

05,10

Рост эпитаксиальных тонких пленок антиферромагнетика Sr_2IrO_4 для гетероструктур спинтроники

© И.Е. Москаль¹, Ю.В. Кислинский¹, А.М. Петржик¹, Г.А. Овсянников¹, Н.В. Дубицкий²

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

² Российский технологический университет — МИРЭА, Москва, Россия

E-mail: ivan.moscal@yandex.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2024 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Представлено сравнение параметров эпитаксиальных тонких пленок иридата стронция Sr_2IrO_4 , полученных двумя методами: катодным распылением на постоянном токе и катодным распылением на импульсном токе. Сравниваются резистивные и кристаллографические характеристики полученных тонкопленочных образцов. Обсуждаются модели электронного транспорта полученных пленок: термическая активация, типичная для зонного диэлектрика, и трехмерная прыжковая проводимость, характерная для моттовского прыжкового проводника.

Ключевые слова: антиферромагнетизм, иридат стронция, эпитаксиальные тонкие пленки.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58380.58NN

1. Введение

В последнее время повышенный интерес вызывают оксиды переходных металлов, в первую очередь, по причине наличия в них сильного спин-орбитального взаимодействия, которое вызывает появление новых типов материалов: топологических изоляторов [1], вейлевских полуметаллов [2] и топологических сверхпроводников [3]. В иридите стронция Sr_2IrO_4 , наблюдается высокое (с энергией порядка 0.5 eV) спин-орбитальное взаимодействие наряду с электрон-электронным взаимодействием. Иридат стронция Sr_2IrO_4 является представителем 5d группы и интересен своими электронными свойствами [4], а также кристаллической структурой [5], аналогичной купратным высокотемпературным сверхпроводникам. В результате контактное сопротивление для границ сверхпроводник/ Sr_2IrO_4 мало, что позволяет создавать джозефсоновские переходы на основе спин активных материалов, используемых в качестве элементов сверхпроводниковой спинтроники.

Параметры тонких пленок иридата стронция сильно зависят от содержания кислорода, так SrIrO_3 демонстрирует свойства парамагнитного металла, а в Sr_2IrO_4 возникает антиферромагнитный порядок при температурах ниже 240 К. Существует ряд работ, в которых пленки состава иридатов: SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 и Sr_3IrO_7 были получены методом лазерной абляции при распылении одной и той же мишени, изменяя содержания кислорода в атмосфере роста пленок [6,7].

Известно, что пленка иридата стронция, при напылении может содержать примесь иридия Ir и IrO_3 и может быть многофазной, т.е. состоящей из SrIrO_3 , Sr_2IrO_4

и $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ [7]. Многофазность существенно осложняет применение пленок иридата стронция в электронике.

Двухслойные тонкопленочные структуры, состоящие из слоев Sr_2IrO_4 и нормального металла (N), привлекают большое внимание исследователей в связи с возможностью их применения в спинтронике. Гетероструктуры $\text{Sr}_2\text{IrO}_4/\text{N}$ на базе антиферромагнетика Sr_2IrO_4 интересны для генерации „чистого“ спинового тока через границу, а также субмиллиметрового излучения.

Парамагнетик SrIrO_3 и антиферромагнетик Sr_2IrO_4 могут представлять интерес для сверхпроводниковой электроники, в которой для создания джозефсоновских переходов используются сверхпроводниковые гетероструктуры иридат/сверхпроводник [8,9].

В настоящей работе тонкие (нанометровой толщины) пленки Sr_2IrO_4 были получены методами катодного распыления на постоянном и импульсном токах. Обсуждаются их кристаллические и электротранспортные характеристики. Использование источника питания в импульсном режиме позволяет снижать тепловую нагрузку на мишень и поднимать мощность, оставляя тепловую нагрузку на прежнем уровне. Импульсный источник питания позволяет распылять диэлектрические и полупроводниковые мишени без использования дополнительного высокочастотного генератора.

2. Методика напыления

Для синтеза эпитаксиальных пленок использовался режим напыления на постоянном токе в режиме тлеющего разряда в диодной конфигурации при напряжении между мишенью и подложкой 400 V (режим DC).

Второй вариант напыления осуществлялся при задании тока импульсным источником питания (режим PC), что позволило снизить тепловую нагрузку на мишень и увеличить скорость напыления. Использовались диодная конфигурация с мишенями размером 25–30 мм, изготовленными из материала с составом, равным составу изготавливаемых пленок. Расстояние между мишенью и нагревателем с подложкой составляли 50 мм. Типичные скорости роста составляли 3–4 нм/ч при постоянном токе и 10–15 нм/ч в импульсном режиме напыления. Температура подложки во время напыления составляла 820°C, а рабочее давление составило 0.5 mbar.

Фаза SrIrO_3 синтезировалась из мишени Sr_2IrO_4 при использовании смеси газов из O_2 и Ar. Дополнительные исследования при разных отношениях газов, а также результаты, полученные в [11] показали, что пленку Sr_2IrO_4 , удается получить при напылении в чистом аргоне. В тоже время насыщение пленки кислородом проводилось при последующем содержании в атмосфере кислорода при более низкой, чем напыление температуре (500°C).

В качестве подложки применялся монокристалл NdGaO_3 (NGO) с ориентацией в плоскости (110), что позволяет рассмотреть его, как псевдокуб с параметром решетки $a_{\text{NGO}} = 0.386$ нм и различием сторон 0.12%, которое в ряде случаев дает наведенную магнитную анизотропию [10].

Мишени изготавливались из смеси порошков SrCO_3 и IrO_2 . Порошок с соотношением $\text{Sr}_{1.85}\text{IrO}_4$ прессовался в таблетки, затем нагревался до 900–1000°C в течение двух суток. Полученный порошок измельчался и смешивался с парафином, растворенным в гексане. После сушки смесь прессовалась в таблетки диаметром 25 мм, соответствующим диаметру катода, из которого проводилось напыление. Таблетки спекались при 1200°C в течение 20 h. [11]. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные мишени являются однофазными и имеют тетрагональную кристаллическую решетку: пространственная группа $I4/mmm$, параметры решетки: $a = 0.388$ нм, $c = 1.289$ нм. Полученные параметры близки к табличным значениям для монокристаллов Sr_2IrO_4 , которые составляют соответственно 0.3888 и 1.290 нм [12].

3. Структурный анализ тонкой пленки Sr_2IrO_4

Рентгеноструктурный анализ параметров элементарной ячейки пленки Sr_2IrO_4 осуществлялся на дифрактометре Rigaku SmartLab, оснащенном ротационным медным анодом. Дифракционные измерения проводились в геометрии параллельного пучка с использованием монокроматора $\text{Ge}(220)\times 2$ для $\text{CuK}\alpha_1$ излучения с длиной волны $\lambda = 0.1540$ нм. Сканирование выполнялось в режиме $2\theta/\omega$ сканирования для определения фазового состава пленки и ее кристаллографической ориентации от-

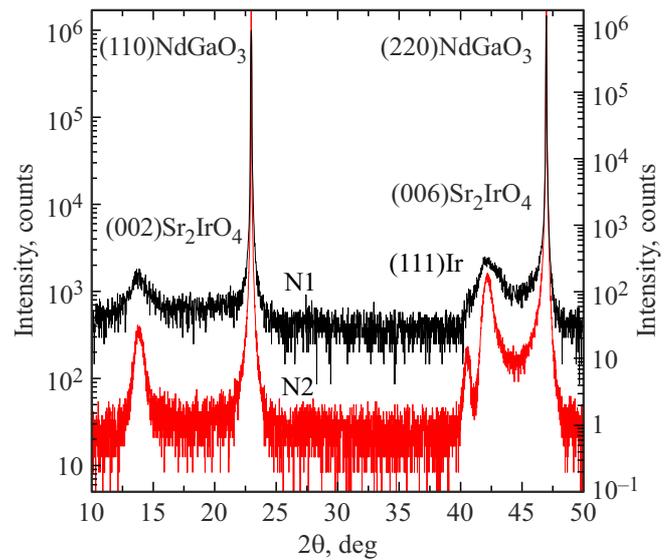


Рис. 1. $2\theta/\omega$ рентгеновские дифрактограммы для пленки толщиной 30 нм, полученной в режиме DC N2, и для пленки N1, полученной в режиме PC.

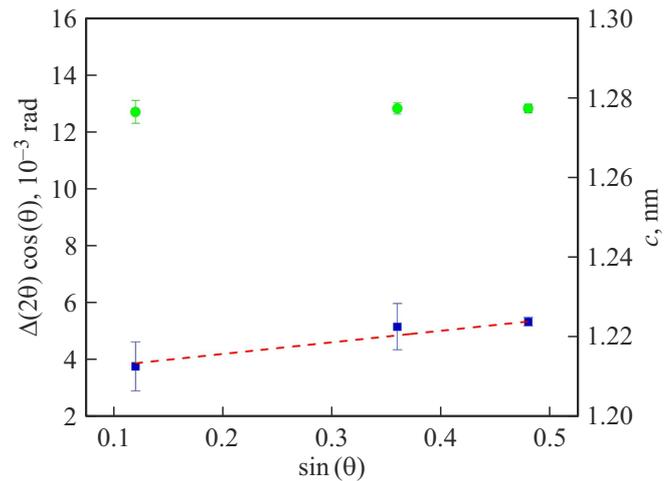


Рис. 2. Зависимость $\Delta(2\theta) \cos \theta$ от $\sin \theta$ пиков (00n) Sr_2IrO_4 пленки N2. Штриховой линией обозначена прямая, полученная из (1). Заполненными кругами отмечены значения параметров решетки пленки c , полученные для каждого из пиков пленки.

носительно подложки. Рентгенодифракционный анализ двух тонких пленок Sr_2IrO_4 , выращенных на подложке NdGaO_3 (рис. 1), выявил наличие дифракционных пиков, соответствующих материалам самой пленки и подложки. Отсутствие дополнительных пиков, характерных для других кристаллических фаз оксидов стронция и иридия, свидетельствует об однофазном составе пленки Sr_2IrO_4 .

Представленные в работе пленки имеют c -параметр равный 1.280 нм для пленки, полученной в DC режиме и 1.278 нм для пленки, полученной в PC режиме (см. рис. 2). В экспериментальных работах [7,12] сообщают о полученных пленках Sr_2IrO_4 с c -параметрами решетки

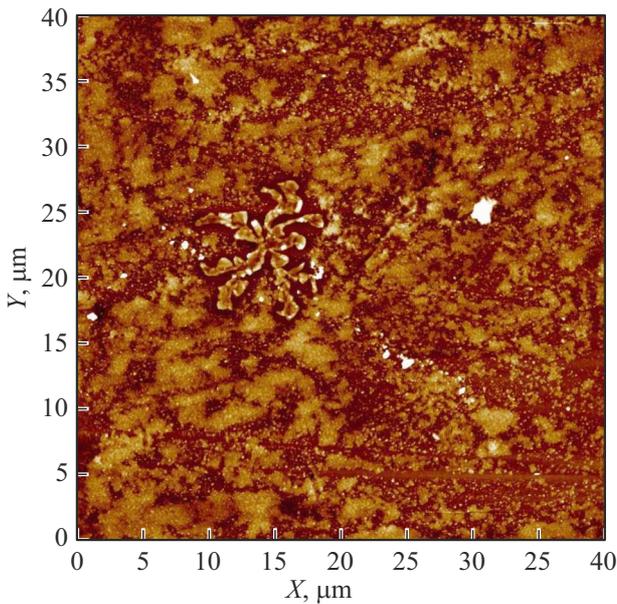


Рис. 3. Скан поверхности пленки Sr_2IrO_4 с примесью поликристаллического иридия, капля которого видна в центре сканируемой области

ки от 1.27 до 1.29 nm. Отметим, что для монокристалла Sr_2IrO_4 c -параметр имеет значение 1.2887 nm.

Объем ячейки исследуемых пленок, исходя из измеренных значений c -параметра, оказывается всегда меньше, чем у монокристалла Sr_2IrO_4 , что указывает на малую нестехиометрию по катионам [13].

Для количественной оценки степени деформации кристаллической решетки в исследуемых пленках Sr_2IrO_4 был проведен анализ ширины дифракционных пиков на рентгеновских сканах (см. рис. 2). Согласно формуле Шеррера [14], полуширины пиков $\Delta(2\theta)$, зарегистрированных на $(00n)$ $2\theta/\omega$ -сканах, связаны с относительной деформацией решетки $\delta c/c$ и толщиной когерентного рассеяния t следующим соотношением (1):

$$\Delta(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{t \cdot \cos\theta} + \left(\frac{2\delta c}{c}\right) \cdot \tan\theta, \quad (1)$$

где Δ — полуширина дифракционного пика скана $2\theta/\omega$; t — толщина пленки или средний размер кристаллических зерен; θ — угол дифракции; $\delta c/c$ — относительная деформация межплоскостного расстояния вдоль нормали к поверхности пленки; 0.1540 nm — длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha_1$.

На рис. 2 представлена полученная зависимость $\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta$ от $\sin\theta$ для пленки Sr_2IrO_4 N2. Штриховой обозначена прямая, полученная из соотношения (1). Анализ коэффициентов аппроксимации позволил рассчитать толщину когерентного рассеяния для исследуемой пленки $t \approx 30 \text{ nm}$ и оценить относительную деформацию с параметра кристаллической решетки $\delta c/c = 2 \cdot 10^{-3}$. Полученное значение $\delta c/c$ характери-

зует упругие деформации кристаллической структуры пленки в c -направлении.

На рис. 1 наблюдаются пики иридия (111)Ir, которые показывают, что вместе с зарождением пленки Sr_2IrO_4 на подложке зарождается поликристаллический иридий. На данных, полученных в атомно-силовом микроскопе (рис. 3), видно появление капель иридия на поверхности пленки. Среднеквадратичная шероховатость пленки при этом составляет значение сравнимое с толщиной пленки ($\text{RMS} = 24 \text{ nm}$), что указывает на трехмерный характер роста пленок

4. Электротранспортные характеристики

Исследование температурной зависимости сопротивления $R(T)$ необходимо для понимания особенностей электронного транспорта в полученных пленках Sr_2IrO_4 . Электрическое сопротивление пленки измерялось в диапазоне температур 80–300 K четырех-зондовым методом Монтгомери [15]. Контакты из платины напылялись методом магнетронного распыления на постоянном токе при комнатной температуре.

На рис. 4, *a* представлены полученные зависимости $R(T)$ для двух пленок. Видно, что зависимости $R(T)$ отличаются для двух пленок N1 и N2. Для N1 при $T = 300 \text{ K}$ величина сопротивления составляла $106 \text{ k}\Omega$, а для пленки N2 при $T = 300 \text{ K}$ сопротивление было существенно меньше $4.5 \text{ k}\Omega$. С уменьшением температуры наблюдается рост сопротивления в обеих пленках. Такое поведение характерно для диэлектрических пленок. Величины сопротивлений при $T = 300 \text{ K}$, вероятно, отличаются из-за наличия вкраплений иридия в пленке.

Экспоненциальная температурная зависимость сопротивления (2) для обеих пленок свидетельствует о про-

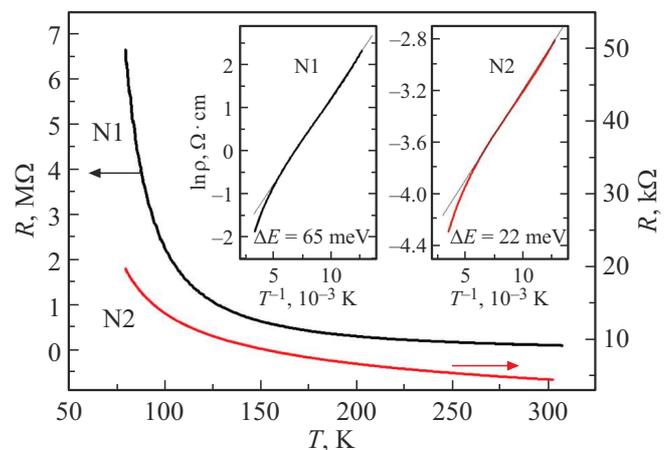


Рис. 4. Зависимость сопротивления от температуры для двух образцов. На вставке (а) показано определение энергии активации для пленки N1. Сплошной линией показан участок $R(T)$, на котором наблюдается активационная зависимость. На вставке (b) эти же зависимости для пленки N2.

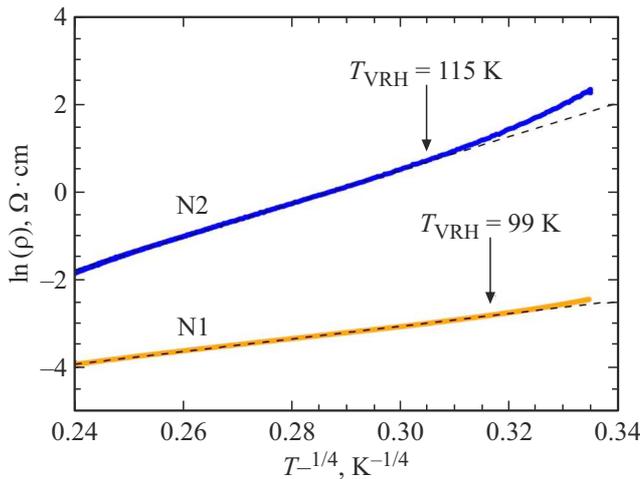


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления ρ от $T^{-1/4}$ в рамках модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для эпитаксиальных пленок Sr_2IrO_4 .

проводимости путем термической активации носителей, типичной для систем со щелью в спектре возбуждений. В модели термической активации удельное сопротивление ρ зависит от температуры

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

где ΔE — энергия активации, k — постоянная Больцмана. Энергия активации ΔE определяется по линейному участку зависимости $\rho(T)$ в координатах $\ln \rho$ в зависимости от обратной температуры $1/T$, как показано на вставках к рис. 4. Активационная модель проводимости хорошо аппроксимирует зависимости $\rho(T)$ при температурах жидкого азота. Для образца N1 значение энергии активации составило $\Delta E \approx 65$ meV, а для образца N2 энергия $\Delta E \approx 22$ meV. В работах [10,12] энергии активации для тонких пленок Sr_2IrO_4 варьировались от 60 до 200 meV в зависимости от толщины пленки и условий ее напыления. Мы полагаем, что изменение структуры плазмы при переходе от одного режима напыления к другому приводит к изменению энергии активации.

Другим механизмом, встречающимся при электронном транспорте в тонких пленках Sr_2IrO_4 , является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (Variable Range Hopping, VRH) [16]. В рамках этой модели температурная зависимость описывается соотношением

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (3)$$

где T_0 — константа, определяемая из эксперимента. Была выполнена аппроксимация функцией (3) участка зависимости вплоть до температуры T_{VRH} , ниже которой проводимость, определяемая механизмом VRH, сменяется на другие механизмы электронного транспорта (см. рис. 5). По полученным параметрам аппроксимирующей кривой были рассчитаны значения постоянной

$T_0 = 2.0 \cdot 10^6$ K для пленки N1 и $T_0 = 4.3 \cdot 10^4$ K для пленки N2. В модели VRH характерная длина прыжка l_{VRH} увеличивается с понижением температуры, как $T^{-1/4}$. В тонкой пленке с толщиной t , при достаточно низкой температуре, когда l_{VRH} становится больше t , трехмерная прыжковая проводимость сменяется другими механизмами транспорта. В работе [16] средняя длина прыжка между центрами примеси, по которым происходит транспорт носителей заряда, оценивается через радиус локализации носителей на примесных центрах

$$l_{\text{VRH}} = \frac{\alpha}{2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}. \quad (4)$$

VRH наблюдалась при температурах выше температуры T_{VRH} , при условии что толщина пленки $t \geq 2l_{\text{VRH}}$, откуда следует оценка порядка величины радиуса α .

$$\alpha = t \left(\frac{T_{\text{VRH}}}{T_0} r\right)^{1/4}. \quad (5)$$

Для наших образцов значение T_{VRH} составили: для N1 $T_{\text{VRH}} \approx 115$ K, а для N2 $T_{\text{VRH}} \approx 99$ K. Рассчитанные по формуле (4) радиусы локализации равны: 1.3 nm для образца без примеси N1 и 6.6 nm для образца N2. Используя выражение для константы T_0 через радиус локализации носителей заряда α и плотность локализованных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$: $T_0 \approx 1/(N(E_F) \cdot \alpha^3)$ [16], нами получены следующие значения $N(E_F) = 2.6 \cdot 10^{18}$ eV/cm³ при отсутствии примеси иридия (образец N1) и $3.5 \cdot 10^{17}$ eV/cm³ в случае ее наличия (образец N2). Несмотря на такие большие различия в энергии активации и радиусе локализации носителей заряда, кристаллическая структура двух образцов практически идентична. На основании имеющихся данных, можно предположить, что рост иридия в пленке происходит из островкового образования иридия в момент зарождение пленки. Такое может произойти по нескольким причинам, одной из которых является различная скорость напыления, а также разные угловые зависимости распыления Sr и Ir [13].

Из анализа положения рентгеновских пиков пленки (рис. 1) следует, что наличие металлического иридия не вносит существенных изменений в кристаллическую структуру пленки Sr_2IrO_4 , но влияет на электротранспортные характеристики полученной пленки.

Таким образом, проведенный анализ температурной зависимости сопротивления эпитаксиальной тонкой пленки Sr_2IrO_4 с использованием различных моделей в соответствующих температурных интервалах позволил получить наглядное представление о механизмах электронного транспорта при разных температурах. Выявленные различия в параметрах локализации электронов указывают на влияние как метода, так и режимов распыления на транспортные свойства пленок Sr_2IrO_4 .

5. Заключение

Используя две технологии получения тонких эпитаксиальных пленок: катодного распыления на постоянном токе и катодного распыления на импульсном токе получены тонкие эпитаксиальные пленки Sr_2IrO_4 . Зависимости удельных сопротивлений от температуры подчиняются закону термической активации при низких (азотных) температурах. При температурах выше 100 К в данных пленках обнаружена прыжковая проводимость. По этим зависимостям вычислены радиусы локализации носителей заряда от 1 до 7 nm. Импульсный режим катодного распыления позволяет достичь большей делокализации носителей заряда, что важно для применения материала в спинтронике, в пленке должен наблюдаться наиболее сильный сверхпроводящий эффект близости, что и требуется для эффекта Джозефсона.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-79-00010).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Zhang, C. Liu, X. Qi, X. Dai, Z. Fang, S. Zhang. *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
- [2] X. Wan, A.M. Turner, A. Vishwanath, S.Y. Savrasov. *Phys. Rev. B* **83**, 205101 (2011).
- [3] Y.S. Hor, A.J. Williams, J.G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H.W. Zandbergen, A. Yazdani, N.P. Ong, R.J. Cava. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057001 (2010).
- [4] B.J. Kim, H. Jin, S.J. Moon, J.Y. Kim, B.G. Park, C.S. Leem, J. Yu, T.W. Noh, C. Kim, S.J. Oh, J.H. Park, V. Durairaj, G. Cao, E. Rotenberg. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076402 (2008).
- [5] C. Cosío-Castaneda, G. Tavizon, A. Baeza, P. de la Mora, R. Escudero. *J. Phys.: Condens. Mater* **19**, 446210 (2007).
- [6] J. Yang, L. Hao, P. Nanney, K. Noordhoek, D. Meyers, L. Horak, J. Sanchez, J.-H. Chu, C. Nelson, M.P.M. Dean, J. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 182401 (2019).
- [7] K. Nishio, H.Y. Hwang, Y. Hikita. *APL Mater.* **4**, 036102 (2016).
- [8] Y.V. Kisilinskii, K.Y. Constantinian, I.E. Moskal, N.V. Dubitskiy, A.M. Petrzhik, A.V. Shadrin, G.A. Ovsyannikov. *Russ. Microelectron.* **52**, S53 (2023).
- [9] M. Petrzhik, K.Y. Constantinian, G.A. Ovsyannikov, A.V. Zaitsev, A.V. Shadrin, A.S. Grishin, Yu.V. Kisilinski, G. Cristiani, G. Logvenov. *Phys. Rev. B* **100**, 024501 (2019).
- [10] Г.А. Овсянников, А.М. Петржик, И.В. Борисенко, А.А. Климов, Ю.А. Игнатов, В.В. Демидов, С.А. Никитов. *ЖЭТФ* **135**, 56 (2009)
- [11] А.М.Петржик, G. Cristiani, Г. Логвенев, А.Е. Пестун, Н.В. Андреев, Ю.В. Кислинский, Г.А. Овсянников. *Письма в ЖТФ* **43**, 12, 25 (2017).
- [12] C. Lu, A. Quindeau, H. Deniz, D. Preziosi, D. Hesse, M. Alexe. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 082407 (2014).
- [13] V. Fuentes, L. Balcells, Z. Konstantinovic, B. Martínez, A. Pomar. *Nanomaterials B* **14**, 3, 242 (2024).
- [14] E.D. Specht, R.E. Clausing, L. Heathly. *J. Mater. Res.* **5**, 2351 (1990).
- [15] H.C. Montgomery. *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971).
- [16] Boris I. Shklovskii, Alex L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg (1984).

Редактор Ю.Э. Кумаев