MgO/ α -Al₂O₃ 单晶衬底上磁控溅射 Pt 外延薄膜 微结构观测分析

张祎杨^①, 朱华星^①, 姬洪^②, 王瑞雪^①, 张婷^①, 李鲁涛^①, 邱晓燕^{①*}

① 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715;

② 电子科技大学能源科学与工程学院, 成都 610054

* 联系人, E-mail: qxy2001@swu.edu.cn

2015-10-09 收稿, 2015-11-05 修回, 2015-11-06 接受, 2016-01-04 网络版发表

国家自然科学基金(11274257)、重庆市自然科学基金(cstc2014jcyjA40029)和中央高校基本科研业务费专项(XDJK2014B043)资助

摘要 采用射频磁控溅射方法在MgO和 α -Al₂O₃单晶基片上沉积制备Pt外延薄膜, 研究了衬底晶格结构和沉积氛围对薄膜外延生长晶向和表面形貌的影响. 实验研究表明, Pt薄膜外延生长晶向主要受衬底表面晶格结构的影响, 沉积氛围主要影响薄膜表面形貌. X射线衍射分析证明了Pt(100)//MgO(100), Pt(111)//MgO(111), Pt(111)// α -Al₂O₃(0001)和Pt(111)// α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$)的晶面外延关系. 扫描电子显微镜观测发现15%氧分压氛围沉积在MgO(111)和 α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$)衬底上的Pt(111)外延薄膜以三角形晶粒密排堆叠形成平整致密的膜面, 但膜内存在旋转畴缺陷; 而15%氧分压氛围沉积在MgO(100)衬底上的Pt(100)外延薄膜无旋转畴缺陷, 但薄膜表面出现大小不一的微孔.

关键词 Pt 外延薄膜, MgO/ α -Al₂O₃ 单晶衬底, 微结构

随着现代纳米科技的进步和发展, 除了用于存储器件的巨磁氧化物外延薄膜、微电子和光电子设备的高介电常数氧化物外延薄膜外, 金属外延薄膜或超晶格的研究和应用也日新月异. 迄今为止, 研究者们已经成功制备出Ag^[1], Cu^[2], Au^[3], Ti^[4], Ru^[5], Pt^[6-13], NiAl^[14], NiMnSb^[15]以及Fe/Cu超晶格^[16]等金属外延薄膜, 不仅可用作外延薄膜制备的种子层(seed layer)或缓冲层(buffer layer), 同时还可兼作器件电极. 部分具有磁性的金属外延薄膜(如, Ni^[17], Fe^[18], Co^[19]), 还广泛应用于杂化铁磁半导体器件研究. Pt具有良好的导电、导热、耐腐蚀以及稳定的物理性质, 具有面心立方晶体结构, 晶格常数 $a=0.392$ nm, 与大多数钙钛矿材料晶格常数相匹配, 如, (Ba, Sr)TiO₃($a\sim0.39$ nm), Pb(Zr, Ti)O₃($a\sim0.40$ nm), (La,

Ca)MnO₃($a\sim0.38$ nm), YBa₂Cu₃O₇($a\sim0.38$ nm)等, 不仅可作为种子层或缓冲层、制备同晶格结构的外延薄膜堆栈结构^[7], 还广泛用作钙钛矿铁电薄膜存储和电阻存储器的底电极^[20-22]. 目前, 研究者们已分别利用分子束外延(MBE)、气相外延、液相外延、固相外延、激光刻蚀和磁控溅射等方法在不同衬底(如SiO₂^[8], STO^[9,10], Si^[11], Al₂O₃^[12], MgO^[12,13]等)上制备出了Pt外延薄膜. 其中, 磁控溅射法技术简单、成本低, 但其制备的Pt外延薄膜质量还有待于进一步提高. 理论和实验研究发现Pt外延薄膜的择优生长晶向不仅与衬底、种子层或缓冲层的晶格结构以及材料各晶面表面能的大小有关, 还与薄膜制备工艺条件息息相关. 江民红^[6]和Chen等人^[9]分别研究报道了后退火处理时间对薄膜晶粒粒径、含氧氛围对

引用格式: 张祎杨, 朱华星, 姬洪, 等. MgO/ α -Al₂O₃ 单晶衬底上磁控溅射 Pt 外延薄膜微结构观测分析. 科学通报, 2016, 61: 1008-1015

Zhang Y Y, Zhu H X, Ji H, et al. Microstructures of epitaxial Pt films on MgO and α -Al₂O₃ single-crystal substrates deposited by magnetron sputtering (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1008-1015, doi: 10.1360/N972015-1130

Pt外延薄膜择优生长取向的影响,而Gatel等人^[13]则研究了不同衬底温度和薄膜厚度下Pt外延薄膜的生长模式。

本文实验采用磁控溅射法,依据晶格匹配原则,选取了面心立方晶格的氧化镁(MgO, $a=0.421$ nm)和三角晶系的蓝宝石(α -Al₂O₃, $a=0.475$ nm)单晶基片为衬底,对比研究了衬底晶格和沉积氛围对Pt薄膜外延取向和表面形貌的影响,寻找利用磁控溅射方法制备高取向Pt外延薄膜的最优化条件。

1 实验

选取纯度为99.99%的Pt金属靶为溅射靶源,分别选取MgO(100), MgO(111), α -Al₂O₃(0001)和 α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$)单晶基片为衬底,利用JGP450型高真空射频磁控溅射仪沉积制备Pt薄膜。先在水乙醇中超声清洗基片后,用高纯氮气吹干放入沉积室备用。沉积室背底真空为 2.4×10^{-4} Pa,充入总气压为2.7 Pa, O₂(N₂)分压为15%的Ar+O₂(N₂)混合气氛。基片在700℃高温下预处理1 h后,以35 W的工作功率溅射沉积厚约150 nm的Pt薄膜。利用Dektak 6M型光学台阶仪标定薄膜样品厚度,除以沉积时间,得到该制备条件下薄膜平均沉积速率约为10 nm/min。利用

Bede D1型X射线四圆衍射仪(X-ray four-circle diffractometer)探测分析薄膜物相和晶体结构;用JSM-7100F型场发射电子扫描显微镜(SEM)观测薄膜表面形貌,对比研究衬底晶格和沉积氛围对Pt薄膜晶体结构和表面形貌的影响。

2 结果与讨论

2.1 Pt薄膜样品晶体结构观测与分析

图1是在不同氛围沉积在不同晶向MgO和 α -Al₂O₃衬底上150 nm Pt薄膜样品在 2θ - ω 扫描模式下的XRD谱。如图1(a)所示,15%氧分压氛围里沉积Pt薄膜只出现了Pt(200)晶面衍射强峰,而在15%氮分压氛围里沉积Pt薄膜则以Pt(111)和(222)晶面衍射强峰为主,还可观测到微弱的Pt(200)衍射峰(见图1(a)中用对数纵坐标绘制的局部放大图)。这表明MgO(100)衬底上15%氧分压氛围沉积可得到Pt(100)外延薄膜,而在15%氮分压氛围沉积薄膜则是沿<111>晶向高度择优取向生长的Pt薄膜。以上实验结果证明,当衬底为MgO(100)单晶基片时,沉积氛围对Pt薄膜外延生长取向也有着决定性的影响。当衬底为MgO(111)单晶基片时,15%氧分压和15%氮分压

图1 (网络版彩色)15%氧(氮)分压氛围中分别沉积在MgO(100) (a), MgO(111) (b), α -Al₂O₃(0001) (c)和 α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$) (d)衬底上150 nm Pt薄膜的 2θ - ω 扫描XRD谱

Figure 1 (Color online) X-ray 2θ - ω scan plots of 150 nm Pt films deposited on MgO(100) (a), MgO(111) (b), α -Al₂O₃(0001) (c), and α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$) (d) substrates in 2.7 Pa mixed ambient with an O₂(N₂)-Ar ratio of 15%

氛围里沉积Pt薄膜XRD谱则基本相同. 除衬底衍射峰外, 图1(b)只出现了Pt(111)和(222)两个晶面衍射峰, 这证明MgO(111)衬底上沉积的Pt薄膜都沿<111>晶向外延生长, 沉积氛围对其没有影响. 当衬底为 α -Al₂O₃(0001)和 α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$)单晶基片时, 15%氧(氮)分压氛围生长的Pt薄膜都只出现了很强的Pt(111)和Pt(222)晶面衍射峰, 分别如图1(c)和(d)所示. 这表明在 α -Al₂O₃(0001)和 α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$)衬底上都可获得沿<111>晶向外延生长的Pt薄膜, 并且生长氛围对薄膜的外延生长取向也没有明显影响.

如上所述, Pt(111)外延薄膜的生长与沉积氛围无关, 而Pt(100)外延薄膜却只能在含氧氛围且在MgO(100)衬底上生长方可获得. 这是因为Pt(100)晶面的表面能(1286 erg/cm²)远大于Pt(111)晶面表面能(977 erg/cm²)^[23], 相对更不稳定, 根据能量最低原理, 相同条件下更易于生成Pt(111)外延薄膜. 而本文实验中, 沉积氛围中掺入的氧气使得薄膜中的硫化物杂质在高温下氧化挥发, 释放了薄膜表面部分缺陷应力, 有效地降低了Pt(100)晶面表面能, 再加上MgO(100)衬底的晶格应力作用, 从而生成了Pt(100)外延薄膜.

为了进一步确定Pt外延薄膜内部的晶向外延关

系, 选取了在优化条件下获得的4个Pt外延薄膜样品进行了X射线 ϕ 扫描测试. 图2(a)是在15%氧分压氛围里制备的Pt(100)/MgO(100)薄膜样品分别在Pt{111}和MgO{111}晶面内的 ϕ 扫描图谱. 图谱中出现4个相互对应的角度间隔为90°的衍射峰, 这证明了Pt薄膜具有和MgO(100)相同的四重对称轴, 即Pt薄膜是以“立方-立方”结构在MgO(100)衬底上以Pt(100)/MgO(100)晶向外延生长. 图2(b)是在15%氧分压氛围沉积制备的Pt(111)/MgO(111)样品分别在Pt{113}和MgO{113}晶面内的 ϕ 扫描图谱. MgO属于立方晶系结构, {113}晶面绕法线方向旋转360°具有三重对称轴, 所以图2(b)中衬底出现了3个角度间隔为120°的衍射峰. 但同属于立方晶系结构的Pt薄膜却出现了衍射峰强度相差近10倍的两组衍射峰, 每组含3个角度间隔接近120°的衍射峰, 共计6个衍射峰. 由于两组衍射峰强度相差太大, 为便于区分, 采用了半对数纵坐标绘图, 并用两种不同颜色分别标注两组衍射峰值. 两组三重对称衍射峰的出现说明Pt薄膜虽然与MgO外平面满足Pt(111)/MgO(111)外延生长关系, 但薄膜内部存在两种三重旋转晶畴, 其中一种旋转晶畴占主导地位. 图2(c)是15%氧分压氛围沉积的Pt(111)/ α -Al₂O₃(0001)样品分别在Pt{200}和

图2 (网络版彩色)15%氧分压氛围中沉积在MgO(100)衬底上Pt(100)外延薄膜(a)以及分别沉积在MgO(111)(b), α -Al₂O₃(0001)(c)和 α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$)(d)衬底上Pt(111)外延薄膜的 ϕ 扫描XRD图谱

Figure 2 (Color online) X-ray ϕ -scan plots of Pt(100)/MgO(100) (a), Pt(111)/MgO(111) (b), Pt(111)/ α -Al₂O₃(0001) (c) and Pt(111)/ α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$) (d) samples deposited in 2.7 Pa mixed ambient with an O₂-Ar ratio of 15%

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\{10\bar{1}4\}$ 晶面内的 ϕ 扫描谱。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属于三方晶系结构,所以衬底出现了3个角度间隔为 120° 的衍射峰,而Pt(111)薄膜则出现了3组衍射峰(用3种不同颜色标注区分),每组含3个角度间隔为 120° 的衍射峰,共计9个衍射峰。值得注意的是这3组衍射峰强度也有所差异,这表明Pt(111)薄膜内含有大小和数量相差较大的3种旋转畴缺陷。图2(d)是15%氧分压氛围沉积的Pt(111)// $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ 样品分别在Pt{200}和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\{11\bar{2}6\}$ 晶面内的 ϕ 扫描谱。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\{11\bar{2}6\}$ 具有一重对称轴,本应出现一个衍射峰,但图2(d)中衬底出现了两个衍射峰,这表明衬底本身存在孪晶缺陷。薄膜出现了4组强度差异更大的衍射峰(用四种不同颜色标注区分),每组含3个角度间隔为 120° 的衍射峰,共计12个衍射峰。这说明在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ 衬底上沉积的Pt(111)外延薄膜含有大小和数量相差很大的4种旋转畴缺陷。

Pt(111)外延薄膜出现多组三重衍射峰揭示出薄膜内存在多种三重旋转晶畴缺陷。这是因为Pt外延薄膜是在 700°C 高温中沉积,薄膜生长过程中的热应力和晶格失配带来的晶格应力若不能得到有效地释放,则很容易生成旋转晶畴缺陷。MgO和Pt都为面心立方晶格结构,而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则为三方晶格结构,因此 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上制备Pt外延薄膜不仅存在晶格常数失配,还存在更为严重的晶格结构失配,所以相对MgO衬底, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上生长的Pt(111)外延薄膜具有更大的晶格失配应力,因此生成了多组旋转晶畴缺陷。

综上所述,Pt(100)//MgO(100)样品属于“立方-立方”晶格外延,薄膜内几乎无旋转晶畴缺陷;而Pt(111)//MgO(111)样品虽然也属于“立方-立方”晶

格外延关系,但薄膜中存在两种旋转晶畴缺陷。而Pt(111)// $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 和Pt(111)// $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ 样品属于“立方-三方”晶格外延,晶格结构的差异导致薄膜生长过程中存在较大应力,薄膜通过生成更高密度的旋转晶畴缺陷有效地释放应力,从而使得Pt(111)薄膜在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基片上实现外延生长。

2.2 Pt薄膜样品表面形貌观测与分析

无论是用作生长其他外延薄膜的种子层,还是用作外延薄膜器件的底电极,都要求Pt外延薄膜具有微米量级以上的表面平整度、致密性和均匀性。因此我们接下来对比观测了不同晶向衬底和沉积氛围对Pt外延薄膜表面形貌的影响。图3是分别在15%氮(氧)分压氛围沉积在MgO(100)衬底上150 nm Pt薄膜表面形貌的SEM照片。观测发现,15%氮分压氛围沉积制备的沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向择优生长的Pt薄膜表面平整致密,呈现龟裂状晶界,薄膜表面零星分布少量孔径 < 20 nm的针孔(图3(a))。而15%氧分压氛围中沉积制备的Pt(100)外延薄膜呈现典型的层状堆砌形貌,但每层膜面都观测到大量孔径在 $10\sim 100$ nm之间的孔洞,部分孔洞彼此相连长大在薄膜表面形成山脊沟壑形貌,如图3(b)所示。图4是15%氮(氧)分压氛围沉积在MgO(111)衬底上150 nm Pt(111)外延薄膜表面形貌的SEM照片。虽然XRD衍射证实沉积氛围对Pt(111)//MgO(111)样品晶体结构无明显影响(图1(b)),但是对薄膜表面形貌影响巨大。如图4(a)所示,在15%氮分压氛围沉积Pt(111)外延薄膜表面呈现不规则的絮状结构,并夹杂大量孔径在 $10\sim 50$ nm之间的针孔(图4(a)),这些针孔的出现严重降低了薄膜的致密性。相比之下,15%氧分压氛围沉积Pt(111)外延薄膜

图3 MgO(100)单晶基片上在15%氮分压氛围制备的Pt(111)高度择优取向薄膜(a)以及在15%氧分压氛围制备的Pt(100)外延薄膜(b)的SEM照片

Figure 3 SEM images of highly oriented Pt(111) films on MgO(100) substrates deposited in 2.7 Pa mixed ambient with a $\text{N}_2\text{-Ar}$ ratio of 15% (a) and epitaxial Pt(100) films on MgO(100) substrates deposited in 2.7 Pa mixed ambient with an $\text{O}_2\text{-Ar}$ ratio of 15% (b)

图4 15%氮分压(a)和15%氧分压(b)氛围沉积在MgO(111)基片上150 nm Pt(111)外延薄膜的SEM图片

Figure 4 SEM images of 150 nm epitaxial Pt(111) films on MgO(111) substrates deposited in 2.7 Pa mixed ambient with a N_2 -Ar (a) or O_2 -Ar ratio (b) of 15%

以三角形晶粒密排堆叠形成相对平整的层状膜面,图中字母A标示的黑色衬度区域为上下层膜面错开形成的台阶面.

当选择 $\alpha-Al_2O_3(0001)$ 单晶基片为衬底时,相同沉积条件下无论是含氮还是含氧氛围中均获得Pt(111)外延薄膜,但二者表面形貌却大相径庭.如图5(a)所示,15%氮分压氛围沉积Pt(111)外延薄膜表面呈现环形山脊晶界,薄膜表面零星分布少量针孔,但数量远少于MgO衬底上Pt薄膜样品.而15%氧分压氛围沉积Pt(111)外延薄膜具有与图4(b)类似的三

角形晶粒拼接堆叠形成的层状结构,但薄膜局部区域可明显观测到位错,间隙等晶界缺陷,薄膜表面粗糙度也更大(图5(b)).当衬底为 $\alpha-Al_2O_3(01\bar{1}2)$ 单晶基片时,含氮或含氧氛围中沉积薄膜也都为Pt(111)外延薄膜,但薄膜表面形貌依然有所差异.15%氮分压氛围沉积薄膜表面呈现不规则的片状形貌,表面粗糙度较大(图6(a));而15%氧分压氛围制备薄膜表面由三角形片状晶粒组成平整致密的表面,夹杂少量针孔和间隙(见图6(b)).

值得注意的是,本文制备出的Pt外延薄膜样品表

图5 15%氮分压(a)和15%氧分压(b)氛围沉积在 $\alpha-Al_2O_3(0001)$ 基片上的150 nm Pt(111)外延薄膜的SEM照片

Figure 5 SEM images of 150 nm epitaxial Pt(111) films on $\alpha-Al_2O_3(0001)$ substrates deposited in 2.7 Pa mixed ambient with a N_2 -Ar (a) or O_2 -Ar ratio (b) of 15%

图6 15%氮分压(a)和15%氧分压(b)氛围制备沉积在 $\alpha-Al_2O_3(01\bar{1}2)$ 单晶衬底上150 nm Pt(111)外延薄膜的SEM图片

Figure 6 SEM images of 150 nm epitaxial Pt(111) films on $\alpha-Al_2O_3(01\bar{1}2)$ substrates deposited in 2.7 Pa mixed ambient with a N_2 -Ar (a) or O_2 -Ar ratio (b) of 15%

面或多或少具有一定的微孔。关于金属薄膜表面孔洞的研究可追溯到20世纪80年代^[24-27],研究者普遍认为这是金属薄膜原子团在高温凝聚成膜过程中降低表面能的一种有效途径,孔径的大小与薄膜厚度^[25]、高温下薄膜的拉伸应力^[28]以及薄膜中的硫化物杂质^[10]有关。而在本文中,沉积氛围不仅对薄膜表面形貌有所影响,而且微孔的形状和大小也有所不同。Pt(100)外延薄膜表面微孔相对较多较大,基本形状呈正方形(图3(b));而Pt(111)外延薄膜表面微孔相对较少,主要呈三角形(图5(b)和6(b))。这是因为在沉积氛围和衬底晶格应力的共同影响下薄膜沿着不同的晶向外延生长形成薄膜。薄膜表面微孔不仅取决于薄膜晶体结构,还受到薄膜外表面原子排列方式、晶面表面能以及薄膜表面分子生长动力学的影响。本文实验仅在氧气氛围中MgO(100)衬底上获得了Pt(100)外延薄膜,其他条件下获得的都是Pt(111)外延薄膜。Pt(100)晶面内原子为面心正方形排列,其晶面表面能比原子为三角形排列的Pt(111)晶面要高^[23],所以相对不稳定,更容易形成间隙等晶格缺陷,因此Pt(100)外延薄膜表面的方形微孔比Pt(111)外延薄膜表面的三角形微孔更多,高密度的微孔彼此相连长大,所以Pt(100)外延薄膜表面的孔径也比Pt(111)外延薄膜表面的孔径要大。另一方面,相比物性稳定的 α -Al₂O₃衬底,MgO衬底的水解性也可能是

导致薄膜或多或少出现微孔的原因之一。

综上所述,含氧或含氮氛围对Pt外延薄膜表面形貌影响巨大。对比观测实验表明15%氧分压氛围沉积在MgO(111)和 α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$)衬底上Pt(111)外延薄膜具有相对平整致密的表面形貌。而在15%氧分压氛围MgO(100)衬底上获得Pt(100)外延薄膜表面却出现了大小不一的微孔。

3 结论

本文实验采用磁控溅射法,在优化制备条件下(700℃衬底温度,15%氮/氧分压,2.7 Pa工作气压,35 W工作功率)分别在MgO(111), α -Al₂O₃(0001)和 α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$)衬底上沉积获得了Pt(111)外延薄膜。XRD和SEM观测分析表明Pt(111)外延薄膜生长晶向主要受衬底表面晶格结构影响,沉积氛围只影响其表面形貌。对比观测实验结果表明,15%氧分压氛围中沉积在MgO(111)和 α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$)衬底上的Pt(111)外延薄膜由三角形晶粒密排堆叠形成平整致密的膜面,但膜内存在高密度的旋转畴缺陷。相比之下,Pt(100)外延薄膜同时受到衬底表面晶格结构和沉积氛围的影响。本文利用磁控溅射在15%氧分压氛围MgO(100)衬底上成功制备出无旋转畴缺陷的Pt(100)外延薄膜,但如何减少并消除薄膜中的微孔还需要进一步的研究。

参考文献

- 1 Lince J R, Nelson J G, Williams R S. Epitaxial growth of Ag films on Ge(001). *J Vac Sci Technol B*, 1983, 1: 553-557
- 2 David L M, Mark W K, Justin M S, et al. Epitaxial (111) films of Cu, Ni, and Cu_xNi_y on α -Al₂O₃(0001) for graphene growth by chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 2012, 112: 064317
- 3 Billy W S, Calvin O T. Epitaxial Au films on low index faces of Ge. *Appl Phys Lett*, 1966, 8: 223-225
- 4 Grünbaum E, Schwar R. Epitaxial growth of titanium films on mica. *J Appl Phys*, 1969, 40: 3364-3369
- 5 Zei M S. Epitaxial growth of Co and Ru on Pt(111). *J Phys Chem C*, 2015, 119: 3090-3101
- 6 Jiang M H, Gu Z F, Liu X Y, et al. Preparation of (111) orientation preference Pt films by RF magnetron sputtering (in Chinese). *Microfabr Technol*, 2006, 2: 33-36 [江民红, 顾正飞, 刘心宇, 等. 射频磁控溅射法制备(111)取向Pt薄膜. *微细加工技术*, 2006, 2: 33-36]
- 7 Matsumoto T, Tamai K, Murashima Y, et al. Development of Pt/MgO(100) buffer layers for orientation control of perovskite oxide thin films. *Jpn J Appl Phys*, 2008, 47: 7565-7569
- 8 Lu J, Wu J H, Zhao G, et al. Preparation of strongly(111) oriented Pt films by RF sputtering (in Chinese). *Microfabr Technol*, 2004, 1: 41-46 [鲁健, 吴建华, 赵刚, 等. 溅射法制备高取向Pt薄膜的工艺研究. *微细加工技术*, 2004, 1: 41-46]
- 9 Chen X, Garrent T, Liu S W, et al. Scanning tunnelling microscopy studies of growth morphology in highly epitaxial c-axis oriented Pt thin film on (001) SrTiO₃. *Surf Sci*, 2003, 542: L655-L661
- 10 Xu X M, Liu J, Yuan Z, et al. Single crystalline highly epitaxial Pt thin films on (001) SrTiO₃. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 102102
- 11 Tiwari P, Wu X D, Foltyn S R, et al. Synthesis of epitaxial Pt on (100)Si using TiN buffer layer by pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 2693-2695
- 12 Lairson B M, Visokay M R, Sinclair R, et al. Epitaxial Pt(001), Pt(110) and Pt(111) films on MgO(001), MgO(110), MgO(111) and Al₂O₃(0001). *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 1390-1392

- 13 Gatel C, Baules P, Snoeck E. Morphology of Pt islands grown on MgO(001). *J Cryst Growth*, 2003, 252: 424–432
- 14 Hirano S, Tanimoto M, Takigami T, et al. Morphology of molecular beam epitaxy grown NiAl on GaAs studied by scanning tunneling microscopy. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 69–71
- 15 Roy W V, Boeck J D, Brijs B, et al. Epitaxial NiMnSb films on GaAs(001). *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 4190–4192
- 16 Schreiner W H, Mosca D H, Teixeira S R, et al. Epitaxial Fe/Cu superlattices on Si(111). *J Appl Phys*, 1992, 72: 5682–5686
- 17 Zhang Z D, Lukaszew R A, Cionca C, et al. Correlated structural and magnetization reversal studies on epitaxial Ni films grown with molecular beam epitaxy and with sputtering. *J Vac Sci Technol A*, 2004, 22: 1868–1872
- 18 Cheng Y T, Chen Y L, Karmarkar M M, et al. Epitaxial growth of α -Fe films on Si(111) substrates. *Appl Phys Lett*, 1991, 59: 953–955
- 19 Yabuhara O, Ohtake M, Nukaga Y, et al. Preparation and characterization of Co epitaxial thin films on Al_2O_3 (0001) single-crystal substrates. *J Phys: Conf Ser*, 2011, 266: 012049
- 20 Du W J, Lu W, Zheng P, et al. Microstructure and electric properties of PZT thin films prepared on different bottom electrodes (in Chinese). *J Funct Mater Dev*, 2004, 10: 289–293 [杜文娟, 陆维, 郑萍, 等. 电极对 PZT 铁电薄膜的微观结构和电性能的影响. 功能材料与器件学报, 2004, 10: 289–293]
- 21 Peng L T, Lin G Q, Liao H W. Research of preparation and properties of lower-electrode of ferroelectric thin film memory (in Chinese). *Infor Recor Mater*, 2002, 3: 9–12 [彭烈涛, 林更琪, 廖红伟, 等. 铁电薄膜存储器底电极 Pt/Ti 的制备及性能研究. 信息记录材料, 2002, 3: 9–12]
- 22 Zhen Y, Zhang Y Y, Zhu H X, et al. Resistive switching properties of $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ stacked structures (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2015, 45: 037002 [郑烨, 张祎杨, 朱华星, 等. $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ 纳米堆栈结构的电阻开关特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45: 037002]
- 23 Galeev T K, Bulgakov N N, Savelieva G A, et al. Surface properties of platinum and palladium. *React Kinet Catal Lett*, 1980, 14: 61–65
- 24 Srolovitz D J, Goldiner M G. The thermodynamics and kinetics of film agglomeration. *J Miner Metals Mater Soc*, 1995, 47: 31–36
- 25 Jiran E, Thompson C V. Capillary instabilities in thin films. *J Electr Mat*, 1990, 19: 1153–1160
- 26 Sharma S K, Spitz J. Hillock formation, hole growth and agglomeration in thin silver films. *Thin Solid Films*, 1980, 65: 31–36
- 27 Murarka S P, Kinsbron E, Fraser D B, et al. High temperature stability of PtSi formed by reaction of metal with silicon or by cosputtering. *J Appl Phys*, 54: 6943–6951
- 28 Samara L F, Klavs F J, Martin A S. Investigation of high-temperature degradation of platinum thin films with an in situ resistance measurement apparatus. *J Microelectromech S*, 1998, 7: 128–135

Microstructures of epitaxial Pt films on MgO and α -Al₂O₃ single-crystal substrates deposited by magnetron sputtering

ZHANG YiYang¹, ZHU HuaXing¹, JI Hong², WANG RuiXue¹, ZHANG Ting¹, LI LuTao¹ & QIU XiaoYan¹

¹ School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

² School of Energy Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

Platinum is widely used for conductive electrodes due to its excellent electrical conductivity, good chemical stability and high work function, and is also used to be seed/buffer layers for the growth of epitaxial perovskite oxide films because it owns a closed-packed face-centered cubic lattice structure with a lattice constant ($a = 0.3923$ nm) matching with most of the perovskite materials, such as (Ba,Sr)TiO₃ ($a = 0.39$ nm), Pb(Zr,Ti)O₃ ($a = 0.40$ nm), (La,Ca)MnO₃ ($a = 0.38$ nm) and YBa₂Cu₃O₇ ($a = 0.38$ nm). However, there is a lack of deep studies on the growth of epitaxial Pt film, especial for the metastable Pt(100) film, because the Pt(100) crystal plane has a higher surface free energy and a bigger defect density than other crystal planes.

In this paper, 150 nm-thick epitaxial Pt films have been deposited by magnetron sputtering at 700°C on MgO(100), MgO(111), α -Al₂O₃(0001) and α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$) substrates respectively. The working power is 35 W, and the deposition ambient is 2.7 Pa mixed ambient with a N₂-Ar or O₂-Ar ratio of 15%. Their lattice structures have been investigated by using the linked 2θ - ω and ϕ -scan techniques of four-circle x-ray diffractometer, and their surface morphology characteristics have been observed by using scanning electron microscope. X-ray ϕ -scan patterns reveal a “cubic-on-cubic” epitaxial growth of the Pt(100) film on the MgO(100) substrate and the Pt(111) film on the MgO(111) substrate, while a “cubic-on-trigonal” epitaxial growth of the Pt(111) film on the α -Al₂O₃(0001) and α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$) substrate. The epitaxial Pt(100) film on the MgO(100) substrate has no rotation domain defects. However, the epitaxial Pt(111) films on the α -Al₂O₃(0001) and α -Al₂O₃(01 $\bar{1}2$) substrates have more than one kind of threefold rotation domain defects. It is attributed to the large lattice strains due to the lattice mismatch between the cubic lattice Pt film and the trigonal lattice α -Al₂O₃ substrate. The orientation of epitaxial Pt thin films is dominated by lattice structure of substrate, while its surface morphology is strongly dependent on deposition ambient. Scanning electron microscopy observation reveals epitaxial Pt(111) films deposited in the mixed ambient with a N₂-Ar ratio of 15% show a rough and irregular surface, while epitaxial Pt(111) films deposited in the mixed ambient with an O₂-Ar ratio of 15% exhibit a smooth and dense surface self-assembled by triangle crystal grains. On the other hand, epitaxial Pt(100) films on MgO(100) substrates deposited in the mixed ambient with an O₂-Ar ratio of 15% show a multilayer structure embedded with some random square pinholes.

epitaxial Pt thin film, MgO/ α -Al₂O₃ single-crystal substrate, microstructure

doi: 10.1360/N972015-1130