

Growth and Characterization of CeO₂ Thin Film by Laser Molecular-Beam Epitaxy

Jun Chen¹, Fang-fang Ge², Hong-liang Zhang², Xue-ming Wang²

¹ National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang, China

² The Centre of Laser Fusion Research, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, China

Email: chen3622746@163.com

Abstract: Using metal Ce as target, epitaxial CeO₂ thin films were grown on SrTiO₃ substrates by laser molecular-beam epitaxy with oxygen atmosphere. The clear bar diffraction patterns of CeO₂ thin film were observed by in-situ RHEED, it shows the growth model of thin film is sandwich. XRD spectrum indicates the structural properties of CeO₂ thin film is good structure with (200) and (400) orientation. The AFM shows that the thin film has an atomically smooth surface and the root-mean-square roughness of 0.272 nm over a 2μm×2μm area.

Keywords: Laser molecular beam epitaxy, CeO₂ thin film, Reflection high energy electron diffraction (RHEED).

激光分子束外延生长高质量的 CeO₂ 薄膜

陈军¹, 葛芳芳², 张洪量², 王雪敏²

¹ 表面物理与化学国家重点实验室, 四川, 绵阳, 中国, 621907

² 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川, 绵阳, 中国, 621900

Email: chen3622746@163.com

摘要: 采用激光分子束外延技术, 用金属铈靶在通入氧气气氛条件下, 在 SrTiO₃ 基片上外延生长 CeO₂ 薄膜, 反射式高能电子衍射仪 (reflection high energy diffraction, RHEED) 原位观测发现, 外延 CeO₂ 薄膜的衍射图像为清晰的线条, 表明薄膜的生长模式为层状生长。原子力显微镜 (AFM) 分析结果表明, CeO₂ 薄膜表面具有原子级平整度, 在 2μm×2μm 范围内, 均方根粗糙度为 0.272nm。薄膜样品的 X 射线衍射 (XRD) 观测到 CeO₂ 的晶体结构, 为 (200) 和 (400) 取向, 拉曼光谱 (Raman) 显示薄膜有良好的结晶质量。

关键词: 激光分子束外延; CeO₂ 薄膜; 反射高能电子衍射

1 引言

CeO₂ 由于其具有较高的介电常数、高折射率、紫外吸收率以及良好的热稳定性等特点而成为广泛应用的多功能材料, 如作为高温超导氧化物薄膜的缓冲层、动态随机存储器 (DRAM) 中的高介电常数材料以及 SOI (Silicon On Insulator) 结构中的氧化物绝缘材料等各种光学和电子器件。另外在汽车尾气催化反应中, CeO₂ 有良好的催化性能, 在催化剂中添加 CeO₂ 以增加贵金属的分散性和储氧能力。

基金项目: 表面物理与化学国家重点实验室基金 (SPC200904)

CeO₂ 为面心立方结构, 晶格常数为 $a=0.5411\text{nm}$, 熔点为 2680°C。近年来, 用外延生长 CeO₂ 薄膜在各种基体上, T.Chikyow 等^[1]研究了 CeO₂ 薄膜在硅表面的外延生长, 在界面形成了 CeO₂/SiO₂/Si 三明治结构。M.Furusawa^[2]、T.Inoue^[3]、T.Ami^[4]等都进行了硅表面的 CeO₂ 薄膜外延生长。Wende Xia 等^[5]研究了在 Re(0001) 上外延生长 CeO₂ 薄膜, 在超高真空条件下薄膜由 CeO₂ (111) 到 Ce₂O₃ (0001) 的相互转化。D.P.Norton 等^[6]进行了 Ge(001) 面上 CeO₂ (001) 薄膜的外延生长。Rong Ping Wang 等^[7]研究了镍 (001) 表面外延生长 CeO₂ 薄膜结构。S.H.Overbury 等^[8]在进行

NO 在 Rh/CeO₂(001)面吸附研究时,采用 CeO₂靶材在氧气气氛下在 SrTiO₃基片上外延生长。

激光分子束外延是将传统的MBE(molecular beam epitaxy)的高真空、原位检测等优点和激光蒸发等易于控制化学成分等优势结合起来,在研究薄膜生长机理、超晶格、人工设计多层膜等方面有其独到的优势,并广泛的运用于氧化物薄膜制备^[9-11]。本文采用激光分子束外延,用金属铈作为靶材,在氧气气氛下和 SrTiO₃(001)上外延生长 CeO₂薄膜,用反射式高能电子衍射仪(RHEED)进行原位观测,用 XRD 进行晶体结构分析,用 AFM 进行表面形貌分析。

2 实验

CeO₂薄膜制备采用激光分子束外延生长,用反射式高能电子衍射仪(RHEED)和一套 CCD(charge-coupled device)计算机系统原位观测全部的外延生长过程,所用的靶材为金属铈,纯度 99.9%。基片为 SrTiO₃(001)双面抛光。外延工作室真空度达到 2×10^{-6} Pa 后,在室温条件下将金属铈靶溅射 1 小时;然后将 SrTiO₃基片在外延室加热到 700℃,保持 3 小时后,在真空室充入氧气至 5×10^{-5} Pa,再将基片保持在 500℃ 时进行薄膜外延生长。

激光分子束外延使用的激光器为 KrF 准分子激光器,其激光参数为:波长 248nm,频率 1Hz,输出能量 200mJ。激光束通过反射聚集后由石英窗口进入生长室,以 45°角入射到靶上,激光在靶面的能量密度为 2J/cm²,基靶距离为 6cm。采用 RHEED 电子能量 25KeV,入射角 $1-3^\circ$ 进行原位观测。CeO₂外延薄膜的厚度为 120nm。

采用荷兰帕纳科公司的 XPert PRO X 射线衍射仪,并选用 CuK_α射线,进行常规 $\theta \sim 2\theta$ 扫描分析薄膜的物相组成;拉曼散射测量用英国 Renishaw 公司生产的 InVia 型显微激光拉曼光谱仪上进行,Ar+激发光波长为 532nm,激发功率为 25mW,聚集后垂直样品表面入射,扫描范围为 100~2000cm⁻¹,测试精度为 2cm⁻¹;薄膜表面形貌分析采用 SPA300 扫描探针显微镜,用日本 SEIKO 仪器公司生产的 SPA-300HV 型原子力显微镜(AFM)分析薄膜的表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 薄膜生长过程 RHEED 分析

反射式高能电子衍射(RHEED)用来原位分析薄膜生长沉积过程,图 1(a)-(d)分别显示了在 SrTiO₃基

底外延生长 CeO₂薄膜过程的 RHEED 衍射图像。其中图 1(a)为 SrTiO₃基底表面的 RHEED 衍射图,基底表面虽然出现衍射条纹,但仍然有局部的亮点,表明基底表面还有局部的岛状或坑状;图 1(b)为外延生长 15s 后 RHEED 衍射图,衍射条纹亮度变浅,但表面的亮点已消失,表明 CeO₂原子已开始铺满基底表面;图 1(c)为 CeO₂薄膜外延生长 135s 后的 RHEED 衍射图,衍射条纹图像清晰且一直保持;图 1(d)为 CeO₂薄膜外延生长完毕后的 RHEED 衍射图,仍然保持着清晰的条纹。

图 1 中的 4 个 RHEED 衍射图像清晰的显示了外延生长 CeO₂薄膜过程。从生长过程中 RHEED 衍射条纹一直保持,明锐而清晰的 CeO₂薄膜 RHEED 衍射条纹,表明我们在 SrTiO₃基底外延生长 CeO₂薄膜不仅结构良好,而且表面平整。

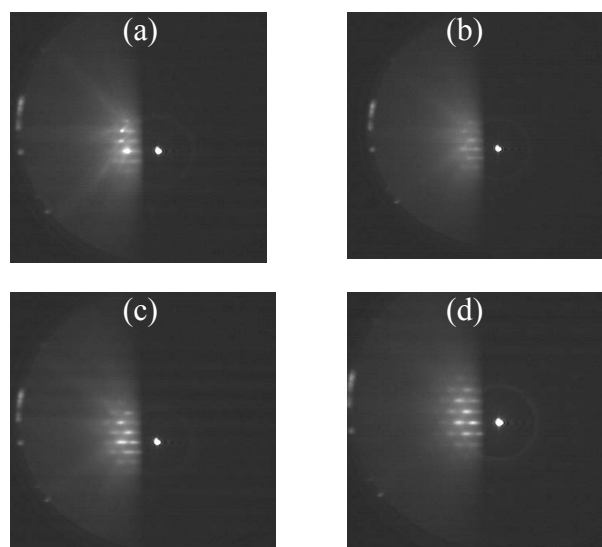
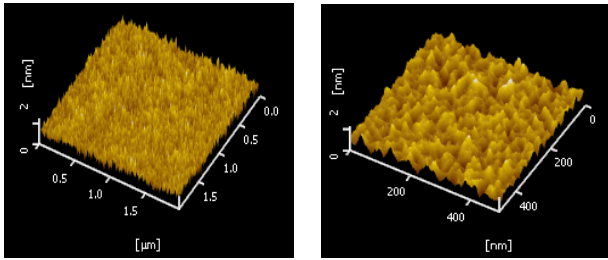


Figure 1. The RHEED patterns of the CeO₂ film (a) SrTiO₃ substrate;(b) 15s RHEED patterns; (c)135s RHEED patterns; (d) RHEED patterns of the end of growth
图 1. 外延生长 CeO₂薄膜过程中的 RHEED 衍射图像 (a) SrTiO₃基底;(b) 15s 后 RHEED 衍射图;(c)生长过程中的 RHEED 衍射图;(d) 生长完毕后的 RHEED 衍射图

3.2 CeO₂薄膜的表面形貌分析

图 2 是在 SrTiO₃基体上外延生长 CeO₂薄膜的 AFM 表面形貌图,2.a 扫描范围为 2 μ m \times 2 μ m, 2.b 扫描范围为 500nm \times 500nm, 2 μ m \times 2 μ m 样品表面平均面粗糙度 Ra 为 0.216nm, 均方根粗糙度 RMS 为 0.272nm, 500nm \times 500nm 样品表面平均面粗糙度 Ra 为 0.215nm, 均方根粗糙度 RMS 为 0.271nm, 分析表明样品表面已

经达到原子级平整度，而且非常均匀。同时表明样品在生长过程中是层状生长。



2.a 2μm×2μm 2.b 500nm×500nm

Figure 2. AFM micrograph of CeO₂ thin film
图 2 CeO₂ 薄膜的 AFM 表面形貌图

3.3 CeO₂ 薄膜的 XRD 分析

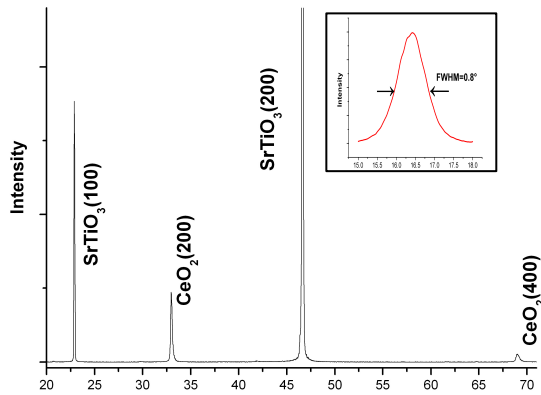


Figure 3. XRD pattern of CeO₂ thin film. The insert is the rocking curve viz. ω scan of CeO₂(200) diffraction.

图 3 CeO₂ 薄膜的 XRD 谱。其中右上角插图为 CeO₂(200) 衍射的摇摆曲线即 ω 扫描

图 3 是 CeO₂ 薄膜样品的 XRD 谱，其中右上角插图为 CeO₂ (200) 衍射的摇摆曲线，即探测器固定在 $2\theta=33.2^\circ$ 时的 ω 扫描。XRD 图中除了出现 SrTiO₃ 基片 (100) 和 (200) 衍射峰外，在 $2\theta=33.0^\circ$ 和 69.1° 出现了两个衍射峰，分别对应 CeO₂ (200) 衍射峰与 CeO₂ (400) 的衍射峰。此外再没有其它衍射峰出现。CeO₂ (200) 衍射的摇摆曲线 (插图) 显示为对称的峰形，半高宽为 0.8° ，表明薄膜的 (200) 取向平行于表面，薄膜有着很好的面外取向。

3.4 CeO₂ 薄膜的拉曼光谱

图 4 是 CeO₂ 薄膜的激光拉曼光谱，该薄膜中出现了 CeO₂ 和基底 SrTiO₃ 的振动峰，其中波数 464cm^{-1} 处与 CeO₂ 的特征拉曼峰一致，对应着 CeO₂ 的 F_{2g} 振动模，

而在波数 250cm^{-1} 至 400cm^{-1} 以及 600cm^{-1} 至 750cm^{-1} 处谱峰抬高是由于 SrTiO₃ 基底引起的。从 CeO₂ 的振动峰强度和尖锐性可看出薄膜的结晶质量高。

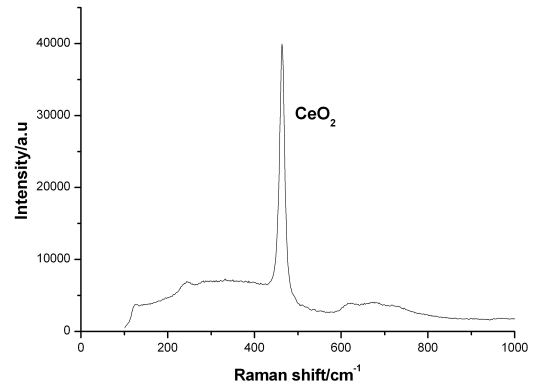


Figure 4. Raman scatter spectrum of the CeO₂ thin film

图 4 CeO₂ 薄膜的激光拉曼光谱

4 结论

本文采用激光分子束外延法在 SrTiO₃ 基片沉积外延生长了 CeO₂ 薄膜，并主要采用 RHEED 分析薄膜生长过程中的表面和结构变化，反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 原位观测发现，制备 CeO₂ 薄膜的衍射图像为清晰，RHEED 振荡曲线明显，说明薄膜的生长模式为层状生长，AFM 对薄膜进行表面形貌的分析表明，薄膜表面平整度达到原子层级。经 XRD、激光 Raman 分析表明，所得薄膜为 CeO₂，薄膜结晶质量高。

References (参考文献)

- [1] Chikyow T, Bedair S M, Tye L, et al. Reaction and regrowth control of CeO₂ on Si(111) surface for the silicon-on-insulator structure[J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 65:1030-1032.
- [2] Furusawa M, Tashiro J, Sasaki A, et al. In situ analysis of the room-temperature epitaxial growth of CeO₂ ultrathin films on Si(111) by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy [J]. Appl.Phys.Lett.,2001, 78:1838-1840.
- [3] Inoue T, Yamamoto Y, Koyama S, et al. Epitaxial growth of CeO₂ layers on silicon[J].Appl.Phys.Lett.,1990, 56: 1332-1333.
- [4] Ami T, Ishida Y, Nagasawa N, et al. Room-temperature epitaxial growth of CeO₂ (001) thin films on Si (001) substrates by electron beam evaporation [J]. Appl.Phys.Lett., 2001, 78: 1361-1363.
- [5] Xiao W D, Guo Q L, Wang E G. Transformation of CeO₂(111) to Ce₂O₃(0001) films[J].Chem.Phys.Lett.,2003, 368:527-531.
- [6] Norton D P, Budai J D, Chisholm M F. Hydrogen-assisted pulsed-laser deposition of (001) CeO₂ on (001)Ge[J].

- Appl.Phys.Lett., 2000, 76:1677-1679.
- [7] Wang R P,Y L Zhou, Pan S H,et al. Structural characteristics of CeO₂ films grown on biaxially textured nickel (001) [J]. J.Appl.Phys., 1998, 84:1994-1997.
- [8] Overbury S H, Huntley D R, Mullins D R,et al. Surface studies of model supported catalysts:NO adsorption on Rh/CeO₂(001) [J].J.Vac.Sci.Technol.A,1997, 15:1647-1652.
- [9] Wang Z Y, Hu L Z, Sun J, et al. Laser Molecular Beam Epitaxy and Application in Growth of ZnO Thin Films [J].Journal of The Chinese Rare Earth Society,2003,21:141-143(Ch). 王兆阳,胡礼中,孙捷,等.激光分子束外延技术及其在氧化锌薄膜制备中的应用[J].中国稀土学报, 2003, 21:141-143.
- [10] Lv H B,Yang G Z,Chen F,et al, The Mechanics of Laser Molecular Beam Epitaxy for Oxide Thin, The Science in China(Series A),2000,30:935-939.(Ch). 吕惠宾, 杨国桢, 陈凡, 等.激光分子束外延氧化物薄膜机理研究[J].中国科学(A辑),2000, 30:935-939.
- [11] Tamura K,Ohomo A,Saikusa K. Epitaxial growth of ZnO films on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates [J]. Journal of Crastal Growth, 2000, 214:59-62.