызывают в нем не только механические напряжения и деформации (как во всяком твердом теле), но и электрическую поляризацию и, следовательно, появление на его поверхностях связанных электрических зарядов разных знаков. Низкотемпературная модификация SiO_2 является одним из первых кристаллов, у которых в 1880 г. братья Кюри обнаружили пьезоэлектрические свойства. В последующем пьезоэлектрический эффект был обнаружен у кристаллов турмалина, цинковой обманки, хлората натрия, винной кислоты, кремнекислого гальмея, тростникового сахара и сегнетовой соли.

Пьезоэлектрическими свойствами обладают кристаллы 20 классов из 32 классов симметрии кристаллов, существующих в природе. Общим признаком, объединяющим все известные до сих пор пьезокристаллы, является наличие у них одной или нескольких полярных осей (направлений) и отсутствие центра симметрии.

Для изготовления пьезоэлектрических преобразователей применяются природные кристаллы, такие как кварц, сегнетова соль, дигидрофосфат аммония, сульфат лития и

дигидрофосфат калия, и искусственные – пьезокерамика. При сжатии кристалла возникает *прямой пьезоэлектрический эффект* с образованием электрического поля E_i вдоль направления приложения нагрузки. Прямой пьезоэлектрический эффект описывают уравнением:

$$P_i = d_{ijk} t_{jk}, \quad (i, j, k = 1, 2, 3), \quad (1.1)$$

где P_i – компоненты вектора электрической поляризации;

d_{ijk} – пьезоэлектрические коэффициенты;

t_{jk} – компоненты тензора механических напряжений.

Обратный пьезоэлектрический эффект – это механическая деформация кристалла, вызываемая приложенным электрическим полем, причем величина и тип деформации зависят от величины и знака поля.

В кристаллах тригональной сингонии в гексагональной установке для точечного класса симметрии 32 кристаллографические оси координат X и Y совпадают с осями симметрии 2, а ось Z с осью симметрии 3. В кристаллографической системе координат ось $X_1(X)$ совпадает с осью симметрии 2, соответствующей направлению $[2\bar{1}\bar{1}0]$ в кристаллографической системе координат, ось $X_2(Y)$ – перпендикулярна оси 2 и соответствует направлению $[01\bar{1}0]$, а ось $X_3(Z)$ соответствует направлению $[0001]$.

Пьезоэлектрические свойства кристаллов описываются тензором третьего ранга (пьезоэлектрические модули d_{ijk}). Для упрощения расчетов используется матрица пьезоэлектрических модулей, в которой пять ненулевых и две независимых компоненты [1.42]. Так как кварц и кристаллы семейства лангасита относятся к классу симметрии 32, то матрица пьезомодулей будет иметь одинаковый вид (1.2).

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

В кристаллах семейства лангасита пьезоэлектрический эффект наблюдается в образцах X-среза в направлении оси X, в образцах Z-среза в направлении оси Z пьезоэффект отсутствует. Значение пьезоэлектрических модулей кристаллов семейства лангасита по сравнению с

кристаллом кварца представлены в таблице 1.2. У кристаллов семейства лангасита величина пьезомодулей вдоль X в три - четыре раза больше, чем у кристалла кварца.

Таблица 1.2 – Пьезоэлектрические модули кристаллов кварца и семейства лангасита [1.5]

Свойство	Символ	Кварц	Лангасит	Лангатаг	Катангасит
Пьезомодули, 10^{-12} Кл/Н	$-d_{11}$	2,3	6,1	6,5	4,03[1.43]
	d_{14}	0,9	5,4	4,7	4,8[1.43]
Пьезокоэффициенты по напряжению, 10^{-3} Вм/Н	$-g_{11}$	58	-	38	-
	g_{14}	18	-	27,7	-
Коэффициент электромеханической связи, % (ОАВ)	K^2	7,0	15,8	30	-
Коэффициент электромеханической связи, % (ПАВ)	K^2	0,14	0,32-0,38	0,5[1.44]	-

Важнейшей характеристикой пьезоэлектрического кристалла как пьезоэлектрического преобразователя энергии является коэффициент электромеханической связи КЭМС:

$$k^2 = U_{\text{мех}} / U_{\text{эл}} \quad (1.3)$$

где $U_{\text{эл}}$ – электрическая энергия, подаваемая на кристалл,

$U_{\text{мех}}$ – снимаемая с кристалла механическая энергия.

Коэффициент электромеханической связи показывает, какая часть общей энергии W пьезоэлектрика преобразуется в механическую W_m или электрическую W_e . Коэффициенты электромеханической связи характеризуют эффект преобразования мощности в пьезоэлектрических кристаллах, с их помощью можно непосредственно сравнить пьезоэлектрические материалы, у которых диэлектрические проницаемости и упругие постоянные существенно различны по порядку величины.

Если происходит преобразование энергии, связанное с i -ой компонентой электрического поля и j -ой компонентой деформации, то КЭМС выражается следующим соотношением:

$$k = \frac{d_{ij}}{\sqrt{\frac{\epsilon_i^t}{4\pi} S_{jj}^E}} \quad (1.4)$$

где d_{ij} – пьезоэлектрические модули, которыми описывается пьезоэлектрическое возбуждение;

ϵ_i^t – диэлектрические проницаемости механически свободного кристалла;

S_{jj}^E – действующие коэффициенты упругой податливости, измеренные при постоянном электрическом поле.

Наиболее активным кристаллом из кристаллов семейства лангаситов является монокристалл лангатата (ЛГТ).

1.4.1 Механизм возникновения пьезоэлектрического эффекта в кристаллах лангасита

Механизм возникновения пьезоэлектрического заряда в кристаллах лангасита описывается в литературе несколькими авторами.

Авторы [1.40] описывают структурный механизм возникновения пьезозаряда в кристаллах лангасита. Додекаэдрическая позиция (А) (которую занимают Nd, Pr, La) расширяется с увеличением радиуса занимаемого катиона. Позиция (А) сильно расширяется в направлении оси X (параметра a) по сравнению с расширением в направлении кристаллофизической оси Y. В работе представлено изменение позиции в зависимости от длины L1 вдоль направления оси X $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и длины L2 вдоль оси Y. Отношение длин (L1/L2) увеличивается в соответствии с размером иона и соответственно пьезоэлектрические свойства также увеличиваются, рисунок 1.9.

Отношение длин L1/L2 показывает степень искажения кристаллической структуры. Если приложить силу в направлении оси X к структуре с большим отношением длин L1/L2, то такая структура будет более деформирована по сравнению со структурой с меньшим отношением длин. Из-за того, что в направлении оси X есть больше пространства для смещения, в результате деформирования возникает большая поляризация.

Клименкова А.А. рассматривает структуру кристаллов катангасита аналогично работе [1.40]. В работе [1.41] приведены численные значения для КТГС длины L1=3,405·10⁻¹⁰ м, L2=4,589·10⁻¹⁰ м и для ЛГС длины L1=3,519·10⁻¹⁰ м, L2=4,561·10⁻¹⁰ м. При переходе от КТГС к ЛГС длина L2 уменьшается на 0,028 10⁻¹⁰ м, а длина L1 увеличивается на 0,11·10⁻¹⁰ м.

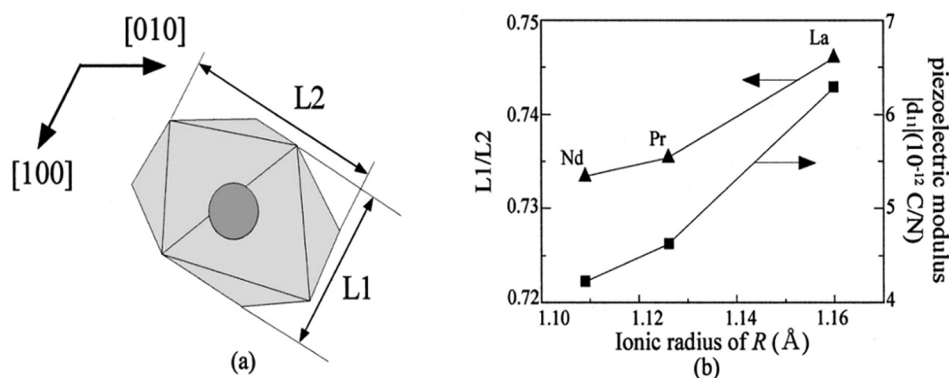


Рисунок 1.9 – Изменение позиции А с увеличением ионного радиуса R иона: а) длины L1 и L2; б) изменение отношения длин L1/L2 и пьезоэлектрического модуля с увеличением ионного радиуса [1.40]

При замене иона кальция на более крупный ион лантана изменение размера в направлении оси X существенно более значимо, чем в направлении оси Y. Удлинение полиэдра в направлении оси X создает условия более эффективного смещения иона лантана при внешнем воздействии на кристалл, что приводит к возрастанию пьезоактивности. И действительно, пьезоэлектрический модуль кристалла КТГС в 1,5 раза меньше, чем пьезомодуль кристалла ЛГС (таблица 1.2).

Дудка А.П в своей диссертации [1.45] также описывает механизм возникновения пьезоэлектричества в кристаллах семейства лангасита, рисунок 1.10.

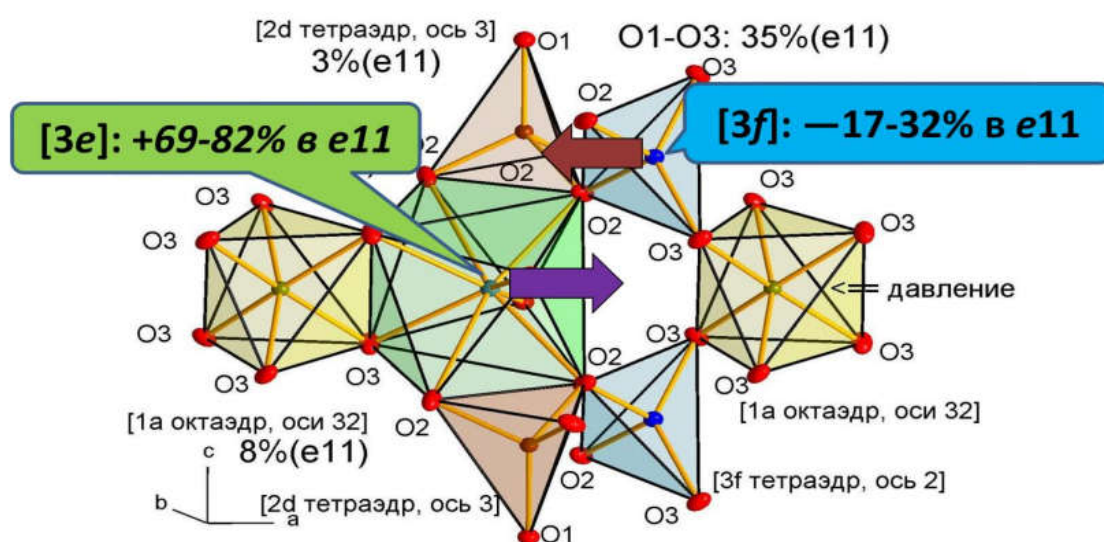


Рисунок 1.10 – Роль отдельных ионов в формировании пьезосвойств кристаллов семейства лангасита [1.45]

Катион $3e$ в декаэдрической позиции и анионы кислорода, окружающие катион, имеют противоположные направления максимальных ангармонических смещений. При приложении давления вдоль оси 2 эти катионы и анионы, вероятно, будут смещаться в противоположные стороны с образованием некомпенсированных электрических диполей.

В КТГС [1.42] при меньшем вдоль оси X размере крупного полиэдра ангармонические эффекты в тепловых колебаниях иона Са практически отсутствуют. Одним из факторов, определяющих добротность кристалла, является фонон-фононное рассеяние, пропорциональное ангармонизму кристаллической решетки. Следовательно, если в кристалле КТГС отсутствуют ангармонические колебания, то добротность должна быть больше. Определенный вклад в затухание упругих колебаний вносит также и разупорядоченность кристаллической структуры ЛГС.

С другой стороны, катион галлия (Ga^{3+}) в тетраэдрической позиции $3f$ на оси 2 имеет одинаковые направления максимумов ангармонических смещений, связанных с ними анионов кислорода, что не должно давать существенного вклада в пьезосвойства. Аналогичная картина, в частности, определенная жесткость тетраэдра на оси 2, наблюдается и для других кристаллов семейства лангасита.

Доминирующий вклад (69-82%) в пьезокоэффициент e_{11} вносит сдвиг крупного катиона в декаэдрической позиции А ($3e$), а сдвиг катиона в тетраэдре позиция С ($3f$) на оси 2 напротив, уменьшает этот эффект на 17-32%, рисунок 1.10

Дудка А.П [1.45] дает следующее структурное объяснение возникновения пьезоэлектричества в кристаллах семейства лангасита. При приложении давления вдоль оси симметрии 2-го порядка крупные катионы декаэдрической позиции А ($3e$) и окружающие их анионы кислорода сдвигаются разнонаправленно вдоль этой оси с образованием некомпенсированных зарядов. Именно этот катион и его окружение дают основной вклад в пьезосвойства. Сдвиг катиона в тетраэдре в позиции С ($3f$) на двойной оси симметрии, потенциально проходит однонаправленно со сдвигами ближайших к нему анионов кислорода, что, вероятно, ослабляет пьезосвойства. Участие других атомов в эффекте не столь существенно.

Анализ литературных данных показал, что пьезоэлектрическая активность многокомпонентных кристаллов зависит от их структуры. Структура определяется чистотой исходных компонентов, условиями выращивания и послеростовой обработкой. Анализ роли отдельных катионов в формировании пьезосвойств кристаллов семейства лангасита показал, что существует зависимость пьезоэлектричества от положения катионов в декаэдрической позиции структуры кристаллов.

1.5 Физические свойства кристаллов семейства лангасита и кварца

Влияние условий выращивания и послеростовой обработки на оптические и упругие свойства монокристаллов лангасита изучали в работах [1.35, 1.36, 1.29, 1.46]. В работах [1.47-1.51] приведены результаты исследований механических свойств (микротвердости, значения упругих констант, поведения кристалла при одноосном и при гидростатическом сжатии), оптических свойств (дихроизм, коэффициент пропускания), температурных исследований электропроводности, пьезоэлектрических, упругих и диэлектрических констант лангасита и лангата. Константы для кристаллов семейства лангасита приведены в Приложении 1.

Работ по изучению механических свойств кристаллов семейства лангасита крайне мало. Наиболее часто встречаются работы по исследованию микротвердости. В работе [1.52] исследовали микротвердость кристалла лангата в зависимости от атмосферы выращивания и облучения электронами с энергией 6 МэВ и конечным потоком $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Наибольшее значение микротвердости наблюдается на отрицательной стороне пластины X-среза ($705 \pm 5 \text{ кгс/мм}^2$, при нагрузке 5 г), а наименьшее - на образце Z-среза ($594 \pm 5 \text{ кгс/мм}^2$) в кристаллах, выращенных в атмосфере аргона с добавлением менее двух процентов кислорода. После облучения электронами в кристаллах лангата, независимо от атмосферы выращивания, наблюдается увеличение микротвердости при нагрузке 3 г от исходного значения $651 \pm 5 \%$ до $673 \pm 5 \%$ кгс/мм². Такая нагрузка (3-5 г) позволяет оценивать микротвердость приповерхностного слоя.

В работе [1.53] путем измерения микротвердости и микрохрупкости по методу Кнуппа и Виккерса кристаллов семейства лангасита, авторы изучали анизотропию I-го и II-го рода на кристаллах лангасита и лангата, т.е. соответственно, полярную зависимость микротвердости и микрохрупкости от кристаллографической плоскости и от положения индентора относительно кристаллографических направлений в плоскости измерения. В монокристаллах КТГС анизотропии микротвердости не обнаружено, что авторы связывают с низкими значениями анизотропии модуля сдвига $(C_{44}-C_{66})/C_{44}$, равной в монокристаллах КТГС 2,4%, которая в монокристаллах ЛГТ и ЛГС составляет 21%. Авторы связывают массоперенос под индентором с перемещением межузельных атомов и вакансий кислорода и галлия. Кристаллы лангасита, характеризующиеся слоистой структурой, в направлении оси Z имеют большее значение микротвердости, что связано с затруднением массопереноса через слои плотнейшей упаковки, по сравнению с массопереносом в направлениях осей X и Y в плоскости слоя.

В работе [1.53] обнаружена анизотропия микрохрупкости коэффициента интенсивности напряжений монокристаллов ЛГС, достигающая 20% на полярной зависимости микрохрупкости. Минимальное значение коэффициента интенсивности напряжений $K_{Ic} = 0,75 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-1/2}$ обнаружено в направлении оси X. Максимальное значение коэффициента интенсивности

напряжений $K_{Ic}=0,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{-1/2}$ соответствует направлению оси Z . Наиболее твердые поверхности имеют больший коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} , в кристаллах ЛГС – это базисная плоскость Z -среза.

Обнаружена полярная анизотропия микротвердости на базисной и на призматических плоскостях монокристаллов ЛГТ и ЛГС, достигающая 10–20%, связанная с сопротивлением решетки внедрению индентора, соответственно, с элементами симметрии решетки кристалла.

Наличие анизотропии микротвердости и микрохрупкости на разных плоскостях и полярных зависимостей на каждой плоскости, достигающих 20%, усложняет однозначность оценки микротвердости материала и требует строгого указания кристаллографических направлений как изучаемой плоскости, так и положения индентора на плоскости измерения для возможности сравнения измеряемых параметров.

В работе [1.50] изучали оптические спектры (пропускания и кругового дихроизма) и механические свойства (микротвердость по Виккерсу и коэффициент вязкости разрушения) кристаллов лангасита после γ -облучения с дозой 10^5 Гр и выдержки в течение месяца. Показано, что в результате облучения кристаллы становятся прозрачными в области 310–640 нм, происходит разрушение неструктурных дефектов с энергиями возбужденных состояний 2,06–4,13 эВ, появляются новые структурные дефекты с энергиями возбужденных состояний в области 4,14–5,00 эВ. Авторы связывают увеличение K_{Ic} от 0,32 до 0,36 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{-1/2}$ с образованием электронно-дырочных центров в результате облучения, так называемым «радиационным распуханием» кристалла, вызывающим «залечивание» трещин при индентировании.

Известна работа, посвященная исследованию температурных закономерностей разрушения кристаллов лангасита при одноосном сжатии [1.51]. В кристаллах не было выявлено пластической деформации вплоть до 0,9 от температуры плавления ($T_{пл}$), которая определена авторами как температура хрупко-пластического перехода. Величина предела текучести, определяемая по отклонению начального участка кривой деформации от линейности (предел упругости), зависит от кристаллографической ориентации образцов, рисунок 1.11.

Для образцов из ЛГС размером $3 \times 3 \times 6,4 \text{ мм}^3$ при температуре 1300°C наибольший предел упругости $\sigma_y=290 \text{ МПа}$ имеют образцы с осью сжатия, параллельной оси c (Z). Пределы упругости образцов с осью сжатия, наклоненной на 45° и перпендикулярной оси c (Z), соответственно равны 220 и 200 МПа.

Хрупкое разрушение при комнатной температуре происходит с образованием раковистых изломов, характерных для стекол, и только на плоскостях базиса наблюдаются образование трещин, следующих вдоль кристаллографических направлений. Эти трещины располагаются перпендикулярно осям $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и выявляют места наиболее слабых связей в структуре кристалла, рисунок 1.12 [1.2].

Разрушение в кристаллах кварца сопровождается образованием макроскопических раковистых изломов, возникающих в результате одновременного раскалывания по нескольким плоскостям с низкими индексами, для которых вязкость разрушения примерно одинакова. В отличие от кварца, кристаллы $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, имеющие частично разупорядоченную структуру, обнаруживают ограниченную способность к раскалыванию по кристаллографическим плоскостям.

В работе [1.48] в монокристаллах $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ в условиях гидростатического сжатия обнаружены фазовые переходы. Механизмы сжатия и фазового перехода связаны с анизотропной сжимаемостью слоистой структуры. Повышенная сжимаемость в плоскости Z-среза приводит к фазовому переходу с потерей оси 3-го порядка при достижении критического уровня напряжений в структуре. Поиск низкотемпературных фазовых переходов для ряда соединений семейства лангасита не привел к их обнаружению. Методами монокристалльной рентгеновской дифрактометрии исследовано влияние высоких гидростатических давлений на кристаллическую структуру $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ (ЛНГ). В работе [1.49] была использована миниатюрная, модернизированная камера высокого давления с алмазными наковальнями типа Мерилл-Бассета. Гидростатическое сжатие исследовано до 23 ГПа. До 10 ГПа в качестве гидростатической среды была использована смесь метанол-этанол-вода в соотношении 16:4:1, свыше 10 ГПа – жидкий гелий.

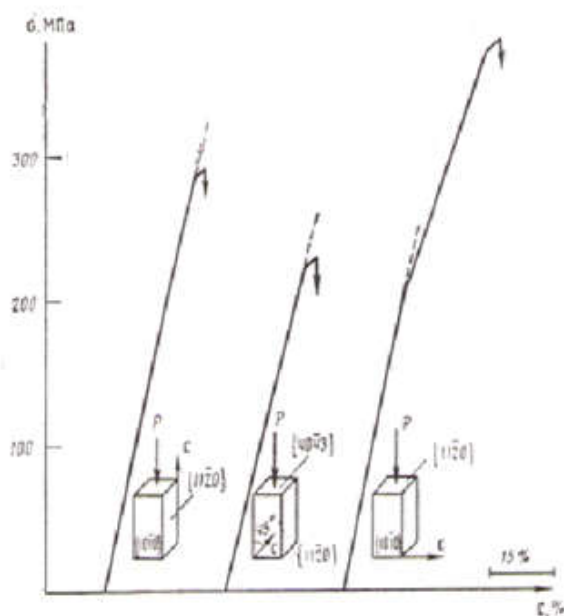


Рисунок 1.11 – Деформационные кривые образцов трех различных ориентаций при температуре испытания 1300 °С [1.51]

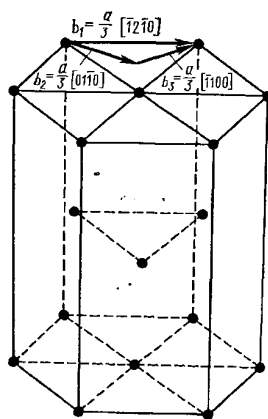


Рисунок 1.12 – Основной вектор Бюргерса - вектор $b_1 = a/3 \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ в гексагональной плотно упакованной ячейке [1.2]

При атмосферном давлении и комнатной температуре параметры тригональной элементарной ячейки $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ (ЛНГ) $a = b = 8,2250$; $c = 5,1260 \cdot 10^{-10}$ м, пространственная группа P321. При давлениях 12,4 ГПа в монокристаллах ЛНГ наблюдается фазовый переход с изменением пространственной симметрии от тригональной (P321) до моноклинной (C2). Выполнено уточнение кристаллической структуры ЛНГ при температурах 293 и 20 К. Поведение параметров решётки кристаллов ЛНГ при их температурном и гидростатическом сжатии может быть описано линейными уравнениями. Сравнение влияния температур и давлений на параметры решетки исследованного кристалла позволяет предполагать, что изменение параметров решётки ЛНГ при охлаждении от комнатной температуры до 20 К соответствует их изменению в диапазоне увеличения гидростатических давлений приблизительно на 2 ГПа.

Теплофизические параметры кристаллов семейства лангасита были измерены в работах [1.27, 1.54-1.55] при температуре 25 °С и представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Теплофизические параметры кристаллов семейства лангасита при 25 °С [1.27, 1.54-1.55]

Свойство	Кристалл		
	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	$\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$
Удельная теплоемкость, Дж/(г·К)	0,47	0,38	–
Теплопроводность, Вт/(м·К)	$1,7 \pm 0,2$ ($\parallel z$) $2,4 \pm 0,2$ ($\perp z$)	–	–
КТР, $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$4,08$ ($\parallel z$) $5,63$ ($\perp z$)	$3,83$ ($\parallel z$) $6,09$ ($\perp z$)	–

1.5.1 Высокотемпературные электромеханические свойства кристаллов семейства лангасита

Важное значение для применения пьезоэлектрика имеют температурные зависимости пьезомодуля, диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления. Электрическое сопротивление диэлектрика при возрастании температуры уменьшается, а диэлектрическая проницаемость растет. Пьезомодуль с увеличением температуры у некоторых используемых пьезокерамик сначала возрастает на 15-20 %, а затем падает. Температурный диапазон современных пьезоэлектрических преобразователей составляет от 25 до 700 °С. На более резкие изменения – скачки или перепады температуры, пьезоэлектрические преобразователи реагируют непосредственно сигналом импульсного вида, который обусловлен главным образом тепловой деформацией пьезоэлектрика. Менее чувствительны к перепаду температуры пьезоэлектрические преобразователи, работающие на изгиб и особенно на сдвиг. Однако влияние перепада температуры не ограничивается прямым воздействием на преобразователь: гораздо сильнее может влиять неравномерная тепловая деформация сопряженных с пьезоэлектрическим преобразователем элементов конструкции, в которой он используется.

На изменение давлений большинство материалов реагируют снижением пьезомодуля, однако, стабилизированные пьезокерамики могут выдерживать без заметного ухудшения свойств давления до 60-70 МПа.

В работе [1.56] получены температурные зависимости (от комнатных температур до 900 °С) пьезоэлектрических и упругих констант лангасита, рисунок 1.13. Упругие коэффициенты кристалла лангасита C_{44} , C_{14} и C_{66} не зависят от температуры. Коэффициенты C_{33} , C_{13} , C_{11} , C_{12} при температуре 900 °С уменьшаются в (1,1-1,5) раза относительно значения при комнатной температуре.

На рисунке 1.14 приведена температурная зависимость пьезоэлектрических коэффициентов e_{11} и e_{14} в кристаллах лангасита.

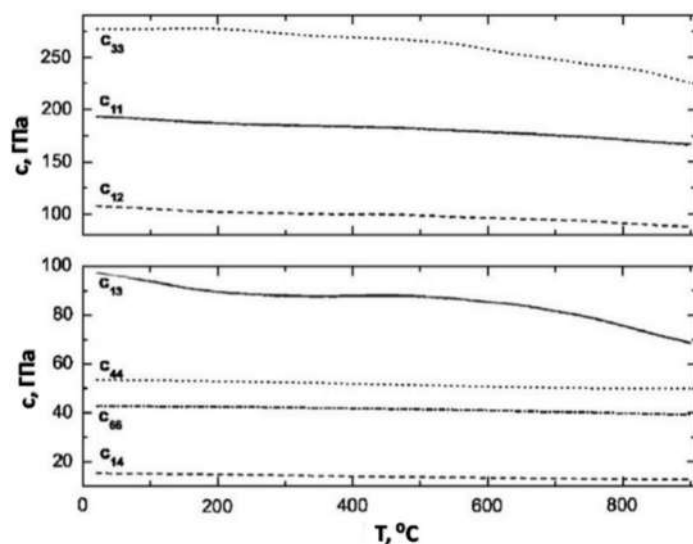


Рисунок 1.13 – Температурная зависимость коэффициентов упругой жесткости c_{mn} в кристаллах лагасита [1.56]

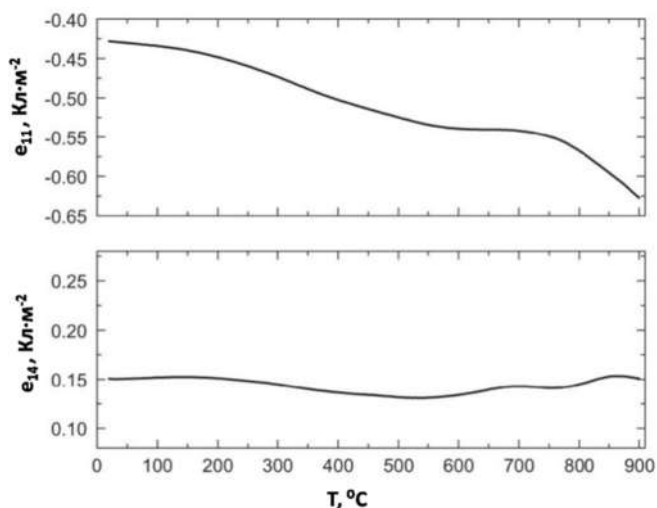


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость пьезоэлектрических коэффициентов e_{im} в кристаллах лагасита [1.56]

Из приведенных в работе данных [1.56] следует, что в кристаллах лангасита модуль пьезоэлектрического коэффициента e_{11} при температуре 900 °С увеличился на 50 % относительно значения при комнатной температуре. А пьезоэлектрический коэффициент e_{14} практически не изменяется при увеличении температуры, что говорит о том, что устройства, работающие на поперечном пьезоэлектрическом эффекте, будут иметь более высокую температурную стабильность.

Авторы Davulis и др. [1.57] измеряли упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические константы кристалла лангасита до температуры 900 °С. Измерение диэлектрических констант при высокой температуре в сочетании с измеренным коэффициентом линейного расширения

позволили авторам определить упругие и пьезоэлектрические константы, используя резонансную ультразвуковую спектроскопию до температуры 900 °С.

В температурном диапазоне от 25 до 900 °С пьезоэлектрические коэффициенты e_{11} и e_{14} и коэффициенты линейного расширения уменьшаются соответственно на 62 % и 77 % относительно значения при комнатной температуре

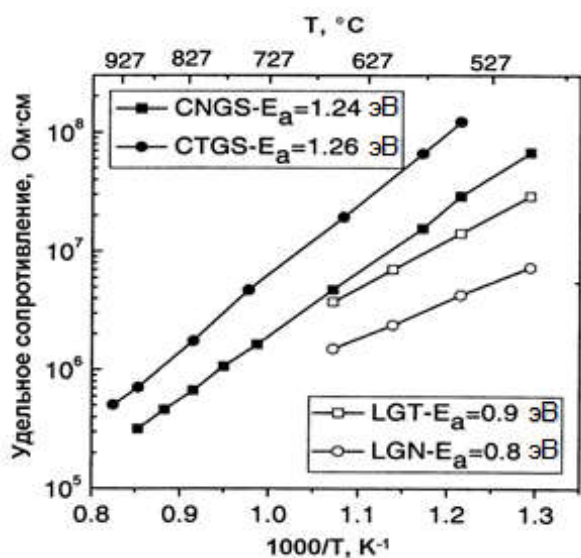
В работе [1.58] приведены температурные зависимости удельного сопротивления кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ (ЛГН, ланганит) и $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (ЛГТ, лангатат), а также новых кристаллов $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (КНГС), $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (КТГС, катангасит). Кристаллы $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (КНГС), $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (КТГС, катангасит) обладают улучшенными по сравнению с лангаситом характеристиками, такими как удельное сопротивление, температурная зависимость диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и коэффициента электромеханической связи [1.59]. Эти кристаллы интенсивно исследуются в настоящее время [1.43, 1.60-1.63]. А также показано, что кристаллы КТГС имеют наилучшую температурную стабильность пьезоэлектрических свойств [1.64].

Электрическое сопротивление кристаллов КТГС выше по сравнению с неупорядоченными кристаллами семейства лангасита, как показано на рисунке 1.15. Чем выше сопротивление, тем совершеннее кристалл. Удельное сопротивление КТГС и КНГС выше, чем в кристаллах ЛГТ. Z-срез кристалла КТГС обладает более высоким сопротивлением, на порядок выше чем X-срез, В области высоких температур от 500 до 900 °С удельное сопротивление падает с увеличением температуры на 2 порядка для обоих срезов КТГС.

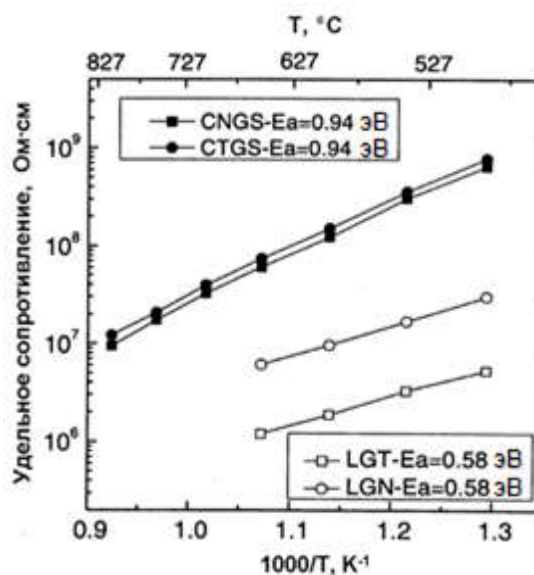
В кристаллах КТГС энергия активации E_a на 30% выше, чем в кристаллах ЛГТ. Более высокое значение энергии активации КТГС авторы [1.58] объясняют тем, что в неупорядоченных кристаллах ЛГТ случайное заполнение галлием октаэдрических и тетраэдрических позиций приводит к увеличению проводимости.

Кристаллы КТГС и КНГС имеют низкую температурную зависимость диэлектрической проницаемости при температурах до 800 °С, как показано на рисунке 1.16.

Конструктивно датчик для преобразования физической величины в электрический сигнал состоит из пьезоэлектрической пластины с электродами и соответствующих аксессуаров для снятия сигналов. На пьезоэлектрическую пластину наносят металлические электроды из разных материалов, например, иридия или золота. В ряде работ исследуется удельная электропроводность лангатата с целью поиска наиболее термоустойчивого материала электродов для работы при высоких температурах.

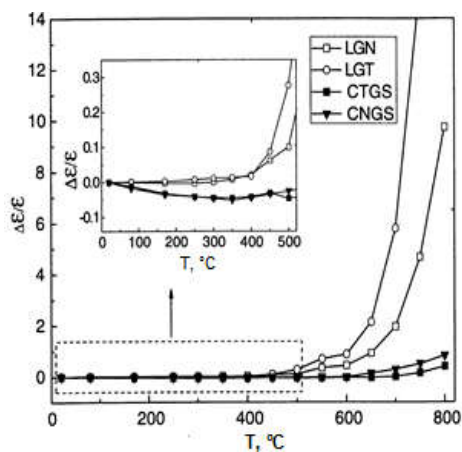


a

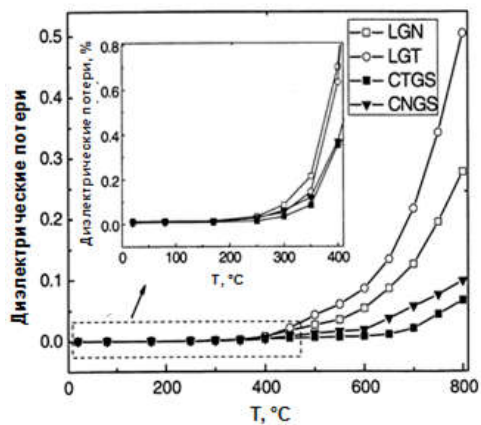


б

Рисунок 1.15 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления различных срезов кристаллов КТГС, КНГС, ЛГТ и ЛГН: *a* – для *Y*-срезов; *б* – для *Z*-срезов [1.58]



a



б

Рисунок 1.16 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (*a*), диэлектрических потерь (*б*) для срезов $yx//1,5^\circ$ кристаллов ЛГН, $yx//20^\circ$ ЛГТ, $yx//20^\circ$ КТГС и $yx//20^\circ$ КНГС [1.58]

В работе [1.65] изучались температурные зависимости удельной электропроводности в диапазоне температур от 25 до 400 °С в постоянном поле образцов из кристаллов лангасита и лангатата с разными электродами: золотыми и серебряными, рисунок 1.17.

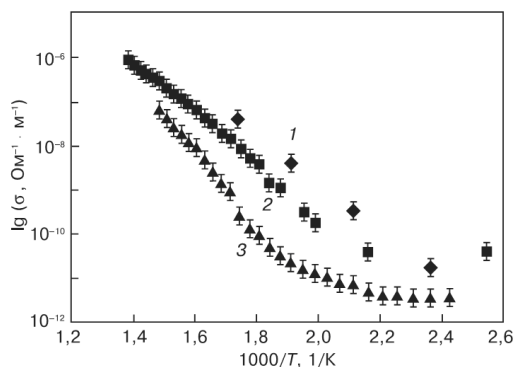


Рисунок 1.17 – Температурные зависимости удельной электропроводности в постоянном поле образцов с золотыми электродами: 1 – ЛГС; 2 – ЛГТ; 3 – кристалл, выращенный из смеси шихт ЛГС и ЛГТ [1.65]

Для данных кристаллов характерна ионная проводимость. По энергии активации $E_a=1,0 \pm 0,1$ эВ авторы оценивают характер проводимости, которая является примесной проводимостью в температурном диапазоне от 25 до 400 °С. Авторы отмечают смену механизма проводимости в области температур 370-380 °С.

На рисунке 1.18 приведены зависимости влияния материала токопроводящих покрытий на температурные зависимости электропроводности в монокристалле ЛГТ.

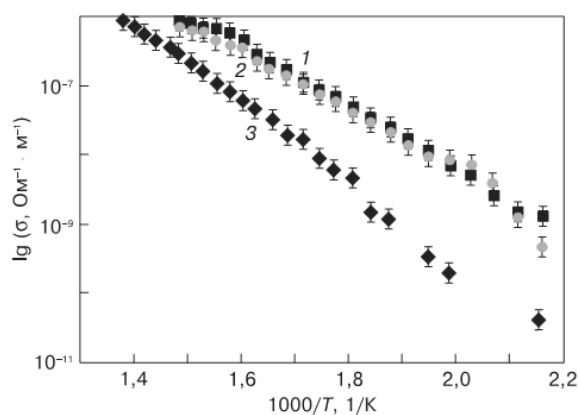


Рисунок 1.18 – Температурные зависимости удельной электропроводности в постоянном поле образцов ЛГТ с различными электродами: 1 – иридиевые; 2 – серебряные; 3 – золотые [1.65]

Более низкой электропроводностью обладают образцы с золотым покрытием. Причину изменений удельной электропроводности кристаллов ЛГТ в процессе измерения температурных зависимостей авторы связывают как со сменой типа носителей заряда, так и с изменением состояния токопроводящих покрытий [1.65].

Наряду с разработкой высокотемпературных пьезоэлектрических материалов актуальной задачей является выбор материала электродов для пьезоэлементов из монокристаллов лангасита для работы при высоких температурах. В литературе не найдены данные по химической устойчивости электродов к пьезоэлементам датчиков в диапазоне температур 600-1000 °С.

1.5.2 Измерение акустических параметров кристаллов лангасита методом внутреннего трения

Внутреннее трение (ВТ) – это свойство материалов рассеивать энергию механических колебаний, переводя ее посредством различных механизмов в тепло. ВТ в твёрдых телах относится к числу неупругих или релаксационных свойств, которые не описываются теорией упругости. Измерение ВТ широко используется для изучения вызывающих его процессов и дает информацию о диффузии, точечных и линейных дефектах кристаллического строения, дислокационной структуре, границах зерен. Данная работа является продолжением работ профессора НИТУ «МИСиС» Е.К.Наими по исследованию ВТ монокристаллов семейства лангасита.

Отклонение от идеального упругого поведения твердых тел при малых напряжениях – квазиупругость – было установлено в работах многих выдающихся экспериментаторов XVII–XVIII вв. Формирование современного физического подхода к анализу неупругого поведения материалов при их циклическом деформировании начато К. Зинером и его научной школой, основанной в Чикаго в 1945 г. В послевоенный период наука о неупругости материалов развивалась в работах А. Новика, Т.С. Кê, Ч. Верта, Ж. Снука, К. Люкке, А. Гранато, А. Зегера. В СССР систематические исследования неупругости в материалах были начаты в середине 1950-х годов в Московском институте стали профессором Б.Н. Финкельштейном и продолжены в научных школах в Москве (Н.А. Тяпунина, Ю.В. Пигузов, М.С.Блантер и др.), в Ленинграде (С.П. Никаноров), Воронеже (В.С. Постников), Туле (С.А. Головин), Черноголовке, Киеве, Харькове, Тбилиси, Ереване и других городах.

Потери энергии механических колебаний в любом материале можно разделить на фундаментальные, то есть присущие идеальным кристаллам, и структурные, обусловленные дефектами кристаллической решетки. Если в твердом теле существуют несколько релаксационных процессов с разными значениями времени релаксации (например, вызванные диффузией под

напряжением различных внедренных атомов – O, N, C – в одном металле), то на зависимости внутреннего трения от частоты колебаний образца появляется несколько максимумов, каждый из которых определяется своим релаксационным процессом и дает информацию об этом процессе. Эти максимумы образуют спектр внутреннего трения, а метод исследования тонкого строения твердых тел по максимумам внутреннего трения называется механической спектроскопией. В середине XX в. с помощью этого метода было сделано много полезных открытий о структуре и о взаимодействии дефектов структуры материалов под нагрузкой. Особое внимание было уделено современным функциональным материалам. Были обнаружены и получили свое объяснение базовые эффекты рассеяния энергии: релаксационный (эффекты Зинера и Снука, Бордони, Хазигути, Финкельштейна – Розина, Снука – Кёстера, Горского и др.) и гистерезисный (теории Давиденкова, Гранато и Люкке, Бешерса, Гremo и др.). В России первая межвузовская конференция «Релаксационные явления в металлах и сплавах» была организована и проведена Б.Н. Финкельштейном в 1958 г. в Москве (МИСиС), затем начиная с 1960 г. регулярно проводились национальные и международные конференции по проблемам неупругости в твердых телах.

Профессор НИТУ «МИСиС» Е.К. Наими [1.66, 1.67], представитель научной школы ВТ Н.А. Тяпуниной (МГУ), в 1993 году разработал теорию метода ВТ для исследования анизотропии ВТ в реальных кристаллах. Его работа по существу была первой работой такого рода, им проведены целенаправленные и систематические исследования анизотропии дислокационного ВТ в реальных кристаллах. Е.К. Наими экспериментально исследовал ориентационную зависимость дислокационного ВТ в высокосимметричных кристаллах кубической и гексагональной сингонии при частотах 10^5 Гц, установил основные закономерности этой зависимости и изучил влияние на нее различных факторов: температуры, амплитуды деформации, степени предварительной пластической деформации ультразвуком, облучения, отжига. Анизотропия ВТ обусловлена особенностями распространения упругих волн в анизотропных средах и наличием дефектов кристаллической решетки и характером взаимодействия этих дефектов с полем упругой волны. Дислокационное ВТ является анизотропным вследствие существования в кристаллах дискретного набора направлений и плоскостей скольжения дислокаций. Метод анизотропного ВТ может быть с успехом использован для получения дополнительной ценной информации о дислокационной структуре реальных кристаллов.

Е.К. Наими впервые предложил применять метод ВТ для исследования акустических параметров многокомпонентных монокристаллов тригональной сингонии лантан-галлиевых силикатов и их изоморфов [1.68, 1.69].

Е.К. Наими в работе [1.69] методом ВТ исследовал влияние материала тигля на акустические параметры образцов X-среза монокристаллов лангасита, выращенных в иридиевом и платиновом тиглях. Значения модуля Юнга ($E_{обp}=115,3$ ГПа) и фазовой скорости ($V=4479$ м/с)

одинаковы для образцов кристаллов, выращенных в разных тиглях. Образцы, полученные из кристалла, выращенного в иридиевом тигле, имеют добротность в 4,5 раза выше, чем образцы, полученные из кристалла, выращенного в платиновом тигле, коэффициент затухания в образцах из иридиевого тигля меньше, чем у образцов из платинового тигля, что связано с более высокой температурной устойчивостью материала иридиевого тигля и соответственно выращиванием кристалла из более чистого расплава. В кристаллах ЛГС, изученных в статье Е.К. Наими [1.68], наблюдается анизотропия значений эффективного модуля Юнга (X-срез $E_{обр}=114$ ГПа, Z-срез $E_{обр}=197$ ГПа), фазовой скорости ОАВ (X-срез $V = 4465$ м/с, Z-срез $V = 5875$ м/с), коэффициента затухания и добротности (X-срез $Q = 60000$, Z-срез $Q = 310000$), соответствующая анизотропии кристалла.

Монокристаллы лангатата применяются для изготовления чувствительных пьезоэлементов датчиков давления, вибрации, температуры, работоспособных в широком диапазоне температур (до 1000 °С) и давлений. Актуальной задачей является измерение внутреннего трения (ВТ) в монокристаллах лангатата и исследование влияния циклической деформации и термоудара на основные акустические параметры и их анизотропию: механическую добротность (Q-фактор), фазовую скорость, модуль Юнга, коэффициент затухания продольных объемных акустических волн.

Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных показал, что со времени открытия кристаллов лангасита с 1980-х годов достигнуты значительные успехи в изучении структуры, оптических и пьезоэлектрических свойств кристаллов, в разработке технологии выращивания и получении высокосоввершенных кристаллов семейства лангасита, однако для прогноза высокотемпературной работоспособности монокристаллических пьезоэлементов датчиков на основе монокристаллов семейства лангаситов имеющихся данных недостаточно.

При анализе литературных данных выявлены работы, доказывающие, что в монокристаллах семейства лангасита отсутствуют фазовые переходы в области низких температур от 20 до 293 К, но при этом нет данных о высокотемпературной устойчивости фазового состава ЛГС, ЛГТ, КТГС, что необходимо для обеспечения работоспособности пьезоэлементов на их основе в диапазоне температур от комнатной до 1200 °С.

Теплофизические свойства являются очень важными технологическими и эксплуатационными характеристиками исследуемых кристаллов семейства лангасита, без них невозможно создание надежных устройств, в частности высокотемпературных датчиков физических величин, работающих в условиях переменных термических и механических нагрузок.

Анализ литературных данных показывает, что на сегодняшний день для кристаллов семейства лангасита существует недостаток сведений по их основным теплофизическим свойствам, таких как температуропроводность, удельная теплоемкость, теплопроводность и коэффициент термического расширения в диапазоне температур от 25 до 1000 °С. Так как кристаллы семейства лангасита обладают анизотропной структурой, можно ожидать в этих кристаллах и анизотропию свойств в разных кристаллографических направлениях. В литературе высокотемпературные данные по теплопроводности, теплоемкости и КТР отсутствуют.

По литературным данным доминирующий вклад в механизм возникновения пьезоэффекта в многокомпонентных монокристаллах семейства лангасита вносит искажение структуры, связанное с размером иона, занимающего додекаэдрическую позицию в элементарной ячейке кристаллов. Чем больше размер иона, тем больше значение пьезомодуля. Сдвиг этого иона определяет направление деформации вследствие пьезоэлектрического эффекта, что необходимо учитывать при анализе механической прочности пьезоэлектрических кристаллов.

В публикациях по микротвердости хрупких монокристаллов не уделяется внимания методике работы с анизотропными хрупкими кристаллами и наличию анизотропии 1-го и 2-го рода в кристаллах семейства лангасита, что не позволяет сравнивать результаты работ разных авторов.

Отсутствуют исследования высокоинформационным методом внутреннего трения потерь колебательной энергии и их анизотропии в многокомпонентных хрупких кристаллах группы лангаситов, связанных с особенностями распространения упругих волн в анизотропных средах и с наличием дефектов кристаллической решетки, образовавшихся при термомеханических воздействиях.

Анализ литературных данных показал, что механическим свойствам монокристаллов семейства лангасита посвящено крайне малое количество публикаций, отсутствуют публикации по циклическим механическим и термическим воздействиям на хрупкие кристаллы, в то время как пьезоэлементы датчиков на основе кристаллов используются в условиях экстремальных термомеханических воздействий, а обеспечение их работоспособности при таких условиях эксплуатации требует понимания механизмов деградации и разрушения пьезоэлементов, исследования микроструктуры и влияния на нее внешних воздействий, определения пределов выносливости при циклических механических воздействиях и термостойкости при термоударах. В литературных источниках отсутствуют публикации по исследованию влияния электрических полей, возникающих в пьезоэлектрических кристаллах при механических нагрузках, на структуру и на предел выносливости в условиях электрически свободного и электрически зажатого пьезоэлектрического кристалла.

Глава 2 Экспериментальные установки, методики измерения и исследуемые материалы

2.1 Материалы для исследования

Настоящая работа представляет исследование тепловой и механической устойчивости монокристаллов семейства лангасита: *лангасита* (ЛГС - $La_3Ga_5SiO_{14}$), *лангатата* (ЛГТ - $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$), *катангасита* (КТГС - $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$), в интервале температур от комнатной до 1200 °С, что необходимо для расширения температурного интервала использования кристаллов в современной акусто- и пьезотехнике.

2.1.1 Метод выращивания монокристаллов семейства лангаситов

Образцы для исследования предоставлены предприятием ОАО «Фомос-Материалс». Исходная шихта для выращивания кристаллов была получена методом твердофазного синтеза (ТФС). Исходными компонентами служили карбонат кальция, пентаоксид тантала, оксид галлия, диоксид кремния, оксид лантана. Все оксиды соответствовали квалификации ОСЧ (особо чистый) и имели чистоту не хуже 99,99 %. Гомогенизация исходной смеси осуществлялась в установках виброкипящего слоя в течение 4 часов. Прессование брикетов проводили с использованием пресс-форм, изготовленных из оргстекла при давлении до 2,5 атм. Синтез осуществляли в высокотемпературной печи Carbolite 16/35 при температуре 1470 °С в течении 8 часов. Конечный продукт представлял собой таблетки с плотностью, близкой по значению к плотности кристалла.

Кристаллы выращивались на установке «Кристал-3М» методом Чохральского из иридиевого тигля. Скорость вытягивания кристалла из расплава (1470 °С) составляла до 2 мм/час при частоте вращения затравки 10-40 об/мин.

Для устранения внутренних напряжений выращенные кристаллы подвергают послеростовому отжигу в течение нескольких часов в температурном диапазоне 700-1100 °С, что уменьшает вероятность образования трещин при резке кристалла на заготовки.

Используемый способ выращивания позволяет получать высокосоввершенные монокристаллы семейства лангасита диаметром более 110 мм и массой более 7 кг [1.16-1.19].

2.1.2 Образцы для исследования

Из выращенных монокристаллов семейства лангасита вырезали образцы на станке «Алмаз-6М» алмазным диском с внутренней режущей кромкой в виде пластин, кубиков, прямоугольных

стержней. Контроль ориентации поверхности срезов проводили с помощью пьезогониометра «Ригаку». Для снятия грубых нарушений приповерхностного слоя, полученных при распиловке, поверхности среза подвергали механической обработке – шлифовке и полировке. Шлифовка и полировка образцов проводилась по технологическим регламентам ОАО «Фомос - Материалс».

Вид и обработка образцов для исследований:

- для исследования температурной устойчивости фазового состава кристаллов семейства лангасита использовались измельченные в порошок монокристаллы $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Характерный вид кристаллитов исследуемых порошков показан на рисунке 2.1, размер отдельных кристаллитов не превышал 50 мкм;

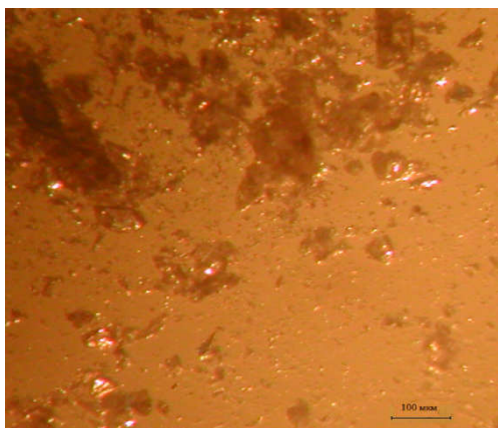


Рисунок 2.1 – Характерный вид кристаллитов исследуемых порошков

- исследования микроструктуры проводили на образцах в виде пластин X-, Y- и Z- срезов, представленных на рисунке 2.2. Обработка поверхностей пластины – оптическая полировка, шероховатость (Ra) пластин после полировки не более 0,01 мкм. Микроструктуру выявляли селективным травлением в растворе $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:1$;

- измерения микротвердости проводили на образцах в виде пластин X, Y и Z срезов с полированными поверхностями с шероховатостью (Ra) не более 0,01 мкм;

- измерения прочности проведено на прямоугольных образцах размером $4 \times 4 \times 10 \text{ мм}^3$;

- для проведения исследований предела выносливости образцы изготавливали в виде кубиков размером $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ и пластин размером $10 \times 10 \times 3 \text{ мм}^3$ с ориентациями X и Z, рисунок 2.2. При изготовлении образцов для усталостных испытаний особое внимание уделялось плоскопараллельности торцов образцов;

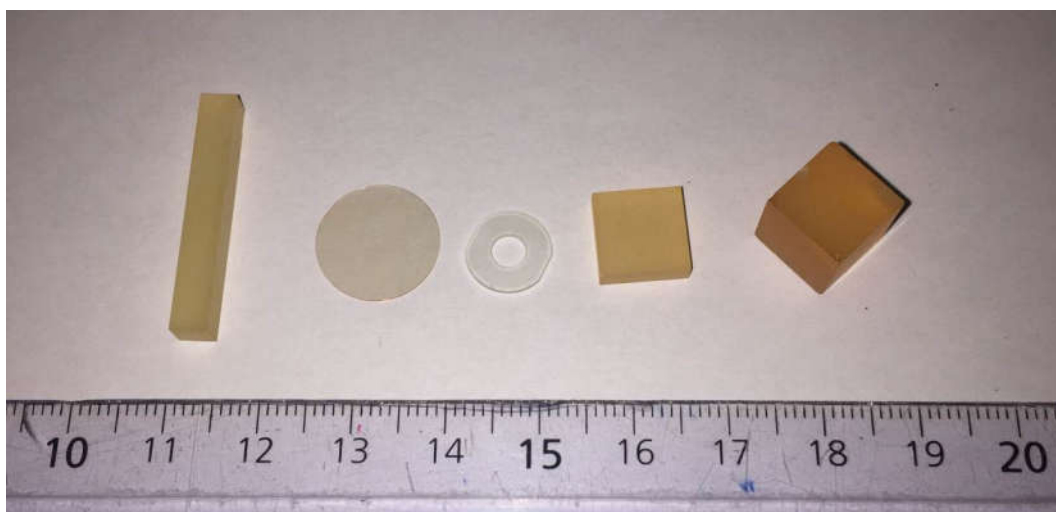


Рисунок 2.2 - Вид использованных образцов

- образцы для термоудара имели вид тонких оптически отполированных пластин толщиной 0,5 мм, диаметром 10 мм, с внутренним диаметром 3 мм из монокристаллов ЛГТ (заготовки X-среза для пьезодатчиков давления);

- для измерения внутреннего трения образцы имели вид прямоугольного стержня с квадратным сечением: длиной 28,1 мм, шириной и толщиной 4,1 мм;

- для измерения теплофизических параметров были использованы образцы в виде пластин с кристаллофизической ориентацией срезов X, Y, Z, с диаметром 5 мм и высотой 2 мм и монокристаллические образцы в виде цилиндрических стержней (длина 30 мм, диаметр 5 мм, с ориентацией оси цилиндра по оси X и Z).

2.2 Экспериментальные установки и методики исследований

2.2.1 Методика и исследование микроструктуры образцов

Микроструктуру образцов до и после испытаний выявляли избирательным травлением при комнатной температуре в концентрированном растворе $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:1$, а затем исследовали в проходящем и отраженном свете на микроскопе МИК-4 при увеличении от $100\times$ до $600\times$, и на микроскопе МБС-9 в линейном поле наблюдения от 2,4 до 40 мм при увеличении от $3\times$ до $100\times$ и на атомно-силовом микроскопе Solver P47 (НТ-МДТ, Зеленоград, Россия). Общий вид микроскопа представлен на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Внешний вид атомно-силового микроскопа Solver P47. 1 – измерительный блок; 2 – контроллер; 3 – компьютер с интерфейсной платой и программным обеспечением

Измерения проводились в режиме полуконтактной микроскопии – сканирование производится кантилевером, колеблющимся около поверхности образца. Особенность состоит в том, что колеблющееся острие находится настолько близко к поверхности, что оно слегка «стучит» по поверхности образца при сканировании, контактируя с поверхностью в нижней части своего размаха. Кантилевер является резонансной системой с большой добротностью и достаточно высокой резонансной частотой, обычно более 100 кГц. Амплитуда колебаний кантилевера имеет обычно величину в интервале примерно от 1 нм до 100 нм. Измерения проводились на воздухе, в диапазоне сканирования $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ с минимальным шагом сканирования 0,01 нм.

Согласно литературным данным [1.29, 1.26, 1.27, 1.25, 1.28, 2.1], основными дефектами в кристаллах группы лангасита являются точечные дефекты, линейные дефекты – дислокации и места их выхода на поверхность, объемные дефекты – включения, пустоты, частицы другой фазы, поры, микротрещины и магистральные трещины, полосы роста, блочность, внутренние напряжения.

Для выявления микроструктуры и определения скорости травления, полированные образцы монокристаллов лангатата и лангасита Y-среза были подвергнуты избирательному травлению в растворе концентрированных соляной и азотной кислот (HCl и HNO_3) в соотношении 1:1 в течение 2 - 24 часов при комнатной температуре.

Так как кристаллы семейства лангасита пьезоэлектрики, скорость съема материала при травлении можно контролировать по изменению резонансной частоты в кристаллах ЛГС и ЛГТ Y-среза с помощью анализатора спектра Agilent 8712ET (рисунок 2.7).

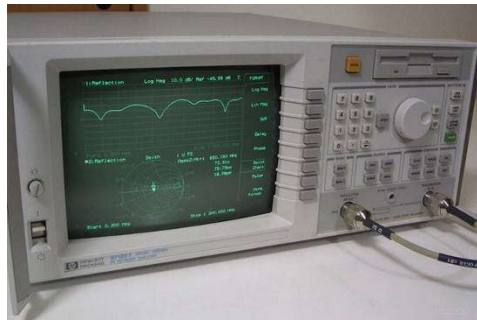


Рисунок 2.7 – Анализатор спектра Agilent 8712ET.

Изменение частоты в кристалле ЛГС и ЛГТ представлены на рисунке 2.8. Резонансная частота в монокристалле лангасита до травления 4,917 МГц, после двух часов травления – 4,965 МГц и после суток травления – 5,44 МГц (рисунок 2.8 а). Резонансная частота в монокристалле лангатата до травления составляла 4,947 МГц, после двух часов травления – 4,997 МГц и после суток травления – 5,06 МГц (рисунок 2.8б).

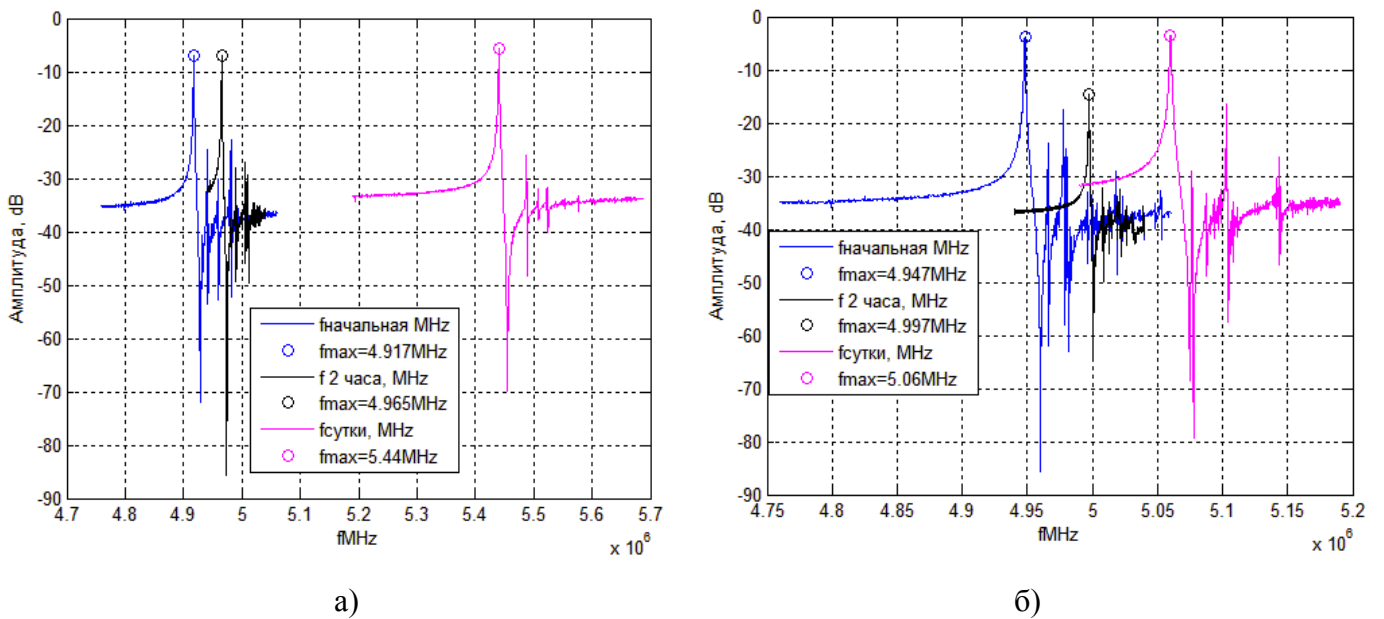


Рисунок 2.8 - Изменение резонансной частоты после травления монокристаллоов: а) ЛГС;
б) ЛГТ

Из полученных значений можем посчитать толщину образцов d по формуле:

$$d = \frac{N}{f_r}, \quad (2.1)$$

где N – частотная постоянная (для лангасита $N=1380$ кГц·мм [2.2], для лангатата $N=1315$ кГц·мм [1.54]),

f_r – частота резонанса, МГц.

В таблице 2.1 приведена толщина образцов в исходном состоянии, после травления и скорость травления Y-среза кристаллов лангасита и лангатата.

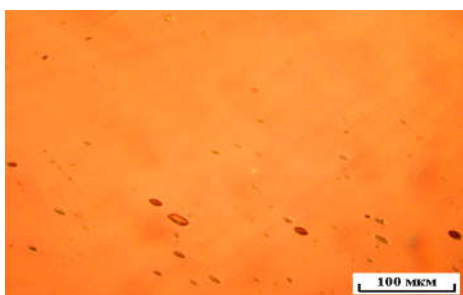
Таблица 2.1 – Изменение частоты в кристаллах при травлении плоскостей Y-среза

Монокристалл	Начальная толщина, мкм	Толщина после 2 часов травления, мкм	Толщина после 24 часов травления, мкм	Скорость травления, мкм/ч
ЛГС Y-срез	280	277	253	0,75 – 0,50
ЛГТ Y-срез	267	265	255	0,5 – 0,2

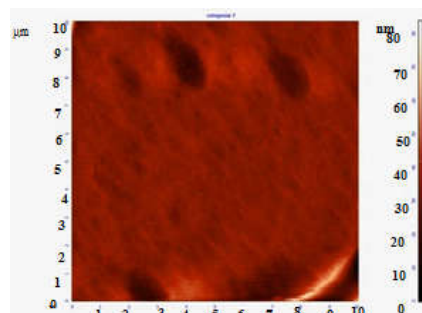
Расчет показал, что скорость съема материала при травлении в указанном избирательном травителе пластины Y-среза кристалла ЛГС в 1,5-2 раза больше, чем пластины Y-среза кристалла ЛГТ, в первые 2 часа скорость травления выше в связи со съемом напряженного механической обработкой слоя, после чего скорость травления уменьшается до постоянного значения, что указывает на удаление нарушенного механической обработкой приповерхностного слоя.

Образование ямок травления вызвано как наличием в кристаллах дислокаций, так и неоднородностью структуры кристалла, связанной с ростовыми дефектами, с границами блоков, с химической неоднородностью состава – нарушением стехиометрии. Ямки травления приобретают огранку, соответствующую элементам симметрии в структуре кристалла, образование ямок происходит в местах выхода на поверхность дислокаций, ростовых дефектов и на участках химической неоднородности состава. Плотность дефектов составляла $10^4 - 10^5$ см⁻².

Вид ямок травления представлен на рисунке 2.9 б. На поверхности Y-среза ямки имеют овальную форму, вытянутую в одном направлении, размер ямки имеет длину до 2 мкм и глубину 25 нм.



а)



б)

Рисунок 2.9 – Микроструктура на плоскости Y -среза после травления кристаллов лангата: а) оптический микроскоп; б) атомно-силовой микроскоп

На противоположных поверхностях пластин ЛГТ Y -среза после избирательного травления были обнаружены ямки травления, имеющие одинаковую вытянутую форму, но разные направления на противоположных плоскостях пластины, что указывает на неоднородность травления плоскостей в направлениях X^+ и X^- . Ямки травления имели вид симметричных «чешуек», оси которых вытянуты вдоль направлений, на противоположных сторонах пластины, это характерно для всех образцов. Вид ямок травления представлен на рисунке 2.10.

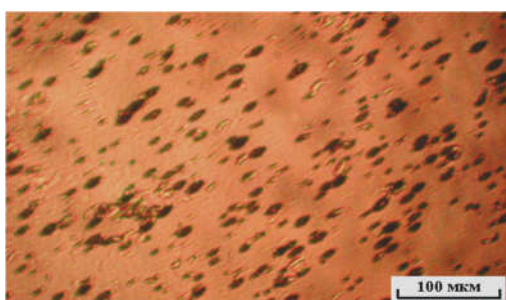


Рисунок 2.10 – Вид ямок травления при фокусировке на противоположные полярные поверхности неподвижной пластины ЛГТ Y - среза

При избирательном травлении на поверхностях пластин лангасита Z -среза были обнаружены ямки травления, имеющие треугольную форму, рисунок 2.11.

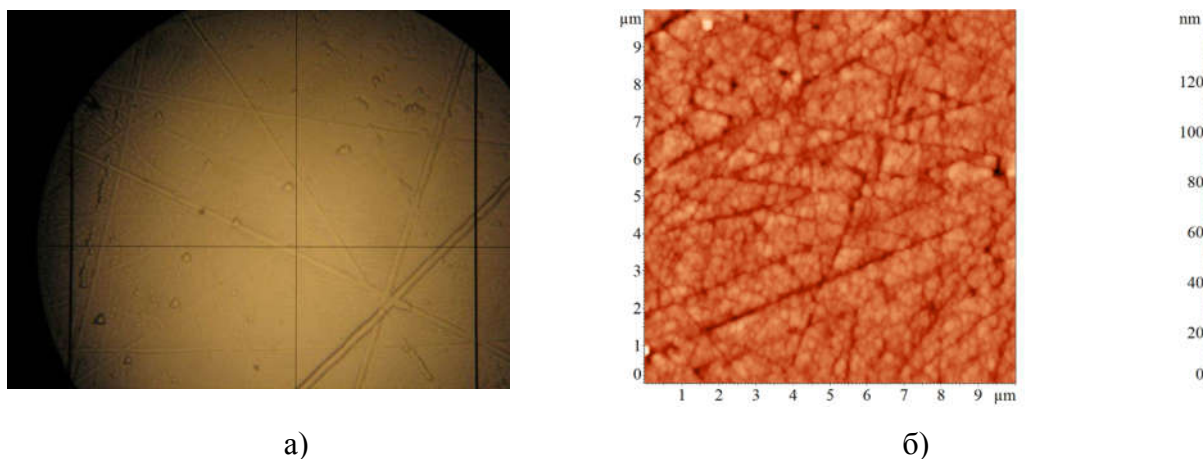


Рисунок 2.11 – Вид царапин и отдельных дислокаций на поверхности пластины монокристалла лангасита Z среза: а) оптический микроскоп, 400х; б) АСМ, область сканирования 10х10 мкм²

На начальных стадиях разработки технологии роста монокристаллов лангасита в микроструктуре кристаллов наблюдалась блочная структура, в поляризованном свете разноориентированные блоки отличаются по цвету. Границы блоков имеют изгибы в точках закрепления дислокаций на примесных включениях, проявившихся в виде сильно растравленных (глубоких) ямок травления, рисунок 2.12.



Рисунок 2.12 – Блоки и блочные границы в поляризованном свете в кристалле ЛГТ (X-срез)

При нарушении режима выращивания также выявлялись замкнутые блоки, рисунок 2.13. При фокусировке на противоположные стороны неподвижной прозрачной пластины ЛГТ было обнаружено, что замкнутые блоки на противоположных сторонах пластины имеют одинаковый вид, но смещены примерно на 200 мкм (при толщине пластины 2 мм), т.е. граница блока расположена по отношению к поверхности пластины под углом около 85°, рисунок 2.13. Как внутри, так и снаружи блоков наблюдалась высокая плотность ямок травления 10⁶ см⁻², что указывает на химическую неоднородность и высокую плотность дислокаций. Выстраивание ямок

травления с образованием блочных границ и их выход на противоположных сторонах пластин доказывает их протяженность и дислокационное происхождение, линейная плотность дислокаций в границе составляет от 10^2 до 10^3 см⁻¹.

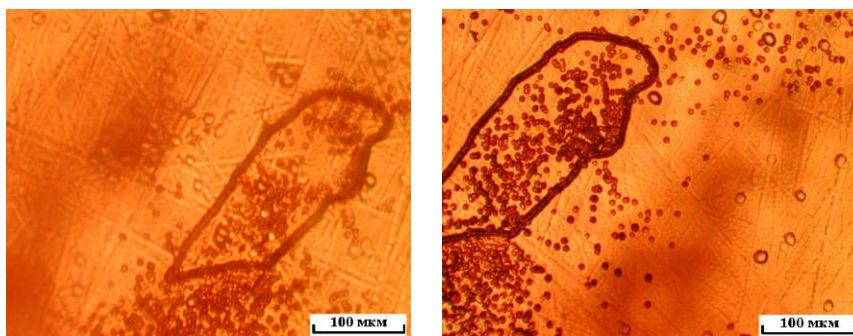


Рисунок 2.13 – Блочная структура, выявленная в проходящем свете при фокусировке на противоположные стороны пластины ЛГТ (X-срез)

Оптимизация методов выращивания и обработки поверхности позволила получать в настоящее время кристаллы, в которых отсутствуют блочные границы и химические неоднородности, образцы для исследования однофазные, монокристаллические.

2.2.2 Рентгенодифракционное исследование обработки поверхности образцов монокристаллов лангасита

В настоящей работе оценка качества обработки поверхности исследуемых образцов лангасита проведена методом дифракции рентгеновских лучей с помощью дифрактометра D8 Discover, оснащенного сцинтилляционным детектором Bruker, рисунок 2.14.



Рисунок 2.14 – Внешний вид дифрактометра D8 Discover

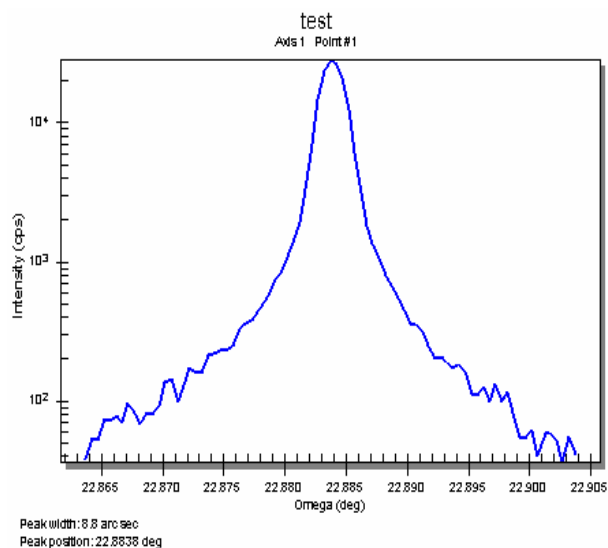
Дифрактометр D8 Discover фирмы Bruker высокого разрешения предназначен для рентгеновской дифракции при изучении как поликристаллов, так и монокристаллов; как микроскопических, так и промышленных образцов. Прибор позволяет решать следующие задачи: рентгеноструктурный анализ, качественный и количественный фазовый анализ, рентгенодифракционные измерения различных параметров: толщин аморфных и кристаллических слоёв, параметров кристаллических решёток, дефектов в кристаллических решётках, напряжений и релаксаций, химического состава, шероховатости поверхности и гетерограниц, ориентаций подложек и эпитаксиальных слоёв и др.

Отсутствие дисперсии (рассеивания) дифракционного пучка позволяет использовать двухкристальный спектрометр для оценки угловой разориентировки (мозаичности) поверхностного слоя монокристаллов по кривым качания на дифрактометре D8 Discover. Измерения проведены в шести точках на каждом образце, шаг между точками составлял около 3 мм.

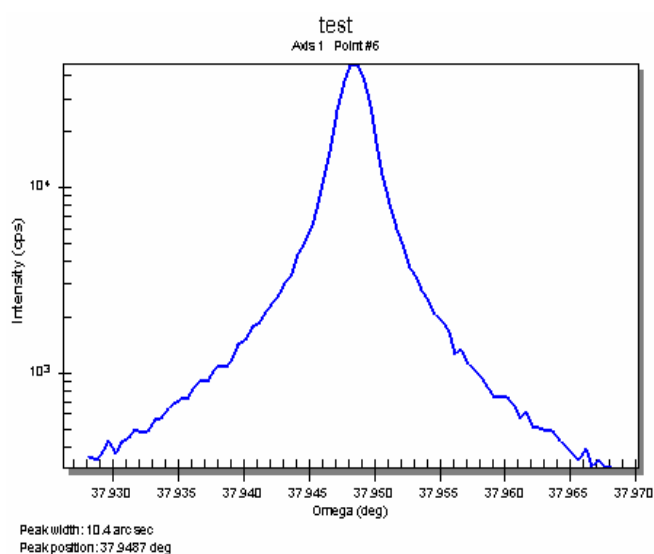
Таблица 2.2– Основные технические характеристики дифрактометра D8 Discover

Материал анода:	длиннофокусная рентгеновская трубка – CuK α ;
Горизонтальный гониометр с независимыми осями и возможностью измерения в геометрии Theta-2Theta, допустимый диаметр измерительного круга гониометра	от 500 мм до 1050 мм
Диапазон углов сканирования 2 θ	от -110 до 165°;
Гониометр имеет систему позиционирования образца	с точностью 50 мкм
Возможность перемещения образца по осям X и Y	в пределах ± 75 мм
Минимальный шаг сканирования	0,0001°

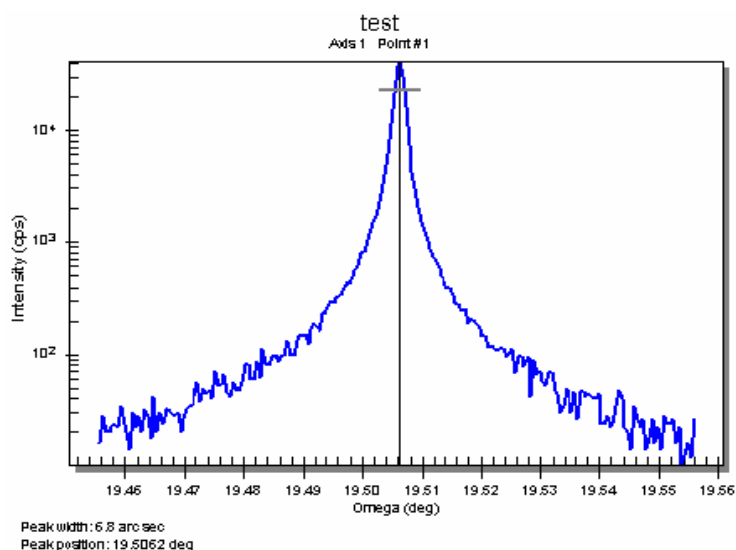
В качестве количественной характеристики мозаичности использовалась полуширина кривой отражения, равная угловой ширине дифракционного профиля, при интенсивности, составляющей половину от максимальной. Результаты исследований степени структурного совершенства образцов лангасита представлены на рисунках 2.15. Масштаб оси Y – логарифмический.



Отражение от X-среза ($22\bar{4}0$)



Отражение от Z-среза
(0004)



Отражение ($\bar{3}000$)

Рисунок 2.15 – Кривые качания для поверхности образцов лангасита после механической обработки

Усредненные по шести точкам результаты исследований разориентировки образцов кристаллов лангасита представлены в таблице 2.3.

Анализ характеристик кривых качания показал, что величина полуширины пика интенсивности кривой, рисунок 3, отражения не превышает 12 угл. секунд, а максимальная ширина кривой качания не превышает 6,5 угл. минут, что соответствует требованиям технологии изготовления пластин.

Таблица 2.3 – Характеристики кривых качания образцов кристаллов лангасита

Использованное отражение, (hkl)	Угол отражения	Полуширина пика интенсивности, угл. сек	Максимальная ширина кривой отражения
$(22\bar{4}0)$	22°88'	8,8	0°2'24"
(0004)	37°94'	11,7	0°2'57"
$(\bar{3}000)$	19°60'	6,8	0°6'18"

Рентгенодифракционные исследования кристаллографической ориентации оптически полированных образцов кристаллов ЛГС показали высокую точность изготовления срезов и высокое качество технологии обработки поверхности исследуемых пластин, что позволяет утверждать, что все исследованные образцы свободны от двойников и других дефектов и обладают высокой степенью совершенства структуры.

2.2.3 Методика измерения 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 [2.3]. Микродиапазон ограничен величиной нагрузки на индентор до 2 Н и глубиной внедрения индентора более 0,2 мкм. Локальность воздействия определяет преимущество метода микротвердости в случае объектов небольших размеров, когда другим способом получить прочностные характеристики затруднительно. Метод микротвёрдости позволяет проводить диагностику кристаллов, изучать их анизотропию и получать данные о твёрдости отдельных фаз или структурных составляющих кристалла.

На различных поверхностях анизотропного монокристалла, в связи с различной ретикулярной плоскостью, размеры отпечатков, нанесённых при одинаковой нагрузке,

оказываются различными, а также зависят от ориентации индентора относительно кристаллографических направлений в кристалле.

Основным вариантом испытания является так называемый метод восстановленного отпечатка, когда размеры отпечатков определяются после снятия нагрузки. Для случая, когда требуется определение дополнительных характеристик материала (упругое восстановление, релаксация, ползучесть при комнатной температуре и т.п.) проводят испытания по методу невосстановленного отпечатка. При этом размеры отпечатка определяют по глубине вдавливания индентора в процессе приложения нагрузки.

Полуавтоматический микротвердомер Tukon® 2100, рисунок 2.16, позволяет проводить испытания микротвердости с нагрузкой от 2 до 1000 г при точности испытательной силы $\pm 1,5\%$ в диапазоне нагрузок до 200 г (1,96 Н). Особенно важно для хрупких кристаллов обеспечение постоянной малой скорости нагружения: время приложения нагрузки и выдержки под нагрузкой выбирают в большом интервале от 0,1сек (фактически ударное воздействие для хрупких кристаллов) до 1000 сек (мягкое нагружение с релаксацией возникающих при индентировании напряжений). Оптическая система позволяет исследовать микроструктуру и измерять отпечатки индентора с помощью окуляра с филярными линиями при увеличении 100х, 400х, 600х.



Рисунок 2.16 – Полуавтоматический микротвердомер Tukon® 2100

Погрешность E микротвердомера составляет:

$$E = \bar{d} - d_s \quad (2.2)$$

где \bar{d} – измеренная средняя длина диагонали, мкм;

d_s – сертифицированная средняя длина диагонали, мкм.

Относительная погрешность E (%) рассчитывается по следующему уравнению:

$$E = \frac{(\bar{d} - d_s)}{d_s} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

Каждое значение является результатом обработки 17-25 измерений с учетом погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$. Погрешность между сертифицированной средней длиной диагонали и измеренной средней диагональю не превышает 2% или $\pm 0,5$ мкм.

Измерение микротвердости выполняется в два этапа. На первом этапе отшлифованный специальным образом алмазный индентор вдавливается в поверхность испытываемого материала с использованием заданной, известной силы. На втором этапе происходит измерение длины диагонали (диагоналей) получающегося отпечатка на поверхности образца для определения микротвердости.

Индентор Виккерса представляет собой алмаз, отшлифованный по форме пирамиды с квадратным основанием с углом между гранями 136° (рисунок 2.17). Глубина отпечатка, который он оставляет, составляет примерно $1/7$ от длины его диагонали.

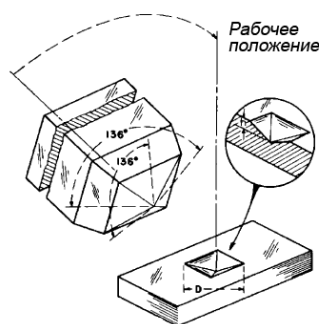


Рисунок 2.17 – Индентор Виккерса и получаемый отпечаток

Значение твердости по Виккерсу вычисляют по следующей формуле:

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2}, \quad (2.4)$$

где P - испытательная сила, кг;

d - средняя длина диагонали отпечатка, мм.

Необходимые условия для проведения измерений микротвердости:

- поверхность изделия должна быть установлена перпендикулярно к оси алмазного наконечника;

- параметр шероховатости (R_a) – среднее арифметическое отклонение профиля механически обработанных поверхностей (ГОСТ 2789-83, ГОСТ 9378-93 [2.4]) – не должен превышать (0,2 - 0,3) мкм на базе 1 мм;

- минимальная толщина образца должна быть не менее 10-кратной глубины отпечатка;
- изделие или образец не должны смещаться, прогибаться и проворачиваться при проведении испытаний;
- не допускается наличие смазки или влаги на поверхности испытуемого материала и индентора.

2.2.3.1 Метод определения механической трещиностойкости кристалла при контактных воздействиях по коэффициенту интенсивности напряжений

Монокристаллы семейства лангасита относятся к хрупким материалам и изучение трещиностойкости таких кристаллов является актуальной задачей. В настоящее время для оценки трещиностойкости (вязкости разрушения) хрупких материалов широко используют локальное разрушение сосредоточенной нагрузкой и характер растрескивания вокруг отпечатка при микроиндентировании. Исследовались трещины разрыва (обычно радиальные), которые начинаются либо от сторон, либо от углов отпечатка. Схема трещин, образующихся вблизи отпечатка индентора Виккерса, представлена на двух проекциях отпечатка на рисунке 2.18.

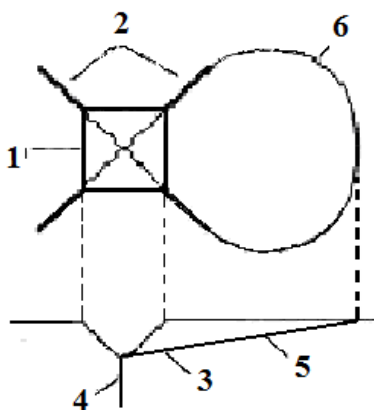


Рисунок 2.18 – Схема трещин, образующихся вблизи отпечатка индентора Виккерса: 1 – отпечаток пирамиды; 2 – радиальные трещины, ориентированные вертикально к поверхности образца; 3 – боковая наклонная (латеральная) трещина; 4 – медианная трещина; 5 – скол; 6 – видимый контур скола

Трещиностойкость (вязкость разрушения) – способность сопротивляться началу движения и развитию трещин при механических и других воздействиях. Расчеты прогнозирования роста трещин выполняются с помощью механики разрушения по важнейшей основной характеристике трещиностойкости – коэффициенту интенсивности напряжений, который является мерой

возрастания напряжений при вершине трещины по сравнению с номинальным значением напряжения.

Критический коэффициент интенсивности напряжений при статической нагрузке K_{Ic} (МПа м^{1/2}), или вязкость разрушения (stress-intensity factor) при нормальном отрыве – одна из основных механических характеристик конструкционных материалов, которая характеризует сопротивление материала образованию и развитию трещин.

Характеристики трещиностойкости определяют согласно Указаниям Госстандартов ГОСТ 25.506-85, РД 50-260-81. Стандарт РД 50-344-82 [2.5] относится к стадии инициации исходной трещины при однократном нагружении, применительно к хрупкому, квазихрупкому и вязкому типам разрушений, различающимся степенью пластической деформации в зоне разрушения и другими факторами.

Коэффициент интенсивности напряжений используется в линейной механике разрушения для описания полей напряжений у вершины трещины. Само определение коэффициента интенсивности напряжений возникло из рассмотрения задачи о напряжениях в теле с трещиной. Поле напряжений у вершин трещины имеет сингулярность вида $1/\sqrt{r}$, где r – расстояние от вершины трещины до точки, напряжение в которой рассматривается; другими словами, коэффициент интенсивности напряжений является мерой сингулярности напряжений в окрестности трещины.

В 1957 году американский ученый Г.Р. Ирвин сформулировал силовой критерий хрупкого разрушения [2.6], считая условие начала распространения трещины как условие достижения напряжениями критического значения, в соответствии с критерием Ирвина определяют критическую длину трещины. Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} для металлов определяют по результатам испытаний ГОСТ 25.506-85, где указаны методы механических испытаний для определения характеристик трещиностойкости при статическом кратковременном нагружении на образцах толщиной не менее 1 мм при температуре от минус 269 °С до плюс 600 °С. В монокристаллах семейства лангасита при индентировании пирамидой Виккерса, коэффициент K_{Ic} рассчитывают по формуле [2.7]:

$$K_{Ic} = 0,035(L/a)^{-1/2}(CE/H)^{2/5}Ha^{1/2}C^{-1}, \quad (2.5)$$

где K_{Ic} – коэффициент интенсивности напряжений, МПа•м^{-1/2};

L – длина радиальной трещины, м;

a – полуширина отпечатка, м;

C – коэффициент стеснения, для хрупких материалов равный 2;

E – модуль Юнга, Па;

H – микротвердость, Па.

2.2.4 Методика проведения измерений температурной устойчивости фазового состава кристаллов

Дифрактометры рентгеновские D8 Advance фирмы Bruker (рисунок 2.19) предназначены для измерения параметров кристаллической решетки и исследования твердых веществ методом порошковой дифрактометрии. Дифрактометр D8 Advance позволяет решать следующие задачи в области порошковой дифрактометрии: качественный и количественный анализ кристаллических фаз, анализ структурных изменений кристаллических фаз при изменении температуры. Дифрактометр D8 Advance дает возможность проводить рентгенодифракционные исследования материалов в различных условиях: охлаждать до температуры 10 К, нагревать до 2000 °С, создавать условия с повышенной влажностью.



Рисунок 2.19 – Внешний вид дифрактометра D8 Advance

Для исследования температурной устойчивости кристаллов семейства лангасита исследуемые монокристаллы $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ измельчались в порошок, размер зерна не более 50 мкм, рисунок 2.1. Измельченный порошок засыпался в измерительную кювету. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре *D8 Advance* фирмы при симметричной съемке θ - 2θ с использованием монохроматического CuK_α излучения ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), при давлении 10^{-3} мм.рт.ст. Съемка велась в процессе непрерывного ступенчатого нагрева в диапазоне температур от 25 до 1200 °С со скоростью нагрева 0,5 °С/сек и с изотермической выдержкой через каждые 100 - 200 °С в течение 1 часа и затем съемкой дифрактограммы, которая занимала 0,5 часа, в интервале углов 2θ 10-70° с шагом 0,1 град и временем накопления импульса 3сек. Таким образом, в процессе съемки при непрерывном нагреве порошок подвергался изотермическому отжигу последовательно через каждые 100-200 °С продолжительностью 1,5 часа (500, 600, 900, 1000, 1100, 1200 °С).

Идентификация дифракционных отражений выполнена путем сопоставления экспериментальных значений межплоскостных расстояний со стандартными значениями для различных веществ, приведенных в базе данных порошковой дифрактометрии *ICDD PDF-2, 2006*, с помощью программы *EVA*.

Для анализа изменения интенсивности и углового положения отдельных пиков процесс съемки дифрактограмм повторялся в том же температурном интервале нагрева и выдержек. Для исследования старения лангатата при более длительных отжигах, проведена серия измерений при температурах 600 и 1000 °С при выдержках образцов в течение 6 часов в вакууме и после изотермического отжига в течение 6 часов при температуре 1200 °С на воздухе.

Для оценки глубины анализируемого рентгенофазовым анализом приповерхностного слоя кристаллов проведен расчет толщины слоя половинного поглощения, определяемого по закону Бугера с использованием коэффициента ослабления. Интенсивность электромагнитного излучения $I(x)$, распространяющегося в твердом теле, уменьшается с глубиной x по закону Бугера (2.6):

$$I(x) = I(0) \cdot \exp(-\mu \cdot x), \quad (2.6)$$

где $I(0)$ – интенсивность излучения, падающего на поверхность тела;

$I(x)$ – интенсивность излучения на глубине x ;

μ – линейный коэффициент поглощения излучения, см^{-1} .

2.2.5 Исследование термостойкости кристаллов

Под термостойкостью (термической стойкостью) понимают способность огнеупорных и других хрупких материалов противостоять, не разрушаясь, термическим напряжениям, обусловленным изменением температуры при нагреве или охлаждении. Термостойкость зависит от коэффициента термического расширения и теплопроводности материала, его упругих и других свойств, а также от формы и размеров образцов. На этих зависимостях основаны формулы расчёта коэффициентов и критериев термостойкости. На практике термостойкость оценивается обычно числом теплосмен (циклов нагрева и охлаждения), выдерживаемых образцом (изделием) до появления трещин, частичного или полного разрушения, либо температурным градиентом, при котором возникают трещины.

В данной работе термостойкость определялась по температурному перепаду при термоударе – при закалке – быстром охлаждении тонких образцов, толщиной 0,5 мм, нагреваемых от комнатной температуры до 1000 °С. Образцы однократно нагревали на воздухе со скоростью 10 °/минуту в печи в интервале от 100 до 1000 °С, выдерживали при этих температурах в течение 20 минут, после чего охлаждали в воде комнатной температуры. Расчет скорости охлаждения тонких

пластин от температуры нагрева до комнатной показал, что скорость достигает 30000-40000 град/сек.

2.2.6 Испытательная установка для измерения предела прочности

Измерение предела прочности проводилось путем снятия кривых «напряжение-деформация» при комнатной температуре на статической испытательной машине ProLine фирмы Zwick/Roell, с максимальным усилием 250 кН, при медленном одноосном сжатии с относительной скоростью $0,001 \text{ мин}^{-1}$, до разрушения образцов. Разрешение перемещения траверсы $0,0082 \text{ мкм}$. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.20.



Рисунок 2.20 – Внешний вид установки ProLine Z250 фирмы Zwick/Roell

Для проведения исследований предела прочности использовались образцы размером $4 \times 4 \times 10 \text{ мм}^3$. Полученные данные усреднялись по 4 образцам.

2.2.7 Испытательная установка для исследования предела выносливости

Исследование усталостной прочности и предела выносливости кристаллов ЛГТ проводили на высокочастотном пульсаторе с электромагнитным резонансным приводом Amsler 20 HFP 5100 фирмы Zwick/Roell, Германия (см. рисунок 2.21). В литературных источниках неизвестны работы по проведению подобных испытаний хрупких кристаллов.



Рисунок 2.21 – Высокочастотный пульсатор Amsler 20 HFP 5100

Высокочастотный пульсатор фирмы Zwick/Roell позволяет проводить исследования на усталостную прочность при растяжении и сжатии с нарастающей и переменной нагрузкой, контроль качества элементов, подвергаемых в процессе эксплуатации динамическим нагрузкам, а также испытания при различных температурных условиях. Управление пульсатором осуществляется с помощью электронного блока типа VibroWin[®]. Испытания проводились при комнатной температуре, путем циклического сжатия в режиме знакопостоянных нагрузок, статистической и динамической, в сумме достигающих 20 кН, при частотах циклических нагружений 100-150 Гц, при количестве циклов нагружения до $3 \cdot 10^5$, на образцах в виде пластин, кубиков, стержней, в режиме изоляции образцов и заземления.

2.2.8 Методика измерения акустических параметров монокристаллов семейства лангасита

Внутреннее трение (ВТ) – это свойство материалов рассеивать энергию механических колебаний, переводя ее посредством различных механизмов в тепло. ВТ в твёрдых телах относится к числу неупругих, или релаксационных свойств, которые не описываются теорией упругости. Измерение ВТ широко используется для изучения вызывающих его процессов и дает информацию о диффузии, точечных и линейных дефектах кристаллического строения, дислокационной структуре, границах зерен.

Измерение внутреннего трения (ВТ) позволяет получать основные акустические параметры: механическую добротность (Q-фактор), фазовую скорость, модуль Юнга, коэффициент затухания продольных объемных акустических волн.

Изучение ВТ твёрдых тел - рассеяния энергии механических колебаний на дефектах кристаллического строения - позволяет с высокой чувствительностью изучать структуру твердых тел и процессы, протекающие в твёрдых телах при механических и тепловых обработках. Для

измерения ВТ и параметров объёмных акустических волн (ОАВ) в данной работе используется резонансный метод составного пьезоэлектрического вибратора (СПЭВ).

Для снятия спектра внутреннего трения принято измерять ВТ в широком диапазоне частот от 1 до 10^7 Гц и амплитуд деформации от 10^{-7} до 10^{-3} . При колебаниях малой амплитуды и низкой частоты можно изучать растворимость и параметры диффузии атомов, образующих твёрдые растворы внедрения, фазовые превращения, кинетику и энергетические характеристики распада пересыщенных твёрдых растворов и др. Колебания от 5 кГц до 300 кГц применяют для изучения движения границ ферромагнитных доменов, колебания ~ 30 МГц применены для исследования в металлах рассеяния колебаний кристаллической решётки (фононов) электронами проводимости.

Используемый в нашей работе метод СПЭВ позволяет производить измерения в частотном диапазоне $\sim 10^5$ Гц при амплитудах периодической деформации от 10^{-6} до 10^{-4} . Эти деформации вызывают в кристаллических телах движение дислокаций, приводящее к затуханию ультразвука. Измерение одновременно с внутренним трением скорости распространения ультразвука позволяет определить модули упругости исследуемых материалов. Вклад во внутреннее трение различных источников определяется частотой возбуждаемых в образце колебаний. Другие механизмы, кроме дислокационных, такие как термоупругость и рассеяние на точечных центрах, проявляются в области частот $f > 1$ МГц, в используемом нами частотном диапазоне $\sim 10^5$ Гц их можно не учитывать [1.66 – 1.69, 2.8].

Составной пьезоэлектрический вибратор состоит из пьезокварца X-среза, исследуемого образца и соединительного клея, обеспечивающего акустический контакт. Акустический контакт между кварцем и образцом создается при помощи тонкого промежуточного слоя клея БФ-6, влиянием которого на результаты измерений можно пренебречь.

Пьезокварц имеет вид прямоугольного стержня с квадратным сечением: длина его направлена вдоль оси Y, ширина – по оси X и толщина – вдоль оси Z. На противоположные боковые поверхности X-среза кварца, перпендикулярные его электрической оси X, напыляется слой серебра, рисунок 2.22.

В монокристалле кварца возбуждаются чисто продольные колебания. Поперечные размеры кварца много меньше его длины, поэтому колебания по толщине не учитываются. На рисунке 2.22 представлена амплитуда u^0 акустической волны, возникающей в вибраторе, и соответствующие деформации ε^0 вдоль его длины.

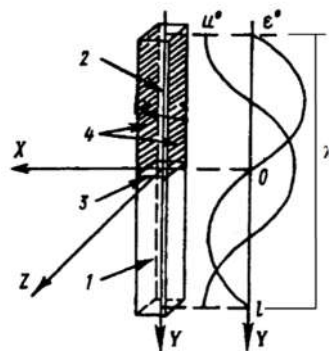


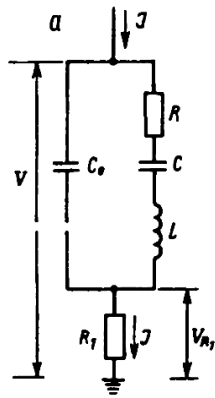
Рисунок 2.22 – Составной пьезоэлектрический вибратор и распределение амплитуд смещений u^0 и деформаций ε^0 вдоль его длины: 1 – образец; 2 – пьезокварц; 3 – склеивающий слой; 4 – электроды пьезокварца [1.66].

При приложении к электродам кварца знакопеременного электрического напряжения, в нем возбуждаются механические колебания, которые через соединительный слой передаются образцу. Механические колебания создают в материале периодические деформации. Затухание колебаний (ВТ) зависит от их частоты и амплитуды, а также от структуры материала. Составной пьезоэлектрический вибратор может быть представлен в виде эквивалентного электрического контура, рисунок 2.23.

Такой контур имеет две резонансные частоты – частоту последовательного резонанса и частоту параллельного резонанса (антирезонанса). При последовательном резонансе полное сопротивление контура минимально и равно его активному сопротивлению R ; в этом случае амплитуда тока в цепи вибратора имеет максимальное значение. При антирезонансе токи, текущие в разных ветвях контура, взаимно компенсируют друг друга, общий ток в цепи вибратора оказывается близким к нулю.

Для расчета ВТ экспериментально измеряют частоту последовательного резонанса f_p , частоту параллельного резонанса (антирезонанса) f_a ; а также снимаются показания напряжений резонанса V_p и антирезонанса V_a с сопротивления R_1 , включенного последовательно с пьезокварцем. Мерой ВТ является обратная добротность Q^{-1} . Теория метода позволяет связать измеренные величины частот и напряжений с внутренним трением Q^{-1} СПЭВ:

$$Q^{-1} = 2 \frac{f_a - f_p}{f_p} \sqrt{\frac{V_a}{V_p}}, \quad (2.7)$$



L , C и R — соответственно, индуктивность, емкость и активное сопротивление эквивалентного контура;

C_0 — емкость напыленных обкладок пьезокварца;

R_1 — измерительное сопротивление

Рисунок 2.23 – Эквивалентная электрическая схема составного вибратора [1.66].

По формуле (2.7) определяется значение Q^{-1} , которое представляет собой средневзвешенную сумму обратных добротностей $Q_{кв}^{-1}$ - кварца и $Q_{обр}^{-1}$ - исследуемого образца. В соответствии с этим механическая добротность образца (Q – фактор) определяется как:

$$Q_{обр} = \left[Q^{-1} + (Q^{-1} - Q_{кв}^{-1}) \frac{m_{кв}}{m_{обр}} \right]^{-1} \quad (2.8)$$

где $m_{кв}$ и $m_{обр}$ - измеренные массы кварца и образца.

Фазовая скорость (V_ϕ) распространения продольных акустических колебаний в стержне определяется на основании формулы:

$$V_\phi = \sqrt{\frac{E_{обр}}{\rho_{обр}}} = 2 \cdot l_{обр} \cdot f_{обр}, \quad (2.9)$$

где $f_{обр}$ – резонансная частота образца;

$E_{обр}$ – эффективный модуль Юнга образца в направлении его продольной оси (направлении возбуждения колебаний).

Величина $E_{обр}$ определяется экспериментально по измеренной резонансной частоте f_p составного пьезоэлектрического вибратора:

$$E_{обр} = 4\rho_{обр}l_{обр}^2 \left[f_p + \frac{m_{кв}}{m_{обр}}(f_p - f_{кв}) \right]^2 \quad (2.10)$$

где $\rho_{обр}$ – плотность образца.

2.2.8.1 Подготовка образцов для измерения ВТ методом СПЭВ

Для проведения исследований методом составного пьезоэлектрического вибратора необходимо рассчитать размеры образцов. При резонансном способе возбуждения колебаний необходимо, чтобы система кварц-образец имела длину порядка одной длины волны, рисунок 2.22. Применительно к составному вибратору, в котором возбуждаются чисто продольные колебания, это требование приводит к следующей формуле для расчета длины образца на основной частоте:

$$l_{обр} = \frac{1}{2f_{обр}} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (2.11)$$

где E – модуль Юнга образца;

ρ – плотность образца.

Сечение образцов необходимо подбирать в соответствии с сечением кварца с точностью $\pm 0,5$ мм. Резонансная частота образца должна быть в пределах отклонения ± 1 кГц от собственной резонансной частоты ненагруженного кварца (без образца), равной $f_{кв}=74,790$ кГц, и рассчитывается по формуле:

$$f_{обр} = f_p + \frac{m_{кв}}{m_{обр}} (f_p - f_{кв}), \quad (2.12)$$

где $f_{кв}$ – собственная частота колебаний ненагруженного кварца (без образца);

f_p – резонансная частота составного вибратора.

Поверхность образцов, вырезанных из монокристалла ЛГТ, ориентирована по оси X и обработана механической шлифовкой до шероховатости $Ra=0,5$ мкм. Характеристики исследуемых образцов и пьезокварца X-среза соответствуют резонансным условиям, таблица 2.4, где l – длина, S – площадь, m – масса, $E_{обр}$ – модуль Юнга образцов, f – частота, Δf – отклонение частоты образца от частоты кварца.

В таблице 2.4 приведены усредненные данные по трем образцам.

Таблица 2.4 – Характеристика пьезокварца и образцов для СПЭВ

Обозначение	l , мм	S , мм ²	m , 10 ⁻³ кг	$E_{обр}$, 10 ¹⁰ Па	f , кГц	$\Delta f=f_{обр}-f_{кв}$, кГц
Кварц (X-срез)	34,2	3,6x3,6	1,16	6,94	74,790	-
ЛГТ (X-срез)	28,1	4,1x4,1	2,9	11,07	75,632	+0,973
ЛГТ (Z-срез)	36,2	4,1x4,1	3,8	18,13	75,117	+0,458

2.2.9 Установки для измерения теплофизических параметров

Теплофизические параметры: коэффициенты температуропроводности, теплопроводности, термического расширения монокристаллов лангасита, лангатата и катангасита исследовали в основных кристаллографических направлениях монокристаллов *лангасита* (ЛГС - $La_3Ga_5SiO_{14}$), *лангатата* (ЛГТ - $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$), *катангасита* (КТГС - $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$) вдоль оси Z $[0001]$ и X $[2\bar{1}\bar{1}0]$, в интервале температур от 25 до 1000 °С.

Измерения коэффициента температуропроводности χ проводили методом лазерной вспышки с длиной волны 1,06 мкм на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash в атмосфере аргона со скоростью продувки 50 мл/мин. Были использованы образцы в виде пластин с кристаллографической ориентацией срезов X и Z. Так как исследуемые монокристаллы прозрачны на длине волны 1,06 мкм, то для поглощения образцами лазерного излучения на них предварительно напыляли тонкий слой графита. Температурная программа представляла собой динамические участки нагрева со скоростью 5-10 К/мин и изотермические участки (от 25 до 1000 °С с интервалом 100°С), на которых проводились 4-5 вспышек-измерений. Для расчета температуропроводности использовалась модель «излучение + коррекция импульса», предназначенная для анализа результатов измерений полупрозрачных образцов. Графики сигнала детектора и коэффициенты корреляции показывали хорошее соответствие используемой расчетной модели и экспериментального сигнала. Погрешность измерения температуропроводности составляет 5 %.

Температуропроводность (коэффициент температуропроводности) характеризует скорость изменения (выравнивания) температуры вещества в неравновесных тепловых процессах. Она численно равна отношению теплопроводности к произведению теплоемкости на плотность единицы объема вещества:

$$\chi = \frac{\lambda}{c_p \rho}, \quad (2.13)$$

где χ – температуропроводность, м²/с;

λ – теплопроводность, Вт/(м·К);

c_p – изобарная теплоемкость, Дж/(кг·К);

ρ – плотность, кг/м³.

Прибор NETZSCH LFA 457 MicroFlash (NETZSCH, Германия) (рисунок 2.24) предназначен для определения температуро- и теплопроводности твердых материалов методом лазерной вспышки. В таблице 2.5 приведены технические характеристики прибора.



Рисунок 2.24 – Анализатор температуропроводности NETZSCH LFA 457 MicroFlash

Таблица 2.5 – Технические характеристики прибора LFA 457 MicroFlash.

Диапазон температур	от комнатной температуры до 1100°C,
Энергия импульса лазера	до 18 Дж/импульс
Диапазон измеряемых величин температуропроводности	0,01 – 1000 мм ² /с
Диапазон измеряемых величин теплопроводности	0,1 – 2000 Вт/(мК),
Размеры образцов	Диаметр 12,7 мм, толщина 0,1 – 6 мм
Газовая среда	атмосфера (Ar) или вакуум

Измерения удельной теплоемкости C_p проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 404 C Pegasus (Фирма "NETZSCH-Geratebau GmbH", Германия) в платиновых тиглях при поддержании инертной динамической атмосферы (аргон, скорость продувки 50 мл/мин). Массы образцов определяли с точностью 0,01 мг на весах Sartorius ME 235. Температурные зависимости удельной теплоемкости исследованных монокристаллов измерены в температурном интервале от комнатной до 1000°C, при скорости нагрева образцов 10 К/мин. Погрешность измерения удельной теплоемкости составляет 2,5%.

Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 404 C Pegasus позволяет определять тепловые эффекты фазовых переходов, их температуры, а также теплоёмкость для широкого спектра конденсированных материалов, рисунок 2.25. Измерения могут проводиться как в газовой среде, так и в вакууме.



Рисунок 2.25 – Внешний вид
дифференциального сканирующего калориметра DSC 404 C Pegasus

Технические характеристики калориметра DSC 404 C Pegasus приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Технические характеристики калориметра DSC 404 C Pegasus

Диапазон температур	от комнатной до 1650°C
Скорость нагрева	0,01 – 20 К/мин
Время охлаждения	~ 45 мин. (от 1650 до 100°C),
Воспроизводимость при определении энтальпии	< 1,5 %,
Воспроизводимость при определении температуры (до 1000°C)	< 0,3 К,
Воспроизводимость базовой линии:	< ± 1 мВт, при T < 1500°C, < ± 2,5 мВт, при T > 1500°C

Образцы из кристаллов лангасита, лангатата и катангасита представляли собой пластинку диаметром 5 мм и толщиной 2 мм. Масса образцов составляла 150 – 200 мг.

Коэффициенты теплопроводности λ кристаллов лангасита, лангатата и катангасита рассчитаны для кристаллографических ориентаций X, Z на основании полученных при одинаковых температурах экспериментальных температурных зависимостей температуропроводности и теплоемкости в интервале температур от 25 до 1000 С по формуле:

$$\lambda(T) = \chi(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T), \quad (2.14)$$

где χ – коэффициент температуропроводности (м²/с);

c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); T – температура измерения.

Коэффициент теплового расширения (КТР) монокристаллов измеряли на дилатометре LINSEIS 76/1000 Platinum. Фирмы Linseis, США

Дилатометры производства Linseis соответствуют стандартам DIN 51045, ASTM E 831, ASTM E 228, ASTM D 3386.



Рисунок 2.26 – Внешний вид дилатометра LINSEIS 76/1000

С помощью дилатометра LINSEIS 76/1000 возможно определить следующие физические характеристики: коэффициент термического расширения, линейное термическое расширение, истинный температурный коэффициент линейного расширения, температуру спекания, температуры фазовых превращений, точки размягчения, температуры распада, температуры стеклования. Программное обеспечение Linseis Platinum (32 bit) включает все необходимые параметры для выполнения и оценки измерений. Технические характеристики приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Технические характеристики дилатометра LINSEIS 76/1000

Температурный диапазон измерений КРТ	Ткомн - 1000°C
Скорость нагрева/охлаждения образца	0,01 - 50 К/мин
Держатель образца	кварцевое стекло <1100 °C
Длина образца	макс. 50 мм
Диаметр образца	до 7 мм
Диапазон измерений удлинения	500 мкм
Разрешение	1,25 нм
Атмосфера в камере нагрева	инертная, окислительная, статическая/динамическая
Расчет сигнала ДТА	дополнительный пакет программного обеспечения

Коэффициент линейного расширения по длине l вдоль заданного направления оси определяется как:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT} K^{-1}, \quad (2.15)$$

где l_0 – начальная длина.

Монокристаллические образцы в виде цилиндрических стержней (длина 30 мм, диаметр 5 мм, с ориентацией оси цилиндра по оси X и Z), помещали в типовую кварцевую камеру с кварцевым толкателем и нагревали на воздухе от комнатной температуры до 1000 К со скоростью 5 К/мин. При расчете КТР осуществлялась коррекция полученных значений изменения длины образца на тепловое расширение системы (толкатель и держатель). Погрешность измерения КТР составляет 3,5 %.

Выводы по главе 2

1. Рентгенодифракционные исследования оптически полированных образцов монокристаллов лантан-галлиевого силиката показали высокую точность изготовления кристаллографических срезов и высокое качество технологии обработки поверхности исследуемых пластин.

2. Селективное травление монокристаллов лангасита в растворе $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:1$ позволило выявить в микроструктуре кристаллов ямки травления, имеющие огранку, соответствующую элементам симметрии на исследуемой кристаллографической плоскости. Образование ямок травления связано как с наличием в кристаллах дислокаций, так и с неоднородностью структуры кристалла, с ростовыми дефектами, с границами блоков, с химической неоднородностью состава. Выстраивание ямок травления на границах блоков и их соответствие на противоположных сторонах пластин доказывает их линейную протяженность соответствующих ямкам дефектов и их дислокационное происхождение, линейная плотность дислокаций в границе составляет от 10^2 до 10^3 см^{-1} .

3. Использование в работе современного аналитического оборудования позволяет выполнить комплексные исследования монокристаллов семейства лангасита:

- определение теплофизических параметров (коэффициентов удельной теплоемкости, температуропроводности, коэффициентов термического расширения) в интервале температур от комнатной до 1200 °С и их анизотропии;

- исследование механических свойств (микротвердости; усталостной прочности при комнатной температуре при статической нагрузке от – 0,3 до – 15,0 кН и динамической от 0,2 до

10,0 кН, частоте от 100-150 Гц в условиях изоляции и заземления пьезоэлектрических образцов; термоустойчивости по выдерживаемому кристаллами перепаду температур);

- исследование методом внутреннего трения влияния на акустические параметры микроструктуры, образовавшейся после циклических воздействий и термоудара;

- рентгенодифракционные исследования структуры и фазового состава кристаллов в диапазоне температур от комнатной до 1200°C как при непрерывном нагреве в вакууме, так и после отжига на воздухе.

Глава 3 Исследование термической устойчивости фазового состава кристаллов

В двигателях внутреннего сгорания создаются экстремальные условия работы датчиков давления: средняя температура в цилиндре в момент сжатия поршня 300 °С при давлении 8-20 кгс/см² (0,8-2 МПа), а в момент взрыва бензино-воздушной смеси - до 3000 °С при давлении до 30-60 кгс/см² (3-5,8 МПа). Для прогнозирования работы пьезоэлементов датчиков в таких условиях необходимо учитывать теплофизические параметры и температурную устойчивость материалов пьезоэлементов, что определило задачу исследования теплофизических параметров и термоустойчивости фазового состава кристаллов лангасита.

3.1 Исследование термостойкости кристаллов

Под термостойкостью (термической стойкостью) понимают способность огнеупорных и других хрупких материалов противостоять, не разрушаясь, термическим напряжениям, обусловленным изменением температуры при нагреве или охлаждении. Термостойкость зависит от коэффициента термического расширения и теплопроводности материала, его упругих и других свойств, а также от формы и размеров изделий. На этих зависимостях основаны формулы расчёта коэффициентов и критериев термостойкости. На практике термостойкость оценивают обычно либо числом теплосмен (циклов нагрева и охлаждения), выдерживаемых образцом (изделием) до появления трещин, частичного или полного разрушения, либо температурным градиентом, при котором возникают трещины.

В данной работе термостойкость определялась при термоударе – при закалке в воду – быстром охлаждении тонких образцов, нагреваемых до температур от 200 до 1000 °С. Образцы монокристаллов ЛГТ (заготовки X-среза для пьезодатчиков давления), в виде тонких механически отполированных колец толщиной 0,5 мм, диаметром 10 мм и с внутренним диаметром 3 мм, нагревали в печи до определенной температуры (от 100 до 1000 °С), выдерживали при температуре нагрева в течение 20 минут, после чего быстро охлаждали в воде комнатной температуры.

Общий вид образцов после термоудара показан на рисунке 3.1.

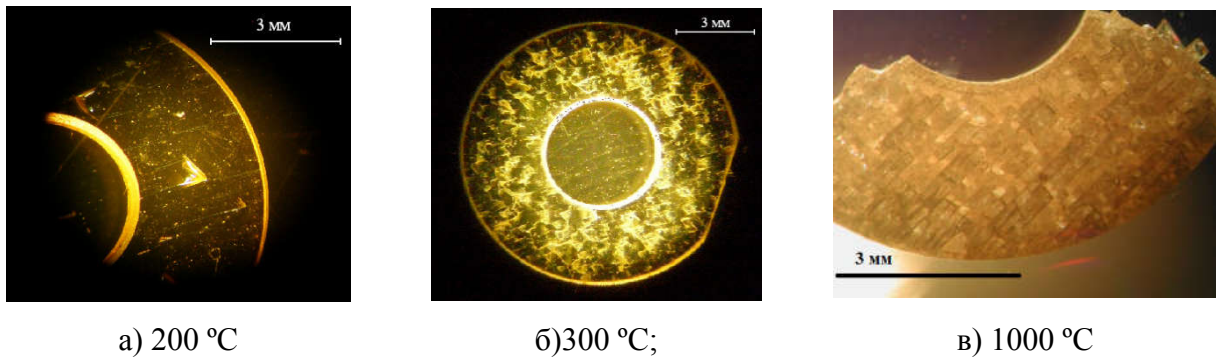


Рисунок 3.1 – Вид образцов ЛГТ X-среза после закалки от температур 200, 300 и 1000 °С

После закалки от температур не выше 150 °С в образцах нет разрушений, но возрастает плотность дислокаций до 10^8 см^{-2} (исходная плотность $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-2}$, рисунок 3.2), что подтверждает механизм образования дефектов и дислокаций при релаксации термических напряжений, возникающих в кристаллах при закалке.

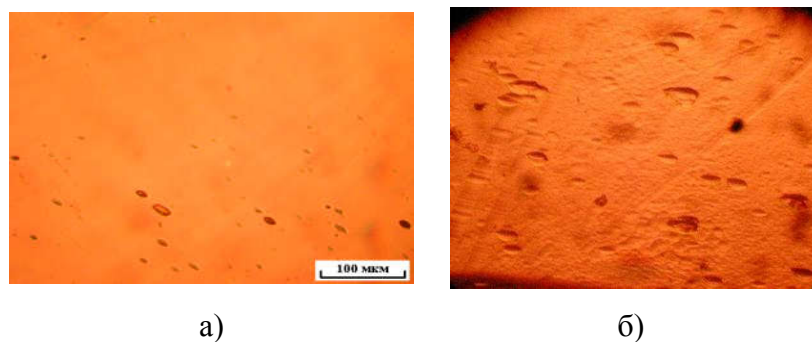


Рисунок 3.2 – Микроструктура монокристаллов ЛГТ: а) исходное состояние; б) после термоудара $\Delta T=100 \text{ °C}$ (x400);

Возникающие при термоударе от более высоких температур нагрева термические напряжения приводят к изменению микроструктуры исследованных монокристаллических образцов и их разрушению с образованием трещин. Закалка от температур, превышающих 200 °С, приводит к множественному разрушению кристаллов, при этом трещины распространяются в одном направлении для всех образцов, близком к направлению кристаллофизической оси Y. Медленное охлаждение кристаллов от 1000°С в течение суток снимает напряжения в кристалле и приводит к уменьшению плотности дислокаций ниже исходной.

Расчет внутренних термомеханических напряжений в кристаллах лангатата, при термоударе закалкой в воду, проведен по формуле Кингери, позволяющей определять внутренние термические напряжения в тонких образцах при закалке с высокой скоростью охлаждения $10^4 - 10^6 \text{ град/сек}$:

$$\sigma_{\text{вн}} = \frac{E\alpha(T_2 - T_1)}{(1 - \mu)}, \quad (3.1)$$

где $\sigma_{\text{вн}}$ – внутренние термомеханические напряжения, МПа;

E – модуль упругости ланггата, ($\parallel z$: 190 ГПа; $\perp z$: 110 ГПа);

μ – коэффициент Пуассона,

T_2 – температура нагретого образца, 100 – 1000 °С;

T_1 – температура охлаждающей воды, 25 °С,

α – термический коэффициент линейного расширения (КТР).

Рассчитанные термомеханические напряжения $\sigma_{\text{вн}}$, возникающие при закалке от 70 до 150°С в воду, ниже предела прочности ЛГТ, который равен 300 МПа при 1300°С [1.51], и достигают значений от 60 до 200 МПа. При закалке от температур выше 200 °С до 1000 °С термомеханические напряжения соответственно увеличиваются от 300 до 1300 МПа и превышают значения предела прочности кристаллов при хрупком разрушении и считаются недопустимыми. Возникающие при термоударах внутренние напряжения (от 60 до 1300 МПа) приводят, в соответствии с пьезоэлектрическим эффектом, к возникновению разности потенциалов в направлении сжатия на противоположных сторонах образцов ЛГТ от 20 до 400 кВ/см, рисунок 3.3.

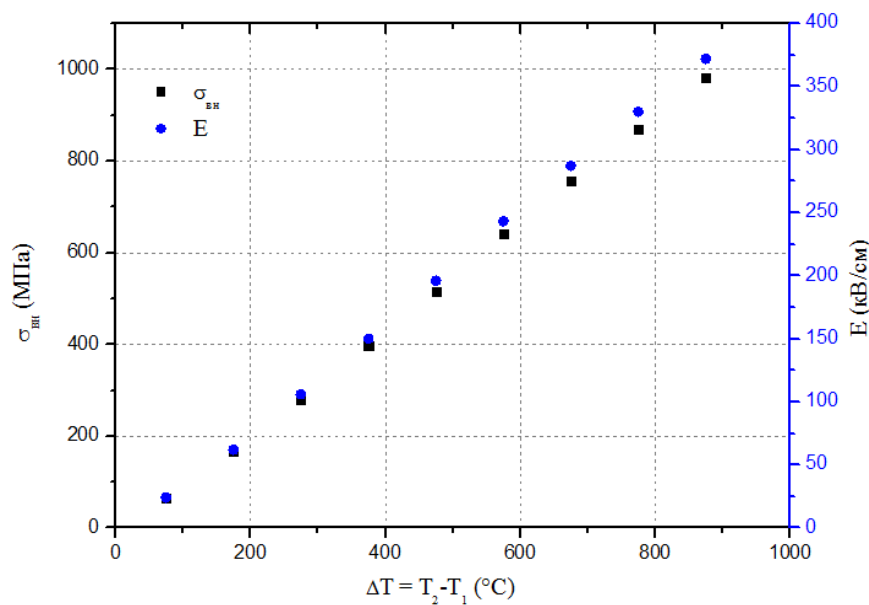


Рисунок 3.3 – Внутренние термические напряжения $\sigma_{\text{вн}}$ при термоударе (ΔT) и возникающие при закалке электрические поля E в кристаллах ланггата (относительно оси Z)

Столь высокие термомеханические напряжения и электрические поля приводят к зарождению микротрещин и разрушению кристаллов при термоударах выше $\Delta T = 150$ °С.

Таким образом, релаксация термических напряжений, возникших вследствие резкого охлаждения, происходит путем размножения и движения дислокаций и образования трещин по

плоскостям (01 $\bar{1}$ 0). Термостойкость зависит от коэффициента термического расширения и теплопроводности материала, что ставит задачу исследования температурной зависимости коэффициента термического расширения и теплопроводности кристаллов лангатата (глава 3 раздел 3).

3.2 Высокотемпературные исследования устойчивости фазового состава

Влияние высокотемпературного нагрева может проявляться как в изменении микроструктуры, так и в изменении фазового состава монокристаллов. В кристалле кварца при температуре 573 °С наблюдается фазовый переход второго рода. Кристалл кварца меняет свою симметрию и не проявляет пьезоэлектрические свойства выше этой температуры.

Широкое применение кристаллов семейства лангасита при высоких температурах ставит задачу исследования устойчивости работы кристаллических элементов в условиях высоких температур и давлений.

Высокотемпературные рентгенодифракционные исследования температурной устойчивости фазового состава проведены на измельченных в порошок монокристаллах $La_3Ga_5SiO_{14}$, $La_3Ta_{0,5}Ga_{5,5}O_{14}$, $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$, максимальный размер частиц порошка не превышает 50 мкм.

Для рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54 \cdot 10^{-10}$ м, максимальная рассчитанная по формуле (2.6) глубина анализируемого слоя для ЛГТ равна 1,8 мкм, для ЛГС – 2,3 мкм, для КТГС – 2,9 мкм, что много меньше размера частиц. Таким образом, при данных условиях контролируется интегральная характеристика фазового состава поверхностного слоя образцов. Точность измерения углов 2θ составляет 0,05 град., чувствительность метода (минимальное количество определяемой фазы) порядка 1 % вес.

На рисунках 3.4-3.6 показаны дифрактограммы от порошка кристаллов семейства лангасита, полученные при непрерывном нагреве порошка от комнатной температуры до 1000 °С во время изотермических выдержек для получения рентгенограмм при температурах 25, 500, 600, 800, 1000, 1200°С, т. е. при каждой температуре проводился отжиг в течение 1 часа.

Положения дифракционных отражений на дифрактограммах кристаллов ЛГС, ЛГТ, КТГС, полученных на порошках кристаллов при комнатной температуре и при отжигах в процессе нагрева образцов в интервале температур от 25 до 1200 °С в вакууме 10^{-3} мм.рт.ст. с отжигом в течение 1 час, соответствуют стандартным отражениям основной фазы исследованных кристаллов, приведенным в базе данных порошковой дифрактометрии *ICDD PDF-2, 2006*.

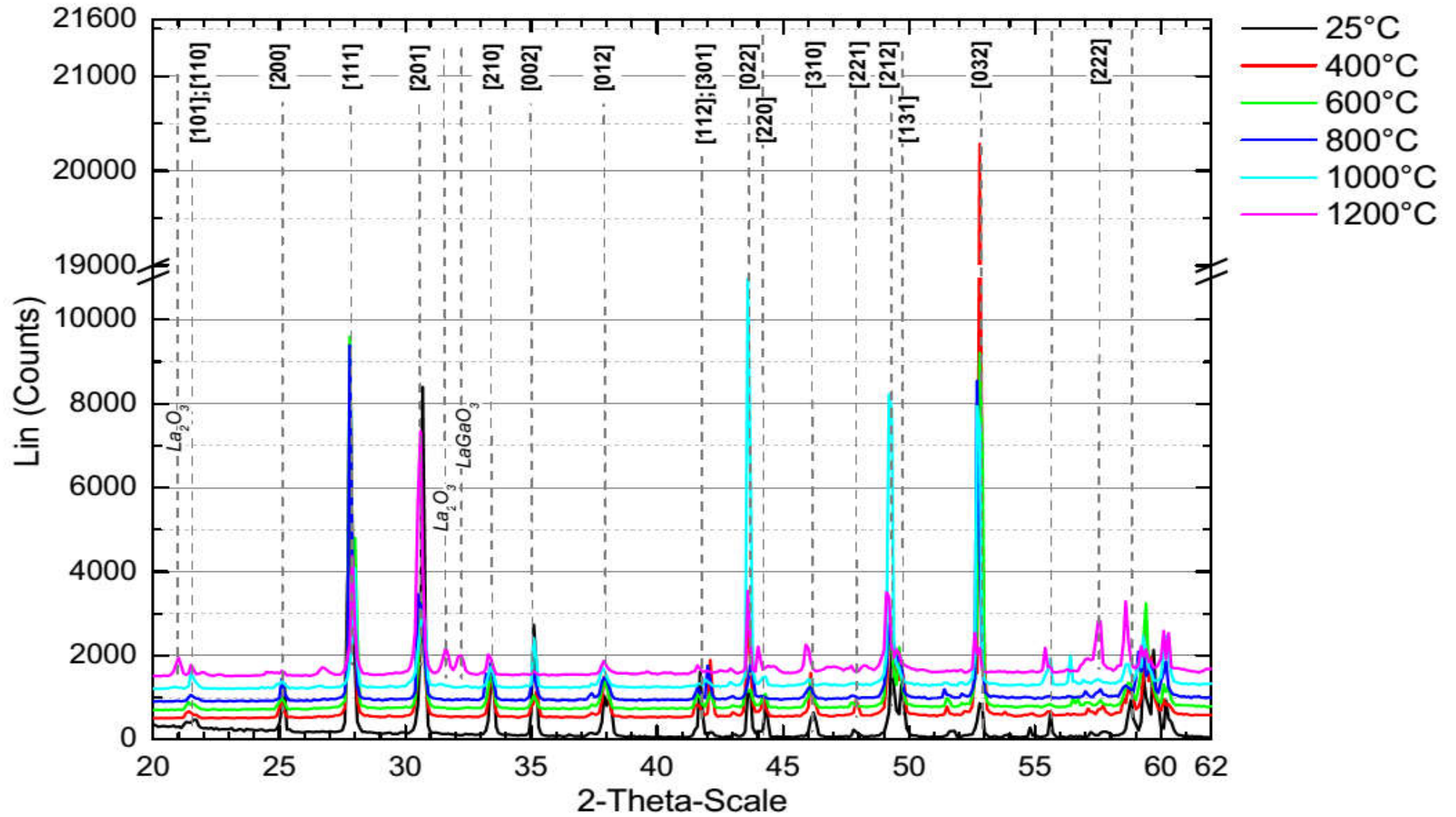


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы ЛГС, полученные в процессе нагрева от комнатной до 1200 °С при температурах изотермических выдержек

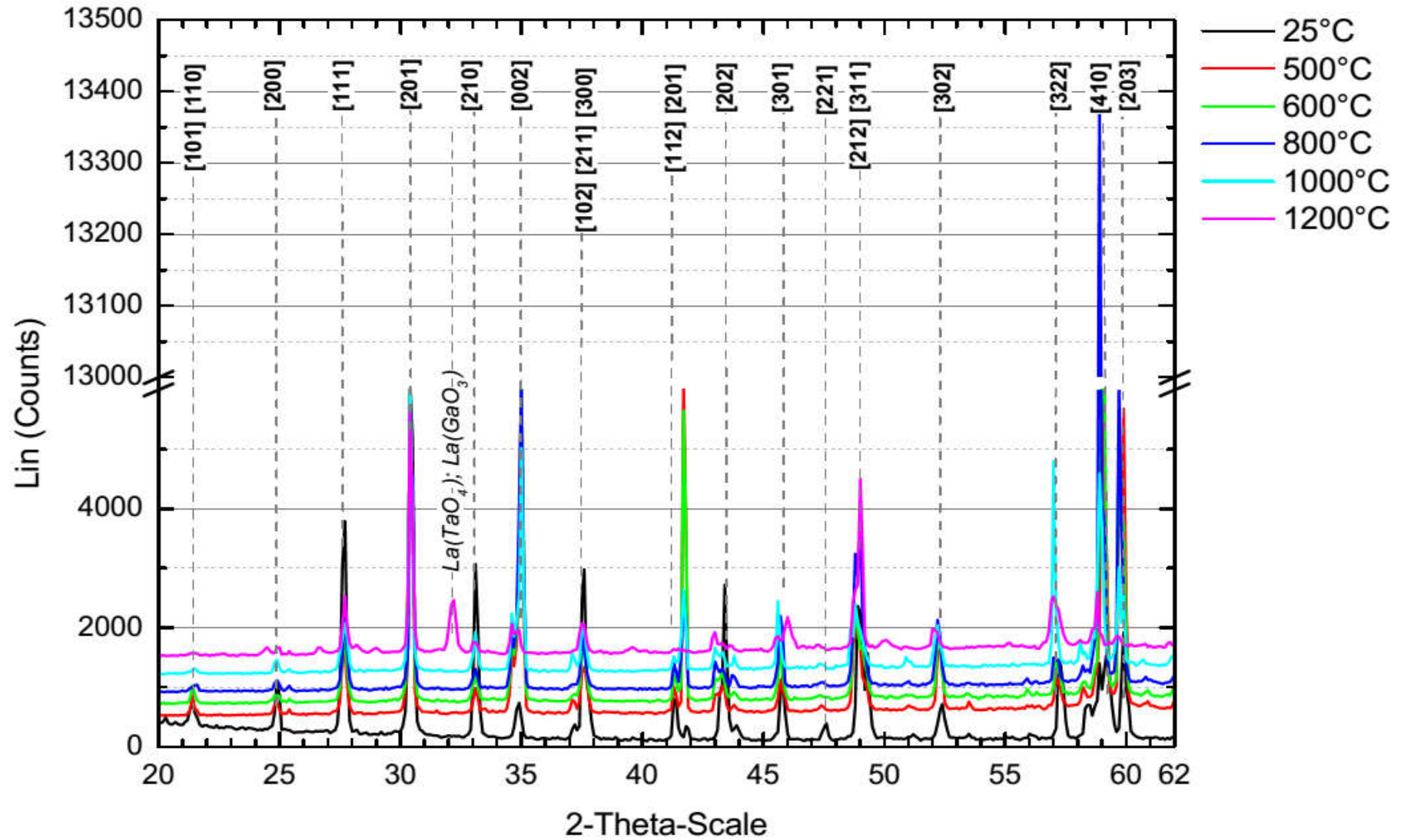


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы ЛГТ, полученные в процессе нагрева от комнатной до 1200 °С при температурах изотермических выдержек

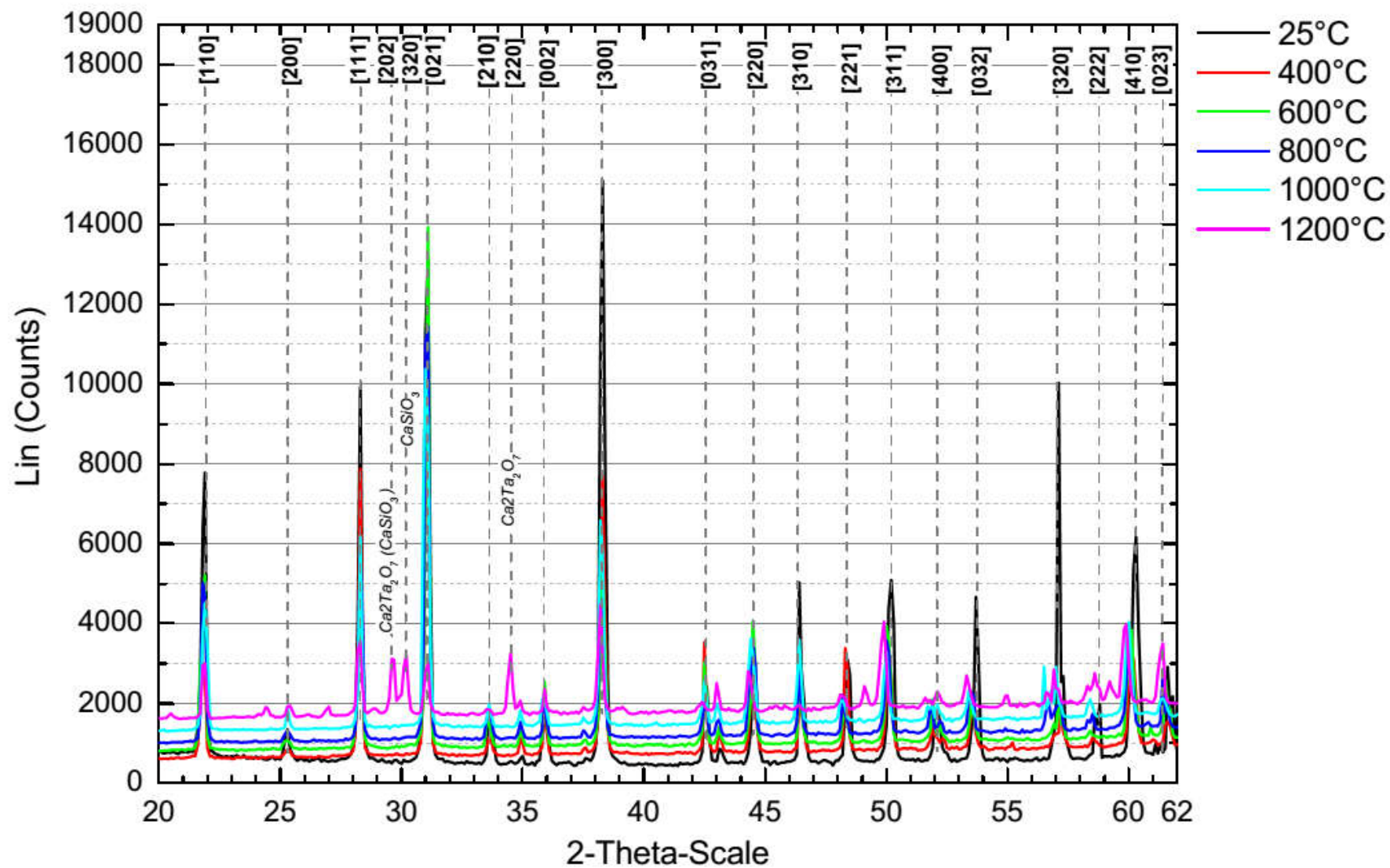


Рисунок 3.6– Дифрактограммы КТГС, полученные в процессе нагрева от комнатной до 1200 °С при температурах изотермических выдержек

Анализ полученных дифрактограмм позволяет судить о динамике изменения фазового состава и параметров элементарной ячейки исследуемых образцов с ростом температуры. Установлено, что при отжигах в вакууме до температуры 1000 °С фазовый состав всех исследуемых порошков стабилен: наблюдается хорошее совпадение полученных дифракционных отражений со стандартными отражениями основной фазы, не обнаружено отражений, соответствующих другим фазам и не выявлено специфических особенностей во всем диапазоне температур, в отличие от работ [1.35, 3.1, 1.29, 1.46, 1.36, 3.2]. В работе [3.2] исследовался фазовый состав лангасита, лангатата при комнатной температуре. При исследовании лангатата авторами обнаружена фаза Ga_2O_3 , выявленная по отражению $2\theta=35,6^\circ$, рисунок 3.7. Наличие фазы по мнению авторов может быть связано с качеством подготовки шихты, блочностью монокристалла и образованием фаз на границах блоков.

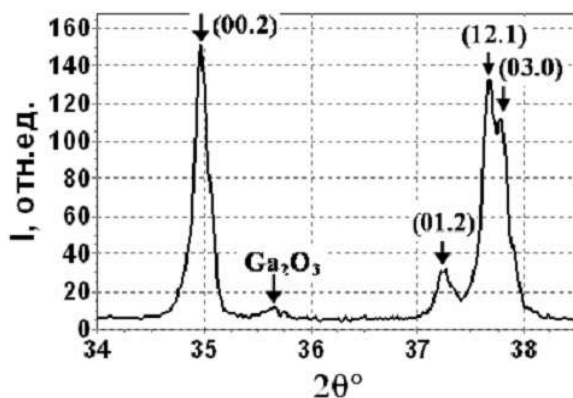


Рисунок 3.7 – Фрагмент дифрактограмм измельченных в порошок монокристаллов ЛГТ [3.2]

Для кристаллов лангасита авторы [3.2] выявили ряд специфических особенностей: расширение, асимметрию или расщепление некоторых отражений при малых углах ($2\theta= 12-36^\circ$), что объясняется образованием двух изоструктурных фаз и присутствием примесных фаз (SiO_2 , Ga_2O_3 , $LaGaO_3$, La_2O_3 , La_2SiO_5), которые могут находиться между блоками в исследованных блочных монокристаллах, рисунок 3.8 а,б.

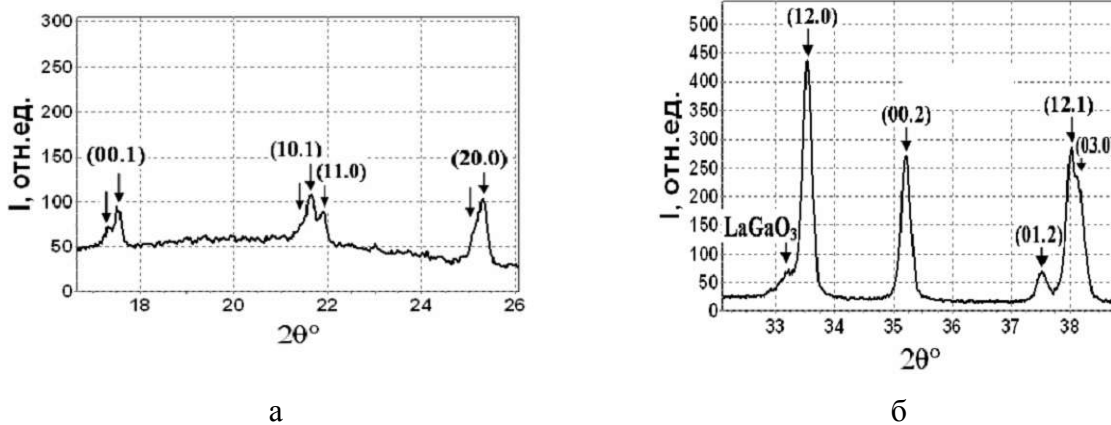


Рисунок 3.8 – Фрагмент дифрактограмм с несимметричными, расщепленными и широкими пиками, при съемке измельченных в порошок монокристаллов ЛГС [3.2]

На примере дифрактограмм лангатата остановимся подробнее на рассмотрении процессов, происходящих в исследуемых нами порошках при высокотемпературном воздействии. На рисунке 3.9 представлены дифрактограммы лангатата, полученные при комнатной температуре и при 600 °С, на которых выявлено, что с ростом температуры до 600°С в процессе нагрева и изотермического отжига в течении 1 часа происходит изменение интенсивностей дифракционных отражений, что очевидно связано с процессом релаксации механических напряжений, возникших при измельчении монокристаллического образца, и с первичной рекристаллизацией (процессом замены несовершенных зерен исследуемой фазы более совершенными зернами). В настоящей работе исследуемый порошок состоит из частиц размером не более 50 мкм и преимущественно пластинчатой формы, что характеризует текстуру укладки. При повышении температуры, вследствие процесса рекристаллизации и теплового расширения частиц порошка, происходит изменение текстуры укладки. Увеличиваются интенсивности отражений, соответствующих плоскостям с более быстрым ростом зерен. В процессе роста зерен происходит перемещение границ зерен и их слияние. Эти процессы приводят к увеличению среднего размера зерен и уменьшению числа зерен в поликристалле. Рост зерен посредством миграции и слияния субзерен (коалесценция) обычно рассматривается как единственный механизм роста зерен в крупнозернистых поликристаллах. В процессе отжига до 600°С новых дополнительных отражений не обнаружено.

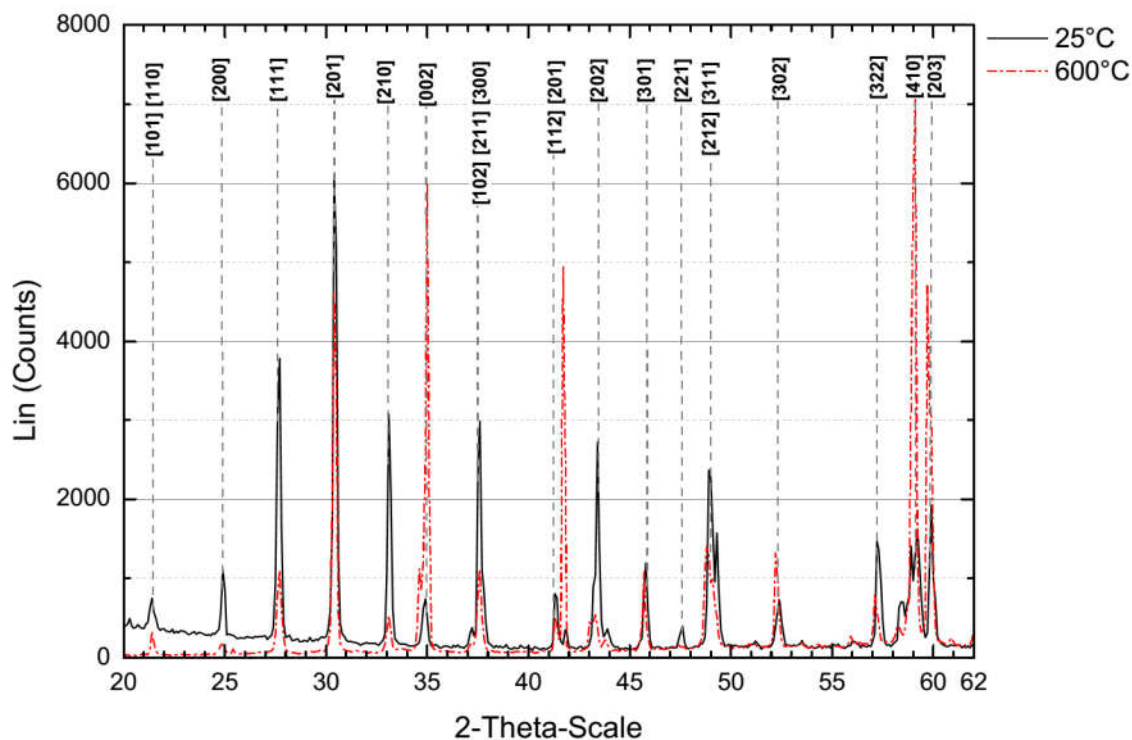


Рисунок 3.9 – Фрагмент дифрактограммы порошка лангатата при температурах 25 °С и 600 °С

Более подробно процесс рекристаллизации виден на участках дифрактограмм с двумя дифракционными отражениями от плоскостей (0002) и $(21\bar{3}0)$ порошка из монокристалла ЛГТ, рисунок 3.10. В направлении $[0002]$ ($\parallel Z$) с ростом температуры интенсивность отражения увеличивается в 6 раз, а в направлении $[21\bar{3}0]$ ($\perp Z$) убывает в 6 раз, что связано с ростом зерен с поверхностью Z за счет поглощения зерен призматических ориентаций.

Полуширина пика отражения от плоскости $(11\bar{2}1)$ (рисунок 3.11-3.12) на дифрактограмме кристалла катангасита с увеличением температуры от 25 до 500°C не изменяется, а с увеличением температуры от 500 до 900°C (с отжигом при каждой температуре в течение 1 часа) уменьшается на 30 %. Это связано с тем, что в указанном интервале температур происходит снятие напряжений и уменьшение дефектов, полученных в процессе обработки кристаллов, особенно при изготовлении порошковых образцов.

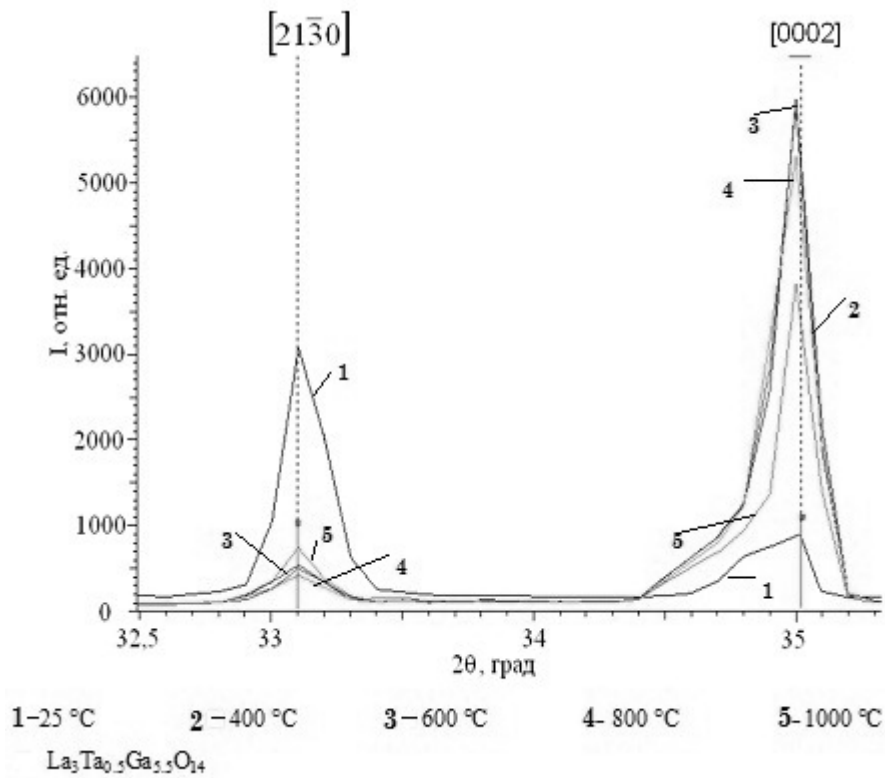


Рисунок 3.10 – Изменение с ростом температуры высоты интенсивности дифракционных отражений от плоскостей (0002) и $(21\bar{3}0)$ кристаллов лангатата

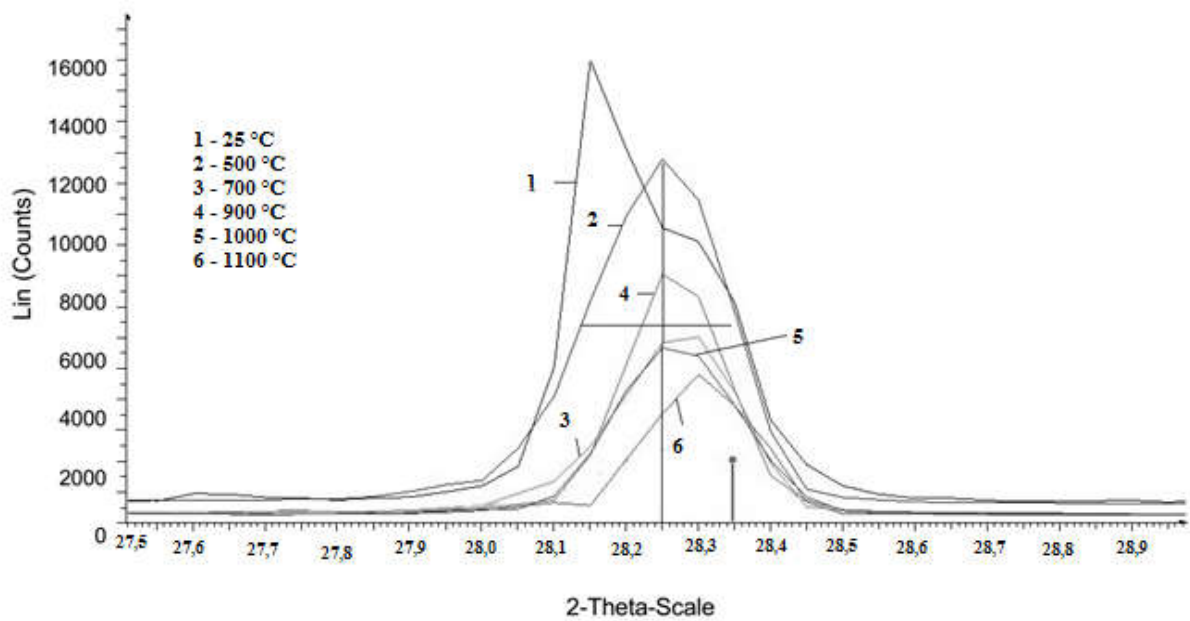


Рисунок 3.11 – Изменение дифрактограммы отражения от плоскости $(11\bar{2}1)$ с ростом температуры монокристалла катангасита

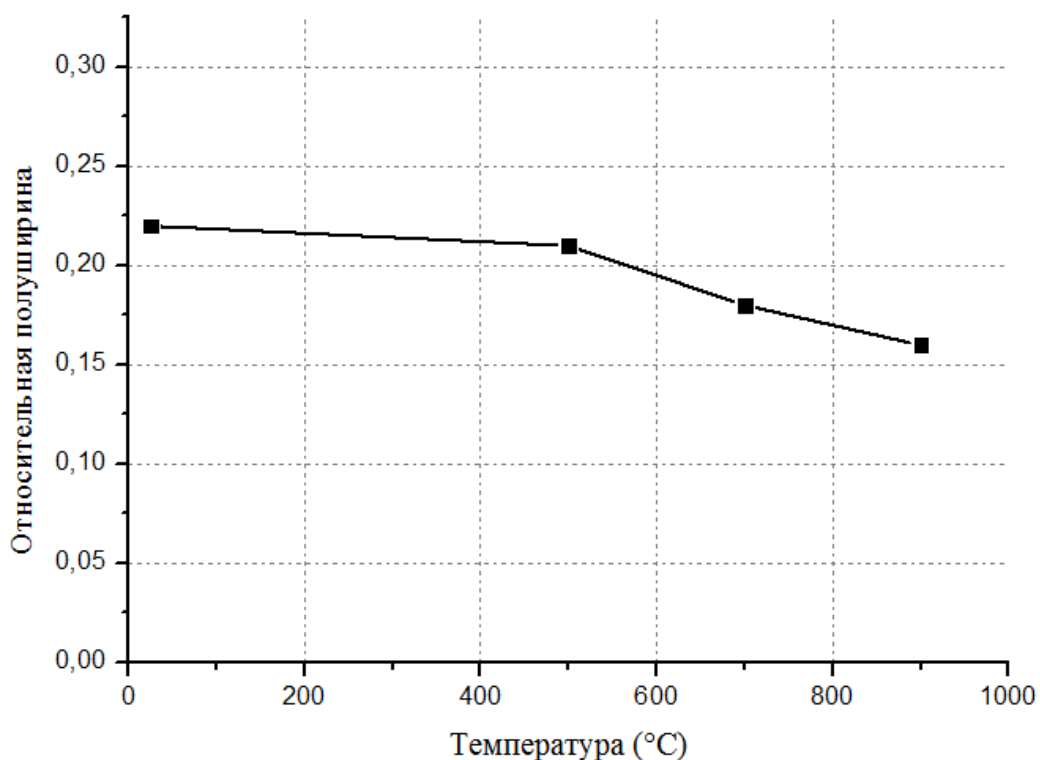


Рисунок 3.12 – Изменение с ростом температуры отжига (при каждой температуре в течение 1 часа) в вакууме полуширины пика отражения от плоскости $(11\bar{2}1)$ в монокристалле катангасита

При температурах отжига в вакууме и на воздухе от комнатной температуры до 1000 °С во всех кристаллах не наблюдается появления дополнительных фаз. И только при высокотемпературной съемке в вакууме при температурах от 1000 до 1200 °С, на дифрактограммах всех исследуемых кристаллов наряду с сохранением основной фазы появляются дополнительные дифракционные отражения, что связано с частичным распадом при высокотемпературном отжиге в вакууме основной фазы и образованием дополнительных обедненных галлием фаз. При отжиге на воздухе при 1200°С парциальное давление воздуха компенсирует диффузию кислорода, что достаточно для устранения распада основной фазы.

Фазовый анализ показал, что в кристаллах лангасита при температуре 1200 °С в вакууме образуются дополнительные обедненные галлием фазы $La(GaO_3)$, La_2O_3 , в кристаллах лангатата при 1200 °С образуются $La(TaO_4)$, $La(GaO_3)$, TaO_2 . Лантан и тантал имеют высокую химическую активность, особенно при повышенных температурах, и легко реагируют с кислородом, образуя оксиды. В кристаллах катангасита при 1200°С в вакууме образуются дополнительные фазы $CaSiO_3$, $Ca_2Ta_2O_7$. Качественный фазовый анализ исследуемых порошков после высокотемпературного отжига в вакууме и на воздухе в

процессе непрерывного нагрева и выдержки при каждой температуре в течение 1 часа приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Фазовый состав исследуемых порошков при высокотемпературной съемке в вакууме и после отжига на воздухе

№ п/п	Кристалл	Диапазон измерения, °С	Фазовый состав	
			Основной	Дополнительный
1	Лангасит	400 – 1000	$La_3Ga_5SiO_{14}$	Нет
		1000 – 1200 (вакуум)	$La_3Ga_5SiO_{14}$	$La(GaO_3)$ La_2O_3
		1000 – 1200 (воздух)	$La_3Ga_5SiO_{14}$	Нет
2	Лангатат	400 – 1000	$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$	Нет
		1000 – 1200 (вакуум)	$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$	$La(TaO_4)$ $La(GaO_3)$ TaO_2
		1000 – 1200 (воздух)	$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$	Нет
3	Катангасит	400 – 1000	$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$	Нет
		1000 – 1200 (вакуум)	$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$	$CaSiO_3$ $Ca_2Ta_2O_7$
		1000 – 1200 (воздух)	$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$	Нет

В работе [3.3] исследовали влияние термического отжига в вакууме на состав кристаллов $La_3Ga_5SiO_{14}$, для этого использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), глубина анализа – единицы нанометров, и метод рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА), глубина анализа – десятки микрон. Отжиг при 1050° С в вакууме в течение 30 мин привел к изменению окраски кристалла, при этом очевидное изменение химического состава было зарегистрировано поверхностно-чувствительным методом РФЭС, рисунок 3.13, показано резкое уменьшение концентрации галлия. При углублении в объем путем снятия поверхностного слоя ионами аргона параметр K/K_0 (отношение интенсивностей фотоэлектронных линий галлия и лантана после отжига K на это же отношение в исходном кристалле, K_0) увеличивается, т.е. увеличивается концентрация галлия, приближаясь к концентрации галлия в кристалле до отжига, но не достигая её даже через 60 мин травления, что соответствует глубине 120 - 240 нм. Очевидно, протяженность области измененного состава превышает глубину травления.

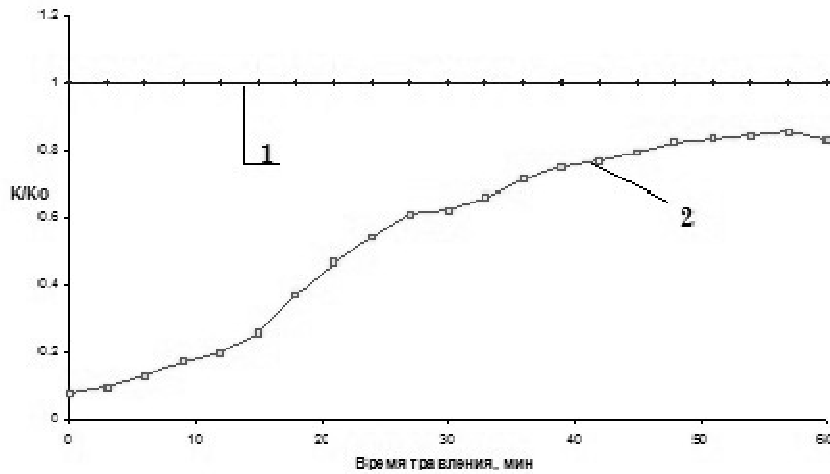


Рисунок 3.13 – Зависимость параметра K/K_0 от времени травления ионами Ar^+ для среза Z после отжигов: 1 линия - K/K_0 (образец до отжига), 2 линия – $1000^\circ C$, 5 часов отжига [3.4]

Таким образом, при отжиге в вакууме изменения в химическом составе ЛГС распространяются от поверхности в объем и занимают область прилегающей зоны приповерхностного слоя толщиной более 100 нм. Такие изменения можно почувствовать и методом РФА. Методом РФА [3.3] также выявлено изменение состава кристаллов. Отношение K_{vol} (отношение среднего отношения интенсивностей линий GaK/LaL после отжига к отношению в исходном состоянии) составило $0,98 \pm 0,02$. Это означает, что в слое толщиной 10-60 мкм от поверхности пластины при отжиге в вакууме теряется до 2 ат. % галлия. Для регистрации обычно выбирают наиболее представительные фотоэлектронные линии элементов, чтобы обеспечить достаточно высокое отношение сигнал/шум. Для послойного анализа ЛГС использовали линии $O1s$, $Ga2p3$, $La3d$ и $Si2s$, которые можно наблюдать на обзорном спектре. Причиной столь значительных изменений химического состава поверхности пластин ЛГС при нагреве в вакууме авторы работы [3.3] называют цепочку процессов: десорбция кислорода \rightarrow увеличение вакансий кислорода \rightarrow уменьшение валентности галлия до единицы \rightarrow образование кластеров легколетучего оксида галлия $Ga_2O \rightarrow$ испарение Ga_2O с поверхности.

В работе сотрудников ИК РАН [3.4] показано с использованием методов атомно-силовой микроскопии, что при температуре $1000^\circ C$ происходит перестройка поверхности кристалла лангасита с образованием террасноступенчатой наноструктуры с высотой 0.52 нм. Отжиг при температуре $1100^\circ C$ и выше сопровождается декомпозицией приповерхностных слоев лангасита. Авторы предполагают, что причиной фазового разложения с образованием окислов основных элементов в приповерхностных слоях

лангасита является десорбция летучей закиси галлия, с образованием кристалликов силиката лантана.

В нашей работе в кристалле лангатата, при отжиге на воздухе при температуре 1200 °С (до 6 часов), на дифрактограммах наблюдается хорошее совпадение полученных дифракционных отражений со стандартными отражениями основной фазы, дополнительные отражения не появились, что свидетельствует о высокой температурной стабильности кристаллов лангатата на воздухе с течением времени отжига. В кристалле лангатата при нагреве на воздухе образование летучего Ga_2O подавляется высоким парциальным давлением кислорода, в отличие от отжига в вакууме, при котором уже при температуре выше 1000 °С (рисунок 3.14) появляются дополнительные фазы, что указывает на более высокую температурную стабильность кристаллов лангатата на воздухе.

На рентгенограммах, снятых в процессе нагрева кристаллов каждые 200 градусов при изотермических остановках в течение 1 часа для съемки, до 1000 °С фазовые превращения не зафиксированы. Наблюдаются смещения интерференционных максимумов вследствие теплового расширения кристалла, что позволяет вычислить параметр решетки в температурном интервале от 25 до 700 °С.

Параметр решетки кристаллов при температурах 25, 400, 600, 700 °С определялся по закону Вульфа-Брегга по отражениям ($4\bar{2}\bar{2}0$) и (0002). В настоящей работе определен коэффициент термического расширения (КТР) (глава 3) в интервале от комнатной температуры до 1000 °С и его анизотропия для кристаллов катангасита и лангатата.

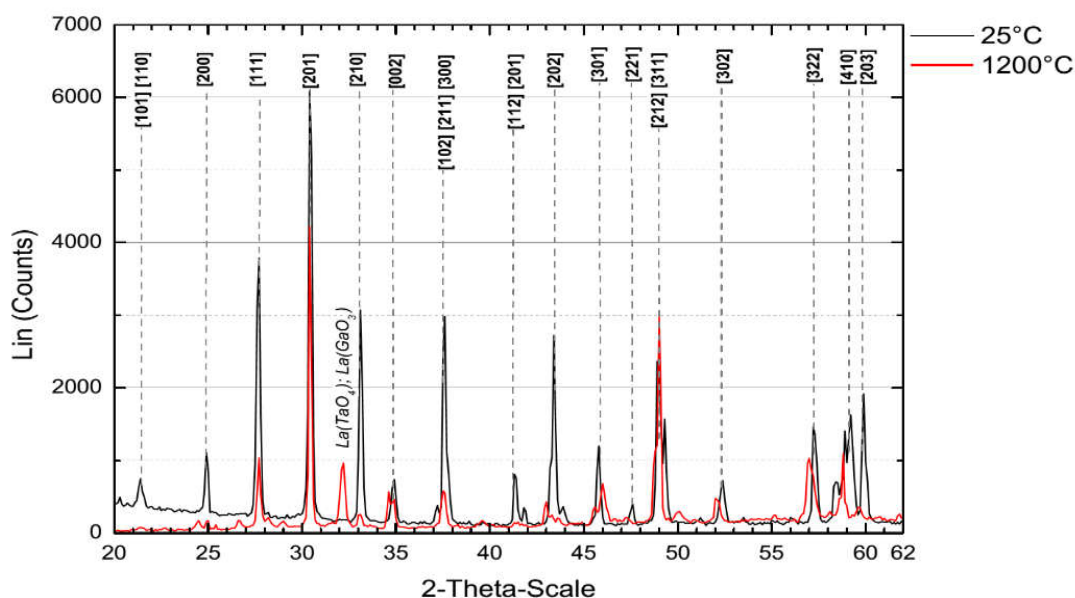


Рисунок 3.14 – Фрагмент дифрактограммы лангатата при комнатной температуре и после отжига в вакууме в течение 6 часов при температуре 1200 °С

Используя эти данные, рассчитаны параметры решетки a_a и a_c кристаллов катангасита по формуле для гексагональной сингонии при исследованных температурах с учетом теплового расширения кристаллов в направлениях осей X и Z :

$$\Delta_{HKL} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \frac{H^2 + HK + K^2}{a_a^2} \alpha_a + \frac{L^2}{a_c^2} \alpha_c}{\frac{4}{3} \cdot \frac{H^2 + HK + K^2}{a_a^2} + \frac{L^2}{a_c^2}} \Delta T, \quad (3.2)$$

где $\Delta_{HKL} = \frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}}$,

ΔT - изменение температуры,

d_{HKL} - межплоскостное расстояние,

$\alpha_a = \alpha_{11}$ - тепловое расширение кристалла в направлении оси X ,

$\alpha_c = \alpha_{33}$ - тепловое расширение кристалла в направлении оси Z .

В таблице 3.2 представлены для кристаллов катангасита рассчитанные значения параметров кристаллической решетки a_a и a_c с учетом КТР и экспериментально полученные значения для отражения от плоскостей (0002) и $(4\bar{2}\bar{2}0)$ в интервале температур измерения от комнатной до 700 °С.

Таблица 3.2 – Рассчитанные параметры кристаллической решетки a_a и a_c и экспериментально полученные значения для отражения от плоскостей (0002) и $(4\bar{2}\bar{2}0)$

Параметр решетки/Температура, °С	25	400	600	700
отражение от плоскости (0002)				
a_c расчетное	5,19	5,20	5,21	5,22
a_c эксперимент	5,19	5,19	5,19	5,19
КТР, 10^{-6} К^{-1}	2,3	8,26	8,51	8,64
отражение от плоскости $(4\bar{2}\bar{2}0)$				
a_a расчетное	8,09	8,11	8,13	8,14
a_a эксперимент	8,09	8,12	8,12	8,13
КТР, 10^{-6} К^{-1}	0,36	5,4	5,8	5,94

Из приведенных данных следует, что параметр a_a , экспериментально измеренный при высокотемпературном фазовом анализе в кристалле катангасита, в плоскости плотнейшей упаковки, растет с повышением температуры в связи с тепловым расширением решетки в соответствии с КТР, в то время как параметр a_c , идущий через слои полиэдров, слабо изменяется с температурой. Наблюдаемый эффект может быть проанализирован в соответствии с данными работы [1.36], в которой авторы рассматривают различное вхождение Ga в решетку кристаллов лангасита двух составов $La_3Ga_5SiO_{14}$ и $La_3Ga_{5.14}Si_{0.86}O_{14}$ при комнатной температуре. Ион Ga может занимать три позиции в решетке кристалла: октаэдрическую, тетраэдрическую и тригонально-пирамидальную, которую также может занимать ион Si , рисунок 1.5. Авторы показали, что с увеличением содержания Ga параметры ячейки закономерно увеличиваются, что согласуется со значениями ионных радиусов Ga и Si ($r_{Ga} > r_{Si}$). В нашем случае, с увеличением температуры, в связи с высокой диффузионной подвижностью, ионы галлия при нагреве до 1000°C уходят в межузельные положения и заменяются в полиэдрах либо вакансиями, либо ионами кремния, имеющими меньший радиус. Замена ионов галлия на ионы кремния приводит к уменьшению параметра решетки, что компенсирует температурное расширение кристалла. При этом распада основной фазы кристаллов до 1000°C рентгенофазовая дифрактометрия не фиксирует.

3.3 Теплофизические параметры кристаллов семейства лангасита

Необходимость создания на основе монокристаллов семейства лангасита устройств акустоэлектроники и пьезотехники с устойчивыми характеристиками и прогнозирования их работы в условиях высоких температур определила актуальность исследования основных теплофизических характеристик монокристаллов семейства лангасита в интервале температур от комнатной до 1200°C . Термическая устойчивость зависит от теплофизических параметров, таких как теплопроводность, теплоемкость, коэффициент термического расширения (КТР).

Теплофизические параметры: коэффициенты температуропроводности, теплопроводности, термического расширения монокристаллов лангасита, лангатата и катангасита исследовали в основных направлениях вдоль оси Z $[0001]$ и X $[2\bar{1}\bar{1}0]$, в интервале температур от 25 до 1200°C . Образцы для исследования вырезали из монокристаллических буль в виде пластин или столбиков в соответствии с требуемыми размерами по паспорту установок. Поверхности образцов шлифовали и полировали для удаления приповерхностных слоев, нарушенных при резке и грубой шлифовке. Все

образцы предоставлены предприятием ОАО «Фомос-Материалс». Удельную теплоемкость измеряли на неориентированных пластинах.

Величина коэффициента температуропроводности зависит от природы вещества. Температурная зависимость температуропроводности для кристаллов семейства лангасита представлена на рисунке 3.15.

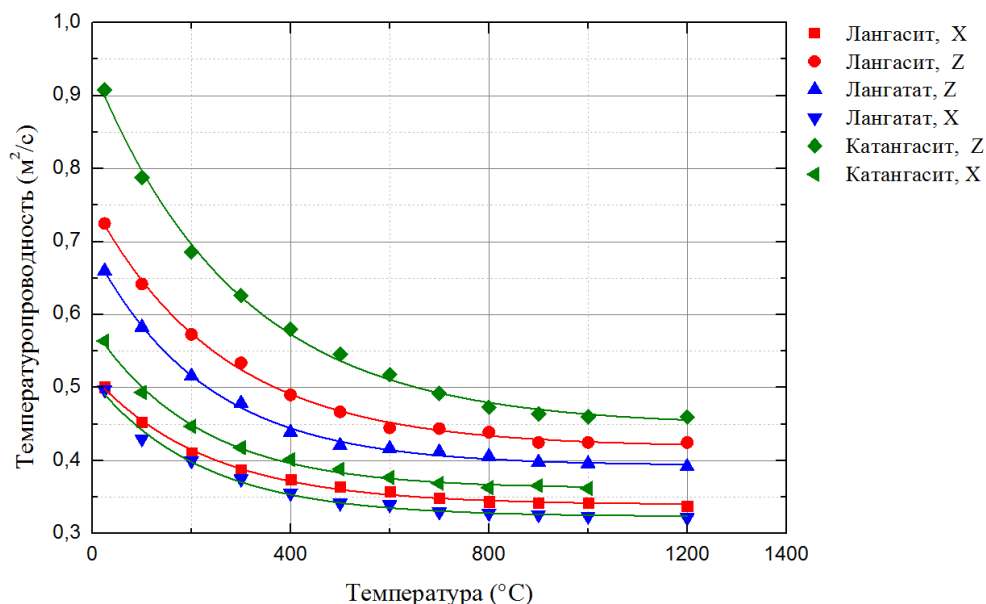


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость температуропроводности образцов в направлении осей X, Z

В кристаллах катангасита при комнатной температуре температуропроводность кристаллов в 1,5 раза выше, чем у лангасита и лангатата в тех же направлениях.

Во всех исследуемых монокристаллах с увеличением температуры от комнатной до 600°C наблюдается нелинейное уменьшение на 40% коэффициентов температуропроводности в направлении оси Z, а в направлении оси X уменьшение составляет 30%, рисунок 3.15. Это нелинейное уменьшение в интервале температур от 25 до 600 °C связано с возрастающим рассеянием фононов, обусловленным увеличением амплитуды колебания ионов кристаллической решетки.

В интервале температур от 600 до 1200 °C наблюдается уменьшение температуропроводности на 5-6% для ЛГС и ЛГТ в направлениях оси Z и оси X, что сопоставимо с точностью измерения температуропроводности. Соответственно, можно считать, что коэффициент температуропроводности ЛГС и ЛГТ в этом интервале температур имеет постоянное значение в пределах погрешности измерений и не зависит от температуры.

Обнаружена анизотропия теплопроводности: значение в направлении оси Z выше значения теплопроводности в перпендикулярном направлении оси X, что связано с тем, что ось Z является плотноупакованным направлением в структуре кристаллов.

Температурные зависимости удельной теплоемкости для кристаллов семейства лангасита представлены на рисунке 3.16.

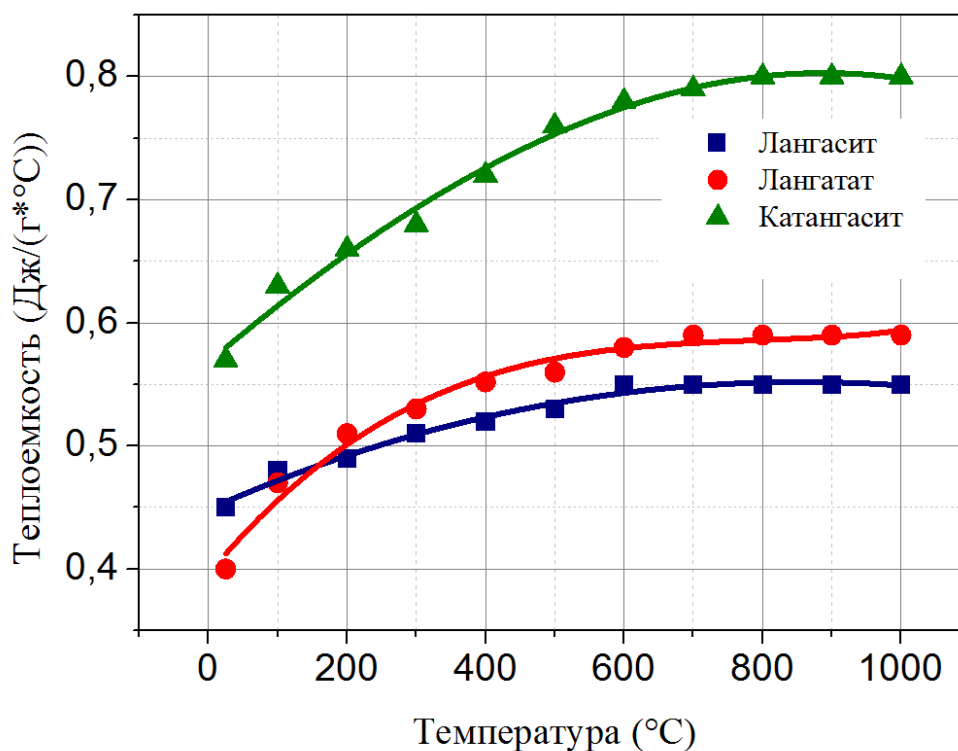


Рисунок 3.16 – Зависимости удельной теплоемкости образцов от температуры

В кристаллах лангасита, лангатата, катангасита с увеличением температуры от 25 до 600 °C наблюдается монотонное нелинейное увеличение удельной теплоемкости до 40% относительно значения при комнатной температуре. При малых температурах теплоемкость твердых тел растет пропорционально кубу от температуры (закон Дебая). В диапазоне температур от 600 до 1000°C удельная теплоемкость для ЛГТ и ЛГС кристаллов в пределах погрешности измерения постоянна, что связано с переходом в область температур выше температуры Дебая, для этих кристаллов равной 460 °C [1.54].

Для кристаллов катангасита характерно более высокое значение удельной теплоемкости. В кристаллах катангасита при нагреве нелинейное увеличение теплоемкости наблюдается до более высоких температур, с выходом на независимость теплоемкости от температуры выше 700 – 800 °C, что, очевидно, указывает на более высокую температуру

Дебая в этих кристаллах и связано с более совершенной упорядоченной структурой кристаллов катангасита по сравнению с лангаситом и лангататом.

Известно, что неметаллическим кристаллам свойственна определяемая тепловыми колебаниями решетки решеточная (фононная) теплоемкость и теплопроводность, в отличие от металлов, где в переносе тепла участвуют в основном свободные электроны, а не фононы, а решеточная составляющая равна 1 – 2 % от электронной теплопроводности. В диэлектриках, практически не имеющих свободных электронов, перенос тепла осуществляется только фононами, средняя длина пробега которых зависит от процессов фонон-фононного рассеяния и слабо зависит от примесей и дефектов. В кристаллах увеличение температуры от комнатной до температуры Дебая приводит к появлению новых мод колебаний решетки. При превышении температуры Дебая новых видов колебаний не возникает, а с дальнейшим ростом температуры увеличивается только амплитуда колебаний и возрастает влияние рассеяния фононов, при этом теплоемкость не зависит от температуры. При температурах намного превышающих температуру Дебая справедлив закон Дюлонга-Пти, согласно которому теплоемкость постоянна и равна $3Nrk_B$, где N - количество элементарных ячеек в теле, r - число атомов в элементарной ячейке, k_B - постоянная Больцмана. [3.5]

При температурах ниже дебаевской концентрация фононов резко уменьшается при понижении температуры, вследствие чего длина свободного пробега фононов резко возрастает. Температурная зависимость теплопроводности решетки в этом диапазоне температур определяется зависимостью от температуры теплоемкости кристалла.

Как уже отмечалось, жесткость связи в кристалле будет в значительной степени определять теплопроводность при постоянных внешних условиях. В свою очередь, жесткость связи в кристалле будет определяться его специфическими свойствами, например, химическим составом, постоянной кристаллической решетки, различного рода нарушениями периодичности решетки и др.

Образование твердых растворов кристаллических фаз, отклонение от стехиометрии или наличие каких-либо дефектов решетки (внедренные атомы, дислокации, границы зерен и др.) приводят к понижению теплопроводности, так как эти дефекты приводят к ослаблению связей в кристаллах и увеличению сечения рассеивания фононов в решетке. Кристаллы, имеющие более совершенное строение решетки, обладают более высокой теплопроводностью.

Теплопроводность является очень важной технологической и эксплуатационной характеристикой материала.

На рисунке 3.17 приведены графики температурной зависимости теплопроводности от температуры для кристаллов семейства лангасита.

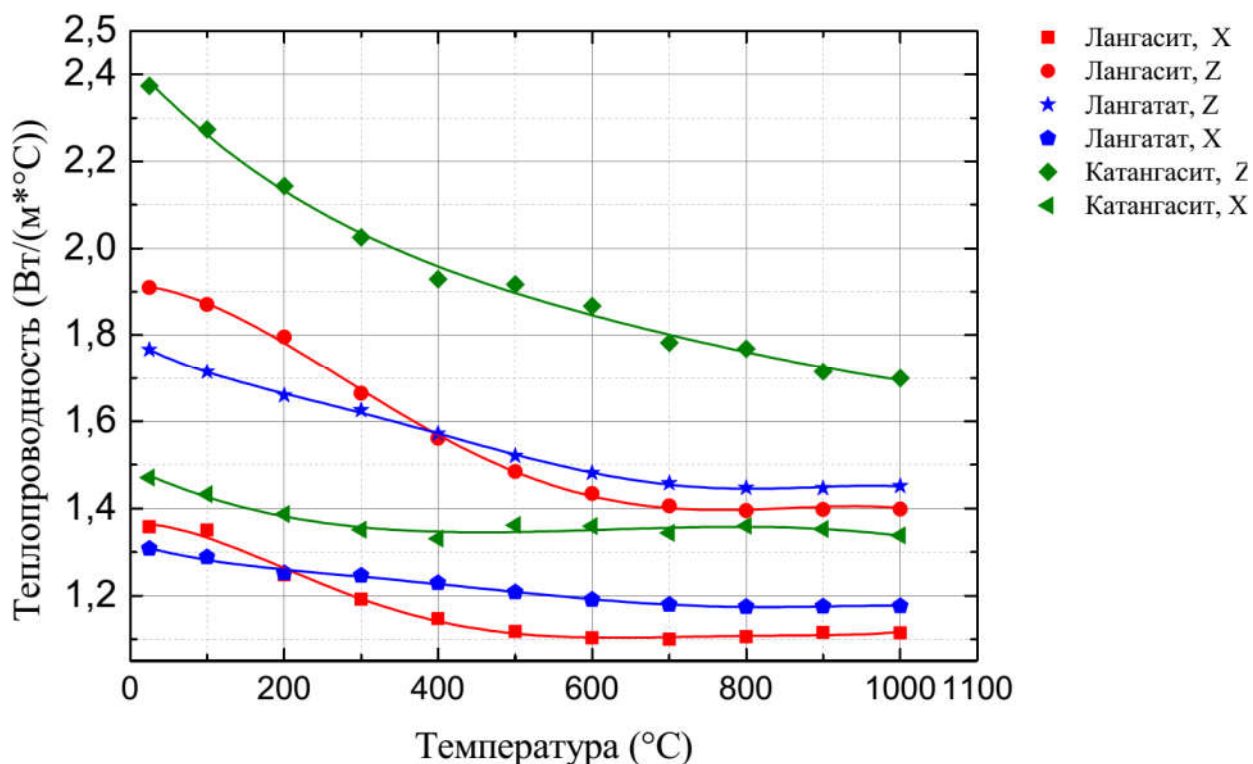


Рисунок 3.17 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности монокристаллов в направлении осей X, Z

Исследуемые монокристаллы семейства лангасита обладают необычно низкой теплопроводностью от 1,1 – 1,5 по оси X до 1,7 – 2,4 Вт/м·К по оси Z, на порядок ниже теплопроводности кристаллического кварца, что характерно для разупорядоченных структур.

В направлении оси X уменьшение теплопроводности с увеличением температуры для всех кристаллов не превышает 15%. В интервале температур от 25 до 600°C уменьшение теплопроводности в направлении оси Z достигает 50%.

Величина измеряемых параметров и их температурные зависимости определяются кристаллографической ориентацией образцов. Анизотропия физических свойств кристаллов тесно связана с их симметрией и проявляется тем сильнее, чем ниже симметрия кристаллов. Для кристаллов группы лангаситов характерна анизотропия теплопроводности. В направлении оси Z теплопроводность выше, чем в перпендикулярном ему направлении, т.е. более плотно упакованным слоям в направлении оси Z соответствуют более высокие значения теплопроводности. Для оценки степени анизотропии проведен расчет

коэффициента анизотропии теплопроводности $\beta = \frac{\lambda_z}{\lambda_x}$ в интервале температур измерения, который равен отношению величин соответствующих параметров при одинаковых температурах в направлении основной оси кристалла – оси Z к величине в перпендикулярном направлении - по оси X или Y. Температурная зависимость коэффициента анизотропии теплопроводности приведена на рисунке 3.18. Из температурной зависимости коэффициента анизотропии теплопроводности следует, что с ростом температуры происходит уменьшение коэффициентов анизотропии. Наиболее высокие значения коэффициентов анизотропии теплопроводности наблюдаются при комнатной температуре, в процессе нагрева до 700 °С коэффициент анизотропии монотонно уменьшается. При нагреве до 1000 °С коэффициент анизотропии теплопроводности уменьшается до $\beta = 1,25$ и становится независимым от температуры для всех исследованных кристаллов (в пределах погрешности измерения). В разных кристаллах степень уменьшения анизотропии при нагреве различна: в кристаллах катангасита с ростом температуры от комнатной до 700 °С наблюдается уменьшение коэффициента анизотропии с 1,62 до 1,27 (на 20 %). В менее упорядоченных кристаллах такой сильной температурной зависимости анизотропии не наблюдается, в кристаллах лангасита падение анизотропии теплопроводности не превышает 10 %, в кристаллах лангатата – 15%, рисунок 3.18.

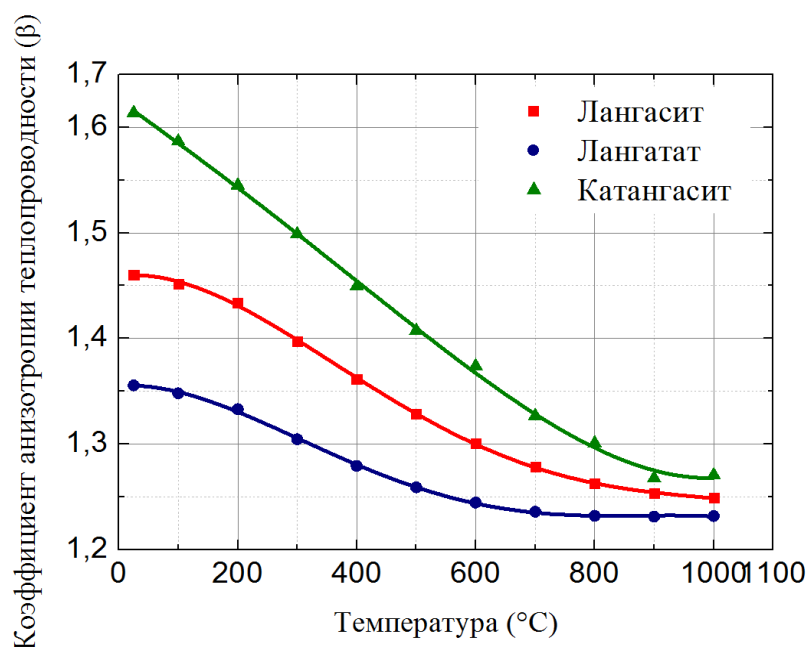


Рисунок 3.18 – Температурная зависимость коэффициента анизотропии теплопроводности

Более упорядоченная структура катангасита подтверждается измерениями пьезоэлектрических и акустических свойств в работе [3.5], в которой показано, что

основные характеристики резонаторов (частота и добротность) на кристалле катангасита превосходят аналогичные характеристики резонаторов на основе лангасита и лангатата. Добротность резонаторов на основе катангасита на объемных акустических волнах (ОАВ), работающих в режиме сдвига по толщине, выше, чем для неупорядоченных соединений, как при комнатной температуре, так и при высоких температурах.

На рисунке 3.19 представлены полученные в работе температурные зависимости значений среднего КТР монокристаллов лангатата и катангасита.

Известно, что при дилатометрических исследованиях линейные размеры при нагреве увеличиваются в результате теплового расширения. Повышение температуры кристалла приводит к увеличению энергии колебательного движения атомов в узлах кристаллической решетки и соответственно возрастанию амплитуды этих колебаний. Причина теплового расширения кристаллов заключается, прежде всего, в анигармоничности колебаний атомов в узлах решетки.

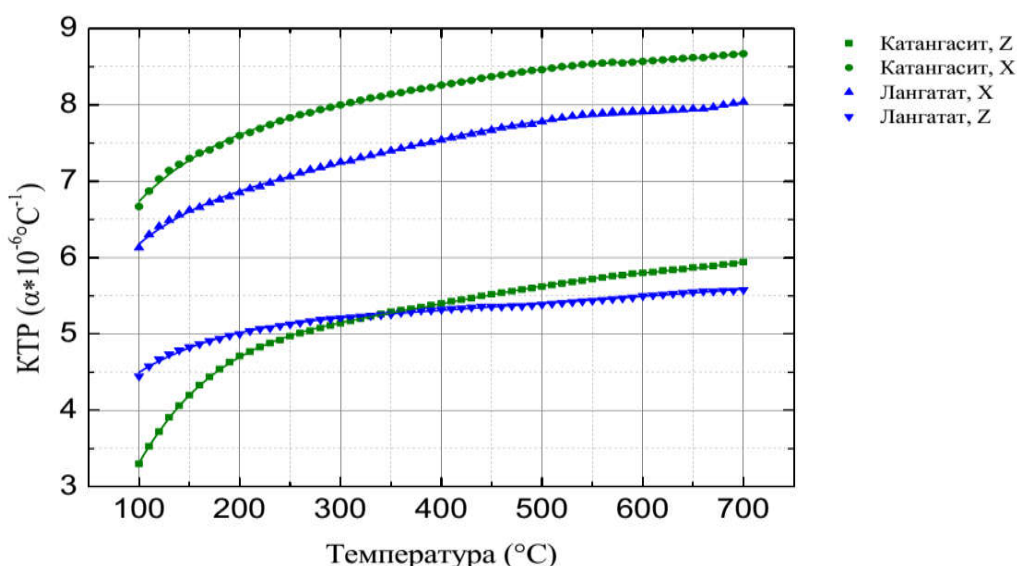


Рисунок 3.19 – Температурные зависимости среднего значения КТР монокристаллов катангасита и лангатата в направлении осей X, Z

В кристаллах семейства лангасита наблюдается монотонное увеличение КТР при нагреве, (рисунок 3.19), что указывает на отсутствие фазовых превращений в исследованном интервале температур. КТР кристаллов катангасита превышает КТР лангатата примерно в 2 раза при комнатной температуре, различие по величине КТР разных кристаллов с нагревом уменьшается. В процессе нагрева от 25 до 700 °C КТР увеличивается в кристаллах лангатата на 15 %, а в кристаллах катангасита – на 30 %.

Температурные коэффициенты линейного расширения вдоль направления оси Z и

вдоль оси X различны. Наблюдается анизотропия величины КТР: в направлении оси Z значения КТР меньше на 30 %, чем в направлении оси X. Причиной этого является упорядоченное расположение частиц в кристаллах, при котором расстояние между соседними частицами, а, следовательно, и силы связи между ними различны в разных направлениях.

Измеренные в данной работе при комнатной температуре теплофизические параметры: коэффициенты температуропроводности χ , теплопроводности λ , термического расширения и удельной теплоемкости c_p - соответствуют известным в литературе значениям [1.27,1.55]. В таблице 3.3 представлены измеренные в данной работе теплофизические параметры при 25°C и при 1000°C и коэффициент анизотропии теплопроводности в кристаллах семейства лангасита.

Таблица 3.3 – Теплофизические параметры кристаллов семейства лангасита, при температурах 25°C и 1000°C.

Свойство		Кристалл					
		La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄		La ₃ Ta _{0,5} Ga _{5,5} O ₁₄		Ca ₃ TaGa ₃ Si ₂ O ₁₄	
Температура, °C		25°C	1000 °C	25 °C	1000 °C	25 °C	1000 °C
Удельная теплоемкость Дж/(г·К)		0,45	0,57	0,40	0,6	0,57	0,8
Теплопроводность, Вт/(м·К)	по оси X	1,3	1,1	1,22	1,18	1,47	1,35
	по оси Z	1,9	1,4	1,66	1,45	2,37	1,7
$\beta = \frac{\lambda_z}{\lambda_x}$, отн.ед		1,46	1,27	1,36	1,22	1,61	1,26
КТР, 10 ⁻⁶ ·К ⁻¹	по оси Z	нет	нет	4,45	5,6	3,3	5,8
	по оси X			6,13	8	6,67	8,5

Выводы по главе 3

1. Кристаллы ЛГТ при термоударе при закалке с перепадом температур от 70 до 150 °C выдерживают без разрушения термомеханические напряжения соответственно от 60 до 200 МПа, что ниже предела прочности ЛГТ, который составляет 300 МПа при 1300°C [1.51] и 400 -500 МПа при комнатной температуре. При закалке от температур от 200 °C до 1000 °C термомеханические напряжения соответственно увеличиваются до 300 – 1300 МПа и превышают значения предела прочности кристаллов и приводят к хрупкому разрушению кристаллов.

2. Установлено, что фазовый состав кристаллов семейства лангасита ($La_3Ga_5SiO_{14}$, $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$, $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$) устойчив при отжиге в вакууме до температуры 1000 °С и при отжиге на воздухе до 1200 °С.

Методом высокотемпературной порошковой рентгеновской дифрактометрии при нагреве в вакууме при температурах 1000 -1200°С обнаружено частичное разложение исходной фазы кристаллов с образованием обедненных галлием двойных и тройных фаз элементов, входящих в состав исследованных кристаллов (La_2O_3 , $La(GaO_3)$, TaO_2 , $La(TaO_4)$ и др.), что связано с процессом образования летучего оксида галлия и потерей галлия в приповерхностном слое кристаллов.

При нагреве порошков обнаружена рекристаллизация с преобладанием зерен Z ориентации и уменьшение дефектов и напряжений с отжигом.

В результате отжига до 1000 °С в вакууме происходит изменение параметра a кристаллической решетки кристаллов согласно тепловому расширению в соответствии с КТР. Высокая диффузионная подвижность ионов галлия с переходом в межузельные положения приводит к уменьшению параметра решетки и компенсирует температурное расширение кристалла в плоскости, перпендикулярной (0001), которая является наиболее устойчивой плотноупакованной плоскостью кристаллов лангасита.

3. Исследования теплофизических свойств монокристаллов семейства лангасита показали, что с увеличением температуры от комнатной до 1000°С температуропроводность всех исследуемых кристаллов монотонно уменьшается на 20 – 30 % в направлении оси Z и на 10-15% перпендикулярно ей; теплопроводность уменьшается, а удельная теплоемкость монотонно возрастает.

Обнаружено, что исследуемые кристаллы обладают необычно низкой теплопроводностью 1,2 – 2,4 Вт/м·К, величина которой на порядок ниже теплопроводности кристаллического кварца.

На температурных зависимостях теплофизических параметров монокристаллов семейства лангасита в диапазоне температур от комнатной до 1000°С выявлена анизотропия теплофизических параметров в основных кристаллографических направлениях, коэффициент анизотропии теплопроводности уменьшается на 10-20%.

При превышении температуры 500 °С значения теплоемкости перестают зависеть от температуры, что связано с переходом в область температур выше температуры Дебая, для этих кристаллов равной 460°С. В кристаллах катангасита нелинейное увеличение теплоемкости наблюдается до более высоких температур нагрева с выходом на независимость теплоемкости от температуры при нагреве выше 700–800 °С, что, очевидно, указывает на более высокую температуру Дебая в этих кристаллах и связано с более

совершенной упорядоченной структурой кристаллов катангасита по сравнению с лангаситом и лангататом.

При конструировании устройств на основе монокристаллов семейства лангасита необходимо учитывать как температурную зависимость теплофизических характеристик, так и уменьшение степени анизотропии теплопроводности с ростом температуры.

Наша работа показала возможность расширить температурный интервал (до 1000°C) работы пьезоэлементов на основе кристаллов семейства лангасита в качестве высокоэффективных датчиков давления, детонации, вибрации для космической и авиационной техники, в атомных реакторах, двигателях внутреннего сгорания.

Глава 4 Механические свойства кристаллов семейства лангасита

4.1 Микротвердость и микрохрупкость кристаллов семейства лангасита

Для работы с хрупкими твердыми кристаллами семейства лангасита определены оптимальные условия измерений микротвердости по методу Виккерса на приборе Tukon® 2100. Стандартные условия по времени приложения испытательной силы (нагружение) и выдержки под нагрузкой равны $\tau_{пр}=3$ сек. и $\tau_{вд}=11$ сек., соответственно. Для выбора оптимальной нагрузки проведены измерения микротвердости при нагрузках от 2 до 100г. Для выбора оптимальной нагрузки на индентор, не приводящей к разрушению вблизи отпечатков индентора, необходимо измерить зависимость определяемой микротвердости от нагрузки и выбрать нагрузку на участке независимости микротвердости от нагрузки.

На рисунке 4.1 представлена зависимость микротвердости от нагрузки для кристаллов лангасита.

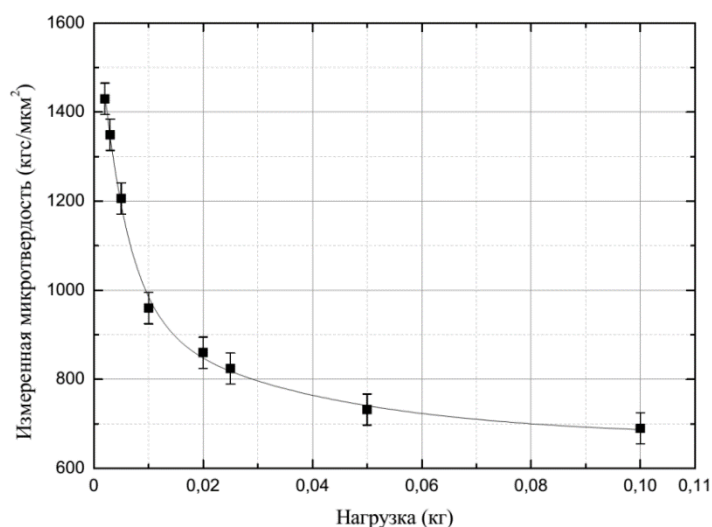


Рисунок 4.1 – Зависимость микротвердости от нагрузки.

Нагрузки на индентор Виккерса более 100 г приводят к сильному разрушению поверхности монокристаллов семейства лангасита (релаксация напряжений путем образования трещин), а при малых нагрузках, от 10 до 30 г, упругие силы релаксации приводят к уменьшению размера отпечатка и увеличению величины микротвердости, которая в этом случае будет не истинной. Оптимальной нагрузкой на индентор для нанесения отпечатков на достаточно твердые и в то же время хрупкие кристаллы семейства лангасита является нагрузка 50 г. После вдавливания индентора Виккерса под указанной

нагрузкой в чистую плоскую поверхность на ней оставался отпечаток в виде пирамиды с квадратным основанием.

На рисунке 4.2 представлен вид отпечатка индентора Виккерса, нанесенного на поверхность Z-среза (0001) и X-среза кристалла лангасита при нагрузке на индентор 50 г.

На каждой поверхности (0001), $(01\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ монокристалла лангасита было поставлено 20-25 отпечатков индентора Виккерса. Сразу после снятия нагрузки у многих отпечатков наблюдались радиальные трещины, по длине соизмеримые с диаметром отпечатка, либо больше диагонали отпечатка, иногда сколы. Такие отпечатки не принимались к расчету. Измерив с помощью филиарного устройства микроскопа прибора диагонали отпечатка d_1 и d_2 , находили среднее арифметическое. Эта величина принималась за расчетную длину диагонали отпечатка. Каждое значение микротвердости является результатом обработки 17-25 измерений с учетом погрешности измерения при доверительной вероятности $P=0,95$.

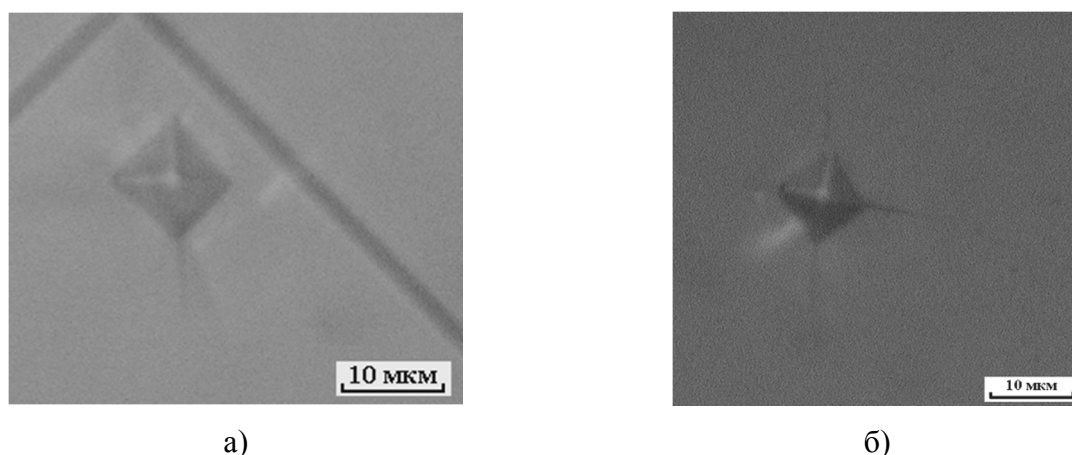


Рисунок 4.2 – Вид отпечатка индентора Виккерса, нагрузка 50 г, а) Z-срез кристалла лангасита, скол; б) X-срез кристалла ЛГС, трещина

Для определения трещиностойкости кристаллов проводили расчет коэффициента интенсивности напряжений по формуле (2.5). Длина радиальной трещины L измеряется с помощью филиарных линий микроскопа прибора у каждого из поставленных отпечатков с трещинами. Каждое значение трещиностойкости является результатом обработки 17-25 измерений с учетом погрешности измерения при доверительной вероятности $P=0,95$. Для кристаллов лангасита X-среза коэффициент вязкости разрушения равен $K_{1C} = 0,92 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{-1/2}$, что практически совпадает с результатами для лангасита X-среза $K_{1C} = 0,93 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{-1/2}$.

Результаты измерений радиальных трещин, величин микротвердости, коэффициента интенсивности напряжений для различно ориентированных образцов кристаллов лангасита представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Результаты измерений радиальных трещин, микротвердости, коэффициента интенсивности напряжений для различно ориентированных образцов кристаллов лангасита.

Кристаллографическая ориентация образца (hkl)	H, кгс•мм ⁻²	L, мкм	K _{1c} , МПа•м ^{1/2}
X-срез (11 $\bar{2}$ 0)	780	10,1	0,93±0,05
Y-срез (01 $\bar{1}$ 0)	770	9,3	0,98±0,05
Z-срез (0001)	740	7,0	1,4±0,05

Кристаллы семейства лантан-галлиевого силиката обладают сильной анизотропией всех свойств, что связано с особенностями строения их структуры. Кристаллическая решетка кристаллов семейства лангасита выстраивается путем наложения плотноупакованных плоскостей в последовательности АВАВАВ. Плотноупакованными плоскостями является плоскости Z-среза. В ходе исследования было отмечено, что отпечатки, нанесенные на поверхность Z-среза кристалла, практически не имеют трещин. Это связано с тем, что в наиболее плотноупакованной плоскости, где межатомные расстояния меньше, достаточно легко происходит вынос материала под индентором и перестройка структуры. Анизотропия твердости II рода в кристаллах лангасита и лангатата очевидно связана с различной ретикулярной плотностью граней и с величиной сил связей в них.

Наряду с анизотропией микротвердости, для кристаллов лангасита также характерна анизотропия трещиностойкости, равная отношению коэффициентов K_{1c} разных плоскостей. Коэффициент анизотропии вязкости разрушения Z и X-срезов – составляет 1,4, т.е. при одинаковой нагрузке, на поверхностях X-среза появление трещин происходит легче, чем на плоскости Z-среза, а наиболее твердые поверхности имеют меньший коэффициент интенсивности напряжений K_{1c}.

Анизотропия микротвердости в хрупких кристаллах семейства лангасита определяется возможностью массопереноса под индентором путем как движения дислокаций, так и с большей вероятностью при комнатной температуре перемещения межузельных атомов и вакансий кислорода и галлия. Кристаллы лангасита,

характеризующиеся слоистой структурой, имеют полярные зависимости микротвердости в плоскости измерения, т.е. анизотропию микротвердости 1-го рода. Так, на плоскости X массопереносу под индентором Кнуппа в направлении $[0001]$ соответствует большее значение микротвердости, что связано с затруднением массопереноса через слой плотнейшей упаковки, по сравнению с массопереносом в направлениях $[11\bar{2}0]$ и $[1\bar{1}00]$ в плоскости слоя. Анизотропия микротвердости в монокристаллах КТГС не обнаружена [1.53, 4.1]. Кристаллы КТГС - новые кристаллы, наиболее стехиометричные по своему составу из рассмотренных кристаллов, имеют наименьшее количество дефектов [1.53].

Массоперенос при индентировании существенно зависит от одновременного действия нескольких процессов различной физической природы, включающих изменение структурного состояния кристалла, образование различных дефектов кристаллической решетки, возникновение напряжений и другие эффекты. В работе [4.1] показано, что в кристаллах ЛГС и КТГС после высокотемпературного отжига при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в два раза уменьшается объем выноса материала над поверхностью, что связано с протеканием диффузионных процессов миграции точечных дефектов, приводящих к залечиванию отпечатка. Авторы [1.53, 4.1] не наблюдали при индентировании при комнатной температуре пластической деформации, протекающей путем дислокационного движения.

Высокотемпературный отжиг на воздухе и в вакууме приводит к снижению микротвердости, что связано с уменьшением внутренних термомеханических послеростовых напряжений кристалла и уменьшением анизотропии микротвердости кристаллов.

4.2 Исследование механических свойств кристаллов лангатата при одноосном сжатии и усталостных испытаниях

4.2.1 Разрушение кристаллов лангатата при одноосном сжатии

Исследованы механические свойства кристаллов семейства лангасита, на примере монокристаллов лангатата, методом одноосного сжатия и усталостных испытаний.

Исследование температурной зависимости разрушения при одноосном сжатии монокристаллов лангасита в работе [1.51] показало, что в кристаллах не было выявлено пластической деформации и кристаллы разрушались хрупко вплоть до $0,9 T_{пл}$, которая определена авторами как температура хрупко-пластического перехода. Для образцов из лангасита при температуре 1300°C наибольший предел упругости, равный $\sigma_u=290\text{ Мпа}$, имеют образцы с осью сжатия, параллельной оси Z, рисунок 1.11.

Всякий процесс деформации по достижении достаточно высоких напряжений заканчивается разрушением. Процесс разрушения начинается с образования трещин субмикроскопических размеров и заканчивается макроскопическим разделением образца на отдельные части. Считалось до работы [4.2], что хрупкое разрушение может произойти без предварительной макроскопической деформации, в то время как вязкому разрушению такая деформация всегда предшествует. Внешне хрупкое и вязкое разрушение отличаются в первую очередь величиной пластической деформации перед разрушением. В работах [4.2, 4.3, 4.4] установлено, что любому, в том числе хрупкому, разрушению материалов предшествует пластическая деформация. Перед хрупким разрушением она обычно намного меньше, чем перед вязким. Оба типа разрушения – вязкое и хрупкое – включают в себя две стадии: зарождение зародышевой трещины и ее распространение. По механизму зарождения трещин хрупкое и вязкое разрушение принципиально не различаются. В материале перед зарождением трещины происходит пластическая деформация путем движения дислокаций. Качественное различие между ними связано со скоростью распространения трещины.

Определение прочности монокристаллов лангатата проведены на испытательной машине ProLine фирмы Zwick/Roell при комнатной температуре при медленном одноосном сжатии, с относительной скоростью $0,001 \text{ мин}^{-1}$. Зависимость деформации от напряжения имеет линейный вид до напряжения 400-500 МПа, при котором происходит разрушение образцов взрывного типа, характерное для хрупких материалов, рисунок 4.3.

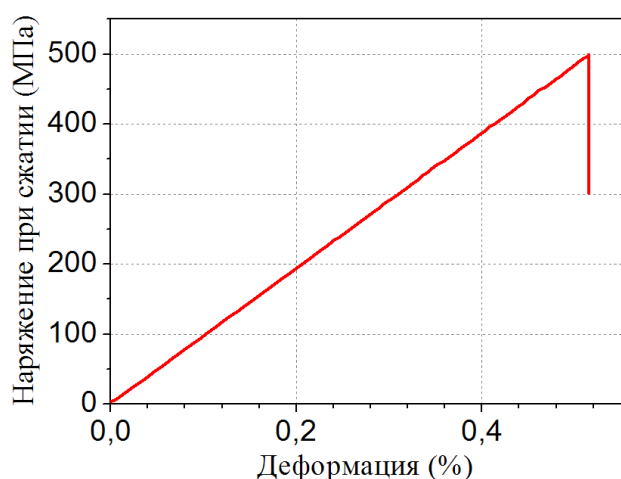


Рисунок 4.3 – Диаграмма сжатия напряжение - деформация кристалла лангатата при комнатной температуре

Напряжение разрушения 400-500 МПа является пределом прочности кристаллов лангатата при сжатии при комнатной температуре, максимальная деформация образцов при

этих условиях не превышает 0,5 %. При комнатной температуре кристаллы семейства лангасита разрушаются хрупко.

4.2.2 Усталостные испытания кристаллов лангасата

В двигателях внутреннего сгорания пьезоэлементы датчиков давления на основе монокристаллов лангасата находятся в экстремальных условиях переменных нагрузок, как механических, так и термических, их разрушение происходит вследствие усталости. Изменение состояния материалов при усталостном процессе отражается на их механических свойствах, макро- и микроструктуре, а также влияет на основные параметры резонатора, такие как частота и добротность. Усталостной прочности металлов и сплавов посвящено большое количество монографий и публикаций. Однако в связи с большим интересом к устройствам пьезотехники, для элементов из хрупких материалов – диэлектрических и полупроводниковых кристаллов, керамик, эксплуатирующихся в условиях переменных нагрузок, необходимо исследование усталостной прочности. Поведение хрупких кристаллов при циклических нагрузках мало изучено, а без учета механизмов их разрушения и причин деградации в процессе работы структуры и свойств кристаллов – невозможно прогнозировать работоспособность пьезоэлектрических элементов пьезотехники.

Усталостное разрушение – это разрушение материала под действием повторно-переменных напряжений. Усталость материала – постепенное накопление повреждений в материале под действием переменных напряжений, приводящих к образованию трещин в материале и разрушению. Выносливость – способность материала сопротивляться усталостному разрушению. Физические причины усталостного разрушения материалов достаточно сложны и еще не до конца изучены. Одной из основных причин усталостного разрушения принято считать образование и развитие трещин.

Предел выносливости (σ_R) – наибольшее (предельное) напряжение цикла, при котором не происходит усталостного разрушения образца после произвольно большого числа циклов.

Так как испытания нельзя проводить бесконечно большое время, то число циклов ограничивают некоторым пределом, который называют базовым числом циклов. В этом случае, если образец выдерживает базовое число циклов (для черных металлов – $N = 10^7$), то считается, что напряжение в нем не выше предела выносливости.

Для пульсатора Amsler 20 HFP 5100 фирмы Zwick/Roell нагрузка в 20 кН является максимально возможной, время испытаний было ограничено возможностями эксплуатации

установки и не превышало 60 минут для каждого образца при количестве циклов 300000 и резонансной частоте от 100 до 150 Гц все испытания проведены при комнатной температуре. Для кристаллов лангатата суммарный размах приложенных нагрузок в 20 кН (200 МПа) в 2,5 раза меньше предела прочности при одноосном сжатии (500 МПа), рисунок 4.3. Скорость приложения статической нагрузки на образец составляла 0,5 кН/сек. Величина прикладываемой статической нагрузки сжатия варьировалась от 0,3 до 15,0 кН (3 – 150 МПа), а величина динамической нагрузки от 0,2 до 10,0 кН (2 – 100 МПа). После установления заданной величины статической нагрузки включался подъем динамической нагрузки. Диаграммы приложения статической и динамической нагрузки к образцу при усталостных испытаниях на высокочастотном пульсаторе с электромагнитным резонансным приводом Amsler 20 HFP 5100 фирмы Zwick/Roell приведены на рисунке 4.4.

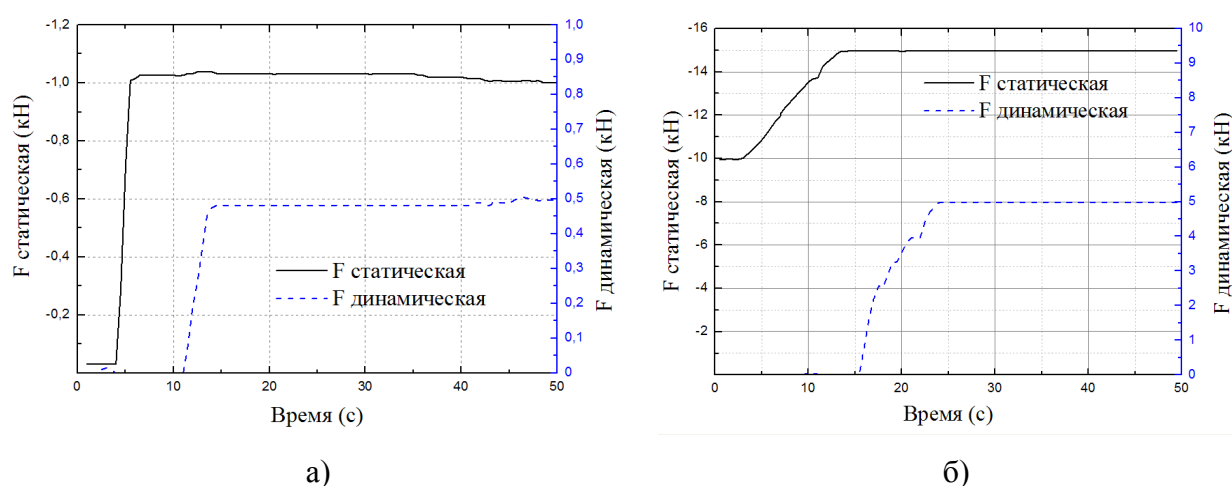


Рисунок 4.4 – Диаграммы приложения статической и динамической нагрузки

Для хрупких материалов очень важна скорость приложения статической нагрузки и скорость выведения на режим динамической составляющей нагрузки. Как видно из диаграмм на рисунке 4.4а, приложение статической нагрузки происходит со скоростью около 0,5 – 1 кН/с, что является очень жестким режимом для хрупких материалов.

Динамическая нагрузка прикладывалась к образцу после выхода на режим статической через 4 – 5 с, со скоростью 0,3-0,6 кН/с.

Испытания показали, что для проведения усталостных испытаний таких хрупких материалов, какими являются кристаллы лангатата, для предотвращения случайного разрушения кристаллов при приложении нагрузок, необходимо выполнение следующих технических условий проведения эксперимента:

- установка для испытаний должна иметь шарнирный подвод нагрузки, выравнивающий отклонения по плоскопараллельности как торцов образца, так и прижимаемых к образцу пуансонов;

- выход на жесткий режим испытаний должен быть обеспечен медленным подводом прилагаемых статической и динамической нагрузок.

Резонансная частота циклирования нагрузки зависела от условий нагружения в соответствии с резонансным приводом и была равна от 100 до 150 Гц. Этот параметр чувствителен к моменту разрушения образца и поэтому в процессе испытания постоянно фиксируется не только величина частоты, но и ее изменение. На рисунке 4.5 представлена зависимость изменения частоты циклов нагружения от времени испытания для образцов лангатата. Изменение частоты нагружения до образования трещин не превышало 0,25 Гц, т.е. в процессе циклического нагружения значение жесткости образцов практически не изменялось (растрескивание материала не происходило). Изменение резонансной частоты испытаний указывает на изменение жесткости образцов, зарождение трещин и их скорое разрушение.

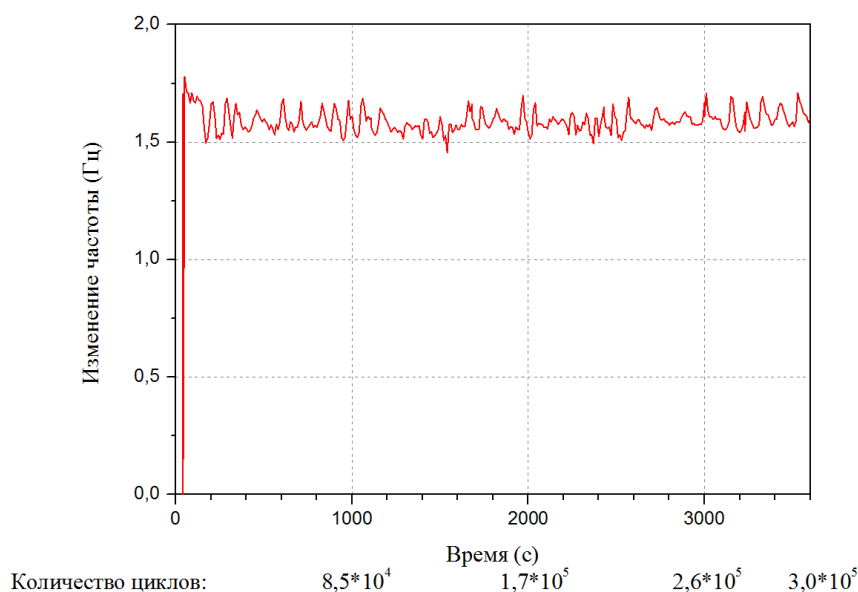


Рисунок 4.5 – Зависимость изменения частоты циклов нагружения от времени испытания образца лангатата (частота 99 Гц, $P_{\text{стат}} = 2$ кН, $P_{\text{дин}} = 0,5$ кН)

Исследования усталостной прочности при приложении более высоких нагрузок проведено на объемных образцах в виде кубиков размером $10 \times 10 \times 10$ мм³ и на пластинах $10 \times 10 \times 3$ мм³ с приложением нагрузки в направлении осей X и Z. В установке на высокочастотном пульсаторе с электромагнитным резонансным приводом Amsler 20 образец зажимается между металлическими пуансонами.

Нами был разработан режим щадящего приложения нагрузки на образец, заключающийся в постепенном повышении нагрузки в несколько (4-5) этапов для того, чтобы избежать фактического удара при одноэтапном приложении нагрузок.

Сначала образец нагружался с небольшой нагрузкой $P_{\text{стат}}=1$ кН (10 МПа), $P_{\text{дин}}=0,5$ кН (5 МПа) с количеством циклов 10^4 для того, чтобы образец зажать между пуансонами *без удара* и избежать трещин в момент приложения динамической нагрузки. Далее нагрузка повышалась до $P_{\text{стат}}=11$ кН, $P_{\text{дин}}=9$ кН, количество циклов 10^5 . Если образец не растрескивался за это время, нагружение прекращалось, нагрузка повышалась, и испытания продолжались в более напряженном требуемом варианте. Всего образцы выдержали без разрушения суммарную нагрузку в 20 кН (200 МПа) при количестве циклов $2 \cdot 10^5$.

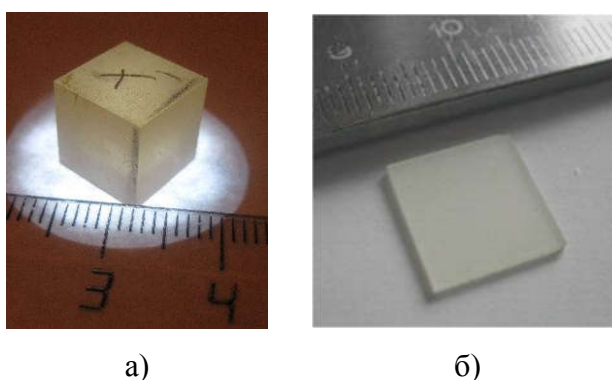


Рисунок 4.6 – Образцы после $2 \cdot 10^5$ циклов нагружения при нагрузке 20 кН (200 МПа): а) кубик кристалла лангатата X-срез ($10 \times 10 \times 10$ мм³); б) пластина лангатата X-срез ($12 \times 12 \times 3$ мм³).

По закону Гука рассчитана деформация, возникающая при напряжении, создаваемом нагрузкой 20 кН, которое равно $\sigma_{11} = -2 \cdot 10^8$ Н/м². Рассчитаем компоненты тензора деформации, возникающей в кристалле лангатата:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -17,5 & 0 & 0 \\ 0 & 8,04 & 7,56 \\ 0 & 7,58 & 3,76 \end{bmatrix} \cdot 10^{-4}$$

Относительная деформация определяется отношением изменения размера образца к соответствующим начальным размерам. Зная относительную деформацию, найдем конечные размеры нашего образца после приложения нагрузки 20 кН. Относительная деформация в направлении оси X равна $\varepsilon_{11} = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = -17,5 \cdot 10^{-4}$.

Отсюда получаем конечную длину $l_1 = 0,998 \text{ см}$ образца вдоль оси X. Деформация в направлении оси X равна 0,2%, рисунок 4.7 (а).

Относительная деформация в направлении оси Y равна $\varepsilon_{22} = 8,04 \cdot 10^{-4}$. Отсюда получаем конечную длину образца вдоль оси Y . $l_2 = 1,0008 \text{ см}$. Относительная деформация в направлении оси Z равна $\varepsilon_{33} = 3,76 \cdot 10^{-4}$. Отсюда получаем конечную длину образца вдоль оси Z $l_3 = 1,0004 \text{ см}$. Кроме прямой деформации вдоль главных осей X,Y,Z в образце при приложении нагрузки вдоль оси X еще есть и сдвиговая деформация, действующая в плоскости YZ. Относительная деформация в плоскости YZ равна $\varepsilon_{23} = 7,58 \cdot 10^{-4}$, которая удлиняет диагональ образца, равную 1,41 см в исходном состоянии, на 0,06%. Длина диагонали после деформации, лежащая в плоскости YZ, равна 1,4108 см.

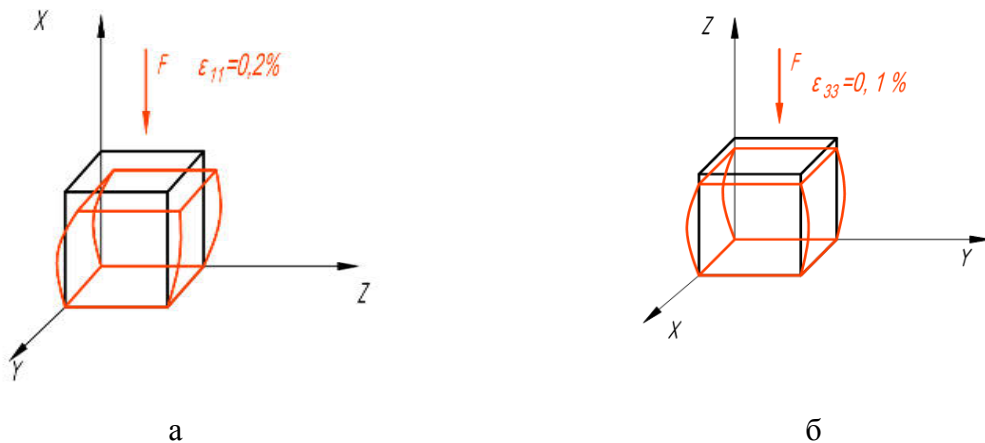


Рисунок 4.7 – Схема деформации, возникающей в кристалле ЛГТ при внешней механической нагрузке: а) при приложении нагрузки вдоль оси X; б) при приложении нагрузки вдоль оси Z

При приложении нагрузки в направлении Z образец в виде кубика ($10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$) выдержал нагрузку $P_{\text{стат}} = 10 \text{ кН}$, $P_{\text{дин}} = 5 \text{ кН}$ до $8 \cdot 10^4$ циклов без разрушения. При увеличении нагрузки до $P_{\text{стат}} = 15 \text{ кН}$, $P_{\text{дин}} = 5 \text{ кН}$ при $15 \cdot 10^3$ циклах нагружения в кристалле появилась трещина вдоль плоскости Y-среза. Напряжение, создаваемое нагрузкой 15 кН, равно $\sigma_{33} = -1,5 \cdot 10^8 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$.

В таблице 4.2 приведены компоненты тензора деформации ε_{ij} в направлении X, Y Z, возникающей в кристалле при напряжении $\sigma_{33} = -1,5 \cdot 10^8 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$, и конечная длина образца l_i вдоль осей X, Y, Z.

Таблица 4.2 - Компоненты тензора деформации ε_{ij} и конечная длина образца l_i вдоль осей X, Y, Z.

$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$	$l_{1,2}$, см	ε_{33}	l_3 , см
$2,8 \cdot 10^{-4}$	1,0003	$-7,9 \cdot 10^{-4}$	0,999

Деформация в направлении оси Z равна 0,1%, рисунок 4.7 (б). Величина предела выносливости исследованных кристаллов лангата как в виде пластин ($12 \times 12 \times 3$ мм³), так и в виде кубиков ($10 \times 10 \times 10$ мм³) при комнатной температуре при знакопостоянном циклическом нагружении сжатием с частотой около 150 Гц составляет 20 кН в направлении X, при количестве циклов нагружения (без образования видимых макротрещин) $3 \cdot 10^5$. В направлении Z предел выносливости равен 15 кН (150 Мпа) при количестве циклов нагружения (без образования видимых макротрещин) $2 \cdot 10^5$.

При проведении циклического нагружения вдоль оси X в кристалле возникает деформация вдоль главных осей: вдоль X – деформация сжатия, вдоль Y, Z – деформация растяжения, а также сдвиговая в плоскости YZ. Максимальная деформация сжатия возникает вдоль оси X и равна 0,2%, что связано с тем, что в элементарной ячейке вдоль оси X расположены декаэдрические (А), октаэдрические (В) позиции и пустое пространство вокруг А, В и тетраэдрической (С) позиции, которое способствует движению катионов вдоль оси X.

При проведении испытаний вдоль оси Z в кристалле возникает деформация только вдоль главных осей. Максимальная деформация при сжатии в кристалле возникает вдоль оси Z и составляет 0,1%.

4.2.3 Влияние электрических полей на предел выносливости

В действительности все свойства кристалла взаимосвязаны, и под влиянием внешних сил возникает не одно, а несколько явлений, взаимодействующих друг с другом. Так нагревание кристалла может вызвать не только тепловое расширение, но и термоупругие напряжения, электрическую поляризацию и т.д.

Единое рассмотрение тепловых, электрических и механических свойств возможно потому, что все они относятся к равновесному состоянию. Это означает, что при измерении таких свойств кристалл может находиться в равновесии с окружающей средой, так что ни состояние кристалла, ни состояние окружающей среды не изменятся со временем, другими словами, эти свойства относятся к термодинамически обратимым изменениям. Испытания

пьезоэлектрических кристаллов требует, прежде всего, учета электрических полей, возникающих при нагружениях. Взаимная связь физических свойств и явлений в кристаллах описывается следующими уравнениями [4.5]:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij} &= S_{ijkl}\sigma_{kl} + d_{kij}E_k + \alpha_{ij}\Delta T, \\ D_i &= d_{ijk}\sigma_{jk} + \chi_{ij}E_j + p_i\Delta T, \\ \Delta S &= \alpha_{ij}\sigma_{ij} + p_iE_i + \frac{C}{T}\Delta T\end{aligned}\quad (4.1)$$

где ε_{ij} - тензор деформации;
 S_{ijkl} - коэффициенты упругой податливости;
 σ_{kl} - механические напряжения
 d_{kij} - пьезоэлектрический модуль;
 E_k - напряженность электрического поля;
 α_{ij} - коэффициенты термического расширения;
 ΔT - изменение температуры;
 D_i - электрическая индукция;
 χ_{ij} - диэлектрическая проницаемость;
 p_i - пьезоэлектрические коэффициенты;
 ΔS - изменение энтропии;
 C - теплоемкость на единицу объема;
 T - Абсолютная температура.

Для исследования влияния электрических полей на предел выносливости пьезоэлектрического кристалла лангата проводили испытания при циклических нагружениях с изолированием образцов от металлических пуансонов и без изоляции, с установкой образцов на заземленные металлические пуансоны. Для изолирования образца от металлических пуансонов использовали слюду.

При проведении испытаний без изоляции образца, возникающий при механической нагрузке в кристалле электрический заряд стекал через металлические пуансоны. При таких

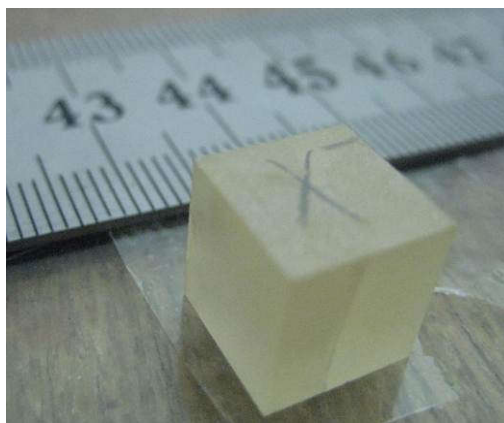
испытаниях при поэтапном повышении нагрузки образцы выдерживали без разрушения суммарную нагрузку в 20 кН (200 МПа) при количестве циклов нагружения $2 \cdot 10^5$.

Исследованию влияния электрического поля на дислокации при деформировании кристаллов посвящено много работ. В работе [4.6] исследовано влияние электрического поля на дислокации в кристаллах LiF и NaCl. На кристаллах LiF исследовали дислокационный заряд на разных стадиях пластической деформации кристаллов и выявили определенную корреляцию между видом кривой деформирования и электрическим сигналом, связанным с выходом заряженных дислокаций на поверхность. Электрический сигнал наблюдается только при активном деформировании кристалла, а появление сигнала – при напряжении $0,3\tau_y$ (τ_y – предел текучести). Максимальное значение электрического сигнала отвечает площадке текучести при одиночном скольжении. Приложение электрического поля до 30 МВ/м во время испытаний кристаллов NaCl на ползучесть приводит к скачкообразному возрастанию деформации.

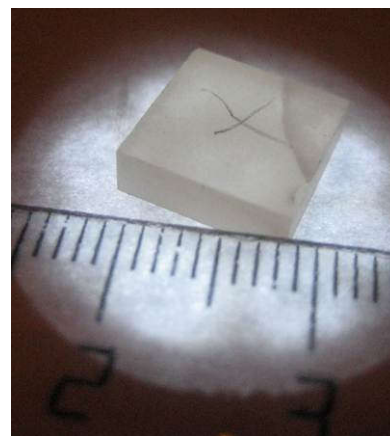
При исследовании твердости кристаллов NaCl в электрическом поле наблюдалось возникновение асимметрии дислокационной розетки возле отпечатка индентора на плоскости скола кристалла NaCl. При действии электрических полей снижаются уровень внутренних напряжений в деформированных кристаллах NaCl и напряжение старта дислокации.

В кристаллах LiF и NaCl движущиеся дислокации взаимодействуют с центрами торможения. Помимо силового воздействия на заряженную дислокацию возможно также действие электрического поля на тормозящие движение дислокаций примесные локальные центры, причем в этом случае действие поля должно сводиться к переориентации диполей «примесь + вакансия» относительно дислокационной линии. Есть зависимость величины и знака электропластического эффекта от направления вектора электрического поля.

При исследовании влияния пьезоэлектрического эффекта при циклических испытаниях образцов в условиях изоляции слюдой, обнаружено, что предел выносливости образцов, как в виде пластин ($10 \times 10 \times 3$ мм³), так и в виде кубиков ($10 \times 10 \times 10$ мм³), уменьшается. Для лангата с нагружением на плоскость X-среза образцов как в виде пластин ($10 \times 10 \times 3$ мм³), так и в виде кубиков ($10 \times 10 \times 10$ мм³), максимальная суммарная нагрузка, выдерживаемая без разрушения, составляет 6 кН до количества циклов нагружения 10^5 . При увеличении нагрузки до $P_{\text{стат}} = 5$ кН, $P_{\text{дин}} = 2,5$ кН в образцах появляются трещины, рисунок 4.8.



а



б

Рисунок 4.8 – Разрушение после приложения циклической суммарной нагрузки 7,5 кН при изоляции нагружаемых поверхностей: а) кубик кристалла лангатата X-срез ($10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$); б) пластина лангатата X-срез ($12 \times 12 \times 3 \text{ мм}^3$).

Суммарная нагрузка на образец 6 кН/см^2 может вызывать электрические поля вследствие прямого пьезоэффекта, равные $12,8 \text{ кВ/см}$, рассчитанные по формуле (1.1) Для сравнения, в кварцевой пластине толщиной 1 см при такой же нагрузке возникают поля $24,8 \text{ кВ/см}$, которые могут приводить вследствие обратного пьезоэффекта к увеличению толщины пластинки на $0,8 \text{ мкм}$ у кварца и на $14,8 \text{ мкм}$ в кристалле лангасита, что равно относительной деформации $8 \cdot 10^{-5}$ и $1,5 \cdot 10^{-3}$, соответственно.

В данном случае при испытаниях с изоляцией образцов от пуансонов мы считаем, что кристалл электрически зажат ($D=0$), имеется разность потенциалов. При нагрузке возникает электрический заряд вследствие прямого пьезоэлектрического эффекта, который накапливается вследствие того, что изоляционный материал (слюда) не дает релаксировать заряду (стекать) на металлические пуансоны.

Температура постоянна – отсутствует тепловое расширение, не наблюдается изменения теплоемкости, пьезоэлектрического эффекта, электрокалорического и пьезокалорического эффектов в кристаллах лангатата. Поэтому в данном случае мы рассматриваем не только деформацию, возникающую по закону Гука, но и деформацию, возникающую вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта.

Механическая нагрузка прикладывалась в направлении X с изолированием образца от металлических пуансонов. Так как образец изолирован, при механической нагрузке в нем возникают электрические поля, которые вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта приводят к возникновению дополнительной деформации. Рассчитанная деформация, получаемая при механическом воздействии нагрузки 7,5 кН и возникающего электрического поля напряженностью $E=2,9 \text{ МВ/м}$ представлена ниже.

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -6,75 & 0 & 0 \\ 0 & 3,20 & 2,98 \\ 0 & 2,98 & 1,41 \end{bmatrix} \cdot 10^{-4}$$

Относительная деформация определяется отношением изменения размера к соответствующим начальным размерам образца. Зная относительную деформацию, найдем конечные размеры образца после приложения нагрузки 7,5 кН. В таблице 4.3 приведены компоненты тензора деформации ε_{ij} в направлении X, Y Z, возникающей в кристалле при напряжении сжатия $\sigma_{33} = -0,75 \cdot 10^8 \frac{H}{M^2}$, и конечная длина образца l_i вдоль осей X, Y, Z.

Таблица 4.3 - Компоненты тензора деформации ε_{ij} и конечная длина образца l_i вдоль осей X, Y, Z.

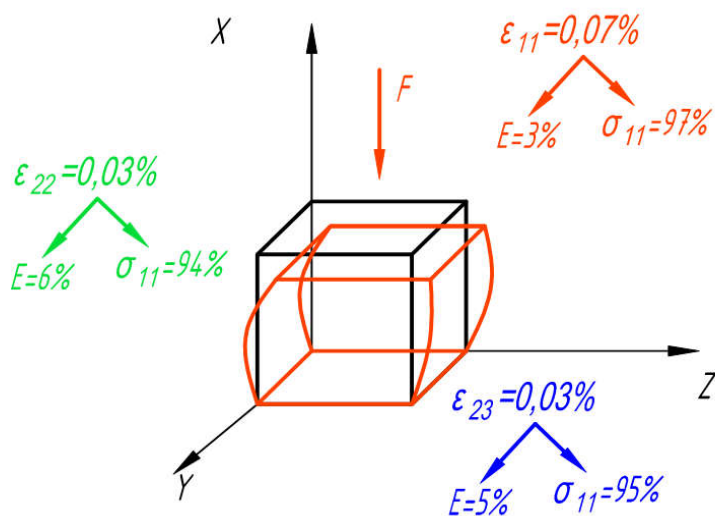
ε_{11}	$l_1, \text{ см}$	ε_{22}	$l_2, \text{ см}$	ε_{33}	$l_3, \text{ см}$
$6,75 \cdot 10^{-4}$	0,99932	$3,2 \cdot 10^{-4}$	1,00032	$1,41 \cdot 10^{-4}$	1,00014

Деформация в направлении оси X равна 0,07%, рисунок 4.9. Кроме прямой деформации вдоль главных осей X, Y, Z в образце при приложении нагрузки вдоль оси X еще есть и сдвиговая деформация, действующая в плоскости YZ. Относительная деформация в плоскости YZ равна $\varepsilon_{23} = 2,98 \cdot 10^{-4}$, которая удлиняет диагональ образца, равную 1,41 см, на 0,03%. Длина диагонали после деформации, лежащая в плоскости YZ равна 1,41014 см.

Дополнительная деформация, возникающая вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта, составляет 3 % от общей деформации, все остальное вносит механическое воздействие. В направлении Y деформация составляет 0,032%. Деформация, возникающая вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта, составляет 6 % от общей деформации. При испытаниях с изоляцией максимальная нагрузка, выдерживаемая кристаллом в направлении вдоль оси X, равна 7,5 кН, деформация, возникающая при такой нагрузке, равна 0,07%.

По литературным данным доминирующий вклад в механизм возникновения пьезоэффекта вносит сдвиг крупного катиона в декаэдрической позиции. Сдвиг этого катиона производится через пустоту в направлении октаэдрической позиции. Вследствие этого ребра тетраэдров, лежащие вдоль параметров a и b уменьшаются, а в перпендикулярном направлении увеличиваются, то есть растягиваются. Направление, перпендикулярное параметру a , – это направление кристаллофизической оси Y. Вследствие пьезоэлектрического эффекта вносится деформация вдоль оси Y. Таким образом, при

испытаниях с изоляцией максимальная нагрузка, выдерживаемая кристаллом без разрушения, снижается на 60%.



$\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{23}$ - относительная деформация;

E – доля деформации, возникающей вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта;

σ_{11} – доля деформации, вносимой внешним механическим воздействием.

Рисунок 4.9 – Схема деформации, возникающей в образце ЛГТ при внешней механической нагрузке $F = 7,5$ кН при изоляции образца от металлических пуансонов

При приложении нагрузки к образцу как в виде пластин ($10 \times 10 \times 3$ мм³), так и в виде кубиков ($10 \times 10 \times 10$ мм³) в направлении Z в условиях электрически зажато кристалла (с изоляцией) образцы в среднем выдерживают нагрузку от $P_{\text{стат}} = 7$ кН, $P_{\text{дин}} = 2,5$ кН до $P_{\text{стат}} = 10$ кН, $P_{\text{дин}} = 3,5$ кН до 10^4 циклов. Если же появляются трещины, то они проходят по плоскости Y , рисунок 4.10. При приложении нагрузки вдоль Z электрического поля не возникает, то есть происходит только механическая деформация кристалла.

В данном случае при испытаниях с изоляцией в кристалле возникает электрический заряд вследствие прямого пьезоэлектрического эффекта, то есть кристалл электрически зажат ($D=0$) и имеет разность потенциалов. В пьезоэлектрических кристаллах, на примере кварца, Иоффе А. Ф. [4.7] исследовал связь механических и электрических свойств.

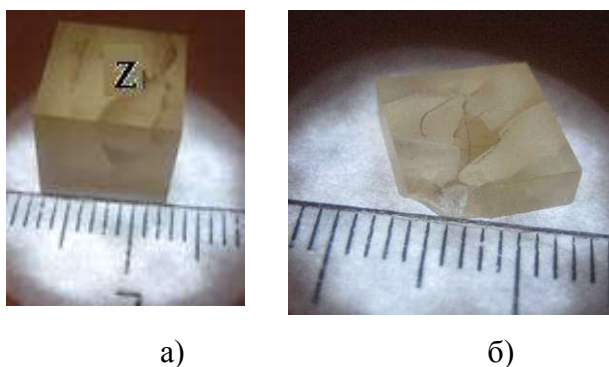


Рисунок 4.10 – Разрушение после приложения циклической суммарной нагрузки 13,5 кН, 10^4 циклов нагружения, при изоляции нагружаемых поверхностей: а) кубик кристалла лангатата Z-срез ($10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$); б) пластина лангатата Z-срез ($12 \times 12 \times 3 \text{ мм}^3$)

Устранить деформацию после нагрузки удалось после увеличения электропроводности посредством облучения кристалла рентгеновскими лучами, а затем видимым светом.

При циклических воздействиях в кристалле возникает переменное электрическое поле с частотой, равной частоте циклического механического воздействия. Электрическое поле ведет к появлению упругой деформации в кристалле вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта.

В кристалле в процессе деформации возникают электрические заряды, медленно исчезающие, вследствие того, что кристалл имеет малую электропроводность (проводимость). Расчеты показали, что напряженность электрического поля возникших зарядов велика. Расчет прямого продольного пьезоэлектрического эффекта в электрически зажатых кристаллах при циклических нагрузках показал, что на противоположных сторонах образцов из лангатата X-среза при амплитуде напряжений $7,5 \text{ кН/см}^2$ электрические поля могут достигать $2,9 \text{ МВ/м}$. Эти заряды создают дополнительные силы, поддерживающие упругую деформацию после снятия нагрузки. Максвелловское время релаксации зарядов (установление электронейтральности) в кристалле после снятия нагрузки составляет более 4 часов.

Изоляционный материал способствует накоплению заряда в кристалле, увеличению деформации кристалла за счет обратного пьезоэлектрического эффекта, что может приводить к накоплению остаточных дефектов и определяет изменение микроструктуры кристалла. Это может обуславливать уменьшение предела выносливости при нагружении по оси X на 60% для кристаллов лангатата в условиях их изоляции.

4.3 Механизмы пластической деформации и разрушения хрупких кристаллов лангганата под действием циклических знакопостоянных нагрузок

Периодичность и стадийность пластической деформации при статическом нагружении и усталости имеют много общего. Как при статических, так и при усталостных испытаниях можно делить весь процесс деформации и разрушения на два основных периода: I - период зарождения трещин; II- период распространения трещин. При этом период зарождения трещин, как при усталости, так и при статической деформации, делят на три основные стадии: микротекучесть, текучесть, упрочнение (разупрочнение).

Обычно рассматривают процесс усталости металлов, состоящий из следующих четырех периодов [4.8, 4.9]. Первая стадия – инкубационный период, связанный с накоплением искажений кристаллической решетки. Эта стадия характеризуется отсутствием грубых полос скольжения и нарушений сплошности (отсутствие субмикротрещин). Наблюдается увеличение плотности дислокаций в локальных объемах металла до критической. При достижении критической плотности дислокаций, взаимодействие дислокаций приводит к ослаблению сопротивления пластической деформации и к нарушению сплошности металла, микротвердость снижается. С этого момента начинается второй период усталости – период разрыхления, связанный с появлением нарушений сплошности (зарождение и развитие субмикротрещин до микроскопических размеров). Микроструктурная картина этого периода характеризуется образованием и развитием в отдельных зернах грубых полос скольжения, то- есть второй период является ступенью накопления повреждаемости. III период – развитие микротрещины до макротрещины критического размера. Микроструктурным признаком начала III периода является распространение грубых следов скольжения. IV период (окончательное разрушение) – самопроизвольное распространение макротрещин критического размера. Продолжительность периода зависит от запаса упругой энергии системы и свойств материала. Для массивных образцов продолжительность IV периода может быть значительной.

В сложном процессе усталости материала можно выделить более простые процессы, определяющие накопление усталостных повреждений. Эти процессы сначала проявляются как локальные пластические деформации. Признаком этой деформации в наиболее слабых и наиболее благоприятно ориентированных по отношению к приложенному напряжению зернах является появление линий скольжения и состоящие из них зоны скольжения.

Характерным для усталостных явлений являются: сильно выраженная локальность пластической деформации, циклическое упрочнение; зарождение, развитие и объединение

микротрещин. Локальность пластической деформации проявляется в развитии грубых полос скольжения. Полосы скольжения являются наглядным признаком пластической деформации. По мере роста нагрузки происходит заполнение линиями скольжения зон между ранее образованными линиями скольжения. Вместе с развитием скольжения происходит упрочнение.

Структурные изменения, вызванные пластической деформацией и усталостными повреждениями под воздействием циклических нагружений, существенно влияют на физические и механические свойства материала. Изменяются характеристики пластичности, предел выносливости, прочности на растяжение и на разрыв, твердость, коэффициент упругости, коэффициент трения, магнитные, электрические и тепловые свойства.

Разрушение исследуемых нами хрупких кристаллов имеет много общего с разработанными периодами разрушения пластичных материалов – металлов. Общий вид разрушения образцов ЛГТ размером $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$ после циклических испытаний при комнатной температуре при $P_{\text{стат}} = 2 \text{ кН}$, $P_{\text{дин}} = 1 \text{ кН}$, при количестве циклов нагружения – 10^5 , приведен на рисунке 4.11.

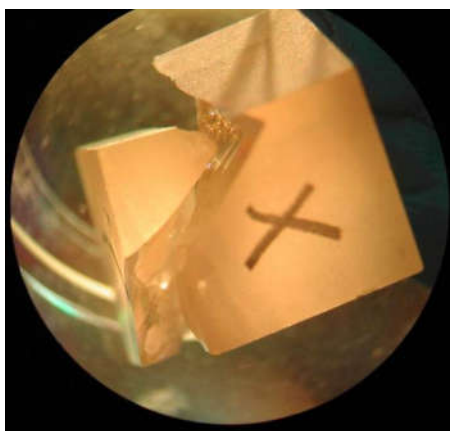


Рисунок 4.11 – Общий вид разрушения образцов ЛГТ после циклических испытаний при комнатной температуре

Разрушение образцов в большинстве случаев происходит в процессе растрескивания по плоскостям γ . На рисунке 4.12 представлена картина разрушения образцов после приложения нагрузки $P_{\text{стат}} = 1 \text{ кН}$, $P_{\text{дин}} = 0,5 \text{ кН}$, количество циклов нагружения – $2 \cdot 10^5$.

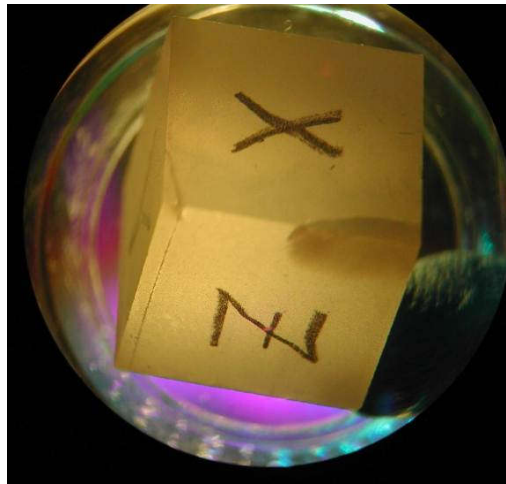


Рисунок 4.12 – Общий вид разрушения образцов ЛГТ размером $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ после циклических испытаний при комнатной температуре при нагрузке $P_{\text{стат}} = 1 \text{ кН}$, $P_{\text{дин}} = 0,5 \text{ кН}$, количество циклов нагружения $2 \cdot 10^5$

На рисунке 4.13 приведена частотно-временная зависимость для образца, в котором образовалась трещина в процессе испытания.

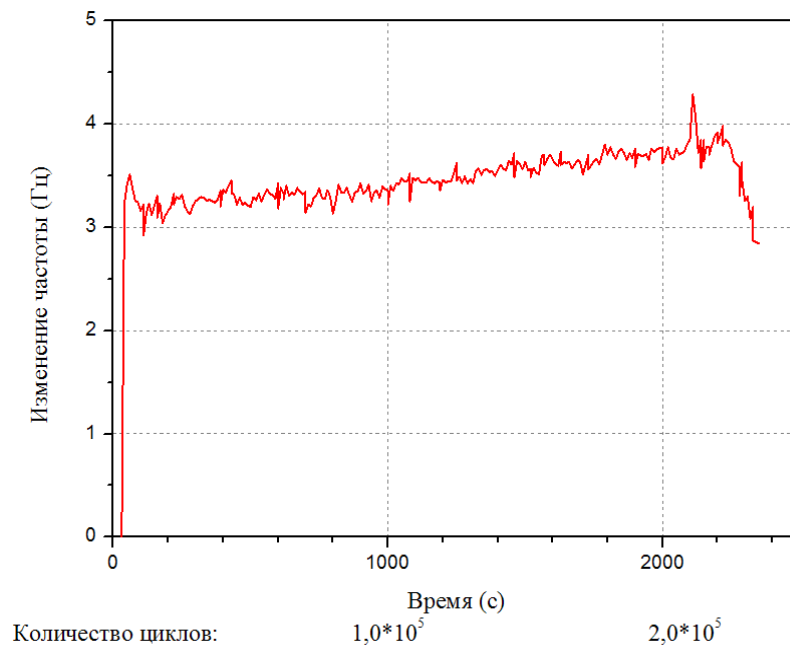


Рисунок 4.13 – Зависимость изменения частоты циклов нагружения от времени испытания образца (частота 99 Гц, $P_{\text{стат}} = 2 \text{ кН}$, $P_{\text{дин}} = 1 \text{ кН}$)

В течение 30 минут испытания (до $\sim 2,0 \cdot 10^5$ циклов нагружения) наблюдается повышение частоты в пределах 1 Гц, – это не прямое подтверждение пластической деформации и дислокационного упрочнения материала, очевидно, связанное с повышением плотности дислокаций в процессе приложения циклических нагрузок и соответственно, с

упрочнением кристалла; а затем скачкообразное уменьшение резонансной частоты нагружения, вызванное резким падением жесткости кристалла при появлении трещины.

Увеличение как статической, так и динамической нагрузки, изменяет фразктоструктуру разрушенных кристаллов.

Картины изломов сколов образцов после циклических воздействий представляют собой сложную ручьевую структуру. Сложная картина разрушения кристалла на 6 этапе нагружения после 10^5 циклов нагружения при статической нагрузке 15 кН и динамической нагрузке 5 кН (50 МПа) представлена на рисунке 4.14.

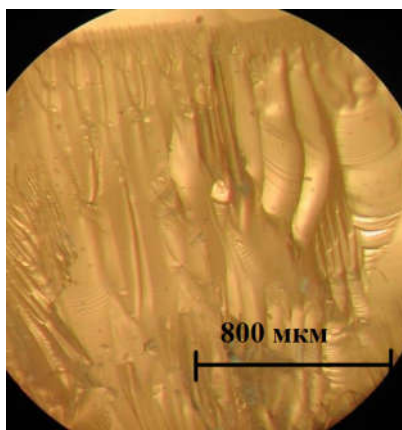


Рисунок 4.14 – Поверхность скола образца, разрушившегося после 6 этапов испытаний циклических воздействий с повышением динамической нагрузки от 2 до 15 кН– $\times 70$

Микроструктура образцов лангатата после циклических воздействий была исследована после избирательного травления сколов в смеси кислот $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:1$. На рисунке 4.15 приведена микроструктура поверхности скола образца с высокой плотностью остаточных дефектов после циклических воздействий, при статической нагрузке 11 кН, динамической 9 кН, разрушение прошло после 10^5 циклов нагружения, плотность дислокаций после избирательного травления составляла более 10^8 см^{-2} .

Единый подход к описанию процессов разрушения металлов при кратковременном статическом и при циклическом нагружении основан на универсальности механизмов разрушения и критических деформационных структур-аттракторов, завершающих эволюцию структур при предшествующей разрушению пластической деформации.

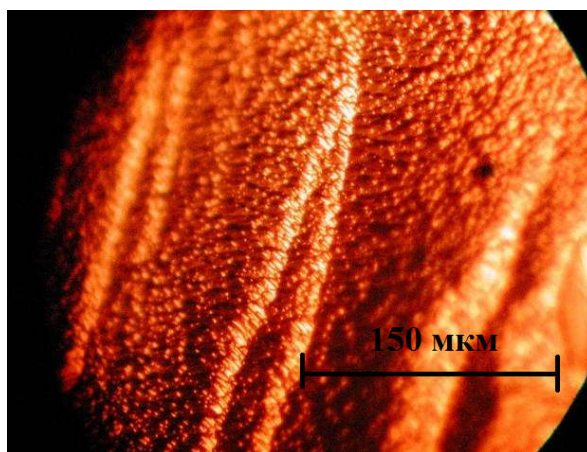


Рисунок 4.15 – Высокая плотность остаточных дефектов в кристаллах после циклических воздействий, ($P_{\text{стат}}=11$ кН, $P_{\text{дин}}=9$ кН). Разрушение после 10^5 циклов (x300)

В рамках такого подхода стадийность механизмов разрушения связывается с наличием двух классов критических деформационных структур – дислокационных структур и двухуровневой (микро- и мезоскопической) фрагментированной структуры, – в которых реализуются механизмы разрушения трех основных типов:

- механизмы разрушения сколом (в том числе микро- и квазисколом), инициированные критическими дислокационными структурами;
- механизмы расслаивания при статическом нагружении и периодического расслаивания-разрыва при циклическом нагружении, обусловленные развитием трещин вдоль границ мезофрагментов критической фрагментированной структуры;
- механизм роста и объединения микропор, связанный с зарождением трещин у границ микрофрагментов критической фрагментированной структуры.

В литературе рассматривают два механизма пластической деформации в кристаллах: первый – путем движения точечных дефектов, второй – путем движения дислокаций. Пластическая деформация при движении точечных дефектов обнаружена в работах Акчурина М.Ш. [4.11] в кристаллах алюмо-иттриевого граната при действии сосредоточенной нагрузки при микроиндетировании. В нашей работе при циклических нагрузках разрушение происходит вследствие усталости. А усталость является следствием необратимых изменений дислокационной структуры, накапливаемых при циклической пластической деформации в вершине трещины. При раскрытии всякой трещины близ ее вершины идет пластическая деформация – движутся дислокации. Поэтому в данной работе мы предполагаем, что при избирательном травлении выявляются ямки травления в местах выхода дислокаций.

Наименьшую сдвиговую устойчивость в нагруженном кристалле имеет его поверхностный слой. Поэтому его пластическое течение начинается раньше и развивается более интенсивно по сравнению с объемом материала. На рисунке 4.16 представлена неоднородность деформации в приповерхностном слое глубиной до 130 мкм и в объеме кристалла ЛГТ при знакопостоянных нагрузках.

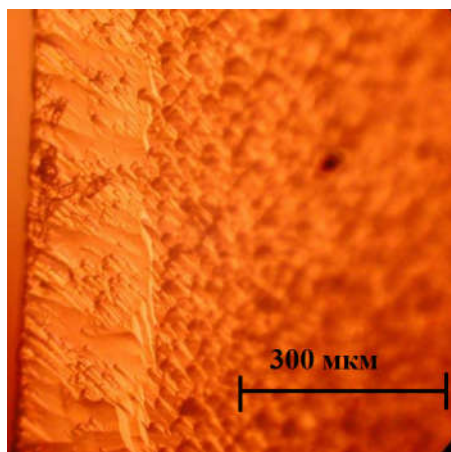


Рисунок 4.16 – Неоднородность деформации в приповерхностном слое и в объеме кристалла ЛГТ при знакопостоянных нагрузках- x150

В реальных конструкциях при их знакопостоянном нагружении при нагрузках ниже предела прочности поверхностный слой материала деформируется пластически. Необходимость совместности деформации пластически деформируемого поверхностного слоя и упруго нагруженного объема обуславливает развитие в поверхностном слое деформационной мезоскопической субструктуры. В ее формировании в поверхностном слое определяющую роль играют поворотные моды деформации. Именно они приводят к зарождению поверхностных трещин в материале на первой стадии усталостного разрушения.

Известно, что наибольшая роль поверхностного слоя в пластической деформации наблюдается при циклическом нагружении. Поскольку наименьшую сдвиговую устойчивость в нагруженном кристалле имеет его поверхностный слой, пластическое течение в поверхностном слое начинается раньше и развивается более интенсивно по сравнению с объемом материала. Как следствие, поверхностный слой играет важную функциональную роль в зарождении и генерации в объеме материала всех видов деформационных дефектов. Граница деформирования поверхностного слоя (макрослой) и объема материала (микрослой) проявляется в виде продольных мезополос.

При небольших деформациях ($N=10^4-10^5$ циклов) и низких нагрузках, не превышающих для лананатата нагрузки предела текучести: $P_{\text{стат}}=1\text{кН}$, $P_{\text{дин}}=0,5\text{кН}$, - на поверхности образцов формируется мезоячейчатая структура с размером ячеек $\sim 10\text{мкм}$, рисунок 4.17.

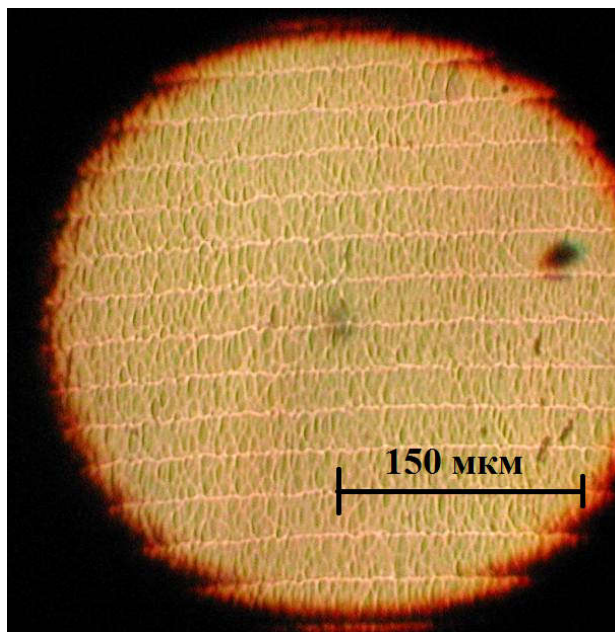


Рисунок 4.17 – Образование мезоструктуры в хрупком кристалле ЛГТ, $\times 300$

Подобная мезоячейчатая структура описана в литературе для пластичного материала: на поверхности массивных плоских образцов алюминия А999 при знакопеременном изгибе, рисунок 4.18.

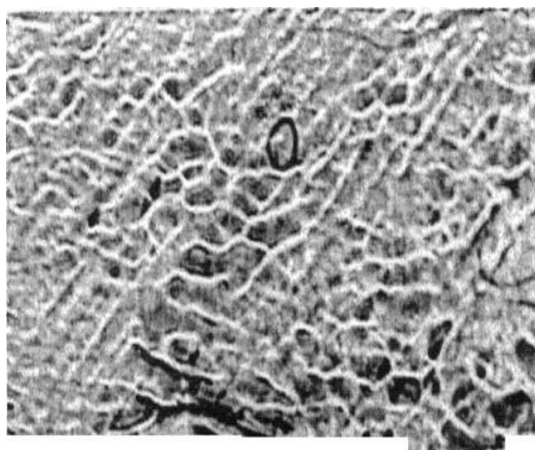


Рисунок 4.18 – Мезоячейчатая структура на поверхности образца алюминия; $N = 0,7 \cdot 10^5$ циклов; $\times 350$ [4.10]

При средних степенях деформации ($N=10^5$ - 10^6 циклов) формируется система мезополос локализованной деформации вдоль сопряженных направлений максимальных касательных напряжений. Они могут развиваться в пределах одного крупного зерна, формируя мезоклеточную структуру с размером клетки 30 – 40 мкм.

Сопряженные мезополосы могут развиваться в различных зернах, что самоорганизует их в конгломераты в картине разрушения кристалла после 10^5 циклов циклического нагружения силой (10 ± 5) кН, рисунок 4.19.

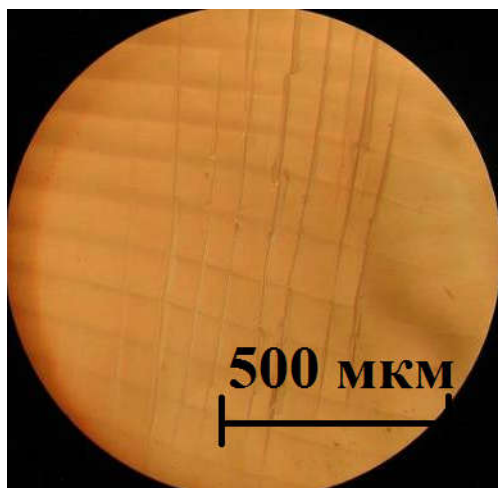


Рисунок 4.19 – Картина разрушения кристалла после 10^5 циклов циклического нагружения силой (10 ± 5) кН, сложная структура изломов сколов, наличие мезополос, $\times 100$

Таким образом, в микроструктуре сколов, разрушенных при циклических испытаниях образцов, после избирательного травления выявлена высокая плотность дислокаций, что указывает на протекание пластической деформации в кристаллах ЛГТ при комнатной температуре под действием переменных нагрузок. Пластическое течение в поверхностном слое начинается раньше и развивается более интенсивно по сравнению с объемом материала.

Расчет прямого продольного пьезоэффекта при циклических нагрузках показал, что на противоположных сторонах пластины ЛГТ X-среза при амплитуде напряжений до 20 кН/см^2 электрические поля могут достигать 70 кВ/см .

Под воздействием циклических нагружений, намного ниже предела прочности, при комнатной температуре, в хрупких монокристаллах лангатата обнаружено существенное изменение микроструктуры – возрастание плотности дислокаций на 3-4 порядка по сравнению с исходной и образование мезоструктуры. Возрастание плотности дислокаций и образование мезоструктуры может говорить о том, что в хрупком кристалле проходит

пластическая деформация. Авторы работы [1.51] наблюдали при постоянном сжатии пластическую деформацию только при температуре $0,9 T_{пл}$.

Возможность пластической деформации хрупких пьезоэлектрических кристаллов при циклических нагрузках при комнатной температуре можно объяснить тем, что при циклических воздействиях в пьезоэлектрическом кристалле возникает переменное электрическое поле с частотой, равной частоте циклического механического воздействия, которое приводит к уменьшению порога развития трещин в хрупких кристаллах, к перестройке дислокационной структуры, и наблюдаемому значительному снижению температуры начала пластической деформации.

Изменение структуры приводит к изменению рабочих характеристик пьезоэлементов на основе лангата и поэтому необходимы исследования влияния циклической деформации на акустические характеристики материала.

4.4 Измерение акустических параметров методом внутреннего трения

Исследования влияния внешнего механического и термического воздействий на свойства монокристаллов является актуальной задачей для оценки работоспособности, изготавливаемых из лангата элементов – датчиков температуры и давления, предназначенных для работы в условиях переменных высоких температур и давлений. Методом ВТ с использованием составного пьезоэлектрического вибратора при частотах 10^5 Гц исследовано влияние дефектов структуры, образовавшихся при циклической деформации и термоударе, на акустические параметры и их анизотропию. Монокристаллические образцы из лангата для измерения ВТ методом СПЭВ имели характеристики, указанные в таблице 2.4.

Для исследования ВТ образцы двух ориентаций X- и Z-среза подвергались обработкам - термическому удару от 100°C и деформации в режиме циклических нагрузок, заведомо не приводящих к образованию трещин и разрушению образцов. Циклическим испытаниям образцы подвергались до $N=5 \cdot 10^5$ циклов нагружения, при общей нагрузке 2,5 кН: статическая нагрузка прикладывалась сжатием с напряжением $1,5 \text{ кН/см}^2$, динамическая нагрузка при знакопостоянном режиме нагружения – от $1,0 \text{ кН/см}^2$ с частотой циклирования нагрузки 100 Гц.

Для оценки влияния термомеханических воздействий на микроструктуру, образцы из лангата были подвергнуты избирательному травлению в концентрированном растворе $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ в течение 24 часов при комнатной температуре. Микроструктура кристаллов в

исходном состоянии и после термомеханических воздействий представлена на рисунке 4.20, плотность дислокаций в исходном состоянии равна $1-2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ рисунок 4.20(а).

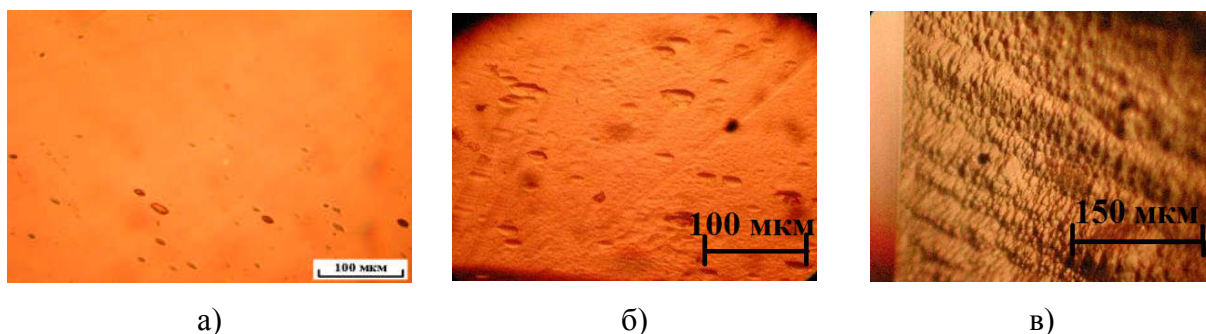


Рисунок 4.20 – Микроструктура монокристаллов ЛГТ: а) исходное состояние; б) после термоудара $\Delta T=100 \text{ }^\circ\text{C}$ (x400); в) после приложения циклических нагрузок, x300

Термоудар вызывает изменения микроструктуры монокристаллов: увеличение плотности дислокаций на два-три порядка от исходной, рисунок 4.20б. После циклической деформации избирательным травлением выявлена высокая плотность дислокаций, выстроенных в полосы скольжения - более 10^8 см^{-2} , рисунок 4.20в.

Расчет по экспериментальным данным значений для исходных образцов X- и Z-срезов показал, что в исходных образцах кристаллов ЛГТ, как и в кристаллах ЛГС, изученных в статье Е.К.Наими [1.68], наблюдается анизотропия значений эффективного модуля Юнга, фазовой скорости ОАВ, коэффициента затухания и добротности, соответствующая анизотропии кристалла, (рисунок 1.5, таблица 4.4). Выявлено, что в ЛГТ значение эффективного модуля Юнга в направлении оси Z на 40% больше, чем в направлении оси X. Фазовые скорости продольной объемной акустической волны (ОАВ) в кристалле ЛГТ на образцах X и Z-среза равны соответственно 4250 и 5440 м/с. В образцах X-среза ЛГТ коэффициент затухания продольной ОАВ в 3,2 раза выше, чем в образцах Z-среза (Z - не полярное направление в кристалле). При работе пьезоэлектрического вибратора продольные колебания, возникающие в кварце, передаются в образце из ЛГТ вдоль его длины, параллельной электрической оси X. Вследствие прямого пьезоэлектрического эффекта в лангатате в образцах X-среза имеют место дополнительные потери ОАВ за счет возбуждения электрического поля, возникает электрический заряд, с которым взаимодействуют различные зарядовые центры в кристаллической структуре, что приводит к более высоким потерям в пьезоактивном направлении. Высокие значения добротности в кристаллах ЛГС (на порядок выше, чем в ЛГТ), и низкий коэффициент

затухания (в образцах X-среза в 1,7 раз меньше, чем в кристалле ЛГТ), обуславливают более широкое применение кристаллов ЛГС для резонаторов и фильтров.

Таблица 4.4 – Акустические параметры выращенных монокристаллов ЛГС[1.68] и ЛГТ

Образец	Эффективный модуль Юнга $E_{обр}, 10^{10}$ Па	Фазовая скорость продольной ОАВ $V_{ф}, м/с$	Коэффициент затухания ОАВ $\beta, с^{-1}$	Q-фактор
ЛГТ X-срез (исходный)	11,1±0,3	4250±20	6,2	3900
ЛГТ Z-срез (исходный)	18,1±0,4	5440±20	1,9	12500
ЛГС X-срез [1.68] (исходный)	11,4±0,3	4465±20	3,45	60000
ЛГС Z-срез [1.68] (исходный)	19,7±0,5	5875±20	0,78	310000

Рассчитанные по экспериментальным данным значения эффективного модуля Юнга $E_{обр}$, Q – фактора, фазовой скорости V продольной ОАВ и её коэффициента затухания β в образцах ЛГТ X- и Z- срезов после циклической деформации и термоудара приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Акустические параметры монокристаллов ЛГТ после циклической деформации и термоудара.

Образец ЛГТ	Эффективный модуль Юнга $E_{обр}, 10^{10}$ Па	Фазовая скорость продольной ОАВ $V_{ф}, м/с$	Коэффициент затухания ОАВ $\beta, с^{-1}$	Q-фактор
X-срез (циклические испытания)	11,1±0,3	4250±20	11,6	2000
X-срез (термоудар)	11,1±0,3	4250±20	5,5	4400
Z-срез (циклические испытания)	18,1±0,4	5440±20	2,8	8300
Z-срез (термоудар)	18,1±0,4	5440±20	5,7	4200

Циклическая деформация и термоудар не приводят в пределах погрешности измерений к изменению значений эффективного модуля Юнга и фазовой скорости ОАВ в ЛГТ для образцов X- и Z-срезов (таблица 4.5), фазовая скорость ОАВ для X-среза равна 4250 м/с, а для Z-среза равна 5440 м/с, что соответствует их исходным значениям (таблица 4.4).

Однако значения коэффициента затухания объемной акустической волны и добротности после воздействий циклических деформаций и термоудара ухудшаются. После циклической деформации в образце X-среза коэффициент затухания ОАВ увеличивается почти в 2 раза по сравнению с исходным состоянием, что связано с увеличением плотности дислокаций, рисунок 4.20в. В образце Z- среза коэффициент затухания увеличивается лишь в 1,5 раза по сравнению с исходным значением, при этом наблюдается соответственное падение добротности для образцов X-срезов.

Такая анизотропия коэффициента затухания связана с тем, после механических воздействий в образце X-среза накапливается большее количество остаточных дефектов. В гексагональной структуре наименьший вектор Бюргера лежит в плоскости Z и имеет совокупность направлений $a/3 \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, что совпадает с кристаллографическим направлением оси X. Значительно большее значение коэффициента затухания в образцах X-среза по сравнению с образцами Z-среза косвенно доказывает, что природа остаточных дефектов связана с дислокациями. В связи с тем, что для исследования ВТ образцы двух ориентаций X- и Z-среза подвергались термомеханическим воздействиям, заведомо не приводящих к образованию трещин и разрушению образцов, увеличение коэффициента затухания ОАВ говорит о том, что в образцах прошла пластическая деформация.

После термического удара от 100°C в образце X-среза коэффициент затухания и механическая добротность практически сопоставимы со значениями в образце Z-среза, это говорит о том, что повышение плотности дислокаций в результате термоудара на 2 порядка (до 10^6 см^{-2}) не вносит дополнительных потерь в коэффициент затухания и, соответственно, не сказывается на добротности.

Выводы по главе 4

1. Для всех кристаллов семейства лангасита характерна анизотропия микротвердости II рода – различная величина микротвердости срезов [0001] и [1000], [11 $\bar{2}$ 0] и анизотропия микрохрупкости, с коэффициентом анизотропии микротвердости и микрохрупкости, равным 1,3 – 1,4.

2. Разрушение кристаллов наблюдается в основном путем растрескивания по плоскостям Y , что согласуется с анизотропией микрохрупкости кристаллов.

3. Определены требования к установкам для усталостных испытаний на хрупких материалах:

- установка для испытаний должна иметь шарнирный подвод нагрузки, выравнивающий отклонения по плоскопараллельности как торцов образца, так и прижимаемых к образцу пуансонов;

- выход на жесткий режим испытаний должен быть обеспечен медленным подводом прилагаемых нагрузок, как статической сжатия, так и динамической.

4. Предел выносливости монокристаллов лангата при знакопостоянном циклическом нагружении сжатием с частотой 100-150 Гц при количестве циклов $2 \cdot 10^5$ составляет нагрузку 20 кН (с напряжениями 200 МПа) для образцов пьезоактивного X-среза и 15 кН (150 МПа) для образцов Z среза, не обладающих пьезоэффектом. Максимальная деформация при сжатии, равная 0,2%, связана с движением катионов вдоль оси X, что объясняется строением элементарной ячейки кристаллов: вдоль оси X расположены декаэдрические (A), октаэдрические (B) позиции и пустое пространство вокруг A, B и тетраэдрической (C) позиции, которое способствует движению катионов вдоль этой оси.

5. Предел выносливости при действии электрического поля, возникающего в образце при циклических напряжениях по оси X в условиях изоляции образца, снижается в образцах X-среза на 60%.

6. Для хрупких, многокомпонентных пьезоэлектрических монокристаллов семейства лангасита, при воздействии циклических нагрузок в диапазоне упругости кристаллов при комнатной температуре, предложен механизм пластической деформации, предположительно дислокационного характера, изменяющий структуру кристаллов и их свойства.

7. В монокристаллах ЛГТ, так же как и в монокристаллах ЛГС, наблюдается анизотропия значений эффективного модуля Юнга, фазовой скорости ОАВ, коэффициента затухания β и добротности, соответствующая анизотропии кристалла. Основным механизмом потерь колебательной энергии в образцах ЛГТ X- и Z-среза связан с увеличением плотности остаточных дефектов и дислокаций и потерями на дефектах структуры.

8. После циклической деформации при комнатной температуре, приведшей к пластической деформации хрупких кристаллов ЛГТ и к значительному изменению микроструктуры и повышению плотности дислокаций на 2- 4 порядка выше исходной,

коэффициент затухания продольной ОАВ увеличивается в 1,5–2 раза как в образцах X-среза, так и Z-среза, что, соответственно, ведет к падению добротности в 2 раза.

9. Термоудар от 100°C практически не изменяет величину коэффициента затухания и добротности в образцах X-среза. В образцах Z-среза термоудар приводит к увеличению коэффициента затухания ОАВ в 3 раза, что связано с энергетическими потерями на образовавшихся при термоударе дефектами структуры, возможно, дислокациями

10. Циклическая деформация при нагрузке 2,5 кН до $N=5 \cdot 10^5$ циклов нагружения с частотой циклирования нагрузки 100 Гц и термоудар от 100 -120°C не влияют на величину эффективного модуля Юнга и фазовую скорость продольной ОАВ, значения которых составляют соответственно: для X-среза $E=111$ ГПа, $V_{\phi}=4250$ м/с; для Z-среза $E=181$ ГПа, $V_{\phi}=5430$ м/с.

11. Исследование внутреннего трения показало перспективность прогноза устойчивости акустических параметров и работоспособности пьезоэлектрических элементов – датчиков давления, температуры, акустических фильтров на основе многокомпонентных хрупких кристаллов семейства лангасита. Чувствительные элементы пьезодатчиков давления на основе лангасита должны быть защищены от термоудара выше 150 °C, а общее количество механических циклов нагружения без разрушения материала не должно превышать $5 \cdot 10^5$ циклов с частотой 100-150Гц при напряжениях не выше 15 кН.

12. Показана перспективность использования метода микроиндентирования для оценки прочностных и деформационных характеристик хрупких монокристаллов семейства лангасита.

Глава 5. Разработка высокотемпературного масс-чувствительного датчика на основе кристаллов семейства лангасита

Известно, что важнейшим функциональным узлом систем контроля являются датчики физических величин, воспринимающие информацию о состоянии параметров контролируемого объекта техники. Первичным узлом датчиков, регистрирующим и передающим информацию о параметрах объекта, является чувствительный элемент из пьезоэлектрического материала, который преобразует неэлектрические физические величины в электрические сигналы [5.1]. Достоинствами таких датчиков являются малые размеры, безинерционность, пассивный принцип действия (не требуется внешний источник электрической энергии), универсальность (пригодны для измерения, толщины пленок, влажности, концентрации микропримесей и т.п.). В основе работы чувствительных элементов для пьезорезонансных масс-чувствительных датчиков лежит обратный пьезоэлектрический эффект, который заключается в преобразовании электрического напряжения, подводимого к электродам, расположенным на противоположных поверхностях пьезоэлектрической пластины, в механические деформации пластины. Принцип работы пьезорезонансного масс-чувствительного элемента основан на зависимости собственной резонансной частоты механических колебаний чувствительного элемента от величины присоединяемой к его поверхности массы вещества, причем относительное изменение собственной резонансной частоты механических колебаний чувствительного элемента пропорционально относительному изменению массы чувствительного элемента. Изменение массы чувствительного элемента в течение процесса нанесения пленок материалов приводит к изменению его резонансной частоты, что обеспечивает возможность расчета толщины нанесенной пленки и скорости ее нанесения при известной плотности материала пленки.

Чувствительный элемент имеет набор собственных резонансных частот механических колебаний, спектр которых определяется упругими свойствами пьезоматериала, ориентацией, размерами и конструктивным выполнением пьезоэлектрической пластины и электродов, а также типом деформаций пьезоэлектрической пластины в процессе колебаний. Для того чтобы заданный тип колебаний был возбужден, необходимо, чтобы электрическое поле, создаваемое при подводе к электродам электрического сигнала, возбуждало на основе обратного пьезоэффекта соответствующий тип деформаций в объеме пьезоэлектрической пластины.

Известны резонансные кварцевые масс-чувствительные датчики, предназначенные для измерения толщины пленки в процессе их напыления на подложку [5.2-5.4]. Кварц является наиболее широко распространенным пьезоэлектрическим материалом для масс-чувствительных датчиков благодаря его физико-химическим свойствам.

Основные достоинства кварцевых масс-чувствительных датчиков следующие:

- высокая чувствительность, достигающая 2,5 МГц/мг. Разрешающая способность масс-чувствительных резонаторов достигает 10^{-11} г, что на 3 порядка выше, чем у других микровесов;
- невысокая стоимость и доступность;
- возможность работы в температурном диапазоне от абсолютного нуля до температуры 350°C.

Для кварцевых масс-чувствительных датчиков характерными недостатками являются:

- невысокий ресурс работы при использовании в качестве измерителя толщины покрытий. Суммарная толщина покрытия не должна превышать нескольких микрон;
- воздействие температуры. Требование к стабилизации температурного режима микровесов иллюстрируются на рисунке 5.1.

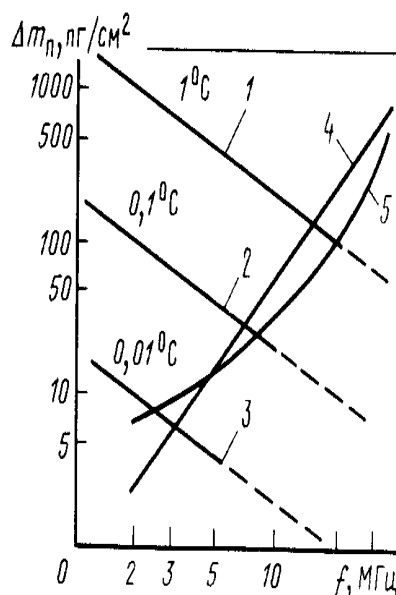


Рисунок 5.1 – Влияние температуры на порог чувствительности по массе в зависимости от частоты резонатора: 1-3 – нижняя граница при термостатировании резонатора 1- на уровне 1°C; 2 – на уровне 0,1°C; 3 – на уровне 0,01°C; 4 – нижняя граница при уровне стабилизации амплитуды 1 дБ; 5 – нижняя граница из-за снижения добротности

Из рисунка 5.1 следует, что для обеспечения порога чувствительности микровесов на уровне 10^{-11} г/см² требуется весьма жесткий контроль температуры и уровня возбуждения резонатора.

В установке молекулярно-лучевой эпитаксии, для нанесения пленки германия Ge на кремниевую подложку, температура подложки в процессе нанесения пленки составляет 600 °С, а температура германия должна быть выше температуры плавления 937 °С. Потоки тепла с испарителя изменяют среднюю температуру чувствительного элемента датчика на величину из диапазона 20-100 °С. Применение кварцевых масс-чувствительных датчиков в установках молекулярно-лучевой эпитаксии в таких условиях ограничено температурой фазового перехода кварца (573 °С). При работе с таким датчиком необходимо обеспечивать его охлаждение и устанавливать на значительном расстоянии от подложки. В связи с этим снижается точность измерения масс-чувствительного датчика.

В последнее время востребованы устройства для измерения толщины пленок в условиях высоких температур. Кроме того, датчик, предназначенный для контроля толщины пленок в условиях повышенных температур, должен обладать высокой точностью измерения контролируемого параметра и быть надежен.

В связи с этим к материалу для изготовления чувствительного элемента пьезорезонансных масс-чувствительных датчиков предъявляются жесткие требования: отсутствие фазовых переходов в пьезоэлектрическом кристалле вплоть до температуры 1000 °С; отсутствие пьезоэлектрического эффекта; отсутствие гистерезиса физических свойств; высокая чувствительность, определяемая высоким значением пьезомодулей материала; высокое удельное электрическое сопротивление; низкая деградация поверхности материала при контакте с электродами [5.5].

5.1 Изготовление чувствительных элементов на основе кристаллов семейства лангасита

В настоящей работе изготовлены чувствительные элементы для высокотемпературного масс-чувствительного пьезорезонансного датчика из кристаллов лангасита (ЛГС - $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), лангатата (ЛГТ - $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$), катангасита (КТГС - $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$). На основе данных материалов чувствительные элементы позволят измерять массу и толщину сверхтонких пленок в процессе их напыления на подложку в диапазоне температур от комнатной до 1000 °С включительно, при сохранении высокой точности и надежности измерения.

Изготовление чувствительных элементов проводилось на предприятии ОАО «Фомос-Материалс». Кристаллы семейства лангасита выращивались по методу Чохральского из иридиевого тигля на установке «Кристалл-3М». Основными этапами изготовления чувствительных образцов являются: резка кристалла на заготовки, шлифовка и нанесение электродов. Резку кристалла проводили на станке «Алмаз-6М» алмазным диском с внутренней режущей кромкой. Шероховатость поверхностей заготовок после шлифовки составляла 0,5 мкм. Чувствительный элемент представляет собой пластину диаметром 14 мм. Для обеспечения в пьезоэлектрической пластине механических колебаний вида сдвиг по толщине, пьезоэлектрическая пластина имеет ориентацию, соответствующую кристаллографической плоскости $(01\bar{1}0)$, повернутой относительно кристаллофизической оси Y на угол β , из диапазона $0^\circ < \beta \leq 60^\circ$. Точность изготовления по углу среза составляла $\pm 2'$. Чувствительные элементы шлифовались до частоты 6,0 МГц. В резонаторах с колебаниями сдвига по толщине в большей степени, чем у резонаторов других видов колебаний, наблюдаются дополнительные резонансы, причем моночастотность у этих резонаторов зависит от формы пластины, соотношения размеров и площади электродов. В данной работе изготовлены чувствительные элементы с плоским и плоско-выпуклым профилем, с радиусом кривизны 250 мм.

На рисунке 5.2 представлен частотный отклик чувствительного элемента плоского профиля, изготовленного из Yx1/-31-среза монокристалла лангасата, с диаметром электрода 6 мм.

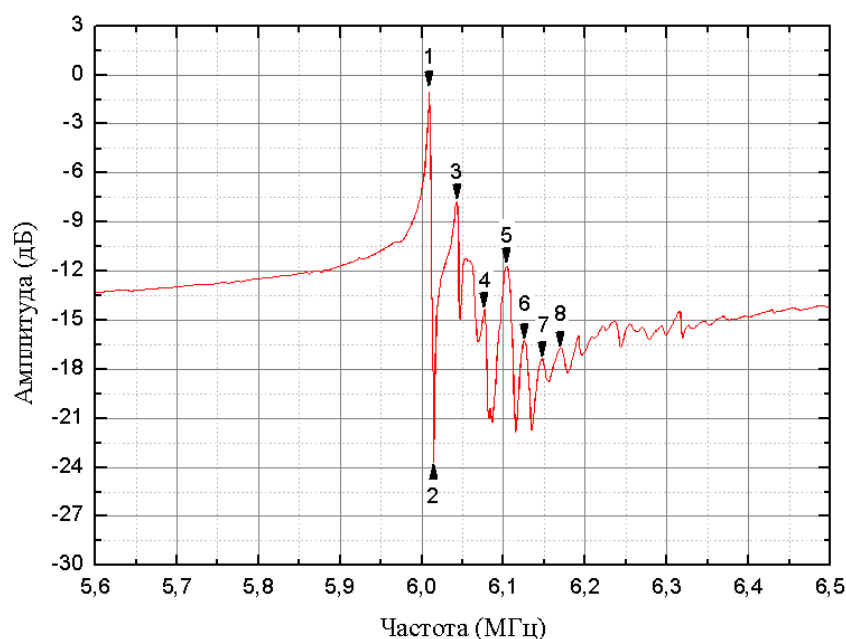


Рисунок 5.2 – Частотный отклик чувствительного элемента плоского профиля (Yx1/-31-срез монокристалла лангасата, $d=6$ мм)

На рисунке 5.3 представлены различные типы колебаний в этом чувствительном элементе. Изображения были получены методом рентгеновской топографии. Рентгеновская топография выполнена в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН, Черноголовка). Рентгеновская топография - это совокупность рентгеновских дифракционных методов изучения различных дефектов строения в почти совершенных кристаллах. К таким дефектам относятся: блоки и границы структурных элементов, дефекты упаковки, дислокации, скопления атомов примесей, деформации. Рентгеновская топография в данном случае использовалась для визуализации акустических колебаний, возникающих в кристалле.

На изображениях видно, что первая картинка иллюстрирует основное колебание сдвига по толщине, а изображения 3-8 соответствуют дополнительным колебаниям в резонаторе. Цифры в скобках соответствуют номерам пиков на рисунке 5.2.

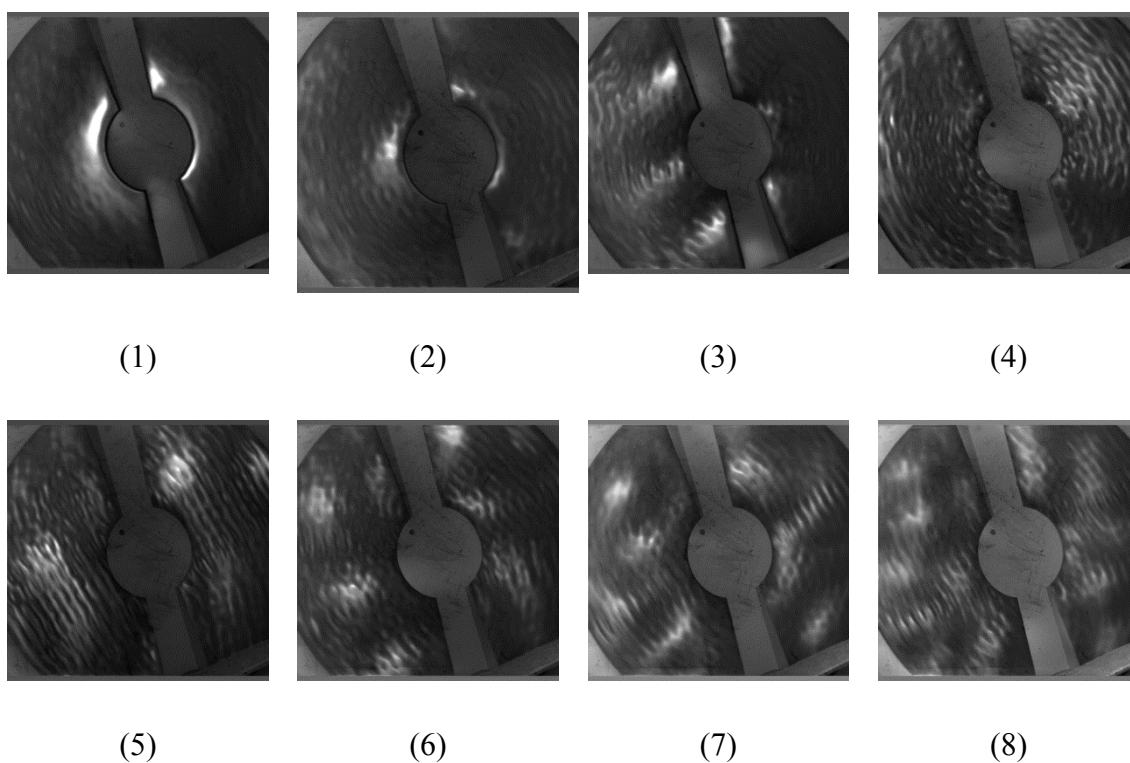


Рисунок 5.3 – Типы колебаний в чувствительном элементе плоского профиля (Y/-31-срез монокристалла лангатата, $d=6$ мм): (1) фундаментальные сдвиговые колебания, (3–8) дополнительные колебания.

Для подавления дополнительных резонансов изготовили с одной стороны пластины сферу с радиусом кривизны 250 мм. На рисунке 5.4 представлен частотный отклик чувствительного элемента плоско-выпуклого профиля с диаметром электрода 6 мм, изготовленного из Yx1/-31-среза монокристалла лангатата.

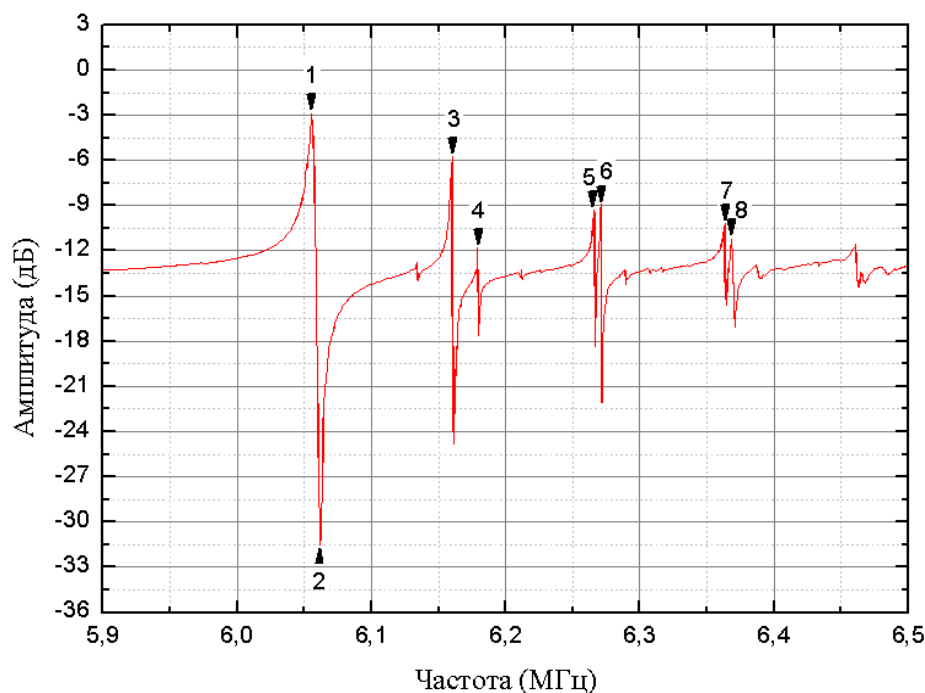


Рисунок 5.4 – Частотный отклик чувствительного элемента плоско-выпуклого профиля (Yxl/-31-срез монокристалла LGT, $R=250$ мм, $d=6$ мм)

В частотном отклике чувствительного элемента плоско-выпуклого профиля (рисунок 5.4) наблюдается увеличение расстояния между частотами дополнительных и основного резонансов, тем самым мы добиваемся моночастотности спектра колебаний.

В чувствительном элементе плоско-выпуклого профиля присутствуют фундаментальные сдвиговые колебания, показанные на рисунке 5.5. (1) и дополнительные колебания, рисунок 5.5 (3-9).

Экспериментально было установлено, что спектр колебаний чувствительных элементов плоско-выпуклого профиля пластины, с радиусом кривизны 250 мм, значительно чище, чем спектр колебаний чувствительных элементов плоского профиля.

Для исследования изменения температурно-частотной характеристики (ТЧХ) от угла поворота β изготовлена серия образцов из монокристалла лангасита с углом поворота β , равным 0, -16, -24, -35, -42, -54°, из монокристалла лангата с углом поворота β , равным 0, -21°30', -25, -26, -27° и из монокристаллов катангасита с с углом поворота β , равным 0, 21°20', 35°14', 42°, 60°, рисунок 5.6. Цифры в скобках соответствуют номерам пиков на рисунке 5.4

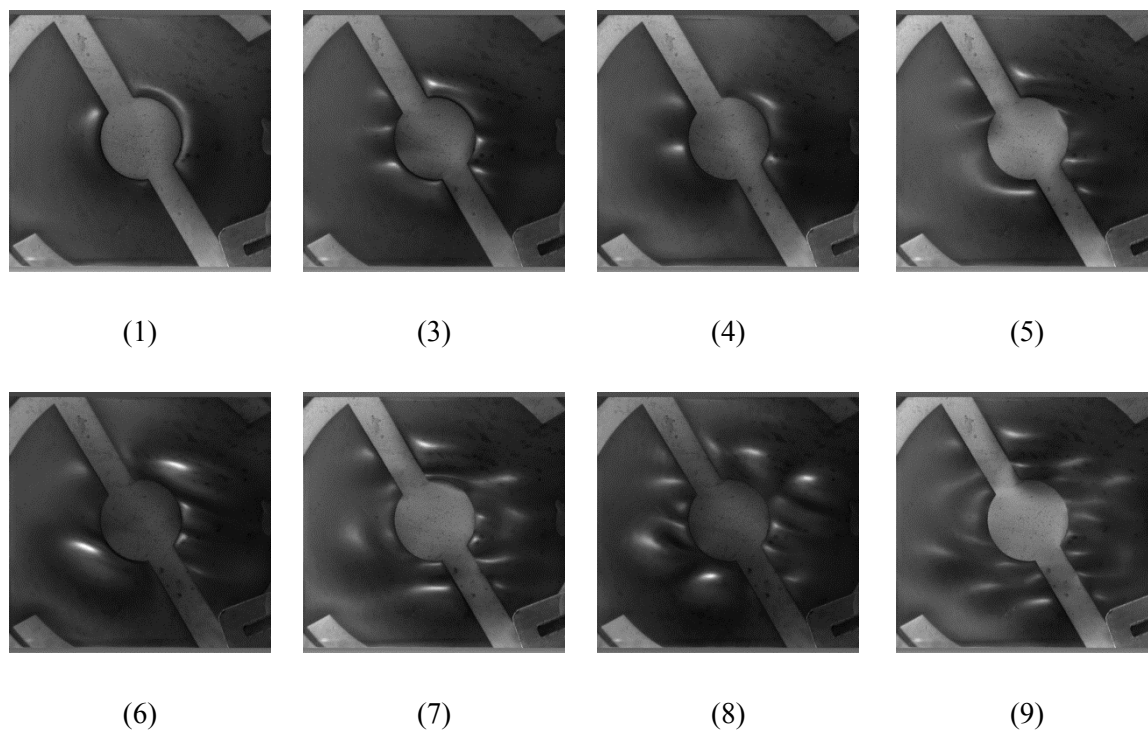


Рисунок 5.5 – Типы колебаний в чувствительном элементе плоско-выпуклого профиля (Yx1/-31-срез монокристалла LGT, $R=250$ мм, $d=6$ мм): (1) фундаментальные сдвиговые колебания, (3–9) ангармонические колебания.

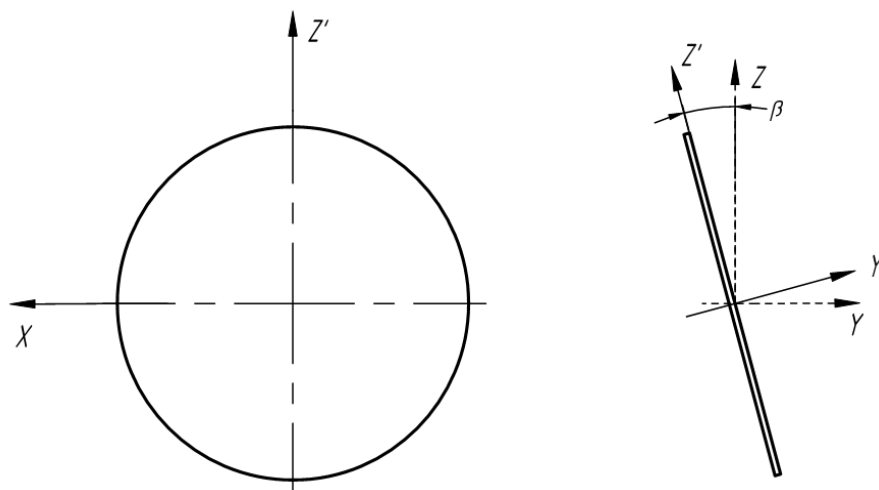


Рисунок 5.6 – Кристаллофизическая ориентация пластины и расположение кристаллофизических осей X, Y, Z для повернутых Y-срезов

На пластину нанесен электрод из золота и иридия. Золотые электроды диаметром $d=3$ мм или $d=6$ мм, толщиной 100 нм наносились резистивным методом, иридиевые

электроды аналогичных диаметров и толщины наносились методом магнетронного напыления в вакууме. Внешний вид готовых элементов приведен на рисунке 5.7.

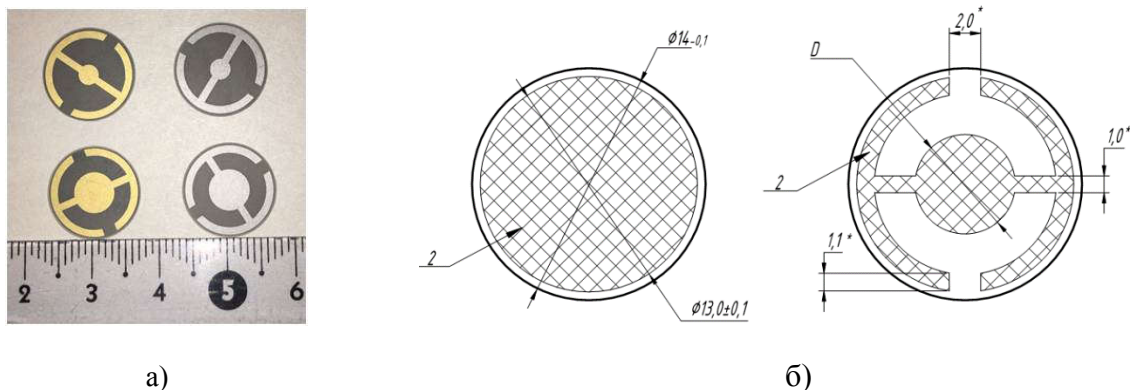
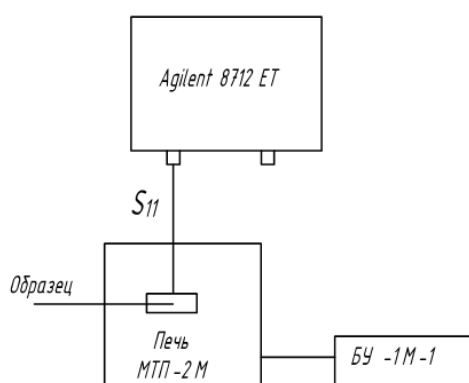


Рисунок 5.7 – Внешний вид: а) готовых масс-чувствительных элементов; б) эскиз масс-чувствительных элементов

5.2 Измерение температурно-частотных характеристик резонаторов в интервале температур (25 – 600) °С

Измерение ТЧХ резонаторов в интервале температур (25 – 600) °С проводилось на стенде, рисунок 5.8, в состав которого входили: анализатор спектра Agilent 8712ET, малоинерционная трубчатая печь с терморегулятором МТП-2МР, состоящая из печи МТП-2М-50-500 и блока управления (терморегулятора) БУ-1М-1, и приспособление для установки резонатора в печь.



1 – анализатор спектра Agilent 8712ET; 2 – печь МТП-2М-50-500; 3 – блок управления БУ-1М-1; 4 – приспособление для установки резонатора в печь

Рисунок 5.8 – Стенд для измерения ТЧХ резонаторов

Перед началом измерений резонатор помещался в приспособление для измерения, представляющее собой цилиндрический контейнер (рисунок 5.9).



Рисунок 5.9 – Приспособление для измерения резонатора при температуре

Приспособление, после установки резонатора (чувствительного элемента), подключалось к входу анализатора спектра Agilent 8712ET, и затем резонатор помещался в печь МТП-2М-50-500. С помощью терморегулятора БУ-1М-1 устанавливалась температура в печи, осуществлялся нагрев резонатора до заданной температуры с точностью определения температуры $\pm 1^\circ$, и его выдержка при заданной температуре в течение 30 минут. Затем с помощью анализатора спектра в режиме S_{11} измерялась амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) резонатора, результаты измерений сохранялись на персональном компьютере, рисунок 5.10.

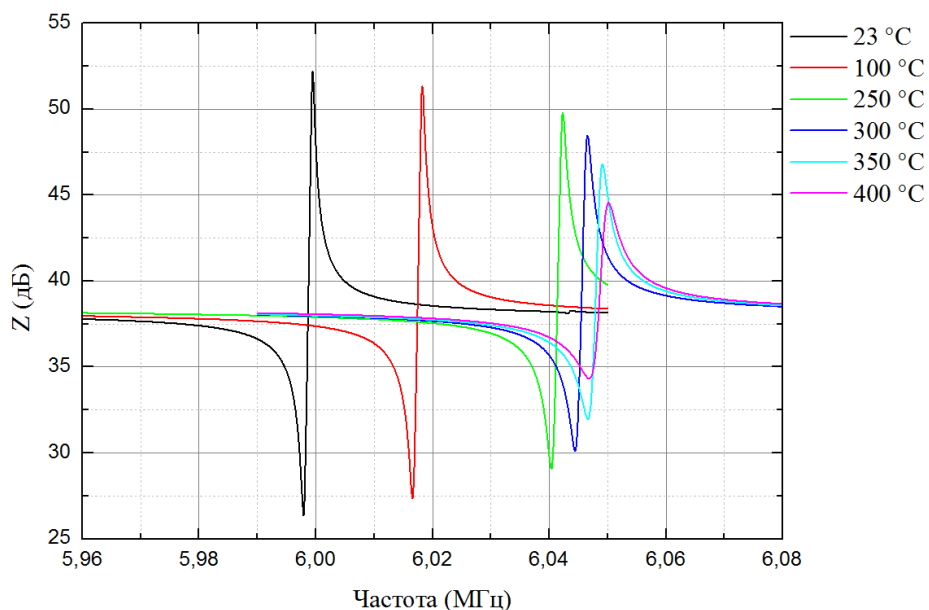


Рисунок 5.10 – Амплитудно-частотные характеристики резонаторов с увеличением температуры

По данным измерений АЧХ резонатора определялась его резонансная частота как частота, при которой величина параметра S_{11} минимальна.

Для резонаторов ГЧХ достаточно описывать двумя температурными коэффициентами [5.1]. Поэтому зависимость резонансной частоты резонатора от температуры может быть представлена в виде полинома второй степени.

Полученные значения девиации частоты в интервале рабочих температур аппроксимировались полиномиальной зависимостью вида:

$$\begin{aligned} f(T) &= f_0(T_0) + \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{T_0} (T - T_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right|_{T_0} (T - T_0)^2 = \\ &= f_0 \left[1 + T_f^{(1)}(T - T_0) + T_f^{(2)}(T - T_0)^2 \right] \end{aligned} \quad (5.1)$$

где $T_f^{(1)} = \frac{1}{f_0} \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{T_0}$ – температурный коэффициент частоты первого порядка;

$T_f^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{1}{f_0} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right|_{T_0}$ – температурный коэффициент частоты второго порядка;

T – рабочая температура;

T_0 – опорная температура, $T_0 = 25^\circ\text{C}$;

f – резонансная частота при рабочей температуре;

f_0 – резонансная частота при опорной температуре.

Аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась полиномом второй степени по методу наименьших квадратов:

$$f(T) = p_1(T - T_0)^2 + p_2(T - T_0) + p_3. \quad (5.2)$$

Точка перегиба ГЧХ вычислялась согласно выражению

$$T_{op} = -\frac{1}{2} \frac{p_2}{p_1}. \quad (5.3)$$

5.3 Результаты эксперимента и их обсуждение

Для чувствительных элементов из кристалла лангасита измерены температурно-частотные характеристики (ТЧХ) с углом поворота β вокруг оси Y равным -16° , -24° , -35° , -54° , рисунок 5.11.

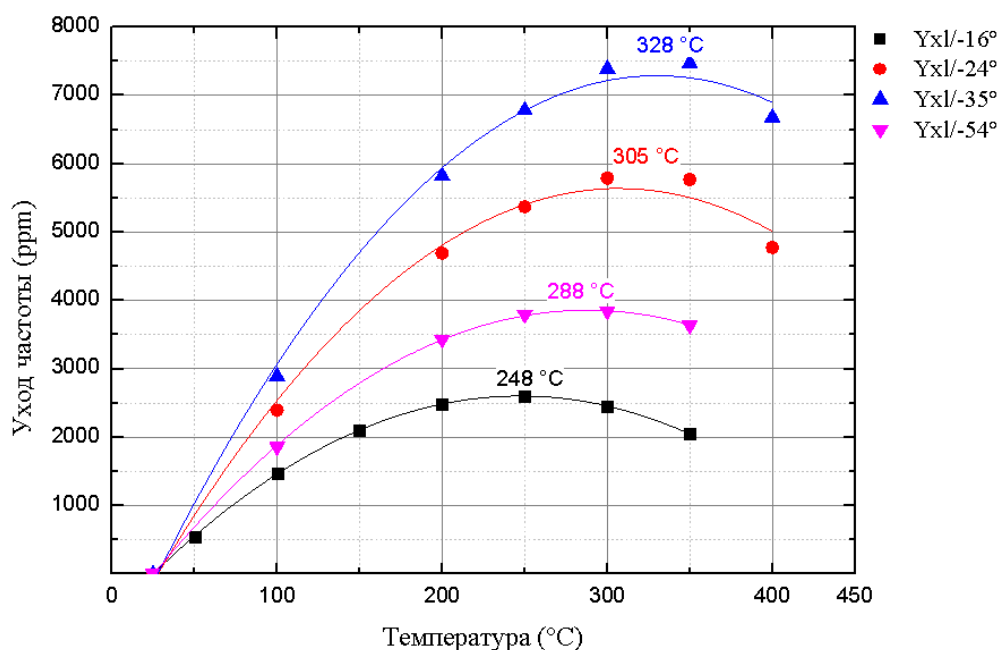


Рисунок 5.11 – ТЧХ чувствительных элементов на основе лангасита, материал электродов – золото

В таблице 5.1 приведены значения температуры точки перегиба и температурные коэффициенты первого и второго порядка для резонаторов из лангасита с электродами из золота.

Таблица 5.1 – Значение точки перегиба для температурно-частотных характеристик резонаторов из лангасита

Ориентация	Температура перегиба ТЧХ, °C	$f_0(T_0)$, МГц	$T_f^{(1)}$	$T_f^{(2)}$
Y0	22	5,99387	$6,96585 \cdot 10^{-6}$	$-2,74542 \cdot 10^{-7}$
Yxl/-16	248	5,98734	$2,57844 \cdot 10^{-4}$	$-3,87237 \cdot 10^{-7}$
Yxl/-24	306	5,98826	$2,55019 \cdot 10^{-4}$	$-3,88096 \cdot 10^{-7}$
Yxl/-35	329	5,99141	$2,90494 \cdot 10^{-4}$	$-3,79319 \cdot 10^{-7}$
Yxl/-42	346	5,99541	$2,73783 \cdot 10^{-4}$	$-3,75934 \cdot 10^{-7}$
Yxl/-54	289	6,00346	$1,95303 \cdot 10^{-4}$	$-3,39526 \cdot 10^{-7}$

Собственная частота колебаний чувствительного элемента изменяется не только вследствие изменения его массы, но и вследствие температурной зависимости собственной частоты колебаний чувствительного элемента. Для того, чтобы снизить влияние температуры на работу чувствительного элемента, в данной работе используют повернутые Y-срезы, рисунок 5.10. Каждому углу β , выбранному из диапазона $0^\circ < \beta \leq 60^\circ$ соответствует

своя температура экстремума температурно-частотной характеристики (T_{top}), которая представляет собой параболу. Вблизи температуры экстремума $T_{top} \pm 30^\circ$ зависимость резонансной частоты от температуры имеет минимальное значение.

Для кристаллов лангасита угол β выбирается из диапазонов углов $0^\circ < \beta \leq 42^\circ$, что обеспечивает наличие экстремумов $T_{top} \pm 30^\circ$ температурно-частотной характеристики в диапазоне температур от 25 до 350°C , где зависимость резонансной частоты от температуры имеет минимальное значение, что обеспечивает точность измерения массы и толщины в данном диапазоне температур.

ЧЭ на основе кристалла лангасита можно применять для контроля толщины пленки металла, напыляемой на поверхность пластины. Контроль толщины можно проводить в режиме реального времени вовремя процесса напыления пленки металла в установке вакуумного напыления. Температура испарителя в установке вакуумного напыления пленок достигает 1100°C . При этом температура подложки примерно равна 250°C . Для работы при температуре 250°C чувствительный элемент выполняется из пьезоэлектрического материала лангасита Y-среза с углом поворота равным 15° . Для данного среза температурно-частотная характеристика представляет собой параболу с точкой перегиба при температуре 250°C . Вблизи точки экстремума зависимость резонансной частоты от температуры имеет минимальное значение. Соответственно при работе при температуре 250°C данный чувствительный элемент будет иметь минимальный уход частоты от температуры и, следовательно, в данной области температур изменение частоты будет происходить только от присоединенной массы к чувствительному элементу, тем самым повышается точность измерения массы/толщины.

Для чувствительных элементов из кристалла лангасита измерены температурно-частотные характеристики (ТЧХ) с углом поворота β равным $-21^\circ 30'$, -25° , -26° , -27° , рисунок 5.12.

В таблице 5.2 приведены значения температуры точки перегиба и температурные коэффициенты первого и второго порядка для резонаторов из лангасита с электродами из золота. Для кристаллов лангасита угол β выбирается из диапазонов углов $0^\circ < \beta \leq 27^\circ$, что обеспечивает наличие экстремумов $T_{top} \pm 30^\circ$ ТЧХ в диапазоне температур от 25 до 470°C , где зависимость резонансной частоты от температуры имеет минимальное значение.

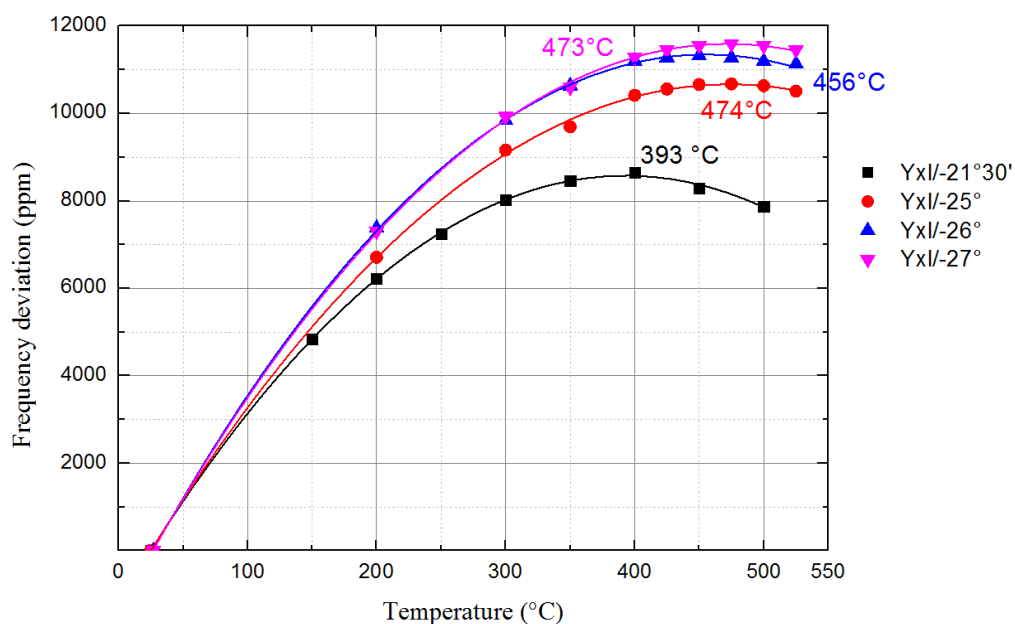


Рисунок 5.12 – ТЧХ чувствительных элементов на основе лангатата, материал электродов ЗОЛОТО

Таблица 5.2 – Значение точки перегиба для температурно-частотных характеристик резонаторов из лангатата

Угол среза	Температура перегиба ТЧХ,	$f_0(T_0)$, МГц	$T_f^{(1)}$	$T_f^{(2)}$
YxI/-21°30'	393	5,96812	$2,97306 \cdot 10^{-4}$	$-3,7813 \cdot 10^{-7}$
YxI/-25	474	5,96281	$3,02256 \cdot 10^{-4}$	$-3,18476 \cdot 10^{-7}$
YxI/-26	456	5,94357	$3,37782 \cdot 10^{-4}$	$-3,70094 \cdot 10^{-7}$
YxI/-27	473	5,93972	$3,30878 \cdot 10^{-4}$	$-3,49362 \cdot 10^{-7}$

В установке молекулярно-лучевой эпитаксии, например, для нанесения пленки Ge на кремниевую подложку, температура подложки в процессе нанесения изменяется от 300 до 600 °С, в тоже время температура германия должна быть выше температуры плавления (937 °С). Потоки тепла с испарителя могут изменить среднюю температуру резонатора на 20-100°С. Кварцевые датчики могут применяться в таких условиях, если обеспечить охлаждение датчика и поместить его на расстоянии от подложки, что повлияет на точность измерения массы/толщины. В данной работе предлагается использовать чувствительный элемент из кристалла лангатата Y-среза, угол поворота β равен 26°. Для данного среза температурно-частотная характеристика представляет собой параболу с точкой перегиба

при температуре 450°C рисунок 5.12. Вблизи точки экстремума зависимость резонансной частоты от температуры имеет минимальное значение.

Соответственно при работе при температуре 450°C данный чувствительный элемент будет иметь минимальный уход частоты от температуры и, следовательно, в данной области температур изменение частоты будет происходить только от присоединенной массы к чувствительному элементу, тем самым повышается точность измерения массы/толщины. Возможность работы ЧЭ на основе кристалла лангатата при температуре 450°C обеспечивает точность, за счет того, что датчик можно расположить в непосредственной близости от подложки и за счет того, что вблизи экстремума $T_{\text{тор}}=450^{\circ}\pm 30^{\circ}$ С зависимость резонансной частоты от температуры имеет минимальное значение.

ЧЭ из кристалла лангатата Y-среза с углом поворота $\beta = 26^{\circ}$ возможно использовать в диапазоне температур от 300 до 600°C с использованием температурной компенсации. То есть для Y-среза с углом поворота $\beta = 26^{\circ}$ уход частоты от температуры в диапазоне температур от 300 до 600°C одинаков, то уменьшив показания изменения резонансной частоты чувствительного элемента на известный температурный уход, получим чистое изменение частоты колебаний чувствительного элемента только от изменения его массы. Тем самым обеспечивается точность измерения.

На кристалле катангасита были изготовлены резонаторы с углом среза $Y_{x1}/+30^{\circ}$, $Y_{x1}/+35^{\circ}$, $Y_{x1}/+45^{\circ}$ и $Y_{x1}/+60^{\circ}$ точки перегиба температурно-частотных характеристик соответственно равны 295 °С, 402°C, 536 °С и 598 °С. Температурно-частотная характеристика имеет вид параболы, рисунок 5.13.

В таблице 5.3 приведены значения температуры точки перегиба и температурные коэффициенты первого и второго порядка для резонаторов из катангасита с электродами из золота.

Измерения температурно-частотных характеристик резонаторов на основе кристаллов катангасита показали перспективность использования кристалла катангасита при высоких температурах.

Для измерения изменения частоты чувствительного элемента от присоединенной массы золота, ЧЭ помещался в установку вакуумного напыления УВН -74М.

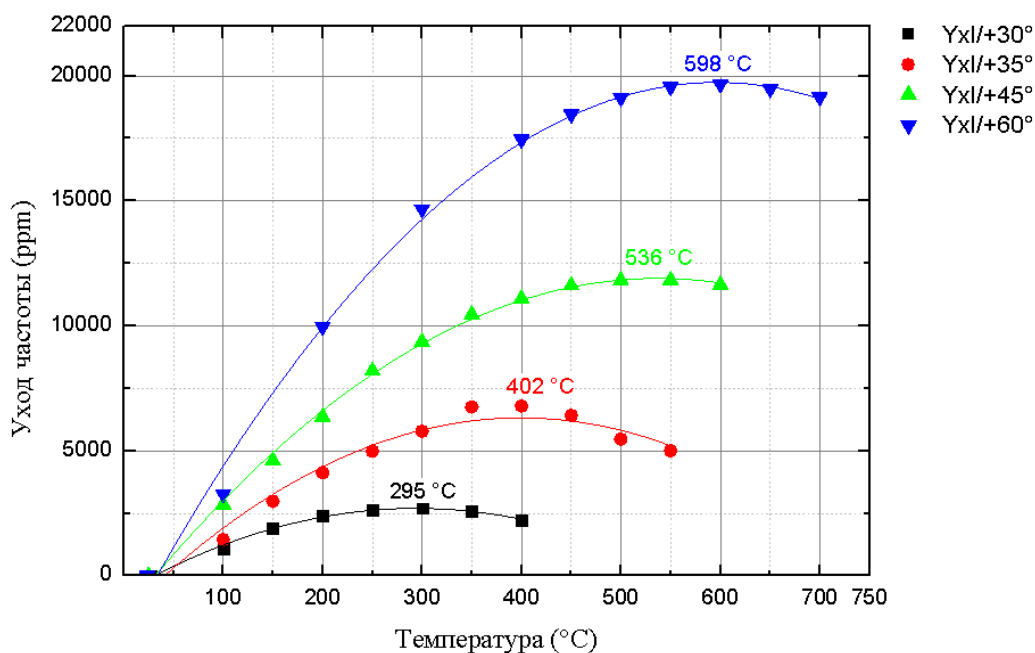


Рисунок 5.13 – ТЧХ чувствительных элементов на основе катангасита, материал электродов – золото

Таблица 5.3 –Значение точки перегиба для температурно-частотных характеристик резонаторов из катангасита

Угол среза	Температура перегиба ТЧХ,	$f_0(T_0)$, МГц	$T_f^{(1)}$	$T_f^{(2)}$
Yxl/+30°	295	6,00088	$1,37488 \cdot 10^{-4}$	$-2,33787 \cdot 10^{-7}$
Yxl/+35	402	5,93258	$2,3334 \cdot 10^{-4}$	$-2,92082 \cdot 10^{-7}$
Yxl/+45	536	5,98098	$2,99558 \cdot 10^{-4}$	$-2,78888 \cdot 10^{-7}$
Yxl/+60	598	5,99223	$4,4622 \cdot 10^{-4}$	$-3,73935 \cdot 10^{-7}$

Резонансный масс-чувствительный элемент работает следующим образом. Для обеспечения снятия сигнала с чувствительного элемента 2 его устанавливают в металлический корпус 1, имеющий отверстие 4 и снабженный крышкой 3, рисунок 5.14. Чувствительный элемент 2 установлен в металлическом корпусе 1 таким образом, что плоская сторона пьезоэлектрической пластины расположена напротив отверстия 4, сквозь которое во время процесса напыления на электрод плоской стороны чувствительного элемента наносится пленка металла, вследствие чего происходит увеличение массы электрода и изменение резонансной частоты. Сверху чувствительный элемент 2 зажимается металлической крышкой 3, рисунок 5.14. Металлический корпус 1 и металлическая крышка

3 предназначены для снятия электрического сигнала с чувствительного элемента. Электрический контакт чувствительного элемента с металлическим корпусом осуществляется за счет механического прижима металлической крышкой чувствительного элемента к металлическому корпусу.

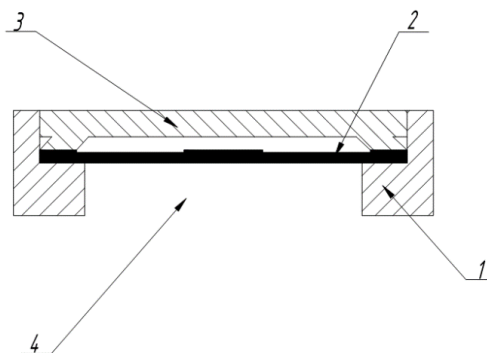


Рисунок 5.14- Пьезоэлектрический датчик с чувствительным элементом

Для определения зависимости изменения резонансной частоты чувствительного элемента от толщины пленки металла, предварительно проводится несколько процессов напыления пленки на пластину. С помощью измерителя «Micron-7» во время процесса напыления пленки фиксируется изменение резонансной частоты чувствительного элемента. После проведения каждого процесса напыления пленки измеряется толщина пленки на образце. По полученным данным строится зависимость изменения частоты чувствительного элемента от толщины металлической пленки.

Рисунок 5.15 иллюстрирует зависимость изменения частоты чувствительного элемента от изменения толщины нанесенной пленки для кристалла лангасита.

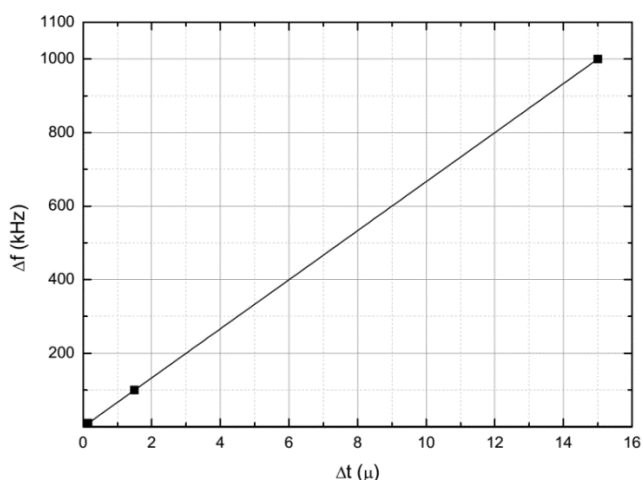


Рисунок 5. 15 – Зависимость изменения частоты чувствительного элемента от изменения толщины нанесенной пленки

Масс-чувствительный резонатор может рассматриваться как преобразователь *масса-частота* либо как преобразователь *толщина-частота*. В первом случае его удобно характеризовать чувствительностью по массе:

$$C_m = \frac{f^2}{NS_{\perp}\rho'}, \quad (5.4)$$

где C_m - чувствительность по массе;

f - резонансная частота;

N - частотная постоянная;

S_{\perp} - поверхность пьезоэлемента, нормальная к резонансному направлению, в котором происходит «наращивание» слоя Δh ;

ρ' - плотность присоединяемого материала.

Во втором случае удобно характеризовать чувствительностью по толщине:

$$C_h = \frac{f^2}{N} \quad (5.5)$$

В таблице 5.4 приведены значения: расчетная масс-чувствительности, добротность и сопротивление материала при температуре 500 °С для кристаллов лангасита, лангатата и катангасита. Из данной таблицы следует, что кристалл катангасита по всем показателям лучше кристаллов лангасита и лангатата.

Таблица 5.4 - Характеристики ЧЭ из кристаллов лангасита, лангатата, и катангасита.

Параметр	Размерность	ЛГС	ЛГТ	КТГС	Кварц
Добротность		20000-30000	10000-15000	30000-50000	
Сопротивление материала при 500°С	Ом	$5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^8$	-
Емкость, для электрода диаметром 6 мм	пФ	54-57	65-73	45-50	-
Расчетная масс-чувствительность	кГц/г	31,5	30,7	35,1	54,5

Выводы по главе 5

1. Полученные результаты показывают, что спектр колебаний чувствительных элементов плоско-выпуклого профиля значительно чище, чем спектр колебаний чувствительных элементов плоского профиля.

2. Выбор монокристалла (лангасита, лангатата и катангасита) определяется условиями эксплуатации. Материал электродов должен быть выбран в зависимости от рабочей температуры и среды, в которой планируется использовать элементы.

3. Для более высокотемпературных диапазонов предпочтительнее использовать монокристалл катангасита.

4. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения чувствительных элементов на основе монокристаллов лангасита, лангатата и катангасита для высокотемпературных массочувствительных пьезорезонансных сенсоров.

Выводы

1 Установлено, что фазовый состав кристаллов семейства лангасита ($La_3Ga_5SiO_{14}$, $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$, $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$) устойчив при отжиге в вакууме до температуры 1000 °С и при отжиге на воздухе до 1200 °С. Только при нагреве в вакууме при температурах 1000 - 1200°С обнаружено частичное разложение исходной фазы кристаллов с образованием окислов основных элементов, обедненных галлием, что связано с процессом образования летучей закиси галлия и потерей галлия в приповерхностном слое кристаллов.

2 На экспериментально полученных температурных зависимостях теплофизических параметров монокристаллов семейства лангасита в диапазоне температур от комнатной до 1000°С, выявлена анизотропия теплофизических параметров и показано, что значение коэффициента анизотропии уменьшается с увеличением температуры.

3 Предел выносливости монокристаллов лангатата при комнатной температуре при знакопостоянном циклическом нагружении сжатием с частотой 100-150 Гц при количестве циклов $2 \cdot 10^5$ для образцов X-среза (с приложением нагрузки по оси X) равен 200 МПа и для образцов Z- среза (с приложением нагрузки по оси Z) равен 150 МПа.

4 Предел выносливости при действии электрического поля, возникающего в образце при циклических напряжениях по оси X в условиях изоляции образца, снижается в образцах X-среза в 3 раза. Расчет прямого продольного пьезоэлектрического эффекта при циклических нагрузках в электрически зажатых кристаллах, с малой электропроводностью, показал, что на противоположных сторонах образцов из лангатата X-среза при амплитуде напряжений $7,5 \text{ кН/см}^2$ электрические поля могут достигать 2,9 МВ/м, что приводит к уменьшению предела выносливости кристаллов лангатата.

5 Предложен механизм пластической деформации, предположительно дислокационного характера, в хрупких, многокомпонентных пьезоэлектрических монокристаллах лангатата, при комнатной температуре под воздействием циклических нагрузок в диапазоне упругости кристаллов и при термоударе выше 150°C. Термомеханические воздействия приводят к пластической деформации хрупких кристаллов лангатата, к значительному изменению микроструктуры и повышению плотности остаточных дефектов и дислокаций, что является причиной изменения акустических параметров: увеличения в 1,5-2 раза коэффициента затухания ОАВ, и, соответственно, к падению добротности в 2 раза.

6 На основе определения постоянства фазового состава кристаллов семейства лангасита до 1200 °С на воздухе, разработан пьезорезонансный высокотемпературный (до 1000 °С) масс-чувствительный датчик, с плоско-выпуклым профилем и моночастотностью сигнала, с повышенной точностью измерения толщины наносимых при напылении пленок.

Список использованных источников

- 1.1. Стасевич В.Н. Технология монокристаллов. – М.: Радио и связь, 1990. – 272 с.
- 1.2. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 376 с.
- 1.3 Кэди, У. Пьезоэлектричество и его практические применения / У. Кэди; пер. с англ. Б. Н. Достовалова и В. П. Константиновой под ред. А.В. Шубникова. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1949. – 720 с
- 1.4 Панич А.А., Мараховский М.А., Мотин Д.В. Кристаллические и керамические пьезоэлектрики // Инженерный вестник Дона. – 2011. – Т 15. – №1 – С. 53-64.
- 1.5 ОАО «Фомос-Материалс» пьезоэлектрические материалы и приборы: [Электронный ресурс]. 2001-2019. URL: <http://www.newpiezo.com>.
- 1.6 Балышева, О. Л. Б21 Материалы для акустоэлектронных устройств: учеб. пособие /О. Л. Балышева; ГУАП. СПб, 2005. 50 с
- 1.7 Neutron powder diffraction and total scattering studies of α - quartz-type piezoelectric materials at high temperature Original Research Article Physica B: Condensed Matter, Volume 350, Issues 1–3, Supplement, 15 July 2004, Pages E979-E981 J Haines, O Cambon, D.A Keen
- 1.8 Акустические кристаллы. Справочник/Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Чкалова В.В. и др.; под ред. М.П. Шаскольской. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982.
- 1.9 Андреев И.А., Дубовик М.Ф. Новый пьезоэлектрик лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ — материал с нулевым температурным коэффициентом частоты упругих колебаний // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. В. 8. С. 487-491
- 1.10 Балышева О.Л., Смирнов Ю.Г., Клудзин В.В. База данных кварцеподобных материалов//Материалы электронной техники. – 2008. – №4. – С. 17-23.
- 1.11 Quartz homeotypic gallium orthophosphate: A new high tech piezoelectric crystal /P. W. Krempf // Ferroelectrics–1997.– V.202.– P. 65-69
- 1.12 Structural Phase Transformations in Crystalline Gallium Orthophosphate / K. Jacobs, P. Hofmann, D. Klimm, J. Reichow, M. Schneider // J. Solid State Chem.– 2000.– V. 149.– P. 180–188
- 1.13 LGS and GaPO₄ piezoelectric crystals: New results O. Le Traon*, S. Masson, C. Chartier, D. Janiaud Solid State Sciences 12 (2010) 318–324
- 1.14 Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. Langasite-type materials: from discovery to present state // Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. – 2000. – P. 133-144.

1.15 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.Буташин, Г.Г. Ходжабагян, Е. Л. Белоконева, Н. В. Белов, // Докл. АН СССР, **264**:6 – 1982. – С. 1385–1389

1.16 Способ выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката: пат. 2108418 РФ, № 97103750/25; заявл. 12.03.97 опубл. 10.04.98 Бюл. № 10. –С. 3. /Бузанов О.А.

1.17 Способ получения шихты для выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката: пат. 2126063РФ, № 96118840/25; заявл. 23.09.96; опубл. 10.02.98, Бюл. № 4. –3с. / Кознов Г.Г.

1.18 Способ обработки подложек монокристаллического лантан-галлиевого силиката: пат. 2301141 РФ, № 2005137191/02; 30.11.2005. опубл. 20.06.2007 Бюл. № 17. – .3с. / Аленков В.В., Мацак А. Н., Сахаров С. А., Давыденко А. В.

1.19 Способ промышленного производства прецизионных пьезоэлектрических чувствительных элементов: пат. 2626080 РФ, №2016110606; заявл. 23.03.16; опублик. 21.07.17 Бюл. №21.- 9 с. / Аленков В.В., Евтушенко Д.Г., Забелин А.Н., Медведев А.В., Сахаров С.А.

1.20 T. Taishi et al Oxygen defects in langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) single crystal grown by vertical Bridgman (VB) method/T. Taishi, T. Hayashi, N. Vamba, et al., // Phys. B: Condens. Matter. 2007 – V.401–402. P. 437 -440

1.21 Bridgman growth of langasite-type piezoelectric crystals/Anhua Wu //Cryst. Res. Technol. 42, No. 9 (2007) – 58

1.22 A.A.Kaminskii et.al. "Investigation of Trigonal $(\text{La}_{1-x}\text{Na}_x)_3\text{Ga}_3\text{SiO}_{14}$ crystals// Phys. Stat.Sol (a), – 1983, – v.80, – p. 387-398

1.23 A. N. Gotalskaya et. al. "Aspects of growing langasite crystals and crystals and their properties" Journal de physique IV, – 1994, – v.4, – p.201-210

1.24 Доморощина Е.Н. Исследование состава, строения и свойств кристаллов семейства лангасита в зависимости от условий выращивания: Дис. канд. хим. наук: 02.00.21/ Доморощина Елена Николаевна; - М., 2005. – 144 с.

1.25 Оптическое качество и структурное совершенство монокристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, выращенных методом Чохральского / М.Ф. Дубовик, Г.М. Иванов, С.А. Лебедев // Journal of Crystal Growth. – 1999. – № 204. – С. 128 – 136.

1.26 Growth habits of 3 and 4-inch langasite single crystals/ S. Uda*, S.Q. Wang, N. Konishi, H. Inaba, J. Harada// Journal of Crystal Growth. – 2002. V. 237–239. P. 707–713

1.27 Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ (LGN), and $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (LGT) /J. Bohm,

R.B. Heimann, M. Hengst, R. Roewer, J. Schindler// Journal of Crystal Growth. – 1999. P. 128-136.

1.28 Германаты со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ /Б.В. Милль, А.В. Буташин, А.М. Эллерн //Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т.19. - №10. – С. 1715 – 1717

1.29 Связь между условиями выращивания и оптическими свойствами кристаллов лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Е.Н. Доморошина, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, А.Б. Дубовский, Е.А. Тюнина, С.Ю. Степанов // Перспективные материалы. – 2004. - №4. – С. 17-30. 67

1.30 Способ термообработки монокристаллов лантан-галлиевого силиката: пат. 2287621, №2005110633/15, заяв. 12.04.2005; опубл. 20.11.2006 Бюл. №32. – 4 с./ Аленков В.В., Бузанов О.А., Медведев А.В., Сахаров С.А.

1.31 Ordered $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals: growth, electromechanical and optical properties. Yu.V. Pisarevsky, B. V. Mill, N. A. Moiseeva, A. V. Yakimov. Proceedings of EFTF, 2004, pp. 216-219.

1.32 N. Araki et al. Origin of piezoelectricity for langasite $\text{A}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (A = La and Nd) under high pressure / Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – n 27. – P 4099 - 4102

1.33 Тюнина Елена Александровна. Лангасит и лангатат: состав, строение, свойства: диссертация кандидата химических наук. – Москва. – 2008. – 153 с.

1.34 Mechanism of the piezoelectricity of langasite based on the crystal structures / T Iwataki, H Ohsato, K Tanaka, H Morikoshi, J Sato, K Kawasaki// Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – V. 21. – I.10-11. – p. 1409-1412

1.35 Влияние состава на упругие свойства лангасита/ Е.Н. Доморошина, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, А.Б. Дубовский, Е.А. Тюнина// Неорганические материалы. – 2008, - Т.44, – №5, - С. 601-607

1.36 Relationship between langasite elastic properties and crystal composition/ E.N. Domoroshchina, A.V. Dubovsky, G.M. Kuz'micheva, E.A. Tuynina, V.B. Rybakov// Journal of Crystal Growth 310 (2008) 1460 – 1463

1.37 Growth and characterization of langasite-type $\text{Ba}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals/Yanqing Zheng , Jun Xin, Haikuan Kong, Hui Chen, Erwei Shi// Journal of Crystal Growth 310 (2008) 2284 – 2287

1.38 Growth and piezoelectric properties of $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ and $\text{RCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (R: rare-earth elements) single crystals/Hiroaki Takeda, Hiroshi Nakao, Shintaro Izukawa, Hiroyuki Shimizu, Takashi Nishida, Soichiro Okamura, Tadashi Shiosaki//Journal of Alloys and Compounds 408–412 (2006) 474–479

- 1.39 Growth habits and characterization of $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystal/Jianjun Chen, Erwei Shi, Yanqing Zheng, Haikuan Kong, Hui Chen// Journal of Crystal Growth 292 (2006) 404 – 407
- 1.40 Mechanism of Piezoelectricity for Langasite Based on the Framework Crystal Structure/Hitoshi Ohsato, Tsuyoshi Iwataki, Hiroki Morikoshi// transactions on electrical and electronic materials. Vol. 13, No. 2, pp. 51-59, April 25, 2012
- 1.41 Кристаллическая структура $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ /А.А. Клименкова// Кристаллография. – 2007., - Т. 52 - №2, с 238-242
- 1.42 Переломова Н. В., Тагиева М.М. Задачник по кристаллофизике: Учебное пособие/Под ред. М.П. Шаскольской. – 2-е изд., перераб. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы. – 1982. – 288 с.
- 1.43 Crystal growth and dielectric, piezoelectric and elastic properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal / X. Chi, D. Yuan, X. Yin, A. Wei, S. Guo, F. Yu // Solid State Commun.– 2007.– V. 142.– P. 173
- 1.44 Surface acoustic wave properties of $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ single crystals/ Norio Onozato, Masatohi Adachi// Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39 (2000) pp. 3028-3031
- 1.45 Дудка А.П. Разработка и экспериментальная реализация метода получения точных и воспроизводимых структурных параметров из дифракционных данных: автореферат доктора физико-математических наук: 01.04.18/ Дудка Александр Петрович; - М., 2012. – 290 с.
- 1.46 Проблемы выращивания кристаллов лангасита и пути их решения/Е.Н. Доморошина, Г.М. Кузьмичева, А.Б. Дубовский// Вестник МИТХТ ИМ. М.В. Ломоносова, - Т. 3, - №1, - 2008, - С. 62-65.
- 1.47 Казанцев С.С. Влияние химического состава и высоких давлений на структурные изменение минералов и синтетических соединений с октаэдрическими и смешанными каркасами: автореферат дис. кандит. хим. наук: 01.04.18/ Казанцев Сергей Сергеевич; - М., 2006 - 129 с.
- 1.48 Фазовые переходы в соединениях со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$./ Милль Б.В., Максимов Б.А., Писаревский Ю.В., Данилова Н.П., Павловская А.//: Кристаллография, №49 (1), - 2004, -С. 65-74.
- 1.49. Температурное и гидростатическое сжатие кристаллов $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ из семейства лангаситов Б.А.Максимов, В.Н.Молчанов, А.А.Павловская, М.Бломберг, Т.С.Чёрная, С.С.Казанцев, Б.В.Миль, Ю.В.Писаревский, В.И.Симонов Тезисы докладов III Национальной кристаллохимической конференции. Черногловка, 2003, 151 – 152.

- 1.50 . Бурков В.И., Писаревский Ю. В., Сизова Н.Л. и др Влияние γ – облучения на оптические и механические свойства лангасита // Кристаллография. – 2007. Т. 52. - №4 – С. 722-725.
- 1.51. Прочность и пластичность монокристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Аронова А.М., Бережкова Г.В., Буташин А.В. и др.// Кристаллография. – 1990. – С. 93.
- 1.52 Вайнтрауб М.В. Исследование микротвердости кристаллов лангасита // Материалы V Международной научно-технической школы конференции. – М. – 2008. - С. 174-177
- 1.53 Кугаенко О.М. Анизотропия микротвердости кристаллов семейства лангасита / О.М. Кугаенко, Е.С. Торшина, В.С. Петраков, О.А. Бузанов, С.А. Сахаров // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2014. – Т. – 78, №11 с. 1459-1468;
- 1.54 Андреев И.А. Монокристаллы семейства лангасита – необычное сочетание свойств для применений в акустоэлектронике // Журнал технической физики. - 2006. - Том 76. - № 6. - С. 80-86.
- 1.55 К.С. Александров, Б.П. Сорокин, С.И. Бурков, Эффективные пьезоэлектрические кристаллы для акустоэлектроники, пьезотехники и сенсоров. – т.1, Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2007.
- 1.56 M. Schulz Electromechanical properties of langasite resonators at elevated temperatures / M. Schulz, H. Fritze / Renewable Energy – V. 33 – I. 2. – 2008. - p. 336–341
- 1.57 A Full Set of Langasite High-Temperature Acoustic Wave Constants: Elastic, Piezoelectric, Dielectric Constants up to 900°C/ Davulis P.M., da Cunha M.P.//IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., and Freq. Contr., vol: 60, num: 4, 824 - 833, 2013
- 1.58 Investigation of zero temperature compensated cuts in langasite-type piezocrystals for high temperature applications / F. Yu, X. Zhao, L. Pan, F. Lei, D. Yuan, S. Zhang // J. Phys. D: Appl. Phys.– 2010.– V. 43.– 165402 (7pp).
- 1.59 A new class of ordered langasite structure compounds / B.H.T. Chai, A.N.P. Bustamante, M.C. Chout // Proc. IEEE Int. Freq. Control. Symp.– 2000.– P. 163.
- 1.60 А.В. Сотников, R. Kunze, H. Schmidt, M. Weihnacht, M. Hengst, J. Götze Пьезоэлектрические и упругие свойства монокристаллов $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (SNGS) // ФТТ– 2009.– Т.51.– № 2.– С. 261-264. – 30
- 1.61 Investigations of STGS, SNGS, CTGS & CNGS Materials for Use in SAW Applications / D. Puccio, D.C. Malocha, M.M.C. Chou // Proc. IEEE Int. Freq. Control. Symp.– 2003.– P. 627.

1.62 Acoustic waves measurements on SNGS crystals and determination of material constants / E. Chilla, R. Kunze, M. Weihnacht, J. Bohm, R.B. Heimann, M. Hengst, U. Straube // Proc. IEEE Ultrasonic Symp.– 2003.– P. 92.

1.63 Piezoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal / T. Karaki, R. Sato, M. Adachi, J.-I. Kushibiki, M. Arakawa // Jpn. J. Appl. Phys.– 2004.– V. 43.– P. 6721.

1.64 Characterization of high temperature piezoelectric crystals with an ordered langasite structure / S. Zhang, Y. Zheng, H. Kong, J. Xin, E. Frantz, T.R. Shrout // J. Appl. Phys.– 2009.– V. 105.– 114107.

1.65 Влияние условий получения на оптические спектры пропускания и электрофизические свойства кристаллов группы лантан-галлиевого силиката / О.А. Бузанов, Н.С. Козлова, Е.В. Забелина, А.П. Козлова, Н.А. Симинел // Материалы Электронной Техники. – 2010. – №1. – С. 14 – 19.

1.66 Тяпунина Н.А., Наими Е.К., Зиненкова Г.М. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 238 с.

1.67 Наими, Евгений Кадырович. Анизотропия дислокационного внутреннего трения в реальных кристаллах: автореферат дис. доктора физико-математических наук: 01.04.07 / Моск. ин-т стали и сплавов.- Москва, 1993. – 37 с.: ил. РГБ ОД, 9 93-2/563-2

1.68 Наими Е.К., Бузанов О.А., Федосеев С.А. Влияние кристаллографической ориентации образца на параметры объёмных акустических волн в лангасите при частотах 10-5 Гц // Материалы электронной техники. – 2005. – №2. – С. 39–43.

1.69 Наими Е.К., Степанова В.А. Влияние материала контейнера на пьезоэлектрические и акустические характеристики кристаллов лангасита // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – №12. – т. 80 – С. 25–30.

Глава 2

2.1 The defect distribution and chemical etching of Langasite crystals grown by the Czochralski method // Hyoung Juna, Kwang Bo Shima, Keun Ho Auh Materials Letters – 46 – 2000 – P. 354–357

2.2 Application of langasite crystals in monolithic filters operating in shear modes/ S.A. Sakharov, I.M. Larionov, A. Medvedev // Proc. IEEE Frequency Control Symposium. – 1992. – P. 713 – 723.

2.3. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М.: издательство стандартов, 1991;

2.4. ГОСТ 2789-83, ГОСТ 9378-93. Образцы шероховатости поверхности. – М.: издательство стандартов, 1997

2.5. Указания Госстандарта РД 50-344-82. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик вязкости разрушения (трещиностойкости) при динамическом нагружении. - ВНИИНМАШ, 1988;

2.6 Прикладные вопросы вязкости разрушения / Вейс В., Юкава С., Парис П, Си Дж., Макклинтон Ф., Ирвин Дж, Краффт Дж, Сроули Дж. и др. // Изд-во Мир. – 1968

2.7 Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976

2.8 Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях: Справ, изд. / М.С. Блантер, Ю.В. Пигузов, Г.М. Ашмарин и др. М.: Металлургия, 1991. - 248 с.

Глава 3

3.1 Тюнина Е.А. Влияние условий роста и послеростовой обработки на оптические свойства кристаллов лангасита / Е.А. Тюнина, Г.М. Кузмичева, О. Захарко, А.Б. Дубовский// Вестник МИТХТ. - 2010. - Том 5. - № 5. – С. 27 - 35

3.2 Тюнина Е.А. Применение дифракционных методов для определения состава и структурных параметров соединений семейства лангасита/ Е.А. Тюнина, Г.М. Кузмичева и др. // Вестник МИТХТ. - 2010. - Том 5. - № 1. - С. 57-68.

3.3 Малинкович М.Д. Исследование методом РФЭС изменений химического состава приповерхностной области кристаллов лангаситов при нагреве в вакууме/ М.Д. Малинкович, Е.А. Скрылева, Н.Ю. Шульга // Тезисы докладов НКРК-2010 (Четырнадцатая Национальная конференция по росту кристаллов и IV Международная конференция «Кристаллофизика XXI века», посвященная памяти М.П. Шаскольская) – Том I – С. 395.

3.4 Муслимов А.Э. АСМ исследования высокотемпературной перестройки поверхности кристаллов лангасита/ А.Э. Муслимов, А.В. Буташин, В.М. Каневский// Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2018. – Т. 15 - №3. – С.380-385

3.5 Физика макросистем. Основные законы./Иродов И.Е. – М.:2001-200с.

3.6 Фахртдинов Р.Р. Исследование структурного совершенства, пьезоэлектрических и акустических свойств кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: дис. канд. ф.-м. наук 05.27.01/ Фахртдинов Рашид Рашидович. – Черноголовка, 2014- 122с.

Глава 4

4.1 Влияние высокотемпературного отжига на микротвердость кристаллов семейства лангасита / О.М. Кугаенко, Е.С. Торшина, В.С. Петраков, О.А. Бузанов, С.А. Сахаров // Заводская лаборатория. - 2015. – Т. – 81 - №7 с. 34-41

4.2 Штремель М.А., Беляков Б.Г., Беломытцев М. Ю. //ДАН СССР т. 318,1991, с.105

4.3 Механические испытания и свойства металлов/Золоторесвкий В.С. – М.: Металлургия, 1974. – 302 с.

4.4 Штремель М.А. Разрушение/М.А. Штремель//Соросовский образовательный журнал. – 1997. - №4. – С. 91-98

4.5 Физические свойства кристаллов/ Дж.Най// пер. с англ., 2-е издание. — М.: Мир, 1967. – 385 с.

4.6 Влияние электрического поля на подвижность дислокаций в кристалле NaCl, определяемую по релаксации напряжений и прямыми методами / Л.Б. Зуев, В.Е. Громов, А.Н. Нарожный // Физика дислокаций М.: - 1990. – С. 76 – 82.

4.7 Иоффе А.Ф. Механические свойства кристаллов // Успехи физических наук. Ленинград: - 1928. - №4 – С. 441 - 483

4.8 Иванова В. С., Терентьев В. Ф. Природа усталости металлов. - М.: Машиностроение, 1975 - 465с.

4.9 Коцаньда С. Усталостное разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1976 - 456с.

4.10 Панин В.Е. Физическая мезомеханика поверхностных слоев твердых тел. // Физ.мезомех. - 1999. - Т.2. - №6. – С. 5-23.

4.11 Акчурин М.Ш. Пластическая деформация тугоплавких кристаллов за счет перемещения точечных дефектов: дис. канд. ф.-м. наук: 01.04.07./ Акчурин Марат Шихапович - Москва, 1982. - 209 с

Глава 5

5.1 Малов В.В. Пьезорезонансные датчики – М.: Энергоатомиздат.– 1989 – 272 с.

5.2 Z. Raicheva et al., "The Influence of Quartz Resonator Design and Thin Metal Oxide Layers on QCM Parameters", Solid State Phenomena. - 2010- Vol. 159, pp. - 129-132

5.3 Адсорбция и поверхностная энергия в экспериментах с кварцевым микробалансом / С. Ш. Рехвиашвили, Е. В. Кишტიкова // Журнал технической физики. - 2008. - Т. 78, N 4. - С. 137-139.

5.4 Исследование электроосаждения меди из кислых сульфатных и перхлоратных электролитов методами спектроскопии фарадеевского импеданса и кварцевого микробаланса / Т. Г. Соловьева, В. В. Малев, Т. Г. Никифорова // Электрохимия. - 2008. - Т. 44, N 11. - С. 1388-1394

5.5 J. Stade, et.all. "Electro-optic, Piezoelectric and Dielectric Properties of Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), Langanite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$) and Langataite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$)". Crystall Res. Technology 37, p. 1113-1120, 2002

Список публикаций по теме диссертационной работы

1. Уварова С.С. Разрушение кристаллов лантан-галлиевого танталата при механических циклических воздействиях // Тезисы доклада. 66-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, Москва – 2011. – С. – 51.
2. Разрушение кристаллов лантан-галлиевого танталата при механических воздействиях / Кугаенко О.М., Петраков В.С., Уварова С.С. и др.// Физика диэлектриков (Диэлектрики -2011): Материалы XII Международной конференции, Санкт-Петербург, 23-26 мая 2011.- Т.2 – СПб.: Издательство РГПУ им. А.И. Герцена –С.- 248-251.
3. Изменение акустических параметров кристаллов лангата при механических и термических воздействиях/ Е.К.Наими, О.М.Кугаенко, В.С.Петраков, О.А.Бузанов, С.С.Уварова// ВКС- XIX //тезисы доклада XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, 20-23 июня 2011 г., Москва. – М.: МИРЭА, 2011. – 289 с. – С. – 164
4. Влияние механических циклических воздействиях на структуру кристаллов лантан-галлиевого танталата / О.М.Кугаенко, В.С.Петраков, С.С.Уварова, и др // ВКС- XIX //тезисы доклада XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, 20-23 июня 2011 г., Москва. – М.: МИРЭА, 2011. – 289 с. – С. – 73
5. Рентгеноструктурные исследования изменения микроструктуры кристаллов лантан-галлиевых силикатов после циклических воздействий / О.М.Кугаенко, В.С.Петраков, С.С.Уварова, и др // Сборник материалов Пятого международного научного семинара «Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия) и актуальные проблемы рентгеновской оптики» В.Новгород - 2011 – С. 97-99.
6. Рентгеноструктурные исследования температурной устойчивости структуры кристаллов семейства лангасита/ Кугаенко О.М., Петраков В.С., Сагалова Т.Б. , Крылов С.А., Уварова С.С., Бузанов О.А., Егоров В.Н., Сахаров С.А.// Сборник материалов Третьей международной молодежной научной школы-семинара «Современные методы анализа дифракционных данных (дифракционные методы для нанотехнологии) и актуальные проблемы рентгеновской оптики», В.Новгород - 2011 – С. 68-69.
7. Влияние ионизирующего облучения на микроструктуру и механические свойства кристаллов лангата/ О.М.Кугаенко, В.С.Петраков, С.С.Уварова, и др // VIII Национальной конференции "Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные Технологии" (РСНЭ-НБИК 2011), Москва – 2011 – С. 277

8. Влияние термомеханических напряжений на двойникование кристалла лангасита материалов./ О.М. Кугаенко, В.С. Петраков, С.С. Уварова и др. // VIII Национальной конференции "Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные Технологии" (РСНЭ-НБИК 2011). Москва – 2011 – С. 320

9. Высокотемпературные рентгеннодифракционные исследования термостабильности структуры кристаллов семейства лангасита/ О.М. Кугаенко, В.С. Петраков, С.С. Уварова и др.// VIII Национальной конференции "Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные Технологии" (РСНЭ-НБИК 2011), Москва. – 2011. – С. 264.

10. Влияние механических циклических воздействий на структуру и акустические параметры кристаллов семейства лангасита/ Е.К. Наими, О.М. Кугаенко, С.С. Уварова и др. // VIII Национальной конференции "Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные Технологии" (РСНЭ-НБИК 2011), Москва. – 2011. – С. 252.

11. Влияние механических циклических воздействий и термоудара на структуру и акустические параметры кристаллов лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$./ О.М. Кугаенко, Е.К. Наими, С.С. Уварова и др. // IV Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва. 25-28 октября 2011г. / сб. материалов. – М. ИМЕТ РАН. - 2011. - С. 548-550.

12. Пластическая деформация пьезоэлектрических кристаллов лантан-галлиевого танталата при циклических механических воздействиях / О.М., Кугаенко, В.С. Петраков, С.С. Уварова и др.// «Физическое материаловедение»: V Международная школа с элементами научной школы для молодежи; «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений»:VI Всероссийская молодежная научная конференция (Тольятти, 26 сентября – 1 октября 2011года): сб. материалов – Тольятти: ТГУ, 2011. – С.219.

13. Уварова С.С., Кугаенко О.М. Пластическая деформация пьезоэлектрических кристаллов лантан-галлиевого танталата при циклических механических воздействиях// VI Всероссийская молодежная научная конференция (Тольятти, 26 сентября – 1 октября 2011года): сб. конкурсных докладов – Тольятти: ТГУ, 2011. – С.188-193.

14. Термостабильность кристаллов семейства лангасита/ О.М.Кугаенко, В.С.Петраков, С.С.Уварова, и др.// Вторые московские чтения по проблемам прочности материалов – Москва: - 2011. - С. 96.

15. Изменения микроструктуры кристаллов лантан-галлиевых силикатов при циклических воздействиях / О.М.Кугаенко, В.С.Петраков, С.С.Уварова, и др.// Вторые московские чтения по проблемам прочности материалов – Москва: - 2011, - С. 97.
16. Пластическая деформация пьезоэлектрических кристаллов лантан-галлиевого танталата при циклических механических воздействиях / О.М.Кугаенко, В.С.Петраков, С.С.Уварова, и др.// Журнал «Деформация и Разрушение материалов», - 2012, - №2 – С. 16-21.
17. Пластическая деформация пьезоэлектрических кристаллов лантан-галлиевого танталата при циклических механических воздействиях/Кугаенко О.М., Уварова С.С., Петраков В.С., Бузанов О.А., Егоров В.Н., Сахаров С.А, Поздняков М.Л., Гастрок Й//XX Петербургские чтения по проблемам прочности – С.-Петербург, - 2012 г. – С. 214-216
18. 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, В.С.Петраков, С.С.Уварова, и др.// Известия РАН. Серия физическая, - 2012, - Т. 76 №11– С. 1406-1411
19. Влияние циклических термомеханических воздействий на закономерности разрушения пьезоэлектрических кристаллов семейства лангасита/ Кугаенко О.М., Уварова С.С., Петраков В.С., Бузанов О.А., Сахаров С.А., Поздняков М.Л., Гастрок Й// Тезисы VII Международной конференции Фазовые превращения и прочность кристаллов, посвященной 110-летию со дня рождения академика Г.В. Курдюмова, - Черноголовка, – 2012, - С. 77
20. Закономерности разрушения пьезоэлектрических кристаллов при циклических термомеханических воздействиях/ Кугаенко О.М., Уварова С.С., Петраков В.С., Бузанов О.А., Сахаров С.А., Поздняков М.Л. //53 Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности». – Витебск, - 2012, - С. 78-80.
21. Лантан галлиевый танталат – пьезоэлектрический материал для беспроводных датчиков/ С.С. Базалевская// Тезисы X международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», - Томск, - 2013 г. - С. 27-29
22. Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ фазового состава кристаллов семейства лангасита/ Кугаенко О.М., Базалевская С.С. и др.,// Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013» - Москва, - 2013, - С. 130
23. Микроструктура и усталостная прочность кристаллов семейства лангасита/ Кугаенко О.М., Базалевская С.С. и др.,// Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013» - Москва, - 2013, - С. 131

24. Анизотропия теплофизических свойств кристаллов семейства лангасита/ Кугаенко О.М., Базалевская С.С. и др.,// Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013» - Москва, - 2013, - С. 132
25. Влияние термоудара на микроструктуру кристаллов ЛГТ/ Кугаенко О.М., Базалевская С.С. и др.,// Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013» - Москва, - 2013, - С. 133
26. Высокотемпературная устойчивость фазового состава кристаллов семейства лангасита/О.М. Кугаенко, С.С. Базалевская, Т.Б. Сагалова, В.С. Петраков, О.А. Бузанов, С.А.Сахаров// Известия РАН. Серия физическая, - 2014, - Т. 78, №10 – С. 1322-1329
27. Высокотемпературная устойчивость фазового состава кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ / Кугаенко О.М., Базалевская С.С., Сагалова Т.Б., Петраков В.С., Бузанов О.А., Сахаров С.А.//VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2014), - Черноголовка. – 2014. – С.110.
28. Исследование температурного диапазона работоспособности монокристаллических пьезоэлектрических элементов на основе кристаллов семейства лангасита/ О.М. Кугаенко, С.С. Базалевская, В.С. Петраков, О.А. Бузанов, С.А.Сахаров// Известия РАН. Серия физическая, - 2016, - Т. 80, №10 – С. 1423-1429
29. Ультразвуковая диагностика дефектной структуры кристаллов лангасита, подвергнутых циклической деформации и термоудару/ О.М. Кугаенко, С.С. Базалевская, Е.К. Наими//VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, - 2016, - С 327
30. Высокотемпературный масс-чувствительный элемент для пьезорезонансных датчиков: пат. 180725 РФ, № 2018102388; 22.01.2018. опубл. 21.06.2018 / Аленков В.В., Базалевская С.С., Забелин А.Н, Сахаров С. А.
31. Акустические параметры монокристаллов лантан-галлиевого танталата, подвергнутых циклической деформации и термоудару/ О.М. Кугаенко, С.С. Базалевская, Е.К. Наими и др.,// «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», - Москва, - 2018, - Т.84, №11 – С.28-35.
32. Высокотемпературный чувствительный элемент на поверхностных акустических волнах: пат. 193737 РФ, № 2019127632; 02.09.2019. опубл. 12.11.2019 / Аленков В.В., Базалевская С.С., Базалевский М.А., Сахаров С. А., Егоров Р.В., Сеницына Т.В., Машинин О.В., Дорофеева С.С.

Физические характеристики пьезоэлектрических кристаллов семейства лангасита

1. Вид материала. Монокристалл синтетический, выращивается по методу Чохральского, Бриджмена [1-2].

Лантан-галлиевый силикат (Lanthanum Gallium Silicate) (ЛГС)	Галлотанталат лантана (Lanthanum Gallium Tantalate) (ЛГТ)	Кальций галлотанталовый силикат (Calcium Tantalum Gallium Silicate) (КТГС)
$La_3Ga_5SiO_{14}$	$La_3Ta_{0,5}Ga_{5,5}O_{14}$	$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$

2. Симметрия кристалла. Тригональная сингония, класс симметрии 32, пространственная группа P321

Параметры решетки, А

	ЛГС	ЛГТ	КТГС
a	8,162	8,228	8,093 [6]
c	5,087	5,124	4,976 [6]
c/a	0,6233	0,6228	0,6146

3. Молекулярный вес.

ЛГС	ЛГТ	КТГС
1018,3	1114,5	792,5

4. Плотность, г/см³.

Кварц	ЛГС	ЛГТ	КТГС
2,65	5,74	6,15	4,62

5. Температура фазовых переходов, °С.

ЛГС	ЛГТ	КТГС
$T_{пл}=1430^{\circ}C$	$T_{пл}=1470^{\circ}C$	$T_{пл}=1350^{\circ}C$

Температуры Кюри T_{Cu} – нет.

6. Удельная теплоемкость. [Результаты данной диссертационной работы].

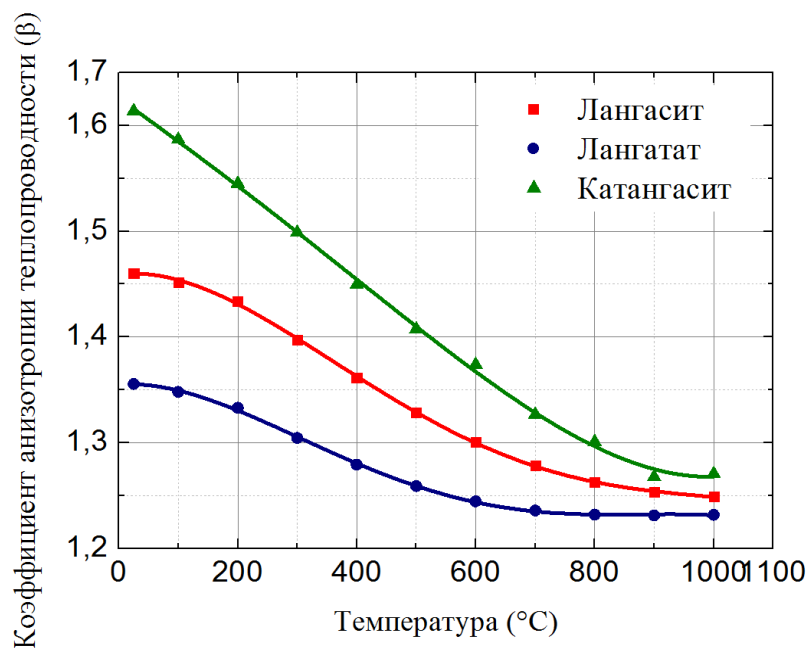
Материал	25°C	TC1	TC2	TC3	TC4
LGS	0,45	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$-6,02 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-10}$	$-3,6 \cdot 10^{-13}$
LGT	0,4	0,0010	$-2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$-1,01 \cdot 10^{-12}$
CTGS	0,57	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$-6,4 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$-3,9 \cdot 10^{-13}$

7. Коэффициент теплового расширения, 10^{-6} K^{-1} [Результаты данной диссертационной работы]

	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [18]	$\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$
КТР, $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	4,08 ($\parallel z$) 5,63 ($\perp z$)	4,45 ($\parallel z$) 6, 13 ($\perp z$)	3,3 ($\parallel z$) 6,67 ($\perp z$)–

8. Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К). [Результаты данной диссертационной работы]

Материал		25°C	TC1	TC2	TC3	TC4
LGS	λ_{33}	1,9	$-1,3 \cdot 10^{-4}$	$-3,9 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$-2,8 \cdot 10^{-12}$
	λ_{11}	1,3	$-7,4 \cdot 10^{-5}$	$-1,90 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$-1,5 \cdot 10^{-12}$
LGT	λ_{33}	1,6	$6,08 \cdot 10^{-4}$	$-3,3 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$-1,5 \cdot 10^{-12}$
	λ_{11}	1,2	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$-1,48 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$-4,5 \cdot 10^{-13}$
CTGS	λ_{33}	2,43	-0,0020	$2,97 \cdot 10^{-6}$	$-2,64 \cdot 10^{-9}$	$9,4 \cdot 10^{-13}$
	λ_{11}	1,4	$-8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$-9,7 \cdot 10^{-10}$	$1,16 \cdot 10^{-13}$



Температурная зависимость коэффициента анизотропии теплопроводности

9. Твердость.

Твердость по Моосу

ЛГС	ЛГТ	КТГС
6,6	6,5	

Микротвердость по методу Кнуппа при нагрузке 0,05 кгс монокристаллов ЛГТ [7]

Плоскость измерения	Микротвердость, кгс/мм ²		
	ЛГТ (до отжига)	ЛГТ (отожжен на воздухе)	ЛГТ (отожжен в вакууме)
(11 $\bar{2}$ 0)	760 ± 5	745 ± 5	770 ± 5
($\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ 0)	760 ± 5	745 ± 5	775 ± 5
(01 $\bar{1}$ 0)	800 ± 5	705 ± 5	765 ± 5
(0 $\bar{1}$ 10)	790 ± 5	700 ± 5	745 ± 5
(0001)	840 ± 5	745 ± 5	775 ± 5
(000 $\bar{1}$)	830 ± 5	750 ± 5	770 ± 5

Анизотропия микротвердости по методу Кнуппа (при нагрузке 0,05 кгс) на основных кристаллографических плоскостях кристаллов семейства лангасита [17]

Кристалл	Плоскость	Направление	Микротвердость, кгс*мм ⁻²	Коэффициент анизотропии микротвердости I рода
Лангатат (ЛГТ) (x-срез)	(11 $\bar{2}$ 0)	[1 $\bar{1}$ 00] [0001]	760±10 845±10	1,1
Лангасит (ЛГС) (z-срез)	(0001)	[11 $\bar{2}$ 0] [10 $\bar{1}$ 0]	715±10 750±10	1,1
Лангасит (ЛГС) (y-срез)	(0 $\bar{1}$ 10)	[11 $\bar{2}$ 0] [0001]	680±10 780±10	1,2
Катангасит (КТГС) (z-срез)	(0001)	[11 $\bar{2}$ 0] [10 $\bar{1}$ 0]	700±5	1
Катангасит (КТГС) (x-срез)	(11 $\bar{2}$ 0)	[0001] [1 $\bar{1}$ 00]	695±5	1
Катангасит (КТГС) (y-срез)	(0 $\bar{1}$ 10)	[11 $\bar{2}$ 0] [0001]	705±5	1

10. Упругие постоянные.

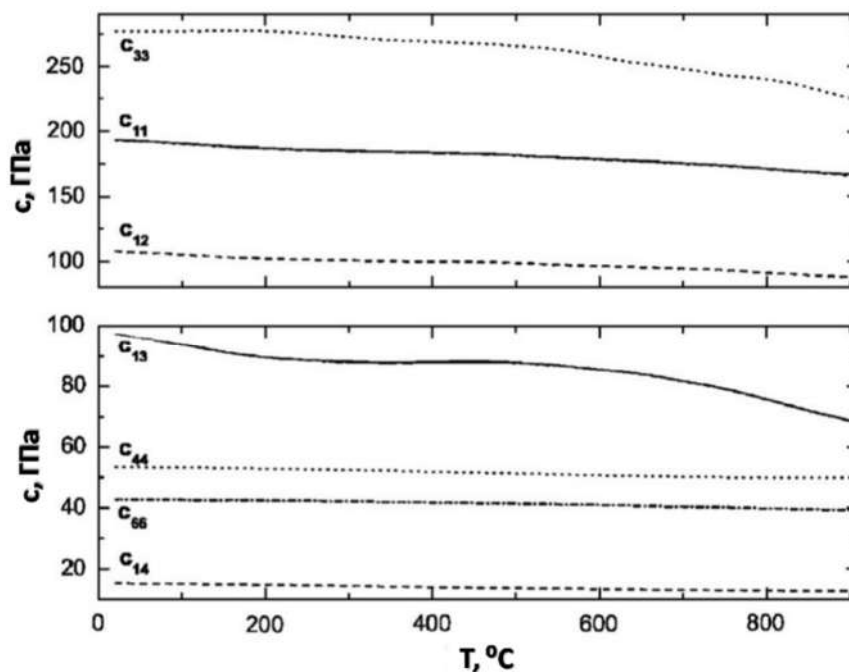
Коэффициенты упругой жесткости при комнатной температуре, 10^{11} Н/м ²	ЛГС[4]	ГТЛ [3]	КТГС [5]
C_{11}^E	1,91	1,921	1,57
C_{33}^E	2,619	2,641	2,010
C_{44}^E	0,524	0,5099	0,418
C_{66}^E	0,432	0,4051	0,408
C_{12}^E	1,063	1,111	0,75
C_{13}^E	1,012	1,029	0,64
C_{14}^E	0,156	0,1381	0,053

Температурные коэффициенты для коэффициентов упругой жесткости кристалла ГТЛ [3]

	25°C	TC1 (10^{-6} °C ⁻¹)	TC2 (10^{-9} °C ⁻¹)
C_{11}^E	192.1	-91.2±21.7	-25.2±23.4
C_{33}^E	264.1	-106.6±10.0	-20.7±10.9
C_{44}^E	50,99	3.4±2.3	-70.8±2.7
C_{66}^E	40,51	5.5±2.9	-73.7±3.1
C_{12}^E	111,1	-	-
C_{13}^E	102,9	-119.7±29.6	8.9±32.0
C_{14}^E	13.81	-243.4±10.3	0.9±11.9

Коэффициенты упругой податливости (S_{11}^E) 10^{-12} м²/Н

Коэффициенты упругой податливости	Кварц	ЛГС[4]	Катангасит[11]
S_{11}^E	12,79	8,752	8,975
S_{33}^E	9,56	5,315	5,091
S_{44}^E	19,78	21,986	23,93
S_{66}^E	28,65	25,645	23,22
S_{12}^E	-1,535	-4,021	-2,636
S_{13}^E	-1,1	-1,882	-1,636
S_{14}^E	-4,46	-3,791	-0,152



Температурная зависимость коэффициентов упругой жесткости c_{mn} [12] ЛГС

11. Фазовые скорости акустических волн, м/с.

Направление распространения	тип волны	ЛГС [16]	ЛГТ [17]	КТГС[10]
X	Продольная	5753	5565	5157
	Сдвиговая (быстрая)	3317	3141	3122
	Сдвиговая (медленная)	2370	2251	2970
Y	Квази-продольная	5762	5563	5157
	Квази-сдвиговая	3016	2853	2972
	Сдвиговая	2742	2610	3120
Z	Продольная	6753	6527	6201
	Сдвиговая	3059	2882	2972

12. Диэлектрические свойства.

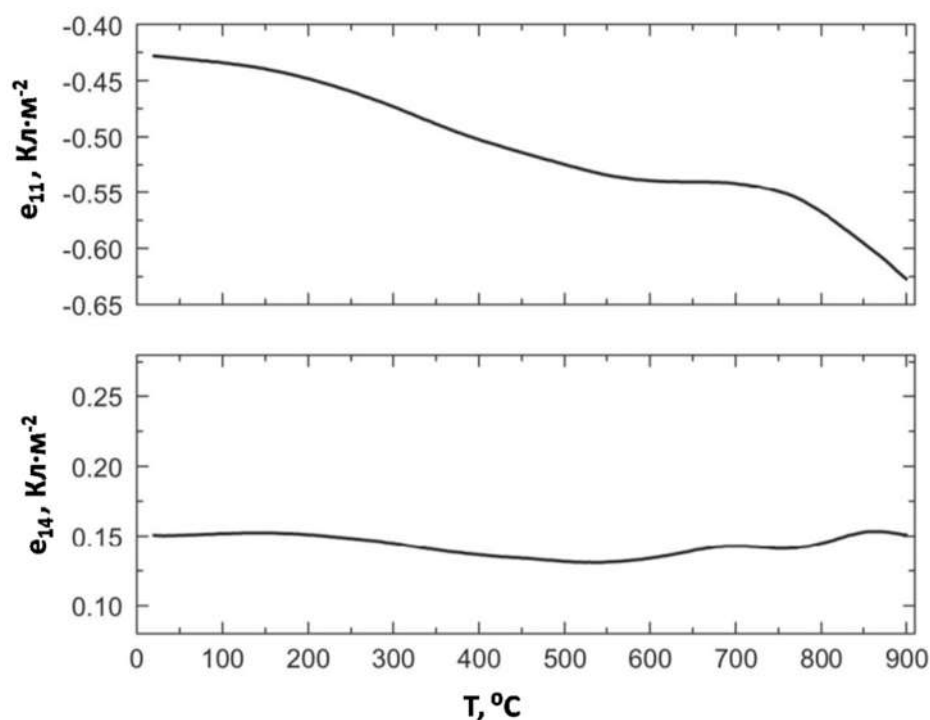
		ЛГС	ЛГТ	КТГС
Относительная диэлектрическая проницаемость	ϵ_{11}/ϵ_0	19,2[3]	18,5 [17]	18,15[3]
	ϵ_{33}/ϵ_0	50,7[3]	60,9[17]	23,74[3]

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $yx//1,5^\circ$ кристаллов LGN, $yx// -20^\circ$ LGT, $yx// -20^\circ$ CTGS и $yx// -20^\circ$ CNGS [13]

Температурная зависимость диэлектрических потерь $yx//1,5^\circ$ кристаллов LGN, $yx// -20^\circ$ LGT, $yx// -20^\circ$ CTGS и $yx// -20^\circ$ CNGS [13]

13. Пьезоэлектрические свойства.

Свойство	Символ	Кварц	Лангасит	Лангатат	Катангасит
Пьезомодули 10^{-12} C/N или m/Vz	-d ₁₁	2,3	6,1	6,5	4,58[10]
	d ₁₄	0,9	5,4	4,7	10,43[10]
Пьезокоэффициенты по напряжению 10^{-3} Vm/N или m ² /C	-g ₁₁	58	-	38	
	g ₁₄	18	-	27,7	
	-e ₁₁		0,431[16]	0,425	0,41 [10]
	e ₁₄		0,108[16]	0,15	0,42[10]
КЭМС, %	k	7	15,8	30	16



Температурная зависимость пьезоэлектрических коэффициентов e_{im} [12]. ЛГС

14. Дополнительные сведения.

В кристаллах ЛГС отсутствует пластическая деформация при сжатии при нагреве до $0,9 T_{пл}$, которая определена авторами [14] как температура хрупко-пластического перехода. При температуре 1300°C наибольший предел упругости $\sigma_u=290$ МПа имеют образцы с осью сжатия, параллельной оси c (Z). Пределы упругости образцов с осью сжатия, наклоненной на 45° и перпендикулярной оси c (Z), соответственно, равны 220 и 200 МПа.

В кристаллах $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ при температуре 20К в условиях гидростатического сжатия в жидком гелии обнаружены фазовые переходы $P321 \rightarrow A2$ при давлении 12,4 и 11,7 ГПа соответственно. [15]

[Результаты данной диссертационной работы]

При комнатной температуре при одноосном сжатии со скоростью нагружения 0,003-0,007МПа/мин с относительной скоростью деформации $0,001\text{мин}^{-1}$ предел прочности кристаллов ЛГТ равен 400-500 МПа. Разрушение хрупкое, носит взрывной характер.

При знакопостоянных циклических нагружениях с частотой 100-150Гц при комнатной температуре предел выносливости кристаллов ЛГТ равен $19,5 \text{ кН/см}^2 = 200\text{Мпа}$ при базовом числе циклов нагружения без разрушения равном 300 000.

Литература

1. T. Taishi et al. / *Physica B* 401–402 (2007) 437–440
2. Bridgman growth of langasite-type piezoelectric crystals Anhua Wu *Cryst. Res. Technol.* 42, No. 9 (2007)
- 3 A Full Set of Langatate High-Temperature Acoustic Wave Constants: Elastic, Piezoelectric, Dielectric Constants up to 900°C/Peter M. Davulis, // *Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*
- 4 Тюнина Елена Александровна. Лангасит и лангатат: состав, строение, свойства: диссертация кандидата химических наук. – Москва. – 2008. – 153 с.
- 5 Advanced piezoelectric crystal $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: growth, crystal structure perfection, piezoelectric and acoustic properties / D.V. Roshchupkin, D.V. Irzhak, E.V. Emelin, R.R. Fahrtdinov, O.A. Plotitsyna, S.A. Sakharov, O.A. Buzanov, A.N. Zabelin // *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* – 2012. - P. 2730-2733;
- 6 Growth of a new ordered langasite structure compound $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal /Zengmei Wang, Duorong Yuana, // *Journal of Crystal Growth.* – 2003 – P. 398–403.
- 7 Влияние высокотемпературного отжига на анизотропию микротвердости кристаллов семейства лангасита/ О.М. Кугаенко, Е.С. Торшина и др.// «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» №7.2015. Том 81 с 34-41
- 8 Бальшева, О. Л. Материалы для акустоэлектронных устройств: учеб. пособие /О. Л. Бальшева; ГУАП. СПб., 2005. 50 с.: ил.,
- 9 Investigation into the Structural Perfection and Acoustic Properties of a Piezoelectric $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ Crystal/ D. V. Roshchupkin, D. V. Irzhak, O. A. Plotitsyna, and R. R. Fakhrtidinov// *Journal of Surface Investigation. Xray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2012, Vol. 6, No. 6, pp. 947–950
- 10 Crystal growth and dielectric, piezoelectric and elastic properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal / X. Shi, D. Yuan, X. Yin, A. Wei, S. Guo, F. Yu // *Solid State Commun.*– 2007.– V. 142.– P. 173-176
- 11 ORDERED $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ CRYSTALS:GROWTH, ELECTROMECHANICAL AND OPTICAL PROPERTIES Yu.J/: Pisarevsky, B.J/: Mill, N.A.Moiseeva, A.J/: Yakimov
- 12 M. Schulz, H. Fritze / *Renewable Energy* 33 (2008) 336–341
- 13 Investigation of zero temperature compensated cuts in langasite-type piezocrystals for high temperature applications / F. Yu, X. Zhao, L. Pan, F. Lei, D. Yuan, S. Zhang // *J. Phys. D: Appl. Phys.*– 2010.– V. 43.– 165402 (7pp).
- 14 Прочность и пластичность монокристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Аронова А.М., Бережкова Г.В., Бугашин А.В. и др.// *Кристаллография.* – 1990. – С. 93.

- 15 Милль Б.В., Максимов Б.А., Писаревский Ю.В., Данилова Н.П., Павловская А. (2004): Фазовые переходы в соединениях со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Кристаллография, 49 (1), 65-74
- 16 New data on temperature stability and acoustical losses of langasite crystal/S.Sakharov, P.Senushencov, A. Medvedev// 1995 IEEE International frequency control symposium p. 647-652
- 17 Анизотропия микротвердости и микрохрупкости кристаллов/ О.М. Кугаенко, Е.С. Торшина и др.// «Известия РАН. Серия Физическая» №11.2014. Том 78 с 1459-1468
- 18 Андреев И.А. Монокристаллы семейства лангасита – необычное сочетание свойств для применений в акустоэлектронике // Журнал технической физики.–2006.–Том 76.–№ 6.–С. 80-86