

Структура и электронный транспорт эпитаксиальных пленок иридата стронция

© Ю.В. Кислинский^{1,2}, Г.А. Овсянников^{1,3}, А.М. Петржик¹, К.И. Константиан¹,
Н.В. Андреев⁴, Т.А. Свиридова⁴

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, Россия

³ Chalmers University of Technology,
Gothenburg, Sweden

⁴ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

E-mail: karen@hitech.cplire.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2015 г.)

Исследованы кристаллографические и электрофизические свойства эпитаксиальных пленок SrIrO_3 , в которых наблюдается деформация кристаллической решетки из-за различия в параметрах решетки иридата стронция и подложки. Использовались подложки (001) SrTiO_3 , (001) $\text{LaAlO}_3 + \text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ (LSAT), (110) NdGaO_3 и (001) LaAlO_3 . В результате деформации кристаллической решетки величины удельного сопротивления пленок, напыленных на подложки с разными параметрами решетки, различались в несколько раз. Пленки SrIrO_3 толщиной $d = 90$ nm, выращенные на подложках SrTiO_3 и LSAT, имели немонотонную зависимость проводимости от температуры: тип температурной зависимости проводимости менялся с металлического на диэлектрический при $T_L = 200 - 250$ K. При уменьшении толщин до величин менее 20 nm сопротивления пленок на всех типах подложек уменьшались с ростом температуры экспоненциально.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук, проектов РФФИ № 14-07-93105 и 14-07-00258, гранта научная школа НШ-4871.2014.2 с привлечением оборудования Шведского национального центра для микро- и нанотехнологий (Myfab).

1. Введение

Оксиды переходных металлов с $5d$ -орбиталями в последнее время вызывают повышенный интерес из-за уникальных фазовых состояний, возникающих вследствие существования сильного спин-орбитального и электрон-электронного взаимодействий [1–3]. Такие материалы, включая иридаты, рассматривались как парамагнитные металлы с коррелированными состояниями, обусловленными наличием $5d$ -состояний и частично заполненной зоны проводимости. В последнее время теоретически было показано, что эти материалы могут проявлять свойства топологических изоляторов, сверхпроводников с необычным сверхпроводящим состоянием, систем с квантовым спиновым эффектом Холла и т.д. [4–7]. Значительный интерес представляет серия иридатов со структурой Руддлессдена–Поппера $\text{Sr}_{n+1}\text{IrO}_n\text{O}_{3n+1}$, в которую входят соединения с существенно различающимися электронными свойствами: от трехмерного металла SrIrO_3 ($n = \infty$) до двумерного моттовского изолятора Sr_2IrO_4 ($n = 1$) с расщеплением зон с $J_{\text{eff}} = 1/2$ и изолятора с диэлектрической щелью Sr_4IrO_6 . Такие иридаты становятся изоляторами, когда кристаллическое поле октаэдра [8] расщепляет вырожденные состояния $5d$ -электронов на e_g - и t_{2g} -зоны, а частично заполненная t_{2g} -зона расщепляется на зоны с $J_{\text{eff}} = 3/2$ и $1/2$ за

счет сильного спин-орбитального взаимодействия. При этом появление в зоне с $J_{\text{eff}} = 1/2$ моттовской щели, вызванной кулоновским взаимодействием, становится энергетически выгодным. В ячейке SrIrO_3 с атомом иридия соседствуют шесть атомов кислорода, в ячейке Sr_2IrO_4 — только четыре. Уменьшение числа $5d$ -орбиталей Ir сужает ширину зоны и приводит к возникновению щели в частично заполненной зоне с $J_{\text{eff}} = 1/2$ Sr_2IrO_4 . С увеличением числа IrO_2 -плоскостей щель $5d$ -орбиталей Ir увеличивается, в результате перовскит SrIrO_3 становится металлом с коррелированными электронными состояниями [1].

Об исследовании перехода металл–изолятор в SrIrO_3 сообщалось в работах [9–11]. Хотя известно, что длина связей Ir–O практически не изменяется, угол цепочки Ir–O–Ir подвержен влиянию напряжений пленки SrIrO_3 , обусловленных подложкой [12,13]. Это может приводить к уменьшению энергии прыжковой связи между $5d$ -орбиталями и сильно влиять на электронные транспортные характеристики. В настоящей работе представлены результаты структурных и электронных транспортных исследований пленок SrIrO_3 , выращенных на четырех монокристаллических подложках: (001) SrTiO_3 , (001) $\text{LaAlO}_3 + \text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$, (110) NdGaO_3 и (001) LaAlO_3 , кристаллические параметры которых задают величину деформации кристаллической решетки пленки.

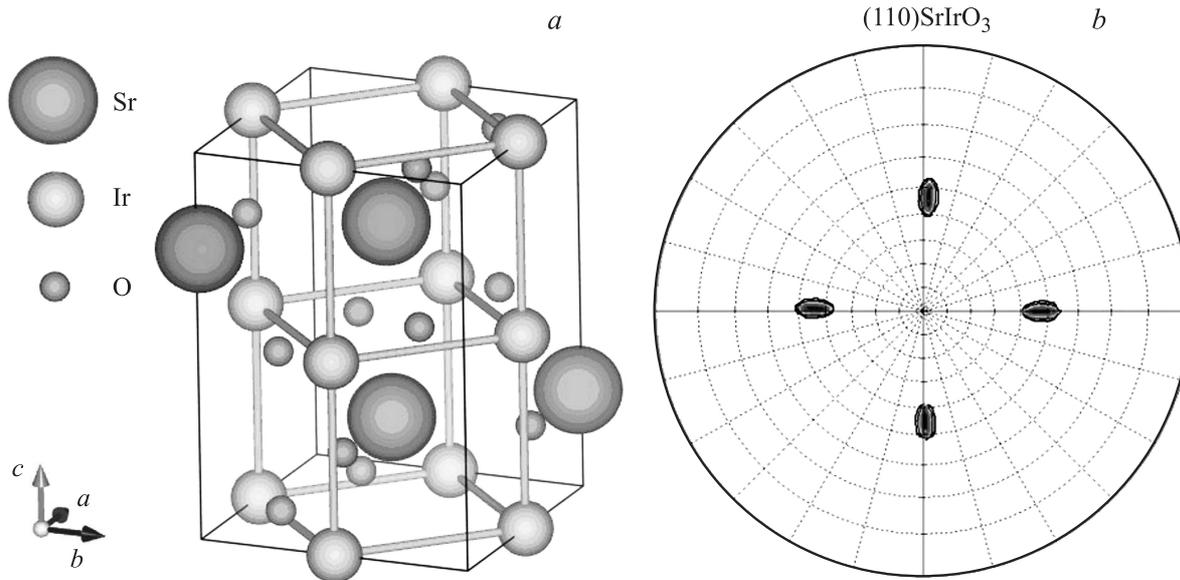


Рис. 1. *a)* Схематическое изображение орторомбической фазы пленки SrIrO₃. Изображены орторомбическая элементарная ячейка с параметрами a, b, c , равными 0.55617, 0.55909 и 0.78821 nm соответственно. Две элементарные ячейки при упрощенном псевдокубическом рассмотрении данной фазы можно представить как $a = b = c = 0.397$ nm. *b)* Полусная фигура для образца SrIrO₃/NdGaO₃, полученная при $2\theta = 31.9^\circ$ для отражения (110)SrIrO₃.

2. Экспериментальные образцы

Из серии иридатов Sr_{*n*+1}Ir_{*n*}O_{3*n*+1} был выбран SrIrO₃ ($n = \infty$), электронные свойства которого близки к свойствам трехмерного металла. Стабильная модификация соединения SrIrO₃ (SIO) имеет моноклинную структуру группы $C2/c$ (с параметрами решетки $a = 0.5604$ nm, $b = 0.9618$ nm, $c = 1.4170$ nm и углом $\beta = 93.26^\circ$), которую можно представить как моноклинное искажение гексагональной структуры типа 6*H*-BaTiO₃ [8,14,15]. В условиях сильного внешнего давления возможно возникновение орторомбической модификации SIO с параметрами $a = 0.55617$ nm, $b = 0.55909$ nm и $c = 0.78821$ nm в $Pbnm$ -симметрии [14,15], которую можно приближенно рассматривать как псевдокуб с параметром $a = 0.398$ nm [11,16]. Метастабильная орторомбическая модификация SIO может также возникать при эпитаксиальном росте пленки на перовскитоподобной подложке [11,16–18].

Эпитаксиальные пленки SIO толщиной 10–90 nm были получены методом лазерной абляции на монокристаллических подложках из (001) SrTiO₃ (STO), (001) LaAlO₃ + Sr₂AlTaO₆ (LSAT), (110) NdGaO₃ (NGO) и (001) LaAlO₃ (LAO) при температуре 770°C и давлении кислорода 0.3 mbar. В псевдокубическом представлении подложки STO, LSAT, NGO и LAO имели параметры кристаллической решетки, равные 0.390, 0.388, 0.386 и 0.378 nm соответственно.

Структуру пленки на подложке (110) NGO можно описать с помощью перовскита с периодами решетки $a_f = b_f = c_f = 0.397$ nm (рис. 1, *a*). Существование псевдокубической кристаллической решетки (показаны

две элементарные ячейки, ограниченные атомами иридия) было определено снятием прямых полюсных фигур при разных углах 2θ . На рис. 1, *b* представлена полюсная фигура, полученная при $2\theta = 31.9^\circ$ для отражений от пленки (110)SIO, выращенной на подложке NGO. Четыре пика (110)SIO обнаружены при значениях углов ϕ , равных 0, 90, 180 и 270° при угле $\psi = 45^\circ$. Видно, что расположение пиков соответствует стандартной гномостереографической проекции кубической решетки с

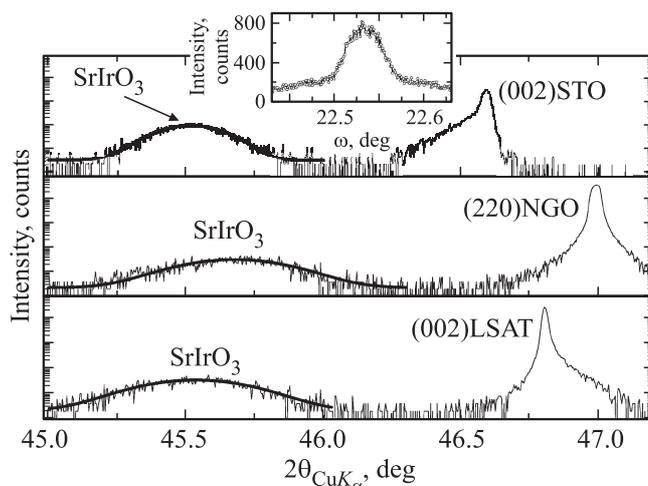


Рис. 2. Дифрактограммы для пленок SrIrO₃, выращенных на подложках (001)STO, (001)LSAT и (110)NGO. На вставке представлена кривая качения для пленки на подложке STO. Минимальная ширина кривой качения на полувысоте от максимума составила 0.05°.

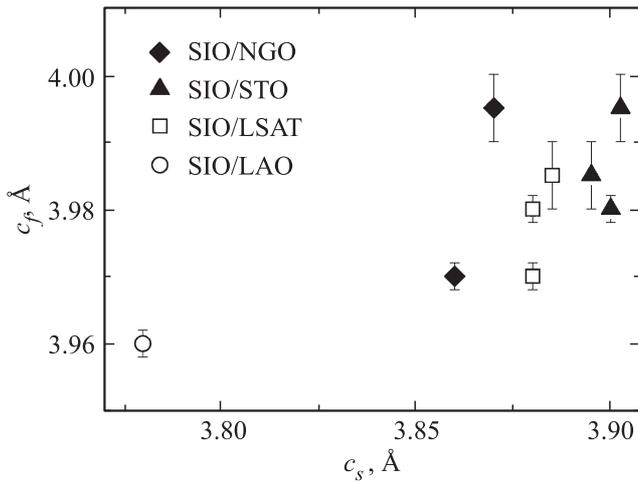


Рис. 3. Зависимость межплоскостного расстояния c_f для пленок SIO от межплоскостного расстояния c_s подложек LAO, NGO, LSAT, STO. Ошибка измерения межплоскостного расстояния подложек не превышает величину символов.

центром для плоскости (001), что подтверждает рост пленки на подложке по механизму „куб на куб“.

На рис. 2 показаны $\theta-2\theta$ -дифрактограммы в окрестности отражений второго порядка от плоскостей, перпендикулярных плоскости подложки, для пленок SIO, выращенных на STO, LSAT и NGO.

$\theta-2\theta$ -дифрактограммы (рис. 2) позволяют измерить межплоскостные расстояния для пленки c_f и подложки в направлении, перпендикулярном плоскости подложки c_s . Зависимость c_f от c_s показана на рис. 3. Для пленки, выращенной на STO, кривая качания имеет наименьшую ширину: менее 0.05° (см. вставку к рис. 2). Видно, что межплоскостное расстояние пленок SIO зависит от размера ячейки подложки. С увеличением параметра псевдокубических подложек от LAO к STO межплоскостное расстояние c_f пленок SIO увеличивается (рис. 3). Подложка из STO имеет наименьшее рассогласование с метастабильной перовскитоподобной фазой SIO.

3. Электронный транспорт

На рис. 4 показаны температурные зависимости удельного сопротивления пленок на четырех подложках. Видно, что наименьшим удельным сопротивлением обладали пленки SIO/STO, которые имеют наибольший параметр кристаллической решетки c_f . Сопротивление пленок возрастало с уменьшением параметра c_f (рис. 4). Изменение проводимости пленок SIO с ростом c_s для подложек (001)MgO и (110)GdScO₃ наблюдалось в работе [10]. Удельное сопротивление ρ пленок SIO/LAO при комнатной температуре по порядку величины совпадает с удельным сопротивлением поликристаллических образцов, полученных при высоком давлении ($2-3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$) [14], а сопротивление пленок SIO/STO

на порядок меньше. Удельное сопротивление SIO/STO (примерно $0.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$) ниже предельного значения $\rho \sim 3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, определенного по критерию Иоффе–Регеля–Мотта для перехода металл–изолятор [19,20] в случае параметра решетки 0.4 nm при концентрации носителей заряда 10^{21} cm^{-3} , измеренной с помощью эффекта Холла.

Сопротивление пленок растет с понижением температуры в случае подложек NGO и LAO, а пленки SIO/LSAT и SIO/STO имеют перегиб на зависимости $\rho(T)$ при температуре T_L . Для SIO/STO перегиб температурной зависимости удельного сопротивления наблюдается при $T_L \approx 210 \text{ K}$, и зависимость имеет металлический ход при $T > T_L$. Для пленок на LSAT $T_L \approx 250 \text{ K}$.

В работе [17] на подложках CdScO₃ с большими параметрами решетки (в псевдокубическом представлении $c_f = 0.396 \text{ nm}$) у пленок SIO температурный ход сопротивления был металлическим, тогда как температурный ход сопротивления пленок SIO/NGO с меньшим параметром $c_f = 0.386 \text{ nm}$ был диэлектрическим.

В диапазоне температур, где наблюдается рост сопротивления, зависимость $\rho(T)$ имеет степенной характер. Для описания температурной зависимости сопротивления пленок SrIrO₃ использовалась аппроксимация [9,10]

$$\rho = \rho_0 - \alpha T^{3/4} + \beta T^{3/2}, \quad (1)$$

где ρ_0 — остаточное сопротивление, α — параметр трехмерной слабой локализации для систем с сильным электронным взаимодействием [21], β — параметр, характеризующий неупругое рассеяние из-за взаимодействия электронов со спиновой подсистемой [9,22]. На рис. 5 представлены температурные зависимости сопротивления для пленок SIO/STO и SIO/NGO и аппроксимации этих зависимостей с помощью формулы (1). Коэффициент, характеризующий слабую локализацию для пленок SIO/NGO, $\alpha/\rho_0 = 0.003$ оказывается в 2 раза

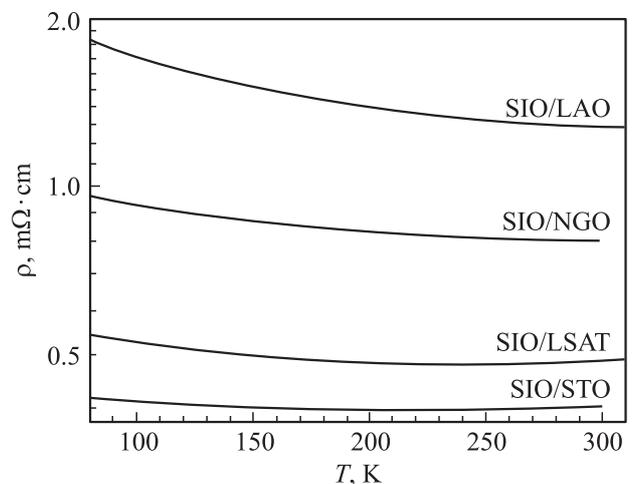


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления эпитаксиальных пленок SIO толщиной $d = 90 \text{ nm}$, выращенных на подложках STO, LSAT, NGO, LAO.

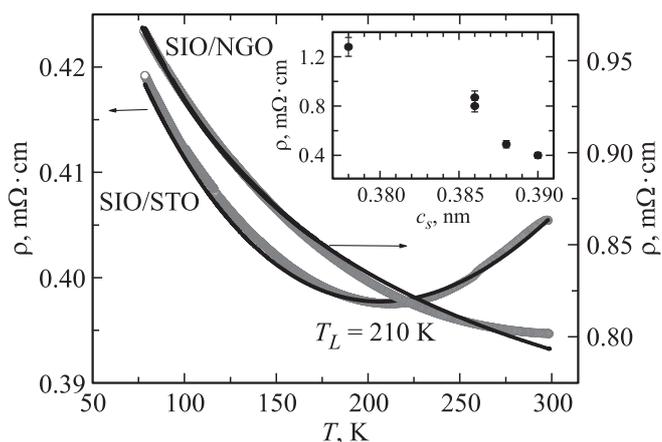


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок SIO/STO и SIO/NGO в увеличенном масштабе. Сплошные линии — аппроксимация зависимостей по формуле (1). На вставке — зависимость удельного сопротивления пленок при 300 К от табличных c -параметров подложек.

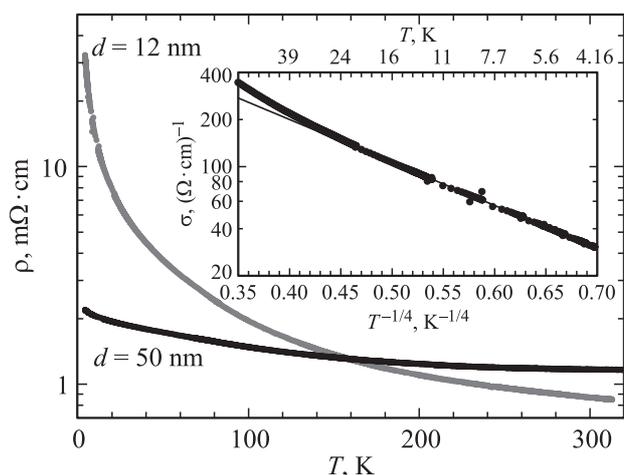


Рис. 6. Зависимости удельного сопротивления пленок SIO на подложках NGO от температуры для пленок толщиной 50 и 12 нм. На вставке — проводимость пленки ($d = 12$ нм) в логарифмическом масштабе в зависимости от $T^{-1/4}$.

меньше, чем для SIO/STO ($\alpha/\rho_0 = 0.006$). Возможным механизмом, определяющим локализацию, может быть сдвиг дислокаций, вызванный напряжением пленки, хотя не следует исключать и влияние кислородных вакансий. Необычные электрические транспортные свойства SIO могут объясняться искажением октаэдра IrO_6 , которое в свою очередь приводит к уменьшению перекрытия орбиталей и формированию щели в зоне проводимости. При увеличении рассогласования пленки и подложки уменьшается влияние взаимодействия электронов со спиновой подсистемой: для SIO/STO $\beta/\rho_0 = 5 \cdot 10^{-5}$, а для SIO/NGO $\beta/\rho_0 = 1 \cdot 10^{-4}$. Похожий переход от металлического хода сопротивления к диэлектрическому при уменьшении температуры для BaRuO_3 отмечался в работе [23].

Удельное сопротивление пленок SIO на подложках NGO возрастало с понижением температуры. Для пленок с толщинами 50 и 25 нм этот рост составлял около 2 раз при изменении температуры от 300 до 4.2 К. Для пленки с наименьшей толщиной $d = 12$ нм сопротивление увеличивалось в 40 раз, как показано на рис. 6. Согласно модели проводимости с переменной длиной прыжка [24], при низких температурах средняя длина прыжка больше толщины пленки d и проводимость двумерная $D = 2$ [24]. В этом случае температурная зависимость удельной проводимости $\sigma = 1/\rho$ имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/(D+1)}],$$

где σ_0, T_0 — асимптотические параметры, определяемые из эксперимента. С ростом температуры длина прыжка уменьшается и становится меньше толщины d , и температурная зависимость для трехмерного случая $D = 3$ приобретает вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}].$$

Используя подход, предложенный в работе [25] для определения радиуса локализации a и плотности электронных состояний на уровне Ферми на основе измерений $R(T)$, получаем оценку величины $a = 1.8\text{--}2.4$ нм для пленки SIO толщиной $d = 12$ нм. Для этого из экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$ определялись параметры σ_0 и T_0 отдельно для двумерного и трехмерного случая. Двумерный характер прыжковой проводимости проявлялся при температурах $T < 8$ К, а трехмерный — при $T > 12$ К, значения T_0 составляли 1600 ± 10 и 160 ± 2 К для случаев $D = 3$ и 2 соответственно. По полученному значению радиуса локализации a можно оценить порядок величины плотности состояний на уровне Ферми $N_F \sim (T_0 a^3)^{-1} = 1.5 \cdot 10^{22} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$, что несколько превосходит теоретическую оценку [1].

Для пленки SIO/NGO толщиной 50 нм, зависимость $\rho(T)$ для которой показана на рис. 6, аппроксимация в координатах $\ln \sigma - T^{-1/4}$ дает значение $T_0 \sim 0.1$ К. При данных толщинах увеличение сопротивления пленок с понижением температуры может быть объяснено как слабой локализацией [21], так и моделью разупорядоченного металла с температурной зависимостью проводимости вида $\sigma = \sigma_0 + cT^{1/2}$, где σ_0 и c — экспериментальные константы.

4. Заключение

С помощью лазерной абляции на четырех типах монокристаллических подложек получены эпитаксиальные пленки соединения SrIrO_3 с сильным спин-орбитальным взаимодействием. Наилучшее совершенство кристаллической структуры (малая ширина кривой качания) и наименьшее сопротивление получены для пленок на подложке из титаната стронция, параметр решетки которого наиболее близок к псевдокубическому параметру решетки метастабильной орторомбической модификации

иридата стронция SrIrO₃. На таких пленках наблюдается переход от металлического к диэлектрическому ходу сопротивления при температуре 210 К. В целом температурные зависимости сопротивления пленок могут быть описаны с учетом слабой локализации и взаимодействия электронной и спиновой подсистем. Слабая локализация возникает из-за появления неоднородностей, которые в свою очередь образуются в результате сдвига дислокаций в напряженных пленках. При уменьшении толщины пленки до 12 nm наблюдается прыжковая проводимость.

Авторы благодарны И.В. Борисенко, Д. Винклеру, А.В. Калабухову, А.В. Шадрину, В.И. Чичкову и И.А. Федорову за помощь в проведении эксперимента и полезные обсуждения.

- [17] A. Biswas, K.-S. Kim, Y.H. Jeong. *J. Appl. Phys.* **116**, 213 704 (2014).
- [18] L. Zhang, Q. Liang, Y. Xiong, B. Zhang, L. Gao, H. Li, Y.B. Chen, J. Zhou, S.-T. Zhang, Z.-B. Gu, S.-H. Yao, Z. Wang, Y. Lin, Y.-F. Chen. *Phys. Rev. B* **91**, 035 110 (2015).
- [19] N.E. Hussey, K. Takenaka, H. Takagi. *Phil. Mag.* **84**, 2847 (2004).
- [20] M. Gurvitch. *Phys. Rev. B* **24**, 7404 (1981).
- [21] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
- [22] G.R. Stewart. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [23] Y.S. Lee, J.S. Lee, K.W. Kim, T.W. Noh, J. Yu, E.J. Choi, G. Cao, J.E. Crow. *Europhys. Lett.* **55**, 280 (2001).
- [24] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin (1984). 388 p.
- [25] M.L. Knotek, M. Pollak, T.M. Donovan. *Phys. Rev. Lett.* **18**, 853 (1973).

Список литературы

- [1] S. Moon, H. Jin, K. Kim, W. Choi, Y. Lee, J. Yu, G. Cao, A. Sumi, H. Funakubo, C. Bernhard, T. Noh. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 226 402 (2008).
- [2] B. Kim, H. Jin, S. Moon, J.Y. Kim, B.G. Park, C. Leem, J. Yu, T. Noh, C. Kim, S.J. Oh, J.H. Park, V. Durairaj, G. Cao, E. Rotenberg. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076 402 (2008).
- [3] A.S. Erickson, S. Misra, G.J. Miller, R.R. Gupta, Z. Schlesinger, W.A. Harrison, J.M. Kim, I.R. Fisher. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016 404 (2007).
- [4] J.-M. Carter, V.V. Shankar, M.A. Zeb, H.-Y. Kee. *Phys. Rev. B* **85**, 115 105 (2012).
- [5] H. Watanabe, T. Shirakawa, S. Yunoki. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 216 410 (2010).
- [6] A. Shitade, H. Katsura, J. Kunes, X.L. Qi, S.C. Zhang, N. Nagaosa. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 256 403 (2009).
- [7] X. Wan, A.M. Turner, A. Vishwanath, S.Y. Savrasov. *Phys. Rev. B* **83**, 205 101 (2011).
- [8] J.M. Longo, J.A. Kafalas, R.J. Arnett. *J. Solid State Chem.* **3**, 174 (1971).
- [9] F.X. Wu, J. Zhou, L.Y. Zhang, Y.B. Chen, S.T. Zhang, Z.B. Gu, S.H. Yao, Y.F. Chen. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 125 604 (2013).
- [10] J.H. Gruenewald, J. Nichols, J. Terzic, G. Cao, J.W. Brill, S.S.A. Seo. *J. Mater. Res.* **29**, 2491 (2014).
- [11] Y.K. Kim, A. Sumi, K. Takahashi, S. Yokoyama, S. Ito, T. Watanabe, K. Akiyama, S. Kaneko, K. Saito, H. Funakubo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L36, (2006).
- [12] C. Rayan Serrao, J. Liu, J.T. Heron, G. Singh-Bhalla, A. Yadav, S.J. Suresha, R.J. Paull, D. Yi, J.H. Chu, M. Trassin, A. Vishwanath, E. Arenholz, C. Frontera, J. Železný, T. Jungwirth, X. Marti, R. Ramesh. *Phys. Rev. B* **87**, 085 121 (2013).
- [13] J. Nichols, J. Terzic, E.G. Bittle, O.B. Korneta, L.E. De Long, J.W. Brill, G. Cao, S.S.A. Seo. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 141 908 (2013).
- [14] J.G. Zhao, L.X. Yang, Y. Yu, F.Y. Li, R.C. Yu, Z. Fang, L.C. Chen, C.Q. Jina. *J. Appl. Phys.* **103**, 103 706 (2008).
- [15] G. Cao, V. Durairaj, S. Chikara, L.E. DeLong, S. Parkin, P. Schlottmann. *Phys. Rev. B* **76**, 100 402(R) (2007).
- [16] S.Y. Jang, S.J. Moon, B.C. Jeon, J.S. Chung. *J. Korean Phys. Soc.* **56**, 1814 (2010).