

УДК 539.231:535.016

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СВЕРХГЛАДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ (0001) МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛЮМБИТА

© 2019 г. А. В. Бугашин¹, А. Э. Муслимов^{1, *}, В. А. Федоров¹,
А. Ш. Асваров^{1, 2}, А. М. Исмаилов³, В. М. Каневский¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
119333 Москва, Россия

²Институт физики Дагестанского научного центра РАН, 367015 Махачкала, Россия

³Дагестанский государственный университет, 367015 Махачкала, Россия

*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2019 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 12.04.2019 г.

Выращены монокристаллы $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита. Они демонстрируют совершенную спайность по плоскости (0001). По данным атомно-силовой микроскопии поверхность свежего скола (0001) монокристаллов отличается чрезвычайно низкой шероховатостью ($R_z < 0.05$ нм), что характерно для чистых атомно-гладких граней кристаллов в отсутствие ступеней. Отжиг скола монокристалла $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ на воздухе при 1200°C приводит к рекристаллизации и значительным морфологическим изменениям поверхности: образованию плоских треугольных или гексагональных призм со строго параллельными сторонами с размерами в плоскости (0001) до 0.5 мкм и различной высотой – 0.7 и 1.8 нм.

Ключевые слова: магнетоплюмбит, атомно-силовая микроскопия, скол.

DOI: 10.1134/S020735281910007X

ВВЕДЕНИЕ

Минерал магнетоплюмбит – это соединение примерного состава $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Ti})_{12}\text{O}_{19}$ с высокой концентрацией железа, которое кристаллизуется в гексагональной сингонии [1] и является родоначальником большого семейства изоструктурных соединений, обладающих рядом полезных свойств. В первую очередь, это ферримагнетик гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Благодаря высоким значениям остаточной магнитной индукции, коэрцитивной силы, удельного электросопротивления и технологичности получения он активно используется в виде керамических элементов в электро- и радиотехнике в качестве постоянных магнитов, сердечников, переключателей, а в виде порошков – в качестве наполнителя композитов для экранов, защищающих от электромагнитного излучения [2]. Получение монокристаллов или монокристаллических пленок могло бы расширить области применения гексаферрита бария, например, для плотной записи информации или управления СВЧ-сигналами.

Другое изоструктурное магнетоплюмбиту соединение – гексаалюминат лантана-магния

$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ – рассматривается как перспективное керамическое теплоизолирующее покрытие в высокотемпературных устройствах [3]. Ранее в монокристаллах $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, допированных ионами Nd^{3+} , получена эффективная лазерная генерация [4], однако наличие совершенной спайности по плоскости (0001) и образование нескольких активаторных центров иона Nd^{3+} в данной кристаллической матрице ограничивает их применимость в устройствах лазерной техники.

В продолжение исследований сверхгладкой поверхности кристаллов и процессов гетерофазной эпитаксии на ней [5, 6] в настоящей работе выявляли особенности строения сколов (0001) монокристаллов $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. Такие сколы предполагается впоследствии использовать в качестве подложек для нанесения (0001)-пленок изоструктурного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и некоторых соединений со структурой вюрцита (табл. 1). Решетка вюрцитоподобных пленок должна быть развернута вокруг общей с магнетоплюмбитом оси c на 30°, тогда рассогласование гексагональных решеток $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и, например, ZnO в плоскости (0001) составит ~0.7%.

Таблица 1. Структурные данные изучаемых кристаллов

Состав	Структурный тип	Пр. гр.	Параметр решетки a , нм	Параметр решетки c , нм	Z	Литература
LaMgAl ₁₁ O ₁₉	Магнетоплюмбит	$R\bar{6}_3/mmc$	0.5581	2.1980	2	[4]
BaFe ₁₂ O ₁₉	Магнетоплюмбит	$R\bar{6}_3/mmc$	0.5888	2.3189	2	[2]
AlN	Вюрцит	$R\bar{6}_3mc$	0.3112	0.4982	2	[6]
ZnO	Вюрцит	$R\bar{6}_3mc$	0.3249	0.52042	2	[6]

С одной стороны, согласование решеток пленки и подложки можно рассматривать как одну из предпосылок получения совершенных пленок, ибо их значительное рассогласование приводит к возникновению механических напряжений, образованию разориентированных блоков, дислокаций [6]. С другой стороны, повышению структурного совершенства пленок часто способствует предварительный отжиг подложек, и само осаждение эпитаксиальных пленок проводят на нагретые подложки [5]. Поэтому в работе также изучена эволюция строения поверхности свежих сколов (0001) монокристаллов LaMgAl₁₁O₁₉ при высокотемпературном отжиге на воздухе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробные монокристаллы LaMgAl₁₁O₁₉ выращивали методом вертикальной направленной кристаллизации. Исходные реактивы особой чистоты La₂O₃, MgO и Al₂O₃ прокаливали при температуре 1000°C для удаления влаги, взвешивали в стехиометрическом соотношении, перемешивали и прессовали в таблетки диаметром ~10 мм. Затем таблетки обжигали на воздухе при температуре 1200–1400°C, после чего помещали в цилиндрический молибденовый контейнер с коническим нижним концом. Шихту в контейнере расплавляли в атмосфере аргона в тепловом узле кристаллизационной установки “Гранат” с резистивным нагревом, после чего контейнер с расплавом опускали в нижнюю холодную часть теплового узла со скоростью 1.5–3 мм/ч.

Образование фазы гексаалюминат лантана-магния было подтверждено методом порошковой рентгеновской дифракции (порошковый рентгеновский дифрактометр X'PERT PRO MPD, PANalytical, Нидерланды), для чего часть монокристалла была измельчена и растерта в порошок в агатовой ступке. На дифрактограмме порошка присутствовал набор рефлексов, соответствующий гексагональной фазе LaMgAl₁₁O₁₉ (PDF № 98-006-3034). Необходимо отметить, что из-за формирования в ходе измельчения частиц с высоким коэффициентом формы, что связано с наличием в кристалле совершенной спайности по плоскости (0001), наблюдались завышенные значения интенсивности рефлексов типа 0001.

Микроскопические исследования поверхности свежих сколов и сколов после отжига проводились в режиме топографии на приборе NtegraAura (НТ-МДТ, г. Зеленоград). Сколы отжигали на воздухе в трубчатой печи при температуре 1200°C в течение двух часов. Разогрев и охлаждение печи осуществляли с максимально допустимыми для данного типа оборудования скоростями (не менее 300 град/ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены прозрачные бесцветные кристаллы LaMgAl₁₁O₁₉, элементный и фазовый состав которых подтвержден методами энергодисперсионного и рентгенофазового анализа. По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхность свежего скола (0001) кристаллов LaMgAl₁₁O₁₉ (рис. 1а) отличалась чрезвычайно низкой шероховатостью ($R_z < 0.05$ нм, на пределе разрешения прибора), что характерно для чистых атомно-гладких граней кристаллов в отсутствие ступеней [7]. Отжиг скола кристалла LaMgAl₁₁O₁₉ на воздухе при 1200°C привел к рекристаллизации и значительным морфологическим изменениям поверхности (рис. 1б): образовались плоские треугольные или гексагональные призмы со строго параллельными сторонами с размерами в плоскости (0001) до 0.5 мкм и различной высотой – 0.7 и 1.8 нм. Следует отметить, что элементный состав приповерхностных слоев скола до отжига и после него совпадали с большой точностью.

Для интерпретации полученных результатов обратимся к кристаллической структуре соединения LaMgAl₁₁O₁₉ (рис. 2). Ее схематически можно представить в виде чередующихся вдоль оси c S -блоков, схожих по строению со структурой шпинели MgAl₂O₄, и R -блоков, в которых выделяются крупные полиэдры LaO₁₂ и тригональные бипирамиды AlO₅. Высота S -блока ~0.69 нм, R -блока ~0.41 нм [2, 3].

Наиболее вероятной плоскостью спайности кристаллов LaMgAl₁₁O₁₉ представляется зеркальная плоскость m , перпендикулярная оси c и пересекающая R -блоки. Расположенные на ней анионы (O²⁻) и катионы (La³⁺ и Al³⁺) компенсируют общий заряд, уменьшая тем самым силы электростатического взаимодействия с соседними атом-

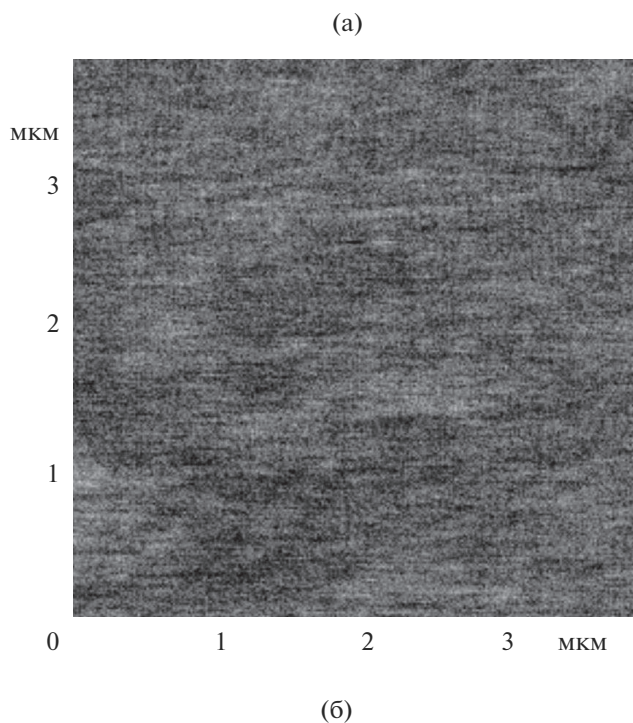


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности (0001) скола кристалла $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$: свежий скол (а); после отжига на воздухе при температуре 1200°C (б). На вставке — увеличенное АСМ-изображение участка (стрелка).

ными слоями, а среднее расстояние между слоями катионов и анионов составляет ~ 0.21 нм. В S -блоке можно выделить чередующиеся слои анионов и катионов со средним расстоянием между ними ~ 0.12 нм, что обеспечивает механическую прочность в этом блоке кристалла. Анализируя спайность кристаллов $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, принимали во внимание то, что в известном кристалле мусковита $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ с совершенной спайностью по плоскости (001) в процессе скалывания разрываются наиболее крупные полиэдры вокруг

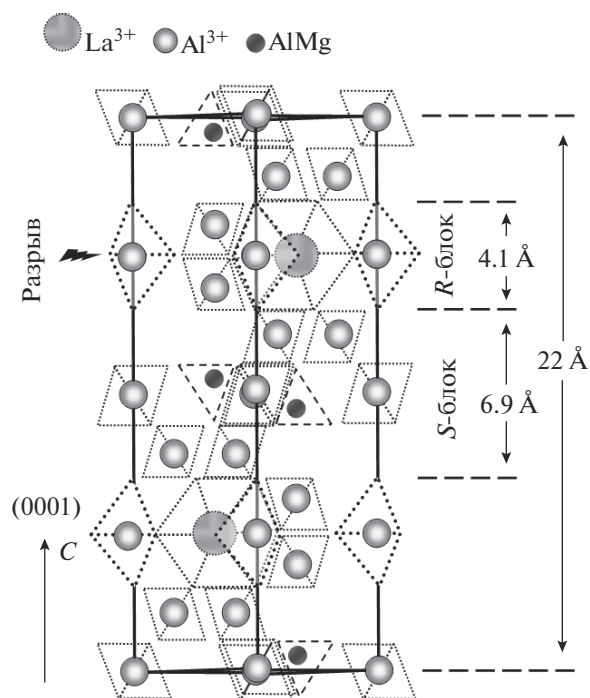


Рис. 2. Схематическое изображение структуры $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в проекции на плоскость $(10\bar{1}0)$.

крупных атомов калия, располагающихся в этой плоскости, а алюмосиликатные блоки сохраняются [8].

Если гипотеза о спайности кристаллов $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ по m -плоскости верна, то возникает вопрос о местонахождении примерно половины атомов La , Al , O , образующих R -блок, на поверхности скола, хотя АСМ не выявила на ней образования ступеней, кластеров (рис. 1а). Наиболее вероятно некоторая перестройка поверхности кристалла и структуры приповерхностного S -блока для размещения на ней наиболее крупных атомов La и O с учетом минимизации поверхностной энергии. В этом случае структуру поверхности можно считать метастабильной, поскольку при нормальных условиях диффузия в приповерхностных слоях кристалла замедлена. Отжиг активизирует диффузные процессы, и поверхность приходит в равновесное состояние (рис. 1б): измеренные высоты образовавшихся на поверхности треугольных и гексагональных призм (0.7 нм — эта высота одного S -блока, 1.8 нм — высота двух S -блоков и одного R -блока) могут указывать на восстановление структуры гексаалюмината лантана-магния.

Для экспериментальной оценки потенциала монокристаллов $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ как материала подложки осуществили пробное нанесение пленки ZnO методом магнетронного распыления с подобранными ранее [6] параметрами. В качестве

подложки использовали свежий скол (0001) $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ без отжига. Судя по картине электронной дифракции *in situ* (совокупность вертикальных эквидистантных тяжей), получена монокристаллическая пленка ZnO ориентации (0001) со значительной долей поверхности в виде атомно-гладких участков. Также можно заключить, что по своему структурному совершенству данная эпитаксиальная пленка ZnO на $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ значительно превосходит пленки ZnO , полученные тем же методом на подложках (0001) сапфира, в том числе и с нитридизированной поверхностью [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из расплава выращены монокристаллы $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита, и методами атомно-силовой микроскопии изучены особенности строения сколов (0001) монокристаллов, демонстрирующих совершенную спайность. По данным АСМ поверхность свежего (0001) скола монокристаллов отличалась чрезвычайно низкой шероховатостью ($R_z < 0.05$ нм), что характерно для чистых атомно-гладких граней кристаллов в отсутствие ступеней. Отжиг скола монокристалла $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ на воздухе при 1200°C привел к рекристаллизации и значительным морфологическим изменениям поверхности: образовались плоские треугольные или гексагональные призмы со строго параллельными сторонами с размерами в плоскости (0001) до 0.5 мкм и различной высотой – 0.7 и 1.8 нм. На основе анализа кристаллической структуры $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ выдвинуты предположения, что скол происходит по плоскости зеркального отражения и структура поверхности скола метастабильна. Для проверки этих предположений в дальнейшем планируется использовать поверхностно-чувствительные методы исследований, в частности

дифракцию электронов с различной энергией и электронную микроскопию высокого разрешения, а также провести отжиги свежих сколов (0001) монокристалла $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ при более низких, чем 1200°C , температурах. Методом магнетронного распыления на свежий скол (0001) монокристалла $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ нанесена эпитаксиальная пленка ZnO высокой степени совершенства, что свидетельствует о перспективности гексаалюмината лантана-магния как материала подложки в эпитаксиальных технологиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части роста и характеризации кристаллов и при поддержке РФФИ (проект № 18-29-12099 мк) в части структурной интерпретации результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berry L.G.* // Amer. Miner. 1951. V. 36. P. 512.
2. *Pullar R.C.* // Progress Mater. Sci. 2012. V. 57. P. 1191.
3. *Lu H., Wang Ch., Zhang Ch.* // Ceramics Intern. 2014. V. 40. P. 16273.
4. *Багдасаров Х.С., Дорожкин Л.М., Ермакова Л.А. и др.* // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 8. С. 1645.
5. *Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Буташин А.В. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 703.
6. *Буташин А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 620.
7. *Буташин А.В., Муслимов А.Э., Каневский В.М. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 3. С. 473.
8. *Campbell P.A., Sinnamon L.J., Thompson C.E. et al.* // Surf. Sci. 1998. V. 410. P. L768.

Features of the (0001) Supersmooth Surface Structure of the Magnetoplumbite-Like $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ Single Crystals

A. V. Butashin, A. E. Muslimov, V. A. Fedorov, A. Sh. Asvarov, A. M. Ismailov, V. M. Kanevsky

Single crystals of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ with magnetoplumbite type structure have been grown from the melt. They demonstrate a perfect cleavage in (0001) plane. According to the atomic force microscopy, the surface of the fresh (0001) cleavage of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ single crystals is characterized by extremely low roughness ($R_z < 0.05$ nm), which is typical for pure atomically smooth crystal faces without steps. Annealing of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ single crystal plates in air at 1200°C results in recrystallization and significant morphological changes in the surface, namely the formation of flat triangular or hexagonal prisms with strictly parallel sides and dimensions in the plane (0001) up to 0.5 μm and different heights (0.7 and 1.8 nm) takes place.

Keywords: magnetoplumbite, atomic force microscopy, cleavage.