

文章编号: 1000-324X(2017)01-0075-06

DOI: 10.15541/jim20160190

残余应力对 SrRuO₃ 薄膜磁学及电输运性能的影响

朱明康^{1,2}, 董显林², 陈莹², 丁国际¹, 王根水²

(1. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200436; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 采用射频磁控溅射法在单晶 SrTiO₃ (STO)衬底和硅(Si)衬底上制备出不同取向的 SrRuO₃ (SRO)薄膜, 对薄膜的残余应力进行了分析, 并研究了应力对不同取向 SRO 薄膜磁学性能与电输运特性的影响。根据 X 射线衍射 (XRD)结果分析可知, Si 基 SRO 薄膜为多晶单轴取向薄膜, 且应力来源主要为热失配拉应力; STO 基 SRO 薄膜为外延薄膜, 其应力主要为热失配压应力和外延压应力; 磁学性能测试表明, (001)取向 SRO 薄膜比(110)取向薄膜拥有更高的居里温度 T_C ; 压应力提高了(001)取向 SRO 薄膜的 T_C , 却降低了(110)取向薄膜的 T_C 。电阻性能测试表明, 对于在同种类型衬底上沉积的 SRO 薄膜, (001)取向的薄膜的剩余表面电阻比(RRR)高于(110)取向的薄膜。另外, 拉应力引起了薄膜微结构的无序度增加, 弱化了表面电阻率的温度依赖性, 提高了金属绝缘体转变温度(T_{MI})。

关键词: 钇酸锶; 取向; 残余应力; 磁学性能; 电输运特性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of Residual Stress on Magnetic and Electrical Transport Properties in SrRuO₃ Thin Films

ZHU Ming-Kang^{1,2}, DONG Xian-Lin², CHEN Yin², DING Guo-Ji¹, WANG Gen-Shui²

(1. Shanghai University, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai 200436, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A series of SrRuO₃ (SRO) thin films with preferential orientations were grown on SrTiO₃ (STO) and Si substrates respectively by radio frequency (RF) magnetron sputtering technique. XRD results show that STO-based SRO thin films are epitaxial which differ from the one-axis oriented Si-based films. Residual stress type of the deposited films and effect of the stress on magnetic and electrical transport properties were systematically analyzed and summarized. STO-based SRO films suffer from compressive stress due to the lattice and thermal mismatch, while the Si-based films are subjected to tensile stress which is only derived from the thermal mismatch. The compressive stress promotes the Curie temperature (T_C) of (001)-oriented SRO films, but reduces the T_C of (110)-oriented SRO films, which may be due to the different states of rotation and tilt of RuO₆ octahedron. Besides, the (001)-oriented SRO films possess higher T_C than the (110)-oriented SRO films all along. The results of temperature *versus* resistivity measurements reveal that residual resistivity ratio (RRR) of (001)-oriented SRO films is higher than that of (110)-oriented SRO films which deposited on the same substrate. Moreover, the temperature of metal-insulator transition (T_{MI}) increases from 16 K to 32 K while the temperature dependence of resistivity is suppressed by the tensile stress.

Key words: SrRuO₃; orientation; residual stress; magnetic properties; transport properties

收稿日期: 2016-04-28; 收到修改稿日期: 2012-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(61376086); 国家重点基础研究发展计划(2012CB619406)

National Natural Science Foundation of China (61376086); National Important Basic Research Project (2012CB619406)

作者简介: 朱明康(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: mingkangzhu@163.com

通讯作者: 王根水, 研究员. E-mail: genshuiwang@mail.sic.ac.cn

SrRuO_3 (SRO)是4d过渡金属氧化物中唯一既具有铁磁性又具有金属导电特性的物质,其结构为正交畸变钙钛矿结构($a=0.557\text{ nm}$, $b=0.553\text{ nm}$, $c=0.784\text{ nm}$),也可看作是轻微扭曲的赝立方结构($a=0.393\text{ nm}$)^[1]。室温下,SRO表现为顺磁性,但当温度低于160 K,则表现出巡游铁磁性^[2]。铁磁性的SRO垂直剩余磁化强度大,因而可在磁性隧道结和磁存储器件中得到应用^[3]。此外,SRO还具有较高的电导率、较好的化学和热稳定性,并且其钙钛矿结构与目前广泛研究的铁电材料($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3)晶格匹配良好^[4-6]。因此SRO成为铁电薄膜器件理想的电极材料,而广泛应用于铁电随机存储器(FeRAM)、微电子机械系统(MEMS)以及非制冷红外焦平面阵列等器件中^[7-8]。

针对SRO薄膜的研究已开展多年,研究表明薄膜磁学及电学性能会受到表面形貌、生长温度、薄膜厚度、氧空位和衬底应力等因素的影响^[9-12]。人们一般选择 SrTiO_3 、 NdGaO_3 、 SmScO_3 、 KTaO_3 ^[13-15]等单晶氧化物衬底,生长外延结构的SRO薄膜,重点研究外延应力对SRO薄膜的影响。而对于广泛应用于半导体集成工艺中的硅(Si)衬底上生长的SRO薄膜的应力及性能的研究则鲜见报道。本工作采用射频磁控溅射法,分别在 SrTiO_3 (STO)单晶衬底和Si衬底上制备了不同取向的SRO薄膜,对其应力状态进行了分析,并系统研究了残余应力对SRO薄膜磁学及电输运特性的影响。

1 实验方法

首先,采用直流磁控溅射法在二氧化硅/硅(SiO_2/Si)衬底上制备了一层具有高度(001)择优取向的 LaNiO_3 (LNO)薄膜作为缓冲层来诱导 SrRuO_3 薄膜的取向生长。接着,采用射频磁控溅射法分别在(100) SrTiO_3 (STO)、(110) SrTiO_3 、 SiO_2/Si 和LNO/ SiO_2/Si 衬底上制备厚度均为240 nm的SRO薄膜。通过传统固相法制备溅射用靶材,SRO靶材为成分符合化学计量比的 SrRuO_3 陶瓷。原料为 SrCO_3 和 RuO_x ($\text{Ru}\geq 75.0\%$)。靶材烧结条件为1500℃保温12 h,升降温速率为1℃/min。沉积薄膜之前,首先将衬底材料进行清洗,依次在丙酮、酒精等有机溶剂中超声清洗并用去离子水冲洗,以除去衬底表面的灰尘和有机杂质。LNO和SRO薄膜的溅射工艺如表1所示。溅射完毕后,腔体中通入氧气,关闭衬底加热装置使之自然冷却至室温。

采用日本理学公司的高分辨X射线衍射仪(HDXRD, SmartLab)对薄膜的结构进行分析(θ - 2θ 模

表1 LNO薄膜和SRO薄膜的溅射工艺

Table 1 Sputtering parameters of LNO and SRO films

Sputtering parameters	LNO	SRO
Base pressure /Pa	5×10^{-4}	5×10^{-4}
Deposition pressure/Pa	3	10
Power/W	80	80
$\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$	20%	20%
Substrate temperature/°C	450	600

式和 φ -scan模式)。采用综合物性测试系统(PPMS-9, Quantum Design, San Diego, CA)测量样品磁化强度和表面电阻率随温度的变化特性(温度范围为5~300 K),其中磁性测量过程中采用的是有场冷却升温测量的方式(测试磁场方向与样品表面垂直),表面电阻率则通过标准四探针法获得。

2 结果与讨论

2.1 结构特性

图1所示为不同衬底上制备的SRO薄膜的X射线衍射(XRD)图谱,从图中可以看出所有SRO薄膜均为纯钙钛矿相,并无杂相出现。(100) SrTiO_3 和LNO/ SiO_2 /

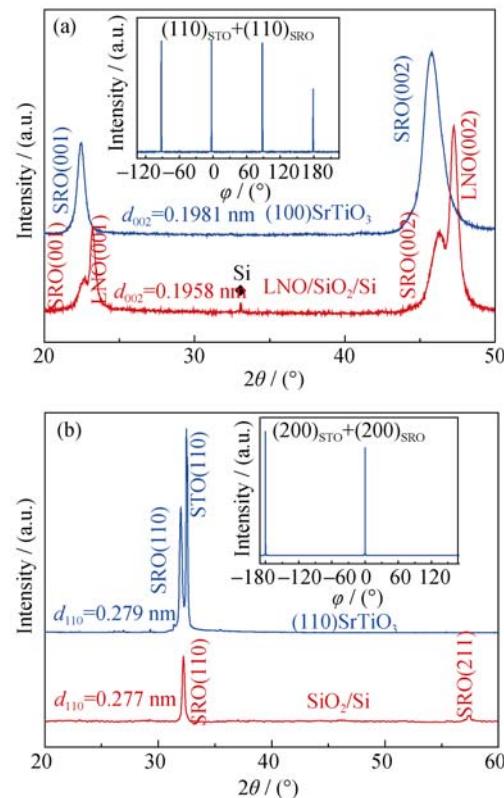


图1 不同衬底上沉积的SRO薄膜的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of SrRuO_3 thin films deposited on different substrates

(a) (100) SrTiO_3 and LNO/ SiO_2/Si ; (b) (110) SrTiO_3 and SiO_2/Si

Si 上生长的 SRO 薄膜具有高度的(001)择优取向, 而(110)SrTiO₃ 和 SiO₂/Si 上生长的 SRO 薄膜则具有高度的(110)取向。同时, 还可发现硅基 SRO 薄膜的衍射峰相对 STO 基 SRO 薄膜发生了明显右移, 说明薄膜受到不同应力作用。根据 XRD 衍射峰的位置, 利用布拉格公式可以计算出薄膜的面外晶格常数。对于硅基(001)SRO 薄膜, 其面外晶格常数 $c=0.3916 \text{ nm}$; 而 STO 基(001)SRO 薄膜的面外晶格常数 $c=0.3961 \text{ nm}$ 。同样地, 对于(110)取向的 SRO 薄膜, 硅基薄膜的<110>面的晶面间距 $d_{110}=0.277 \text{ nm}$, 而 STO 基薄膜的<110>面的晶面间距 $d_{110}=0.279 \text{ nm}$ 。另外, 根据 ϕ -scan 的结果可以确定 STO 基 SRO 薄膜为外延结构; 而 Si 基 SRO 薄膜, 虽然具有面外方向上的高度取向, 却由于晶格不匹配, 难以实现外延生长, 形成的是多晶的单轴取向薄膜。

2.2 应力分析

根据由 XRD 结果得到的面外晶格常数值 c ,# 以及 SRO 块材的晶格常数 $c_0=0.393 \text{ nm}$, 结合面内应变 ε 的公式: #

$$\varepsilon = (c - c_0)/c_0 \times 100\%$$

计算出不同 SRO 薄膜的应变值, 如表 2 所示。从表 2 可以看出, STO 基薄膜的 $\varepsilon > 0$, 说明薄膜受到压应力的作用; 而 Si 基薄膜的 $\varepsilon < 0$, 说明薄膜受到拉应力的作用。并且, Si 基上不同取向的 SRO 薄膜的 ε 值较为接近, 而 STO 基上不同取向的 SRO 薄膜的 ε 值则差距较大, 这可能是因为前者是单轴取向薄膜, 面内方向上无择优取向, 各向异性较弱; 而后者为外延薄膜, 在面内方向上具有较强的各向异性。

为了进一步分析不同 SRO 薄膜的应力来源, 我们绘制了如图 2 所示的示意图。一般来说, SRO 薄

表 2 不同 SRO 薄膜的晶格常数和应变值

Table 2 Lattice parameters and strain of different SRO films

SRO	c/nm	$\varepsilon/\%$
(001) on STO	0.3962	0.814
(001) on Si	0.3916	-0.356
(110) on STO	0.3945	0.383
(110) on Si	0.3917	-0.336

膜的应力/应变主要来自于三个方面: (1)由于薄膜内部缺陷, 如氧空位导致的应力; (2)外延薄膜存在晶格失配导致的外延应力; (3)由于衬底与薄膜的热膨胀系数不匹配导致的热应力。具体到实验制备的 SRO 薄膜, 由于所有薄膜采用相同的溅射工艺, 因此薄膜的缺陷引起的内应力可不做考虑。对于硅基 SRO 薄膜而言, 因其是多晶单轴取向薄膜, 不是外延薄膜, 所以外延应力可以忽略, 只考虑热应力对薄膜的影响。根据相关文献^[16-18], STO 的热膨胀系数约为 $11 \times 10^{-6}/\text{K}$, SiO₂/Si 的热膨胀系数约为 $(2.6 \sim 4) \times 10^{-6}/\text{K}$, 而 SRO 自身的热膨胀系数约为 $10.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。因此, Si 基 SRO 薄膜只受到热应力作用。STO 衬底材料的晶格常数为 0.390 nm , 这与 SRO 块体材料的晶格常数(0.393 nm)非常相近, 其晶格失配率为 -0.64% 。所以对于 STO 基 SRO 薄膜而言, 除了受到热应力作用外, 由于其是外延薄膜, 还会受到外延压应力的作用。

2.3 磁学特性

图 3(a)所示为在外加磁场 0.5 T 情况下(磁场方向垂直于样品表面), SRO 薄膜的磁化强度与温度的关系, 从图中可以发现, 无论衬底类型, (001)取向的薄膜的磁化强度在较宽的温度范围内均大于(110)取向的薄膜, 这说明前者的易磁化方向更接近面外方向, 即所加磁场方向。为了深入了解 SRO 薄膜的

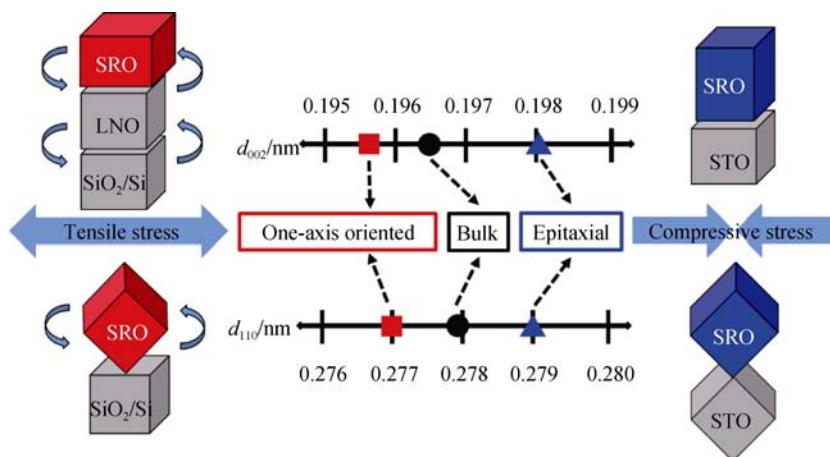


图 2 不同衬底上生长的 SRO 薄膜的应力示意图

Fig. 2 Schematic illustration of stress state for different oriented SRO films on various substrates

磁性能, 对低温下归一化的磁化强度 $M(T)/M(0)$ 随 $T^{3/2}$ 的变化关系进行了分析, 如图 2(a)中的插图所示。可以发现 $M(T)/M(0)$ 与 $T^{3/2}$ 呈线性关系, 符合 Bloch 定律 $M(T)/M(0)=1-AT^{3/2}$ (A 为自旋波常数), 这说明薄膜中自旋波激发占据主导。根据上述得到的自旋波常数 A , 并结合公式: $A=(0.0587/S)(k_B/2JS)^{3/2}$ (S 为 Ru^{4+} 的总自旋数, 这里 S 取 1^[19]; k_B 为玻耳兹曼常数), 可以计算出表征相邻 Ru^{4+} 离子交换作用的 J 值。 (001) 取向的 STO 基和 Si 基薄膜的 J 值分别为 $11.99k_B\text{ K}$ 和 $10.24k_B\text{ K}$; (110) 取向的 STO 基和 Si 基薄膜的 J 值分别为 $8.53k_B\text{ K}$ 和 $9.29k_B\text{ K}$ 。

图 3(b)是磁化强度 M 对温度 T 的求导(dM/dT)随温度的变化关系图, dM/dT 最小值对应的温度即为该薄膜的居里温度(T_C)。从图中可以看出, (001) 取向的 STO 基薄膜的 $T_C=81\text{ K}$, 高于 (001) 的 Si 基薄膜的 $T_C=78\text{ K}$; 但是对于 (110) 取向的薄膜来说, STO 基薄膜的 $T_C=64\text{ K}$, 低于 Si 基薄膜的 $T_C=66\text{ K}$ 。结合前文应力分析的结果可知, 对于 (001) 取向的薄膜, 压应力有助于提高 T_C ; 而对 (110) 取向的薄膜而

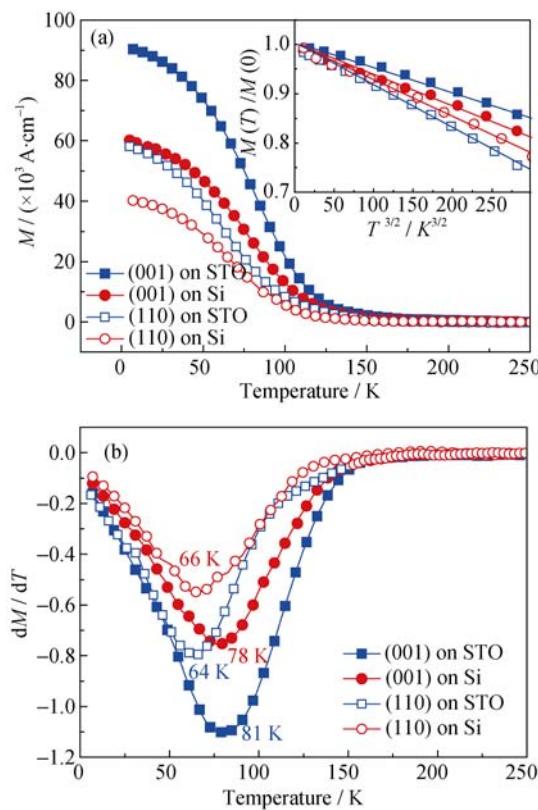


图 3 不同衬底上生长的不同取向的 SRO 薄膜的 (a) 磁化强度随温度的变化曲线和 (b) 磁化强度对温度的求导值随温度的变化曲线

Fig. 3 (a) Temperature versus magnetization under field cooling (FC) conditions and (b) the dM/dT vs temperature for different oriented SRO films on various substrates

言, 压应力却降低了 T_C 。虽然处于相同的应力状态下, 但是由于薄膜取向的差异, 不同 SRO 薄膜中 RuO_6 八面体的旋转和倾斜情况不一样, 这就造成 $\text{Ru}-\text{O}$ 键长和键角的差别, 进而导致相邻的 Ru^{4+} 离子的交换作用不同, 引起了相同应力条件下不同取向薄膜的 T_C 变化趋势的差异^[20]。

2.4 电输运特性

图 4(a)所示为无外加磁场情况下 SRO 薄膜的归一化电阻率($\rho(T)/\rho(5\text{K})$)与温度(T)的关系。通过归一化处理, 可以直观地获得不同 SRO 薄膜表面电阻率的温度依赖性。STO 基(001)和(110)SRO 薄膜的剩余电阻比($RRR=\rho(300\text{K})/\rho(5\text{K})$)分别为 1.62 和 1.57; Si 基(001)和(110)SRO 薄膜的 RRR 值分别为 1.33 和 1.27。可以看出, 无论 SRO 薄膜的取向如何, STO 基薄膜的表面电阻率均比 Si 基薄膜呈现出更强的温度依赖性, 即压应力能够提高电阻的温度依赖性, 而拉应力会弱化这种依赖性, 这与 Kan 等^[21]报道的结论相一致。同时, 对于同一类型衬底上的薄膜而言, (001)取向的薄膜的 RRR 值均略大于(110)薄膜。从图 4(a)中还可以发现, 所有 SRO 薄膜均出现了

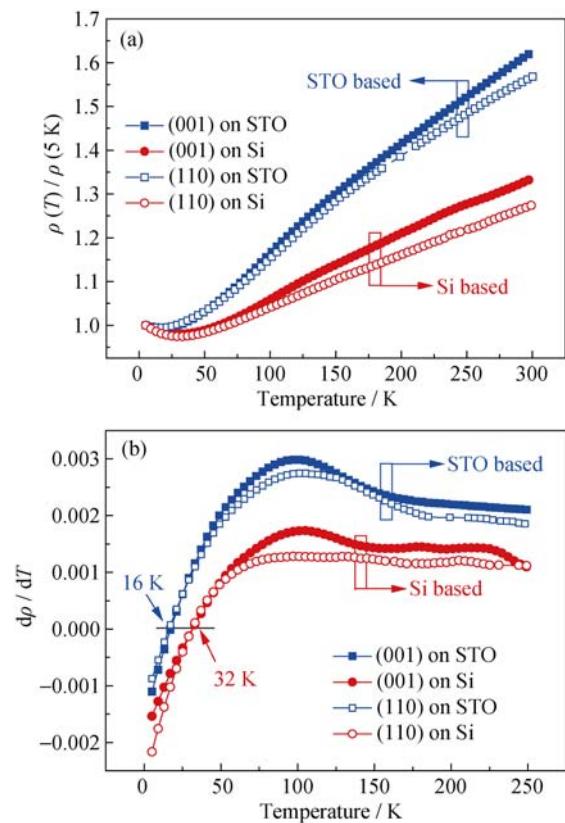


图 4 不同 SRO 薄膜的 (a) 归一化表面电阻率随温度的变化曲线和 (b) 表面电阻对温度的求导随温度的变化曲线

Fig. 4 (a) Temperature versus normalized resistivity and (b) the $d\rho/dT$ values vs temperature for different oriented SRO films on various substrates

“金属-绝缘体相变”。薄膜电阻率随温度的上升而先下降后上升, 先后呈现出绝缘体和金属导电的特性。

图 4(b)所示为电阻率对温度的求导($d\rho/dT$)随温度的变化曲线。 $d\rho/dT=0$ 处对应的温度, 即为金属绝缘体转变温度(T_{MI})。由图可知, (001)和(110)取向的 STO 基 SRO 薄膜有着相近的 T_{MI} , 约为 32 K; 而两种取向的 Si 基 SRO 薄膜的 T_{MI} 值也较为相近, 约为 16 K, 低于 STO 基薄膜。根据 Kumar 等^[22]提出的微观模型, SRO 薄膜金属-绝缘体转变的出现与薄膜微结构的失序有关。无序度越大, “局域化效应”越明显, 进而弱化了表面电阻率对温度的依赖性, 同时 T_{MI} 也会向高温移动。SRO 薄膜微观结构的无序度除了与应力有关外, 还与 STO 基薄膜以及 Si 基薄膜的晶体结构有关。前者是一种近似于单晶结构的外延薄膜, 而后者是一种只在面外方向上具有择优取向的多晶薄膜, 这种结构上的差异导致了不同衬底上 SRO 薄膜电阻的温度依赖性的差异。

3 结论

采用磁控溅射法在 STO 衬底和 Si 衬底上制备出不同取向的 SRO 薄膜, 分析了不同衬底上薄膜的应力状态, 并进一步研究了剩余应力对薄膜磁学及电输运特性的影响。

XRD 测试结果表明, 所有 SRO 薄膜均为典型的钙钛矿结构, 无杂相。(100)SrTiO₃、(110) SrTiO₃ 衬底上生长的薄膜分别为(001)和(110)取向的外延薄膜, LNO/SiO₂/Si 和 SiO₂/Si 衬底上生长的薄膜分别为(001)和(110)取向的多晶单轴取向薄膜;

通过对 SRO 薄膜的应力分析发现, Si 基 SRO 薄膜受到拉应力作用, 其应力主要为热失配应力, STO 基薄膜受到压应力作用, 其应力除了热失配应力外, 还有外延应力;

通过对其磁学性能的研究表明, (001)取向薄膜比(110)取向薄膜拥有更高的居里温度 T_C ; 压应力提高了(001)取向 SRO 薄膜的 T_C , 却降低了(110)取向薄膜的 T_C ;

对薄膜电输运性能的研究表明, 拉应力引起了薄膜微结构无序度的增加, 弱化了电阻的温度依赖性。

参考文献:

- [1] JONES C W, BATTLE P D, LIGHTGOOT P, et al. The structure of SrRuO₃ by time-of-flight neutron powder diffraction. *Acta Crystallographica Section C*, 1989, **45**(3): 365–367.
- [2] ALLEN P B, BERGER H, CHAUVET O, et al. Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO₃. *Phys Rev B Condens Matter*, 1996, **53**(8): 4393–4398.
- [3] CHENG H, LIU Z, YAO K, Rectifying behavior in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/MgO/SrRuO₃ magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(17): 172107.
- [4] EOM C B, VANDOVER R B, PHILLIPS J M, et al. Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with (SrRuO₃) Isotropic Metallic Oxide Electrodes. *Applied Physics Letters*, 1993, **63**(18): 2570–2572.
- [5] TANG Z H, TANG M H, LV X S, et al. Enhanced magnetoelectric effect in La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ multiferroic nanocomposite films with a SrRuO₃ buffer layer. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(16): 164106.
- [6] SINGAMANENI S R, PUNUGUPATI S, PRATER J T, et al. Ferroelectric and ferromagnetic properties in BaTiO₃ thin films on Si (100). *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**(9): 094103.
- [7] GRIGERA S, PERRY R, SCHOFIELD A, et al. Magnetic field-tuned quantum criticality in the metallic ruthenate Sr₃Ru₂O₇. *Science*, 2001, **294**(5541): 329–332.
- [8] HERRANZ G, SANCHEZ F, FONTCUBERTA J, et al. Domain structure of epitaxial SrRuO₃ thin films. *Physical Review B*, 2005, **71**(17): 174411.
- [9] HERRANZ G, MARTINEZ B, Fontcuberta J, et al. Enhanced electron-electron correlations in nanometric SrRuO₃ epitaxial films. *Physical Review B*, 2003, **67**(17): 174423.
- [10] SHEN X, QIU X B, SU D, et al. Thickness-dependent metal-insulator transition in epitaxial SrRuO₃ ultrathin films. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117**(1): 015307.
- [11] LU W L, HE K H, SONG W D, et al. Effect of oxygen vacancies on the electronic structure and transport properties of SrRuO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(17): 17E125.
- [12] WANG X W, WANG X, ZHANG Y Q, et al. Magnetic anisotropy and metal-insulator transition in SrRuO₃ thin films at different growth temperatures. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(11): 113925.
- [13] PALAI R, HUHTTINEN H, SCOTT J F, et al. Observation of spin-glass-like behavior in SrRuO₃ epitaxial thin films. *Physical Review B*, 2009, **79**(10): 104413.
- [14] ASO R, KAN D, FUJIYOSHI Y, et al. Strong dependence of oxygen octahedral distortions in SrRuO₃ films on types of substrate-induced epitaxial strain. *Crystal Growth & Design*, 2014, **14**(12): 6478–6485.
- [15] LU W L, SONG W D, HE K H, et al. The role of octahedral tilting in the structural phase transition and magnetic anisotropy in SrRuO₃ thin film. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(6):

- 063901.
- [16] NGUYEN M D, DEKKERS M, HOUWMAN E, et al. Misfit strain dependence of ferroelectric and piezoelectric properties of clamped (001) epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(25): 252904.
- [17] XU B, YE Y, CROSS L E, Dielectric properties and field-induced phase switching of lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thick films on silicon substrates. *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**(5): 2507–2515.
- [18] YAMANAKA S, MAEKAWA T, MUTA H, et al. Thermophysical properties of SrHfO_3 and SrRuO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(10): 3484–3489.
- [19] KLEIN L, DODGE J, GEBALLE T, et al. Perpendicular magnetic anisotropy and strong magneto-optic properties of SrRuO_3 epitaxial films. *Applied physics letters*, 1995, **66**(18): 2427–2429.
- [20] LU W, SONG W, YANG P, et al. Strain engineering of octahedral rotations and physical properties of SrRuO_3 films. *Sci. Rep.*, 2015, **5**: 10245.
- [21] KAN D, ASO R, KURATA H, et al. Epitaxial strain effect in tetragonal SrRuO_3 thin films. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(17): 173912.
- [22] KUMAR S, MAJUMDAR P. Singular effect of disorder on electronic transport in strongly coupled electron-phonon systems. *Physical Review Letters*, 2005, **94**(13): 136601.