

06

## Технология роста и характеристики полученных тонких пленок иридата стронция и гетероструктур иридат-купратный сверхпроводник

© А.М. Петржик<sup>1</sup>, G. Cristiani<sup>2</sup>, Г. Логвенцов<sup>2</sup>, А.Е. Пестун<sup>3</sup>,  
Н.В. Андреев<sup>3</sup>, Ю.В. Кислинский<sup>1</sup>, Г.А. Овсянников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Max Planck Institute for Solid State Research, 70569, Stuttgart, Germany

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет

„МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: petrzhik@hitech.cplire.ru

Поступило в Редакцию 10 января 2017 г.

Предложена и отработана технология эпитаксиального роста тонких пленок иридата стронция  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  и гетероструктур  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , содержащих купратный сверхпроводник. Показано, что рост двухслойной структуры происходит эпитаксиально, а слой купратного сверхпроводника имеет ту же критическую температуру, что и автономная пленка ( $\sim 91$  К). Кристаллографические параметры полученных пленок иридата близки к табличным значениям, температурные зависимости сопротивления тонких пленок согласуются с литературными данными.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.12.44705.16704

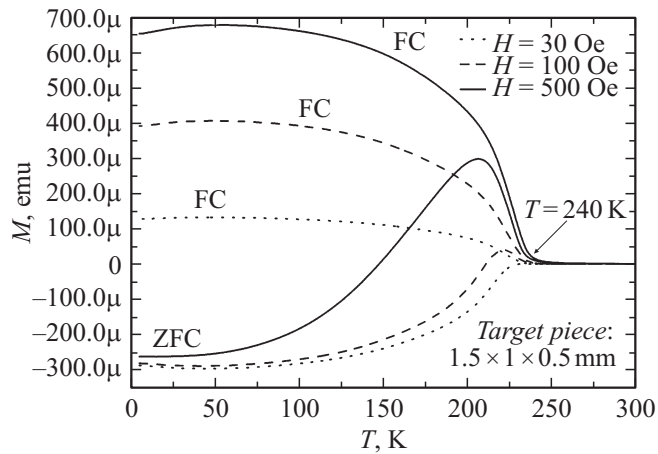
Иридат стронция  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  обладает рядом интересных свойств, большинство из которых связывают с характерным для этого материала сильным спин-орбитальным взаимодействием [1]. К таким свойствам главным образом следует отнести недавно обнаруженную  $d$ -волновую щель в электронной плотности состояний [2], уникально высокое значение анизотропного магнетосопротивления [3] и возможность образования состояния топологического изолятора [4]. Несмотря на довольно активное изучение данного материала в последнее время, еще не все теоретически предсказанные эффекты были подтверждены экспериментально. В частности, экспериментально не был подтвержден

эффект возникновения спин-триплетного спаривания при пропускании электрического тока через структуру, содержащую прослойку из  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  и два сверхпроводящих электрода. Также пока только теоретически была рассмотрена реализация синглет-триплетного преобразователя в структуре  $S\text{-Sr}_2\text{IrO}_4\text{-S}'$ , где  $S$  — синглетный, а  $S'$  — триплетный сверхпроводник [5].

Монокристаллы  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  показывают диэлектрический тип зависимости сопротивления от температуры и переходят в некомпенсированное антиферромагнитное состояние при температурах ниже 240 К [6]. Магнитные свойства тонких пленок несколько отличаются от монокристаллов и сильно зависят от используемых методов синтеза и механических напряжений, вызванных рассогласованием кристаллографических параметров подложки и пленки [7]. Кристаллографические и транспортные свойства также имеют некоторые особенности [8–10]. Кристаллическая структура монокристаллов слоистая, типа  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , имеет тетрагональную симметрию с пространственной группой  $I4/mmm$ , в отсутствие напряжений параметры решетки  $a = 3.888 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.90 \text{ \AA}$  [8]. Фаза  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  является метастабильной и в отличие от стабильной немагнитной  $\text{SrIrO}_3$  и купратных ВТСП требует нестандартного для оксидов режима синтеза, а именно очень низкого давления кислорода и высокой температуры напыления [8–10].

Целью настоящей работы являлись разработка методики эпитаксиального роста пленок  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  и двухслойных гетероструктур  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (далее YBCO)/ $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  и исследование физических свойств полученных образцов для дальнейшего экспериментального изучения эффекта синглет-триплетного преобразования, предсказанного в работе [5], а также других возможных особенностей.

Следует отметить, что выбор YBCO в качестве одного из сверхпроводящих электродов не случаен: в структуре Nb/Au/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{YBCO}$  уже наблюдался сверхпроводящий ток, который был объяснен проникновением дальнедействующей триплетной компоненты сверхпроводящего параметра порядка в магнитную прослойку [11]. Исходя из результатов, полученных в работе [11], не исключено, что для обнаружения спин-триплетного сверхпроводящего тока может оказаться достаточным изготовление структуры, состоящей из исключительно синглетных сверхпроводников, например структуры Nb/Au/ $\text{Sr}_2\text{IrO}_4/\text{YBCO}$ . Для создания такой структуры наибольшую тех-



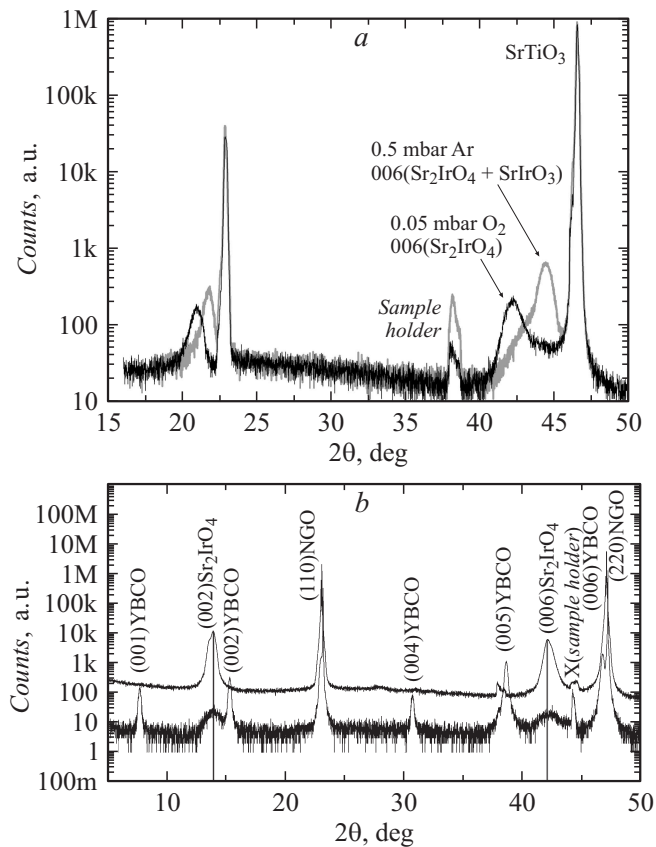
**Рис. 1.** Зависимость величины намагниченности  $M$  мишени  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  размером  $1.5 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}$  от температуры при следующих режимах измерений: FC — заморозка в магнитном поле, ZFC — заморозка в нулевом магнитном поле. Температура перехода в антиферромагнитное состояние 240 К.

нологическую сложность представляет качественный рост двухслойной гетероструктуры  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4/\text{YBCO}$ .

Тонкие пленки  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  наносились на различные подложки методом лазерной абляции мишени. Мишени изготавливались из смеси порошков  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{IrO}_2$  по стандартной керамической технологии. Исходный состав смеси до проведения синтеза  $\text{Sr}_{1.85}\text{IrO}_4$ . После перемешивания полученный порошок прессовался в таблетки ( $P_{\text{press}} = 1 \text{ t/cm}^2$ ), затем проводилась термообработка при  $900^\circ\text{C}$  (22 h) и при  $1000^\circ\text{C}$  (22 h) с промежуточным измельчением и повторным прессованием. После завершения синтеза для приготовления мишеней полученный порошок смешивался со связкой (парафин, растворенный в гексане, массовая доля гексана 5%) и высушивался при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 2 h. После сушки смесь повторно измельчали и прессовали в таблетки диаметром 12 mm и толщиной 3.6 mm ( $P_{\text{press}} = 2 \text{ t/cm}^2$ ). Далее таблетки спекались при  $1180^\circ\text{C}$  в течение 20 h. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные мишени являются однофазными и имеют тетрагональную кристаллическую решетку: пространственная

группа  $I4/mmm$ , параметры решетки:  $a = 3.884 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.891 \text{ \AA}$ . Полученные параметры близки к табличным значениям для монокристаллов, которые составляют соответственно  $3.888$  и  $12.90 \text{ \AA}$  согласно работе [8], в работе [12] представлены несколько иные параметры:  $a = 3.885 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.918 \text{ \AA}$ . СКВИД-магнетометр (рис. 1) показывает переход мишени в антиферромагнитное состояние при  $240^\circ \text{ K}$ , что соответствует литературным данным. Пересчитанная из эти величина намагниченности составляет  $0.014 \mu\text{B/Ir}$ . Наиболее близкое значение  $M = 0.023 \mu\text{B/Ir}$  дается в обзоре [13], нейтронные исследования [6] дают на порядок более высокие значения. Таким образом, учитывая близкие к табличным параметры кристаллической решетки и температуры перехода в антиферромагнитное состояние (температуры Нееля) синтезированной мишени, можно считать, что изготовленная мишень действительно имела необходимый для роста пленок  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  состав.

Напыление пленок иридата стронция производилось с помощью KrF эксимерного лазера. В работах [8–10] для синтеза также использовался эксимерный лазер с длиной волны  $248 \text{ nm}$ , напыление производилось в атмосфере кислорода при очень низком давлении  $0.0013\text{--}0.05 \text{ mbar}$  и температурах подложки от  $700$  до  $850^\circ \text{C}$ . Первая пленка  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  была выращена в подобном режиме при давлении кислорода  $0.05 \text{ mbar}$  на подложке  $(100)\text{SrTiO}_3$ . Температура подложки контролировалась пирометром, частота импульсов составляла  $2 \text{ Hz}$ , энергия —  $1.6 \text{ J/cm}^2$ , количество импульсов —  $2000$ . После напыления образец выдерживался при  $500^\circ \text{C}$  в атмосфере кислорода в течение  $30 \text{ min}$ . Из рентгеновской дифрактограммы на рис. 2, *a* видно, что дифракционный пик от пленки сильно размыт и наряду с основной фазой  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  обнаруживается побочная фаза, вероятно, состава  $\text{SrIrO}_3$ . Чтобы не допустить выпадение побочной фазы, требовалось снизить давление кислорода и, возможно, увеличить нагрев подложки. Но поддерживать стабильное давление кислорода в районе  $0.01 \text{ mbar}$  и ниже являлось сложной с технической точки зрения задачей, поэтому было решено заменить кислородную атмосферу на аргоновую. Было показано (рис. 2, *a*), что в атмосфере аргона пик от побочной фазы не наблюдается, а  $c$ -параметр наблюдаемой фазы равен  $12.83 \text{ \AA}$  (толщина пленки  $17 \text{ nm}$ ), что даже лучше соответствует табличным для монокристалла  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  значениям  $c$ -параметра ( $12.90 \text{ \AA}$ ), чем полученные в [8]  $12.75 \text{ \AA}$  (толщина пленки  $18 \text{ nm}$ ) для той же подложки  $\text{SrTiO}_3$ . В дальнейшем температура подложки была еще несколько увеличена. Наиболее совершенная



**Рис. 2.** *a* — рентгеновская дифрактограмма автономных пленок  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  толщиной 17 нм, нанесенных методом лазерной абляции на подложку  $(100)\text{SrTiO}_3$  при разных условиях: с использованием атмосферы кислорода (0.05 mbar) и атмосферы аргона (0.5 mbar), дифрактограммы сняты в режиме брэгговского отражения; *b* — рентгеновские дифрактограммы, снятые в режиме брэгговского отражения, для автономной пленки  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4/(110)\text{NdGaO}_3$  (верхний спектр) и гетероструктуры  $\text{Au}/\text{Sr}_2\text{IrO}_4/\text{YBCO}/(110)\text{NdGaO}_3$  (нижний спектр).

структура пленок выростала при  $T = 800\text{--}760^\circ\text{C}$ . В этом режиме пленки наносились на 4 типа подложек:  $(100)\text{SrTiO}_3$ ,  $(110)\text{NdGaO}_3$ ,

(100)La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Al<sub>0.65</sub>Ta<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> (LSAT) и (100)LaAlO<sub>3</sub>. При равной толщине 34 nm наиболее близкую к объемному монокристаллу структуру имели пленки на подложках (100)SrTiO<sub>3</sub> и (110)NdGaO<sub>3</sub>, *c*-параметр таких пленок — 12.87 Å (рис. 2, *b*, верхний спектр). Таким образом, было показано, что синтез пленок Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> в атмосфере аргона возможен и, вероятно, даже более прост с технологической точки зрения.

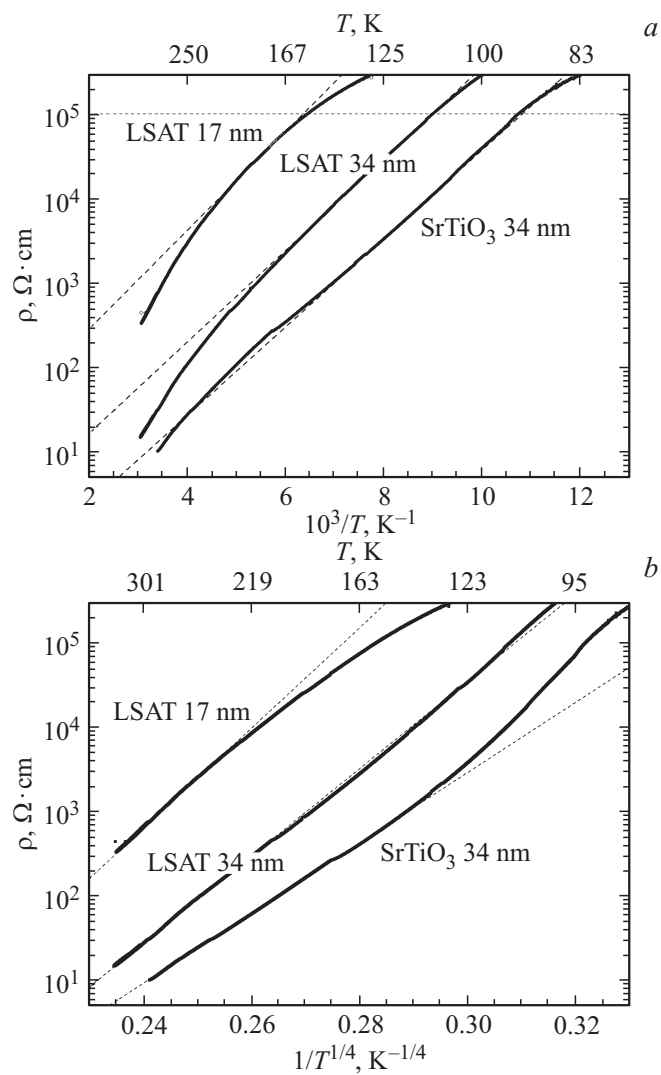
С помощью электрометра Keithley 6517B и температурного контроллера Neocera LTC-21 были измерены зависимости удельного сопротивления от температуры для пленок иридата стронция, выращенных на подложках LSAT и SrTiO<sub>3</sub>. Эти подложки обеспечивают наименьшее рассогласование кристаллографических параметров [9]. Измерялись пленки толщиной 17 и 34 nm, нанесенные на LSAT, и пленка толщиной 34 nm, нанесенная на SrTiO<sub>3</sub>. Удельные сопротивления пленок при комнатной температуре на несколько порядков превышают значения, представленные в работе [8], что может быть связано с различием в режимах нанесения пленок. На рис. 3, *a* представлена зависимость удельного сопротивления от обратной температуры. Линейные участки кривых соответствуют механизму активационной (диэлектрической) проводимости, для которой характерна зависимость  $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E_g / 2kT)$  [8]. Здесь  $\Delta E_g$  — величина диэлектрической щели, которая для наших пленок составляла 208–230 meV, а  $k$  — константа Больцмана. Из рисунка видно, что описанный механизм характерен для низких температур. Для диапазона очень низких температур (выше пунктирной линии на рис. 3, *a*) наблюдаются утечки в измерительном стенде, вклад которых становится заметен при  $R > 50 G\Omega$ . При повышении температуры в дополнение к активационному подключается еще один механизм проводимости. Предположительно этот механизм является 3-мерной проводимостью с переменной длиной прыжка [8], для которого характерна зависимость  $\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/4}]$ . Температурные участки, на которых данный механизм становится преобладающим, линейны в координатах  $\rho$  от  $T^{-1/4}$  и хорошо видны на рис. 3, *b*. 3-мерная прыжковая проводимость в тонких пленках может возникать только при условии  $r < d$ , где  $r$  — длина прыжка, а  $d$  — толщина пленки. Длина прыжка падает с ростом температуры, т.е. 3-мерная проводимость может существовать лишь выше некоторой температуры  $T_{VRH}$ , ниже которой прыжки становятся двухмерными. Длина прыжка при минимальной температуре участка предположительно прыжковой проводимости была оценена по формуле  $r = a(T_0/T)^{1/4}$ , где  $a$  — радиус локализации. Длина

прыжка составляет 13–17 nm и не превышает толщин рассматриваемых пленок, что подтверждает возможность возникновения механизма 3-мерной прыжковой проводимости. Для образца толщиной 17 nm (LSAT)  $T_{VRH} \approx 250$  K, константа  $T_0 = 351 \cdot 10^6$  K (рис. 3, *b*), отсюда радиус локализации  $a = d(T_{VRH}/T_0)^{1/4} = 0.5$  nm. Близкие параметры трехмерной прыжковой проводимости были получены в работе [14] для манганитов  $\text{La}(\text{Ba})\text{MnO}_3$ .

Экспериментально были подобраны оптимальные режимы роста 2-слойной структуры  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4/\text{YBCO}$ , с одной стороны, сохраняющие сверхпроводящие свойства слоя YBCO, а с другой — обеспечивающие рост метастабильной фазы иридата  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . Кристаллографические параметры контролировались методом рентгеновской дифракции, а сверхпроводящие свойства — измерением температуры перехода в сверхпроводящее состояние системой на основе принципа взаимной индукции двух магнитных катушек. Подложка  $(100)\text{SrTiO}_3$  была заменена на более перспективную для создания меза-структур  $(110)\text{NdGaO}_3$ , так как известно, что  $(100)\text{SrTiO}_3$  при дальнейшем изготовлении меза-структур (в случае применения ионного травления) может становиться проводящей.

Слой YBCO напылялся непосредственно на подложку при  $830^\circ\text{C}$  и давлении кислорода 0.5 mbar, последующий слой  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  наносился в атмосфере аргона при давлении 0.5 mbar и температуре  $700^\circ\text{C}$ . После охлаждения камеры до  $500^\circ\text{C}$  двухслойная гетероструктура выдерживалась в атмосфере кислорода в течение 30 min. Далее наносился защитный слой золота. Все слои напылялись в одной камере и в одном технологическом цикле. На рис. 2 представлены  $\Theta/2\Theta$  дифрактограммы для пленки  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4/\text{NdGaO}_3$  и гетероструктуры  $\text{Au}(5 \text{ nm})/\text{Sr}_2\text{IrO}_4(10 \text{ nm})/\text{YBCO}(60 \text{ nm})/\text{NdGaO}_3$ . Слой YBCO растет на  $\text{NdGaO}_3$  эпитаксиально с осью с перпендикулярной плоскости подложки, что подтверждается снятием дифрактограмм для разных отражений при наклоне образца и сканировании по азимутальному углу  $\varphi$ , аналогичным образом на YBCO растет пленка  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . Значение  $c$ -параметра  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  остается близким к табличным (рис. 2, *b*), температура перехода в сверхпроводящее состояние слоя YBCO также не изменяется относительно автономной пленки и составляет 91 K.

Таким образом, была отработана технология эпитаксиального роста метастабильной фазы иридата  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  и двухслойных структур купратный сверхпроводник — иридат стронция в комбинированной



**Рис. 3.** Зависимость удельного сопротивления пленок  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , нанесенных на подложки LSAT (толщиной 17 и 34 nm) и  $\text{SrTiO}_3$  (толщиной 34 nm) в следующих координатах: (a) —  $\rho(1000/T)$ , b —  $\rho(T^{-1/4})$ .



аргон-кислородной атмосфере. Показано, что критическая температура купратного сверхпроводника не снижается при напылении поверх него пленки из иридата, также остается практически неизменным  $c$ -параметр иридата. Кривые сопротивления автономных пленок иридата от температуры показывают активационный тип проводимости, при высоких температурах добавляется механизм 3-мерной прыжковой проводимости. Обнаружение активационного типа проводимости даже для тонких пленок может свидетельствовать о малом количестве дефектов в рассматриваемых пленках.

Работа была поддержана проектом РФФИ 16-37-60069, 14-07-00258 и научной школой НШ-8168.2016.2. Авторы благодарны А.В. Шадрину, Т.А. Шайхулову, К.И. Константиану, Л.В. Филиппенко, Т.А. Свиридовой, а также Stephan Schmid и Birgit Lemke за помощь в проведении эксперимента и полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Kim B.J., Ohsumi H., Komesu T. et al. // Science. 2009. V. 323. P. 1329.
- [2] Kim Y.K. et al. // Nat. Phys. 2016. V. 12. P. 37.
- [3] Ge M., Qi T.F., Korneta O.B. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 100402(R).
- [4] Hasan M.Z., Kane C.L. // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. P. 3045.
- [5] Mats Horsdal, Giniyat Khaliullin, Timo Hyart, Bernd Rosenow // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 220502(R).
- [6] Feng Ye, Songxue Chi, Bryan C. Chakoumakos et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 140406(R).
- [7] Lupascu A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. P. 147201.
- [8] Chengliang Lu, Andy Quindeau, Hakan Deniz et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 082407.
- [9] Nichols J., Terzic J., Bittle E.G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 141908.
- [10] Rayan Serrao C. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 085121.
- [11] Овсянников Г.А., Шейерман А.Е., Шадрин А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. В. 3. С. 165–169.
- [12] Randall et al. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 266.
- [13] Perovskite Materials — Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications / Book ed. by Likun Pan and Guang Zhu. ISBN 978-953-51-2245-6. Publ.: February 3, 2016.
- [14] Bebenin N.G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 5443.