

## 摘

## 要

—— 见 P6

本学位论文主要进行了铁电体/GaN 异质结构、铁电体/Si 异质结构和 GaN 材料生长的研究工作，本学位论文得到的主要结果如下：

1. 首次利用光辐射加热低压金属有机物化学气相淀积法(LRH-LP-MOCVD)和激光脉冲淀积法(PLD)制备了  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3/\text{GaN}$  异质结构，并且对它的结构特征、极化特征和漏电流特征进行了研究。
2. 在  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3/\text{GaN}$  异质结构的基础上制备了 GaN 的 MFS 结构，对这种结构的电容-电压(C-V)特性进行了研究，并首次使得 MIS 结构中的 GaN 有源层在小于 5 伏的偏压下达到或接近反型区。
3. 首次制备了  $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Si}$  这种 Si 基 MIFS 结构，并且利用低温氮气退火的方法使这种 Si 基 MIFS 结构表现出很好的铁电特性，在 4 伏的小偏压下，它的铁电 C-V 存储窗口最大可以达到 3 伏。
4. 直接在  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  调制掺杂异质结构淀积了  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3$ ，首次制备了  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  MFS 结构，发现在负偏压下铁电极化降低了  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  MFS 结构中的二维电子气密度，并且获得了铁电极化所导致的 C-V 存储窗口。
5. 本文利用  $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Si}$  结构研究了实际 F/S 界面的电学性质，首次获得了铁电体 border trap 的证据，并且研究了这种这种陷阱态对 MFS 结构的存储特性的影响，讨论了铁电 border trap 的充放电机理。
6. 本文观察到了  $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Si}$  结构的非对称的电容，电阻特性和少子的频率响应特性，并在铁电体的剩余极化特性和栅电极外的反型层的存在基础对其作了解释。
7. 利用高温退火  $\text{ZnO}/\text{sapphire}$  结构的方法，制备了具有  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  覆盖层的蓝宝石衬底，对这种衬底的结晶学特征和表面形貌进行了较为详细的研究，获得了具有优异结晶质量和良好表面形貌适合 GaN 生长的具有很薄  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  覆盖层的蓝宝石衬底。
8. 为了提高 GaN 的 MOCVD 生长的可控性和重复性，本文首次在具有很薄  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  覆盖层的蓝宝石衬底上发展了 GaN 的 MOCVD 一步生长法，并且在这种衬底上获得了具有完全 C 轴取向的 GaN 薄膜，这些 GaN 薄膜的具有很强的带边光致发光峰，在 PLE 谱上显示处很陡的吸收边。

## Abstract

Ferroelectric/GaN heterostructures, ferroelectric/Si heterostructures and the growth of GaN material are studied in this thesis. Below are the major results:

1. Light-radiation heating low-pressure metalorganic chemical vapor deposition (LRH-LP-MOCVD) and pulsed laser deposition have been employed to fabricate  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3/\text{GaN}$  heterostructures. The properties of the heterostructure in term of structure, polarization and leakage current have been studied.
2. GaN metal-ferroelectric semiconductor(MFS) structures have been developed based on  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3/\text{GaN}$ . Success in making GaN in metal-insulator-semiconductor approach inversion under bias voltage smaller than 5 V was first achieved in the GaN MFS structure.
3. AlGaIn/GaN MFS structures have been developed by depositing  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3$  directly on AlGaIn/GaN modulation-doped heterostructures. The sheet concentration of two-dimensional electron gas in the AlGaIn/GaN MFS was found to be reduced by the influence of negative ferroelectric polarization at the PZT/AlGaIn interface under negative bias voltage. Ferroelectric C-V memory window located in the negative voltage range was observed, which indicated that the AlGaIn/GaN MFS structure could achieve memory performance without the reversal of ferroelectric polarization
4. Al/SiO<sub>2</sub>/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Si structures were first proposed and fabricated. Annealed in N<sub>2</sub> ambient at 400 °C, these MIFS structures showed excellent ferroelectric controlling of the potential of Si surface, resulting in 3 V C-V window under -4 bias voltage.
5. Al/SiO<sub>2</sub>/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Si structures were used to study the electrical property in the ferroelectric/Si interface. Evidence for ferroelectric border trap near the ferroelectric/Si interface was first obtained through high-frequency capacitance-voltage measurement. The mechanism determining the charge communication between ferroelectric border trap and Si was discussed, which should be thermally active one or tunneling one.

- 6 Asymmetrical capacitance and resistance behaviors of Al/SiO<sub>2</sub>/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Si structure was first observed. The frequency response of minor carriers under different scanning direction was estimated. An explanation based on the ferroelectric polarization and the existence of the inversion beyond gate electrode was developed.
- 7 ZnO/sapphire structures were annealed at high temperature, resulting in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-coated sapphire substrates. The crystalline property and the surface property of these sapphire substrates were studied in details. Moreover, thin ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-coated sapphire substrates suitable for one-step growth of GaN by MOCVD were obtained.
- 8 One-step growth of GaN by MOCVD was first developed on thin ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-coated sapphire substrates, which could be proposed possibly as an alternative way to avoid the annoying low-temperature nitride buffer layer in the MOCVD deposition of GaN. Moreover, purely (0001)-oriented GaN films were grown on the thin ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-coated sapphire substrate with one-step MOCVD deposition. Excellent structure were also confirmed by PL spectra and PLE spectra.

## 第一章 绪 论

### 1. 宽禁带 GaN 材料体系的研究动向

III 族氮化物材料一直被认为是在蓝光和紫外光波段光电器件应用方面最有前途的材料体系。这个材料体系中的 GaN、AlN 和 InN 可以形成禁带宽度从 1.9eV 到 6.2eV 连续变化的直接带隙半导体合金，在这基础上发展的光学器件的应用可以覆盖从红外到紫外波段<sup>[1]</sup>。现在基于 III-V 氮化物的蓝光 LED<sup>[2-4]</sup>和 LD<sup>[5,6]</sup>以及 FET 器件已经得到了突破性的进展<sup>[7-9]</sup>。它们的巨大的应用价值使得有些媒体甚至认为 GaN 是继 Si 之后人类发展和利用的最重要的材料体系。

现在 GaN 材料体系面临的重大问题仍然是 GaN 材料本身的生长质量。GaN 目前缺乏体单晶衬底，所以必须异质外延在具有晶格失配的衬底上。目前用于 GaN 生长的衬底材料有蓝宝石、6H-SiC、Si 和氧化物衬底<sup>[1,10]</sup>等，用于外延的技术有 MOCVD<sup>[1-8]</sup>、MBE<sup>[11-13]</sup>和 HVPE<sup>[14-16]</sup>等方法，其中目前最成功的方法是利用 MOCVD 系统在蓝宝石衬底上实现生长 GaN 材料。由于 GaN 和蓝宝石衬底之间存在高达 14%的晶格失配度，目前研究人员一般采取 MOCVD 的两步生长法来实现 GaN 异质外延，即首先在较低的温度下（500~600 °C）生长很薄的一层氮化物作为缓冲层（buffer layer），再将温度升到很高进行 GaN 的外延生长。这样能使得 GaN 的质量得到很大的提高<sup>[1-8,17-19]</sup>。但是即使用了氮化物缓冲层，MOCVD 生长的 GaN 的晶体质量和物性依然受到很多由低温缓冲层参数所带来的的影响，这些参数包括在生长低温氮化物缓冲层之前的衬底氮化条件、缓冲层的厚度、淀积速率和温度、以及升温速率等<sup>[20-25]</sup>。这种多参数特征很大程度上降低了 MOCVD 两步生长法的可重复性和操作的稳定性。

本文首次尝试在具有很薄的锌铝尖晶石( $ZnAl_2O_4$ )覆盖层的蓝宝石衬底上发展了 GaN 的 MOCVD 一步生长法，即在高温下直接在这种衬底上生长 GaN 外延层。本文研究了通过退火 ZnO/sapphire 结构获得具有  $ZnAl_2O_4$  覆盖层的蓝宝石衬底的方法，较为详细地研究了这种衬底的表面形貌和结晶质量，获得了高度有序和具有较好表面形貌的具有很薄  $ZnAl_2O_4$  覆盖层的蓝宝石衬底。最后，我们首次在利用 MOCVD 方法在这种衬底上采用一步生长法获得了具有很好晶体质量和光学特

性的 GaN 薄膜。这在 MOCVD 生长 GaN 的技术里避免机制复杂且难于控制的低温低温氮化物缓冲层提供了一种可能的途径。

GaN 材料体系的微电子器件的应用最近成了一个极为热门的研究领域, GaN 材料体系的高的二维电子气迁移率(室温下  $2000\text{cm}^2/\text{Vs}$ ), 大的击穿电场( $3\times 10^6\text{V}/\text{cm}$ )和高的电子饱和漂移速度( $3\times 10^6\text{cm}/\text{s}$ )以及它们的高温稳定性使它特别适合与发展工作在高、恶劣条件下的大功率高附加效率的新一代功率器件。GaN 基的金属-绝缘体-半导体(MIS)结构最近受到人们的广泛研究, 因为它是集成电路的极为重要的电子元件的 MOSFET 的基本结构<sup>[26-29]</sup>。Ren 等已经报道了第一个 GaN 基的 MOSFET 的情况, 但是到目前为止尚未出现实用的 GaN 基的 MOSFET, 其中最重要的一个原因就是 GaN 在利用  $\text{SiO}_2$  或者  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作为栅绝缘层的传统的 MIS 结构中很难在小于 10 伏的电压下达到或接近反型状态。本文首次利用铁电体氧化物作为绝缘层制备了 GaN 的金属-铁电体-半导体(MFS)结构, 并且首次使得 MIS 结构中 GaN 在小于 5 伏的状态下达到或接近反型状态。

铁电体薄膜是一种有着优良的铁电、压电、热释电、电光、声光以及非线性光学特性的材料体系。随着铁电薄膜生长技术的发展和半导体集成技术的突飞猛进, 越来越多的研究人员致力于把铁电薄膜集成到半导体集成电路上, 产生集中两者的优势、具有更多用途的一类崭新的微电子器件<sup>[30-37]</sup>。以前已经有人把各种各样的铁电薄膜生长在 Si 和 GaAs 上形成铁电体/半导体异质结构<sup>[35-40]</sup>, 我们首次构想并且实现了铁电体/GaN 异质结构, 并对其生长条件、结构特征和极化特性进行了研究。

在把铁电体集成到 Si 集成电路的尝试中, 最有应用前途的一种器件是金属-铁电体-半导体场效应晶体管(MFSFET)器件<sup>[31-33]</sup>。它实际上是利用铁电体代替 Si 基 MOSFET 器件中的  $\text{SiO}_2$  作为绝缘层而形成的场效应器件, 具有非挥发存储性和非破坏性读取等优越的工作特征。但是到目前为止该器件尚未得到工业化, 其中最主要的原因是很难获得具有低缺陷密度的 F/S 界面, 并且铁电体/Si 的电学性质比人们想象的要复杂<sup>[31,37]</sup>, 其界面的缺陷对 MESFET 的存储性能有极大的影响, 目前人们对 F/S 界面缺陷的电学行为了解极少。本文首次设计了 Si 基 MIFS 结构 F/S 结构的电学性质进行了研究, 并且首次利用电容-电压(C-V)方法获得铁电边界陷阱(ferroelectric border trap, FBT)的证据, 并且对 FBT 的充放电机理进行了

研究。本文也观察到 Si 基的 MIFS 结构中对称电容、电阻特性和少数载流子的频率响应特性，本文在栅电极外的反型层和铁电薄膜的剩余极化特性的基础上对这些 F/S 界面非对称的电学性质进行了解释。

文扎:

## (1.2 本文的主要内容和结果)

本学位论文内容主要涉及了三个部分的研究工作：即铁电体/GaN 异质结构的生长研究和电学性质研究，利用 Si 基 MIFS 结构研究 F/S 界面的电学性质，在  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{sapphire}$  上的 GaN MOCVD 研究。本文分五章论述：

第一章 绪论

第二章 铁电体/GaN 异质结构体系的制备和电学性质研究

keywords: 氮化镓

第三章 铁电体/Si 界面的电学性质研究

第四章 在  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{sapphire}$  上的 GaN 的 MOCVD 一步生长法研究

第五章 总结

本学位论文主要进行了铁电体/GaN 异质结构、铁电体/Si 异质结构和 GaN 材料生长的研究工作，本学位论文得到的主要结果如下：

1. 首次利用光辐射加热低压金属有机物化学气相淀积法(LRH-LP-MOCVD)和激光脉冲淀积法(PLD)制备了  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3/\text{GaN}$  异质结构，并且对它的结构特征、极化特征和漏电流特征进行了研究。
2. 在  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3/\text{GaN}$  异质结构的基础上制备了 GaN 的 MFS 结构，对这种结构的电容-电压(C-V)特性进行了研究，并首次使得 MIS 结构中的 GaN 有源层在小于 5 伏的偏压下达到或接近反型区。
3. 首次制备了  $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Si}$  这种 Si 基 MIFS 结构，并且利用低温氮气退火的方法使这种 Si 基 MIFS 结构表现出很好的铁电特性，在 4 伏的小偏压下，它的铁电 C-V 存储窗口最大可以达到 3 伏。
4. 直接在  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  调制掺杂异质结构淀积了  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3$ ，首次制备了  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  MFS 结构，发现在负偏压下铁电极化降低了  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  MFS 结构中的二维电子气密度，并且获得了铁电极化所导致的 C-V 存储窗口。
5. 本文利用  $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Si}$  结构研究了实际 F/S 界面的电学性质，首次获得了铁电体 border trap 的证据，并且研究了这种这种陷阱态对 MFS 结构的存储特

- 性的影响，讨论了铁电 border trap 的充放电机制。
6. 本文观察到了 Al/SiO<sub>2</sub>/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Si 结构的非对称的电容，电阻特性和少子的频率响应特性，并在铁电体的剩余极化特性和栅电极外的反型层的存在基础对其作了解释。
  7. 利用高温退火 ZnO/sapphire 结构的方法，制备了具有 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底，对这种衬底的结晶学特征和表面形貌进行了较为详细的研究，获得了具有优异结晶质量和良好表面形貌适合 GaN 生长的具有很薄 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底。
  8. 为了提高 GaN 的 MOCVD 生长的可控性和重复性，本文首次在具有很薄 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底上发展了 GaN 的 MOCVD 一步生长法，并且在这种衬底上获得了具有完全 C 轴取向的 GaN 薄膜，这些 GaN 薄膜的具有很强的带边光致发光峰，在 PLE 谱上显示处很陡的吸收边。

#### 参考文献

- 1 S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. B, **10**, 1237 (1992).
- 2 S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., **30**, L1705 (1991).
- 3 S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1708 (1991).
- 4 S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1998 (1991).
- 5 S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- 6 S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kyoku, Y. Sugimoto, Appl. Phys. Lett. **68**, 2105 (1996).
- 7 M. A. Khan, T. N. Kuznia, A. R. Bhattarai and D. T. Olson, Appl. Phys. Lett. **62**, 1786 (1993).
- 8 F. Ren, M. Hong, S. N. G. Chu, M. A. Marcus, M. J. Schurman and A. Baca, Appl. Phys. Lett., **73**, 3893 (1998).
- 9 M. S. Shur and M. A. Khan MRS Bull. **22**, 44(1997).
- 10 S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan and R. V. Overstraeten, J. Appl. Phys. **87**, 965 (2000).
- 11 W. Kim, öaktas, A. Botchkarev, A. Salvador, S. N. Mohammad and H. Morkoc, J. Appl. Phys., **79**, 7657 (1996).
- 12 H. U. Baier and W. Mönch, J. Appl. Phys., **68**, 586, (1990).

- 13 T. D. Moustakas and R. J. Molnar, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **281**, 253 (1993)
- 14 R. J. Molnar, W. Götz, L. T. Romano and N. M. Johnson, *J. Cryst. Growth*, **178**, 147 (1997).
- 15 T. Ueda, T. F. Huang, S. Spruytte, H. Lee, M. Yuri, K. Itoh, T. Baba, J. S. Harris Jr., *J. Cryst. Growth*, **187**, 340 (1998).
- 16 R. Zhang and T. F. Kuech, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1611 (1998).
- 17 I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth*, **98**, 209 (1989).
- 18 T. Kachi, K. Tomita, K. Itoh and H. Tadano, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 704 (1998).
- 19 J. Smart, A. T. Schremer, N. G. Weimann, O. Ambacher, L. F. Eastman and J. R. Shealy, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 388 (1999).
- 20 P. Vennegues, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille and P. Gibart, *J. Cryst. Growth*, **187**, 167 (1998).
- 21 J. N. Kunnia, M. A. Khan and D. T. Olson, *J. Appl. Phys.* **73**, 4700 (1993).
- 22 S. K. Keller, D. Kapolnek, B. P. Keller, W. Wu, B. Heying, J. S. Speck, U. K. Mishra and S. P. Debaars, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **35**, L185 (1996).
- 23 S. D. Hersee, J. Ramer, K. Zheng, C. Kranenberg, K. Malloy, M. Banas and M. Goorsky, *J. Electron. Mater.*, **24**, 1519 (1995).
- 24 J. C. Ramer, I. Zheng, C. F. Kranenberg, M. Banas and S. D. Hersee, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **449**, 225 (1997).
- 25 B. P. Keller, S. Keller, D. Kapolnek, M. Kato, M. Masui, S. Imagi, U. K. Mirshra and S. P. DenBaars, *Electron. Lett.* **31**, 1102 (1995).
- 26 H. C. Casey, Jr., G. Gfoutain, R. G. Alley, B. P. Keller, and Steven P. DenBarrs. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1850. (1996).
- 27 S. Arulkmaran, T. Jimbo, H. Ishikawa, S. Arulkumaran, T. Egawa. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 809. (1998)
- 28 F. Ren, M. Hong, S. N. G. Chu, M. A. Marcus, M. J. Schurman, A. Baca. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3893. (1998).
- 29 M. Sawada, T. Sawada, Y. Yamagata, K. Imai, H. Kimura, M. Yoshino, K. Lizuka and H. Tomozawa, *J. Cryst. Growth*, **189**, 706 (1998).

- 30 O. Auciello, J. F. Scott and Ramesh, *Physics Today*, **July**, 22 (1998).
- 31 J. F. Scott, *Ferroelectric Review*, 1, 1 (1998).
- 32 S. Y. Wu, *Ferroelectrics*, 11, 379 (1976).
- 33 S. Y. Wu, *IEEE Tran. On Electron Devices*, ED21, 499, (1974)
- 34 Z. J. Li , T. L. Ren and L. T. Liu, *Chinese J. of Semiconductor*, 20, 179 (1999).
- 35 J. F. Scott, *Physics World*, Feb. 46 (1995).
- 36 Y. H. Xu, C. J. Chen, R. Xu and J. D. Mackenzie, *Ferroelectrics* 108, 47 (1990)
- 37 T. A. Rost, T. A. Rabson, B. A. Stone, D. C. Callahan and R. C. Baumann, *IEEE Trans, Ultrason, Ferroelectr. & Freq. Control* 38, 640 (1991).

## 第二章 铁电体 / GaN 异质结构的制备和电学性质研究

### 2.1 引言

自从 1952 年 Bell 实验室的 J. R. Anderson 提出利用铁电材料的可反转的自发极化性质来制备存储器的思想以来<sup>[1]</sup>, 铁电体材料受到广泛的研究。铁电体具有剩余极化的特性, 用它存储信息具有“非挥发性”的特点, 即断电后原有的信息仍能保存, 早期的研究工作主要想利用铁电材料制备高速的非挥发性铁电随机存储器(non-volatile ferroelectric random memories: 简称为 NVFRAM)。但是由于早期的铁电薄膜的制备技术很不成熟, 而单晶材料价格昂贵, 还有铁电存储器本身存在选址问题<sup>[2]</sup>, 使得早期的努力未能成功。但是在二十世纪八十年代后, 铁电薄膜的制备技术水平得到了很大的提高, 新的铁电材料被陆续发现, 随着硅基集成电路的飞速发展和日益成熟, 可以使铁电存储单元和 CMOS 器件结合解决早期铁电存储器的半选干扰问题, 铁电材料的研究又活跃起来<sup>[3,4]</sup>。

半导体材料是人类目前研究最成熟, 也是给人类社会带来最深远影响的材料体系。半导体集成电路技术迅猛发展, 给人类社会带来巨大变化, 早在 70 年代 Wu 等就提出了把铁电材料的非挥发存储特性集成到 Si 集成电路上的器件原型<sup>[5,6]</sup>。其实, 铁电材料除了剩余极化特性之外, 还有优良的铁电、压电、热释电、电光、声光以及非线性光学特性, 如果把它们和半导体体系的各种材料的优点结合起来, 必将产生人们目前无法估计的应用前景。譬如, 人们希望将铁电薄膜的各种优越性能与微电子机械系统(MEMS)结合起来, 从而产生一类崭新的微电子器件, 有人甚至称之为铁电-硅微电子集成系统(Ferroelectrics-Silicon Microelectronic Integrated System, FSMIS)<sup>[7]</sup>。现在已经有大量的文献报道了铁电体/硅系统的集成工作<sup>[8-10]</sup>, 近年来也有人开始着手于把铁电体集成在其他的半导体材料上面: 譬如, Matsushita 报道了 SrBaTiO<sub>3</sub>/GaAs 异质结构<sup>[11]</sup>, K.Aizawa 等也报道了把 BaMgF<sub>4</sub> 铁电薄膜长在 GaAs 衬底上<sup>[12]</sup>。Mou 等报道了在 SiC 衬底上制备 PbTiO<sub>3</sub> 的工作<sup>[13]</sup>, 但是在我们之前尚没有人报道铁电体/GaN 结构的有关特性。GaN 由

于其很宽的直接带隙和高温、化学稳定性在高温、大功率器件以及蓝光二极管、蓝光激光器和紫外探测器等光电子器件方面都有很广阔的应用前景<sup>[14,15]</sup>。铁电薄膜材料集力、热、光、电等性能于一体，具有其他材料无法比拟的优越特性。如果我们能够把铁电薄膜集成到 GaN 上面的话，将产生各种各样优越性能的光电和微波器件，我们在本文中研究了铁电薄膜/GaN 异质结构的生长以及金属-铁电体-GaN 结构的电学性质。其实，铁电体/GaN 异质结构其本身有着 Si 基和 GaAs 基的铁电体/半导体异质结构无法比拟的许多优点。首先，GaN 的高温稳定性对获得高质量的铁电薄膜极为有利。现在研究人员已经发展了许多制备铁电薄膜的制备方法，但是为了得到高质量的铁电薄膜，在制作过程中我们不得不经常采用高温生长和高温退火的过程。如果把铁电薄膜生长在 Si 和 GaAs 上面，衬底和铁电薄膜在高温下的互扩散作用形成的界面过渡层将对随后的铁电薄膜的生长起着负面的影响，例如 Kim 等报道了当在 p-Si 衬底上制备 PbTiO<sub>3</sub> 的时候，PbTiO<sub>3</sub>/Si 界面处的一层过渡层导致随后生长的 PbTiO<sub>3</sub> 是多晶薄膜，而非外延薄膜<sup>[16]</sup>；其次，GaN 的高温稳定性使得铁电体/GaN 具有一个较为稳定的界面。这种稳定的界面对器件的工作可靠性起着决定性的作用，例如，利用铁电体/Si 异质结构制备的金属-铁电体-Si 场效应晶体管(MFSFET)器件至今无法商业化的原因之一就是研究人员无法获得高质量的铁电体/Si 界面<sup>[8]</sup>。但是与 Si 相反，GaN 具有极其优越的高温特性，例如，GaN 在 850 °C 的高温 N<sub>2</sub> 退火后的光学和电学性能仍然没有退化<sup>[16]</sup>，在高达 1000 °C 的温度下 GaN 的质量也没有明显的损失<sup>[17]</sup>。这些优越的高温性能有助于获得高质量的铁电体/GaN 界面；第三，GaN 的优良的热导性能和大的击穿电压（大于 10×硅的击穿电压），所以 GaN 作为半导体有源层可以使得铁电体/半导体基的器件有着优越的性能<sup>[12]</sup>。

本文在 GaN 薄膜上面制备了具有完全钙钛矿结构的 Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)TiO<sub>3</sub> 的薄膜，并对这种 Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)TiO<sub>3</sub>/GaN 铁电体/半导体异质结构的结构特征、漏电性质和极化特性进行了研究，在 Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)TiO<sub>3</sub>/GaN 异质结构的基础上制备了 GaN 基的金属-铁电体-半导体(MFS)结构，这种结构是制备具有非挥发存储特性的场效应晶体管(FET)的最基本结构单元。由于 GaN 的优异的高温稳定性，在如 GaN 基的 MFS 结构上发展起来的 MFSFET 不仅具有非挥发性的特点，还有在高温下工作的潜在优点。

从另外的角度看, GaN 基 MFS 结构也是一种利用铁电薄膜作为绝缘层的金属-绝缘体-半导体(MIS)结构。在 GaN 的 MIS 结构上发展起来的 MISFET 本身也具有很大的应用前景, 所以 GaN 的 MIS 结构也受到人们的广泛注意<sup>[18-21]</sup>。在我们利用铁电体薄膜作为绝缘层以前, 各种各样利用常用的绝缘层制备的 GaN 基的 MIS 结构得到了广泛的研究。例如 Casey 等利用 remoted plasma deposition 方法淀积的 SiO<sub>2</sub> 作为绝缘层获得了 GaN 的 MIS 结构<sup>[18]</sup>, Arulkumaran 和 Sawada 等人详细研究了用 plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 和 electron beam evaporation 的方法获得的 SiO<sub>2</sub> 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制备的 GaN 的 MIS 结构的电学性质<sup>[19,21]</sup>, Ren 等人利用 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)作为绝缘层已经报道了第一个 GaN 的 MOSFET<sup>[20]</sup>。但是到目前为止, 实用的 GaN 的 MOSFET 器件尚未见到报道, 例如, Ren 等报道的 MOSFET 无法在输出特性曲线上实现沟道电流饱和情况<sup>[20]</sup>。其中最主要的一个原因是, 在现在的 GaN 的 MOSFET 中, 我们很难使得 GaN 有源层在小于 10 伏的偏压下接近反型状态, 这和 MOSFET 实际工作电压小于 5 伏的事实相差很远。对于 MIS 结构, 我们可以通过简单的计算得到外加偏压  $V_b$  和绝缘层电容  $C_i$  的关系:

$$V_b = (1 + C_d/C_i)V_d \quad (2.1)$$

公式 2.1 的  $V_d$  是当 MIS 结构的 GaN 达到反型时加在它的耗尽区的电压, 每一个具体的样品的  $V_d$  是一个固定值。所以, 我们只有通过增大绝缘层的电容( $C_i$ )来减小使 GaN 接近反型的总的外加偏压( $V_b$ )。在传统的 GaN 的 MIS 结构中, 只有通过减小绝缘层的厚度来达到这种目的, 但是效果并不明显, 例如在 Casey 所报道的 SiO<sub>2</sub>/GaN 的 MIS 结构中, 虽然 SiO<sub>2</sub> 的厚度已经降到 60 纳米以下, GaN 在 10 伏的偏压下仍然处于耗尽状态<sup>[18]</sup>。

GaN 的 MFS 结构是利用铁电氧化物作为栅的绝缘层, 铁电体作为绝缘层有两个很明显的优点: 一, 铁电氧化物具有很高的介电常数, 一般是 SiO<sub>2</sub> 的几十倍到几百倍。这样由于绝缘层的介电常数的大幅度的增加来促使绝缘层电容的增加, 导致 GaN 的 MFS 结构能在相对于传统 GaN 的 MIS 结构小很多的外加偏压下接近或达到反型状态; 二, 铁电薄膜在几伏的外加偏压下能够在 GaN 的上表面处产生电荷密度为  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  量级的极化电荷, 这相当于在界面产生了一个量级为

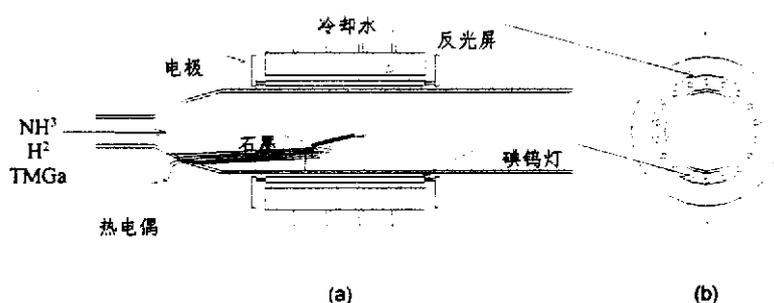
$10^6\text{V/cm}$  (利用高斯定律进行估算) 的内建电场, 这个远大于外加电场 (约为  $10^4\sim 10^5\text{V/cm}$ ) 的强电场极为有利于在小偏压下使 MFS 结构中的 GaN 达到或接近反型状态。

## 2.2 铁电体/GaN 异质结构的制备和表征

### 2.2.1 利用 LRH-LP-MOCVD 和 PLD 系统生长 PZT/GaN 异质结构

本实验室自行设计了光辐射加热低压 MOCVD 系统, 即在普通的 MOCVD 方法基础上, 改用光辐射加热。我们利用这套系统已经在不同的衬底上获得了高质量的 GaN 和 AlGaN 薄膜, 现在首先对其进行简单的介绍。

图 2.1 是我们发展的光辐射加热 MOCVD 系统的反应室的示意图。加热系统是水冷碘钨灯加热炉, 碘钨灯分为三相交替排列, 使反应室受热均匀。加在碘钨灯上的电压由计算机 A/D 卡接可控硅控制。系统的温度由热电偶监控, 热电偶靠近石墨基座的底部。光辐射加热的反应室温度场比较均匀, 同时升降温速度可以很快, 易于精确地控制生长温度, 获得界面清晰的异质结构。图 2.2 是 LRH-LP-MOCVD 生长系统的气路示意图。



(a) 平视图: (b) 炉体中间部分的截面示意图

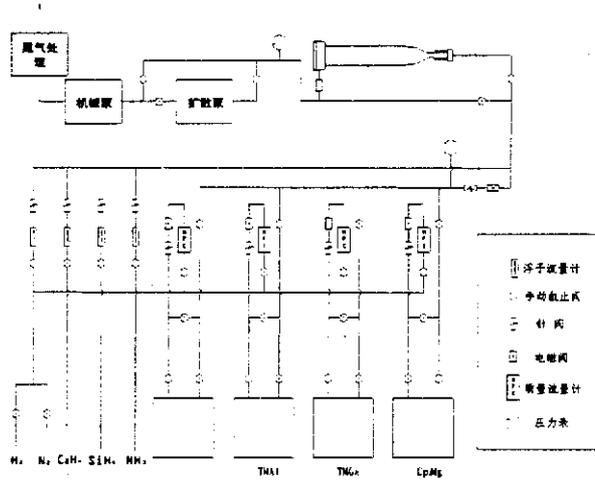


图 2.2 LRH-LP-MOCVD 系统的气路示意图

本文在 MOCVD 生长过程中采用的 N 源为高纯  $\text{NH}_3$  (99.999%)，Ga 源采用的是 TMGa，Ga 源恒温在  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ，其载气为经钯管纯化的氢气。采用了两步法生长了 1 微米左右的 N 型的 GaN 单晶，其利用霍尔测量得到背景载流子浓度略大于  $4 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 。首先把蓝宝石衬底用酒精和丙酮有机溶液进行清洗，然后再用硫酸：磷酸（3：1）的混合溶液进行清洗，最后用大量的去离子水进行冲洗并且进行烘干，然后放到 MOCVD 生长腔里进行 GaN 的两步法生长。在 GaN 的外延层生长之前，大约 30 纳米左右的低温 GaN 缓冲层在 520 度的温度下被淀积在蓝宝石衬底上，这层低温缓冲层极大地提高了 GaN 外延层的二维生长模式，是两步法生长的关键<sup>[14,15]</sup>。然后，我们利用三甲基镓（TMG）和  $\text{NH}_3$  分别作为 Ga 源和 N 源，在 1020 度左右生长 GaN 的单晶外延层。

随后，本文利用前面所介绍的激光脉冲淀积系统(PLD) 在 N 型 GaN 样品上面淀积了  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  铁电薄膜，淀积时的氧气压为 20 帕，衬底温度约为 700~750 度，具体生长条件如表 2.1 所示，淀积后的 PZT/GaN 结构在 PLD 生长腔里面进行 1 小时的原位退火。我们通过控制淀积的时间来控制 PZT 薄膜的厚度。

名称	条件
靶原始材料	$\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2$ , 过量的 PbO
衬底	N 型(0001)GaN

衬底温度	700 °C~750 °C
淀积时间	5 ~15 分钟
激光波长	248 nm (KrF excimer)
激光频率	5 Hz
激光功率	2.5J/cm <sup>2</sup>
淀积氛围	O <sub>2</sub> ( 20 Pa)

表 2.1 在 GaN 上生长 Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> 铁电薄膜的具体实验条件

### 2.2.2 Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)TiO<sub>3</sub>/GaN 异质结构的性质表征

在生长铁电薄膜之前，利用 XRD 和 PL 谱等方法对生长的 GaN 单晶样品进行了表征。图 2.3 显示了这些 GaN 样品的典型的光致发光 (PL) 特征。这些 GaN 样品在 PL 谱上体现出很强的带边发射，其发光峰的半高宽值 (full width at half maximum, 简称 FWHM) 约为 12 纳米，并且样品没有显示出文献报道的经常存在

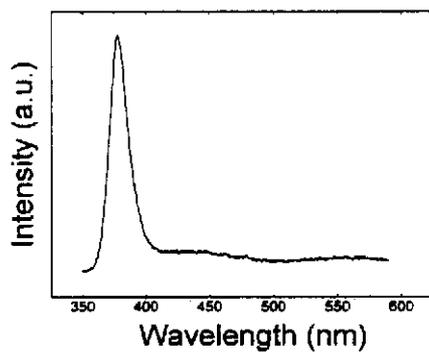


图 2.3 利用 LRH-LP-MOCVD 系统通过两步生长法获得的 GaN 的光致发光谱。FWHM 为 12 nm，没有明显的黄带发射。

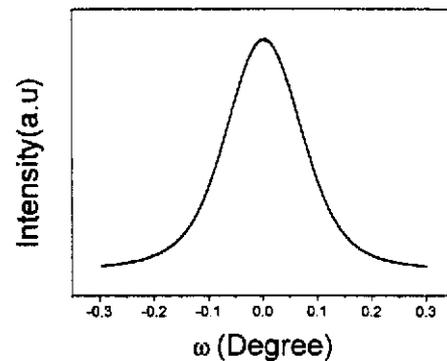


图 2.4 利用 LRH-LP-MOCVD 系统通过两步生长法获得的 GaN 的双晶摇摆曲线。FWHM 为 8.6 分，证明 GaN 样品是高质量的外延薄膜

GaN 样品的在 550 纳米附近的黄光峰，这可能和光辐射加热的方式有关<sup>[22]</sup>。本文也利用了 x 射线的双晶衍射实验表征了 GaN 晶体结构质量，在 x 射线摇摆曲线上，GaN 的峰值的半高宽约为 8.6 分，说明生长的 GaN 样品是具有很好的外延质量的单晶。

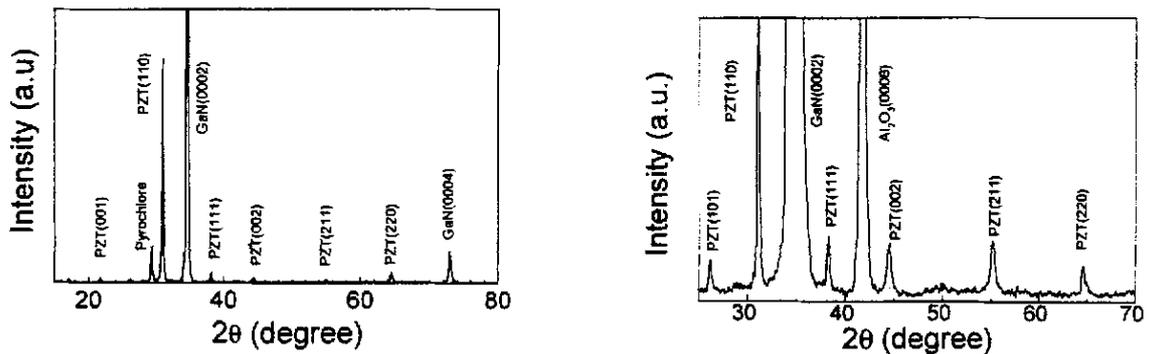


图 2.5 在(a)700 °C 和(b)750 °C 下直接淀积在(0001) GaN 衬底上的 PZT 铁电薄膜的 XRD 谱

本文也利用了 XRD 的测量手段表征了 PZT/GaN 异质结构, XRD 结果表明直接生长在 GaN 上面的 PZT 薄膜的结构和淀积温度有关。图 2.5(a)表明当淀积温度为 700 度时, PZT 铁电薄膜主要为(110)取向, 也显示出很弱的(001)和(111)取向, 并且还存在着对铁电极化不起作用的焦绿石相。但是当淀积温度升到 750 度时, 有关焦绿石相的 XRD 峰完全消失, 这说明在这种情况下淀积在 GaN 上的 PZT 是具有完全的钙钛矿结构的多晶薄膜。另外, 为了进行比较, 我们也在上面所提到的同样的淀积条件下在(100)取向的 N 型硅衬底上直接淀积了 PZT 薄膜, XRD 结果显示出这种情况下的 PZT 没有形成钙钛矿结构, 只是存在焦绿石相。这可能和硅与铁电薄膜在高温下互扩散作用有关 (ref)。同时, 这也说明了 GaN 的高温稳定性在 PZT 的淀积中起了积极的作用, 有利于形成较好的铁电体 / 半导体界面。

## 2.3 GaN 基金属—铁电体—半导体结构电学性质的研究

### 2.3.1 GaN 基金属—铁电体—半导体(MFS)结构的制备

我们在前面所生长的 PZT/GaN 结构的基础上制备了 GaN 基金属—铁电体—半导体(MFS)结构。我们利用控制淀积的时间获得具有不同铁电薄膜厚度的 PZT/GaN 结构, 这些 PZT 薄膜的厚度为 100nm~1 $\mu$ m。我们根据 PZT 具有不同的厚度而发展了相应的 MFS 结构。如果 PZT/GaN 结构中的 PZT 约为 100 纳米左右, 本文利用低温等离子体增强的化学气相淀积法(PECVD)在薄的 PZT 上面淀积了一

## Research results of other Groups

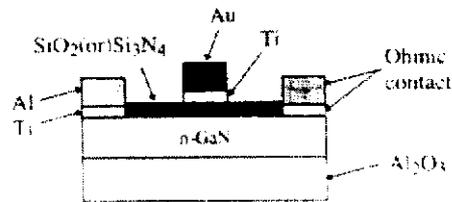


FIG. 1. Schematic diagram of fabricated *n*-GaN MIS structure

Group: H.C. Casey Department of Electrical  
Engineering Duke University  
Appl. Phys. Lett. **68**, 1851. (1996)

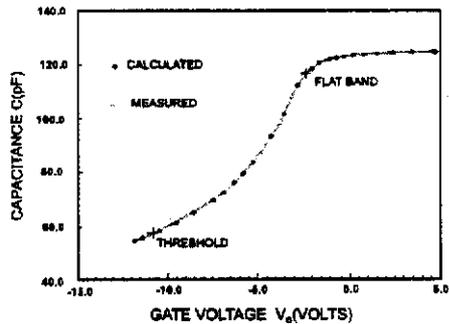


FIG. 2. Comparison of the C-V behavior measured at 10 KHz as the gate voltage is swept at 100mV/s from +5 to -12 V and then back to +5 V with the C-V curve calculated for the MOS capacitor without interface states at the GaN surface with the SiO<sub>2</sub> dielectric layer.

Group: H.C. Casey Department of Electrical  
Engineering Duke University  
Appl. Phys. Lett. **68**, 1851. (1996)

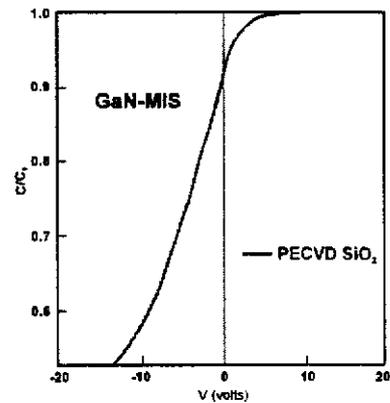


FIG. 3.  $C/C_0$  vs  $V$  plot for PECVD SiO<sub>2</sub>/*n*-GaN MIS structure.

Group: S. Arulkumaran et al. Nagoya Institute  
of Technology  
Appl. Phys. Lett. **73**, 811. (1998).

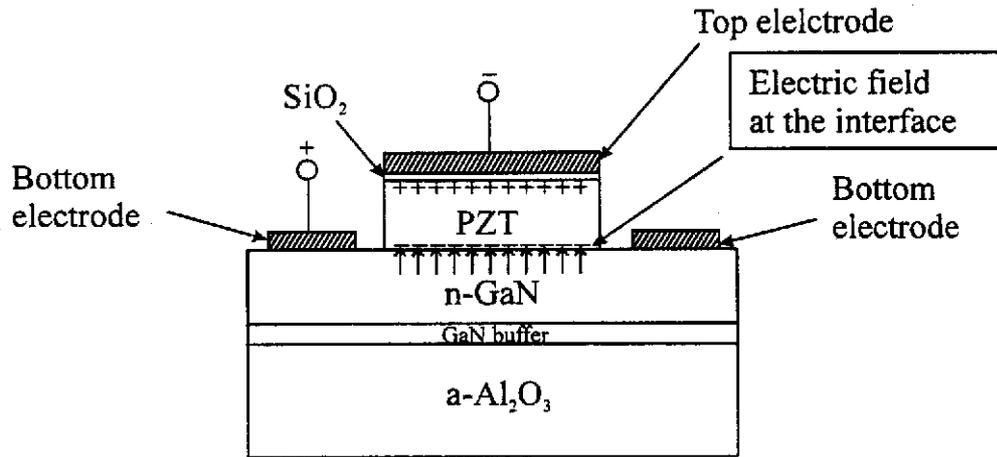


图 2.6 PZT 薄膜约为 100nm~150nm 时的 GaN 基的 MFS 结构

层很薄的  $\text{SiO}_2$  膜，然后在利用传统的真空蒸发的方法通过孔状掩摸版获得厚度约为 200 纳米直径约为 200 微米的铝金属顶电极和与 GaN 接触的底电极，如图 3.4 所示。如果 PZT 薄膜的厚度大于 500 纳米的时候，我们在 PZT 薄膜上面直接蒸上金属铂(Pt)形成上电极，而下电极仍然用金属铝制作。然后所有的 GaN 基 MFS 结构在在 550 度的  $\text{N}_2$  氛围中退火约 10 分钟，形成 Al/GaN 的欧姆接触。

### 2.3.2 GaN 基 MFS 结构的漏电流特性的测量

金属-铁电体-半导体(MFS)结构实际上也是一种利用铁电体作为绝缘层的金属-绝缘体-半导体(MIS)结构，但是和现存的 MIS 结构相比，大的漏电流特性一直是它的一个大问题<sup>23</sup>，一般情况下其漏电流密度比传统硅 MOS 结构的相应值大 2~3 个数量级 (ref)，尤其是在铁电薄膜的厚度小到 100 纳米以下的时候，MFS 结构的大的漏电流特性几乎使它无法进行电学测量。为此，是否能解决铁电薄膜的漏电流问题成为发展具有良好电学性质的 MFS 结构的一个关键。本文通过在顶电极和铁电薄膜之间插一层较为很薄  $\text{SiO}_2$  薄膜能使得 MFS 结构地漏电流大幅度地降低。我们利用 Radiant Technologies Pulsed Testing System (RT6000HVS) 测量了 PZT 厚度约为 100nm 具有如图 2.6 所示的结构 GaN 基 MFS 结构的漏电流特性。结果表明这些 GaN 基 MFS 结构在 5 伏的偏压下其漏电流密度低到  $1.2 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 。这说明这层很薄的  $\text{SiO}_2$  膜在 MFS 结构中起着有效降低漏电流的作用。本文对这现象的解释是这层很薄的  $\text{SiO}_2$  膜阻止电极金属向铁电薄膜里渗透，这种渗透能在铁电薄膜里面的晶粒之间产生异常高的电场，使得铁电薄膜产

生局部击穿，导致很大的漏电流。但是  $\text{SiO}_2$  薄膜表面比铁电薄膜致密，能够阻止金属的渗透，从而防止了出现局部击穿的情况。在 PZT 薄膜比较后厚的情况下，我们不必利用  $\text{SiO}_2$  薄膜也能直接获得具有低的漏电流密度的 GaN 基 MFS 结构。

### 2.3.3 GaN 基 MFS 结构的电容-电压(C-V)特性的研究

GaN 的 MFS 结构是利用铁电氧化物作为栅的绝缘层，铁电体作为绝缘层有两个很明显的优点：一，铁电氧化物具有很高的介电常数，一般是  $\text{SiO}_2$  的几十倍到几百倍。这样使得大部分外加偏压都落到 GaN 的耗尽区上面，导致 GaN 的 MFS 结构能在相对于传统 GaN 的 MIS 结构小很多的外加偏压下达到接近或达到反型状态；二，铁电薄膜在几伏的外加偏压下能够在 GaN 的上表面处产生电荷密度为  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  量级的极化电荷，这相当于在界面产生了一个量级为  $10^6\text{V}/\text{cm}$ （利用高斯定律进行估算）的内建电场，这个远大于外加电场（约为  $10^4\sim 10^5\text{V}/\text{cm}$ ）的强电场极为有利于在小偏压下使 MFS 结构中的 GaN 达到或接近反型状态。在这之前利用各种各样的传统氧化物作为绝缘层制备的 GaN 的 MIS 结构的 C-V 特性已经得到广泛的研究，但是还没有人报道能在小于 10 伏的偏压下达达到或接近反型，即使  $\text{SiO}_2$  层薄到 60 纳米以下，MIS 结构中的 GaN 仍然处于 C-V 曲线中斜率很

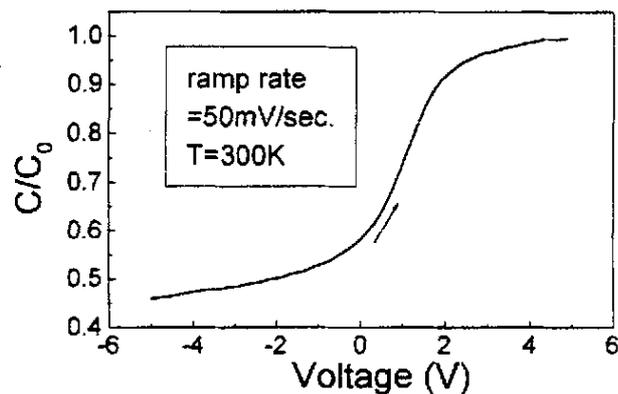


图 2.8 PZT 薄膜的厚度约为 130nm 的 GaN 基的 MFS 结构的 C-V 特性。首次使得 MIS 结构中的 GaN 在小于 5 伏的情况下达到和接近反型状态

陡的耗尽区。我们首次利用铁电薄膜作为绝缘层在 GaN 的 MIS 结构中使得 GaN

有源层在小于 5 伏的偏压下接近或达到反型区。这明显是前面所讲的铁电薄膜的两个优点所导致的。这是首次实现 MIS 的 GaN 有源层在如此小的偏压下达到或接近反型状态的结果。同时, 本文也测量了 PZT 厚度约为  $1\mu\text{m}$  的 Pt/PZT/GaN 结构

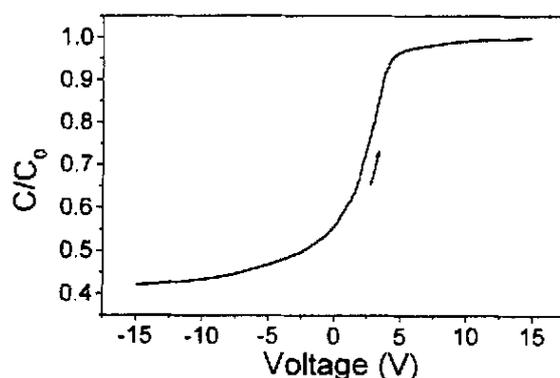


图 2.9 铁电 PZT 薄膜厚度约为  $1\mu\text{m}$  左右的 Pt/PZT/GaN 结构的高频 C-V 特性。GaN 在 15 伏的偏压下基本达到反型状态。

的高频 C-V 特性。如图 2.9 所示, GaN 能在 15 伏以内基本上达到反型状态, 虽然它的绝缘层厚度( $1\mu\text{m}$ )已经是传统的 GaN 的 MIS 结构中绝缘层厚度的 10 倍左右, 但是具有厚 PZT 薄膜的 GaN 基 MFS 结构的这种 C-V 特性已经比以前所报道的 GaN 的 MIS 结构的 C-V 结果都要好(和图 2.7 比较)。

根据 Sze 等, MIS 结构中的半导体有源层的载流子浓度可以根据  $1/C^2 \sim V$  曲线的斜率计算得到<sup>[23]</sup>, 我们利用这种方法计算获得的 GaN 的载流子浓度为  $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 比 Hall 测量所得到的值要小一个数量级。这可能是由于铁电薄膜在 GaN 上表面的极化电场使得 GaN 的载流子向内部耗尽的速度比只存在外加电场的情况下要快得多, 从而导致载流子浓度得测量值降低了一个数量级。这也说明了铁电薄膜得极化电场能有效地控制 GaN 表面的电势, 为制备具有非挥发性存储功能的 GaN 金属-铁电体-半导体场效应晶体管(MFSFET)创造了基本条件。

## 2.3.4 GaN 基 MFS 结构的极化-电压(polarization-voltage)的特性

我们利用了前面所提到的 RT6000HVS 系统测量了 Pt/PZT/GaN 的 polarization-voltage (简称为 P-V)特性。图 2.10 表明了 5 伏的偏压下直接淀积在 GaN 上面的 PZT 薄膜具有非饱和的电滞回线, 它在 5 伏左右能产生约  $4\mu\text{C}/\text{cm}^2$  左右的自发极化电荷, 这为铁电薄膜在 GaN 的 MFS 结构中起的作用提供了直接的证据。它的正剩余极化电荷(+Pr)和负剩余极化电荷(-Pr)分别为  $2.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $1.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 并且 -Pr 有所释放, 在外加偏压为 0 的时候形成一个小的缺口。这种电滞回线的非对称性是由于 GaN 和顶金属电极之间存在功函数差而造成的<sup>[24,25]</sup>。长在 GaN 上面的 PZT 薄膜的剩余极化电荷密度的测量值比长在 Pt 电极上的 PZT 的相应的测量值(一般为  $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$  左右)要小, 这部分是由于 GaN 衬底不是导体的原因, 利用测量 Pt/PZT/Pt 的方法来测量中的铁电极化特性必然导致测量值偏小, 因为 GaN 毕竟不是金属电极, 而极化电荷的测量值是通过积分电流所得到的, 在 Pt/PZT/GaN 中的测量电流显然要比 Pt/PZT/Pt 中的相应值小。其实, 当  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (简称为 PLZT)直接淀积在经过 Si 重掺杂后具有良好的导电性能的 GaN 上面的时候, 它的剩余极化电荷密度高达  $26\mu\text{C}/\text{cm}^2$ <sup>[26]</sup>, 这已经完全能满足 GaN 基 MFSFET 器件工作的基本要求。

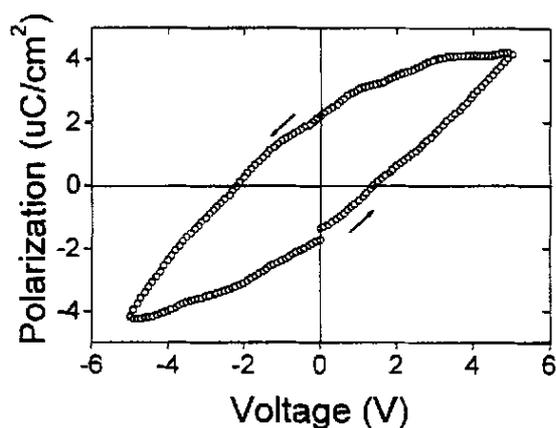


图 2.10 5 伏偏压下的 Pt/PZT/GaN 的极化特性

## 2.4 AlGaN/GaN MFS 结构的制备和电学性质

## 2.4.1 AlGaN/GaN MFS 结构的制备和结构特征

利用常压 MOCVD 技术生长了  $n\text{-Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}(75\text{nm})/\text{i-Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}(3\text{nm})/\text{i-GaN}(2\mu\text{m})$  调制掺杂异质结构,  $\text{i-GaN}$  和  $n\text{-Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$  层在  $300\text{K}$  温度下的迁移率和载流子浓度分别为  $4.47\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$  和  $248\text{cm}^2/\text{Vs}$  以及  $1.26\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  和  $83\text{cm}^2/\text{Vs}$ , 存在于  $\text{AlGaN/GaN}$  界面的二维电子气的室温迁移率和面电荷密度分别为  $520\text{cm}^2/\text{Vs}$  和  $1.56\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ 。然后利用 PLD 系统在该调制掺杂异质结构上生长约  $400\text{nm}$  厚的  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  (PZT) 铁电薄膜, 再利用真空蒸发技术在 PZT 薄膜上和  $n\text{-AlGaN}$  层上分别形成顶电极和底电极。图 2.11 (a) 显示该 MFS 结构的示意图。

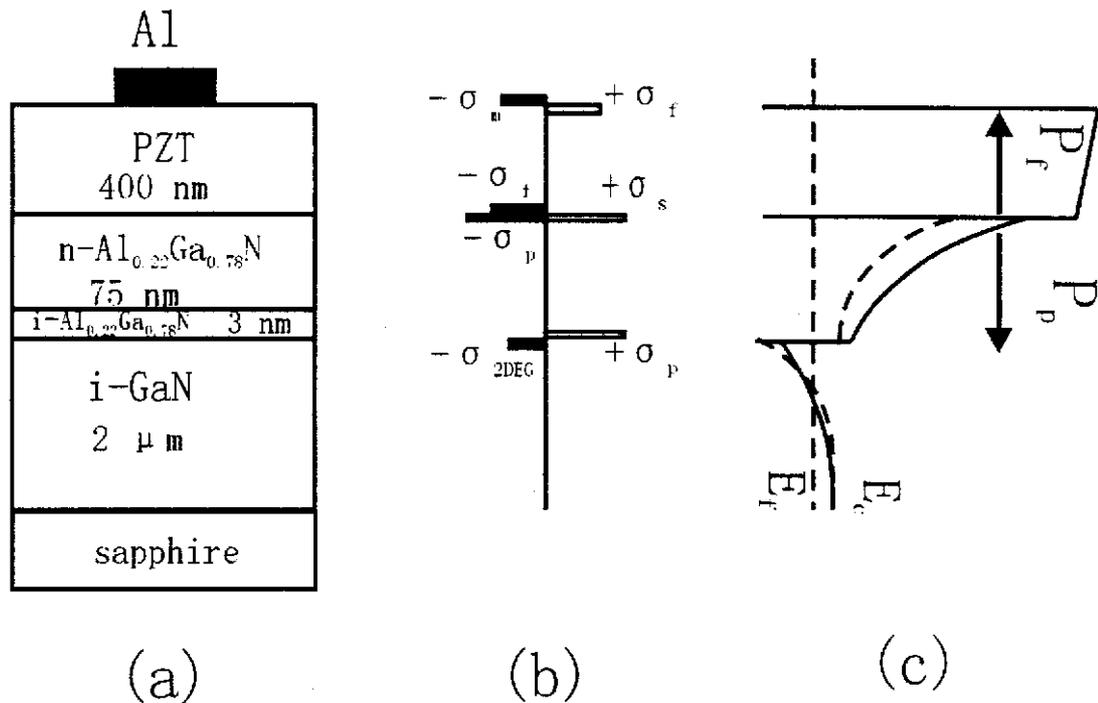


图 2.11 AlGaN/GaN MFS 结构的(a)结构示意图、

(b)负偏压下的电荷分布图和(c)有铁电极化

(实线)和无铁电极化(虚线)的导带结构图

本文利用 XRD 和 HXRD 的手段对该 AlGaN/GaN MFS 结构进行了表征。图 2.12 (a) 给出了 AlGaN/GaN 调制掺杂异质结的 HXRD 结果, 图中很强的 GaN (0002)

和 AlGaN(0002)峰说明该异质结构中 GaN 和 AlGaN 是一种很好的外延关系，并且表明该结构具有很陡的 AlGaN/GaN 界面。

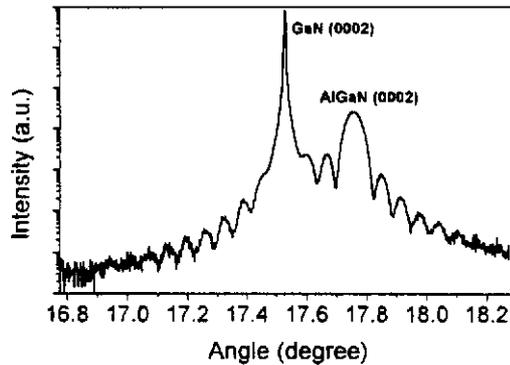


图 2.12 AlGaN/GaN 调制掺杂异质结的 HRXRD 特征

#### 2.4.2 AlGaN/GaN MFS 结构高频 C-V 特性

本文利用 HP4194A 阻抗分析仪测量了 AlGaN/GaN MFS 结构的高频 C-V 特性。图 2.13 是扫描范围为-10 到 4 伏的情况下 C-V 特性。在大于 0.7 伏的情况下，整个结构的电容值被具有高介电常数的 PZT 薄膜所决定，当电压为负值时，电压开始加在相对介电常数比 PZT 小很多的 AlGaN(约为 9.4)层上，所以总的电容值很快下降。在-10 伏左右可以看到一个由于二维电子气耗尽所形成的台阶，根据该台阶的高端电容值和耗尽电压的乘积，可以计算二维电子气密度<sup>[27]</sup>。这样得到在-10 伏左右 AlGaN/GaN MFS 结构的二维电子气密度约为  $5.6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ，比较制成 MFS 结构之前的值 ( $1.56 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ )可以发现二维电子气密度降低了许多，这是由于负偏压下的 PZT 在 PZT/AlGaN 界面处产生了一层负的极化电荷，使导带能级升高，最后导致在 AlGaN/GaN 界面的量子井变浅和二维电子气密度减小。

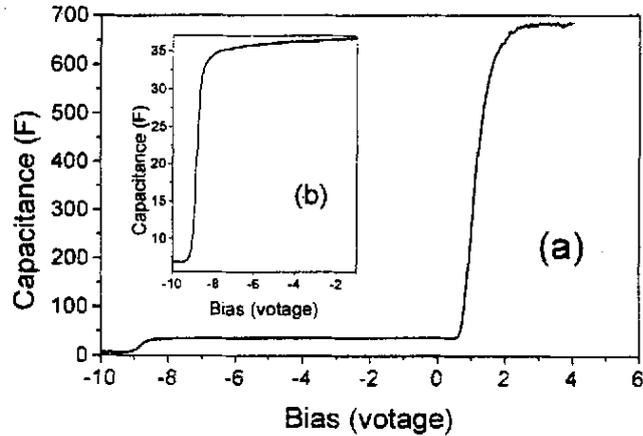


图 2.13 AlGaIn/GaN MFS 结构的高频 C-V 特性

本文也测量 AlGaIn/GaN MFS 结构不同扫描方向下的高频 C-V 特性，得到了如图 2.14 所示的逆时针方向的 C-V 存储窗口。由于边界陷阱态导致的 C-V 窗口

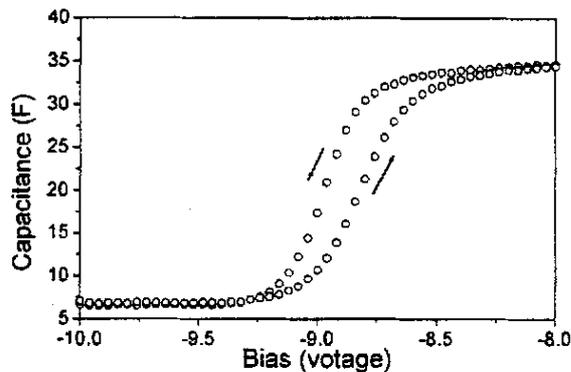


图 2.14 AlGaIn/GaN MFS 结构的高频 C-V 铁电存储窗口

在 N 型半导体中是顺时针方向，可以肯定该 C-V 存储窗口是由于铁电极化在不同扫描方向的差异所形成的，这也是制作具有非挥发性和非破坏性读取特性的 AlGaIn/GaN 基 MFSFET 的基本条件。而且，由于 AlGaIn/GaN MFS 结构的沟道 (2DEG) 是掩埋沟道，C-V 存储窗口完全处于负电压区，这意味着在 AlGaIn/GaN MFS 结构中铁电薄膜无须经过极化翻转来实现存储功能。这将有可能减弱铁电薄膜翻转所带来的问题。

## 2.5 本章小结

本章首次提出并且实现了 GaN 基的金属-铁电体-半导体结构, 并且对其结构的材料特征和 C-V 性质和极化特性进行了研究, 并且首次使得金属-绝缘体-半导体中 GaN 在小于 5 伏的偏压下接近和达到反型状态。本章也研究了 AlGaN/GaN/MFS 结构的结构特征和电学性质, 发现在负电压下由于铁电极化的影响使 AlGaN/GaN/MFS 结构中二维电子气降低, 并且获得了铁电极化导致的 C-V 存储窗口。本章的有关结果已经发表在 Applied Physics Letters 以及 Chinese Physics Letters 等学术刊物上<sup>[28-30]</sup>。

### 参考文献

- 1 Anderson, *Electr. Engineering* **71**, 916 (1952).
- 2 D. Bondurant, *Ferroelectrics* **112**, 273 (1990)
- 3 O. Auciello, J. F. Scott and Ramesh, *Physics Today*, **July**, 22 (1998).
- 4 J. F. Scott, *Ferroelectric Review*, **1**, 1 (1998).
- 5 S. Y. Wu, *Ferroelectrics*, **11**, 379 (1976).
- 6 S. Y. Wu, *IEEE Tran. On Electron Devices*, ED21, **499**, (1974)
- 7 Z. J. Li, T. L. Ren and L. T. Liu, *Chinese J. of Semiconductor*, **20**, 179 (1999).
- 8 J. F. Scott, *Physics World*, **Feb.** 46 (1995).
- 9 Y. H. Xu, C. J. Chen, R. Xu and J. D. Mackenzie, *Ferroelectrics* **108**, 47 (1990)
- 10 T. A. Rost, T. A. Rabson, B. A. Stone, D. C. Callahan and R. C. Baumann, *IEEE Trans, Ultrason, Ferroelectr. & Freq. Control* **38**, 640 (1991).
- 11 T. Ueda, A. Noma and D. Ueda, *Integr. Ferroelectr.* **7**, 45, (1995).
- 12 K. Aizawa and H. Ishiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3232 (1992).
- 13 D. Mou, C. S. Peterson, J. Linnros and K. V. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1532 (1998).
- 14 Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. B*, **10**, 1237 (1992).
- 15 S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan and R. V. Overstraeten, *J. Appl. Phys.* **87**, 965 (2000).

- 16 A. Daydo and T. J. Anderson, in Proceeding of the Electrochemical Society, edited by T. D. Moustakas (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1998), Vol, 98-18, pp.38-49.
- 17 Y. Morimoto, J. Electrochem. Soc. **121**, 1381 (1974). T. W. Kim, Y. S. Yoon, S. S. Yom and J. Y. Lee, Appl. Phys. Lett. **64**, 2677 (1994).
- 18 H. C. Casey, Jr., G. Gfountain, R. G. Alley, B. P. Keller, and Steven P. DenBarrs. Appl. Phys. Lett. **68**, 1850. (1996).
- 19 S. Arulkmaran, T. Jimbo, H. Ishikawa, S. Arulkumaran, T. Egawa. Appl. Phys. Lett. **73**, 809. (1998)
- 20 F. Ren, M. Hong, S. N. G. Chu, M. A. Marcus, M. J. Schurman, A. Baca. Appl. Phys. Lett. **73**, 3893. (1998).
- 21 M. Sawada, T. Sawada, Y. Yamagata, K. Imai, H. Kimura, M. Yoshino, K. Lizuka and H. Tomozawa, J. Cryst. Growth, **189**, 706 (1998).
- 22 Y. G. Zhou, B. Shen, Z. Z. Chen, P. Chen, R. Zhang, Y. Shi, Y. D. Zheng. Chinese Journal of Semiconductor **20**, 147 (1999).
- 23 S. M. Sze.. Physics of semiconductor Devices. (second edition) Wiley, New York. (1981).
- 24 S. Matthew, R. Ramesh, T. Venkatesan, J. Benedetto. Science **276**, 238 (1997)
- 25 J. Lee, C. H. Choi, Appl. Phys. Lett. **72**, 3380 (1998).
- 26 V. Fuflyigin, A. Osinsky, F. Wang, P. Vakhtinky and P. Norris, Appl. Phys. Lett. **76**, 1612 (2000).
- 27 M. A. Khan, X. Hu, G. Sumin, A. Lunev, J. Yang, R. Gaska and M. S. Shur, IEEE Eletron Device Lett. **21**, 63 (2000).
- 28 W. P. Li, R. Zhang, Y. G. Zhou, J. Yin, H. M. Bu, Z. Y. Luo, B. Shen, Y. Shi, R. L. Jiang, S. L. Gu, Z. G. Liu and Y. D. Zheng, Appl. Phys. Lett., **75**, 2416 (1999).
- 29 W. P. Li, R. Zhang, Y. G. Zhou, J. Yin, H. M. Bu, Z. Y. Luo, B. Shen, Y. Shi, Z. G. Liu and Y. D. Zheng, Chin. Phys. Lett., **17**, 137 (2000).
- 30 W. P. Li, R. Zhang, J. Yin, X. H. Liu, Y. G. Zhou, B. Shen, P. Chen, Z. Z. Chen, Y. Shi, R. L. Jiang, Z. G. Liu, Y. D. Zheng MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, **5S1**, W11.5 (2000)

## 第三章 利用金属-绝缘体-铁电体-硅(MIFS)结构

### 研究铁电体/硅的界面电学性质

#### 3.1 引言

近年来,越来越多的研究人员被吸引到把铁电材料的优越性能集中到具有极高发展水平的 Si 集成电路的研究领域,其中 Wu 在二十世纪七十年代提出的 Si 基 MFSFET 一直是人们认为实现这种目的的最有前途的一种器件<sup>[1,2]</sup>。这种器件的构想很简单,即用铁电薄膜来代替 SiO<sub>2</sub> 作为属于 Si 集成电路中重要元件的 MOSFET 的栅绝缘层。由于铁电薄膜具有剩余极化的特性, MFSFET 能够使 Si 集成电路中的晶体管具有非挥发的记忆特性。并且 MFSFET 不同于早期所研究的 NVFRAM 铁电存储器的一个重要优点是能够实现非破坏性的读写方式,这将使 MFSFET 的工作寿命增长许多。

但是到目前为止, Si 基 MFSFET 器件尚未达到商业化,其中最重要的一个原因是我们目前很难得到象 SiO<sub>2</sub>/Si 那样具有高质量的 ferroelectric/Si(简称为 F/S)界面<sup>[3]</sup>, 并且 F/S 界面极为复杂,具有许多异于 SiO<sub>2</sub>/Si 的性质<sup>[4]</sup>。于是许多人在 Si 和铁电薄膜之间插一层很薄的其它氧化物来作为避免这个问题的权宜之计,这些氧化层包括 Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等<sup>[5-9]</sup>。但是这种插入 buffer 层的方法不可能完全解决界面的问题,它还会带来新问题:由于铁电薄膜的极化电荷不存在于 Si 沟道的表面,铁电极化对 Si 沟道的电势的控制作用将会减弱(refs),而且,这种结构使人们无法研究真正的 F/S 界面行为,为最终解决该问题提供有用的知识。但是现在的金属-铁电体-Si 结构由于铁电体的结构比较疏松,一般情况下其漏电流密度比传统硅 MOS 结构的相应值大 2 ~ 3 个数量级<sup>[3]</sup>,尤其是在铁电薄膜的厚度小到 100 纳米以下的时候, MFS 结构的大的漏电流特性几乎使它无法进行电学测量。所以我们首次设计了 Si 基金属-绝缘体-铁电体-半导体(MIFS)结构对实际的 F/S 界面的电学性质进行研究。

该结构的制备过程和前面的结构是一样的,不过我们选择的铁电薄膜和半导体换成了 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)和硅。我们设计 Al/SiO<sub>2</sub>/SBT/Si 的 MIFS 结构研究 F/S 界面的电学性质的优点很多:首先,在硅表面直接淀积了 SBT 铁电薄膜,这样得到了实际的 F/S 界面。

其次, 在顶部的 Al 电极和铁电薄膜之间淀积一层约 10 纳米的  $\text{SiO}_2$  薄膜, 该薄膜既能有效地减小结构的漏电流, 也能分掉一部分加在铁电薄膜上的电压, 使得铁电薄膜介电性质不会表现出很强的非线性电压依赖关系, 这样能保证 MIFS 的电容-电压(C-V)特性与传统的 MOS 结构的 C-V 性质相似; 最后, 类比于 Si MOS 结构用于研究  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  的界面性质, 可以 C-V 技术用于 MIFS 结构来研究 F/S 的界面性质。本章主要包括 Si 基 MIFS 结构的制备和设计研究, 以及利用这种结构对 F/S 界面的电学性质的研究。

### 3.2 Si 基 MIFS 结构的制备和改进

该结构的制备过程和前面的 GaN 基的 MFS 结构制作是一样的, 不过我们选择的铁电薄膜和半导体换成了  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)和硅, 其结构示意图和图 2.5 相似。利用 PLD 方法淀积 SBT 的具体的实验条件如表 3.1 所示。

名称	条件
靶原始材料	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$
衬底	N 型(0001)GaN
衬底温度	700 °C~750 °C
淀积时间	5 ~15 分钟
激光波长	248 nm (KrF excimer)
激光频率	5 Hz
激光功率	2.5J/cm <sup>2</sup>
淀积氛围	$\text{O}_2$ (20 Pa)

表 3.1 利用 PLD 方法在(100)Si 上面生长 SBT 铁电薄膜具体实验条件

我们也利用 XRD 方法表征了 Al/ $\text{SiO}_2$ /SBT/Si 这种 Si 基的 MIFS 结构。图 3.1 表明了 SBT 铁电薄膜具有很好的结晶质量, 它的取向几乎完全沿着<115>晶向,

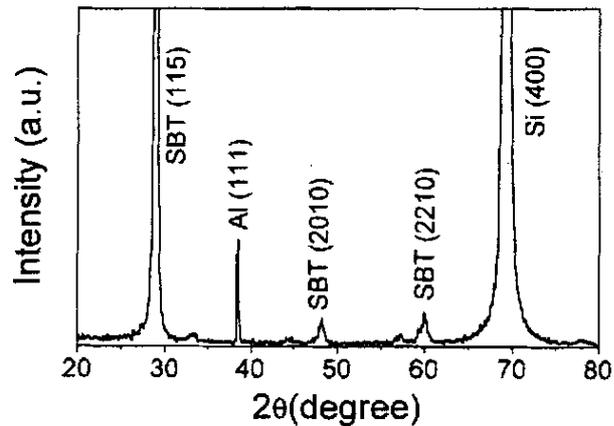


图 3.1 具有 Al/SiO<sub>2</sub>/SBT/Si 结构的 Si 基 MIFS 结构的 x 射线衍射谱

这为 Si 基的 MIFS 结构表现出良好的铁电存储特性奠定了材料基础，在 SBT 薄膜上面的很薄的 SiO<sub>2</sub> 层由于它的非晶特性无法在 XRD 谱上显示峰值。

低温 N<sub>2</sub> 退火对 MIFS 结构的 C-V 特性的改进

在制备好 MIFS 结构之后，我们把 MIFS 结构放到 N<sub>2</sub> 氛围中在 400 °C 低温退

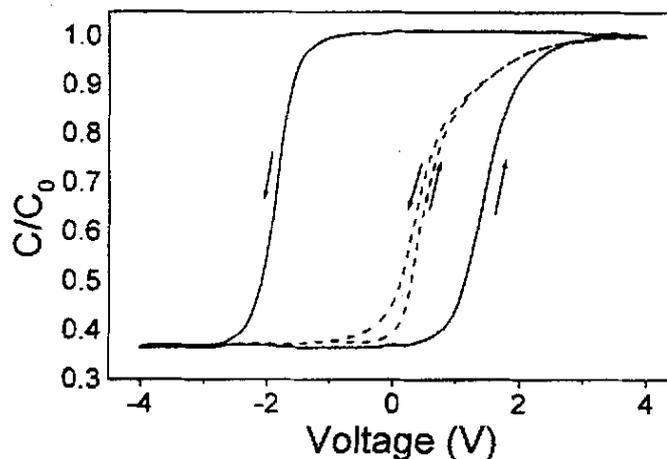


图 3.2 Al/SiO<sub>2</sub>/SBT/Si 结构在 N<sub>2</sub> 氛围下 400 °C 低温退火一个小时前(虚线所示)和退火后(实线所示)高频 C-V 特性。低温退火可能降低了 SBT/Si 的界面态密度。

火一个小时，并且比较了退火前后的 C-V 特性。如图 3.2 所示，退火前后 MIFS

结构都显示了逆时针的 C-V 滞回窗口，这和图 2.10 所示的铁电材料的电滞回线的方向相同，这都是由于铁电薄膜具有存储电荷的剩余极化特性所导致的现象。而且，我们能够看到低温退火给 MIFS 结构的 C-V 特性带来了重要的变化，C-V 窗口由原来的 0.8 伏变成了 3 伏，这说明了铁电薄膜的极化电场对硅的表面势能的控制得到了很大的加强。这可能是由于低温退火减小了 F/S 界面的态密度，从而减小了界面态对铁电场的屏蔽效应。其实，在 Si 的 MOS 结构里面，大家早已经发现低温退火有利于降低  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  表面的态密度<sup>[10]</sup>。

### 3.3 铁电边界陷阱态(border trap)的证据及其对 C-V 特性的影响

在传统的 Si MOS 器件里，尤其在利用超薄层  $\text{SiO}_2$  作为栅绝缘层的器件里，存

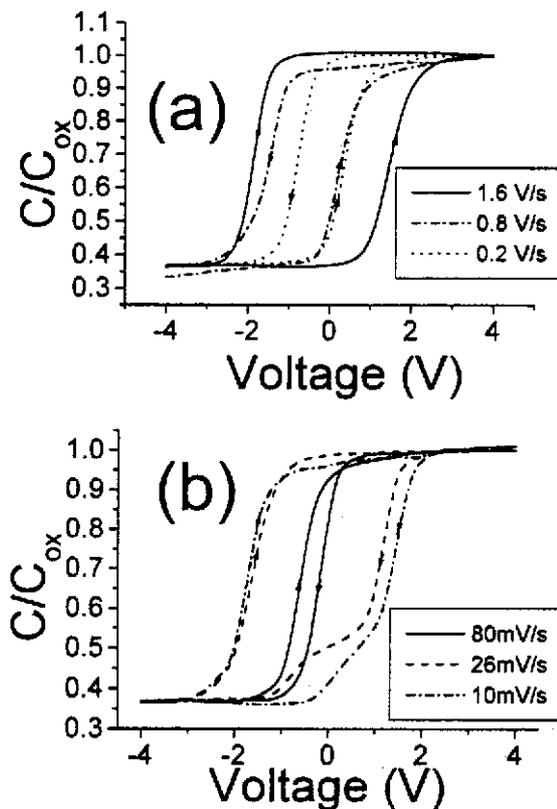


图 3.3 Al/SiO<sub>2</sub>/SBT/Si 结构在 1MHz 的测量频率下不同电压扫描速率下的 C-V 特性。(a)扫描速率较快的时候 MIFS 结构的 C-V 窗口为逆时针，说明铁电极化仍然控制 Si 表面的电势。(b)扫描速率较慢的时候 MIFS 结构的 C-V 窗口为顺时针，铁电 border trap 里面的电荷控制了 Si 表面的电势。

在于  $\text{SiO}_2$  里面的近界面态氧化物陷阱对 MOS 器件的开启特性有着主要的负面影响<sup>[11]</sup>。为了把这种陷阱态和体氧化物陷阱态(Oxide Trap)以及界面态(interface trap)区分开来,大家把它命名为边界陷阱态(border trap)<sup>[12]</sup>。在 Si 的 MOS 器件中, border trap 的存在证据已经被大量地发现<sup>[11,13,14]</sup>。在 MFSFET 中, 其非挥发存储的稳定性也将受到存在于铁电体里面的 border traps 的负面影响, 因为 border trap 也有存储电荷的特性。但是目前尚未有铁电体边界陷阱(ferroelectric border trap, 简称为的 FBT), 在本文中, 我们首次利用高频 C-V 方法获得 FBT 的证据, 并且研究了这种陷阱态对 MIFS 结构的开启和存储特性的影响以及这种陷阱态充放电的机制。

图 3.3(a)是 MIFS 结构的电压扫描速率在 1.6~0.2 V/sec 范围里的在 1MHz 频率下的 C-V 特性。我们可以看到, 随着扫描电压变化越来越慢, 逆时针的铁电窗口变得越来越小, 这是由于铁电边界陷阱能存储和铁电剩余电荷符号相反的电荷, 并且随着扫描时间的变长, 参加捕获电荷的铁电边界陷阱越来越多, 从而导致了铁电存储窗口随着电压的扫描速率的降低而变窄。当进一步降低电压的扫描速率时, 我们看到了 MIFS 结构的开启特性和存储的电荷性质发生了很大的变化。图 3.3(b)显示了 MIFS 结构在 80mV/s~10mV/s 的扫描速率范围里的高频 C-V 特性。图中可以看出, MIFS 结构的 C-V 滞回窗口的方向由逆时针变成了顺时针方向。这是由于随着扫描时间的进一步变长, FBT 的密度进一步升高。这时, FBT 所俘获的电荷比铁电薄膜在 F/S 界面处的剩余电荷更多, 所以从整体效应上改变了 MIFS 结构的存储电荷的特性和开启特性。并且, 随着扫描速率的进一步降低, FBT 的影响越来越成为主导因素, 顺时针的 FBT 滞回窗口变得越来越大, 甚至能对外加电场产生明显的屏蔽作用, 从而在 10mV/s 和 26mV/s 的电压扫描速使

得 C-V 曲线上形成“肩膀”, 如图 3.3(b)所示。我们也利用 M. Fleetwood 发展的方法首次估算了 FBT 的密度:

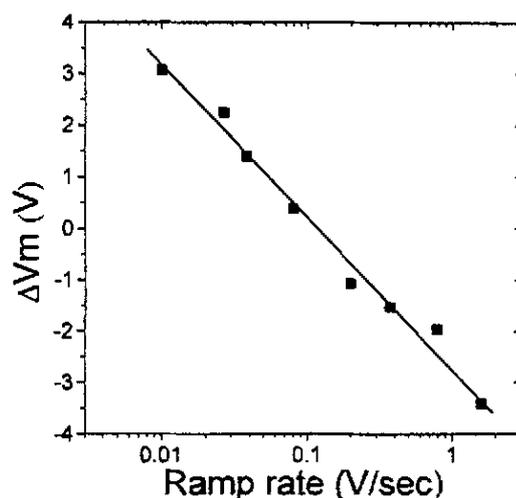


图 3.4 C-V 滞回窗口的宽度和外加偏压的扫描时间之间的关系。纵坐标的正值对应窗口为顺时针方向, 负值对应逆时针方向

$$N_b = \left( \frac{C_{ox}}{qs} \right) \times V_b \quad (3.1)$$

其中,  $C_{ox}$  是绝缘层的测量电容,  $V_b$  是由铁电 border trap 引起的在两个不同扫描方向的平带电压的差,  $S$  是电容的表面积,  $q$  是电子电量。我们发现在扫描速率为 10mV/s 的情况下 FBT 的密度高达  $N_b=1.8 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。同时, 我们也对 FBT 这种陷阱态的充放电机制进行了一定的探讨。图 3.4 给出了 MIFS 结构的 C-V 窗口的大小和扫描速率的关系, 我们可以看到铁电窗口的大小和扫描速率的对数值成反比关系, 即 FBT 对存储的电荷数量随扫描时间而线形增加。又由于

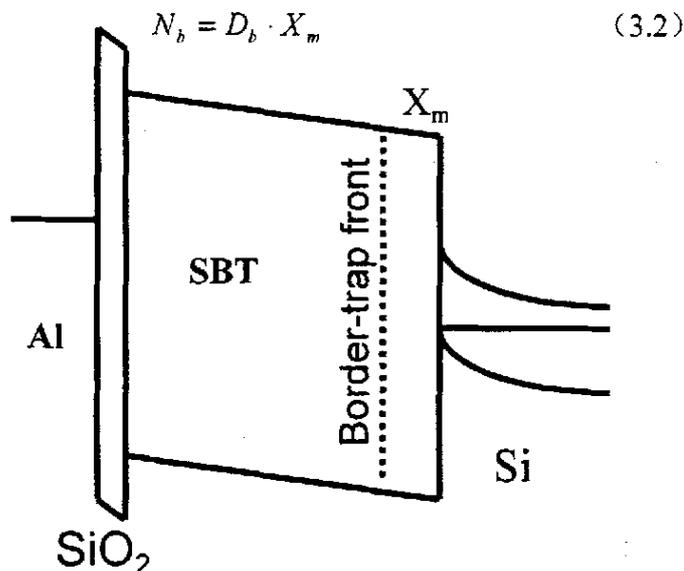


图 3.5 Al/SiO<sub>2</sub>/SBT/Si 结构在伏偏压下的能带示意简图。虚线的左边是能和 Si 发生电荷交换的 SBT 铁电薄膜里面的陷阱态, 也就是铁电边界陷阱态(ferroelectric border trap, FBT)。这种陷阱态的边界(竖虚线)将会随着电压的扫描速率变慢而向 SBT 内部推进。

其中  $D_b$  是铁电 border trap 的体平均密度,  $X_m$  是铁电体 border trap 边界线和 SBT/Si 界面的距离(如图 3.13 所示)。利用公式 3.2 我们可以得到图 3.5 中 FBT 的边界线向铁电薄膜的推移距离( $X_m$ )和扫描时间的对数值呈正比。根据 P. J. Mcwhorter et al.<sup>[15]</sup>, 由隧穿机制和热激发机制所控制的边界陷阱的充放电情况下,  $X_m$  和扫描时间的关系分别如下:

$$X_m(t) = \frac{1}{\beta} \ln[\alpha t] \quad (3.3)$$

$$X_m(t) = \frac{kT}{q} \ln[AT^2 t] \quad (3.4)$$

所以我们可以确定 FBT 这种陷阱的充放电过程示由隧穿机制或热激发机制所控制的，具体是属于其中的哪一种需要进一步的实验去证实。

### 3.4 MIFS 结构的非对称的电容和电阻行为

我们也研究了 MIFS 结构在同一扫描速率和不同扫描频率下的 C-V 特性，图 3.6 是 MIFS 结构在扫描速率为 10mV/s 和测量频率范围为 10k~300kHz 情况下的 C-V 关系图。从图中我们可以看到当电压从正向负扫描时，MIFS 结构在反型区的电容在测量频率的范围里的几乎不发生变化。这是和传统的 SiO<sub>2</sub> MOS 结构的频率响应特性完全一致，因为在反型区的电容的变化主要是由少数载流子的响应所决定的<sup>[16]</sup>。如果少子的响应能跟得上扫描频率的话，少子将对积累区的电容值有贡献，导致 C-V 曲线在反型区会上升；相反，则 C-V 曲线在反型区将会很平坦。在室温情况下，Si 中的少子的响应速度主要是由 Si 中耗尽区里的体陷阱 (bulk trap) 的产生和复合过程所决定的。在这种情况下，少子的响应无法跟随 1KHz 以上的扫描频率，所以在传统的 MOS 结构的 C-V 测量当中，我们把大于 1KHz 的频率称为高频。在加偏压由正向负扫描的情况下，我们可以利用下面的公式来估算 MIFS 结构的少子响应时间<sup>[16]</sup>：

$$\tau_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{N_D}{n_i} \right) \tau_T \left( 1 - \frac{v_T}{u_B} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

对于位于 Si 的禁带中央附近的体陷阱态，电子和空穴的寿命几乎相同，用  $\tau_T$  来表示， $N_D$  是载流子的浓度， $v_T$  是体陷阱态和禁带中央的能量差， $\mu_B$  是费米能

级和禁带中央的能量差。把  $N_D = 1 \sim 6 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ ,  $\tau_T = 10^{-6}$  second 和  $v_T = 0$  带入上式,

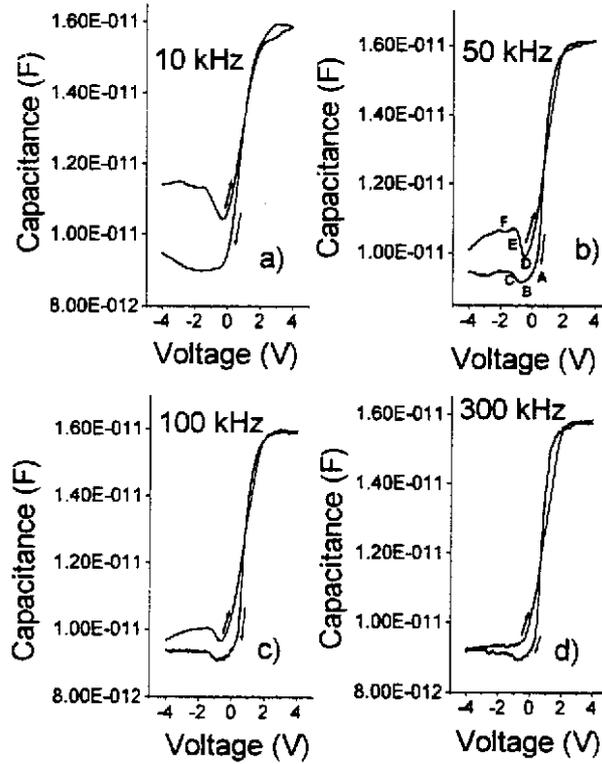


图 3.6 Si 基 MIFS 结构在扫描速率为 10mV/s 和测量频率范围为 10k~300kHz 情况下的 C-V 特性。

载流子的响应时间约为  $\tau_r = 0.7 \sim 4$  second。当电压从负向正扫描时, MIFS 结构的少数响应比相反方向扫描时的响应快了许多。当扫描频率为 10KHz 的时候, 积累区的电容相对反方向扫描情况下上升了大约 5pF, 只有当频率高达 300KHz 的情况下, 少子的响应才跟不上扫描的频率。在这种电压从负向正扫描的情况下, MIFS 结构显然由不同于反方向扫描情况下的另一种机制决定少子的响应时间。除了上面所提到的体陷阱的产生复合机制, 还有另外的两种可能的机制<sup>[16]</sup>: a) 由栅电极之外的反型层决定少数响应时间<sup>[17,18]</sup>; b) 由硅体材料和背电极扩散过程决定少子的响应时间<sup>[19]</sup>。在室温下, 硅体材料里的扩散过程是不可能成为主导机制<sup>[16]</sup>, 所以这种比通常情况下快得多的少数响应预示着在由负方向开始加偏压的情况下, MIFS 结构在栅电极之外存在反型层。实际上在传统的 MOS 结构里, 有人报道这种额外存在的反型层能使得少数能够响应 100KHz 的频率<sup>[20]</sup>。最近也有人观察到在氧化 AlN/p-Si 系统里少数能响应 100KHz 的频率<sup>[21]</sup>。对于 MIFS 结构这

种明显非对称的电容行为，我们建立了一种基于栅电极之外的反型层和铁电剩余极化特性的解释。

在铁电体/硅系统中，少量的非饱和的铁电剩余极化就能控制硅的表面电势

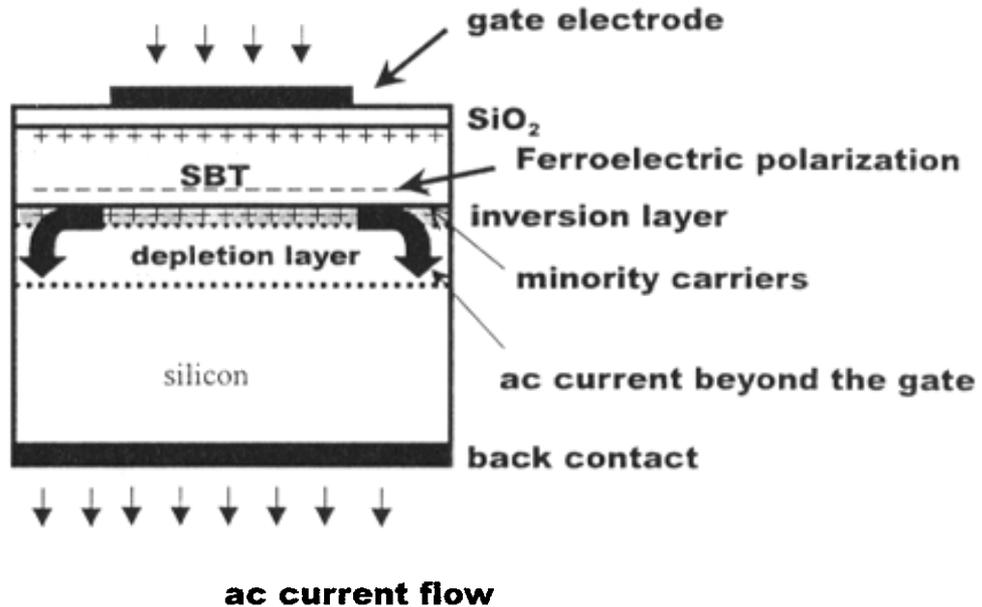


图 3.7 存在栅电极外反型层的时候的 Al/SiO<sub>2</sub>/ SBT/Si 结构的小信号交流电示意图

，而且在实际的铁电体/硅系统里，铁电氧化物层在栅电极之外的但是又很靠近栅电极的部分也可能受到外加电场的作用而留下剩余极化电荷。在由正向负扫描的情况下，根据铁电的电滞回线的特性，SBT 薄膜的栅电极之外只可能存在正的剩余电荷，由于我们选用的是 N 型硅，这些正电荷无法对硅里面的负电荷进行排斥而在栅电极外的硅表面形成反型层。当外加偏压由负向正扫描的时候，MIFS 结构的 SBT 薄膜在栅电极外存在负的剩余极化电荷，这些负电荷能排斥硅表面的负电荷从而形成一个正的反型层，如图 3.7 所示。这个反型层是导电层，当测量的小信号交流电加在 MIFS 结构上的时候，栅电极外的反型层的存在使

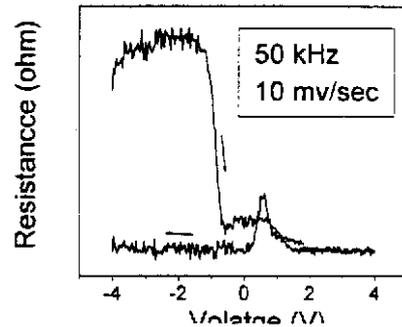


图 3.8 Al/SiO<sub>2</sub>/ SBT/Si 结构的等效串联电阻和电压的关系

得 MIFS 结构在硅的表面产生一个沿反型层扩展如图 3.7 中的黑的弯箭头所示的电流，并且使得有效栅面积增加，从而导致了 MIFS 结构在反型区的电容有所上升（如图 3.6b)所示的 A-B-C 段的变化）。根据 Brown 等，在这种情况下的少子响

应是由反型层的电阻所决定<sup>[16]</sup>。

从这种解释中可以预言，在外加电压由负向正扫描的情况下，MIFS 结构在反型区的等效串联电阻将比反方向下的电阻值大许多。这种预言被如图 3.8 所示的等效串联电阻—电压 ( $R_s$ -V) 的测量结果所证实。图中显示当栅电极外的反型层存在的时候，由于沿反型层扩展的电流产生的寄生电阻导致了总的等效串联电阻的增加。

### 3.5 本章小结

本章在 SBT/Si 的异质结构的基础上设计和实现了 Si 基金属-绝缘体-铁电体-半导体(MIFS)结构，通过低温退火的处理获得了具有优良铁电特性的 MIFS 结构，并且利用这种结构首次获得了铁电体边界陷阱(ferroelectric border trap, FBT)的 C-V 证据。本章也讨论了 FBT 充放电机理，发现 FBT 和 Si 表面进行电荷交换的过程是通过热激发或者隧穿机制来实现的。本文的有关结果已经被 Applied Physics Letters 和 Applied Physics A 等学术刊物接收。

#### 参考文献

- 1 S. Y. Wu, *Ferroelectrics*, **11**, 379 (1976).
- 2 S. Y. Wu, *IEEE Tran. On Electron Devices*, **ED21**, 499 (1974).
- 3 Marin Alexe, *Appl. Phy. Lett.*, **72** 2283 (1998).
- 4 H. Buhay, S. Sinharoy, W. H. Kasner, M. H. Francombe, D. R. Lampe and E. Stepke, *Appl. Phy. Lett.*, **58**,1470(1998).
- 5 Takeshi Kijima and Hironori Matsunaga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5171 (1998).
- 6 Junji Senzaki, Koji Kurihara, Naoki Nomura, Osamu Mitsunaga, Yoshitaka Iwasaki and Tomo Ueno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5171 (1998).
- 7 Takeshi Kijika, Sakiko Satoh, Hironori Matsunaga and Masatoshi Koba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**,1246 (1995).

- 8 Joon Lee, Young-Chul Choi, and Byung Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 3644 (1997).
- 9 J. P. Han and T. P. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1185 (1998).
- 10 Junji Senzaki, Koji Kurihara, Naoki Nomura, Osamu Mitsunaga, Yoshitaka Iwasaki and Tomo Ueno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5171. (1998)
- 11 D. M. Fleetwood, M. R. Shaneyfelt, W. L. Wren, J. R. Schwank, T. L. Meisenheimer and P. S. Winokur, *Microrolretron Relab.* **35**, 403 (1995).
- 12 D. M. Fleetwood, *IEEE Tran. Nuclea. Sci.* **39**, 269 (1992).
- 13 M. D. Ploor, R. D. Schrimpf, K. F. Galloway and G. H. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 691 (1995).
- 14 M. J. Uren, S. Collins, and M. J. Dimaria, *J. Appl. Phys.* **54**, 1448 (1989).
- 15 P. J. Mcwhorter, S. L. Miller, and W. M. Miller, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **37**, 1682 (1990).
- 16 E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS Physics and Technology*, Wiley, New York, 1982.
- 17 K. Lehovec and A. Slobodskoy, *Phys.Status Solidi.* **3**, 447 (1963).
- 18 A. Geotzberger and E. H. Nicollian, *Bell Syst. Tech. J.* **46**, 513 (1967).
- 19 S. R. Hofstein and G. Warfield, *Solid State Electron.* **8**, 321 (1964).
- 20 E. H. Nicollian and A. Geotzberger, *IEEE Transact. Electron Devices*, **ED-21**, 122 (1974).
- 21 J. Kolodzey, E. A. Chowdhury, G. Qui, J. Olowolafe, C. P. Swann, K. M. Unruh, J. Suehle, R. G. Wilson and J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3802 (1997).

## 第四章 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/sapphire 衬底上的 GaN 生长研究

### 4.1 引言

GaN 及其合金系统是当今研究极为广泛的具有强大的应用背景的 III-V 族化合物半导体, 它具有很多优异的特性, 譬如高温稳定性、化学稳定性、在紫外波段的禁带宽度和很强的压电效应。这些特性使得 GaN 在蓝光发光二极管、紫外光探测器和蓝光激光器等光电子器件以及在高温和大功率微电子器件方面都具有很广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>。现在许多科学家正在利用 GaN 材料体系研制白光 LED 照明灯, 这将是自爱迪生发明电灯以来照明光源最大的更新。根据 Strategies Unlimited 的预测, GaN 的市场增长率将高达 44%, 到 2006 年将占化合物半导体市场的 20%。

制备高质量的 GaN 单晶材料是研究开发 III 族氮化物发光器件以及电子器件的前提条件, 随着异质外延技术的发展, 现在已经可以在一些特定的衬底上得到质量很好的 GaN 外延层, 这使得 GaN 材料体系的应用得到了迅速的发展。目前使用最多并且生长出来的 GaN 质量最好的外延技术是 MOCVD 技术, 即金属有机物化学气相淀积法。该技术是以 III 族金属有机物作为 III 族源, 以 NH<sub>3</sub> 作为氮源在高温下进行生长的, MOCVD 的生长速率适中, 可以比较精确地控制膜厚, 特别适合大规模生产。Nichia 公司就是利用该技术在蓝宝石衬底上率先实现 GaN 蓝光 LEDs 的商品化和制备了连续工作寿命超过 1 万小时的蓝光 LDs, 引起了全世界的关注。

尽管尝试作为 GaN 异质外延的衬底很多 (如表 4.1 所示), 但是当今使用最普遍的衬底还是蓝宝石衬底, 它具有与纤锌矿 III 族氮化物相同的六方对称性, 也是微电子领域研究中非常重要的一种衬底, 其制备工艺成熟, 价格较低, 而且在高温下具有很好的稳定性, 可以大尺寸生长。现在最好的 GaN 光电子和电子器件绝大多数是在蓝宝石衬底上制备的。但是由于宝石和 GaN 的晶格衬底失配度很大, 达到了 14%, 现在利用 MOCVD 技术在蓝宝石衬底上获得高质量的 GaN 材料时目前都采用两步生长法, 即首先在较低的温度下 (500~600 °C) 生

表 4.1 用于 GaN 生长的异质衬底

	晶体结构	晶体常数 nm	失配度 ( $\Delta a/a$ )	熔点/	热膨胀系 数/ $10^{-6}K^{-1}$	晶向
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	六方	a=0.4758 c=1.2991	14%	2030	7.5 3.17	<0001>
MgO	立方	a=0.4216	13%	2800	12.8	<001>
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	立方	a=0.8083	9%	2130	7.45	<111>
ZnO	六方	a=0.3252 c=0.5313	2.2%	1975	2.9 4.75	<0001>
6H-SiC	六方	a=0.308 c=1.512	3.5%	2700	10.3	<0001>
LiAlO <sub>2</sub>	四方	a=0.517 c=0.626	1.4%	1700		<100>
LiGaO <sub>2</sub>	四方		0.2%	1600		
Si	四方	a=0.5430			3.59	
GaAs	四方	a=0.5653			6	
AlN	六方	a=0.3112 c=0.4982	2%		4.2 3.17	
GaN	六方	a=0.3189 c=0.5185	0	1700	5.59 3.17	

长很薄的一层氮化物作为缓冲层 (buffer layer), 再将温度升到很高进行 GaN 的外延生长。Akasaki 等首先利用 AlN 作为缓冲层得到了高质量的 GaN<sup>[3]</sup>, 随后 Nakamura 等发现利用 GaN 作为缓冲层可以得到更高质量的 GaN 单晶<sup>[4]</sup>。有人也尝试利用 InN 或 AlGaIn 作为低温缓冲层获得高质量的 GaN 外延层<sup>[5,6]</sup>。

尽管在 MOCVD 方法外延 GaN 的过程中采用的两步生长法很大程度地提高了 GaN 外延层的质量, 但是 GaN 薄膜的结构和物性受到了极多的因素的影响, 这些因素包括: 在低温缓冲层生长之前的氮化条件<sup>[7]</sup>、氮化物缓冲层的厚度<sup>[8]</sup>、淀积速率<sup>[9]</sup>、淀积温度<sup>[10]</sup>、升温速率以及载气的流量和 V/III 比等<sup>[11]</sup>。这些因素极大地降低了 GaN 的 MOCVD 生长的稳定性和可重复性, 所以研究人员尝试直接在衬底上进行 GaN 的 MOCVD 生长来获得高质量的 GaN 外延层。

由于 GaN 缺乏体单晶衬底, 大家把注意力集中在与 GaN 具有较小晶格失配度的 6H-SiC(约为 3.5%)和 ZnO(约为 2.2%)衬底上发展直接生长 GaN 的技术。Lahreche 等报道在把 MOCVD 反应腔里的 6H-SiC 衬底温度直接升到 1080 度生长 GaN, 首先生长了一层很薄的多晶成核层, 然后在经过 NH<sub>3</sub> 处理表面之后生长了 600 纳米的 GaN 外延层<sup>[12]</sup>。如作者本人所说的那样, 这种方法其实是一种 MOCVD 的三步生长法, 虽然摆脱了低温 GaN 缓冲层, 在一定程度上提高了 MOCVD 生长的可控性, 但是这种方法的步骤仍然很多, GaN 的外延质量仍然受到较多因素的影响。而且, 该方法所用的 SiC 衬底目前价格依然很昂贵, 除几家公司将其用于

GaN 的 LDs 的研究开发之外, 其在 GaN 的蓝、绿光 LED 领域尚待开发<sup>[13]</sup>。现在许多研究人员集中力量研究在 ZnO 衬底上或利用 ZnO 作为 buffer layer 来直接生长 GaN 材料。Hamdani 和 Morkoc 等报道了利用 MBE 的方法在 ZnO 衬底上直接生长 GaN 并且获得了没有黄带发射的 GaN 薄膜<sup>[14,15]</sup>。更多的研究人员在 HVPE 生长 GaN 的技术中利用 ZnO 作为 buffer 层在蓝宝石衬底上直接高温生长 GaN, 并且发现 ZnO 层的使用提高了 GaN 的晶体质量<sup>[16-19]</sup>。但是这种在具有 ZnO 覆盖层的蓝宝石衬底发展起来的 GaN 一步生长法有其明显的局限性: 首先, ZnO 由于在高温下的不稳定性将会分解。许多证据表明 ZnO 在 GaN 的高温生长过程之后已经不存在了<sup>[17,20]</sup>, 这种高温分解过程使得通过改善长在蓝宝石上的 ZnO 的质量来提高随后的 GaN 的外延质量的想法变成徒劳, 并且将会带来无法避免的 Zn 或者 O 掺杂; 其次, 这种方法目前只适合于生长温度较低的 MBE 技术和本来就可以直接在蓝宝石上生长 GaN 的 HVPE 技术当中, 没有使用到目前制备 GaN 技术最成熟的 MOCVD 技术中来。

由于 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一种很稳定的具有很好的结晶质量的尖晶石材料, 我们制备了具有 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底, 并且首次在具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底上发展 MOCVD 的一步生长法获得了高质量的 GaN 薄膜。在这种衬底上发展的 MOCVD 一步生长法具有很大的应用前景: 首先, 它为 MOCVD 生长 GaN 的过程中避免复杂的低温氮化物缓冲层提供了一条可能的途径, 将对提高 GaN 的 MOCVD 生长的可控性和重复性有很大的积极作用; 其次, 这种具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底通过最常规的高温氧气退火就能大批量获得, 这极为符合工业化生产的特点; 另外, 对于 GaN 的微电子器件, 衬底的绝缘性能对器件的工作性能有很大的影响, 绝缘的缓冲层能使得器件表现出很好的夹断特性、击穿特性和很高的截止频率, 绝缘性能很差的缓冲层将使器件产生寄生电流通路和增加微波器件的功率损耗<sup>[21]</sup>。由于常用的低温 GaN 缓冲层是具有很强的 N 型导电性, 这些问题肯定存在于制作在 MOCVD 两步法生长的 GaN 上面的器件, 但是 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一种具有高温稳定性的绝缘体, 长于其上的 GaN 材料特别适合在高温下工作 GaN 微电子器件。

4.2 具有 ZnO 或 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面的蓝宝石衬底的制备及其特性

## 4.2.1 利用激光脉冲淀积法制备 ZnO/sapphire 结构

为了得到 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面的蓝宝石衬底, 我们首先利用激光脉冲淀积法(pulsed laser deposition, 简称为 PLD) 制备 ZnO/sapphire 结构. ZnO 是一种和蓝宝石具有相同的六方结构的氧化物, 它和蓝宝石以及一些氮化物的主要参数对照如表 4.2 所示:

	晶体结构 晶系	晶格常数 nm	失配度 ( $\Delta a/a$ )	熔点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	热膨胀系数 ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )
GaN	六方	a=0.3189 c=0.5185	0	1700	5.59 3.17
AlN	六方	a=0.3122 c=0.4982	2%		4.2 3.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	六方	a=0.4758 c=1.2991	14%	2030	7.5 3.17
ZnO	六方	a=0.3252 c=0.5313	2.2%	1975	2.9 4.75
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	立方	a $\approx$ 0.8	9%	2130	7.4

表 4.2 ZnO 和 GaN 以及相关的衬底的材料特性

该 PLD 生长装置利用的是 Lambda Physic LPX 2501 激光系统。淀积 ZnO 的主要实验条件如下表(表 4.3)所列:

名称	条件
靶材料	ZnO
衬底	N 型(0001)GaN
衬底温度	550 $^{\circ}\text{C}$
淀积时间	5 ~ 15 分钟
激光波长	248 nm (KrF excimer)
激光频率	5 Hz
激光功率	2.5J/cm <sup>2</sup>
淀积氛围	O <sub>2</sub> (20 Pa)

表 4.3 利用 PLD 方法淀积 ZnO 的具体条件

在淀积过程中, 我们是通过控制淀积的时间来控制的 ZnO 薄膜的厚度, 从而在蓝宝石衬底上获得了 40~500 nm 的 ZnO 薄膜。随后我们利用了 X 射线衍射(XRD) 的方法对 ZnO 薄膜的晶体质量进行了表征。图 4.1 是长在蓝宝石上约 500 nm 的 ZnO 薄膜的 XRD 结果。通过该图可以看到利用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜几乎

是完全的 C 轴取向, 这说明了 ZnO 薄膜的晶体质量很好。其实, 许多研究人员在这之前已经由利用不同的方法在不同的衬底上获得了高质量的 ZnO 薄膜, 其中 Vispute 等利用 PLD 的方法在蓝宝石衬底上获得了高质量的 ZnO 外延单晶薄膜。我们也发现单一取向的 ZnO 是比较容易获得的。本文也在 Si(001)衬底上轻易地获得了完全 C 轴取向的 ZnO 薄膜 (如图 4.2 所示)。这些高质量的 ZnO 薄膜的相对容易的获得使得随后的 GaN 的生长可重复性有了充分的保障。

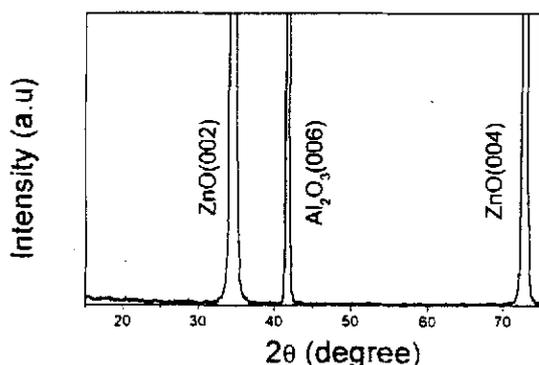


图 4.1 长在(0001)sapphire 上约 500 nm 厚的 ZnO 薄膜的 XRD 结果

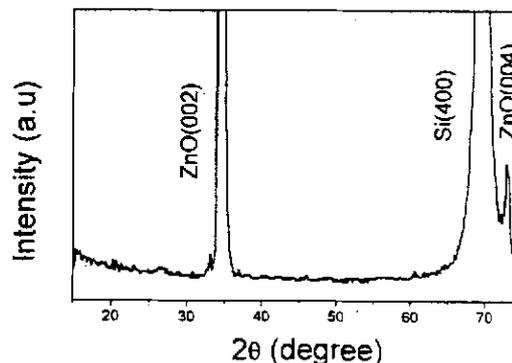


图 4.2 长在(001)Si 衬底的 ZnO 的 XDR 结果

#### 4.2.2 利用退火的方法获得具有 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面的蓝宝石衬底

现在也有人研究利用原位生长在蓝宝石上的 ZnO 作为高温 GaN 薄膜的缓冲层, 因为我们从表 4.1 可以看到, ZnO 和 GaN 具有较小的晶格失配度和相同的晶格堆砌方式。但是 ZnO 在 900 度以上就会发生分解, 尤其在缺氧的气氛下分解速率更快, 而 GaN 的生长温度是 1000 °C 以上, 并且生长中过量的氨气(NH<sub>3</sub>)对 ZnO 具有极大的腐蚀作用。大量的证据表明 ZnO 在 GaN 的高温生长之后已经不存在了。譬如, Molnar 等利用透射电子显微镜发现 ZnO 并不存在与 GaN 和 sapphire 之间<sup>[16]</sup>, Detchprohom 等甚至在 4.2K 的低温下也无法看到有关 ZnO 的光致发光(PL)峰<sup>[20]</sup>。这使得通过提高长在蓝宝石上的 ZnO 的质量来获得随后生长的高质量 GaN 的想法无法实现。不过在 HVPE 生长 GaN 的实验中, 大家发现使用了 ZnO buffer 层生长的 GaN 的质量比直接生长在蓝宝石上的 GaN 薄膜的质量有了改善<sup>[18]</sup>。Gu 等证实了这其实是由 ZnO 和蓝宝石在高温下的固相反应生成的锌铝尖晶石

(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)在起作用<sup>[21]</sup>。所以我们设想利用退火的方法来获得具有 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面的蓝宝石衬底，在本章中，我们采取不同的退火氛围和退火时间来得到具有不同表面特征和厚度的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层，并且研究了不同的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层上直接生长的 GaN 的特征以及它们之间的关系。

获得具有 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底的方法是在退火炉里面退火上面淀积了约 500 nm 厚的 ZnO 的蓝宝石衬底。退火实验在 1100 °C 的氧气氛围里面进行，氧气的流量约为每分钟 1.5 升。ZnO 在高温下将会发生两个同时进行的变化：一个是 ZnO 和蓝宝石发生固相扩散反应，另一个是 ZnO 在高温下发生分解反应。在氧气氛围下，ZnO 的分解得到了很大的抑制，这样我们能通过控制退火的时间来获得不同厚度的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层。我们利用这种退火方法在蓝宝石衬底上获得了几十到几百纳米的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层，从而对 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的生长情况，晶体结构以及表面形貌进行了较为系统的研究。

#### 4.2.3 高温氧气气氛下的退火形成的具有厚的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底的特性研究

ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石是具有立方结构的物质，在温度较低的退火氛围中，ZnO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生固相反应形成的锌铝尖晶石是无序的或者是具有混合结构的，但是在温度高

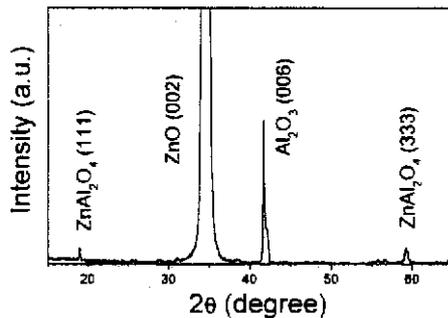


图 4.3 ZnO/sapphire 在氧气氛围下 1100 °C 退火 1 小时的 XRD 结果。高温下的固相扩散反应产生了 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石

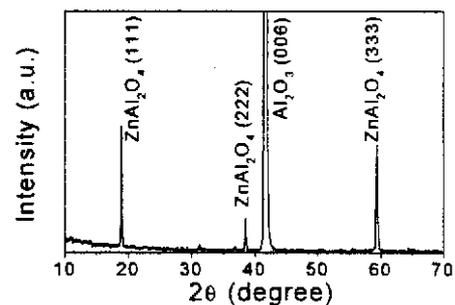


图 4.4 ZnO/sapphire 在氧气氛围下 1100 °C 退火 20 小时的 XRD 结果。所有的 ZnO 由于高温分解和高温扩散反应的进行而消失只剩下高度有序的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 层。

于 800 °C 的时候，ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜的结构慢慢地变得有序，随着温度的升高，它的

有序化程度变得越来越高<sup>[22]</sup>。图 4.3 给出了 ZnO/sapphire 样品在第一种退火处理方法下退火 60 分钟的 XRD 结果。图中我们可以看到尽管 (002) 取向的 ZnO 峰依然存在, 但是蓝宝石界面处由于高温下的固相反应已经生成了 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 图中显示出了 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 (111) 衍射峰。这种高温扩散反应也改变了蓝宝石和界面上覆盖层的晶向关系, 界面处在退火前是具有  $[001]_{\text{ZnO}} \parallel [001]_{\text{sapphire}}$  的关系, 退火后变成了  $[111]_{\text{spinel}} \parallel [001]_{\text{sapphire}}$  的晶向关系。

这是由于 ZnO 和 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 分别属于不同的晶体结构, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有氧原子形成的面心立方亚点阵, 铝原子和锌原子分别占有其八面体和四面体间隙在, 它具体的材料特性可以参考表 4.2, 它和 (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行匹配的时候考虑到应力和表面自由能等特征形成了不同的结构取向。当我们把 ZnO/sapphire 在氧气气氛下 1100 °C 退火 20 小时以后, 500 纳米厚的 ZnO 和蓝宝石全部反应完生成了约 700 纳米的锌铝尖晶石。从图 2.4 我们可以看到 ZnO 的衍射峰已经完全消失了, 并且有关 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰的强度已经比退火 60 分钟的样品有了大幅度的增加。更为重要的是, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 只显示出 (111), (222) 和 (333) 的衍射峰, 这说明了由于固相反应得到的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在蓝宝石衬底上显示了极为有序的结构, 它们几乎是完全单一的 C 轴取向。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的这种良好的晶体结构和低温氮化物缓冲层的非晶或混合结构形成了鲜明的对比。Wu 等也证实了 GaN 低温缓冲层在 MOCVD 的生长前的升温以及生长过程中都会发生变化。GaN 低温缓冲层的这些复杂的结构和变化使得 GaN 的 MOCVD 的两步生长过程很难得到优化, 并且也降低其生长的可重复性。所以, 如果把 GaN 长在具有很好结晶质量的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层上, 其生长的过程中影响因素将大大地减少, 这样情况下的生长更加容易控制, 可重复性得到了很大的提高, 并且生长条件更加容易得到优化。

同时我们也利用了扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, 简称为 SEM) 研究了在这种高温氧气气氛下退火过程中 ZnO/sapphire 结构的变化情况。图 4.5 给出了 ZnO(500 nm)/sapphire 结构在氧气氛围里 1100 °C 退火 2 个小时和 4 个小时的表面形貌。由于在高温条件下, 尽管 ZnO 有氧气氛围的保护, 它也会发生分解反应, 所以在 2 小时退火后的样品表面形成了一些小坑。4 个小时退火的样品则完全证实了这些小坑是由于 ZnO 的分解所形成的, 从图 4.5 (b) 我们可以看到这些小坑最后发展成为极为规则的六边形孔洞, 这是由于 ZnO 具有六方对称的晶体

特性导致的结果。

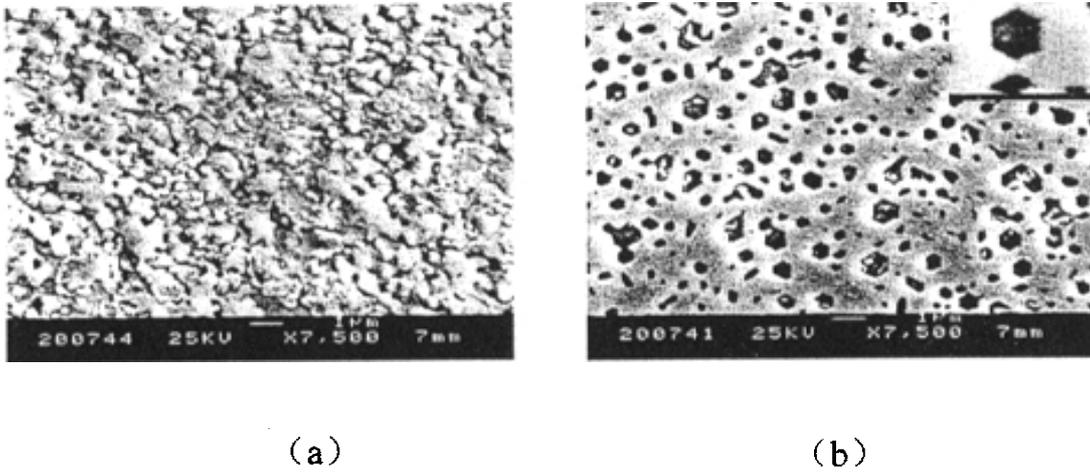


图 4.5 ZnO(500nm)/sapphire 样品在氧气氛围下 1100 °C 退火(a)2 个小时和(b)4 个小时的表面形貌。随着退火时间的增长，ZnO 表面的分解反应越来越明显，在样品表面留下了六方形的规则孔洞。(b)的右上角的 SEM 照片为放大的六边形方孔。

如果我们仔细研究这些六角形方孔，我们能得到 ZnO 和蓝宝石的固相扩散反应以及高温分解反应同时进行的证据。图 4.6 是一个由于 ZnO 分解后留下的六角方孔，在这方孔中我们还发现一些晶粒，这些晶粒比 ZnO 要稳定，在 HCl 溶液不会分解，这显然是 ZnO 在发生分解的同时又和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生固相扩散反应形成的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石颗粒。从图 4.6 我们也可以发

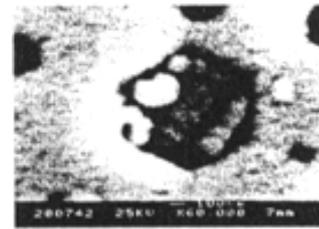


图 4.6 ZnO 的高温分解和高温扩散生成尖晶石的反应同时进行的证据，方孔里为 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石颗粒

现这种在氧气氛围里长时间退火的方法得到的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的表面并不是特别地平整。为此，我们对 ZnO(500nm)/sapphire 的样品进行了不同时间的退火，然后利用稀盐酸溶液漂洗掉样品表面 ZnO 覆盖层或残余物，这样我们可以研究 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面随时间的演化过程。图 4.7 给出了样品经历过两个小时和四个小时的退火后的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面的形貌特征。

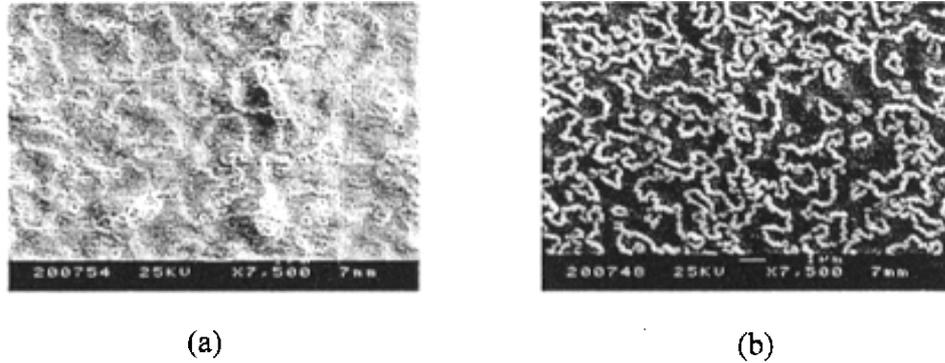


图 4.7 在氧气氛围下 1100 °C 退火(a)2 个小时和(b)4 个小时后, 经过 HCl 进行表面清洗后的具有较厚的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底的表面形貌特征

从图中我们可以看到在两个小时退火之后就开始隐隐约约出现一些 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 线状 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底的表面形貌特征结构, 线的周围也是 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 这些线状结构随着退火时间的增加变得更加明显, 当经过 4 小时的退火后, 这些 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 线已经有 100 纳米的线宽。这些隆起的线状结构的起因尚不是特别清楚, 可能它们的起因和界面的应力情况有关。到目前为止, 许多学者对 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 形成进行了动力学的理论模拟以及实验的研究<sup>[22,23]</sup>, 但是目前还没有定论, 我们所获得的实验现象可以为形成机制提供一些实验证据。

#### 4.2.4 具有很薄 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的蓝宝石衬底的表面形貌特征

前面本文对具有 ZnO 覆盖层或厚的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底的结晶性质

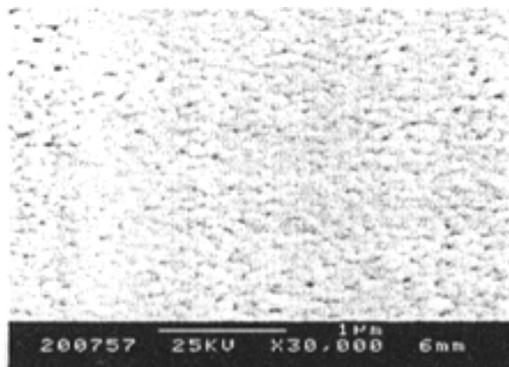


图 4.8 具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底的表面形貌特征

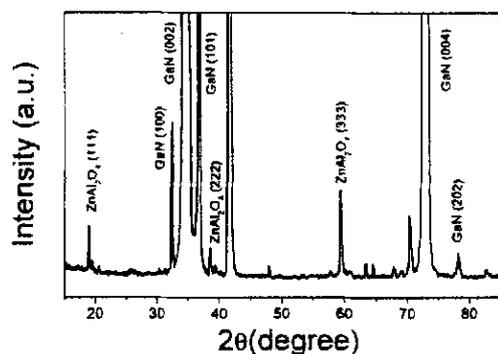
以及表面形貌进行了较为详尽的研究, 现在我们对利用氢气氛围退火或者短时间的氧气退火所获得的具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底进行研究。由于这

些 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 层的厚度很薄, XRD 无法探测到来自 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的信息。但是 L. J. Alvarez 等已经证实 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 1000 °C 以上时有序尖晶石结构<sup>[22]</sup>, 所以现在我们关注 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的表面形貌。我们利用很短时间的高温退火处理来获得具有很薄 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的蓝宝石衬底, 然后用稀盐酸漂洗, 除去有可能存在的 ZnO 残余物, 最后去作 SEM 分析。从图 4.8 中我们可以看到这种 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面不存在突起的线状结构, 该表面比 ZnO 表面 (如图 4.5) 和厚 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面要平滑多了。仔细观察后, 我们发现很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面是由一些尺寸一致、分布均匀、结合紧密的小岛组成的, Gu 等发现这种表面对 GaN 的成核极为有利<sup>[21]</sup>。

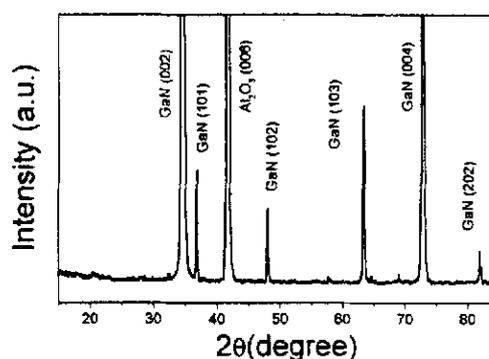
### 4.3 在具有 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底上发展 GaN 的 MOCVD 一步生长法

#### 4.3.1 在具有 ZnO 覆盖层或厚的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底上直接进行 GaN 的 MOCVD 生长

我们在具有 ZnO 覆盖层或厚的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底利用 MOCVD 方



4.9 在具有约 800nm 厚的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层 (0001)sapphire 衬底上直接生长 GaN 后的结果



4.10 ZnO 覆盖层(0001)sapphire 衬底上直接生长 GaN 后的 XDR 结果

法直接在高温下淀积了 GaN 薄膜。我们自行设计的光辐射加热 MOCVD 系统在第二章已经进行了详细的介绍。我们首先利用一步生长法在具有厚的 ZnO 覆盖层和厚的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底上淀积了 GaN 薄膜。图 4.9 和图 4.10 分别为

生长 GaN 薄膜之后的 XRD 结果。我们发现长在这两种宝石衬底上 GaN 薄膜均为多晶，其原因可能为以下两个：第一，虽然厚的 ZnO 和 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜有很好的结晶性质，但是它们的表面并不平整，有六角形方孔（如图 4.5）或者线状突起（如图 4.4），这影响了随后生长的 GaN 的表面形貌，甚至破坏了 GaN 的二维生长模式，从而导致 GaN 的多晶结构，例如，如图 4.11 的 SEM 测量结果表明在厚度约为 500 纳米的 ZnO 薄膜

上直接生长的 GaN 虽然为全是六方结构，但是取向不一致，这有可能是由于 ZnO 表面的明显不平整破坏了 GaN 的二维生长模式，导致了取向不一致的多晶结构；第二，ZnO 和 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层实际上在 MOCVD 生长过程中和低温氮化物在两步生长法中一样充当缓冲层的作用，Akasaki 和 Nakamura 等早已发现 Ga 在过厚的缓冲层上面是无法得到高质量的 GaN。其理想的缓冲层厚度应该不能高于 50 纳米，这种缓冲层既能使随后生长的 GaN “忘掉”蓝宝石衬底的具体的晶格信息，又能使其“记住”蓝宝石的六方对称性和原子的堆砌顺序。厚的 ZnO 和 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层由于以上原因都无法成为理想的缓冲层。



图 4.11 在具有 500nm 厚的 ZnO 覆盖层的蓝宝石衬底上直接生长 GaN 后的表面形貌

#### 4.3.2 在具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底上发展的淀积 GaN 的 MOCVD 一步生长法

我们集中精力在具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底上发展了 GaN 的 MOCVD 一步生长法。这种衬底的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层约为几十纳米，相当于理想的低温氮化物缓冲层的厚度。并且，这种衬底的表面比较平整，是由致密结合的大量小岛所构成，这些小岛有增加 GaN 和衬底表面的“wetting”，有利于生长初始阶段的 GaN 的三维成核，从而也提高了 GaN 外延层的二维生长<sup>[22]</sup>。图 4.12 是直接 在 1010 °C 生长了一个小时的 GaN 样品的 XRD 结果。

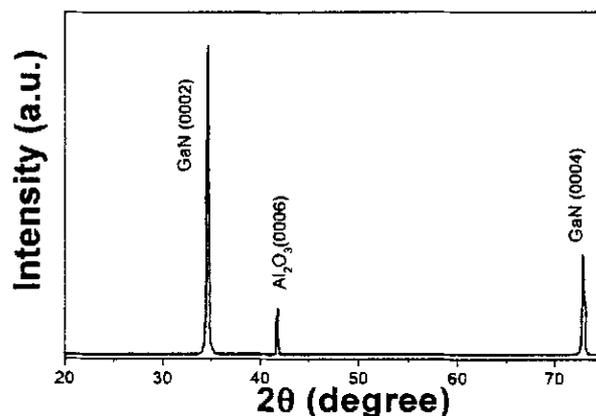


图 4.12 在具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底上直接生长 GaN 的 XRD 结果

图中表明长于这种薄 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层上面的 GaN 的晶体质量很好, GaN 只呈现出很强(0002)和(0004)衍射峰,这说明 GaN 是完全的 C 轴取向。Gu 等认为 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的(111)面能改善 GaN 和衬底之间的晶格匹配<sup>21</sup>, 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)面上, Al 原子之间的距离为 0.279 纳米, 而 GaN 的(0001)面上 Ga 原子之间的距离为 0.319 纳米, 但是在 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的(111)面上, 阳离子之间的距离约为 0.335 纳米, 显然, 外延在(111)取向的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 上面的 GaN 比外延在(0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的样品具有与衬底更好的晶格匹配关系。

我们也利用了光致发光(简称 PL)和光致发光激发(PLE)的技术研究了一步生长法生长的 GaN 的光学性质和能带特征。如图 4.13(a)所示, 这些 GaN 样品具有很强的带边发射, 其室温 PL 峰的波长为 371 纳米, 半高宽为 28 纳米。图 4.13(b)的 PLE 谱显示 GaN 具有很陡带边。

最为重要的是, 在这种衬底上发展 GaN 的 MOCVD 一步生长法对实际的 GaN 工业生产有很重要的意义。这种具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底的可以在 MOCVD 反应室之外制备, 并且制备工艺简单, 可以大批量制备, 特别适合工业生产。并且 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一种很稳定的尖晶石, 这样具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层

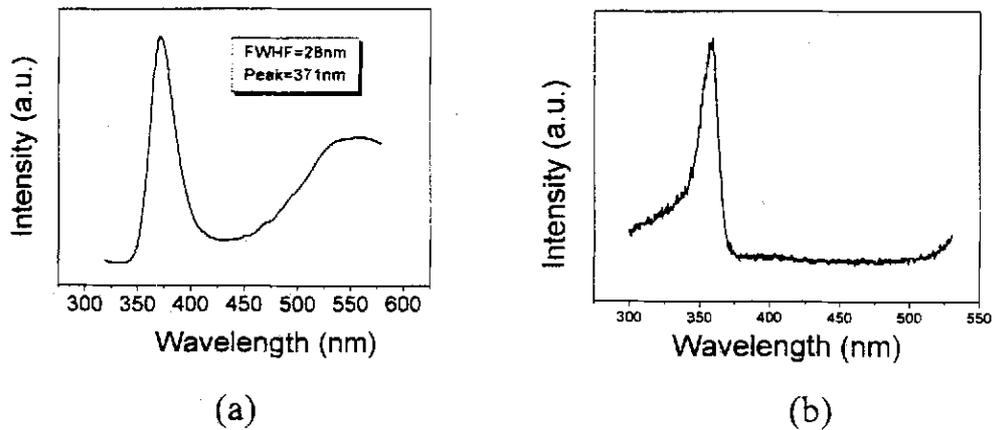


图 4.13 在具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底上直接生长的 GaN 的 (a)PL 谱和(b)PLE 谱

的蓝宝石衬底适合 GaN 的直接高温生长，这样也能大大地提高 MOCVD 生长的可控性和可重复性。另外，对于 GaN 的微电子器件，衬底的绝缘性能对器件的工作性能有很大的影响，绝缘的缓冲层能使得器件表现出很好的夹断特性、击穿特性和很高的截止频率，绝缘性能很差的缓冲层将使器件产生寄生电流通道和增加微波器件的功率损耗<sup>[24]</sup>。由于常用的低温 GaN 缓冲层是具有很强的 N 型导电性，这些问题肯定存在于制作在 MOCVD 两步法生长的 GaN 上面的器件，但是 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一种具有高温稳定性的绝缘体，长于其上的 GaN 材料特别适合在高温下工作的 GaN 微电子器件。如果这种适合于 GaN 生长地衬底的制备技术成熟的话，这将对 GaN 材料体系的进一步实用化起着很大的推动作用。

#### 4.4 本章小结

本章利用了高温下退火 ZnO/sapphire 的方法获得了具有不同厚度的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层蓝宝石衬底，并且对这些衬底的表面特征，晶格取向和晶体质量都进行了较为详细的研究。更为重要的是，我们在这些衬底上发展了 MOCVD 一步生长法直接进行 GaN 的高温生长，并且在具有很薄的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖层的蓝宝石衬底上直接生长出具有很好的晶体结构和发光特性的六方 GaN 材料。本文的有关结果已经送往 Applied Physics Letters 审阅。

## 参考文献

- 1 S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. B*, **10**, 1237 (1992).
- 2 U. K. Mishra, Y. F. Wu, S. Keller, B. P. Keller, S. P. Debaars, *IEEE Tran. Microwave Theory and Techniques*, **46**, 756 (1998).
- 3 I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth*, **98**, 209 (1989).
- 4 S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **30**, L1705 (1991).
- 5 T. Kachi, K. Tomita, K. Itoh and H. Tadano, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 704 (1998).
- 6 J. Smart, A. T. Schremer, N. G. Weimann, O. Ambacher, L. F. Eastman and J. R. Shealy, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 388 (1999).
- 7 P. Vennegues, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille and P. Gibart, *J. Cryst. Growth*, **187**, 167 (1998).
- 8 J. N. Kunnia, M. A. Khan and D. T. Olson, *J. Appl. Phys.* **73**, 4700 (1993).
- 9 S. K. Keller, D. Kapolnek, B. P. Keller, W. Wu, B. Heying, J. S. Speck, U. K. Mishra and S. P. Debaars, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **35**, L185 (1996).
- 10 S. D. Hersee, J. Ramer, K. Zheng, C. Kranenberg, K. Malloy, M. Banas and M. Goorsky, *J. Electron. Mater.*, **24**, 1519 (1995).
- 11 J. C. Ramer, I. Zheng, C. F. Kranenberg, M. Banas and S. D. Hersee, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **449**, 225 (1997).
- 12 H. Lahreche, M. Vaille B. Beaumont M. Laugt, P. Vennegues P. Gibart, *Physica Status Solidi A-Applied Research* **176**, 109 (1999).
- 13 C. G. Liang and Y. Zhang, *Chinese J. of Semiconductor*, **20**, 89 (1999).
- 14 F. Hamdani, A. E. Botchkarev, H. Tang, W. Kim and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3111 (1997).
- 15 F. Hamdani, A. E. Botchkarev, W. Kim, H. Morkoc, M. Yeadon, J. M. Gibson, Y. Tsen, D. J. Smith, D. C. Look, K. Evans, C. E. Litton, W. C. Mitchel and P. Hemenger *Appl. Phys. Lett.* **70**, 467 (1997).
- 16 R. J. Molnar, W. Götz, L. T. Romano and N. M. Johnson, *J. Cryst. Growth*, **178**, 147 (1997).
- 17 T. Ueda, T. F. Huang, S. Spruytte, H. Lee, M. Yuri, K. Itoh, T. Baba, J. S. Harris Jr.,

- J. Cryst. Growth, **187**, 340 (1998).
- 18 T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. **61**, 2688 (1992).
- 19 X. W. Sun, R. F. Xiao and H. S. Kwok. J. Appl. Phys. **84**, 5776 (1998).
- 20 T. Detchprohm, A. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, J. Cryst. Growth. **128**, 384 (1993).
- 21 S. L. Gu, R. Zhang, J. X. Sun, L. Zhang and T. F. Kuech, Appl. Phys. Lett., (accepted).
- 22 L. J. Alvarez, P. Bosch and M. A. Valenzuela, Catalysis Lett. **22**, 362 (1993).
- 23 J. R. Corla, W. E. Mayo, S. Liang and Y. Lu, J. App. Phys., **87**, 3736 (2000).
- 24 J. Wurfl, V. Abrosimova, J. Hilsenbeck, E. Nebauer, W. Rieger, and G. Trankle Microelectr. Reliab. **39**, 1737 (1999).

## 第五章 总 结

本学位论文主要进行了铁电体/GaN 异质结构、铁电体/Si 异质结构和 GaN 材料生长的研究工作, 本学位论文得到的主要结果如下:

1. 首次利用光辐射加热低压金属有机物化学气相淀积法(LRH-LP-MOCVD)和激光脉冲淀积法(PLD)制备了  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3/\text{GaN}$  异质结构, 并且对它的结构特征、极化特征和漏电流特征进行了研究。
2. 在  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3/\text{GaN}$  异质结构的基础上制备了 GaN 的 MFS 结构, 对这种结构的电容-电压(C-V)特性进行了研究, 并首次使得 MIS 结构中的 GaN 有源层在小于 5 伏的偏压下达到和接近反型区。
3. 首次制备了  $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Si}$  这种 Si 基 MIFS 结构, 并且利用低温氮气退火的方法使这种 Si 基 MIFS 结构表现出很好的铁电特性, 在 4 伏的小偏压下, 它的铁电 C-V 存储窗口最大可以达到 3 伏。
4. 直接在  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  调制掺杂异质结构淀积了  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{TiO}_3$ , 首次制备了  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  MFS 结构, 发现在负偏压下铁电极化降低了  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  MFS 结构中的二维电子气密度, 并且获得了铁电极化所导致的 C-V 存储窗口。
5. 本文利用  $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Si}$  结构研究了实际 F/S 界面的电学性质, 首次获得了铁电体 border trap 的证据, 并且研究了这种这种陷阱态对 MFS 结构的存储特性的影响, 讨论了铁电 border trap 的充放电机制。
6. 本文观察到了  $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Si}$  结构的非对称的电容, 电阻特性和少子的频率响应特性, 并在铁电体的剩余极化特性和栅电极外的反型层的存在基础对其作了解释。
7. 利用高温退火  $\text{ZnO}/\text{sapphire}$  结构的方法, 制备了具有  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  覆盖层的蓝宝石衬底, 对这种衬底的结晶学特征和表面形貌进行了较为详细的研究, 获得了具有优异结晶质量和良好表面形貌适合 GaN 生长的具有很薄  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  覆盖层的蓝宝石衬底。
8. 为了提高 GaN 的 MOCVD 生长的可控性和重复性, 本文首次在具有很薄  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  覆盖层的蓝宝石衬底上发展了 GaN 的 MOCVD 一步生长法, 并且在这种衬底上获得了具有完全 C 轴取向的 GaN 薄膜, 这些 GaN 薄膜的具有很强的带边光致发光峰, 在 PLE 谱上显示处很陡的吸收边。

发表或待发表的论文

1. **Studies of metal-ferroelectric-GaN structures**  
W.P. Li, R.Zhang, Y.G.Zhou, J. Yin, H.M.Bu, Z.Y.Luo, B.Shen, Y.Shi, R.L.Jiang  
S.L.Gu, Z.G.Liu, Y.D.Zheng  
*Applied Physics Letters, Vol.75, 2416, (1999)*
2. **Characterization of Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> films on GaN**  
W.P. Li, R.Zhang, Y.G.Zhou, J. Yin, B.Shen, Y.Shi, Z. Z. Chen, P. Chen, Z.G.Liu,  
Y.D.Zheng  
*Chin. Phys. Lett. 17,137 (2000)*
3. **Evidence for ferroelectric border traps near the SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Si interface through capacitance-voltage measurement**  
W. P. Li, R. Zhang, J.Shen, Y. M. Liu, B. Shen, P. Chen, Y. G. Zhou, J.Li, X.L. Yuan, Z. Z. Chen, Y. Shi, Z. G. Liu, Y. D. Zheng  
*Applied Physics Letters (accepted)*
4. **Improvement of metal-ferroelectric-silicon structures without buffer layers between Si and ferroelectric films**  
W. P. Li, Y. M. Liu, R. Zhang, J.Chen, P. Chen, X. L. Yuan, Y. G. Zhou, B. Shen, R. L. Jiang, Y.Shi, Z. G. Liu, Y. D. Zheng  
*Applied Physics A (accepted)*
5. **Fabrication and characterization of metal-ferroelectric-GaN structures**  
W. P. Li, R. Zhang, J. Yin, X. H. Liu, Y. G. Zhou, B. Shen, P. Chen, Z. Z. Chen, Y. Shi, R. L.J iang, Z. G. Liu, Y. D. Zheng  
*MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, 5S1, W11.5 (2000)*
6. **Improvement of capacitance-voltage GaN-based MIS structures**  
W.P. Li, R.Zhang, Y.G.Zhou, J. Yin, H.M.Bu, Z.Y.Luo, B.Shen, Y.Shi, R.L.Jiang  
S.L.Gu, Z.G.Liu, Y.D.Zheng  
*The Proceedings of the 12<sup>th</sup> National Conference on Physics of Semiconductors Oct.18, 1999 Shanghai, pp 100*
7. **Border Traps in GaN-based MFS structures with capacitance-voltage measurement**  
W.P. Li, R.Zhang, Y.G.Zhou, J. Yin, H.M.Bu, Z.Y.Luo, B.Shen, Y.Shi, R.L.Jiang

S.L.Gu, Z.G.Liu, Y.D.Zheng

*The Proceedings of National Conference on Surface Physics, Hangzhou China, Nov.1 Page89.*

8. **One-step growth of GaN on ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-coated sapphire by metalorganic chemical vapor deposition**  
W. P. Li, R. Zhang, B. Shen, Z. X. Bi, J. Yin, H. Q. Yu, Y. G. Zhou, P. Chen, Z. Z. Chen, S. L. Gu, Y. Shi, Z. G. Liu, Y. D. Zheng  
*Applied Physics Letters (submitted)*
9. **Asymmetrical capacitance and resistance behaviors in Al/SiO<sub>2</sub>/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Si structures**  
W. P. Li, R. Zhang, B. Shen, Y. M. Liu, B. X. Chen, X. L. Yuan, J. Yin, P. Chen, Y. G. Zhou, Y. Shi, S. L. Gu, Z. G. Liu, Y. D. Zheng, Y. N. Wang  
*Applied Physics Letters (submitted)*
10. **A metal-ferroelectric-semiconductor structure with Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> directly on AlGa<sub>x</sub>N/GaN modulation-doped heterostructure**  
W. P. Li, B. Shen, X. S. Wang, R. Zhang, Z. X. Bi, J. Yin, Y. G. Zhou, F. Yan, Y. Shi, Z. G. Liu, Y. D. Zheng, Y. N. Wang, T. Someya, Y. Arakawa  
*Applied Physics Letters (submitted)*
11. **The oxidation of gallium nitride epilayers in dry oxygen**  
P. Chen, R. Zhang, X. F. Xu, Y. G. Zhou, Z. Z. Chen, S. Y. Xie, W. P. Li, Y. D. Zheng  
*Applied Physics A 70, 1(2000)*
12. **Fabrication of enhancement-mode GaN metal-insulator-semiconductor field effect transistor**  
P. Chen, R. Zhang, Y. G. Zhou, Z. Y. Luo, S. Y. Xie, Z. Z. Chen, W. P. Li, and Y. D. Zheng  
*Chinese Journal of Semiconductor Vol. 21(3) 215 (2000)*
13. **Preparation of AlGa<sub>x</sub>N/GaN heterostructures on sapphire using light radiation heating low pressure metal-organic chemical vapor deposition**  
Y. G. Zhou, R. Zhang, B. Shen, W. P. Li, P. Chen, Z. Z. Chen, S. L. Gu, Y. Shi, Z. C. Huang, Y. D. Zheng  
*Chin. Phys. Lett. (accepted)*

14. **Growth of AlGa<sub>N</sub> by light radiation heating low-pressure metalorganic chemical vapor deposition**  
Y. G. Zhou, R. Zhang, W. P. Li, . Chen, Z. Z. Chen, S. L. Gu, Y. Shi, , Y. D. Zheng  
*High Technology Communication (accepted)*
  
15. **Gas phase parasitic reactions and Al incorporation efficiency in light radiation heating, low-pressure metal-organic chemical vapor deposition of AlGa<sub>N</sub>**  
Y.G. Zhou, R. Zhang, W.P. Li, B. Shen, P. Chen, Z.Z. Chen, S.L. Gu, Y. Shi, Y.D. Zheng  
*Material Letters (accepted)*
  
16. **Structural and optical properties of GaN films on sapphire substrate via light radiation heating metalorganic chemical vapor deposition**  
Z. Z. Chen, J. M. Zhu, B. Shen, R. Zhang, Y. G. Zhou, P. Chen, W. P. Li, W. J. Liu, Z. L. Wang, Y. D. Zheng, S. S. Jiang  
*The proceedings of the 5th IUMRS international conference on advanced materials, 390(1999)*
  
17. **Microstructure and Physical Properties of GaN Films on Sapphire Substrates**  
Z. Z. Chen, R. Zhang, J. M. Zhu, B. Shen, Y. G. Zhou, P. Chen, W. P. Li, Y. Shi, S. L. Gu and Y. D. Zheng, Z. C. Huang  
*Materials Research Society proceedings, Boston, Massachusetts, USA, fall 1999*
  
18. **High-frequency capacitance-voltage behavior of PECVD grown SiO<sub>2</sub>/n-GaN in deep depletion**  
P. Chen, R. Zhang, Y. G. Zhou, B. Shen, Z. Y. Luo, H. M. Bu, W. P. Li, Z. Z. Chen, S. Y. Xie, R. L. Jiang, Y. D. Zheng  
*Applied Physics Letters(submitted)*
  
19. **Fabrication of p-channel GaN metal-insulator-semiconductor field effect transistor based on GaN/AlGa<sub>N</sub>/GaN double heterojunctions**  
P. Chen, R. Zhang, Y. G. Zhou, S. Y. Xie, Z. Y. Luo, Z. Z. Chen, W. P. Li, Y. D. Zheng  
*Applied Physics Letters(submitted)*
  
20. **Study Of Moiré Fringes at the Interface of GaN/  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)**  
Z. Z. Chen, J. M. Zhu, R. Zhang, Y. G. Zhou, P. Chen, W. P. Li, W. H. Xu, Y. D. Zheng

*J. Electron. Mater.*, (submitted)

**21. Microstructures of laterally overgrown GaN films on Si (111) by hydride vapor phase epitaxy**

Z. Z. Chen, R. Zhang, J. M. Zhu, B. Shen, P. Chen, Y. G. Zhou, W. P. Li, Y. Shi, Y. D. Zheng

*Applied Physics Letters* (submitted)

## 致 谢

本文是在沈波教授、张荣教授和郑有焯教授的悉心指导下完成的。郑老师渊博的知识，深厚的学术造诣和诲人不倦的高尚情操使我终生受益。郑老师高尚的人格魅力和宽厚的处事态度给我留下了极深的印象，使作者明白了许多重要的做人道理，郑老师的教诲将是作者一生中宝贵的精神财富。沈老师和张老师敏捷的科学思维、宽阔的学术视野和独特的学术见解以及富于启发性的指导为作者顺利完成论文工作提供极大的帮助。作者谨向他们表示衷心的感谢和崇高的敬意。

作者特别要感谢刘治国教授在工作中提供的指导和帮助。本文的工作的许多重要实验是在刘老师的实验室完成的。刘老师宽广的胸襟、渊博的知识和严谨的治学态度给作者留下终生难忘的印象。作者还要特别感谢刘老师实验室的殷江博士、刘亿明同学、王栩生同学在实验上的很大帮助和有益讨论。

作者衷心感谢施毅教授、江若璿教授、韩平教授的平时在学习和实验上给予的具体指导，也衷心感谢朱顺明老师、胡立群老师、高维忠老师和焦洪震老师在生活和学习上给予的很多关心和帮助。

作者还要特别感谢周玉刚博士、陈鹏博士、陈志忠博士、袁晓利博士、郑泽伟博士、陈小兵博士、严峰博士、刘晓华博士、卜惠明同学和刘夏冰同学在完成本文工作期间的很大帮助和具体讨论。

作者还要感谢和以下同学的在实验室的愉快合作，他们是：毕朝霞、俞慧强、罗志云、程雪梅、吴军、谢世勇、赵卓明、陈克林、席东娟、刘杰等。

作者还要感谢以下同学的在完成本文工作中的学习上有益讨论和生活上有益帮助，他们的友谊使得作者保持愉快的心情完成本论文，他们是沈剑、刘继文、石晓东、殷霜叶、李健、陈璟等。

作者最真挚地感谢父母、祖父母及其他亲人的无私的关怀和帮助，他们的支持和关心是作者完成本文工作的前提，也是动力的源泉，作者最后把论文献给最亲爱的父母，感谢他们的养育之恩。