

АСМ исследование механических свойств в слоистых сегнетоэлектрических кристаллах TGS – TGS + Cr

Р.В. Гайнутдинов¹, А.К. Лашкова^{1,*}, Е.А. Петрижик¹, А.Л. Толстихина¹,
И.Ф. Кашевич², В.Н. Шут³

¹ Федеральний научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, ул. Ленинский проспект, 59, Москва, 119333.

² Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, Московский проспект, 33, Витебск, Беларусь, 210038.

³ Институт технической акустики НАН Беларуси, пр. Генерала Лядникова, 13, Витебск, Беларусь, 210009.

* aklashkova@yandex.ru

Эта работа представляет результаты комплексного исследования механических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов TGS – TGS+Cr с послойным введением примеси. В пределах полос разного состава измерены микротвердость и модуль Юнга. Применен метод силовой спектроскопии, получены силовые кривые в пределах полос разного состава.

Введение

Несмотря на длительную историю изучения, сегнетоэлектрические кристаллы триглицинсульфата ($(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{SO}_4^{2-}$ (TGS) продолжают привлекать внимание исследователей и как модельные объекты, и как потенциальные материалы для ИК-детекторов, пьезодатчиков, пировидиконов и пр. Введение примесей позволяет эффективно модифицировать свойства TGS. Дополнительным инструментом для воздействия на свойства служит закономерно неоднородное введение примеси, поэтому были получены полосчатые монокристаллы TGS – TGS+Cr. Полосчатые кристаллы характеризуются высокими значениями спонтанной поляризации и смещающих полей и имеют стабильные характеристики по объему. В работе представлены результаты комплексного исследования механических свойств кристаллов TGS – TGS+Cr с послойным распределением примеси.

Экспериментальные установки и методики измерений

Объектом исследования служили монокристаллы триглицинсульфата с профилным распределением примеси ионов хрома (Cr^{3+}), выращенные по методике, разработанной в Институте технической акустики НАН Беларуси [1]. Кристаллы были выращены скоростным методом при постоянной температуре роста 31,4 °С (температура Кюри TGS – 49,15 °С), пересыщение чистого раствора было 0,1 °С, раствора с примесью – 0,5 °С. Периодическое изменение состава достигалось путем доращивания затравки попеременно в растворах разного состава

– в номинально чистом и содержащем легирующую примесь ионов хрома. Концентрация хрома в растворе находилась в пределах 5 – 6 вес.%. Время роста затравки за один цикл составляло: в чистом растворе – 1,5 часа, в примесном растворе – 4,5 часа. Пространственная модуляция состава полученных кристаллов была подтверждена методом рентгенофлуоресцентного анализа [2]. Разница в концентрации хрома номинально «чистых» и примесных полос составила ~ 0.08 вес.%.

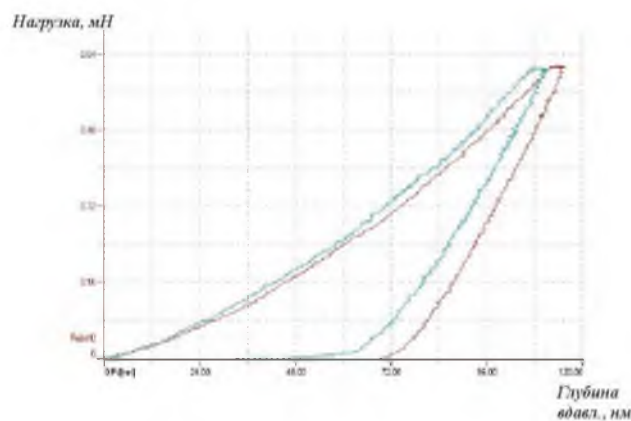


Рис. 1. Усредненная зависимость глубины вдавливания от прикладываемой нагрузки (зеленая кривая – полоса с примесью, красная – номинально чистая полоса)

Твердость полос разного состава измерялась двумя способами: на нанотвердометре «Nano-Hardness Tester» фирмы CSM (МИСиС) и на микротвердометре-приставке к микроскопу Neophot-21 (ИК РАН). В первом методе глубина вдавливания составляла примерно 100 нм, тип алмазного индентора – трехгранная пирамида Берковича. Делалось по 10–15 уколов и из них выбирались гладкие кри-

вые. Результаты приведены в таблице 1. Во втором методе индентирование проводилось методом Вика (вдавливание правильной четырехгранной алмазной пирамиды) на оптическом микроскопе Neophot-21 со специальной приставкой.

Результаты эксперимента показали, что среднее значение микротвердости в полосе чистого TGS $H_{\text{pure}} = 96,73 \text{ кг/мм}^2 \approx 0,967 \text{ ГПа}$, а среднее значение микротвердости в полосе TGS+Cr $H_{\text{Cr}} = 100,30 \text{ кг/мм}^2 \approx 1 \text{ ГПа}$. Таким образом, микротвердость полосы с хромом на 3,7% больше, чем чистого TGS.

Таблица 1. Результаты измерений, полученные в полосах разного состава

Метод	Нанотвердомер (глубина вдавливания 100 нм)		Микротвердомер (глубина вдавливания 5 мкм)
Характеристика	Модуль Юнга, ГПа	Твердость, МПа	Твердость, МПа
Полоса TGS	25,65	1873,5	967,3
Полоса TGS+Cr	25,24	2096,8	1003

Различие в твердостях, полученных двумя способами нормально. На нанотвердомере измеряют приповерхностный слой, который всегда тверже. К тому же, при измерении микротвердости нужны довольно большие отпечатки, чтобы измерить диагональ, от них идут трещины, которые влияют на твердость.

Для более полной картины к полосчатому кристаллу TGS – TGS+Cr было решено применить одну из методик АСМ – силовую спектроскопию. Это – широко распространенный метод измерения локальных механических свойств поверхности, основанный на измерении зависимости изгиба упругой консоли зондового датчика от величины перемещения острия зонда, которое осуществляется в таком диапазоне, чтобы острие проходило положения от свободного до механического контакта, при котором происходит деформация образца, и возвращалось в свободное положение. В процессе регистрируется силовая кривая – зависимость изгиба балки кантилевера от перемещения образца/зонда по оси z. Все процедуры по подготовке и изучению поверхности об-

разцов методом силовой спектроскопии проводили в контрольно-измерительном комплексе «TRACKPORE ROOM–05», класс чистоты 5 ИСО(100), в составе которого находится сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA Prima (НТ-МДТ). Были получены силовые кривые на участках поверхности, расположенных в полосах разного состава. В каждой полосе было проведено порядка 25 измерений, на рис.2 представлены усредненные кривые.

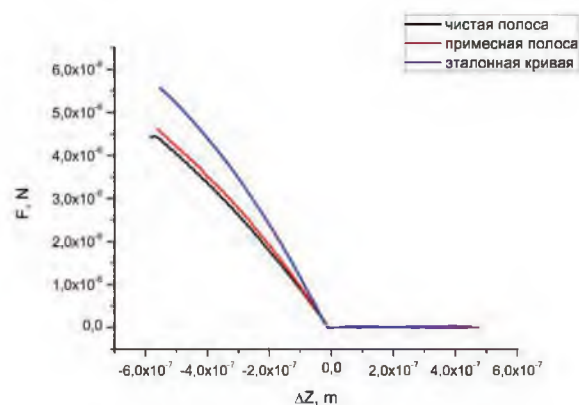


Рис. 2. Усредненные силовые кривые, полученные в пределах полос разного состава

Заключение

Кристаллы с периодической примесной ростовой структурой характеризуются модулированной по объему неоднородностью свойств, в частности, механических. Проведенные исследования хорошо коррелируют между собой, из полученных результатов можно сделать вывод, что полоса с примесью хрома является менее однородной и более твердой. Способ послойного формирования в кристаллах областей с различной дефектной структурой позволяет получать материалы с новой совокупностью свойств как диэлектрических, так и механических.

Литература

1. В.Н. Шут, И.Ф. Кашефич, Б.Э. Вотте. // Кристаллография, 49(2), 257-261(2004).
2. Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина, Н.В. Белугина, Б.С.Рощин, Д.А. Золотов, В.Е. Асадчиков, В.Н. Шут, И.Ф.Кашевич, С.Е. Мозжаров // Кристаллография, Т.63, №5, 766-772(2018).