

# 氧化铬外延薄膜的 x 射线研究\*

杜晓松<sup>1)†</sup> S. Hak<sup>2)</sup> O. C. Rogojuanu<sup>2)</sup> T. Hibma<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

<sup>2)</sup> Material Science Centre, University of Groningen, Groningen 9747 AG, the Netherlands)

(2003 年 10 月 20 日收到, 2003 年 12 月 24 日收到修改稿)

采用分子束外延技术(MBE)在 MgO(001) 基板上沉积了氧化铬薄膜, 并利用 x 射线衍射(XRD)和 x 射线反射谱(XRR)对薄膜的晶体结构进行了表征.  $\theta-2\theta$  扫描和倒易空间图(RSM)揭示出薄膜为单相 c 轴外延生长, 晶体结构为体心正交, 晶胞常数  $a, b, c$  分别为  $0.8940 \pm 0.0003$  nm,  $0.298 \pm 0.0002$  nm 和  $0.3897 \pm 0.0002$  nm.  $\phi$  扫描表明薄膜在面内具有  $90^\circ$  孪晶, 取向关系为  $a // \text{MgO } 110, c // \text{MgO } 001$ . XRR 谱测得薄膜的电子密度为  $1350 \pm 20 \text{ nm}^{-3}$ , 与由晶胞体积计算得到的电子密度非常吻合, 表明薄膜的化学成分为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . 该物质在结构上等同于沿 MgO 110 方向存在着  $1/3$  有序的 Cr 空位, 具有 NaCl 结构的 CrO.

关键词: 一氧化铬薄膜, x 射线衍射, 倒易空间图, x 射线反射谱

PACC: 7280G, 6110F, 6110

## 1. 引 言

10 多年来, 过渡金属氧化物<sup>[1, 2]</sup>一直是材料研究的热点之一. 这是因为这些氧化物往往具有多重价态及晶体结构, 因而展现出丰富多彩的物理化学性能. Cr 作为一个重要的过渡金属元素, 同样也具有多价态氧化物. 但作为块材, 仅有刚玉结构的  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  和金红石结构的  $\text{CrO}_2$  为常温稳定相.  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  具有耐腐蚀<sup>[3]</sup>、耐磨<sup>[4, 5]</sup>、催化<sup>[6]</sup>的特性.  $\text{CrO}_2$  通常作为磁记录介质, 近年来作为自旋极化电子隧道结也有所研究<sup>[7, 8]</sup>. 而 Cr 的其他氧化物在室温条件下并不能单独存在.

众所周知, 热力学不稳定的相甚至是新材料, 能够以薄膜的形式在基板表面稳定下来. 如尖晶石结构的  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  为  $1600^\circ\text{C}$  以上的高温稳定相, 但可用反应蒸发的方法在 P(111) 基板上获得<sup>[9]</sup>. 该材料在膜厚为 2 个原子层以下时为亚稳态, 进一步生长后转变为  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . 与此类似, Cr(001) 或 Cr(011) 单晶表面在氧化的初期, 也可形成尖晶石结构的亚稳相  $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup>.

本文研究的对象是 Cr 的 2 价氧化物: CrO. 作为

块材该物质并不存在, 因而首要任务是制备 CrO 薄膜. Schmid 等人<sup>[11]</sup>用扫描隧道显微镜观察到在 Cr(100) 单晶表面的单层氧化物中, 形成了局域化的  $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$  超结构, 他们认为这意味着形成了 NaCl 结构的 CrO. Maetaki 等人<sup>[12, 13]</sup>宣称制得了(111)取向的单层 CrO, 方法是在 Cu(100) 或 Cu(111) 基板上真空蒸发 Cr 原子并随后进行氧化. 采用类似的方法, Pantfölder 等人<sup>[14]</sup>在重水覆盖的 Cu(111) 基板上也获得了 1—6 个金属层(ML)的 CrO, 薄膜同样为(111)取向.

文献[15]报道了分子束外延技术(MBE)生长条件对氧化铬薄膜结构的影响关系. 结果在  $600^\circ\text{C}$  的生长温度下, 在高能电子衍射谱(RHEED)和低能电子衍射谱(LEED)中都观察到  $(3 \times 1)$  的超结构, x 射线光电子能谱(XPS)给出薄膜的成分为  $\text{Cr}_{0.67}\text{O}$ . 为进一步验证薄膜的结构, 本文对该薄膜进行了详细的 XRD 研究. 采用 XRR 谱分析了薄膜的厚度及密度, XRD 的  $\theta-2\theta$  谱、倒易空间图、摇摆曲线及  $\phi$  扫描谱分析了薄膜的晶体结构、结晶质量和面内取向.

## 2. 实 验

样品采用 MBE 法在超高真空中生长. 基板为

\* 国家出国留学基金(批准号 21851030)和荷兰高等教育国际合作组织(Nuffic)资助的课题.

† E-mail: xsdu@uestc.edu.cn, 电话 028-83201840.

MgO(001) 加热温度为 600°C. Cr 金属置于克努曾槽中,蒸发束流控制在 0.13nm/min. 氧化剂采用 O<sub>3</sub>,由 O<sub>3</sub> 发生器产生,并通过一个金属管输入真空室,金属管中的气压控制在  $2 \times 10^{-2}$  Pa. 在氧化铬薄膜沉积完成以后,再覆盖一薄层 MgO 以防止样品进一步氧化.

x 射线衍射在 Philips X'Pert-MRD 四圆衍射仪上进行,该仪器配有双晶 Ge(220) 单色仪,可进行高分辨率 XRD. 测量时运行在薄膜模式下,采用线条状的入射光束,发散角仅为 12". x 射线的波长为 0.154018nm.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. XRR 密度和厚度表征

XRR 谱<sup>[6]</sup>作为一种非破坏性的测试方法,是近年来发展起来的测量超薄膜的厚度、密度、表面及界面粗糙度的有力手段. 其方法是采用掠角 ( $\alpha < 3^\circ$ ) x 射线入射,而探测镜面方向反射光的强度,因而衍射仪运行在常规的  $\theta-2\theta$  模式下. 由于 x 射线的折射指数略小于 1,因此存在着一个临界角  $\alpha_c$ . 当入射角  $\alpha < \alpha_c$  时,发生全反射.  $\alpha_c$  的大小仅与样品表面层的电子密度 ( $\rho_e$ ) 有关. 对于薄膜试样,由于 x 射线在薄膜中的多次反射,将产生 Kiessig 干涉条纹,条纹的间距仅与薄膜的厚度有关.

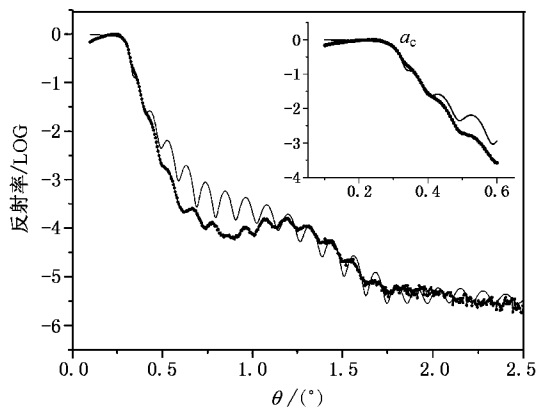


图 1 X 射线反射谱的实测曲线(粗点线)和最佳模拟曲线(细实线)(全内反射角  $\alpha_c$  示于插图中)

图 1 所示为氧化铬薄膜的 XRR 实测谱和最佳模拟曲线. 模拟程序采用了 Parrat 算法和 Névoat 公式以分别拟合多层薄膜结构和界面粗糙度. 模拟程序

还考虑到了几何修正<sup>[17]</sup>,以解决在小角度入射时入射束的“足迹”大于样品宽度所带来的测量误差. 模拟时 MgO 基板及覆盖层的密度都采用块材的值. 结果给出氧化铬薄膜和 MgO 覆盖层的厚度分别为  $33.4 \pm 0.1$  和  $3.8 \pm 0.2$  nm. 基板、氧化铬薄膜及 MgO 覆盖层的界面粗糙度分别为 0.3, 0.4 和 0.6 nm. 氧化铬的  $\rho_e$  为  $1350 \pm 20$  nm<sup>-3</sup>, 对应  $\alpha_c$  约为 0.30° (见右上方插图). 由 XPS 测得薄膜的成分为 Cr<sub>0.67</sub>O, 但薄膜并不是  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 因为  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的  $\rho_e$  为 1491 nm<sup>-3</sup>, 与测试结果不符,说明薄膜为另一种结构.

### 3.2. XRD 结构表征

首先进行  $\theta-2\theta$  扫描,图 2 所示的 XRD 谱中仅有 c 轴取向峰,没有别的杂峰,表明薄膜为单相并外延生长在 MgO 基板上. 但是衍射峰的峰位与任何一种氧化铬的粉末衍射数据都不相符. 衍射峰分别标记为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(002) 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(004) (解释见后). 由 (002) 峰计算得到 c 轴的晶格常数为 0.3895 nm. 插图中还给出了 (002) 峰的摇摆曲线,半高宽 (FWHM) 为 1.002°, 较大,说明薄膜的结晶质量并不是很好.

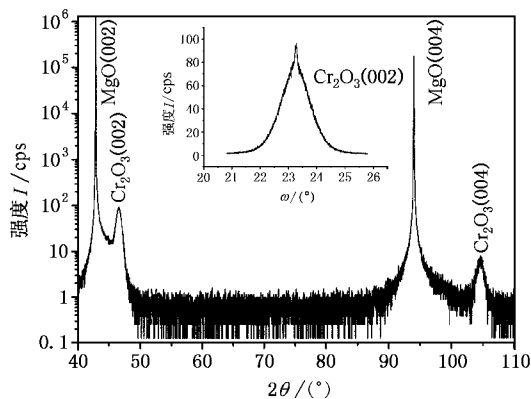


图 2 氧化铬薄膜的 XRD 谱(插图为(002) 峰的摇摆曲线)

随后进行了倒易空间的二维扫描,采用了两种扫描模式. 常规的  $2\theta/\omega-\Delta\omega$  模式是针对不同的  $\omega$  偏置角进行一系列的  $2\theta/\omega$  非对称扫描. 该模式利用了  $2\theta$  和  $\omega$  轴的高精度 ( $0.0001^\circ$ ), 因而在确定面内晶格常数和取向方面有优势. 但该模式并不能测量整个倒易空间. 原因是对于某些特定的倒易矢,要么是它的入射束的方向,要么是反射束的方向位于样品表面之下,因而存在着一个无法探测的禁止区<sup>[18]</sup>. 与此相反,  $2\theta/\omega-\Delta\psi$  是一个很少使用的扫描模式,它能测量整个爱瓦德球. 因此,该模式能够更容易地获得大面积的倒易空间断面,所以更方便于

揭示晶体的周期性与对称性.

图 3 所示为采用  $2\theta/\omega-\Delta\psi$  扫描模式的一个 RSM 谱, 波矢  $k_{\perp}$ ,  $k_{\parallel}$  分别平行于  $\text{MgO}$  (002) 和  $\text{MgO}$  (110) 方向. 谱中所有的衍射峰, 特别是高指数峰, 都沿圆周方向展宽. 该展宽是一种仪器展宽, 是由  $\psi \neq 0$  时非共面入射造成的. 从图 3 可以看出, 薄膜在  $c$  轴方向, 具有与  $\text{MgO}$  基板相同的周期性; 而在 (110) 方向, 具有 3 倍的周期性, 因而薄膜具有  $(3 \times 1)$  的超结构. 这与 RHEED 和 LEED 的观察结果一致, 但在 RSM 中观察到超结构表明该超结构并非是一种表面重构现象, 而是来源于整个薄膜的一种“体”效应.

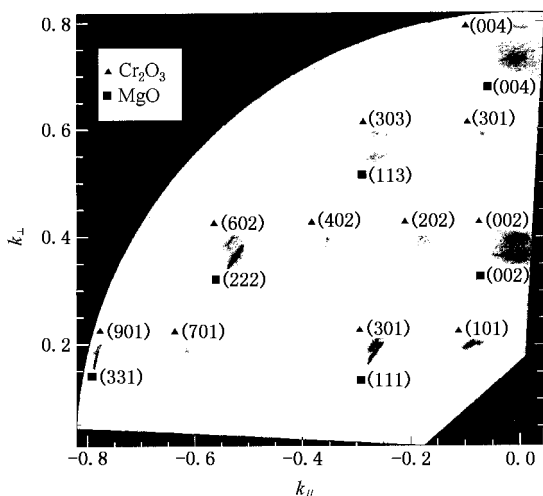


图 3  $\text{MgO}$ (110) 断面的倒易空间图(采用  $2\theta/\omega-\Delta\psi$  扫描模式, 波矢  $k_{\perp}$ ,  $k_{\parallel}$  皆以  $4\pi/\lambda$  为单位)

由图 3 及其他 RSM 图(未示出)可以看出, 薄膜为体心结构的正交晶系, 其面内晶格常数  $a$  和  $b$  大致分别为  $3a_{\text{MgO}}/\sqrt{2}$  和  $a_{\text{MgO}}/\sqrt{2}$ , 在一个晶胞中有 6 个 O 原子和 4 个 Cr 原子. 由原胞的体积及 O, Cr 原子的电子密度, 计算得到薄膜的电子密度为  $1385 \text{ nm}^{-3}$ , 与 XRR 的测量结果  $1350 \pm 20 \text{ nm}^{-3}$  非常吻合, 验证了上述晶体结构的正确性.

图 3 还示出薄膜与  $\text{MgO}$  基板的取向关系为  $a // k_{\parallel} // \text{MgO}(110)$ ,  $c // k_{\perp} // \text{MgO}(001)$ ,  $b$  垂直于  $\text{MgO}$  (110) 平面. 图 4 为薄膜  $\{202\}$  峰的  $\phi$  扫描谱, 薄膜的峰位于  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  和  $315^\circ$  附近, 同样也表明薄膜在面内沿  $\{110\}$  取向. 但  $\{202\}$  反射仅具有 2 重对称性, 应该只观察到两个相距  $180^\circ$  的衍射峰. 但图 4 给出了 4 个相距  $90^\circ$  的峰, 表明薄膜由两个  $90^\circ$  的孪晶组成. 它们的  $c$  轴都平行于基板的  $c$  轴, 而  $a$  轴分别

对准于基板的  $[110]$  和  $[-110]$  方向. 这与在 LEED 谱中观察到的  $2 \times (3 \times 1)$  的超结构一致. 在图 4 中, 除  $\{202\}$  衍射峰外, 未观察到其他杂峰, 表明薄膜中没有可测量的面内错误取向.

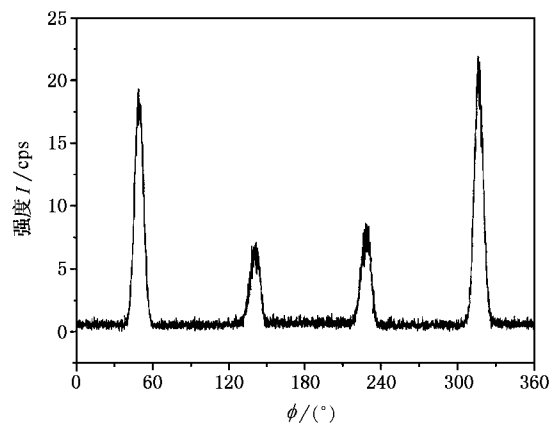


图 4  $\{202\}$  反射的  $\phi$  扫描谱

这种体心正交的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  是一种新材料, 它是如何形成的? 我们认为该材料在结构上等同于具有有序缺陷的  $\text{CrO}$ . 即氧化铬薄膜“复制”基板材料  $\text{MgO}$  的表面结构, 而在  $c$  轴方向生长成为  $\text{NaCl}$  结构的  $\text{CrO}$ . 但是在  $\text{MgO}$  的 110 方向族上, 薄膜中每 3 个 Cr 点阵就存在一个空位. 从而导致了这种体心正交的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜的形成, 并且在面内取向关系上薄膜与基板间具有  $45^\circ$  夹角.

为了更准确地测量面内晶格常数, 采用常规的扫描模式测量了一系列的 RSM 谱. 图 5 所示为  $\text{MgO}$  (113) 倒易点附近的 RSM. 薄膜的倒易点正好位于基板的倒易点之上(具有相同的  $k_{\parallel}$ ), 表明薄膜发生了共厄生长<sup>[19]</sup>, 晶格常数  $a$  精确地等于  $3a_{\text{MgO}}/\sqrt{2}$  ( $0.8933 \text{ nm}$ ). 由于有  $90^\circ$  孪晶, 薄膜的倒易点包括了 (303) 和 (013) 两个反射. 但图中并未观察到任何劈裂, 表明在测量精度范围之内  $a = 3b$ . 虽然高指数的反射<sup>[20]</sup>, 如 (901) 和 (031), 更有利于精确观察  $a, b$  的比值, 但这些反射太弱, 难以给出清晰的衍射谱. 晶格常数  $a$  和  $c$  也可由 (202) 和 (103) 倒易点的 RSM 谱计算得到, 分别为  $a = 0.8939$  和  $0.8944 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3897$  和  $0.3902 \text{ nm}$ . 计算公式如下:

$$\begin{aligned} k_{\parallel} &= \frac{\lambda h}{2a}, \\ k_{\perp} &= \frac{\lambda l}{2c}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中  $k_{\parallel}$  和  $k_{\perp}$  的单位为  $4\pi/\lambda$ .

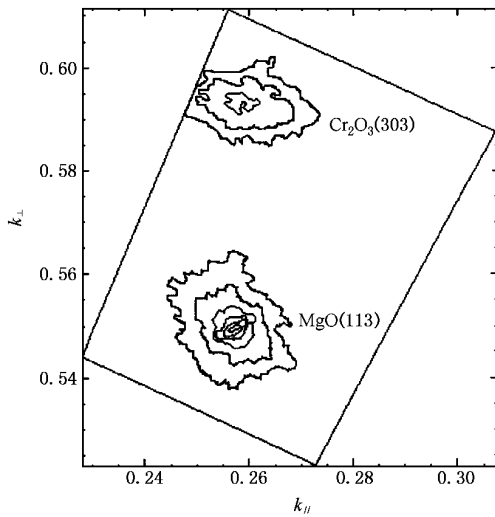


图 5 MgO(113) 衍射点附近的 RSM 谱

### 3.3. 讨论

综上所述,薄膜为正交晶系,晶格常数为: $a = 0.8940 \pm 0.0003\text{nm}$ ,  $b = 0.2980 \pm 0.0002\text{nm}$ ,  $c = 0.3897 \pm 0.0002\text{nm}$ . 这是一个崭新的材料,不同于以前的报道.在  $\text{Cu}(100)$  和  $\text{Cu}(111)$  表面上非公度生长的  $\text{CrO}(111)$  薄膜具有  $0.301\text{nm}$  的二维点阵常数<sup>[12,13]</sup>,折合成三维点阵常数为  $0.4256\text{nm}$ . 该材料只能以单原子层存在,进一步生长会转变成  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . 然而,形成在  $\text{D}_2\text{O}$  覆盖的  $\text{Cu}(111)$  基板上的  $\text{CrO}$ <sup>[14]</sup> 的点阵常数要小得多,仅为  $0.3818\text{nm}$ . 通过与具有 NaCl 结构的近邻元素(V, Ti)的氧化物和氮化

物的比较,  $\text{CrO}$  的预计晶格常数为  $0.408\text{nm}$ . 该预计值与由  $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$  超结构<sup>[11]</sup> 计算得到的值非常一致. 该文作者指出这种局域化的超结构是由短程有序的  $1/5$  的 Cr 原子空位形成的. 由于 Cr 晶体中的 8 面体间隙足以容纳 O 吸附原子,因此 Cr 空位的产生并不是由于几何因素,而是一种电学效应. Eichler 等人<sup>[21]</sup> 从理论上计算了上述空位的产生机理,发现反键态轨道  $d_{x^2-y^2}$  的填充削弱了层间键的结合能,从而为表面空位的产生提供了方便.

然而我们的薄膜在生长时,首先出现  $(2 \times 1)$  的超结构. 在 8ML 时方转变为  $(3 \times 1)$  超结构,并保持稳定至少到 167ML. 我们认为这种有序空位的产生是形成该种新材料,并保持相当厚度的关键. 与此相反,具有 NaCl 结构的近邻氧化物(TiO 和 VO),不管是块材还是薄膜,通常具有任意取向的负离子空位或同时具有正、负离子空位<sup>[22,23]</sup>.

### 4. 结 论

采用详细的 XRD 及 XRR 方法对  $\text{MgO}(001)$  基板上沉积的氧化铬外延薄膜进行了结构表征,结果表明薄膜的化学组成为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 晶体结构为体心正交,取向关系为层间  $c$  轴取向,面内  $\text{MgO}(110)$  取向. 该材料在结构上等同于有缺陷的  $\text{CrO}$ , 为 NaCl 结构,只是  $1/3$  的 Cr 原子存在有序的空位. 这是金属元素 Cr 的一种新的氧化物,有序空位是形成该新材料的关键.

- [1] Huang H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1881 (in Chinese) [黄晖等 2002 物理学报 **51** 1881]
- [2] Li J H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1788 (in Chinese) [李金华等 2002 物理学报 **51** 1788]
- [3] Stefanov P, Stoychev D, Stoycheva M and Marinova T 2000 *Mater. Chem. Phys.* **65** 212
- [4] Bhushan B, Theunissen G and Li X 1997 *Thin Solid Films* **311** 67
- [5] Bijker M D, Bastiaens J J J, Draaisma E A, de Jong L A M, Sourty E, Saied S O and Sullivan J L 2003 *Tribol. Int.* **36** 227
- [6] Thiène P C, Loos J, Lemstra P J and Niemantsverdriet J W 1999 *J. Catal.* **183** 1
- [7] Bratkovsky A M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2344
- [8] Cheng R H, Komesu T, Jeong H K, Yuan L, Liou S H, Doudin B, Dowben P A and Losovoy Y B 2002 *Phys. Lett. A* **302** 211
- [9] Zhang L P, Kuhn M and Diebold U 1997 *Surf. Sci.* **375** 1
- [10] Watari F and Cowley J M 1981 *Surf. Sci.* **105** 240
- [11] Schmid M, Leonardelli G, Spom M, Platzgummer E, Hebenstreit W, Pinzolit M and Varga P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 355
- [12] Maetaki A, Yamamoto M, Matsumoto H and Kishi K 1998 *Surf. Sci.* **411** 35
- [13] Maetaki A and Kishi K 2000 *Surf. Sci.* **445** 80
- [14] Pantförder J, Domnick R, Ammon C, Held G and Steinrück H P 2001 *Surf. Sci.* **480** 73
- [15] Hak S, Du X S, Rogojanu O C and Hibma T to be published
- [16] Als-Nielsen J and McMorrow D 2001 *Elements of Modern X-ray Physics* (New York: John Wiley & Sons) p61
- [17] Holý V, Pietsch U and Baumbach T 1999 *High-resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers* (Berlin: Springer) p126

- [ 18 ] Kennedy R J and Stampe P A 1999 *J. Crystal Growth* . **207** 200
- [ 19 ] James M A and Hibma T 1999 *Surf. Sci.* **433** 718
- [ 20 ] Berling D , Loegel B , Mehdaoui A , Del Vecchio A , Tapfer L ,  
Leggieri G and Luches A 1996 *Solid State Commu.* **97** 657
- [ 21 ] Eichler A and Hafner J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 5163
- [ 22 ] Rata A D , Vongtragool S , Boerma D O and Hibma T 2001 *Thin  
Solid Films* **400** 120
- [ 23 ] Suzuki T and Souda R 2000 *Surf. Sci.* **445** 506

## X-ray study of chromium oxide films epitaxially grown on MgO<sup>\*</sup>

Du Xiao-Song<sup>1)</sup> S. Hak<sup>2)</sup> O.C. Rogojanu<sup>2)</sup> T. Hibma<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*School of Microelectronics and Solid State Electronics , University of Electronic Science and Technology of China , Chengdu 610054 , China )*

<sup>2)</sup>*Material Science Centre , University of Groningen , Groningen 9747 AG , the Netherlands )*

( Received 20 October 2003 ; revised manuscript received 24 December 2003 )

### Abstract

Chromium oxide films grown by molecular beam epitaxy on MgO(001) substrates were characterized by x-ray diffraction (XRD) and x-ray reflectivity (XRR) measurements. The absence of random oriented peaks in the  $\theta-2\theta$  spectra indicated that the thin films were a single phase. Reciprocal space mapping ( $2\theta/\omega-\Delta\psi$ ) revealed a ( $3 \times 1$ ) rectangular superstructure along MgO(110) plane, resulting in a body-centred orthorhombic unit cell with  $a = 0.8940 \pm 0.0003$  nm,  $b = 0.298$  nm,  $c = 0.3897 \pm 0.0002$  nm, measured by conventional reciprocal space mapping ( $2\theta/\omega$  vs.  $\Delta\omega$ ) and  $\theta-2\theta$  scans.  $\phi$ -scan showed two domains apart by  $90^\circ$  with one domain aligned to the MgO substrate as:  $a // \text{MgO}(110)$ ,  $c // \text{MgO}(001)$ . The electron density of the film deduced by the unit cell volume was in good agreement with that from the XRR fittings, indicating that the chemical component of the films were  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The crystal structure of the films were equivalent to a NaCl-type CrO with 1/3 Cr atoms vacancy along MgO(110) direction in an ordered way.

**Keywords** : chromium monoxide film , x-ray diffraction , reciprocal space mapping , x-ray reflectivity

**PACC** : 7280G , 6110F , 6110

<sup>\*</sup> Project supported by the State Scholarship Fund ( Grant No. 21851030 ) and Natherlands Organization for International Cooperation in Higher Education ( Nuffic ).