

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГРАНАТОВ, ВЫЯВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

О.В.Карбань, С.Г.Быстров, Е.И.Саламатов

Физико-технический институт УрО РАН,

426001, г.Ижевск, Кирова 132, e-mail: povst@uds.fti.udmurtia.su

Выбор в качестве объектов исследования редкоземельных алюмогранатов и их твердых растворов (широко используемых в качестве лазерных кристаллов) обусловлен аномальными свойствами некоторых из них [1], которые могут быть связаны с неоднородностью их структуры в нанометровом диапазоне, в частности, появления областей несмешиваемости при сохранении структуры граната в целом. Можно предположить, что данные области соответствуют фазам чистых гранатов. Изучение таких структур дифракционными рентгеновскими методами осложнено высоким совершенством этих материалов, кубической симметрией и большим периодом решетки (~1.2 nm). Поэтому целесообразно провести исследование твердых растворов $Y_{3-x}R_xAl_5O_{12}$ методами атомной силовой микроскопии, позволяющими выявить локальные участки с различными химическими свойствами в нанометровом диапазоне. Проведенные ранее исследования показали [2], что гранатовые фазы имеют различную концентрацию точечных дефектов и, соответственно, различные коэффициенты трения, что позволяет разделять области несмешиваемости. Так, отличие коэффициентов трения для различных полупроводниковых материалов позволило различать в изображениях сколов, полученных в режиме измерения боковой силы все основные слои лазерных кристаллов [3,4].

Исследуемые образцы представляли собой аттестованные монокристаллы, выращенные методом горизонтально направленной кристаллизации, составов $Y_{3-x}R_xAl_5O_{12}$ ($R^{3+}=Lu, Tb, Yb, Er, Ho, Dy$ при $0 < x < 3$). Образцы скалывались и изучались на воздухе. Оценено, что в течение суток состояние поверхности образца сохраняется.

Сканирование проводилось с помощью зондового микроскопа P4-SPM-MTD (в режиме атомно-силовой микроскопии), работающем в контактной моде, скорость сканирования выбиралась около 1 $\mu\text{m/s}$. Применялись кремниевые прямоугольные кантилеверы (cantilever) промышленного изготовления SC12 с радиусом кривизны иглы менее 10 nm. Для исследования в режиме измерения боковых сил выбирались участки с ровным рельефом поверхности.

В качестве реперных составов были изучены кристаллы $Y_3Al_5O_{12}$, $Er_3Al_5O_{12}$, для которых не выявлено изменения распределения боковых сил на AFM-изображении при монотонности рельефа (рис.1) Поскольку данные образцы $Y_3Al_5O_{12}$, $Er_3Al_5O_{12}$ являются

однофазными монокристаллами, наблюдаемое изменение боковых сил можно принять за уровень фона.

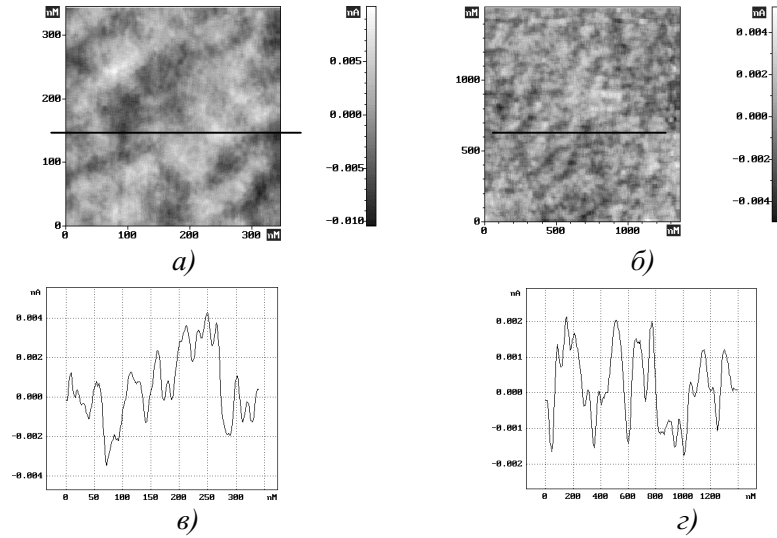


Рис.1. AFM-изображения (а) распределения и (б) график усредненного сигнала боковых сил для $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Для $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ также не выявлено участков поверхности с различными физико-химическими свойствами. AFM-изображение распределения боковых сил для данных кристаллов представлены на рис.2. Предположение об отсутствии кластеризации и упорядочения в исследуемых кристаллах $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ согласуется также с монотонным изменением констант квадрупольного взаимодействия, в зависимости от концентрации диспрозия и лютеция [5,6].

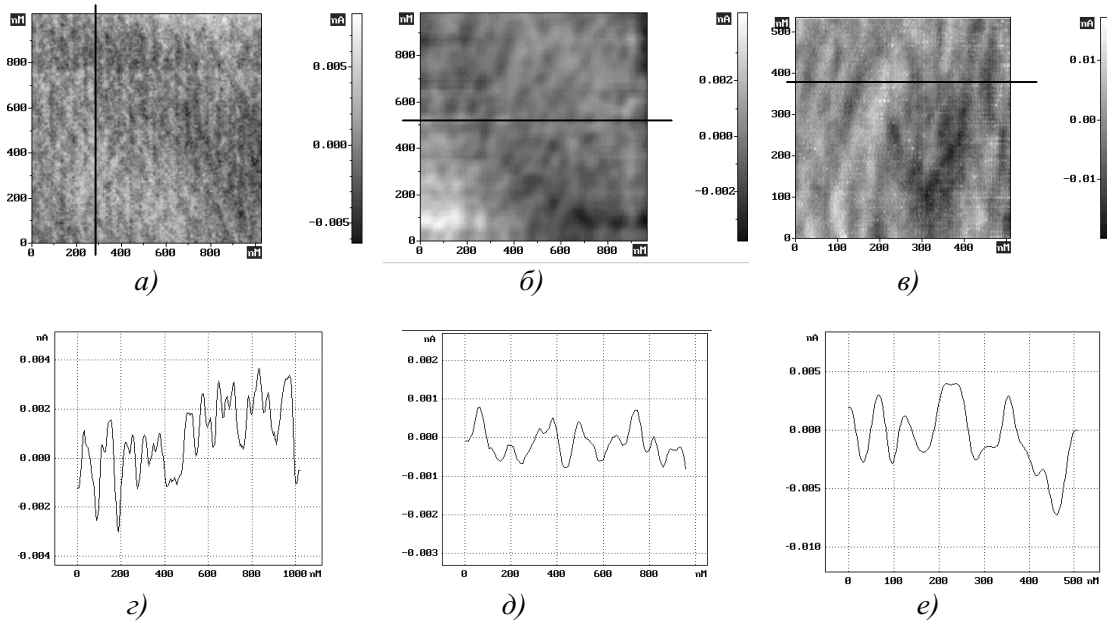


Рис.2 AFM-изображение распределения и график усредненного сигнала боковых сил: $\text{Y}_2\text{DyAl}_5\text{O}_{12}$ (а,г) $\text{Y}_2\text{TbAl}_5\text{O}_{12}$, (б,д), $\text{Y}_2\text{YbAl}_5\text{O}_{12}$ (в,е).

В то же время, при изучении монокристаллов $Y_{3-x}Er_xAl_5O_{12}$ была выявлена структура с различными локальными характеристиками поверхности. Наиболее явно эта структура проявляется для образца $YEr_2Al_5O_{12}$. На AFM-изображении в режиме распределения боковых сил для этого кристалла наблюдаются четкие чередующиеся

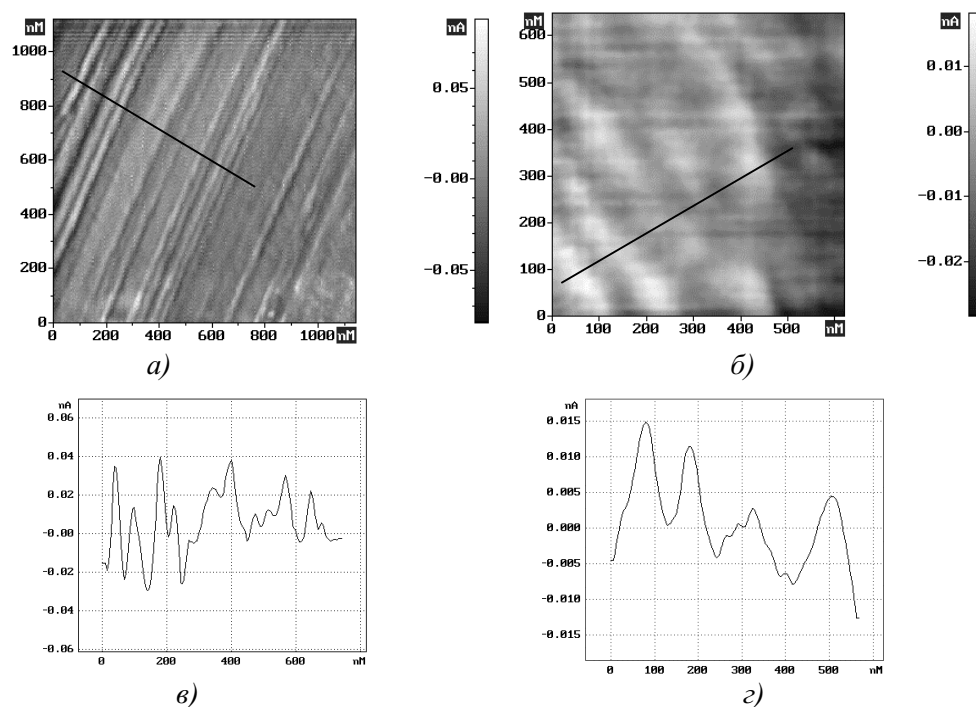


Рис.3 AFM- изображение распределения и график усредненного сигнала боковых сил для $YEr_2Al_5O_{12}$ (а,в) и $Y_{1.5}Ho_{1.5}Al_5O_{12}$ (б,д).

полосы различной яркости, шириной приблизительно 20-50 nm (рис.3а,в). Данная особенность сохраняется и при изменении направления и скорости сканирования, что позволяет исключить возможность аппаратных искажений в процессе сканирования. Подобная структура кристаллов сохраняется и для образцов с различной концентрацией ионов Er^{3+} , изменяется лишь ширина и яркость полос (рис.4). Эти результаты подтверждают гипотезу об образовании кластеров в системе $Y_{3-x}Er_xAl_5O_{12}$ [7] по данным ЯМР исследований, сделанную на основании того, что ширины линий ЯМР при изменении концентрации ионов Er^{3+} для всех исследованных ими образцов оставались в пределах погрешности неизменными. Подобные области с различными физико-химическими свойствами наблюдались и для кристаллов $Y_{3-x}Ho_xAl_5O_{12}$ (рис.3 б,д).

Сравнительные профили распределения латеральных сил для $Y_{3-x}Er_xAl_5O_{12}$, $Y_{3-x}Ho_xAl_5O_{12}$ и $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$ (как типичного профиля для $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$, $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$, $Y_{3-x}Yb_xAl_5O_{12}$) представлены на рис. 5). Профили распределения латеральных сил для $Y_3Al_5O_{12}$, $Er_3Al_5O_{12}$ совпадают с распределением для $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$. Данное состояние

кристаллов является термодинамически стабильным, поскольку сохраняется после отжига при температуре 1100°C в течении 8 часов.

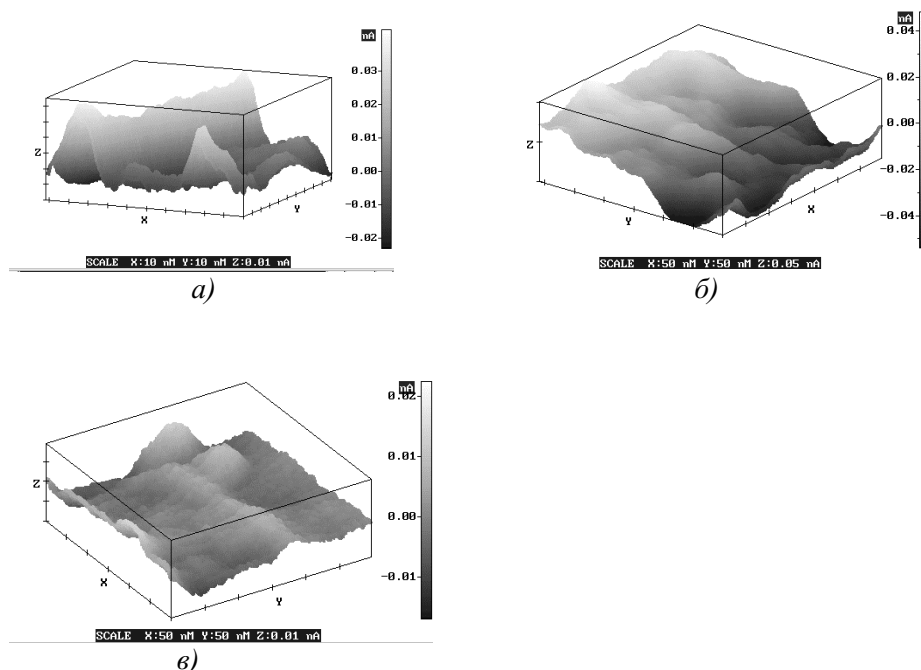


Рис.4 Изменение распределения боковых сил в зависимости от концентрации Er^{3+} для твердых растворов $Y_{3-x}Er_{2x}Al_5O_{12}$: а) $x=2$; б) $x=1.5$; в) $x=0.6$

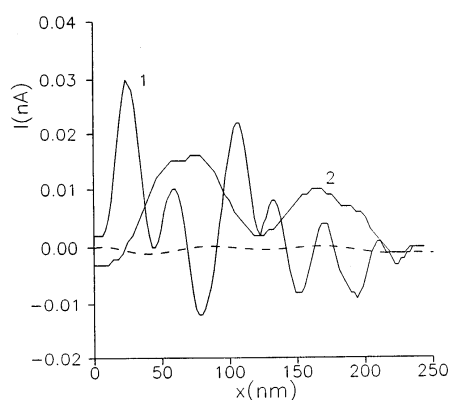


Рис.5 График сигнала латеральных сил в направлении перпендикулярном для $YEr_2Al_5O_{12}$ (1), $Y_{1.5}Ho_{1.5}Al_5O_{12}$ (2) и $YDy_2Al_5O_{12}$ (пунктирная линия)

Для определения, является ли данная структура чисто поверхностной или объемной, было проведено химическое травление образца $Y_{2.4}Er_{0.6}Al_5O_{12}$ в течении 1ч в концентрированном растворе щелочи. Поскольку, вследствие различной концентрации точечных дефектов гранатовых фаз скорость химического травления будет различной, формирующийся в процессе травления рельеф поверхности будет отражать внутреннюю структуру кристалла. Действительно, на относительно ровной поверхности исходного образца формируется характерная волнистая структура, представленная на рис.6б, период которой совпадает с полученным ранее распределением боковых сил для

монотонно гладкого рельефа (рис.4в). Можно предположить, что более дефектная [2] фаза эрбиевого граната вытравливается быстрее.

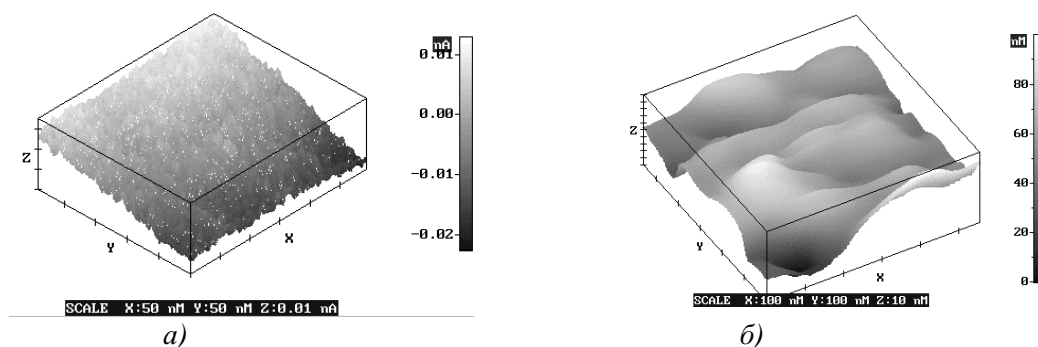


Рис.6 Морфология поверхности $Y_{2.4}Er_{0.6}Al_5O_{12}$ до и после травления.

Проведенные расчеты теплоты смешения твердых растворов $\Delta H_{см}$ с использованием энергетической теории изоморфизма [8] показали, что причиной возникновения областей несмешиваемости для данных составов является приблизительно равенство постоянных решетки $Y_3Al_5O_{12}$ и $Er_3Al_5O_{12}$, $Ho_3Al_5O_{12}$ гранатов (1.2011 и 1.2007, 1.1984 nm), вследствие различной концентрации антиструктурных дефектов. Это приводит к тому, что энергетически выгоднее образование областей несмешиваемости без упругих напряжений на границе раздела фаз, чем протекание процесса диффузии редкоземельных катионов.

Литература

1. Иванов С.Н., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. //ФТТ. 1995. Т.37. №11. С.3201-3211.
2. Карбань О.В. Дефекты, кристаллографическое упорядочение, свойства оксидов со структурой граната. Автореф... канд. физ.-мат. н., ИРЭ РАН, Москва, 1999
3. Аккудинов А.В., Титов А.Н., Шубина Т.В. //Труды I Россиск. конф. по зондовой микроскопии, Н.Новгород, 1999,с.37-43.
4. Bratina G. Vanzetti L. Franciosi A.//Phis.Rev.B. 1995 V.52 P.8625.
5. Ефиценко П.Ю., Касперович В.С., Кулешов А.А. и др.// ФТТ. 1989. Т.31. В.9. С.170-173
6. Воробьев А.А., Григорьева Н.А., Иванов С.Н. и др. //ФТТ. 1998. Т.40. В.6. С.1047-1051
7. Григорьева Н.А., Иванов С.М., Касперович В.С. и др.//ФТТ. 1995. Т.37. №11. С.3360-3365
8. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия, М.:Наука. 1975. 335 с.