

УДК 537.362

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК MgB_2

В. П. Мартовицкий

Проанализированы возможные эпитаксиальные соотношения пленок MgB_2 с подложками Al_2O_3 , ZrO_2 , $LaAlO_3$, $SrTiO_3$, MgO и Si методом построения сверхрешеток совпадающих узлов двух решеток в плоскости срастания. Показано, что в каждом материале можно подобрать сверхрешетки, удовлетворяющие критериям эпитаксиального роста на них пленок MgB_2 .

Открытие нового сверхпроводникового материала MgB_2 [1, 2] с наивысшим значением T_c (39 K) среди всех известных интерметаллидов вызвало взрывообразный рост работ по исследованию свойств этого соединения. Простая структура, дешевизна исходных компонентов, относительная легкость получения керамики и проволоки, а также стабильность MgB_2 , делают его перспективным материалом для практического применения. Методом лазерного распыления уже получены пленки на различных подложках с критической плотностью тока около 10^6 а/см² [3 – 6]. При этом были опробованы различные подложки, но без должного анализа образующихся эпитаксиальных соотношений. Слоистый характер структуры MgB_2 предполагает для получения пленок с высокими значениями критического тока рост как минимум текстурированных пленок с преимущественной ориентацией осей с кристаллитов перпендикулярно поверхности подложки, а еще лучше – монокристаллических пленок. Уже отмечена важная роль ориентации и типа подложки на ориентацию кристаллитов растущей пленки [3], но анализа причин такого влияния пока еще нет.

В настоящей работе рассмотрены перспективы применения различных подложек для эпитаксиального роста на них пленок MgB_2 . Работа основана на концепции образования сверхрешеток совпадающих узлов двух плоских сеток пленки и подложки в

плоскости срастания [7], которая с успехом была применена для объяснения эпитаксиального роста пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [8]. Авторы последней работы показали, что на подложках MgO наблюдались только такие ориентации пленок, у которых величина несоответствия двух сверхрешеток составляла не более 3%, а площадь сверхрешетки совпадающих узлов не превышала 200 \AA^2 .

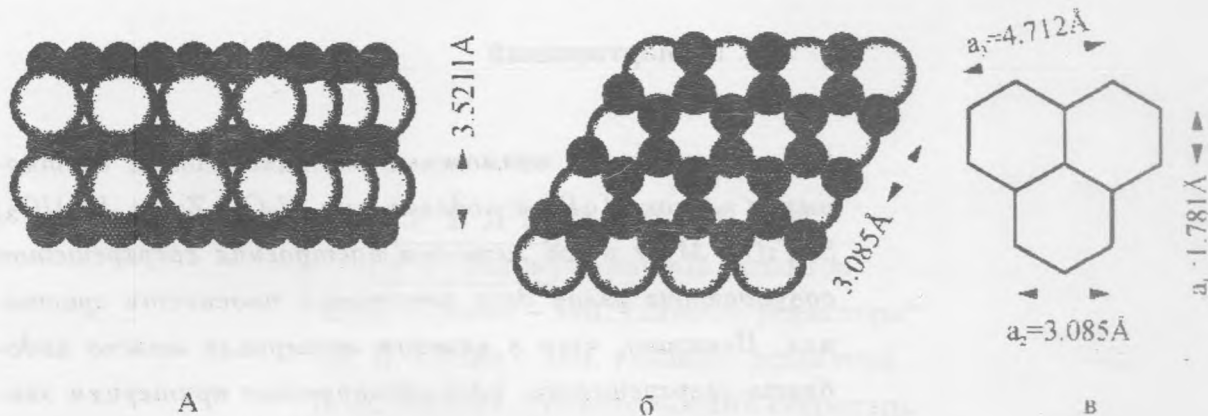


Рис. 1. Гексагональная структура MgB_2 (а, б) и периоды идентичности в базисном слое бора (в), используемые для анализа эпитаксиальных соотношений пленок диборида магния с различными подложками.

Структура MgB_2 (рис. 1а, б), как и большинства других диборидов, относится к структурному типу AlB_2 . Гексагональная ячейка диборида магния состоит из чередующихся вдоль оси c слоев бора и магния и имеет параметры решетки $a = 3.085 \text{ \AA}$ и $c = 3.5211 \text{ \AA}$ [9]. Строение слоя бора подобно строению гексагонального слоя в структуре графита и определяет значение параметра решетки в базисной плоскости, поскольку он практически одинаков для всех диборидов. А значение параметра решетки вдоль оси c для MgB_2 является максимальным среди всех известных боридов и это хорошо коррелирует с наивысшим значением T_c , поскольку для ранее известного соединения с $T_c = 11 \text{ K}$ значение параметра решетки вдоль оси c также было максимальным [9]. При рассмотрении эпитаксиальных соотношений с различными подложками нами принимались во внимание, в первую очередь, периоды идентичности в слое бора из-за более сильных связей в этом слое и высокой летучести магния при $T > 600^\circ\text{C}$. В этом слое можно выделить три периода a_1, a_2 и a_3 (рис. 1,в). Отметим, что первый из них соответствует кратчайшему расстоянию между атомами бора и он меньше периода решетки. Но

именно это расстояние между атомами углерода является периодом решетки в базисной плоскости графита.

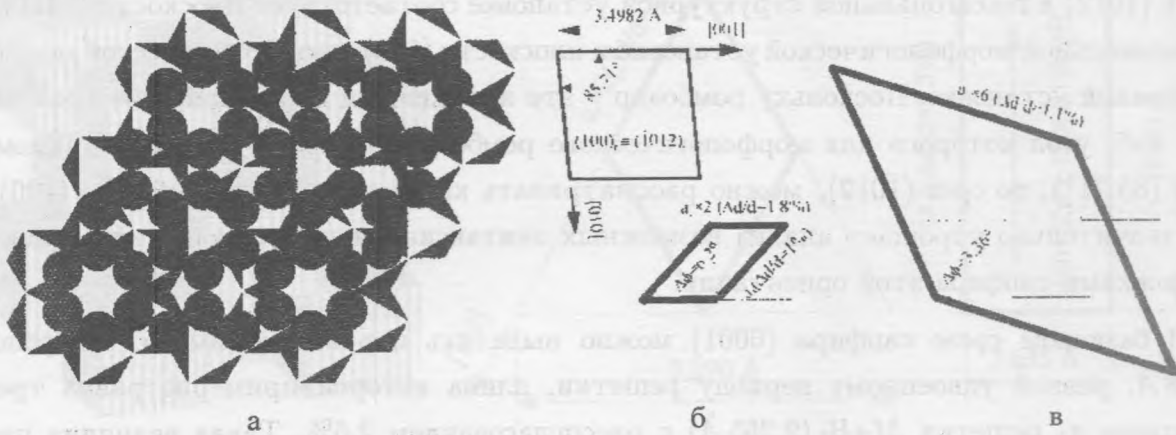


Рис. 2. Совпадение периодов решеток в базисных плоскостях сапфира, представленного в виде одного слоя из полиэдров алюминия, и MgB_2 (а). Псевдокубическое строение среза $(100)_r = (\bar{1}012)_s$ (б) и две возможные сверхрешетки в плоскости этого среза (в).

Одной из наиболее перспективных подложек может быть сапфир ввиду его высокой теплопроводности, малой величины диэлектрической проницаемости и высокой реакционной стойкости. На нем уже получены ориентированные пленки с осью c , перпендикулярной плоскости подложки [3, 6]. Как известно, сапфир имеет тригональную структуру, в которой атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку АВАВАВ, а алюминий занимает $2/3$ октаэдрических пустот [10]. Эти пустоты также образуют гексагональную сетку в каждом слое, но смещены друг относительно друга, образуя так называемый корундовый мотив упаковки октаэдров с периодичностью в три слоя вдоль оси c . Так как упаковка кислорода вдоль оси c двухслойная, то результирующая структурная ячейка вдоль оси c – шестислойная, но морфология кристаллов и распределение дефектов в них хорошо описываются в трехслойной ячейке, названной морфологической [10]. Как известно, индексы плоскостей тригональных кристаллов могут описываться в двух установках: гексагональной с тремя осями под 120° друг к другу в базисной плоскости и перпендикулярной к ним четвертой осью c , а также в ромбоэдрической установке с тремя равными осями и углом α между ними. При переходе от индексов плоскостей в структурной установке к индексам этих же плоскостей в морфологической установке нужно иметь в виду, что для того, чтобы индексы как

структурного, так и морфологического ромбоэдров соответствовали реальным граням кристалла, их оси в базисной плоскости повернуты на 180° друг относительно друга [11]. Применяя соответствующие формулы кристаллографии можно показать, что плоскость $(\bar{1}012)$ в гексагональной структурной установке соответствует плоскости $(10\bar{1}1)$ в гексагональной морфологической установке и плоскости (100) в ромбоэдрической морфологической установке. Поскольку ромбоэдр – это искаженный вдоль одной из тройных осей куб, угол которого для морфологического ромбоэдра сапфира близок к прямому углу (85.71°), то срез $(\bar{1}012)_s$ можно рассматривать как псевдокубический срез $(100)_r$, что значительно упрощает анализ возможных эпитаксиальных соотношений пленок с подложками сапфира этой ориентации.

В базисном срезе сапфира (0001) можно выделить параллелограмм со стороной 9.518 \AA , равной удвоенному периоду решетки, длина которой примерно равна трем периодам a_2 решетки MgB_2 (9.255 \AA) с рассогласованием 2.5%. Такая величина рассогласования вполне приемлема для эпитаксиального роста и должна приводить к появлению растягивающих напряжений в пленке. На рис. 2а показан один слой полиэдров алюминия в структуре сапфира, на который наложен слой бора из структуры MgB_2 и хорошо видно периодическое совпадение каждой второй пустоты в структуре сапфира с центром каждого третьего гексагона из атомов бора.

Период идентичности в срезе $(100)_r$ равен 3.4982 \AA (рис. 2б), что всего на 1.8% меньше удвоенного расстояния между атомами бора ($a_1 \times 2 = 3.5622 \text{ \AA}$). Другим направлением в плоскости среза может быть выбрана короткая диагональ псевдоквадратной решетки сапфира, длина которой (4.759 \AA) близка к периоду a_3 в слое бора (4.712 \AA). Единственным препятствием для реализации этого эпитаксиального соотношения может быть рассогласование углов в 6.2° между векторами этих двух решеток. Поэтому может реализоваться другой вариант ориентации осей с большей решеткой совпадения (рис. 2в), но в котором величина углового несоответствия примерно вдвое меньше. Оба предложенных варианта взаимной ориентации осей пленки и подложки $(100)_r$ сапфира имеют малые значения площади решеток совпадающих узлов, поэтому вполне возможны и другие ориентационные соотношения большей площади, но с меньшими величинами несоответствия в параметрах и углах двух сопрягающихся решеток.

На рис. 3 показаны возможные решетки совпадения эпитаксиальных пленок MgB_2 на срезах (100) и (110) подложек двуокиси циркония, стабилизированной иттрием или гафнием (фианит). Хотя параметр кубической решетки фианита лежит в пределах $5.14 - 5.16 \text{ \AA}$ в зависимости от уровня легирования иттрием, но поскольку он кристал-

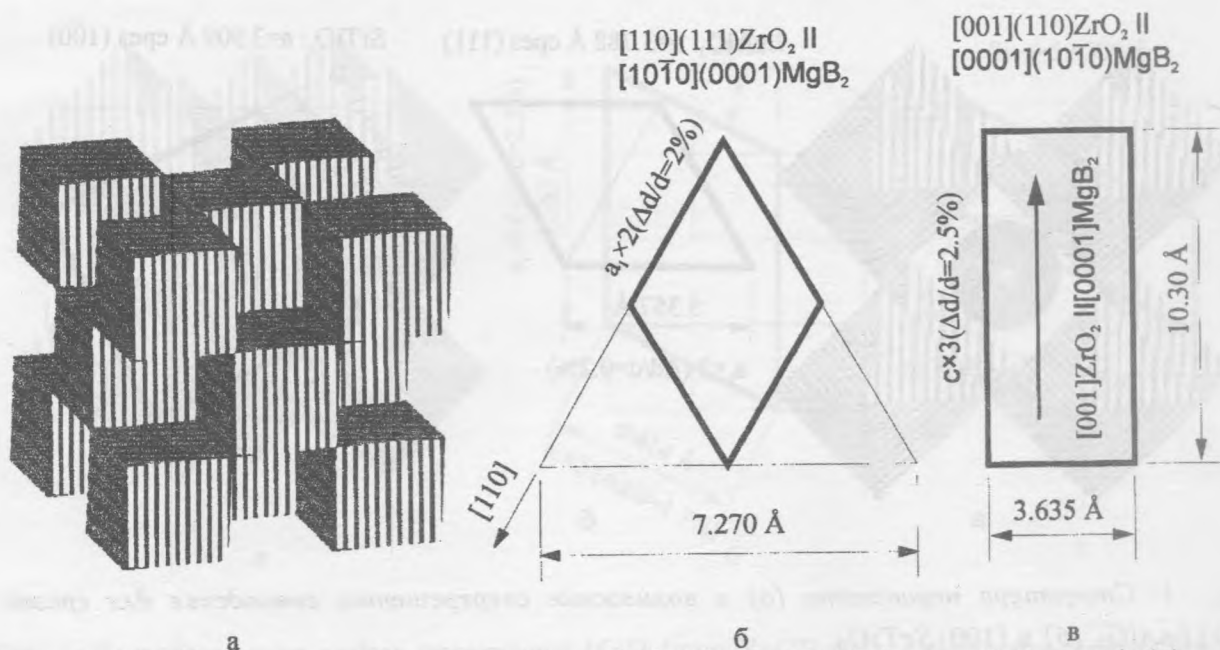


Рис. 3. Полиэдрическая модель структуры ZrO_2 (структурный тип флюорита) (а) и ее возможные сверхрешетки совпадения с MgB_2 в плоскости (111) (б) и (110) (в).

лизуется в структурном типе флюорита с гранецентрированной решеткой кубов ZrO_8 (рис. 3а), то кратчайшим расстоянием в такой решетке является половина диагонали грани куба $a\sqrt{2}/2 = 3.64 \text{ \AA}$, длина которой всего на 2% больше удвоенного расстояния между атомами бора. Поэтому можно ожидать получения качественных пленок на срезах (111) ZrO_2 , поскольку на этих срезах наблюдается полное угловое соответствие векторов двух решеток в плоскости срастания (рис. 3б).

Другой срез этого же материала – (110) (рис. 3в) может быть использован для получения пленок с осью c , лежащей в плоскости срастания, так как удвоенный период элементарной ячейки двуокиси циркония близок к величине утроенного периода решетки вдоль оси c диборида магния (рассогласование 2.5%).

Еще одним перспективным материалом для эпитаксиального роста являются подложки со структурой перовскита (рис. 4а). Монокристаллы $LiAlO_3$ с параметром решетки 3.788 \AA [12] в плоскости среза (111) имеют периодичность 5.357 \AA , что равно утроенному значению расстояния между атомами бора в структуре MgB_2 с рассогласованием всего 0.2% (рис. 4б). Это наименьшее значение среди всех рассмотренных нами вариантов подложек. Другой распространенный материал со структурой перовскита – титанат стронция – также был успешно использован для выращивания пленок MgB_2 [3,

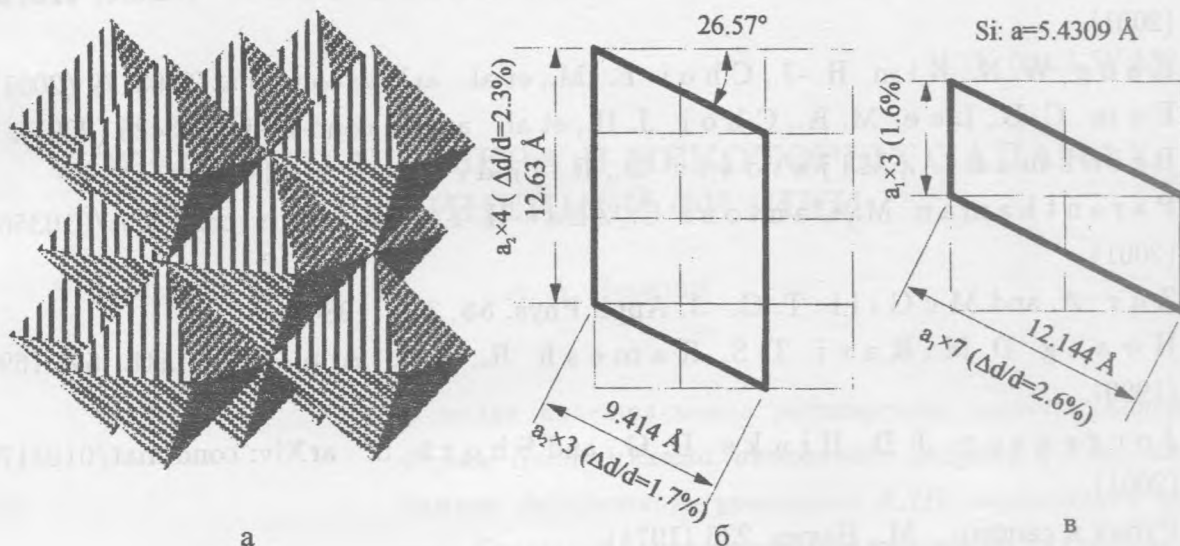


Рис. 5. Полиэдрическая модель структуры MgO (тип $NaCl$) (а) и возможная сверхрешетка совпадения скола (100) с базисной плоскостью MgB_2 (б). Сверхрешетка совпадения для среза (100) Si (в), с общим способом сочленения вектора $a\sqrt{5}$ кубической решетки с векторов гексагональной решетки.

Таким образом, в настоящей работе путем геометрического анализа возможных сверхрешеток совпадения периодов пленки и подложки показано, что для эпитаксиального роста пленок MgB_2 подходит целый ряд подложек: наиболее перспективными в порядке убывания можно назвать $(111) LaAlO_3$, (0001) и $(\bar{1}012)_s Al_2O_3$, (100) и $(110) ZrO_2$. Следует подчеркнуть, что в настоящей работе были рассмотрены только те виды подложек, которые либо уже были использованы для эпитаксиального роста пленок MgB_2 , либо зарекомендовали себя как устойчивые (инертные) подложки при росте пленок купратных высокотемпературных сверхпроводников. Вполне вероятно, что по мере изучения особенностей роста пленок MgB_2 могут быть использованы и другие типы подложек.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Akimitsu J. Symposium on Transition Metal Oxides, (Sendai, Japan, Jan 01, 2001).

- [2] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., et al. Nature, **410**, 63 (2001).
- [3] Kang W. N., Kim H. -J., Choi E. -M., et al. arXiv: cond-mat/0103179 (2001).
- [4] Eom C. B., Lee M. K., Choi J. H., et al. arXiv: cond-mat/0103425 (2001).
- [5] Brinkman A., Mijatovic D., Rijnders G., et al.
- [6] Paranthaman M., Cantoni C., Zhai H. Y., et al. arXiv: cond-mat/0103569 (2001).
- [7] Zur A. and McGill T. C. J. Appl. Phys. **55**, 378 (1984).
- [8] Hwang D. M., Ravi T. S., Ramesh R., et al. Appl. Phys. Lett., **57**, 1690 (1990).
- [9] Jorgensen J. D., Hinks D. G., and Short S. arXiv: cond-mat/0103179 (2001).
- [10] Рубин и сапфир. М., Наука, 236 (1974).
- [11] Бонд В. Л. Технология кристаллов, М., Недра, 303 (1980).
- [12] Ramesh R., Inam A., Bonner, W. A., et al. Appl. Phys. Lett., **55**, 1138 (1989).

Поступила в редакцию 3 апреля 2001 г.