

04,13

## Тонкие пленки диэлектрических иридатов стронция — материалы для сверхпроводящей криоэлектроники и спинтроники

© Ю.В. Кислинский<sup>1</sup>, К.И. Константиан<sup>1</sup>, И.Е. Москаль<sup>1,2</sup>, А.М. Петржик<sup>1</sup>  
А.В. Шадрин<sup>1,3</sup>, Г.А. Овсянников<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

E-mail: yulii@hitech.cplire.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Исследованы структурные и электрофизические свойства эпитаксиальных тонких пленок иридата стронция  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , которые были получены методом лазерной абляции. Приводятся данные о влиянии режимов напыления на электрофизические свойства пленок. Обсуждаются модели электронного транспорта.

**Ключевые слова:** иридат стронция, зонная проводимость, прыжковая проводимость.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53082.32НН

### 1. Введение

Интерес к иридату стронция  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ( $\text{SIO}_4$ ) связан с его необычными свойствами. Так, например, предсказывают возможность появления сверхпроводимости в  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  при легировании [1]. Большую часть свойств связывают с повышенной прочностью спин-орбитальной связи в  $5d$  иридатах, что отличает их от хорошо изученных сверхпроводящих  $3d$  купратов [2], например,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , с которым  $\text{SIO}_4$  имеет структурное сходство. В  $\text{SIO}_4$ , легированном электронами, была обнаружена  $d$ -волновая щель в электронной плотности состояний [1] и анизотропное магнитосопротивление. Тонкие пленки  $\text{SIO}_4$  иногда демонстрируют активационную зависимость сопротивления от температуры: зависимость удельного сопротивления характеризуется экспонентой от обратной температуры [см. работу 3]. При температуре ниже 240 К вещество  $\text{SIO}_4$  переходит в антиферромагнитное состояние.

Кристаллическая структура монокристаллов  $\text{SIO}_4$  слоистая, типа  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , имеет тетрагональную симметрию с пространственной группой  $I4/mmm$ , в отсутствие напряжений параметры решетки:  $a = 3.888 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.90 \text{ \AA}$ . Фаза диэлектрического  $\text{SIO}_4$  требует нестандартного для оксидов режима синтеза, в частности, низкого давления кислорода [3–5]. Цель работы — разработка методики роста пленок  $\text{SIO}_4$  на разных подложках, а также измерение электрофизических параметров полученных пленок, а также сравнение электрофизических параметров в зависимости от типа подложек и режима напыления.

### 2. Методика и результаты эксперимента

Тонкие пленки  $\text{SIO}_4$  наносились на различные подложки методом лазерной абляции. Мишени изготавливались из смеси порошков  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{IrO}_2$  по стандартной керамической технологии [6]. Напыление пленок  $\text{SIO}_4$  производилось с помощью  $\text{KrF}$  эксимерного лазера. В работах [3–5] напыление производилось в атмосфере кислорода при давлении 0.0013–0.05 mBar и температурах от 700 до 850°C. Первая пленка  $\text{SIO}_4$  была выращена в подобном режиме при давлении кислорода 0.05 mbar и температуре 770–730°C на подложке  $(100)\text{SrTiO}_3$  ( $\text{STO}$ ), что в дальнейшем будем называть режимом 1. Частота импульсов составляла 2 Hz, энергия —  $1.6 \text{ J/cm}^2$ , количество импульсов — 2000. Из рентгеновской дифрактограммы на рис. 1 видно, что дифракционный пик от пленки соответствует  $c$ -параметру решетки  $12.23 \text{ \AA}$ , что меньше табличного значения для монокристалла  $\text{SIO}_4$ , равного  $12.891 \text{ \AA}$ . Вероятно, в пленке есть побочная фаза с меньшим параметром решетки, приближающаяся по составу к  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ . Для исключения роста побочной фазы требовалось ещё понизить давление кислорода, что сложно с технической точки зрения. Поэтому было принято альтернативное решение — кислородная атмосфера была заменена на атмосферу аргона.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что в атмосфере аргона  $c$ -параметр основной фазы равен  $12.83 \text{ \AA}$  (толщина пленки  $17 \text{ nm}$ ). Это значение даже лучше, чем  $c$ -параметр, полученный в [3], соответствует табличному  $c$ -параметру для монокристалла  $\text{SIO}_4$ . Сначала применялись давление 0.5 mbar Ar и температура

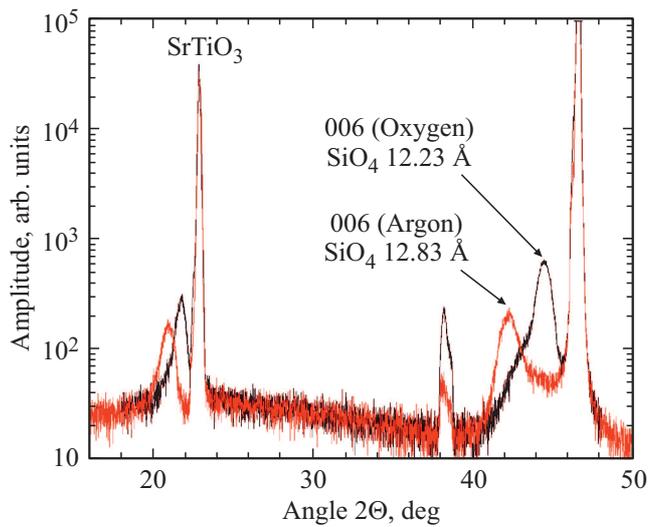


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма,  $\theta/2\theta$  скан двух пленок SiO4 на подложках STO.

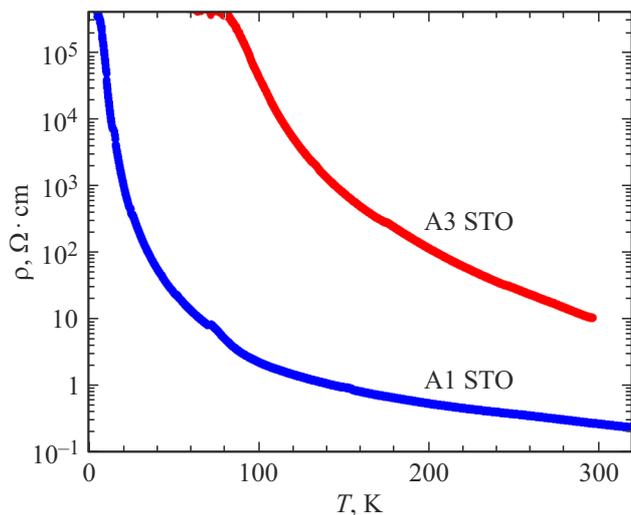


Рис. 2. Зависимости удельных сопротивлений от температуры пленок SiO4 на подложках STO: (A1)  $d = 17$  nm напыленная в кислороде, (A3)  $d = 34$  nm — в аргоне.

750°C (второй режим напыления). Отладка режима напыления показала, что лучшая структура пленок вырастает при температуре  $T = 800\text{--}760^\circ\text{C}$ , что назовем режимом 3. В этом режиме пленки наносились на 4 типа подложек: (100)SrTiO<sub>3</sub> (STO), (110)NdGaO<sub>3</sub> (NGO), (100)LS<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> (LAO). Наилучшую структуру имели пленки на подложках (100) SrTiO<sub>3</sub>,  $c$ -параметр таких пленок — 12.87 Å.

Для эксперимента были выбраны несколько пленок: напыленная в режиме 1 на SrTiO<sub>3</sub> A1 STO, изготовленная в режиме 3 на SrTiO<sub>3</sub> A3 STO, а также пленки, напыленные на подложки NdGaO<sub>3</sub> при давлениях кислорода 0.05 mbar (образец А NGO) и 0.3 mBar (образец В NGO). Для двух пленок на STO зависимость удельного сопро-

тивления от температуры  $\rho(T)$  продемонстрирована на рис. 2.

Наименьшим сопротивлением обладает пленка SiO<sub>4</sub>, напыленная в режиме 1. Удельное сопротивление образцов характеризуется энергией активации  $\Delta E_A$ , которая соответствует ширине запрещенной зоны диэлектрика. Для зонных диэлектриков зависимость сопротивления от температуры имеет вид [3,7]:

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

где  $k$  — постоянная Больцмана. У диэлектриков энергия активации зависит от температуры слабо. Энергии активации рассчитывались по той же формуле, что и в [7]:

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

Температурная зависимость энергии активации показана на рис. 3. Для пленок SiO<sub>4</sub> на титанате стронция энергии активации мало менялись в диапазоне 100–250 К. Величина  $\Delta E_A$  зависит от режима напыления пленки. При напылении в кислороде  $\Delta E_A$  была 50–70 meV, а в аргоне — 200–260 meV. Для пленки A1 проведена аппроксимация  $\Delta E_A = c + bT^{3/4}$  (показана штрих-пунктиром на рис. 3) Параметр  $c$ , оценивающий  $\Delta E_A$  при стремлении температуры к нулю, составил 10–15 meV. Это указывает на активационный механизм транспорта носителей заряда в пленках на подложках титаната стронция.

Пленки, напыленные на подложки NdGaO<sub>3</sub> при давлениях кислорода 0.05 mbar (образец А NGO) и 0.3 mBar (В NGO), имели меньшие удельные сопротивления, чем A1 STO и A3 STO — пленки на титанате стронция. Зависимости  $\rho(T)$  для образцов А NGO и В NGO продемонстрированы на рис. 4.

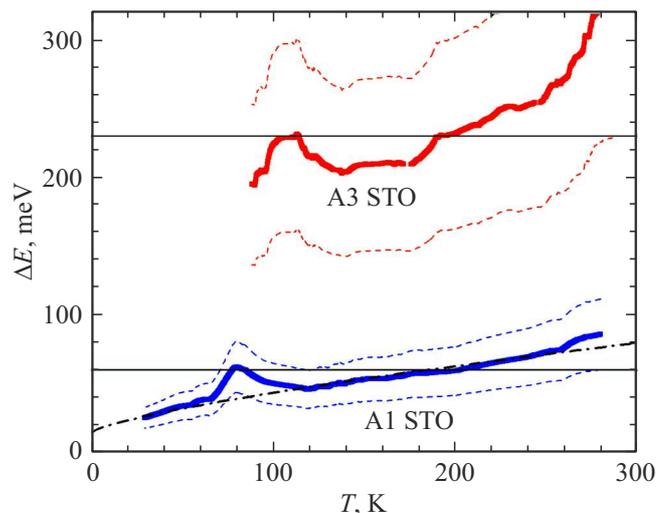
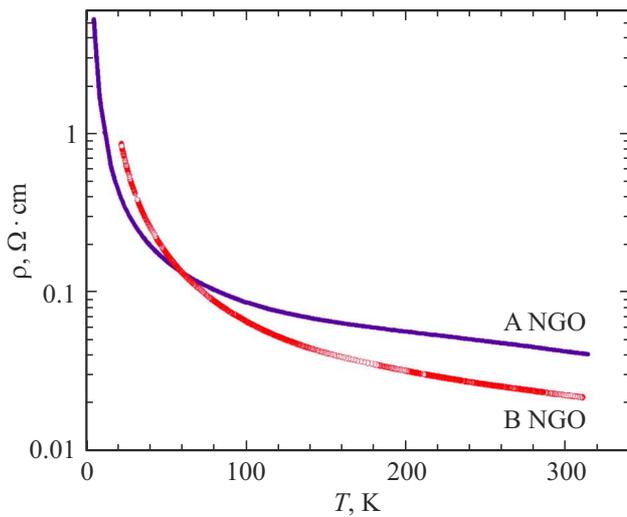
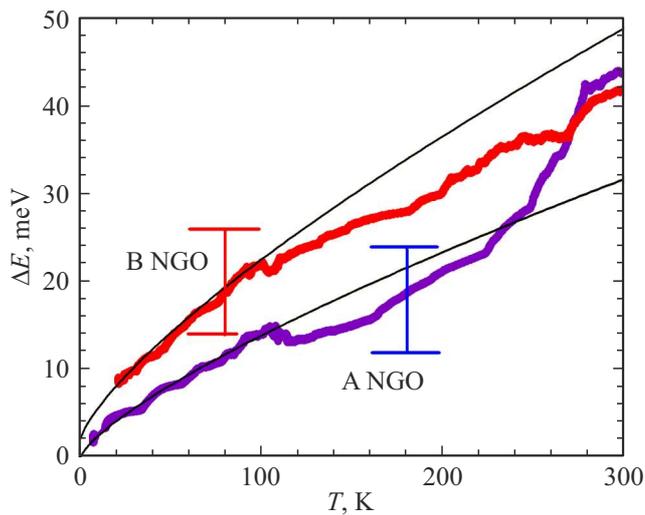


Рис. 3. Зависимости энергий активации от температуры для пленок SiO4 на подложках STO в режимах (1) и (3) — жирные линии. Пунктиры — погрешности при вычислении энергии — 30 процентов. Прямые линии — оценки для  $\Delta E_A$ .



**Рис. 4.** Удельные сопротивления пленок, напыленных на подложки NGO при давлениях  $O_2$ : 0.05 mBar — A NGO, 0.3 mBar — B NGO, в зависимости от температуры.



**Рис. 5.** Энергии активации пленок SIO4, напыленных на галлат неодима при 0.05 mBar (A NGO) и 0.3 mBar (B NGO). Аппроксимации для  $\Delta E_a$  проведены в модели трехмерной прыжковой проводимости по формуле (4) — сплошными линиями.

Энергии активации этих пленок, вычисленные по формуле (2) показаны на рис. 5.

Погрешности определения этих энергий показаны условными знаками погрешности точки и составляют около 30 процентов. Погрешности возникают при числовом дифференцировании экспериментальных кривых  $R(T)$ . При трехмерной прыжковой проводимости температурная зависимость удельного сопротивления имеет вид

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

где  $\rho_0$  и  $T_0$  — константы, определяемые из эксперимента. При этом энергия активации зависит от температуры по закону [8]:

$$\Delta E_A = (g(\mu) \cdot \alpha^3)^{-1/4} \cdot (kT)^{3/4}, \quad (4)$$

где  $g(\mu)$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $\alpha$  — радиус локализации носителей заряда. Из формулы (4) видно, что в модели прыжковой проводимости энергия активации обращается в нуль при стремлении температуры к нулю. Величины энергий активации пленок на галлате неодима также стремятся к нулю при уменьшении температуры (рис. 5). Это указывает на отсутствие в этих пленках запрещенной зоны. Вероятный механизм транспорта в пленках SIO4 на галлате неодима — трехмерная прыжковая проводимость. Отличия в свойствах пленок, напыленных на разные подложки мы связываем с напряжениями, которые возникают из-за рассогласования параметров кристаллической решетки подложки и пленки.

### 3. Обсуждение результатов

В работе [9] проводилось лазерное напыление из мишени  $Sr_3Ir_2O_7$ . При давлении кислорода — 0.001 mBar — получались тонкие пленки состава  $Sr_2IrO_4$ , а с повышением давления  $O_2$  до 0.07 mBar получен состав  $Sr_3Ir_2O_7$  — соответствующий мишени. Похожие результаты получены в работе [10], где рассмотрен рост пленок  $SrIrO_3$ ,  $Sr_2IrO_4$  и  $Sr_3Ir_2O_7$  из одной и той же мишени  $SrIrO_3$ . Состав осаждавшихся пленок иридатов в этих работах менялся в зависимости от давления кислорода и материала подложки. Нами в режиме напыления с давлением кислорода 0.05 mBar получены пленки состава SIO4 с малой энергией активации 50–70 meV и примесью побочной фазы (образец A1 STO на рис. 3). Чтобы получить малое парциальное давление кислорода проводилось напыление в чистом Ar [6]. В результате были получены высокоомные пленки с энергиями активации 200 meV. Кристаллы SIO4 обладают  $a$ -параметром решетки около 3.89 Å. Рассогласование по  $a$ -параметру с подложками STO, у которых  $a = 3.90$  Å, для пленок SIO4 — минимально. Подложки с меньшими  $a$ -параметрами, например, NGO ( $a = 3.86$  Å), вносят в пленки сжимающие напряжения, что, возможно, приводит к образованию дефектов.

В работе [3] пленки SIO4 осаждались на подложки STO при 0.05 mBar  $O_2$ . Преобладал прыжковый механизм проводимости в пленках с толщинами до 150 nm, но при толщинах 200–300 nm наблюдался и активационный механизм. В работе [5] напыление SIO4 производилось при 0.001 mBar кислорода. В результате получены пленки с энергиями активации  $\Delta E_A$  около 100 meV при температуре 100 K, и эта энергия уменьшалась при уменьшении температуры. Механизм проводимости пленок: прыжковый или активационный окончательно выяснен не был [5]. Прыжковый механизм — это туннелирование между примесями или между дефектами

структуры [8]. Сравнивая наши данные с результатами упомянутых работ, укажем, что наши образцы имели ббльшие удельные сопротивления, их  $c$ -параметр кристаллической решетки был ближе к табличному значению монокристаллов SiO<sub>4</sub>.

Образцы пленок SiO<sub>4</sub> на подложках STO имели активационную проводимость, высокие сопротивления и, вероятно, обладали меньшим количеством дефектов, чем в пленки с прыжковым механизмом проводимости, полученные при напылении в кислороде в предшествующих работах [3,5].

### Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Е. Пестун за изготовление мишеней и плодотворные обсуждения.

### Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. Использовалось оборудование УНУ 352529 „Криоинтеграл“ (грант МОН, соглашение № 075-15-2021-667).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Y.K. Kim, N.H. Sung, J. Denlinger, B.J. Kim. *Nature Phys.* **12**, 37 (2015).
- [2] B.J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, T. Arima. *Science* **323**, 1329 (2009).
- [3] Chengliang Lu, Andy Quindeau, Hakan Deniz, Daniele Preziosi, Dietrich Hesse, Marin Alexe. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 082407 (2014).
- [4] J. Nichols, J. Terzic, E.G. Bittle, O.B. Korneta, L.E. De Long, J.W. Brill, G. Cao, S.S.A. Sea. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 141908 (2013).
- [5] C. Rayan Serrao, Jian 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. Zelezny, T. Jungwirth, X. Marti, R. Ramesh. *Phys. Rev. B.* **87**, 085121 (2013).
- [6] А.М. Петржик, G. Cristiani, Г. Логвенов, А.Е. Пестун, Н.В. Андреев, Ю.В. Кислинский, Г.А. Овсянников. *Письма в ЖТФ* **43**, 12 (2017).
- [7] N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, N.S. Chusheva, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **69**, 104434 (2004).
- [8] Boris I. Shklovski, Alex L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer Series in Solid-State Sciences. Book series SSSOL V. 45 (1984).
- [9] A. Gutierrez-Llorente, L. Iglesias, B. Rodriguez-Gonzalez, F. Rivadulla. *APL Materials* **6**, 091101 (2018).
- [10] Kazunori Nishio, Harold Y. Hwang, Yasuyuki Hikita. *APL Materials* **4**, 036102 (2016).

Редактор К.В. Емцев