

УДК 538.9

РОСТ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИРИДАТА СТРОНЦИЯ

© 2023 г. И. Е. Москаль^{1, 2, *}, К. Е. Нагорных³, А. М. Петржик¹, Ю. В. Кислинский¹,
К. И. Константиныч¹, А. В. Шадрин^{1, 3}, Г. А. Овсянников¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Долгопрудный, Россия

*E-mail: ivan.moscal@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Представлены результаты исследования эпитаксиальных тонких пленок иридата стронция составов Sr_2IrO_4 и SrIrO_3 , полученных соответственно методами лазерной абляции и катодного распыления на постоянном токе. Приводятся данные по технологии роста, кристаллической структуре, электрофизическим параметрам, рассчитана энергия активации для диэлектрических малодефектных пленок Sr_2IrO_4 .

DOI: 10.31857/S0367676522700752, EDN: HHPYNQ

ВВЕДЕНИЕ

5d иридаты интересны своими необычными свойствами, которые, в частности, связывают с сильным спин-орбитальным взаимодействием. Пленки иридата стронция различного состава существенно отличаются, так, например, SrIrO_3 демонстрирует свойства парамагнитного металла, а Sr_2IrO_4 является антиферромагнитным диэлектриком. Особенностью синтеза тонких пленок иридатов методами лазерной абляции и катодного распыления является возможность получения различных фаз, а также их смеси, из одной и той же мишени. В ряде работ из металлической мишени SrIrO_3 методом лазерной абляции получали пленки состава SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ [1]. Из мишени $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ получали SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ [2].

За счет близких параметров решетки в a – b плоскости возможен эпитаксиальный рост гетероструктур, состоящих из иридата SrIrO_3 или Sr_2IrO_4 , и сверхпроводящего купрата. Кристаллическая структура Sr_2IrO_4 аналогична структуре купратного сверхпроводника La_2CuO_4 .

Гетероструктура из Sr_2IrO_4 и купратного сверхпроводника представляет научный интерес. В гетероструктуре $\text{Nb/Sr}_2\text{IrO}_4/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ нами было зарегистрировано протекание сверхпроводящего тока при толщинах промежуточного слоя Sr_2IrO_4

$d = 5$ и 7 нм [3]. Был обнаружен пик проводимости при нулевом смещении “zero bias peak” и необычные ступени Фиске для образцов с $d = 5$ нм [4]. Известно, что в переходах сверхпроводник/ферромагнетик/сверхпроводник эффект Джозефсона может проявляться за счет образования триплетных куперовских пар при условии сильного спин-орбитального взаимодействия в материале прослойки между сверхпроводниками [5].

Гетероструктуры сверхпроводник/ SrIrO_3 могут быть интересны с практической точки зрения как низкоомные контакты с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для криоэлектронных устройств. В ряде работ получены контакты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{SrIrO}_3$ с очень малыми контактными сопротивлениями: 10^{-8} – 10^{-7} Ом · см [6], что на несколько порядков меньше, чем при использовании традиционных для криогенной электроники Au и Pt.

В работе [7] при помощи лазерной абляции из мишени Sr_2IrO_4 были получены высококачественные пленки Sr_2IrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, SrIrO_3 при помощи смены давления и состава рабочего газа. Температура подложки не варьировалась, и составляла 850°C для максимизации окна роста $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$.

В работе [8] при использовании RF магнетронного распыления в атмосфере смеси газов из Ar и

O₂ в соотношении 1 : 2 были получены пленки SrIrO₃ различной толщины из мишени Sr₄IrO₆. Выбор такого состава мишени, по утверждению авторов, был связан с наблюдаемым для используемого метода характерным уменьшением содержания Sr в получаемой пленке с коэффициентом 4 относительно состава мишени. Температура подложки в процессе напыления составляла 610°C. Толщина пленок задавалась временем напыления.

В данной работе рассматриваются режимы напыления и характеристики двух серий синтезированных тонких пленок. Первая серия, состава Sr₂IrO₄, была получена методом лазерной абляции в атмосфере чистого аргона. Несмотря на простую технологию (не использовалась традиционная газовая смесь аргон-кислород), качество пленок оказалось высоким, и позволило изготовить прослойки для джозефсоновских контактов [3]. Вторая серия, состава SrIrO₃, была синтезирована из той же стехиометрической мишени Sr₂IrO₄, что и первая, также в атмосфере аргона, но методом катодного распыления на постоянном токе. Из-за более медленных скоростей переноса Sr относительно Ir, при катодном или магнетронном распылении [8], на подложках вырастала фаза SrIrO₃. К тому же, как известно, фаза Sr₂IrO₄ является метастабильной, и диапазон условий, в которых синтезируется SrIrO₃, оказывается значительно более широким. Цель данной работы – описать не стандартные для получения тонких пленок иридатов Sr₂IrO₄ и SrIrO₃ соответственно лазерную и катодную технологии роста, предоставить данные по электротранспортным характеристикам полученных образцов, сделать выводы об основном механизме электротранспорта в полученных пленках.

РОСТ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИРИДАТА СТРОНЦИЯ

Тонкие пленки наносились на различные подложки методами лазерной абляции и катодного распыления на постоянном токе. Мишени изготавливались из смеси порошков SrCO₃ и IrO₂ по стандартной керамической технологии [9], диаметр пресс-формы составлял 1 дюйм. Размер подложек, на которые напылялись образцы, 5 × 5 мм². Рентгеновские дифрактограммы снимались 3-кružным дифрактометром Rigaku, излучение – Cu K-альфа.

Напыление пленок Sr₂IrO₄ первой серии производилось с помощью KrF эксимерного лазера, частота импульсов составляла 2 Гц, энергия – 1.6 Дж/см². Первая тестовая пленка AlSTO была выращена в кислородной атмосфере при давлении 0.05 мбар и температуре 770–730°C на подложке (100) SrTiO₃ (STO). Рентгеновский симмет-

ричный $\theta/2\theta$ скан [9] показал, что дифракционный пик от пленки соответствует с-параметру решетки 12.23 Å, это значительно меньше табличного значения для монокристалла Sr₂IrO₄, равно 12.891 Å. Вероятно, в пленке выростала побочная фаза с меньшим параметром решетки, возможно Sr₃Ir₂O₇. Для исключения роста побочной фазы требовалось значительно понизить давление кислорода, но надежно стабилизировать столь низкое давление имеющееся оборудование не позволяло. Поэтому кислородная атмосфера была заменена на атмосферу аргона. Пленка A3STO была синтезирована при давлении 0.5 мбар Ar и температуре $T = 800\text{--}760^\circ\text{C}$, с-параметр полученной пленки – 12.83 Å (толщина пленки 34 нм), что достаточно близко к табличному с-параметру для монокристалла Sr₂IrO₄. В дальнейшем в данном режиме были выращены несколько пленок на других подложках. Рентгеновская дифрактограмма для пленки A3NGO на подложке (110)NdGaO₃ представлена на рис. 1а.

Напыление пленок второй серии, состава SrIrO₃, проводилось методом катодного распыления на постоянном токе с использованием высоковакуумной установки Leybold Z400. Установка позволяет выращивать многослойные пленки, в т.ч. сверхпроводящие гетероструктуры, без разрыва вакуума. Типичное напряжение на катоде – порядка 350 В, ток катода – 0.06 А, расстояние мишень – подложка: 20 мм. Пленка N3, дифрактограмма которой показана на рис. 1в, была получена в атмосфере аргона при давлении 1.3 мбар, температура подложки – 750°C. Насыщение пленки кислородом происходило в течение 30 мин при температуре 500°C и при дальнейшем плавном остывании в атмосфере кислорода, как и для лазерной серии Sr₂IrO₄. При таком режиме напыления получались тонкие пленки однофазного моноклинного SrIrO₃ с незначительной примесью металлического поликристаллического Ir. Ширины кривых качаний составляли порядка 1.5 градусов. Чтобы исключить рост поликристаллического Ir, давление Ar для следующих образцов было понижено до 0.4 мбар. Действительно, на дифрактограмме образца N5, см. рис. 1б, отсутствует наиболее интенсивный пик (111)Ir, также не наблюдаются менее интенсивные пики (220)Ir и (311)Ir, которые явно обнаруживались для режима N3. Однако из-за уменьшения давления аргона, которое сильно замедлило массоперенос, пленки, напыленные в режиме N5, получались очень тонкими, менее 10 нм. Размытые рентгеновские пики это подтверждают. Образец N5 напылялся 3 ч. Увеличением времени напыления до 5 ч значительно увеличить толщину пленки не удалось. Так как дальнейшее увеличение времени напыления может привести к нестехиометрическому росту и неоднородности образца,

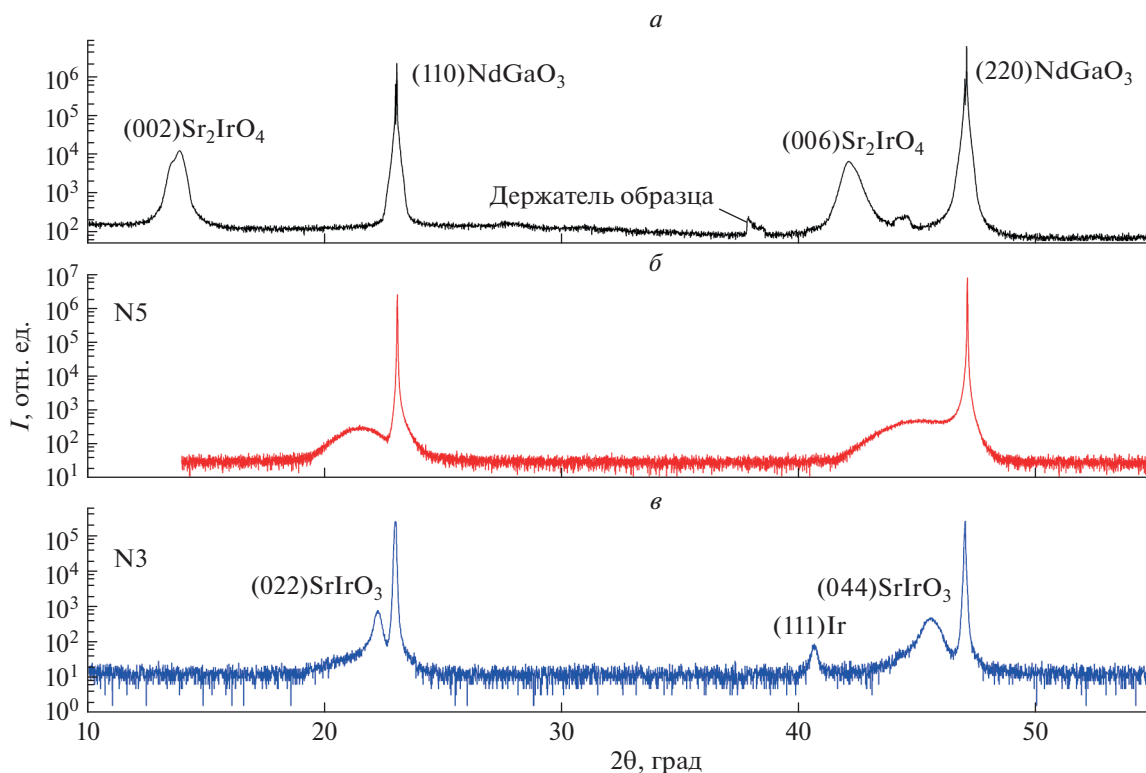


Рис. 1. Рентгеновская $\theta/2\theta$ дифрактограмма для 3 обсуждаемых образцов: Sr_2IrO_4 “A3NGO” (а), SrIrO_3 “N5” (б), SrIrO_3 с примесью Ir “N3” (в).

наиболее оптимальным для нашего технологического оборудования следует считать режим N3. Получаемая в таком режиме пленка — однофазный моноклинный SrIrO_3 , параметры решетки: $a = 5.60 \text{ \AA}$, $b = 9.61 \text{ \AA}$, $c = 14.17 \text{ \AA}$, с примесью поликристаллического Ir. Заметим, что скорость роста возможно значительно увеличить за счет фокусировки осаждаемого материала при использовании магнетронного распыления, а также при использовании более мощного блока питания с поддержкой импульсного режима. Для таких систем режим N5 видится достаточно перспективным.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Пленки диэлектрического иридата стронция первой серии состава Sr_2IrO_4 наносились на 3 вида подложек: (001) SrTiO_3 (STO) с a -параметром решетки 3.90 \AA , (001) $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_{0.65}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_3$ (LSAT), где $a = 3.87 \text{ \AA}$, а также (110) NdGaO_3 (NGO), где $a = 3.85 \text{ \AA}$. a -параметр решетки для Sr_2IrO_4 составляет около 5.50 \AA [10] и наилучшим образом согласуется с подложкой STO. Подложки LSAT и NGO, у которых a -параметры решетки меньше, вносят в осаждаемые пленки сжимающие напряжения [11].

На рис. 2а показаны температурные зависимости удельных сопротивлений ρ для пленок Sr_2IrO_4 , осажденных лазером. Образец A1STO, нанесенный на подложку STO в кислороде, имел наименьшее сопротивление. Образец A3STO напылялся на ту же подложку в аргоне. Образец A3LSAT, при идентичном с A3STO режиме синтеза, показал наибольшие значения сопротивления. Также были получены кривые $R(T)$ для пленок SrIrO_3 N3 и N5 второй серии. Эти кривые приведены на рис. 2б. Как можно видеть, для образца N3 наблюдается кривая неметаллического характера, несмотря на наличие примеси поликристаллического металлического иридия, следовательно, его влияние на сопротивление образца минимально. Для образца N5 наблюдается схожая по форме кривая, значительно более высокие сопротивления объясняются малой толщиной пленки (менее 10 nm). Таким образом, показано, что примесь Ir незначительна с точки зрения электро-транспортных характеристик полученных пленок SrIrO_3 моноклинной фазы, и ее процентный состав не велик.

Для уточнения механизма транспорта носителей в пленках Sr_2IrO_4 были вычислены энергии активации носителей заряда ΔE_A . Для диэлектри-

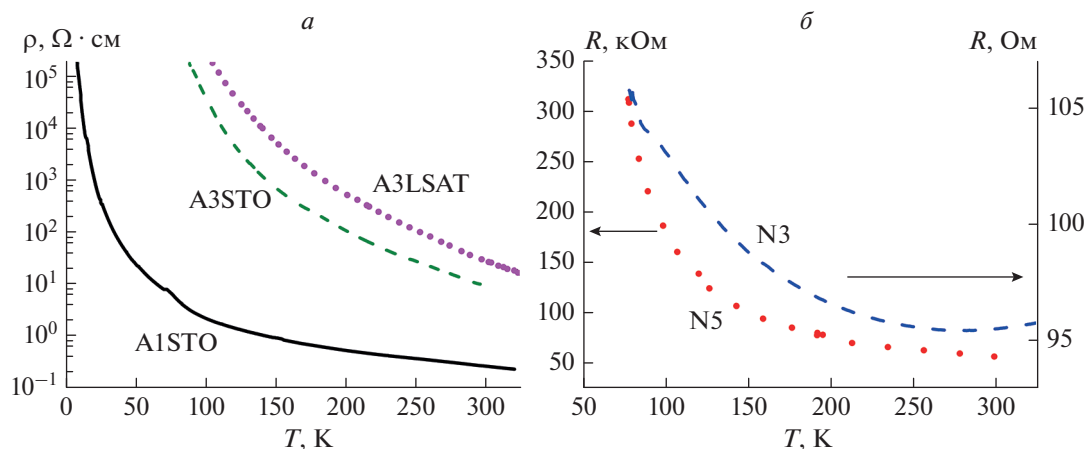


Рис 2. Зависимость удельных сопротивлений от температуры для пленок Sr_2IrO_4 , напыленных методом лазерной абляции в кислородной (A1STO) и аргонной (A3STO) атмосфере на подложках SrTiO_3 и в аргонной атмосфере (A3LSAT) на подложке LSAT (а); Зависимость сопротивления SrIrO_3 от температуры для образцов N3 и N5, напыленных методом катодного распыления из мишени Sr_2IrO_4 (б).

ков зависимость сопротивления от температуры имеет вид:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E_A}{2kT}\right), \quad (1)$$

где ρ – удельное сопротивление, k – постоянная Больцмана, T – температура. Типично, например, в [12], энергии активации рассчитывались дифференцированием экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ по $1/T$ по формуле

$$\Delta E_A = \frac{d(\ln \rho)}{d(T^{-1})}, \quad (2)$$

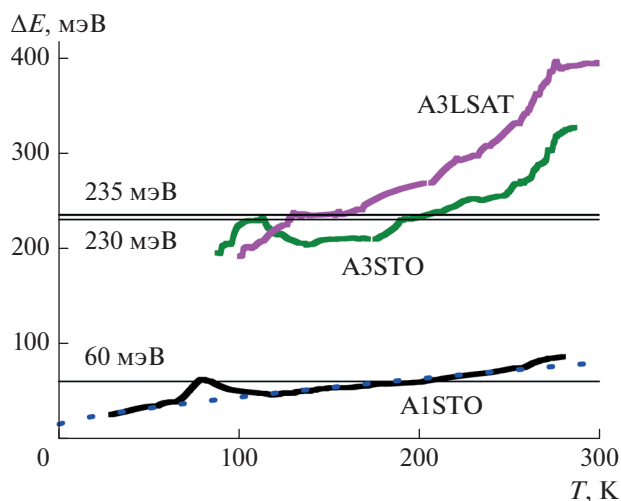


Рис 3. Зависимости энергий активации от температуры для образцов A1STO, A3STO и A3LSAT. Оценки величин энергий активации в модели зонного диэлектрика показаны сплошными линиями. Аппроксимация энергии активации к нулевой температуре для образца A1STO показана пунктиром.

где $d(T^{-1})$ – дифференциал по обратной температуре $1/T$. Температурные зависимости ΔE_A показаны на рис. 3. Напыленная в кислороде пленка A1STO имела наименьшее сопротивление и была измерена до температуры жидкого гелия. Для этого образца энергия активации ΔE_A составляла приблизительно 60 мэВ (сплошная линия на рис. 3) в интервале температур 100–250 К. Известно, что при прыжковом механизме проводимости и при стремлении температуры к нулю энергия активации обращается в ноль. Например, для трехмерной прыжковой проводимости $\Delta E_A(T) \sim T^{3/4}$ [13]. В зонных диэлектриках при нуле температуры величина ΔE_A нулю не равна. Аппроксимация зависимости $\Delta E_A(T)$ к нулю температуры для образца A1STO дает величину энергии активации при нуле около 10 мэВ, что показано на рис. 3 штрихпунктиром. Для пленок, полученных в аргоне, энергии активации мало менялись в диапазоне 100–250 К, и составляли примерно 230 мэВ для A3STO и 235 мэВ для A3LSAT (сплошные линии на рис. 3). Из этого следует, что пленки, осажденные методом лазерной абляции, не имеют примесей и являются зонными диэлектриками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лазерной абляцией и катодным распылением на постоянном токе получены 2 серии эпитаксиальных пленок состава Sr_2IrO_4 и SrIrO_3 соответственно. Описана технология получения таких пленок. Представлены рентгеновские данные и электрофизические характеристики, из которых следует, что все полученные пленки Sr_2IrO_4 являются зонными диэлектриками, хотя величины энергий активации у них снижаются с уменьшением температуры. Прыжковая проводимость не обнаружена, что может указывать на малодофект-

ность, рассчитаны характерные значения энергии активации, которые для данной серии составляют от 60 до 240 мэВ.

Отработана технология эпитаксиального роста моноклинной фазы SrIrO_3 методом катодного распыления на постоянном токе. Показано, что примесь поликристаллического металлического Ir, обнаруженного при рентгеноструктурном анализе, существенно не влияет на электрофизические характеристики полученных пленок. Предложен режим, позволяющий избавиться от примеси Ir в пленках, однако для его эффективного применения будет необходимо провести модернизацию используемого оборудования. Режимы, при которых были получены наиболее бездефектные пленки, могут быть использованы как для дальнейшего изучения свойств иридата стронция, так и для создания перспективных гетероструктур, например, джозефсоновских контактов иридат-купратный сверхпроводник.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. Для проведения исследований было использовано оборудование Уникальной научной установки № 352529 “Криоинтеграл”, развитие которой поддержано грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-667).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kazunori Nishio, Harold Y. Hwang // *APL Mater.* 2016. V. 4. Art. No. 036102.
2. Gutierrez-Llorente A., Iglesias L., Rodr'iguez-González B., Rivadulla F. // *APL Mater.* 2018. V. 6. Art. No. 091101.
3. Petrzhik A.M., Constantinian K.Y., Ovsyannikov G.A. et al. // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 100. Art. No. 024501.
4. Petrzhik A.M., Constantinian K.Y., Ovsyannikov G.A. et al. // *J. Surf. Invest. X-Ray Synchrotron Neutron Techn.* 2020. V. 14. No. 3. P. 547.
5. Bobkova I.V., Bobkov A.M. // *Phys. Rev.* 2017. V. 95. P. 184512.
6. Kislinskii Yu.V., Constantinian K.Y., Ovsyannikov G.A. et al. // *Proc. V Int. Conf. FPS'15. (Moscow, 2015).* P. 144.
7. Yang J., Hao L., Nanney P. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. Art. No. 182401.
8. Li Z.Z., Schneegans O., Fruchter L. // *arXiv: 1610.03722v1.* 2016.
9. Петржи́к А.М., Кри́стиани Г., Логвенов Г. и др. // *Письма в ЖТФ.* 2017. Т. 43. № 12. С. 25; Petrzhik A.M., Cristiani G., Logvenov G. et al. // *Tech. Phys. Lett.* 2017. V. 43. No. 6. P. 554.
10. Nittaya Keawprak, Rong Tu, Takashi Goto // *J. Alloys Compounds.* 2010. V. 491. P. 441.
11. Zhang L., Liang Q., Xiong Y. et al. // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. P. 035110.
12. Bebenin N.G., Zainullina R.I., Chusheva N.S. et al. // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 104434.
13. Шкло́вский Б.И., Эфрос А.Л. *Электронные свойства легированных полупроводников.* М.: Наука. Физматлит, 1979. 416 с.

Growth and electron transport characteristics of epitaxial thin strontium iridate films

I. E. Moskal^{a, b, *}, K. E. Nagornykh^c, A. M. Petrzhik^a, Yu. V. Kislinsky^a,
K. I. Konstantinyan^a, A. V. Shadrin^{a, c}, G. A. Ovsyannikov^a

^a Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

^b MIREA – Russian Technological University, Moscow, 107996 Russia

^c Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia

*e-mail: ivan.moscal@yandex.ru

The results of a study of epitaxial thin films of strontium iridate with the compositions Sr_2IrO_4 and SrIrO_3 obtained by laser ablation and direct current cathode sputtering, respectively, are presented. Data on the growth technology, crystal structure, electrophysical parameters are given, and the activation energy for low-defect dielectric Sr_2IrO_4 films is calculated.