

GaN 基底上集成介电薄膜材料的生长方法研究

李言荣, 朱俊, 罗文博, 张万里, 刘兴钊

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)



李言荣

摘要: 将以极化为特征、具有丰富功能特性的介电氧化物材料通过外延薄膜的方式, 在半导体 GaN 上制备介电氧化物/GaN 集成薄膜, 其多功能一体化与界面耦合效应可推动电子系统单片集成化的进一步发展。然而, 由于 2 类材料物理、化学性质的巨大差异, 在 GaN 上生长介电薄膜会出现严重的相容性生长问题。采用激光分子束外延技术(LMBE), 通过弹性应变的 TiO₂ 的缓冲层来减小晶格失配度, 降低介电薄膜生长温度, 控制界面应变释放而产生的失配位错, 提高了介电薄膜外延质量; 通过低温外延生长 MgO 阻挡层, 形成稳定的氧化物/GaN 界面, 阻挡后续高温生长产生的扩散反应; 最终采用 TiO₂/MgO 组合缓冲层控制介电/GaN 集成薄膜生长取向、界面扩散, 降低集成薄膜的界面态密度, 保护 GaN 半导体材料的性能。所建立的界面可控的相容性生长方法, 为相关集成器件的研发提供了一条可行的新途径。

关键词: 介电薄膜; GaN; 缓冲层; 界面控制; 集成生长

中图分类号: O484.1; TB383 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2012)02-0045-09

Study on the Growth of Integrated Dielectric Films on GaN Substrates

LI Yanrong, ZHU Jun, LUO Wenbo, ZHANG Wanli, LIU Xingzhao

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronics Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The integration of multifunctional oxide dielectrics possessing spontaneous polarization with GaN semiconductors can put forward a new direction of developing electronic devices with higher performances. However, dielectric oxides and GaN semiconductors are quite different from each other. It will cause many problems when the two kinds of materials are integrated together. Laser molecular beam epitaxy (LMBE) was used to realize epitaxial growth of dielectric films on GaN substrates. TiO₂ template layer was inserted between SrTiO₃ dielectric film and GaN to reduce lattice mismatch. It was found that the growth temperature of SrTiO₃ films was decreased by 200 °C due to similar Ti-O₆ octahedron structure between TiO₂ and STO. In addition, it was found that the strong ionic characteristics of MgO can lead to the remarkable reduction of the interface diffusion between oxide and GaN. Thus TiO₂/MgO combined buffer layer was used to realize compatible integrated growth of dielectric/GaN structures which can preserve the semiconductor surface and induce dielectric film epitaxial growth. This new method can provide a practical technique to develop new devices containing dielectrics and GaN.

Key words: dielectric films; GaN; buffer layer; interface control; compatible growth

1 前言

氧化物介电材料具有铁电、压电、热释电、高 k 介电、非线性光学等多种性能, 在电阻、电容、电感、微波电路元件以及其他无源电子器件中有重要和广泛的应用。半导体材料具有电子输运特性, 是微电子和光电子

工业的基础材料, 成为各种有源电子器件的支撑主体。近年来, 电子信息系统的微小型化和单片化的需求, 不断促进了电子材料的薄膜化和电子器件的片式化的快速发展。为此, 将功能氧化物材料与半导体材料通过固态薄膜的形式生长在一起, 形成介电/半导体集成结构, 利用这种集成薄膜的一体化特性, 可将介电无源器件与半导体有源器件集成, 实现有源-无源的多功能集成化和模块化, 增强集约化的系统功能, 促进电子系统小型化和单片化。另一方面, 在介电/半导体集成薄膜中, 可利用介电材料大的极化和由于界面晶格失配引入的大

收稿日期: 2011-08-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50932002)

通信作者: 李言荣, 男, 1962年生, 中国工程院院士

的界面应变,来调控半导体的输运特性(载流子浓度和迁移率等),有可能通过界面诱导和耦合出现新的性能,为新型电子器件的制备提供新的自由度。所以,介电与半导体集成,无论在科学意义上,还是在器件应用上,都具有十分重要的研究意义。

由于介电/半导体集成薄膜的生长和性能研究有极大的科学研究价值和重要的应用前景,所以已逐渐引起了包括美国 DOE 和 DAPA 等国内外一些研究机构的关注和资助,并在理论和实验方面进行了探索。如,2004 年 Yale 大学的 Ahn 等人通过第一性原理计算预言氧化物薄膜与半导体薄膜的集成将会产生新效应和新器件^[1];2005 年,Michigan 大学研究人员从理论上探索了介电/半导体异质结中介电极化对半导体载流子输运特性的强烈影响^[2]。对介电/半导体集成薄膜的实验研究,国内外研究小组主要关注在硅衬底上生长可替代传统 MOS 器件上的栅介质层 SiO₂ 的高介电常数介质材料,如在 Si 上制备纳米厚度的非晶 LaAlO₃ 和 CaZrO₃ 介质层^[3-4],在 Si 上外延生长 SrTiO₃ 或 BaTiO₃ 介电薄膜^[5-6]。Motorola 公司研究人员在第二代半导体 GaAs 上,也探索了钙钛矿结构的氧化物薄膜的生长行为^[7]。GaN 作为宽禁带第三代半导体材料,具有禁带宽度大、击穿电场高、热导率大、抗辐射能力强等特点,特别是 AlGaIn/GaN 具有界面间高浓度二维电子气的特点,在高频、高功率、高压器件中有广泛应用。国外研究小组在 GaN 半导体上也进行了氧化物功能材料生长研究。如:Yale 大学一研究小组在 GaN 上制备了外延的铁磁 YmnO₃ 薄膜^[8];West Virginia 大学采用分子束外延方法在 GaN 上制备了 YmnO₃ 薄膜^[9];此外,国外也有在 AlGaIn/GaN 上生长铁电薄膜,采用铁电极化调控半导体沟道的二维电子气的浓度^[10],发现在 GaN 上直接沉积的氧化物 Pb(ZrTi)O₃ 为多晶结构,并且对半导体载流子的作用没有明显的正效应报道。介电材料与半导体材料晶体结构、物理化学性质差别很大,在介电半导体生长时由于大的晶格失配、生长温度与气氛的差异,将导致界面反应扩散严重、介电薄膜取向差、半导体表面特性恶化。所以目前国内外在 GaN 与氧化物介电薄膜的集成生长与性能研究上仍然处于探索阶段。

采用缓冲层的方法在 GaN 半导体上制备氧化物外延薄膜是一种可行的方法,如 Penn State 大学在 GaN 上采用 TiO₂ 作为缓冲层制备了外延的多铁 BiFeO₃ 薄膜^[11],但过厚的缓冲层影响了介电与半导体性能的相互作用。在我们最近开展的研究中,采用激光分子束外延(L-MBE)方法,可实现在原子尺度上介电/半导体集成薄膜的可控生长,用纳米厚度的 TiO₂ 诱导生长了高

质量的介电薄膜 SrTiO₃^[12],但进一步研究发现界面仍然存在一定的反应扩散。一般来讲,缓冲层材料必须要满足以下条件:①与基片和薄膜的晶格失配均较小;②缓冲层在热力学上处于稳定状态,能与膜和基片形成稳定接触;③电学性能应达到相应器件的要求。TiO₂ 可以减小介电薄膜与 GaN 的晶格失配,但仍然存在热力学稳定性较差和电学特性如带隙 E_g 小等缺陷。立方结构的 MgO 材料晶格常数为 0.421 nm。MgO 具有高达 7.8 eV 的禁带宽度,与 GaN 的导带偏移量 ΔE_c 为 3.3 eV,可以有效地阻挡漏电流的产生。此外,MgO 与 GaN 之间的界面态密度较小($2 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$),被广泛用作 AlGaIn/GaN HEMT 器件的钝化材料和栅介质^[13]。因此本论文首先研究了 MgO 势垒层的阻挡 STO/GaN 界面反应扩散的作用;结合前期 TiO₂ 模板层诱导 STO 薄膜生长的工作,提出并实现采用 TiO₂/MgO 组合缓冲层,实现界面可控的介电薄膜与 GaN 的相容性生长。

2 实验方法

采用激光分子束外延(Laser-Molecular Beam Epitaxy)方法在 GaN 衬底上生长 SrTiO₃ 介电氧化物薄膜和 MgO, TiO₂ 缓冲层。实验中使用中电集团 55 所通过金属有机物气相沉积(MOCVD)方法在 c 取向蓝宝石基片上生长的 2 μm GaN 厚膜和 AlGaIn/GaN 异质结作为衬底,采用固相烧结的 STO, MgO, TiO₂ 陶瓷作为靶材。激光器为德国 LAMBDA PHYSIK 公司生产的 Compex 201 KrF 准分子激光器(脉冲宽度为 30 ns、波长为 248 nm)。实验中采用频率范围为 1 ~ 5 Hz,能量 100 ~ 150 mJ 的脉冲激光轰击陶瓷靶面进行薄膜制备。采用反射式高能电子衍射(RHEED)原位实时监测氧化物薄膜的外延生长过程,并通过与计算机相连的 CCD 相机进行数据采集和图像处理。

采用英国 BEDE 公司生产的 BEDE D1 型四圆衍射仪对在 GaN 衬底上制备的氧化物薄膜生长取向以及外延关系进行分析。采用 ESCALAB MK-II 能谱分析仪进行深度剖析的 X 射线光电子能谱分析仪获取多层薄膜化学成分的深度分布,以确定不同缓冲层对界面扩散的阻挡作用。此外,本研究还通过半导体载流子输运特性和界面态密度测试研究了不同缓冲层对集成薄膜电学性能的影响。其中,半导体载流子输运特性使用自行搭建的变温霍尔效应仪器系统进行测试,该系统包含可换向永磁铁、SV-12 变温恒温器、CVM-200 电输运性质测试仪、霍尔探头等设备。采用 HP 4155B 半导体参数测试仪测量集成薄膜漏电流特性。

3 结果与讨论

3.1 STO/GaN 集成薄膜的生长

采用 RHEED 对 STO 薄膜在 GaN 上的生长过程进行原位监测, 得到的衍射图案变化过程如图 1a, b 所示。在 STO 开始沉积后, GaN 的衍射图案逐渐变暗直至消失。当基片温度为 700 °C 时, 随着 STO 薄膜厚度的增加而呈现出明显的电子衍射图像。随着温度的降低, 基片温度为 600 °C 时制备的 STO 薄膜衍射强度明显变弱, 而在 500 °C 生长的 STO 薄膜在整个生长过程中始终没有明显的衍射图案出现, 表明在该温度下生长的 STO 薄膜没有面内织构存在。通过对 RHEED 衍射图像的分析, 确定 STO 介电氧化物薄膜与 GaN 半导体衬底之间的外延关系为 $\text{STO}(111)[110]//\text{GaN}(0002)[1\bar{1}20]$ 。钙钛矿结构的 STO 材料具有立方结构, 其晶格常数为 0.391 nm; GaN(0002)面具有六方对称性, 其 a 轴晶格常数为 0.319 nm, 因此 STO 与 GaN 之间的晶格失配度约为 -13.3%。大的晶格失配度导致结晶质量差, 摇摆曲线半高宽达到 1°左右, 同时 STO 薄膜的最低外延生长温度高, 可能会导致严重的界面扩散问题。

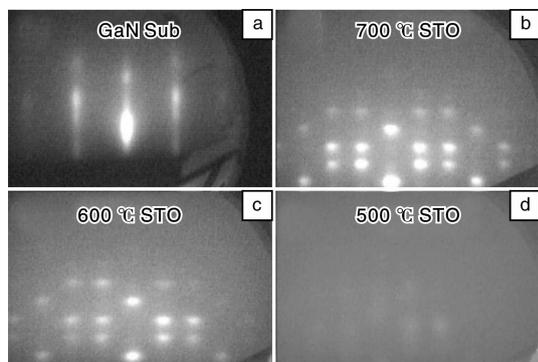


图 1 GaN 衬底及不同温度下制备的 STO 薄膜 RHEED 衍射图谱

Fig. 1 RHEED patterns of STO films on GaN deposited at different temperatures

为了进一步获取 STO/GaN 集成薄膜界面化学成分分布信息, 我们采用深度剖析的 XPS 对 STO/GaN 界面进行了分析, 分析结果如图 2 所示。在 STO 层, Sr: Ti: O 的比例大约是 1: 1: 3, 说明我们制备的 STO 薄膜化学计量比是满足钙钛矿 ABO_3 的比例的。可以看到, 由于在 GaN 上直接制备 STO 薄膜时生长温度高, 所以在 GaN 中发生了严重的互扩散, 其中以氧向 GaN 中扩散最为严重。界面扩散不仅会降低 STO 薄膜的外延质量, 同时也会导致 GaN 半导体性能的退化。

3.2 TiO_2 缓冲层对集成薄膜生长的影响

由于氧化物的高温生长导致严重的界面扩散问题,

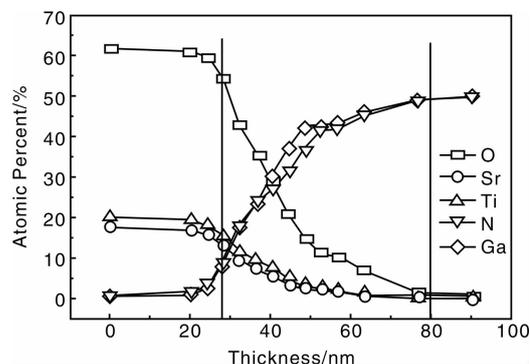


图 2 STO/GaN 界面化学成分分布图

Fig. 2 chemical element distribution of STO/GaN interface

将会严重破坏 GaN 半导体的性能。通过降低氧化物薄膜的生长温度, 可以有效减少界面扩散。为寻求 TiO_2 缓冲层上 STO 薄膜的最低外延生长温度, 使用 RHEED 监测 600 °C 到 300 °C 这一温度变化区间内 TiO_2 和 STO 的电子衍射图谱, 所有衍射图样均为电子束沿 GaN 基片 $[1\bar{1}20]$ 方向入射,

图 3 所示为在不同温度下沉积的 TiO_2 缓冲层的 RHEED 图谱的演变过程。从图中我们可以看到, 温度从 600 °C 变化至 400 °C, 均能在沉积开始后观察到 TiO_2 薄膜的衍射图样, 如图 3a, b, c 所示, 明亮尖锐的衍射条纹说明在此温度范围内 TiO_2 薄膜能够保持良好的层状外延生长, 保证了作为缓冲层所需要的表面平整度。温度为 300 °C 时衍射图样很模糊, 如图 3d 所示, 说明 TiO_2 薄膜未能很好结晶。上述结果表明 TiO_2 薄膜的最低结晶温度约为 300 °C。

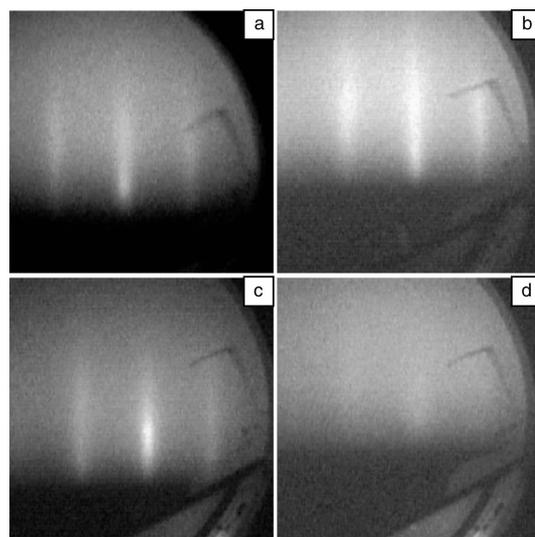


图 3 不同温度下沉积的 TiO_2 缓冲层的 RHEED 图谱:

(a) 600 °C, (b) 500 °C, (c) 400 °C, (d) 300 °C

Fig. 3 RHEED patterns of TiO_2 buffer layers deposited at different temperatures

进一步分析不同生长温度下的 STO 薄膜 RHEED 图谱, 研究 STO 薄膜在 TiO₂ 缓冲层上的最低生长温度, 结果如图 4 所示。实验发现, 当生长温度为 600 ~ 400 °C 时, STO 薄膜的衍射花样清晰明亮。进一步降低生长温度至 380 °C 后, 在 STO 薄膜的沉积过程中, 没有观察到明显的 RHEED 衍射图案, 说明 STO 薄膜的最低外延生长温度约为 400 °C。上述分析结果表明 TiO₂ 缓冲层显著降低了 STO 薄膜的外延生长温度。外延生长温度的降低有可能在一定程度上减弱界面扩散反应。

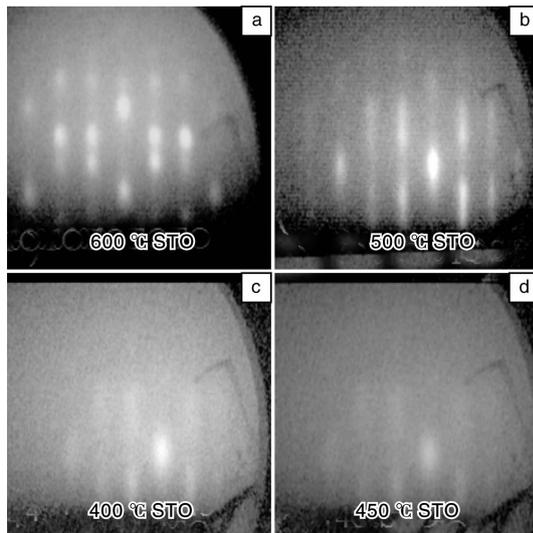


图 4 不同温度下 TiO₂ 缓冲层上沉积的 STO 薄膜 RHEED 图谱: (a) 600 °C, (b) 500 °C, (c) 450 °C, (d) 400 °C
Fig. 4 RHEED patterns of STO films on TiO₂ buffer layers deposited at different temperatures

为了研究 TiO₂ 缓冲层降低 STO 薄膜沉积温度后对界面扩散反应的阻挡效果, 采用深度剖析的 X 光电子能谱对 STO/TiO₂/GaN 多层薄膜化学成分的纵向分布进行了分析, 分析结果如图 5 所示。STO, TiO₂, GaN 的元素百分比均符合化学计量比例, 且 STO, TiO₂ 的成分界面清晰。与在 GaN 上直接生长 STO 薄膜相比, 界面扩散行为得到了抑制, 界面层厚度明显减小。这是由于 TiO₂ 层的插入在提高了氧化物/GaN 界面热力学稳定性的同时, 降低了 STO 沉积温度的结果。

在 TiO₂ 衍射条纹上选取采样点, 利用高能电子衍射软件对其衍射强度变化进行实时监测, 得到图 6 所示的衍射强度振荡曲线。周期性强度振荡曲线的出现, 进一步证实了 TiO₂ 薄膜的生长模式为二维层状生长。该强度曲线的一个振荡周期约为 17 s, 对应于一个 TiO₂ 原胞层生长所需的时间, 由此可以计算出 TiO₂ 薄膜的沉积速率约为 1.62 nm/min。由于 TiO₂ 薄膜层状生长, 在薄膜沉积过程中, 应变是以形成位错的方式来释放

的^[14]。通过 TiO₂ 强度振荡曲线确定的沉积速率, 使精确控制 TiO₂ 缓冲层的厚度成为可能, 而 TiO₂ 缓冲层的厚度可以对后续生长的 STO 薄膜的外延质量产生显著影响。

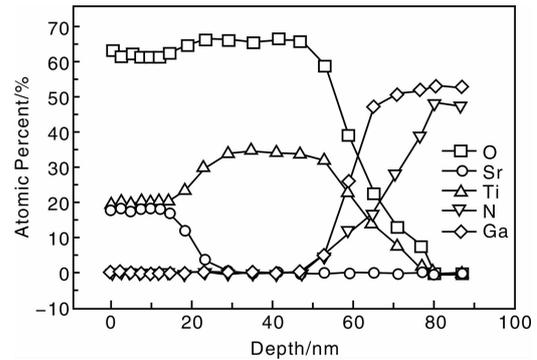


图 5 STO/TiO₂/GaN 的界面成分深度分布图
Fig. 5 chemical element profile distribution of STO/TiO₂/GaN interface

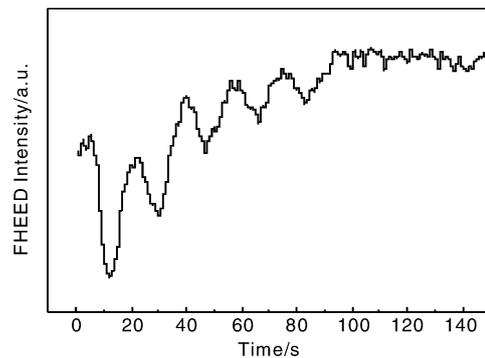


图 6 TiO₂ 缓冲层沉积过程中的周期性振荡曲线
Fig. 6 RHEED periodic oscillation curve in the processes of TiO₂ buffer layer growth

图 7 所示为在不同厚度的 TiO₂ 薄膜上生长的 STO 薄膜 XRD 摇摆曲线和 Φ 扫描曲线。由图 7 可知在 TiO₂ 厚度为 2 ~ 3 nm 时的 STO(111) 的面内面外半高宽值最小, STO 薄膜面内面外取向一致度最好。XRD 的分析结果表明, TiO₂ 模板层的厚度与 STO 薄膜的外延质量有密切的关联。我们认为 TiO₂ 薄膜晶格常数和薄膜中缺陷浓度分布随厚度的变化是产生这一现象的原因。TiO₂ 薄膜的面内晶格常数随 TiO₂ 薄膜的厚度变化逐渐从 GaN 的面内晶格常数变化为 TiO₂ 自身的晶格常数。所以, 随着 TiO₂ 薄膜厚度的增加, 在 GaN 上生长的 STO 薄膜与底层材料之间的晶格失配逐渐由较大负失配 (-13.3%) 逐渐转换为较小的正失配 (1.3%)。当 TiO₂ 的厚度在某一恰当值时, 可能使 STO 薄膜与 TiO₂ 薄膜之间的晶格失配接近于 0。另一方面, TiO₂ 薄膜在 GaN 上始终以二维层状模式外延生长, 其应力主要通过形成位错等缺陷释放, 而不是通过形成应变岛进行释放。因

此, 在 TiO_2 薄膜沉积过程中, 由于厚度的增加薄膜中产生的应变能也会增加。为了释放薄膜中的应变能, TiO_2 薄膜的内部缺陷密度会逐渐变大。同时, 这些缺陷会随着薄膜厚度的增加向上延伸, 形成穿透位错, 在 TiO_2 模板层表面产生缺陷, 影响后续生长薄膜的质量。 TiO_2 厚度为 2 nm 时, TiO_2 薄膜的应力释放尚未完成,

与超过临界厚度的薄膜相比, 薄膜中的缺陷密度较小, 缺陷也被局限在界面附近, 没有大量的穿透位错产生。综上所述, 通过把 TiO_2 模板层厚度控制在临界厚度附近的方法, 改变 TiO_2 薄膜中的缺陷密度和分布, 调控 STO 薄膜与 TiO_2 模板层之间的晶格失配, 可以最大程度地优化 STO 薄膜的外延质量。

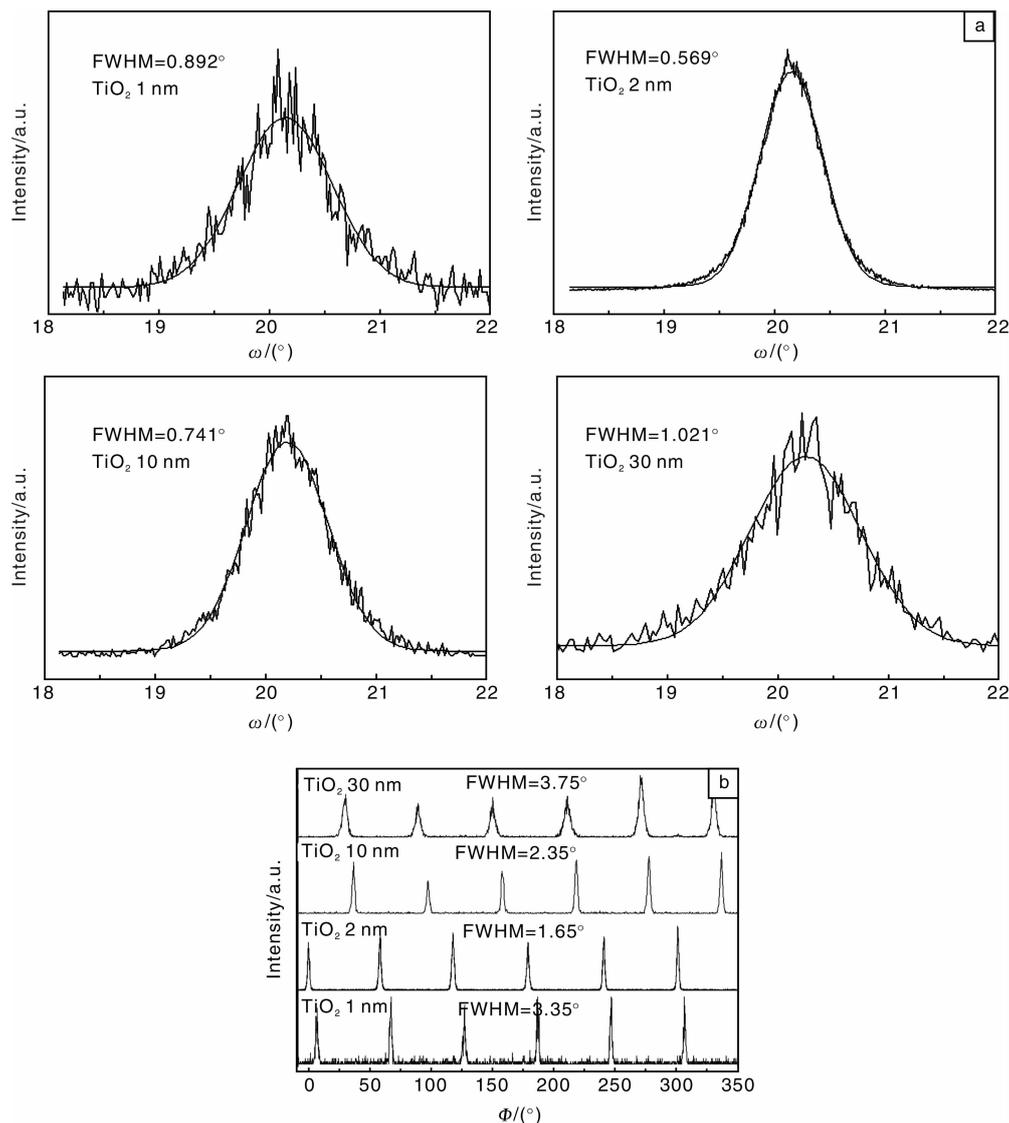


图7 不同厚度的 TiO_2 缓冲层上生长的 STO 薄膜 XRD 分析图谱: (a) ω 扫描曲线对比图, (b) ϕ 扫描曲线对比图

Fig. 7 XRD patterns of STO films with different thickness of TiO_2 buffer layers: (a) ω scan and (b) ϕ scan

上述结果表明 TiO_2 薄膜能够降低 STO 薄膜的外延生长温度, 从而在一定程度上减弱界面扩散反应, 同时通过调节 TiO_2 层厚度可进一步提高 STO 薄膜的外延质量。

3.3 MgO 阻挡层对界面扩散的作用

尽管通过 TiO_2 缓冲层在 GaN 衬底上实现了 STO 薄膜的低温外延生长, 为介电氧化物与 GaN 基半导体的混合集成提供了有效的方法, 然而, TiO_2 缓冲层存在禁

带宽度较小, 容易产生较大漏电流等问题, 同时界面扩散的阻挡效果也并不理想。大多数的钙钛矿氧化物的禁带宽度与 GaN (3.4 eV) 的禁带宽度相当, 不能形成足够的势垒高度, 这将会导致严重的栅-源漏电和铁电保持特性的变差。要解决这一问题, 需要在钙钛矿氧化物与半导体之间插入一层高禁带宽度的材料。立方结构的 MgO 材料晶格常数为 0.421 nm。MgO 具有高达 7.8 eV

的禁带宽度, 与 GaN 的导带偏移量为 3.3 eV, 可以有效地阻挡漏电流的产生^[15]。此外, MgO 与 GaN 之间的界面态密度较小 ($2 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), 被广泛用作

AlGaIn/GaN HEMT 器件的钝化材料和栅介质^[13]。

图 8 是不同制备温度下沿 GaN 基片 $[11\bar{2}0]$ 方向观测得到的 MgO 薄膜衍射图案。图 8a, b 所示为当基片

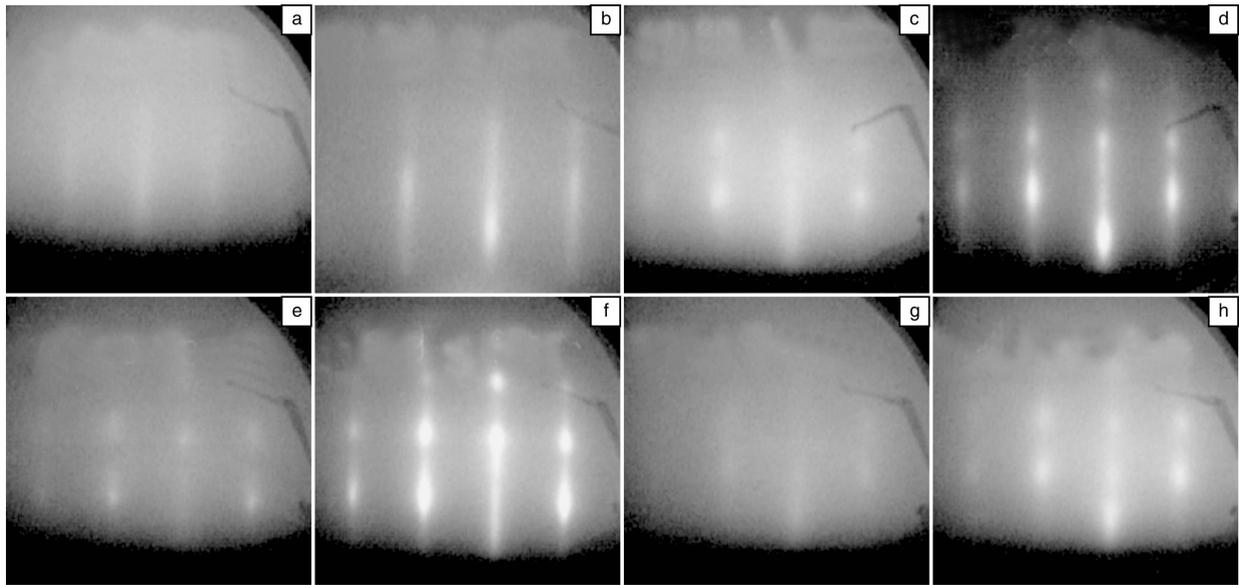


图 8 不同温度下 MgO 薄膜 RHEED 图谱

Fig. 8 RHEED patterns of MgO films at different temperatures

温度为 400 °C 时 MgO 薄膜的衍射图案, 薄膜的衍射图案为条状, 说明薄膜以二维层状模式进行生长, 薄膜表面较为平整。而随着温度的降低, 薄膜的衍射图案逐渐转变为条纹加点状, 说明薄膜的生长模式转变为 S. K. 模式。这是由于随着温度的降低, 成膜粒子不能够获得足够的能量越过 E_s 势垒, 粒子的层间运输变得困难, 因此薄膜的生长模式向三维模式转变, 如图 8c ~ f 所示。继续降低基片温度至室温, 观察到的 MgO 薄膜电子衍射图案如图 8g, h 所示。虽然室温下沉积的 MgO 薄膜在较薄时, 衍射强度相对较低。但随着薄膜厚度的增加, 仍可以观察到明显的衍射斑点, 说明 MgO 薄膜在 GaN 上能够在低至室温的温度下外延生长。通过对观察到的电子衍射图像进行分析标定, 确定了 MgO 薄膜与 GaN 之间的外延关系为 $\text{MgO}(111) [1\bar{1}0] // \text{GaN}(0002) [11\bar{2}0]$ 。

我们采用 XRD 方法分析了室温下在 GaN 基片上生长的 MgO 薄膜的生长取向和外延关系, 如所图 9 示。由图 9a θ - 2θ 扫描分析可以看到, MgO 薄膜为 $[111]$ 取向。图 9b 为 MgO(220) 面和 GaN(10 $\bar{1}$ 3) 面 Φ 扫描衍射峰, 从图中我们可以看到 MgO 与 GaN 均有 6 个衍射峰, 并且薄膜与基片的衍射峰位于相同位置。XRD 分析表明 MgO 与 GaN 的外延关系为 $\text{MgO}(111) // \text{GaN}(0002)$ 和 $\text{MgO}[1\bar{1}0] // \text{GaN}[11\bar{2}0]$, 与高能电子衍射观察到的结果一致。

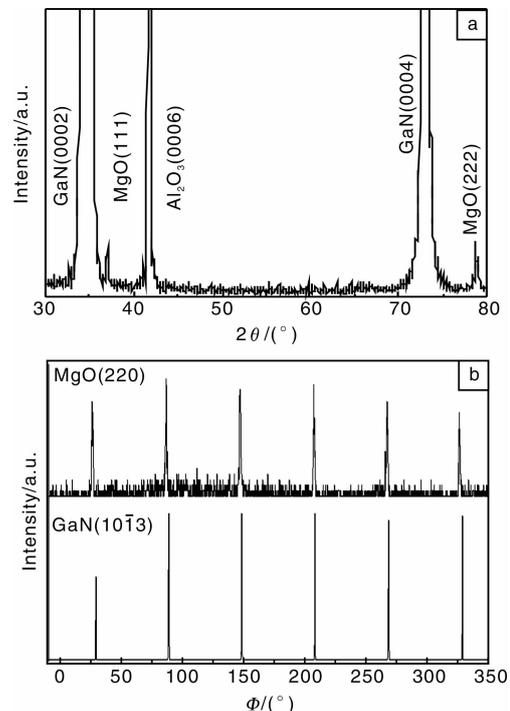


图 9 室温下生长 MgO 薄膜的 XRD 分析图谱: (a) θ - 2θ 扫描分析, (b) MgO(220) 面和 GaN(10 $\bar{1}$ 3) 面 Φ 扫描衍射峰

Fig. 9 XRD patterns of MgO films deposited at room temperature, (a) θ - 2θ scan, (b) Φ scan of MgO(220) plane and GaN(10 $\bar{1}$ 3) plane

同样，我们采用 XPS 对生长在 MgO 缓冲的 GaN 衬底上的 STO 薄膜进行了成分深度剖析分析，如图 10 所示，STO, MgO 和 GaN 的元素百分比均符合化学计量比例。STO/MgO, MgO/GaN 的成分界面清晰，氧化物中的化学元素没有向 GaN 中发生明显的扩散，MgO 势垒层起到了良好的扩散阻挡作用。

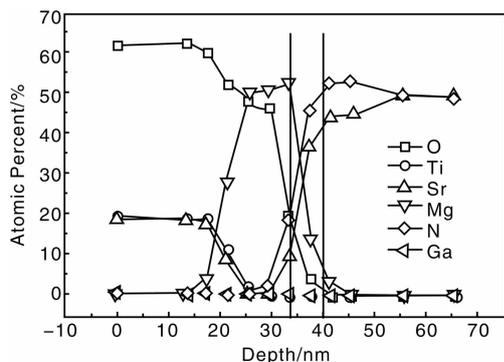


图 10 STO/MgO/GaN 薄膜界面成分分布图
Fig. 10 chemical element profile distribution of STO/MgO/GaN interface

3.4 TiO₂/MgO 复合缓冲层的制备与作用效果

McKee 分析了钙钛矿材料与 MgO 的界面稳定性，认为由于两者的 O-O 键长和 Sr²⁺, Ba²⁺ 等离子与 Mg²⁺ 的离子半径的差异导致了钙钛矿材料与 MgO 界面存在较大的晶格失配，因而无法获得外延生长的薄膜。进一步研究表明，在 MgO 基片表面采用 MBE 方法的 TiO₂ 薄膜能够诱导 BTO 薄膜的外延生长，采用这种方法生长的 BTO 能够达到光学器件的应用需求^[16]。借鉴这一思路，结合我们前期的研究工作，我们设计了 TiO₂/MgO 复合缓冲层来实现 STO 介电氧化物薄膜的兼容生长。

图 11 所示为 STO/TiO₂/MgO 多层薄膜各层的典型高能电子衍射图像。由 RHEED 衍射花样可以确定 STO/TiO₂/MgO 多层薄膜的外延关系为 (111)[110]STO// (100)[001]TiO₂//(111)[110]MgO。可见 MgO 层的插入并没有改变在 TiO₂ 缓冲层上 STO 薄膜的面内面外取向关系。在此外延关系下，TiO₂ 与 MgO 以 2:1 生长，晶格失配仅为 -0.7%，这样小的失配使 TiO₂ 缓冲层具有更高的外延质量，为进一步提高 STO 外延生长提供了良好的基础。

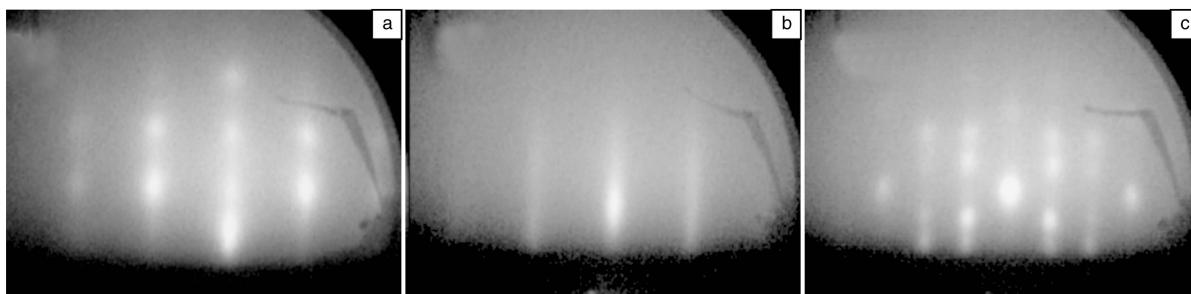


图 11 STO/TiO₂/MgO/GaN 多层薄膜制备过程中 RHEED 图：(a) MgO, (b) TiO₂, (c) STO
Fig. 11 RHEED patterns of STO/TiO₂/MgO/GaN multilayer structure: (a) MgO, (b) TiO₂, and (c) STO

采用 XRD 对 STO/TiO₂/MgO/GaN 多层薄膜进行了结构分析，如图 12 所示。 θ - 2θ 扫描结果表明 STO 薄膜为(111)单一取向，其摇摆曲线半高宽为 0.671 2°，表

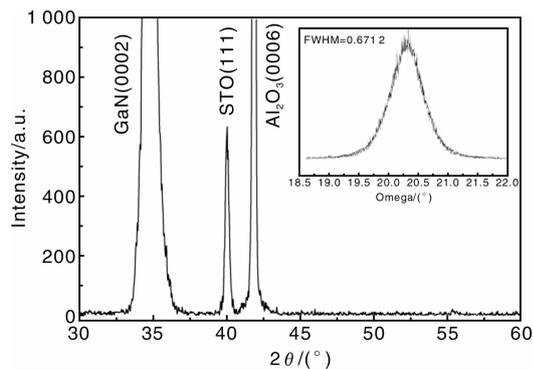


图 12 MgO 与 TiO₂ 复合缓冲层生长 STO 薄膜的 XRD 图
Fig. 12 XRD pattern of STO film on TiO₂/MgO bilayer

现出良好的面外取向一致度，结晶质量良好。这是由于 MgO 势垒层生长温度较低，具有与 GaN 较好的晶格匹配，阻挡了氧化物与 GaN 之间的界面扩散。另一方面，TiO₂ 与 MgO 之间的晶格失配较小，TiO₂ 层的结晶质量与直接在 GaN 上生长相比有一定程度的提高，而 MgO 阻挡层还能有效地阻挡后续较高温度生长的 STO 薄膜发生扩散。因此，TiO₂/MgO 复合缓冲层可以有效提升 STO 薄膜外延质量。

为了研究介质薄膜对半导体电学性能的影响，以及缓冲层的引入对半导体的改性作用，采用变温 HALL 测试仪，在外加磁场为 0.4 T，温度区间为 77 ~ 300 K 的条件下对半导体的载流子浓度，迁移率以及面电阻进行了测试，如图 13 所示。图 13a 是用不同缓冲层生长的介质/半导体集成薄膜的迁移率在不同温度下的对比曲线，由图可知，生长了介质薄膜后，2DEG 的迁移率有

所下降,这是由于介质层的生长破坏了 AlGaIn 层表面,同时介质与半导体之间产生相互扩散,引入电离杂质和晶格缺陷,增加了 2DEG 的散射几率,从而使迁移率下降。不同缓冲层生长的 STO 薄膜的迁移率下降程度有所不同,直接生长和以 TiO_2 缓冲生长的 STO 薄膜, 2DEG 下降幅度最大,用 MgO 缓冲层生长 STO 薄膜后, 2DEG 下降幅度最小,说明加入 MgO 缓冲层后可以很好地控制界面,阻止 STO 薄膜与 AlGaIn 层之间的相互扩散,同时可以降低薄膜生长过程中的应力,减小晶格缺陷密度。采用变温 Hall 对 $\text{STO}/\text{TiO}_2/\text{MgO}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ 的载流子密度进行了测试,如图 13b 所示,载流子浓度随温度变化基本没有发生改变。在室温下,载流子浓度为 $7.79 \times 10^{12}/\text{cm}^2$,与原始 AlGaIn/GaN 样品 ($7.8 \times 10^{12}/\text{cm}^2$) 基本持平。与 $\text{STO}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ ($7.2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$), $\text{STO}/\text{MgO}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ ($7.55 \times 10^{12}/\text{cm}^2$), $\text{STO}/\text{TiO}_2/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ ($7.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$) 相比,采用复合缓冲层对薄膜载流子浓度的影响最小。这是由于 MgO 缓冲层的引入,减小了 STO 薄膜与 AlGaIn 之间的相互扩散,同时 TiO_2 层的引入,逐层释放了薄膜生长中的失配应力,降低了 STO 薄膜的生长温度,减小了后续生长工艺对 AlGaIn 内部的压电极化电场的影响,因此采用 TiO_2/MgO 复合缓冲层能够保护 GaIn 基异质结构材料的半导体性能不被破坏。

栅介质漏电流是电子元器件的一个重要参数,我们采用 4155B 对异质薄膜的漏电流特性进行了测试,结果

如图 14 所示。 $\text{STO}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ 异质结薄膜在 -5 V 时,

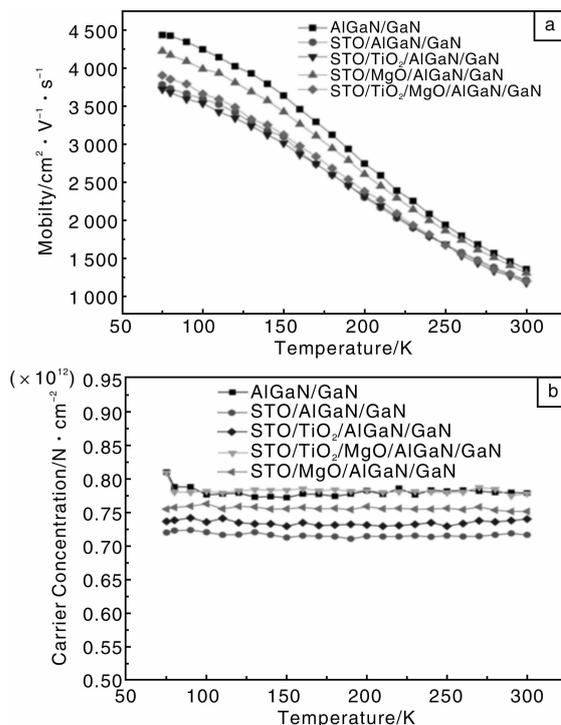


图 13 迁移率随温度的变化曲线(a),载流子浓度随温度的变化曲线(b)

Fig. 13 Plot of mobility changing with temperature (a) and carrier density changing with temperature (b)

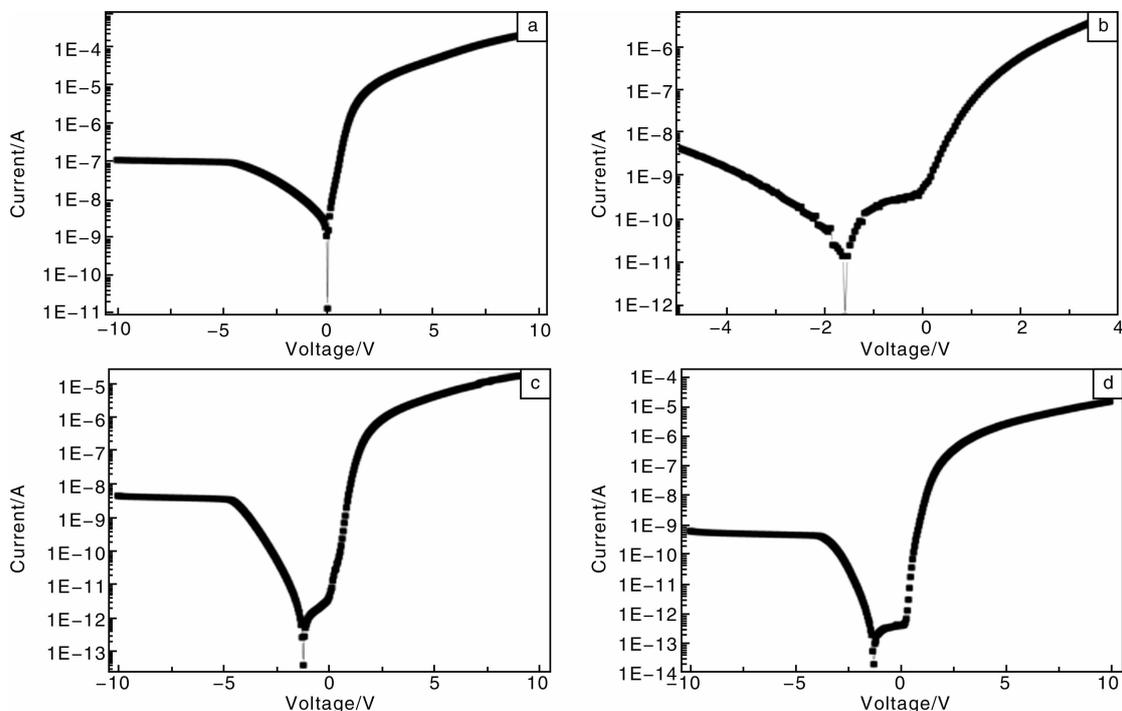


图 14 漏电流特性曲线: (a) $\text{STO}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$, (b) $\text{STO}/\text{TiO}_2/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$, (c) $\text{STO}/\text{MgO}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$, (d) $\text{STO}/\text{MgO}/\text{TiO}_2/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$

Fig. 14 The leakage characteristics of (a) $\text{STO}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$, (b) $\text{STO}/\text{TiO}_2/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$, (c) $\text{STO}/\text{MgO}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$, and (d) $\text{STO}/\text{MgO}/\text{TiO}_2/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$

漏电流密度为 $3.83 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$; STO/TiO₂/AlGaIn/GaN 异质结薄膜漏电流密度为 $2.13 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 与直接生长的 STO 薄膜的漏电流相比, 下降了一个数量级; STO/MgO/AlGaIn/GaN 异质结薄膜的漏电流密度为 $1.62 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 与 STO/AlGaIn/GaN 相比下降了一个数量级, 比 TiO₂ 缓冲的异质结薄膜的漏电流略小; STO/TiO₂/MgO/AlGaIn/GaN 异质结薄膜的漏电流密度为 $2.16 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 与 STO/AlGaIn/GaN 相比下降了 2 个数量级, 与 TiO₂ 和 MgO 单独缓冲的 STO 薄膜相比, 漏电流特性均有显著的改善。

4 结 论

采用激光分子束方法研究了 STO 薄膜在 GaN 半导体基底上的生长行为, 通过对缓冲层的设计和制备, 实现了 STO 介电氧化物薄膜在 GaN 半导体上的外延生长的同时, 保护了 GaN 的半导体特性。

(1) 大晶格失配和界面扩散 2 方面因素降低了在 GaN 半导体上直接生长的 STO 薄膜晶体质量, 破坏了 GaN 的半导体性能。

(2) 利用 TiO₂ 缓冲层降低了 STO 与 GaN 直接生长的晶格失配度, 将 STO 薄膜生长温度降低了 200 °C, 通过控制 TiO₂ 厚度可以调节应变释放产生的失配位错分布, 提高 STO 薄膜外延质量。

(3) 通过低温外延生长 MgO 阻挡层, 形成稳定的氧化物/GaN 界面, 阻挡了后续高温生长产生的扩散反应。

(4) 最终提出了采用 TiO₂/MgO 复合缓冲层实现了 STO 介电薄膜与 GaN 的外延生长、界面扩散, 保护 GaN 基半导体材料的性能, 建立了界面可控的相容性生长方法, 为相关集成器件的研发提供了材料制备方法。

参考文献 References

[1] Ahn C H, Rabe K M, Triscone J M. Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures[J]. *Science*, 2004, 303: 488–491.

[2] Wu Yuhrenn, Jasprit Singh. Polar Heterostructure for Multifunction Devices: Theoretical Studies [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2005, 52: 284–293.

[3] Edge L F, Schlom D G, Sivasubramani P, et al. Electrical Char-

acterization of Amorphous Lanthanum Aluminate Thin Films Grown by Molecular-Beam Deposition on Silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 112 907–1/3.

[4] Qiu X X, Liu H W, Fang F, et al. Interfacial Properties of High-k Dielectric CaZrO_x Films Deposited by Pulsed Laser Deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 182 907–1/3.

[5] Goncharova L V, Starodub D G, Garfunkel E, et al. Interface Structure and Thermal Stability of Epitaxial SrTiO₃ Thin Films on Si(001) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100: 014 912.

[6] Vaithyanathan V, Lettieri J, Tian W. c-Axis Oriented Epitaxial BaTiO₃ Films on (001)Si [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100: 024 108.

[7] Liang Y, Kulik J, Eschrich T C, et al. Hetero-Epitaxy of Perovskite Oxides on GaAs(001) by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85: 1 217–1 219.

[8] Posadas A, Yau J B, Ahn C H, et al. Epitaxial Growth of Multiferroic YmnO₃ on GaN [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 171 915–1/3.

[9] Chye Y, Liu T, Li D, et al. Molecular Beam Epitaxy of YmnO₃ on c-Plane GaN[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 132 903–1/3.

[10] Shen B, Li W P, Someya T, et al. Influence of Ferroelectric Polarization on the Properties of Two-Dimensional Electron Gas in Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃/Al_xGa_{1-x}/GaN Structures [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: 2 528.

[11] Tian W, Vaithyanathan V, Schlom D G, et al. Epitaxial Integration of(0001) BiFeO₃ with (0001) GaN[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90: 172 908–1/3.

[12] Li Yanrong(李言荣), Zhu Jun(朱俊), Luo Wenbo(罗文博), et al. 介电/半导体复合薄膜生长控制[J]. *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 2009, 54(11): 1 600–1 605.

[13] Luo B, Johnson J W, Kim J, et al. Influence of MgO and Sc₂O₃ Passivation on AlGaIn/GaN High-Electron-Mobility Transistors [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80: 1 661–1 663.

[14] Zhu J, Wei X H, Zhang Y, et al. Study on Interfacial Strain Behaviour of Functional Oxide Heterostructures [J]. *J Appl Phys*, 2006, 17(8): 104 106.

[15] Chen J J, Gila B P, Hlad M, et al. Determination of MgO/GaN Heterojunction Band Offsets by X-Ray Photoelectron Spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 042 113.

[16] McKee A, Walker F J, Specht E D, et al. Interface Stability and the Growth of Optical Perovskite on MgO [J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 72(17): 2 741–2 744.