

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ КРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Бузанов О. А., Кугаенко О. М., Овчаренко Т. Н.

Московский Государственный Институт Стали и Сплавов
(Технологический университет), Москва,
crystalxxi@nisis.ru

Благодаря редкому сочетанию пьезоэлектрических и электрофизических свойств, кристаллы сложных оксидов группы лантан-галлиевых силикатов (ЛГС), имеющих кристаллическую структуру кальций-галлогерманата ($\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$) (рис. 1), привлекают к себе большое внимание как перспективные пьезоэлектрические материалы в связи с отсутствием фазовых переходов вплоть до температуры плавления, отсутствием пироэлектрического эффекта, высоким значением пьезомодулей и низкой деградацией поверхности материала при контакте с электродами.

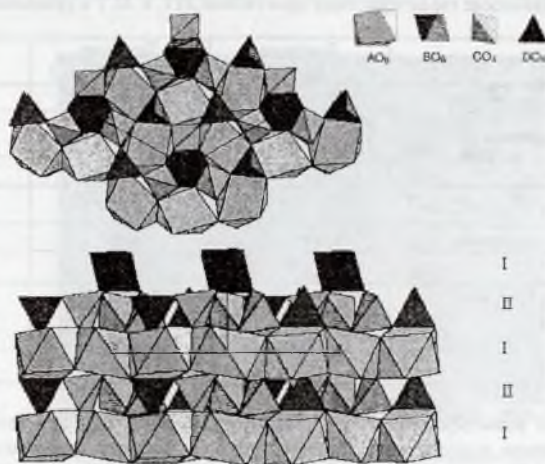


Рис. 1. Структурная модель кальций-галлогерманата ($\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$).

Сверху проекция [00.1], снизу проекция [11.0],
для наглядности в верхнем слое кубы Томсона опущены.

В течение многих лет частота электромагнитного сигнала в диапазоне от 10 кГц до 300 МГц стабилизируется с помощью пьезоэлектрических резонансных элементов из кристаллического кварца с кратковременной стабильностью частоты до $1 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$, что определяется малым внутренним трением (высокой акустической добротностью) кварца [4]. Более высокой стабильностью обладают только квантовые стандарты частоты, используемые в стационарных условиях. Идеальный пьезоэлектрический монокристалл как основа устройств стабилизации и селекции частот радиодиапазона должен обладать, как минимум, тремя основными свойствами:

- коэффициент электромеханической связи (КЭМС) для объемных акустических волн должен быть более 10 %;
- кристалл должен иметь кристаллографические ориентации (срезы) с нулевым уровнем упругих колебаний в области комнатной температуры;
- потери при распространении упругих колебаний в кристалле должны быть менее 1 дВ/μs GHz². Желательно, чтобы у кристалла отсутствовали дополнительные физические эффекты, осложняющие получение и ухудшающие параметры устройств. Например, сильный пирозэффект и сегнетоэлектрическая природа танталата лития приводят к частому разрушению образцов на стадии обработки и при увеличении мощности электрического управляющего сигнала, а также к низкой долговременной стабильности параметров (старению).

Кристаллический кварц с 1935 г. по настоящее время остается основой пьезоэлектроники, однако он является слабым пьезоэлектриком и поэтому, несмотря на наличие термостабильных ориентаций для ОАВ и ПАВ и идеальных упругих свойств, не может использоваться в перспективных разработках (табл. 1).

Таблица 1. Физические характеристики кристаллов ЛГС и ЛГТ в сравнении с кварцем

	Лангасит (La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄)	Лангатат (La ₃ Ga ₅ Ta _{0,5} O ₁₄)	Кварц (SiO ₂)
Группа симметрии	32 (P321)	32 (P321)	32 (P321)
Параметры решетки, Å	a = 8,162 c = 5,087	a = 8,228 c = 5,124	a = 4,914 c = 5,405
Плотность, г/см ³	5,743	6,125	2,649
Модуль Юнга Y ^E ₁₁ , 10 ¹⁰ , Н/м ²	16	11	8
Температура плавления, °С	1470	1450	(Tc = 570)
K ² _{эмс} , %	16	20	7
Пьезомодули, 10 ⁻¹² , Кл/Н			
-d ₁₁	2,7	6,5	2,3
d ₁₄	6,3	4,7	0,9
ТКЧ, 10 ⁶ /°С	1,6	1,5	0,5

Один из изоморфов лангасита – лангатат, является перспективным материалом для изготовления высокотемпературных датчиков давления, работающих на прямом пьезоэффекте. Однако механические свойства кристаллов ЛГТ не исследованы, что определяет актуальность данной работы по исследованию прочности и пластичности кристаллов лангасита и лангатата, работающих в условиях переменных термомеханических нагрузок, во взаимосвязи с их микроструктурой.

Рентгенодифракционное исследование кристаллов ЛГС показало, что кристаллы лантан–галлиевого силиката свободны от двойников и других дефектов и обладают высокой степенью совершенства структуры и качества обработки поверхности (рис. 2).

Анализ кривых качания показал, что полуширина кривой качания не превышает 14 угловых секунд, а максимальная ширина кривой качания не превышает 7 угловых минут, что указывает на высокое совершенство исследованных кристаллов.

В ходе исследования микроструктуры на разных срезах кристаллов после избирательного травления выявлены дефекты структуры, возникшие в процессе роста и механической обработки. Плотность дефектов составляла не менее 10⁵ см⁻². Наблюдались отдельные дислокации и примесные включения, замкнутые блоки и протяженные блочные границы, скопления фигур травления, связанные с химической неоднородно-

стью состава, ростовая полосчатость, что указывает на необходимость совершенствования метода выращивания для получения бездефектных кристаллов (рис. 3).

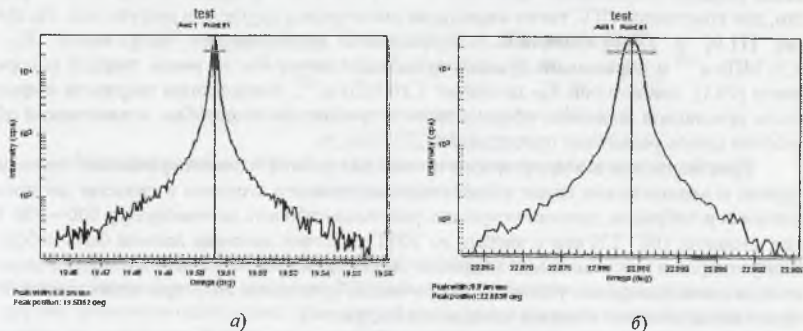


Рис. 2. Кривые качания лангасита, а) отражение (30.0); б) отражение (22.0)

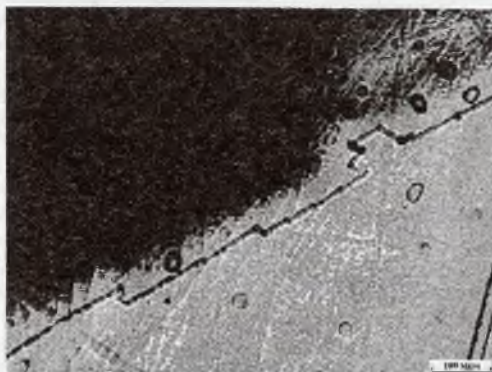


Рис. 3. Блоки и блочные границы в поляризованном свете

Исследование микротвердости по Виккерсу, проведенное при комнатной температуре, выявило анизотропию твердости второго рода кристаллов группы ЛГС (табл. 2).

Таблица 2. Результаты измерений радиальных трещин, длин диагоналей и величин микротвердости для различно ориентированных образцов кристаллов лангасита

Кристаллографическая ориентация образца (hkl)	H , кгс·мм ⁻²	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}
(10.0)	1008	0,88
(11.0)	1022	0,91
(00.1)	877	1,16

Наибольшей микротвердостью обладают срезы $[10.0]$ и $[11.0]$ ориентации, при этом величина микротвердости достигает 1000 кгс/мм^2 . Наименьшей величиной твердости обладает поверхность среза Z ($H = 880 \text{ кгс/мм}^2$). Наряду с анизотропией твердости, для кристаллов ЛГС также характерна анизотропия хрупкости разрушения. На срезах $[11.0]$ и $[10.0]$ величина коэффициента интенсивности напряжений $K_{IC} = 0,91 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{-1/2}$ и образование трещин происходит легче, чем на менее твердой поверхности $[00.1]$, для которой K_{IC} достигает $1,16 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{-1/2}$. Анизотропия твердости и хрупкости кристаллов позволяет сформулировать требования к способам механической обработки срезов различных ориентаций;

Кристаллы лангата, предназначенные для работы в знакопеременных температурных и механических полях в двигателях внутреннего сгорания в качестве датчиков давления и вибрации, должны сохранять работоспособность до температур $600 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ при давлении $100 - 250 \text{ атм}$ и частоте до 100 Гц . Датчик давления должен быть небольшого размера и при этом высоконадежен. Для оценки работы датчиков в таких условиях проведены измерения усталостной прочности кристаллов ЛГТ при циклическом нагружении со знакопостоянным циклом сжатия (рис. 4).

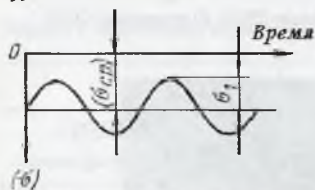


Рис. 4. Знакопостоянный цикл сжатия

Испытания проводились резонансным методом, с приложением статической и динамической нагрузок при комнатной температуре на высокочастотном пульсаторе с электромагнитным резонансным приводом, который позволяет проводить испытания при максимальной статической нагрузке 20 кН , динамической 10 кН при частоте до 300 Гц и температуре от комнатной до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5).

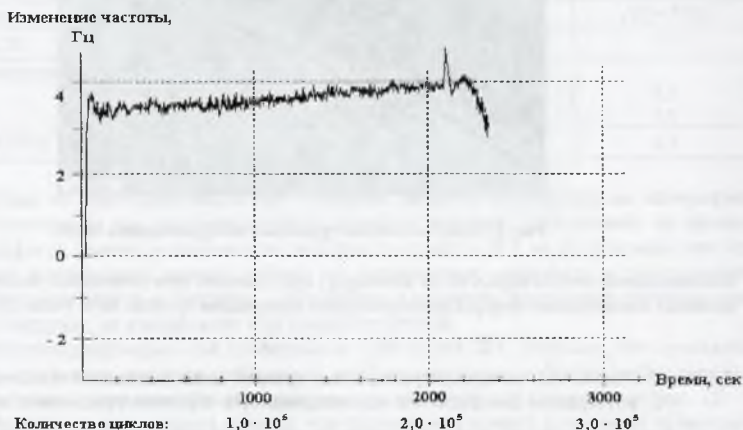


Рис. 5. Зависимость изменения частоты циклов нагружения от времени испытания образца ЛГТ, частота 99 Гц , $F_{\text{макс. стат.}} = -2,0 \text{ кН}$, $F_{\text{макс. дин.}} = -0,5 \text{ кН}$

Величина предела усталостной прочности исследованных кристаллов ЛГТ при симметричном циклическом нагружении с частотой около 100 Гц составляет от $1,5$ до 2 кН при комнатной температуре при количестве циклов нагружения $3 \cdot 10^7$.