

01.04.13

Синтез тонких пленок иридатов стронция путем катодного распыления: сравнение с традиционной технологией лазерной абляции

© Ю.В. Кислинский¹, И.Е. Москаль¹, А.М. Петржик¹, А.В. Шадрин^{1,2}, Г.А. Овсянников¹

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

² Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московск. обл., Россия

E-mail: yulii@hitech.cplire.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Представлена технология получения структурированных тонких пленок иридата стронция составов SrIrO_3 и Sr_2IrO_4 методом катодного распыления на постоянном токе. Оба состава были синтезированы с использованием стехиометрической мишени Sr_2IrO_4 , варьировались лишь технологические параметры. Состав получаемых пленок определяли рабочее давление и температура. Обсуждаются электрофизические и структурные свойства полученных диэлектрических Sr_2IrO_4 и „металлических“ SrIrO_3 -пленок. Диэлектрическая серия сравнивается с ранее полученными методом лазерной абляции Sr_2IrO_4 -пленками.

Ключевые слова: иридат стронция, катодное распыление, металлы, неупорядоченные структуры, прыжковая проводимость, энергия активации носителей тока.

DOI: 10.21883/FIT.2023.07.55827.36H

1. Введение

Иридат стронция с различными химическими составами представляют из себя Ruddlesden-Proper серию, в которой Sr_2IrO_4 — диэлектрик, $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ — прыжковый проводник, SrIrO_3 — парамагнитный металл. Иридат обладают сильным спин-орбитальным взаимодействием (до 0.5 eV). Sr_2IrO_4 схож по кристаллической структуре с сверхпроводящим купратом La_2CuO_4 , и демонстрирует антиферромагнитные свойства при температуре ниже 240 К. Особенностью синтеза тонких пленок иридатов методом лазерной абляции и RF магнетронного распыления является возможность получения различных фаз, а также их смеси, из мишени фиксированного состава. Так, например, из мишени SrIrO_3 были получены сразу несколько фаз иридата стронция: SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, в зависимости от режима напыления [1]. Подобный эксперимент был успешно проведен и для мишени $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ [2]. Диэлектрический иридат интересен как материал с сильным спин-орбитальным взаимодействием и антиферромагнитным упорядочением. Интересные особенности были экспериментально зарегистрированы в джозефсоновской гетероструктуре $\text{Nb/Sr}_2\text{IrO}_4/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с прослойкой из такого иридата [3]. Во всех работах, описанных выше, для получения тонких пленок иридата и гетероструктур на их основе использовался метод лазерной абляции. Цель настоящей работы — описать технологию роста иридатов стронция с составами SrIrO_3 и Sr_2IrO_4 методом катодного распыления на постоянном токе (DC-распыление), и

определить структурные и электрофизические параметры полученных пленок.

2. Методика изготовления

Синтез тонких пленок проводился методом катодного распыления Sr_2IrO_4 мишени на постоянном токе в чистом аргоне на подложки (110) NdGaO_3 . Мишень была изготовлена из смеси порошков SrCO_3 и IrO_2 по стандартной керамической технологии [4]. За счет изменения рабочего давления аргона и температуры подложки были получены разные фазы иридата стронция, SrIrO_3 и Sr_2IrO_4 . Образцы N 3 и 15 представляют из себя разные фазы иридата стронция, полученные из одной мишени методом катодного распыления на постоянном токе. Пленка N 3 — металлический иридат SrIrO_3 синтезировался при давлении 1.3 mBar и температуре 770°C. Для синтеза диэлектрического иридата стронция Sr_2IrO_4 (пленка N 15) требуются более высокая температура 820°C и более низкое давление 0.5 mBar. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы для двух образцов, полученных методом катодного распыления на постоянном токе, а для сравнения приведен образец Sr_2IrO_4 , синтезированный методом лазерной абляции (pulsed laser deposition или PLD), A3 PLD.

Образец A3 был напылен с помощью KrF эксимерного лазера, с частотой импульсов 2 Hz и энергией 1.6 J/cm² при давлении Ar 0.5 mBar, $T = 800\text{--}760^\circ\text{C}$. Его рентгеновская дифрактограмма показана на рис. 1, а. На рис. 1, с видна побочная фаза поликристаллического

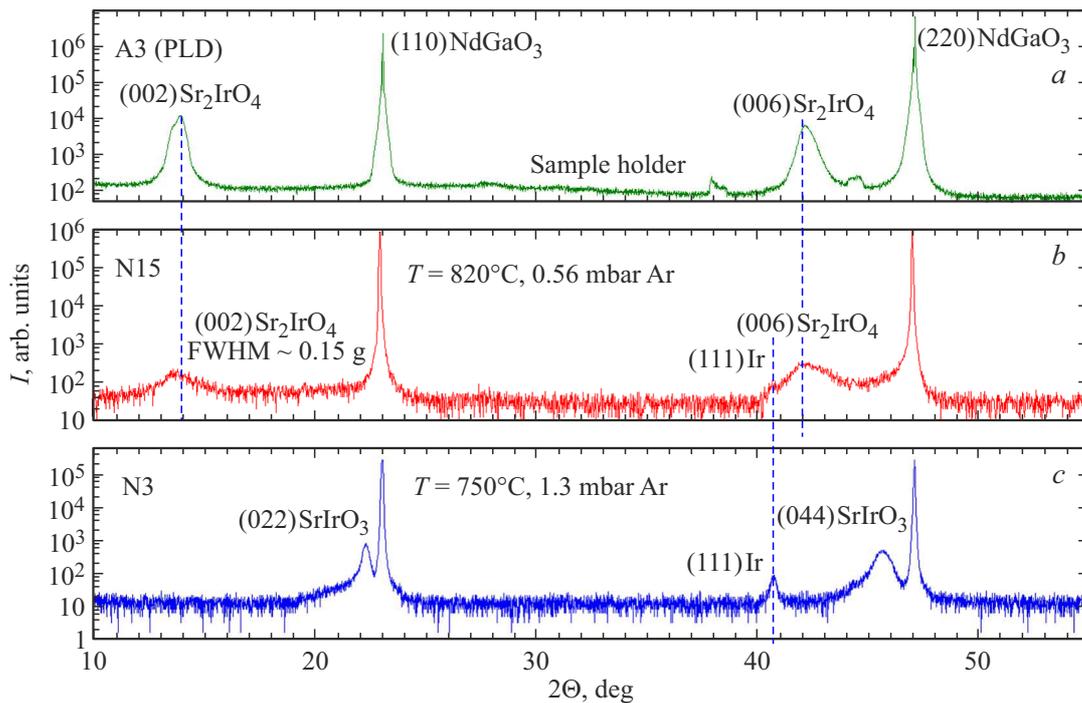


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма, $\theta/2\theta$ скан для трех образцов. А3 (PLD) получен методом лазерной абляции, а N3 и 15 — методом катодного распыления на постоянном токе.

иридия. Данное явление можно объяснить, предположив, что при увеличении скорости напыления (при увеличении мощности, подаваемой на катод), скорость переноса иридия увеличивается быстрее, чем скорость переноса стронция. При получении образца N15 была снижена скорость напыления, что значительно уменьшило долю поликристаллического иридия в пленке, как видно из сравнения рис. 1, *b* и *c*. Последующие образцы SrIrO_3 , напыленные при меньшей скорости, не имели фазы иридия, а при увеличении скорости получалась пленка, со значительным содержанием поликристаллического иридия.

Для тонких пленок, основной вклад в полную ширину пика на половине высоты рентгеновской дифрактограммы $\Delta(2\theta)$ вызван конечным числом плоскостей дифракции. Толщины пленок t оцениваются из ширин пиков дифрактограммы по формуле из работы [5]:

$$\frac{t}{\lambda} = \frac{1}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \Theta}, \quad (1)$$

где $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ — длина волны рентгеновского излучения. Толщины пленок, рассчитанные из ширин пиков дифрактограмм, показаны на рис. 2.

Толщины пленок, полученных методом PLD, были известны по калибровке скорости напыления и по времени напыления данной пленки. Калибровка скорости проводилась путем напыления пленки, травления в ней микропистика и измерения толщины пленки профилометром. Калибровка скорости напыления пленок, полученных катодным распылением, не проводилась, но толщины

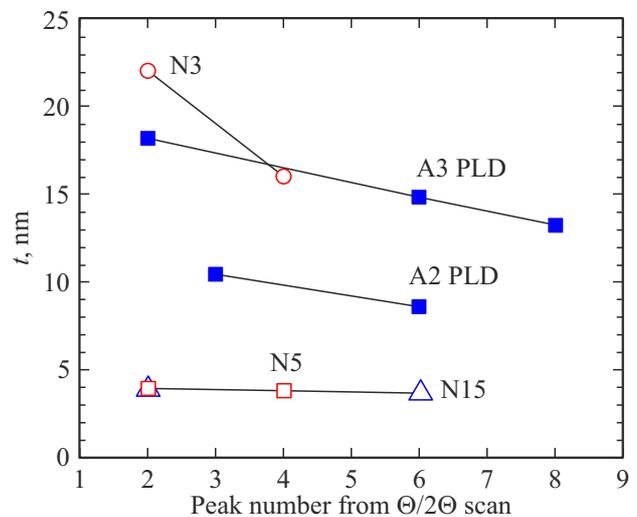


Рис. 2. Толщины пленок, рассчитанные из дифрактограмм. Абсцисса — это порядок рентгеновского пика. Ордината — это толщина пленки, вычисленная из данного пика. Линии соединяют результаты для одной и той же пленки, они проведены на глаз. Закрытые символы для пленок, полученных методом PLD, открытые — DC-распылением.

этих пленок рассчитывались из дифрактограмм. Данные приведены на рис. 2. Расчет толщин t по формуле (1) дает значения, верные по порядку величины. Так, для образца А3 PLD толщина по калиброванной скорости была 34 nm, а расчет по дифрактограмме для пиков (002),

(006), (008) дал значения $t = 8, 15, 13$ nm, соответственно. Для образца A2 PLD толщина по калиброванной скорости была 17 nm. Расчет дал толщины $t = 11$ и 9 nm для пиков (003) и (006). При вычислении удельных сопротивлений пленок, полученных ДС распылением, использованы расчетные значения толщин.

3. Электрофизические свойства

Для сравнения параметров пленок, полученных двумя методами напыления, на рис. 3 приведены температурные зависимости сопротивления двух образцов Sr_2IrO_4 .

N 15 получен методом ДС-распыления на постоянном токе при давлении Ar в 0.5 mBar и при температуре $T = 820^\circ\text{C}$, а A3 получен методом лазерной абляции при давлении Ar в 0.5 mBar и температуре $T = 800\text{--}760^\circ\text{C}$. Сопротивление образца, полученного методом PLD-распыления, значительно выше, чем сопротивление образца, полученного ДС-распылением. Так как подложки, на которые напылялись тонкие пленки, одинаковы, основное влияние на электротранспортные характеристики оказывает метод напыления. Температурная зависимость удельного сопротивления диэлектриков описывается законом термической активации носителей [6]:

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

где $\rho(T)$ — удельное сопротивление в зависимости от температуры, ΔE — энергия активации, ρ_0 — константа из эксперимента, k — постоянная Больцмана, см. рис. 4.

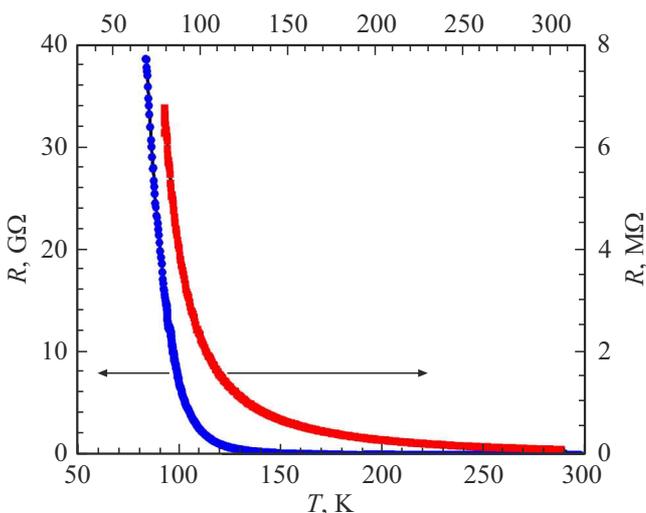


Рис. 3. Зависимость сопротивлений от температуры для образцов Sr_2IrO_4 . Образец A3 PLD, $t = 34$ nm, напылен методом PLD, данные — синие точки, к нему относятся левая и нижняя шкалы. Образец N 15, $t = 4$ nm, изготовлен методом ДС-распыления на постоянном токе — красные точки, для него — правая и верхняя шкалы.

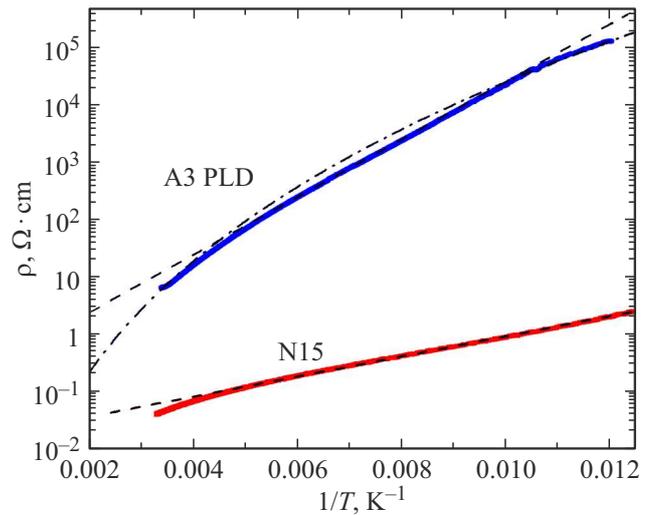


Рис. 4. Зависимости сопротивлений от обратной температуры для пленок Sr_2IrO_4 . Образец A3 с толщиной $t = 34$ nm получен PLD-распылением, образец N 15 получен ДС-распылением, $t = 4$ nm. Аппроксимации зависимостей по модели термической активации — пунктирные линии, по модели трехмерной прыжковой проводимости — штрихпунктирная линия.

Аппроксимации экспериментальных зависимостей по формуле (2) дают для напыленного лазером образца A3 PLD $\Delta E \sim 200$ meV, а для пленки N 15, полученной методом ДС-распыления, $\Delta E \sim 70$ meV.

На рис. 5 показаны температурные зависимости для пленок состава SrIrO_3 , изготовленных методом катодного распыления. В зависимости от толщины, пленки различаются; аналогичный переход металл–изолятор с уменьшением толщины пленок наблюдался в работе [7]. Для пленки с $t = 4$ nm, N 5, получена активационная зависимость: $\rho(T) = 0.012 \cdot \exp(180/T)$, как показано на рис. 5, а. Удельное сопротивление пленки N 3 с толщиной $t = 20$ nm составило около $0.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, поэтому мы предположили для нее металлический механизм проводимости, хотя ее сопротивление несколько возрастает с уменьшением температуры. Для разупорядоченных металлов возможно уменьшение проводимости с понижением температуры, например, по формуле из работы [8]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \sigma_T \cdot T^{1/2}, \quad (3),$$

где удельная проводимость σ — обратная удельному сопротивлению величина, σ_0 и σ_T — константы, получаемые из эксперимента. Аппроксимация температурной зависимости по формуле (3) показана на рис. 5, б.

4. Обсуждение результатов

При обсуждении результатов заметим, что для зависимости $\rho(T)$ для образца A3 PLD применима модель

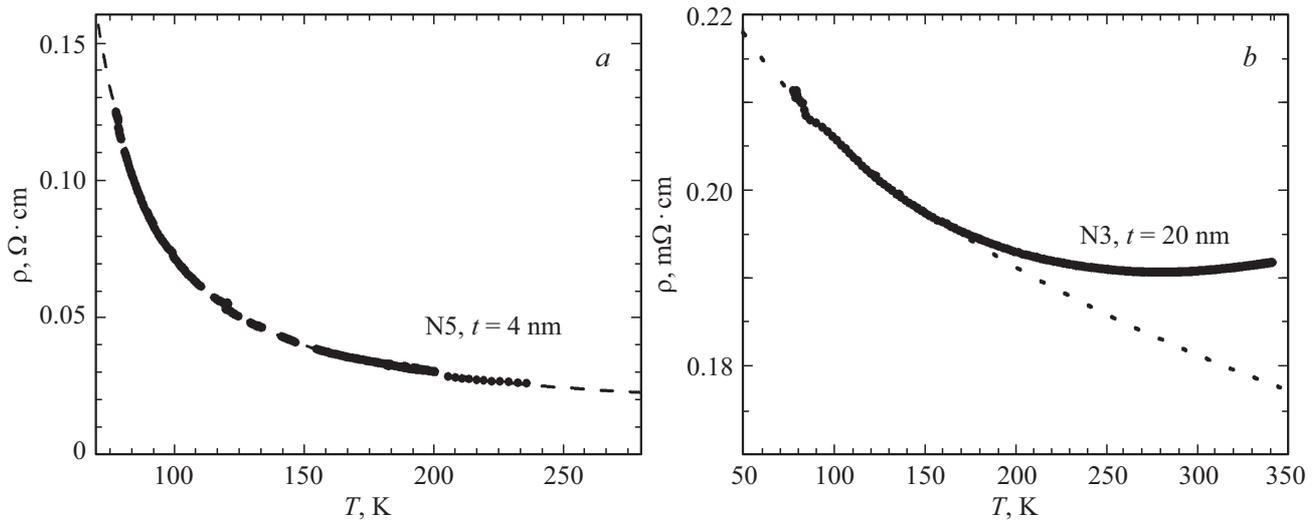


Рис. 5. Зависимости ρ от температуры для пленок SrIrO_3 . На рис. 5, *a* аппроксимация по активационному закону — штриховая линия. На рис. 5, *b* аппроксимация для разупорядоченного металла — точечная линия. Толщины: N5 — $t = 4$ nm, N3 — $t = 20$ nm.

проводимости с переменной длиной прыжка (рис. 4):

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}, \quad T_0 = \frac{24}{\pi k} \cdot \frac{1}{g\alpha^3}. \quad (4)$$

Формула (4) получена в работе [9], обозначения в ней: $\rho(T)$ — удельное сопротивление в зависимости от температуры, ρ_0 и T_0 — константы, определяемые из эксперимента, g — плотность состояний на уровне Ферми, α — радиус локализации носителей заряда на примесном центре. При фитировании эксперимента на рис. 4 получена константа $T_0 \sim 150 \cdot 10^6$ градусов Кельвина. В работе [4] величина радиуса α в Sr_2IrO_4 оценена как 0.5 nm, откуда вычисляется величина $g \sim 5 \cdot 10^{18}$ eV/cm³. Высокие сопротивления лазерных пленок можно объяснить и моделью трехмерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. При аппроксимации температурных зависимостей для лазерных пленок этой моделью получаются большие величины T_0 и малые величины $\alpha \sim 0.5$ –1 nm, что близко к размерам элементарной ячейки Sr_2IrO_4 : $A = 0.389$ nm, $C = 1.29$ nm. Из рис. 4 видно, что активационная модель аппроксимирует экспериментальную кривую для образца A3 PLD лучше, чем прыжковая в интервале температур 300–80 K. Для уточнения наличия проводимости с переменной длиной прыжка в температурных зависимостях сопротивлений нужны измерения при температурах ниже 77 K.

Для графика $\rho(T)$ для образца, полученного DC-распылением (рис. 4) подходит модель термической активации. Величина $\Delta E \sim 70$ meV, что меньше, чем у образцов, полученных нами лазерной абляцией: $\Delta E \sim 200$ –260 meV [10]. Альтернативная модель: прыжковая проводимость на ближайшие примесные центры при высокой компенсации примеси описана в [11]. Тогда

температурная зависимость сопротивления имеет вид

$$\rho(T) = \rho_3 \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_3}{kT}\right), \quad (5)$$

где ε_3 — энергия активации прыжков на ближайшие центры примеси, ρ_3 — предэкспоненциальный множитель, зависящий от температуры степенным образом. Зависимость вида $\ln[\rho(T)] \sim 1/T$, будет наблюдаться при обоих механизмах: и при механизме „прыжков на соседние центры“, и при — активационном. Но энергия ε_3 значительно меньше ширины запрещенной зоны ΔE . В DC распыленной пленке есть примесь поликристаллического иридия, что видно на дифрактограмме на рис. 1, *b*. Возможно, иридий создает примесные уровни в запрещенной зоне и уменьшает экспериментально определяемую энергию активации от величины ΔE до величины ε_3 . Теоретическая величина ширины запрещенной зоны может достигать в $\text{Sr}_2\text{IrO}_4 \sim 620$ meV [12], но для тонких пленок типичны меньшие величины $\Delta E \sim 80$ –100 meV [6].

Температурная зависимость сопротивления пленки SrIrO_3 с малой толщиной в 4 nm, показанная на рис. 5, *a*, хорошо аппроксимируется моделью термической активации с энергией $\Delta E \sim 30$ meV. Активационная модель применима, если $E > kT$, как отмечено в [13]. При температуре 200 K величина $kT \sim 17$ meV, и данное условие — соблюдается. Для аппроксимации зависимости $\rho(T)$ пленки SrIrO_3 большей толщины, $t = 20$ nm, на рис. 5, *b* использована модель разупорядоченного металла и формула (3) из работы [8]. Удельное сопротивление металлов не должно превосходить предела Иоффе–Регеля, который составляет для сплавов около 0.3 mΩ·cm, а для металлов с электрон–электронным взаимодействием — порядка 10 mΩ·cm [14]. Поскольку сопротивление образца N3 — ниже предела Иоффе–Регеля, и оно возрастает с понижением тем-

пературы степенным, а не экспоненциальным образом, данная пленка является металлической.

5. Заключение

Методом катодного распыления на постоянном токе получены две серии эпитаксиальных пленок составов Sr_2IrO_4 и SrIrO_3 соответственно. Описана технология получения таких пленок. Представлены рентгеновские данные и электрофизические характеристики, показано влияние толщин на электрофизические свойства пленок, произведено сравнение пленок, полученных методом катодного распыления с пленками, полученными методом лазерной абляции. Сопротивления тонких пленок диэлектрика Sr_2IrO_4 , которые получены DC-распылением, примерно на три порядка меньше, чем у пленок, полученных лазерной абляцией. Возможно, меньшие сопротивления вызваны наличием в иридите, который получен DC-распылением, легирующих примесей, например, металлического иридия. Рентгеновские дифрактограммы этих пленок, полученных по обеим технологиям, показывают наличие только одной фазы иридата: Sr_2IrO_4 . Параметры кристаллических решеток для пленок, полученных по обеим технологиям — практически одинаковы. Тонкие пленки иридата SrIrO_3 имели металлическую проводимость при средних толщинах, но при уменьшении толщины до $t \sim 4$ nm в них возникла проводимость по активационному механизму, типичная для диэлектриков.

Благодарности

Авторы благодарны К.И. Константиану, К.Е. Нагорных и А.Е. Пестун за помощь в проведении эксперимента и полезные обсуждения.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-49-10006). В работе использовалось оборудование Уникальной научной установки #352529 „Криоинтеграл“ (соглашение № 075-15-2021-667 Минобрнауки России).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Nishio, H.Y. Hwang, Y. Hikita. *APL Mater.* **4**, 036102 (2016).
- [2] A. Gutierrez–Llorente, L. Iglesias, B. Rodriguez–Gonzalez, F. Rivadulla. *APL Mater.* **6**, 091101 (2018).
- [3] A.M. Petrzhih, K.Y. Constantinian, G.A. Ovsyannikov, A.V. Zaitsev, A.V. Shadrin, A.S. Grishin, Yu.V. Kislinskii, G. Cristiani, G. Logvenov. *Phys. Rev. B* **100**, 024501 (2019).

- [4] A.M. Петржик, G. Cristiani, Г. Логвеннов, А.Е. Пестун, Н.В. Андреев, Ю.В. Кислинский, Г.А. Овсянников. Письма в *ЖТФ* **43**, 12, 25 (2017); A.M. Petrzhih, G. Cristiani, G. Logvenov, A.E. Pestun, N.V. Andreev, Yu.V. Kislinskii, G.A. Ovsyannikov. *Tech. Phys. Lett.* **43**, 6, 554 (2017).
- [5] J.P. Gong, M. Kawasaki, K. Fujito, R. Tsuchia, M. Yoshimoto, H. Koinuma. *Phys. Rev. B* **50**, 3280 (1994).
- [6] C. Lu, A. Quindeau, H. Deniz, D. Preziosi, D. Hesse, M. Aleхе. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 082407 (2014).
- [7] V. Fuentes, B. Vasic, Z. Konstantinovic, B. Martinez, L. Balcells, A. Pomar. *J. Magn. Magn. Mater.* **501**, 166419 (2020).
- [8] М.Е. Гершензон, В.Н. Губанков, М.И. Фалей. *ЖЭТФ* **90**, 6, 2196 (1986); M.E. Gershenzon, V.N. Gubankov, M.I. Falei. *Sov. Phys. JETP* **63**, 6, 1287 (1986).
- [9] N. Apsley, H.P. Hughes. *Phil. Mag.* **31**, 1327 (1975).
- [10] Ю.В. Кислинский, К.И. Константианян, И.Е. Москаль, А.М. Петржик, А.В. Шадрин, Г.А. Овсянников. *ФТТ* **64**, 10, 1412 (2022); Yu.V. Kislinskii, K.Y. Constantinian, I.E. Moskal, A.M. Petrzhih, A.V. Shadrin, G.A. Ovsyannikov. *Phys. Solid State* **64**, 10, 1394 (2022).
- [11] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [12] Gang Cao, Pedro Schlottmann. *Rep. Prog. Phys.* **81**, 042502 (2018).
- [13] K.-U. Barholz, M.Yu. Kupriyanov, U. Hubner, F. Schmidl, P. Seidel. *Physica C* **334**, 175 (2000).
- [14] N.E. Hussey, K. Takenaka, H. Takagi. *Phil. Mag.* **84**, 2847 (2004).

Редактор К.В. Емцев