

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ
ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПОСЛОЙНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИМЕСИ

Толстихина А.Л.¹, Гайнутдинов Р.В.¹, Лашкова А.К.¹, Шут В.Н.², Мозжаров С.Е.³,
Кашевич И.Ф.⁴

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Витебский государственный технологический университет,
Витебск, Беларусь,

³Институт технической акустики НАН Беларуси,
Витебск, Беларусь

⁴Витебский государственный университет имени П.М. Машерова,
Витебск, Беларусь
kashevich@tut.by

Свойства кристалла триглицинсульфата (TGS) существенно зависят от вводимых примесей, поэтому до сих пор продолжают работы по изучению влияния на них различных добавок в раствор и условий кристаллизации. В последнее время для управления свойствами сегнетоэлектриков стали применяться методики профильного легирования, которые демонстрируют новые возможности. Контролируемое послойное введение ионов Cr^{3+} во время роста позволило добиться высокой стабильности свойств в сравнении с чистыми и однородными примесными кристаллами. Кристалл с периодической структурой из чередующихся ростовых полос TGS и TGS+Cr с разными показателями преломления можно рассматривать как материал для акустооптических применений. Теоретическое моделирование свойств элементов устройств на основе одноосных сегнетоэлектриков с градиентом состава базируется на знании физических свойств кристалла. Механические свойства относятся к категории важных. Для изучения упругих свойств кристаллов TGS с примесями обычно используют микроидентирование [1,2].

В данной работе предложена методика исследования локальных упругих свойств в выходящих на поверхность кристалла полосах с неполярной и полярной примесью методами корреляционной электрической атомно-силовой микроскопии и силовой спектроскопии.

Выбор метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) был обусловлен малыми размерами полосчатых структур (от 100 до 700 нм) и возможностью независимого контроля размеров ширины переходной области между полосами с экстремумами модуляции примеси методами силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и сканирующей емкостной силовой микроскопии (СЕСМ). Сложность задачи обусловлена техническими трудностями точного позиционирования зонда относительно середины чередующихся полос с примесью и без (максимальная область сканирования большинства АСМ не превышает 100 мкм).

АСМ в режиме спектроскопических измерений активно используется для изучения распределения модуля Юнга по поверхности образцов с нанометровым разрешением. В качестве объектов исследования выступают "мягкие" материалы: полимерные пленки [3] и т.д. Метод атомно-силовой спектроскопии (АСС) основан на измерении зависимости силы взаимодействия между зондом и поверхностью образца от расстояния между ними (силовые кривые), по которым восстанавливается сила взаимодействия для разных глубин его проникновения в образец. Расчет модуля Юнга производится посредством моделирования с использованием различных моделей, в частности модели Герца [4] для сферической, конической и цилиндрической формы острия зонда.

Измерения зависимостей силы от расстояния проводились в контактном режиме АСМ в центре каждой из полос (легированной и чистой), чтобы исключить влияние

возможной диффузии примеси вблизи их границ. Перед измерениями получали исходное топографическое изображение поверхности в прерывисто-контактном режиме, еще свободной от деструкции под воздействием жесткого кантилевера. Затем атомно-силовой микроскоп переключался в контактный режим, и измерялась зависимость силы от расстояния. Для каждой из полос силовые кривые получали в 25 точках поверхности, которые затем усреднялись. Перемещение между точками осуществляли при отсутствии контакта острия кантилевера с поверхностью, чтобы избежать ее разрушения или модификации вследствие жесткого контакта с острием. После измерений силовых кривых в кристаллах получали эталонные силовые кривые на тестовом недеформируемом образце оптически полированного кристалла ниобата лития.

На рисунке 1а приведены усредненные зависимости силы воздействия от перемещения сканера для чистой (кривая 1) и легированной (кривая 2) полосы кристалла TGS-TGS+Cr, а на рисунке 2 -аналогичные данные для полосчатого кристалла TGS с изоморфной примесью L-α-аланина/

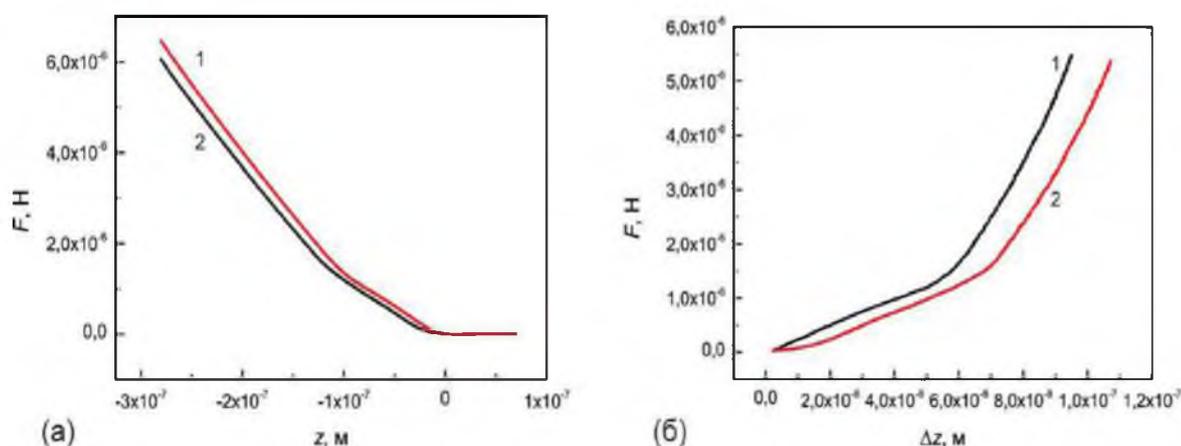


Рисунок 1– Измерение модуля Юнга в образце TGS–TGS+Cr (а) – зависимость силы воздействия острия на поверхность от перемещения пьезосканера для полосы TGS (кривая 1) и TGS + Cr (кривая 2); (б) – зависимость силы, действующей на образец, от глубины проникновения острия под поверхность для полосы TGS (кривая 1) и TGS + Cr (кривая 2)

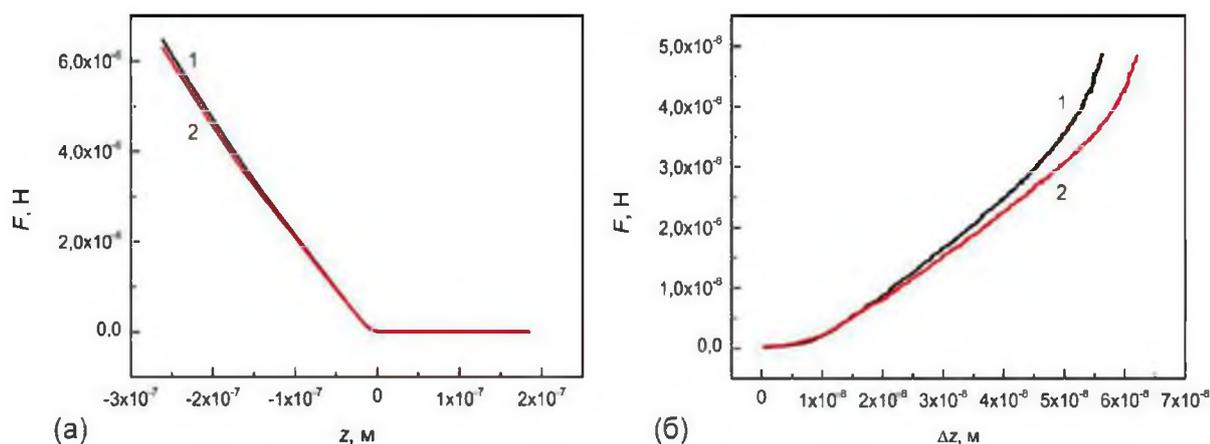


Рисунок 2 – Измерение модуля Юнга в образце TGS–TGS + LATGS: (а) – зависимость силы воздействия острия на поверхность от перемещения пьезосканера для полосы TGS (кривая 1) и полосы TGS + LATGS (кривая 2); (б) – зависимость силы, действующей на образец, от глубины проникновения острия под поверхность для полосы TGS (кривая 1) и полосы TGS + LATGS (кривая 2)

Видно, что для полос с примесью и без наблюдается разница в наклоне измеренных зависимостей. Это указывает на различие механических свойств в полосах TGS+Cr и TGS. Из полученных данных были рассчитаны зависимости силы

воздействия острия кантилевера от глубины проникновения (рис. 1 и 2 б) для каждой из полос. Экспериментальная кривая 1 – соответствует чистой, а кривая 2 – легированной полосе. В качестве реперного образца использовали оптически полированный кристалл ниобата лития. Аппроксимация полученных зависимостей позволила определить модуль Юнга в полосе с примесью и без нее, величина которого составила $E_{\text{лег}} = 0.96$ ГПа и $E_{\text{чист}} = 1.2$ ГПа соответственно, то есть разница составила 20–25 %. Оценка погрешности измерений - 3 СКО (среднеквадратичное отклонение) не превышает 5 %, что указывает на достоверность данных о различии значений модуля Юнга для чистой полосы и полосы с примесью хрома. Таким образом, даже небольшое содержание примеси Cr^{3+} приводит к существенной разнице механических характеристик в чистых и легированных полосах.

Для полос с изоморфной примесью и без также наблюдается разница в наклоне измеренных зависимостей (рисунок 2), хотя расхождение и меньше, чем в кристаллах TGS + Cr и TGS. Для указанных кристаллов разница исчисляется в 12–14 %. Таким образом, введение примеси $L\text{-}\alpha$ - аланина также приводит к различиям механических характеристик в чистых и легированных полосах.

Таким образом, впервые методом атомно-силовой спектроскопии измерены механические характеристики (модуль Юнга) в чистых и легированных полосах кристаллов с профильным распределением примеси хрома и $L\text{-}\alpha$ - аланина. Установлено, что модуль Юнга в полосах с примесью ниже, чем в чистых, а именно, в полосах с примесью хрома разница составила 20–25 %, тогда как с примесью $L\text{-}\alpha$ - аланина 12–14 %. В "чистых" полосах TGS модуль Юнга в два раза выше для кристаллов TGS–TGS + LATGS по сравнению с кристаллами TGS–TGS + Cr. Это может быть связано с тем, что кристалл с полярной примесью $L\text{-}\alpha$ - аланина испытывает сильные механические напряжения, однако для подтверждения данной гипотезы требуются дополнительные исследования. Итак, профильное введение примеси оказывает влияние не только на доменную структуру, оптические и электрофизические характеристики кристаллов, но и на их механические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 10. Chang J.-M., Batra A.K., Lal R.B. Crystal Growth & Design. 2002. V.2. N5. P.431. <https://doi.org/10.1021/cg020018g>.
2. Deepthi P.R., Shanthi J. European International Journal of Science and Technology. 2013. V. 2. No. 9. P.201.
3. Suriano R., Credi C., Levi M., Turri S. Applied Surface Science. 2014. V. 311. P. 558. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.108
4. Weisenhorn A.L., Khorsandi M., Kasas S. et al. Nanotechnology. 1993. V. 4, № 2. P. 106.