

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 72.25.-b, 74.45.+c, 75.47.Lx, 81.15.Kk, 81.20.Ev, 85.75.-d

Синтез и транспортные характеристики плёнок диоксида хрома

В. В. Невдача, А. Н. Погорелый, Б. М. Мицюк, Д. И. Подъяловский,
В. В. Кононенко*, Д. О. Федюк*, В. Ю. Таренков*, В. Н. Криворучко*

*Институт магнетизма НАН и МОН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36б,
03142 Киев, Украина*

**Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
просп. Науки, 4б,
03680 Киев, Украина*

Предложен и разработан способ получения тонких плёнок диоксида хрома (CrO_2) на подложках из монокристаллического рутила (TiO_2) методом гидротермального синтеза. Приготовленные по предложенной методике образцы показали металлический характер температурной зависимости сопротивления и высокий коэффициент спиновой поляризации носителей заряда, измеренный методом андреевского отражения.

Ключевые слова: плёнки диоксида хрома, триоксид хрома, андреевский контакт, коэффициент спиновой поляризации носителей заряда.

Запропоновано та розроблено спосіб одержання тонких плівок діоксиду хрому (CrO_2) на підложках із монокристалічного рутилу (TiO_2) методом гідротермальної синтези. Виготовлені за запропонованою методикою зразки показали металічний характер температурної залежності електроопору і високий коефіцієнт спінової поляризації носіїв заряду, який мірявся ме-

Corresponding author: Vitaliy Vasilievich Kononenko
E-mail: vkkononenko@gmail.com

*Institute of Magnetism, N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,
36b Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
*Donetsk Institute for Physics and Engineering Named after O. O. Galkin,
N.A.S. of Ukraine, 46 Nauky Ave., 03680 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: V. V. Nevdacha, A. N. Pogorelyi, B. M. Mitsyuk, D. I. Podyalovskiy, V. V. Kononenko, D. O. Fedyuk, V. Yu. Tarenkov, and V. N. Krivoruchko, Synthesis and Transport Properties of the Chromium Dioxide Films, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 12: 1577–1586 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.12.1577.

тодою Андреевського відбивання.

Ключові слова: плівки діоксиду хрому, триоксид хрому, Андреевський контакт, коефіцієнт спінової поляризації носіїв заряду.

The method for chromium dioxide (CrO_2) thin films' fabrication by the hydrothermal synthesis on monocrystalline substrates of rutile (TiO_2) is proposed and developed. The prepared samples demonstrate a metallic character of the temperature dependence of electrical resistance and high value of coefficient of spin polarization of charge carriers, which is measured by the Andreev reflection method.

Key words: chromium dioxide films, chromium trioxide, Andreev contact, rate of spin polarization of the charge carriers.

(Получено 3 октября 2016 г.)

Спинтроника — новая область электроники, использующая для сохранения и переноса информации не только заряд носителя тока, но и его спин, переживает бурное развитие [1–3]. На этом принципе уже созданы элементы с эффектом спинового клапана, магнитная память и считывающие элементы с использованием эффекта гигантского магнитосопротивления. Магнитозависимые характеристики сопротивления этих структур при температурах ниже точки Кюри зависят от спиновой поляризации носителей заряда в материалах.

Диоксид хрома (CrO_2), как и манганиты на основе лантана, относятся к магнетикам с высоким коэффициентом спиновой поляризации носителей заряда или к так называемым «половинным металлам» [4–6]. В таких материалах на уровне Ферми имеются квазичастичные состояния только с одним направлением спина, которые определяют его «металлические» характеристики. Для носителей заряда с противоположной ориентацией спина эти материалы демонстрируют диэлектрические характеристики. Многочисленные эксперименты [7–9], выполненные на плёнках диоксида хрома показали высокий (до 90%) уровень поляризации носителей заряда в них и высокую температуру Кюри $T_C = 385\text{--}400\text{ К}$, что делает CrO_2 перспективным материалом для использования в элементах спинтроники.

Традиционно диоксид хрома синтезируют при высоких давлениях разложением триоксида CrO_3 . Результатом разложения является порошок CrO_2 . Практический интерес представляют технологии получения тонких эпитаксиальных плёнок CrO_2 на ориентированных диэлектрических подложках с параметрами кристаллической решётки близкими к CrO_2 . В настоящее время известны несколько способов получения тонких плёнок диоксида хрома. Так, в работе [10] использован метод сухого автоклавного синтеза с эпитаксиаль-

ным ростом плёнки на подложках TiO_2 . В [11] разработан метод синтеза плёнок путём термического разложения исходного оксида CrO_3 в паровой фазе в потоке кислорода — так называемый метод парофазного синтеза.

Нами предложен и разработан новый гидротермальный метод синтеза CrO_2 с выращиванием тонких слоёв на ориентирующих подложках из TiO_2 . Гидротермальный синтез плёнок CrO_2 проводился в однокамерных автоклавах в отсутствии градиента температуры. Использование однокамерных автоклавов позволило изучить влияние различных технологических условий на характер синтеза плёнок оксида хрома и отработать технологию получения эпитаксиальных плёнок на подложках с разной кристаллографической ориентацией.

В качестве исходного реакционного материала был выбран химически чистый триоксид хрома CrO_3 . В реакционную среду вводилась дистиллированная вода. В качестве подложек были использованы пластинки поликристаллического и монокристаллического рутила TiO_2 с кристаллографической ориентацией [100] и [001]. Перед помещением в реактор подложки промывались содовым раствором, дистиллированной водой, с последующей обработкой ультразвуком в четырёххлористом углероде, а затем в растворе фтористоводородной кислоты. Контейнер с реакционной смесью помещали на дно автоклава. Подложки располагались в реакционной камере над контейнером со смесью на расстоянии 3–6 мм. Герметически закрытые автоклавы нагревались в печи со скоростью 1–2 градуса в минуту до температуры $T = 670$ К. Наиболее качественные плёнки получены при парциальном давлении кислорода $P = 110$ – 240 атм. и продолжительности синтеза в пределах 2–3 часов. Необходимым условием для успешного синтеза являлось наличие воды в количестве 5% от массы исходного CrO_3 .

Полученные в результате синтеза плёнки CrO_2 на подложках с различной кристаллографической ориентацией с толщинами $d \sim 1500$ – 2000 Å представляли собой однородные гладкие слои с сопротивлением $R_{\square} = 10$ – 15 Ом и высокой степенью адгезии плёнок к подложкам. Контактные площадки для измерения электрических характеристик плёнок были приготовлены нанесением припоя из индия с добавками коллоидного серебра. Переходное сопротивление таких контактов $R = 5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см².

В металлическом режиме температурную зависимость проводимости половинного металла можно представить в виде [12]:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ee} T^2 + \rho_{em} T^{9/2}, \quad (1)$$

где $\rho_0 = \rho_{dc}(T = 0)$ — остаточное сопротивление, возникающее из-за процессов рассеяния носителей заряда, не зависящих от температу-

ры. Слагаемое $\sim T^2$ представляет вклад электрон-электронного рассеяния, $\sim T^{9/2}$ описывает двухмагنونные процессы рассеяния в ферромагнитной фазе [13] (отметим, что для половинных металлов одномагنونные процессы рассеяния в ферромагнитной фазе запрещены).

Температурные зависимости сопротивления исследуемых плёнок (кривая 1 на рис. 1) имели хорошо выраженный металлический характер. Высокое значение отношений сопротивления плёнки при комнатной и гелиевой температурах $R_{300}/R_{4,2} = 25$ указывает на малый вклад в сопротивление плёночного образца межзёрненных границ, на которых возможно присутствие следов Cr_2O_3 . Обработка эксперимента по формуле (1) (см. вставку на рис. 1) подтверждает, что при низких температурах сопротивление плёночного образца CrO_2 , в основном, определяется квадратичным членом из формулы (1) и обусловлено электрон-электронным рассеянием.

Наряду с характеристиками плёнок нами исследованы транспортные свойства образцов приготовленных из порошкообразного CrO_2 . Образцы пластинчатой формы $S = 1 \times 0,1 \times 10 \text{ мм}^3$ были изготовлены методом прессования одноосным давлением ($P = 60 \text{ кбар}$) порошка CrO_2 , заключённого между двумя параллельно расположенными медными проволочками. Выбранный диаметр и расстояние между проволочками задавали геометрию образца. Контактные

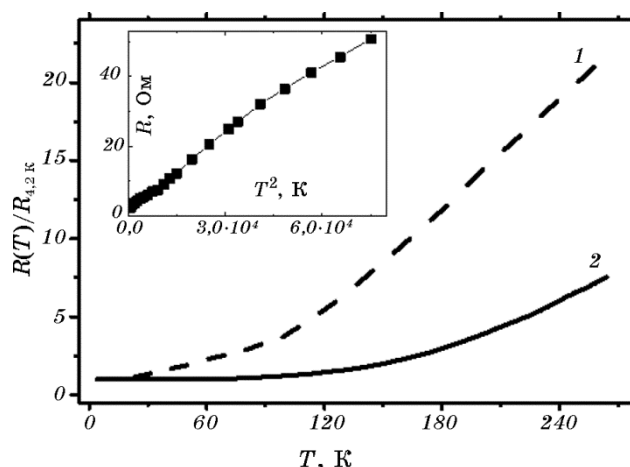


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления плёночного (кривая 1) и керамического (кривая 2) образцов CrO_2 . На вставке: температурная зависимость плёнки CrO_2 в приведённых единицах T^2 .

Fig. 1. Temperature dependence of resistance of the ceramic (curve 2) and film (curve 1) CrO_2 samples. The inset shows the temperature dependence of CrO_2 film in T^2 units.

площадки для транспортных измерений по четырёхзондовой схеме формировались из порошка коллоидного серебра одновременно с прессованием образца. Переходное сопротивление контактов $R = 2 \cdot 10^{-6}$ Ом·см². Удельное сопротивление прессованных образцов $\rho = (3-5) \cdot 10^{-3}$ Ом·см.

Температурная зависимость сопротивления прессованных образцов представлена на рис. 1 (кривая 2). Отметим, что эта зависимость носит металлический характер, но отношение $R(T)/R_{4,2} = 8$ существенно меньше аналогичного значения для эпитаксиальных плёнок. Исследование характеристик порошкообразного CrO₂ представляет интерес с практической точки зрения. Наряду с манганитами лантана порошкообразный диоксид хрома можно использовать в качестве покрытия, эффективно поглощающего высокочастотное излучение.

Наиболее важная характеристика металлического магнетика — степень спиновой поляризации носителей заряда определяется несколькими методами. Например, методом спинового клапана или изучением туннельной плотности состояний в магнетике [14, 15]. В настоящей работе для определения спиновой поляризации в CrO₂ использован метод андреевской спектроскопии. Это прямой и наиболее информативный метод определения степени спиновой поляризации носителей заряда в металле. Суть метода заключена в специфике андреевского отражения электронов от границы раздела ферромагнитный металл–сверхпроводник (S/F) [16–25]. Как известно, при обычном отражении носителей от границы нормальный металл–сверхпроводник, проникающий из нормального металла электрон, например, со спином \uparrow образует в сверхпроводнике куперовскую пару со спином $\downarrow\uparrow$. Необходимый для этого электрон со спином \downarrow находится в нормальном металле. Образующаяся при этом дырка с противоположным импульсом и спином уходит в нормальный металл, удваивая проводимость контакта. Такой механизм прохождения тока в контактах сверхпроводник–нормальный металл возможен, если в металле имеются состояния со спином \downarrow . Для идеального половинного металла с полной спиновой поляризацией ($P_c = 1$) такие состояния отсутствуют и андреевский механизм проводимости запрещён. В результате электроны с энергией меньше энергии сверхпроводящей энергетической щели Δ не могут участвовать в образовании куперовских пар и полностью отражаются в объём магнетика. Соответственно проводимость контакта близка к нулю. Если же поляризация ферромагнитного металла не полная, то ток через контакт можно разделить на поляризованную и неполяризованную компоненты. Неполяризованная компонента участвует в процессе обычного андреевского отражения, тогда как поляризованная, при $eV < \Delta$ не вносит вклад в ток (здесь V — напряжение смещения на контакте, e — заряд электрона). При от-

сутствии барьера на границе результирующая проводимость контакта стремится к пределу $G(eV \rightarrow 0)/(2G_N) = 1 - P_C$ [21, 25]. Таким образом, измерение проводимости S/F контакта позволяет непосредственно определить поляризацию P_C носителей заряда в ферромагнитном металле.

Теория рассматривает различные режимы проводимости точечного S/F контакта: баллистический, когда длина свободного пробега носителя заряда больше длины контакта, диффузионный — длина пробега меньше размера контакта, тепловой — существенный перегрев области контакта из-за больших транспортных токов обеспечивает возможность дополнительного рассеяния в области интерфейса ферромагнетик–сверхпроводник, и др.

К сожалению, в реальном эксперименте характер проводимости исследуемых микроконтактов часто является промежуточным и не может быть однозначно идентифицирован. Например, контакты с манганитами в большинстве случаев находятся на границе диффузионного, $l \approx d$, и баллистического, $l > d$, режимов (здесь l — длина свободного пробега носителей заряда, d — диаметр контакта). Это значительно усложняет анализ экспериментальных результатов [25].

Для повышения достоверности результатов в качестве сверхпроводящего инжектора в андреевских контактах использованы свинец и ниобий. Точечные контакты с непосредственной металлической проводимостью для спектроскопических измерений создавались регулируемым прижимом металлического острия к поверхности образцов диоксида хрома. Регулировка прижима осуществлялась пружиной из бериллиевой бронзы. Для стабильности характеристик, область контакта заливалась каплей кремнийорганического лака. После полимеризации лака электрические характеристики контакта были стабильными при термоциклировании от комнатных до гелиевых температур.

На рисунке 2 приведена характеристика динамической проводимости, записанная модуляционным методом для контакта CrO₂–Pb. Контакт образован на пластинке спрессованного порошка CrO₂. Высокое качество характеристик контакта (коэффициент поляризации $P_C = 89\%$, см. ниже) обусловлено тем, что измерительная информация снимается с эффективной площади контакта, соответствующей линейным размерам ≈ 100 Å. Площадь контакта много меньше зерна керамики CrO₂, размеры которого составляют несколько микрометров. Таким образом, спектроскопические данные о спиновой поляризации диоксида хрома в этих измерениях относятся к практически идеальным характеристикам микрокристалла CrO₂. Цикл измерений динамической проводимости проведён и для контактов, созданных на плёнках CrO₂ с различной кристаллографической ориентацией (рис. 3).

Для определения разброса характеристик плёнок по площади андреевские контакты образовывались на различных участках плён-

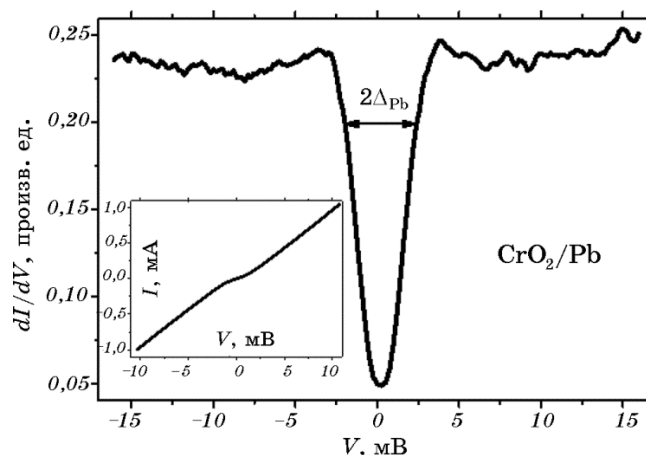


Рис. 2. Зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения для контакта керамика CrO_2/Pb . Коэффициент поляризации $P_c = 88\%$. На вставке вольт-амперная характеристика контакта CrO_2/Pb .

Fig. 2. Dependence of the differential conductance on the bias voltage for contact ceramic- CrO_2/Pb . Polarization ratio is $P_c = 88\%$. Inset shows the current-voltage characteristic of CrO_2/Pb contact.

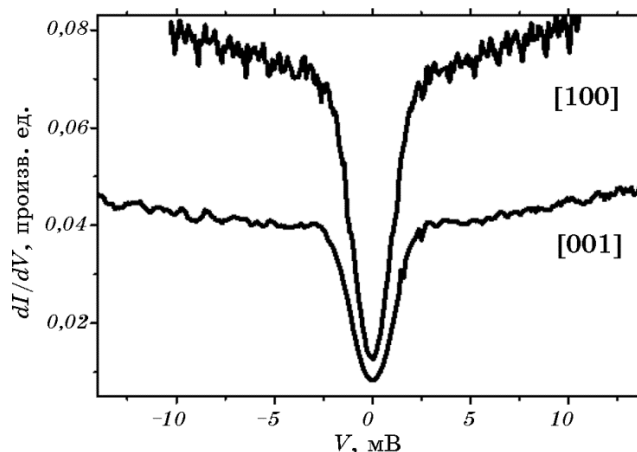


Рис. 3. Спектры андреевского отражения плёночных контактов CrO_2/Nb . Плёнки выращены в направлениях [100] и [001]; коэффициент поляризации $P_c = 91\%$ и 87% соответственно.

Fig. 3. Andreev reflection spectra of film- CrO_2/Nb contacts. The films are grown in directions [100] and [001]; polarization ratio $P_c = 91\%$ and 87% , respectively.

ки. Результаты измерений показали, что характеристики контактов слабо зависят от выбранного места формирования контакта. Это указывает на высокую однородность свойств исследуемых плёнок.

Для повышения достоверности полученных результатов в экспериментах по определению коэффициента спиновой поляризации в плёнках CrO_2 при создании андреевских контактов использованы электроды из свинца и ниобия. Отметим, что в независимости от материала электрода коэффициент поляризации P_C для плёнок с различной кристаллической ориентацией мало менялся. Спектры андреевского отражения для контактов с плёнками CrO_2 приготовленными на подложках с ориентацией $[100]$, $[001]$ представлены на рис. 3.

Сопротивление контактов составляло от единиц до десятков Ом и носило металлический характер вплоть до температуры сверхпроводящего перехода электрода. Для определения спиновой поляризации отбирались контакты с минимальным значением параметра туннельности ($Z \leq 0,3$) в теории БКТ [18]. Обработка результатов наших измерений и, в частности, расчёт величины P_C проводились нами в рамках различных моделей контактов, в том числе и рассмотренных в [18]. Во всех случаях для контактов с малым параметром Z величина поляризации составляла $P_C = 85\text{--}90\%$. Из расчётных значений этой величины, полученных с использованием формул баллистического режима движения заряда в контакте, сле-

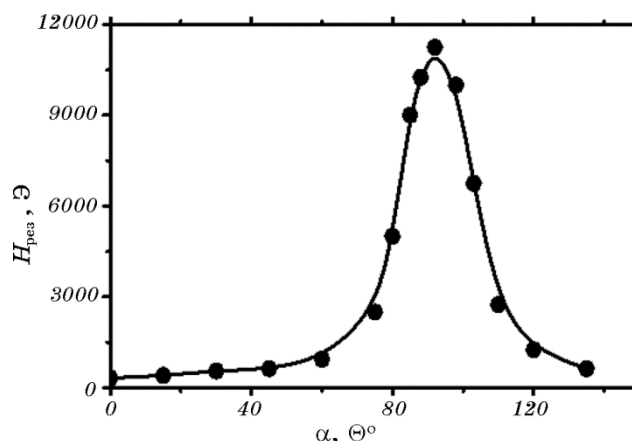


Рис. 4. Угловая зависимость спектра ферромагнитного резонанса эпитаксиальной плёнки CrO_2 . Нулевое значение угла соответствует параллельному плоскости плёнки направлению внешнего магнитного поля.

Fig. 4. The angular dependence of ferromagnetic resonance spectrum for CrO_2 epitaxial film. Zero value of angle corresponds to the film plane parallel to the external magnetic field.

дует расхождение с экспериментом не более 5%.

Магнитные свойства плёнок исследовались методом ферромагнитного резонанса (ФМР) с использованием ФМР спектрометра Bruker EMX. Исследования проводились в СВЧ диапазоне при частоте 9,5 ГГц при комнатной температуре. Исследовались угловые зависимости ФМР спектров от направления магнитного поля — перпендикулярного и параллельного плоскости плёнки. Для эпитаксиальных плёнок CrO_2 наблюдалась узкая линия ФМР (рис. 4), которая существенно смещалась при изменении направления внешнего магнитного поля ($H = 9$ кЭ). Такое смещение свидетельствует о ферромагнитном состоянии плёнки. Из угловых измерений спектра ФМР следует также, что вектор намагниченности лежит в плоскости плёнки, что обусловлено анизотропией формы.

Таким образом, предложенный новый метод гидротермального синтеза позволяет получать тонкие эпитаксиальные плёнки диоксида хрома с высокой адгезией к подложке. Полученные плёнки ферромагнитны, с вектором намагниченности в плоскости плёнки. Коэффициент спиновой поляризации носителей заряда в плёнках составляет 85–90%, что позволяет использовать разработанный метод при производстве материалов для элементов спинтроники.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Y. C. Tao and J. G. Hu, *J. Appl. Phys.*, **107**: 041101 (2010).
2. S. Anders and M. G. Blamire, F.-Im. Buchholz, and D.-G. Crete et al., *Physica C*, **470**: 2079 (2010).
3. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.*, **344**: 1 (2001).
4. V. M. Loktev and Yu. G. Pogorelov, *Fizika Nizkikh Temperatur*, **26**: 231 (2000) (in Russian).
5. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.*, **346**: 387 (2001).
6. M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.*, **73**: 583 (2001).
7. S. M. Watts, S. Wirth, S. von Molár, A. Barry, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B*, **61**: 9621 (2000).
8. L. Chioncel, H. Allmaier, E. Arrigoni, A. Yamasaki, M. Daghofer, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B*, **75**: 140406 (2007).
9. R. C. De Vries, *Mat. Res. Bull.*, **1**, No. 2: 83 (1966).
10. S. Ishibashi, T. Namikawa, and M. Satou, *Mat. Res. Bull.*, **14**, No. 1: 51 (1979).
11. S. Ishibashi, T. Namikawa, and M. Satou, *Jap. J. Appl. Phys.*, **17**, No. 1: 49 (1978).
12. N. Panwar, A. Rao, R. S. Singh, W. K. Syu, N. Kaurav, Y.-K. Kuo, and S. K. Agarwal, *J. Appl. Phys.*, **104**: 083906 (2008).
13. K. Kubo and N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **33**: 21 (1972).
14. Moon-Ho Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 22: 14905 (2000).
15. J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh, R. P. Vasquez, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, No. 25: 5150 (1997).
16. A. F. Andreev, *Sov. Phys. JETP*, **19**: 1228 (1964).

17. M. J. M. de Jong and C. W. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 1657 (1982).
18. G. E. Blonder, M. Tinkham, and T. M. Klawijk, *Phys. Rev. B*, **25**: 4515 (1982).
19. Yu. V. Sharvin, *Sov. Phys. JETP*, **21**: 655 (1965).
20. A. I. D'yachenko, V. A. D'yachenko, V. Yu. Tarenkov, and V. N. Krivoruchko, *Fizika Tverdogo Tela*, **48**: 407 (2006) (in Russian).
21. A. I. D'yachenko, V. Yu. Tarenkov, and V. N. Krivoruchko, *Fizika Nizkikh Temperatur*, **32**, No. 8/9: 1085 (2006) (in Russian).
22. V. N. Krivoruchko and V. Yu. Tarenkov, *Phys. Rev. B*, **75**: 214508 (2007).
23. V. N. Krivoruchko and V. Yu. Tarenkov, *Phys. Rev. B*, **78**: 054522 (2008).
24. V. N. Krivoruchko and V. Yu. Tarenkov, *Phys. Rev. B*, **86**: 104502 (2012).
25. V. N. Krivoruchko, A. I. D'yachenko, and V. Yu. Tarenkov, *Fizika Nizkikh Temperatur*, **39**, No. 3: 276 (2013).