Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 9, с. 629 – 633 © 2019 г. 10 мая

Перестройка сверхгладкой поверхности кристаллов $La_3Ga_5SiO_{14}$ при термическом воздействии

А. Э. Муслимов[1)], *А. В. Буташин, Ю. В. Григорьев, В. М. Каневский*

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова

Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 апреля 2019 г.
После переработки 1 апреля 2019 г.
Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

Методами электронной и атомно-силовой микроскопии исследованы морфология и фазовый состав поверхности кристаллов $La_3Ga_5SiO_{14}$ (лангасита) при отжиге в интервале температур 1000–1200 °C на воздухе. Показано, что отжиг на воздухе кристаллов лангасита при температурах 1100 °C и выше приводит к формированию на его поверхности кристалликов тригонального оксида лантана La_2O_3 размерами до 3–4 мкм, а также микроструктуры размерами до 50 мкм с избыточным содержанием галлия, примерного состава La_2O_3 – 15 мол. %, Ga_2O_3 – 65 мол. % и SiO_2 – 20 мол. %. Вероятными причинами термодеструкции соединения может быть значительная перестройка разупорядоченной кристаллической структуры лангасита в результате взаимодействия с кислородом воздуха и в условиях интенсивной поверхностной диффузии атомов кристалла, а также инконгруэнтный характер плавления самого соединения $La_3Ga_5SiO_{14}$. Обнаруженное явление термодеструкции поверхности кристаллов лангасита должно учитываться при создании из этого материала пьезоэлементов, предназначенных для работы при высоких температурах.

DOI: 10.1134/S0370274X19090121

Тригональные ацентричные кристаллы $La_3Ga_5SiO_{14}$ (лангасит) отличаются сравнительно высоким коэффициентом электромеханической связи (втрое бóльшим, чем у кварца), наличием срезов с нулевым температурным коэффициентом частоты и возможностью их выращивания из расплава [1–4]. Одним из основных направлений исследований в настоящее время является получение свободных от макродефектов монокристаллов лангасита для изготовления пьезоустройств, работающих при высокой температуре [5].

Температура плавления лангасита 1470 °C и, в отличие от кварца, в нем отсутствуют фазовые переходы, поэтому можно ожидать, что при должной подготовке электродов пьезоустройства на основе кристаллов лангасита должны функционировать при высоких температурах. Термостабильность фазового состава монокристаллов лангасита исследовалась методом рентгеновской дифрактометрии: показано, что при отжиге до 1200 °C объемных кристаллов на воздухе их фазовый состав не меняется [6]. Однако известно, что температура плавления тонких пленок может быть существенно ниже по сравнению с объемными кристаллами того же состава [7]. Поверхностная диффузия значительно интенсивней объемной диффузии, и процессы перестройки сверхгладкой поверхности, "поверхностного плавления" начинаются при температурах значительно более низких, чем точка плавления, что наблюдалось даже в таких сверхтвердых и химически стойких кристаллах, как сапфир [8, 9]. В случае лангасита высокотемпературный отжиг может привести не только к рекристаллизации поверхности, но и к ее термодеструкции. По всей видимости, с этими процессами связана необходимость пассивации поверхности лангасита пленкой из оксида алюминия [10] перед нанесением электродов,приводящая к стабильности проводимости в устройстве; без предварительного пассивирующего покрытия электроды деградируют уже при 800 °C [11]. Таким образом, проблема стабильности поверхности кристаллов лангасита при его использовании в высокотемпературных пьезоустройствах является актуальной.

В данной работе приводятся результаты исследования фазового состава приповерхностных слоев лангасита с признаками разложения после высокотемпературного отжига с использованием методов просвечивающей и высокоразрешающей растровой электронной микроскопии (ПЭМ, ВРЭМ, РЭМ), а также с использованием рентгеновского энергодис-

[1)]e-mail: amuslimov@mail.ru

персионного спектрометра (ЭДС), атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В качестве образцов кристаллов лангасита для высокотемпературных исследований использовали разориентированные на угол $\sim 0.03^\circ$ относительно кристаллографической плоскости (0001) пластины лангасита с односторонней химико-механической полировкой ($R_z \approx 0.14$ нм). Методика изготовления пластин в целом аналогична описанной в [9]. Образцы отжигали на воздухе в трубчатой печи в интервале температур 1000–1200 °C. Время отжига 30 мин, скорость разогрева и охлаждения ~ 300 °C/ч. Детали кристаллического строения поверхности лангасита после отжига изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) "Titan 80-300" и "Osiris" (FEI, USA) при ускоряющих напряжениях 300 и 200 кВ. Исследования поверхности пластин лангасита методами АСМ проводили в режиме топографии на приборе "NtegraAura" (НТ-МДТ, г. Зеленоград).

Первоначальный отжиг при 1000 °C приводит к перестройке поверхности: от изотропной поверхности после химико-механической полировки к частично анизотропной (рис. 1). Можно наблюдать островковую морфологию поверхности, причем скопления островков образуют многоуровневую структуру (островки одного уровня имеют одинаковую окраску на контрастном изображении рис. 1). Высота уровней порядка 0.52 нм, что соответствует параметру $c = 0.5102$ нм в структуре лангасита [1].

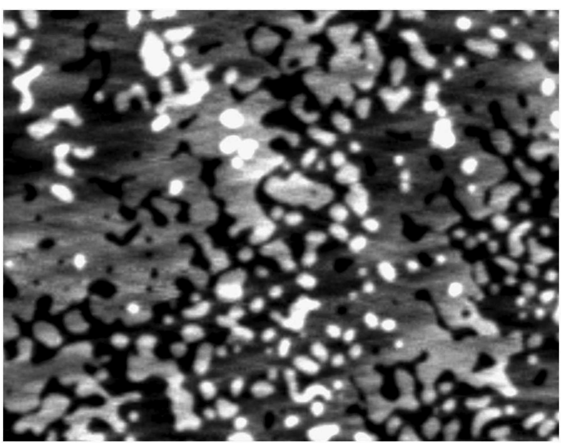

Рис. 1. АСМ – изображение поверхности лангасита после отжига в атмосферных условиях при 1000 °C

Формирование многоуровневой структуры связано с анизотропией поверхностной энергии и характерно для вицинальных поверхностей кристаллов [9]. В процессе дальнейшего отжига при 1100 °C островки сливаются, образуя террасно-ступенчатую наноструктуру (ТСН) с изгибными краями (рис. 2, края ступеней указаны стрелками) и высотой порядка 0.52 нм. Возможно, что ТСН с изгибными краями могла бы сформироваться и при 1000 °C, но при условии увеличения времени отжига. На этой же стадии (отжиг при 1100 °C) наблюдаются кристаллики других фаз – судя по их габитусу (рис. 2).

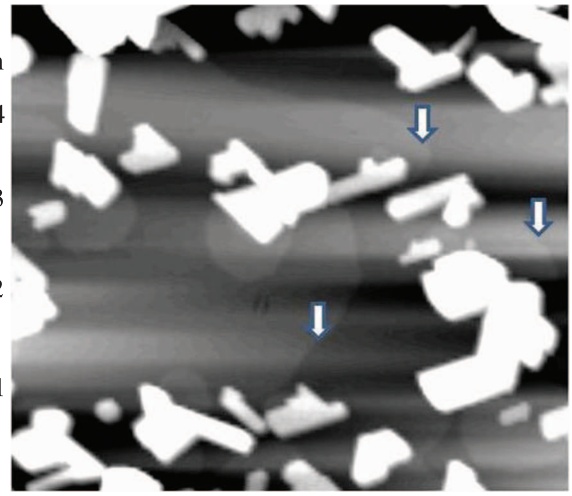

Рис. 2. (Цветной онлайн) АСМ-изображение поверхности лангасита после отжига в атмосферных условиях при 1100 °C. Стрелками отмечена ТСН на поверхности лангасита

Детальное исследование одного из таких кристалликов (тип I, размерами до 3–4 мкм) методом ВРЭМ (рис. 3) показало, что по составу это оксид лантана La_2O_3, тригональный (пр.гр. $P\bar{3}m1$, $a = 0.3937$ и $c = 0.6129$ нм [12]). Другие образования на поверхности лангасита (рис. 4) – микроструктуры (тип II, размерами до 50 мкм), состав которых по данным ЭРМ приблизительно таков: La_2O_3 – 15 мол. %, Ga_2O_3 – 65 мол. % и SiO_2 – 20 мол. %.

Для сравнения был проведен ЭРМ анализ исходного кристалла лангасита, который продемонстрировал близость к стехиометрическому составу (рис. 5). Ранее в данной части диаграммы системы La_2O_3–Ga_2O_3–SiO_2 обнаруживали только смесь трех фаз – лангасита, β-Ga_2O_3 и $La_2Si_2O_7$ [13], так что идентификация обнаруженных микроструктур (тип II) будет предметом отдельного исследования.

При повышении температуры отжига до 1100 °C инициируются процессы разложения соединения в приповерхностных слоях и концентрация кристалли-

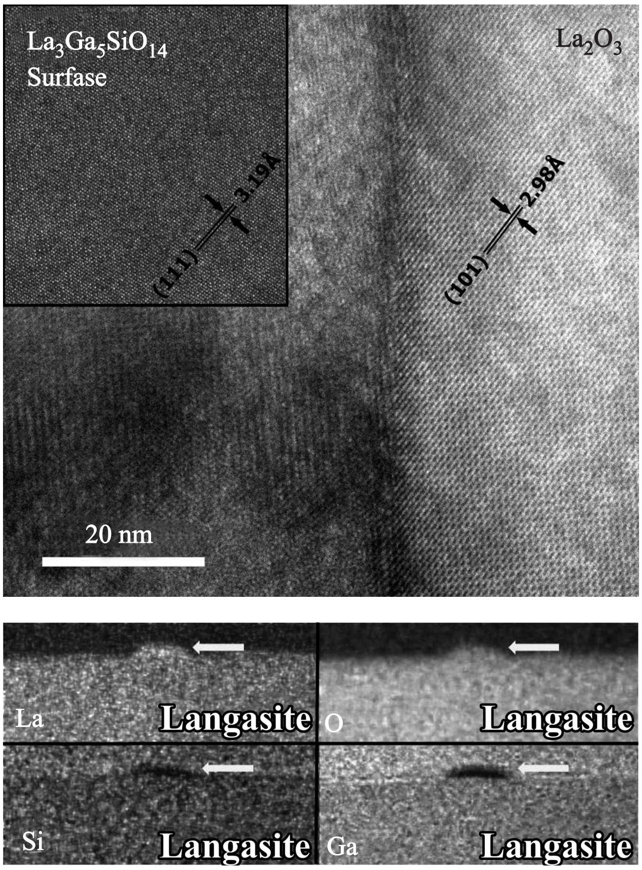

Рис. 3. ВРЭМ изображение границы раздела "кристаллик (тип I)/лангасит". Распределение элементов на границе раздела "кристаллик (тип I)/лангасит" по данным ЭРМ. Стрелкой отмечен одиночный кристаллик (тип I)

ков других фаз на поверхности лангасита увеличивается (рис. 2), что указывает на активизацию термодеструкции лангасита у поверхности и захват ею более глубоких приповерхностных слоев кристалла. Однако ниже кристалликов другой фазы на поверхности лангасита наблюдается ТСН с изгибными краями, что подтверждает данные [6] о термической стабильности фазового состава объемных кристаллов лангасита. Это также подтверждается картой ЭРМ (рис. 6b) распределения элементов при сканировании от поверхности к объему лангасита. Можно заметить однородное распределение элементов от поверхности к объему, хотя в составе лангасита 50 мол. % Ga_2O_3 – склонного к диссоциации оксида, продукты диссоциации которого летучи. Таким образом, процессы возможной десорбции оксидов галлия не могут рассматриваться как причина разложения лангасита у поверхности ввиду сравнительно низких температур отжига и высокого парциального давления кислорода в окружающей среде.

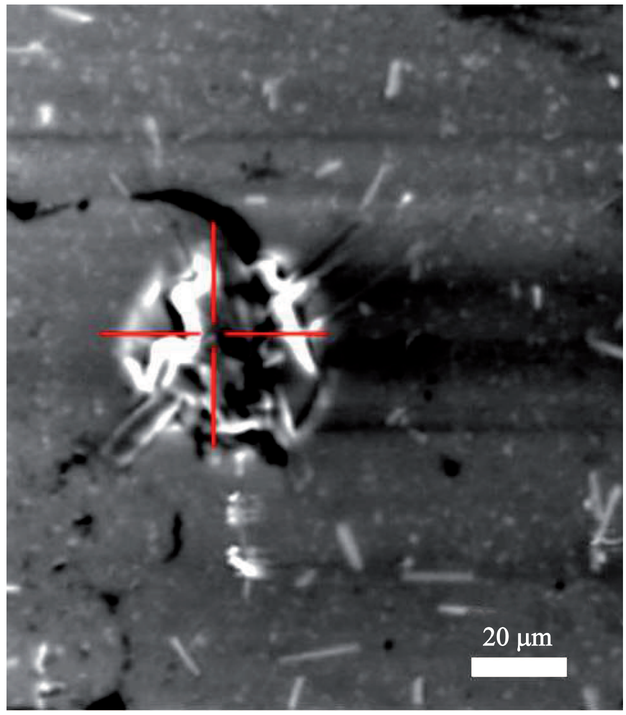

Рис. 4. (Цветной онлайн) РЭМ-изображения микроструктур (тип II). Метка (крестик) – область проведения микроанализа

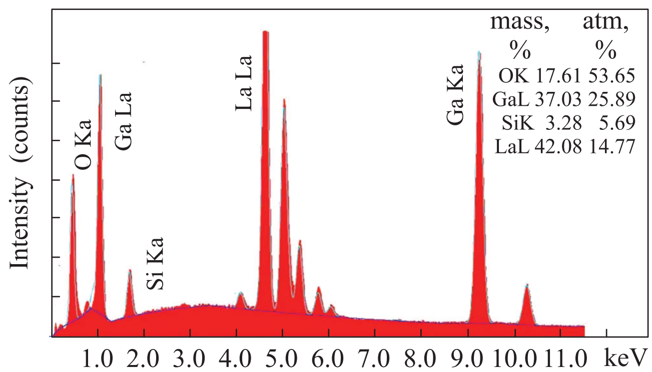

Рис. 5. (Цветной онлайн) Данные ЭРМ с поверхности исходного образца лангасита. На вставке: элементный состав

Кинетические затруднения в формировании атомарных ступеней с прямыми краями и частичное разложение приповерхностного слоя (рис. 2) отличают поведение сверхгладкой поверхности лангасита от сапфира [8, 9] при отжигах на воздухе (температура $\geq 1000\,^{\circ}$C) пластин ориентации (0001) обоих соединений. Эти различия могут быть обусловлены различиями в строении обоих кристаллов.

Структуру сапфира можно представить как слои плотноупакованных атомов кислорода в плоскости (0001) на расстоянии $c/6 \approx 0.22$ нм друг от друга,

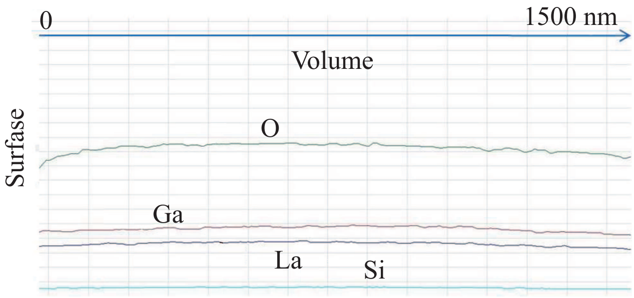

Рис. 6. (Цветной онлайн) Карта ЭРМ распределения элементов при сканировании от поверхности к объему лангасита после отжига в атмосферных условиях при 1100 °C

между которыми в октаэдрических пустотах располагаются атомы Al; отжиг при 1000 °C формирует ТСН со ступенями высотой 0.22 нм за счет активизации процессов поверхностной диффузии [8, 9]. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит в движение эти "элементарные" степени, они взаимодействуют с образованием ступеней высотой до 5 нм. Признаки разрушения поверхности сапфира – образование кратеров, наблюдали при 1400 °C.

В структуре лангасита также можно выявить параллельные (0001) слои кислорода, но они более рыхлые, нет плотной упаковки; расстояние между слоями $c/2 \approx 0.26$ нм, а пустоты между ними поочередно заполняются атомами La и Ga, Ga и Si. В отличие от простого по составу сапфира (α-Al_2O_3) лангасит – это квазитройное соединение в системе La_2O_3–Ga_2O_3–SiO_2, и термическая рекристаллизация его поверхности без разложения представляется возможной только в том случае, когда в процессах поверхностной диффузии принимают участие все атомы, входящие в элементарную ячейку, т.е. $La_3Ga_5SiO_{14}$ в виде крупного кластера. Но чем крупнее кластер, тем ниже его мобильность [14], что и определяет кинетические затруднения в формировании атомарных ступеней с прямыми краями на сверхгладкой поверхности лангасита в процессе отжига при 1000 °C и выше.

Хотя лангасит и плавится инконгруэнтно [15], эта характеристика фазовых равновесий в квазитройной системе La_2O_3–Ga_2O_3–SiO_2 не может быть непосредственно использована для объяснения термодеструкции поверхности кристаллов при нагреве до температуры 1100 °C и выше. Важно то, что строение тройной диаграммы в области кристаллизации лангасита близко к перитектике, и значительное различие состава жидкой и кристаллической фаз создает условия для формирования многочисленных точечных дефектов в кристаллах лангасита. Кроме этого, стохастическое заполнение атомами Ga и Si тетраэдрических $2d$-позиций в структуре [1] является дополнительным источником формирования точечных дефектов, необходимых для поддержания локального баланса зарядов в структуре, т.е. ее стабильности.

Что касается разложения лангасита у поверхности, то, во-первых, отжиги на воздухе объемных кристаллов лангасита приводят к появлению дополнительных центров окраски, т.е.заметно меняют дефектную структуру кристаллов [16]. Поскольку взаимодействие с окружающей средой происходит через поверхность, то именно в поверхностных слоях можно ожидать наиболее существенных изменений строения кристаллов лангасита, вплоть до разложения самого соединения.

Во-вторых, выше предполагалось, что при температуре отжига 1000 °C ступени высотой ~ 0.52 нм формируются за счет поверхностной диффузии крупного кластера $La_3Ga_5SiO_{14}$. Однако из двух основных ионов металлов, которые образуют структуру лангасита, – изовалентных La^{3+} и Ga^{3+}, – первый примерно вдвое превосходит второй по размеру [1] и весу, и существенная разница в их мобильности (если следовать данным [14]) при повышении температуры отжига до 1100 °C и выше может привести к распаду единого кластера $La_3Ga_5SiO_{14}$ и образованию двух различных фаз на поверхности кристаллов лангасита – богатых лантаном и галлием соответственно. Следует отметить, что, несмотря на термодеструкцию поверхности при 1100 °C, лангасит – это первое соединение четырех компонентов, в котором наблюдали образование ТСН на сверхгладкой поверхности кристаллических пластин при термическом воздействии; ранее это наблюдалось на поверхности более простых по составу кристаллов [17].

В представленной работе исследована термостабильность фазового состава приповерхностных слоев монокристаллов (0001) лангасита после химико-механической полировки и отжига в интервале температур 1000–1200 °C в атмосферных условиях с использованием электронной и атомно-силовой микроскопии. Показано, что при температуре 1000 °C происходит перестройка поверхности кристалла лангасита с образованием террасно-ступенчатой наноструктуры с высотой ступеней ~ 0.52 нм. Отжиг при температуре 1100 °C и выше сопровождается разложением кристаллов лангасита в приповерхностных слоях с образованием двух различных фаз, что может быть обусловлено значительной перестройкой разупорядоченной кристаллической структуры лангасита под действием кислорода воздуха и в условиях интенсивной поверхностной диффузии атомов кристалла, а также инконгруэнтным характером плавления самого соединения $La_3Ga_5SO_{14}$.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН и с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН.

Авторы искренне признательны В. И. Альшицу, за многократные стимулирующие обсуждения и конструктивную критику.

1. Б. В. Милль, Г. Г. Ходжабагян, Е. Л. Белоконева, А. В. Буташин, Н. В. Белов, Доклады АН СССР **264**, 1385 (1982).
2. А. А. Каминский, Б. В. Милль, И. М. Сильвестрова, Г. Г. Ходжабагян, Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 1903 (1983).
3. И. А. Андреев, М. Ф. Дубовик, Письма в ЖТФ **10**, 487 (1984).
4. B. V. Mill and Yu. V. Pisarevski, *Int. Proc. 2000. Frequency Control Simposium.* IEEE/EIA. Kansas City (2000), p. 133.
5. M. Schulz, J. Sauerwald, D. Richter, and H. Fritze, Ionics **15**, 157 (2009).
6. О. М. Кугаенко, В. С. Петраков, О. А. Бузанов, С. А. Сахаров, Изв. РАН. Сер. физ. **78**(10), 1322 (2014).
7. Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев, Р. М. Аммосов, Физика твердого тела **49**(1), 172 (2007).
8. А.В.Буташин, В.М.Каневский, А.Э.Муслимов, Кристаллография **63**, 254 (2018).
9. А. Э. Муслимов, В. Е. Асадчиков, А. В. Буташин, В. П. Власов, А. Н. Дерябин, Б. С. Рощин, С. Н. Сульянов, В. М. Каневский, Кристаллография **61**, 703 (2016).
10. M. Seifert, G. K. Rane, B. Kirbus, S. Menzel, and T. Gemming, Materials **8**, 8868 (2015).
11. M. Schulz, E. Mayer, I. Shrena, D. Eisele, M. Schmitt, L. M. Reindl, and H. Fritze, J. Sens. Sens. Syst. **4**, 331 (2015).
12. H. E. Swanson and R. K. Fuyat, National Bur. Stand. (U.S.). Circ. **539**, 47 (1954).
13. Г. Г. Ходжабагян, Б. В. Милль, Журнал неорганической химии **32**, 444 (1987).
14. K. Kyuno and G. Ehrlich, Surf. Sci. **437**, 29 (1999).
15. S.-Q. Wang and S. Uda, J. Cryst. Growth **250**, 463 (2003).
16. Н. С. Козлова, О. А. Бузанов, Е. В. Забелина, А. П. Козлова, М. Б. Быкова, Кристаллография **61**, 275 (2016).
17. А. В. Буташин, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский, А. Н. Дерябин, В. А. Павлов, В. Е. Асадчиков, Кристаллография **58**, 473 (2013).