

用激光分子束外延在 Si 衬底上外延生长 高质量的 TiN 薄膜^{*}

何 萌[†] 刘国珍 仇 杰 邢 杰 吕惠宾

(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

(2007 年 5 月 6 日收到, 2007 年 6 月 13 日收到修改稿)

采用激光分子束外延技术, 利用两步法, 在 Si 单晶衬底上成功地外延生长出 TiN 薄膜材料. 原子力显微镜分析结果显示, TiN 薄膜材料表面光滑, 在 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 范围内, 均方根粗糙度为 0.842 nm. 霍耳效应测量结果显示, TiN 薄膜在室温条件下的电阻率为 $3.6 \times 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{cm}$, 迁移率达到 $583.0\ \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$, 表明 TiN 薄膜材料是一种优良的电极材料. X 射线 $\theta-2\theta$ 扫描结果和很高的迁移率均表明, 高质量的 TiN 薄膜材料被外延在 Si 衬底上. 进一步在 TiN/Si 衬底上外延生长 SrTiO₃ 薄膜的结果表明, 在 Si 上外延的 TiN 薄膜不仅具有很好的热稳定性, 而且可以作为缓冲层或底电极外延生长其他的薄膜材料及多层结构.

关键词: 激光分子束外延, TiN 单晶薄膜, 外延生长

PACC: 81151, 6855, 7360D

1. 引 言

钙钛矿氧化物具有介电、铁电、压电、光电、超导、巨磁电阻以及光学非线性等非常丰富的特性与效应^[1-3]. 随着高质量钙钛矿氧化物薄膜材料的制备和研究的深入, 在 Si 衬底上外延生长钙钛矿氧化物薄膜材料的研究引起了人们的兴趣和关注. 如果能把钙钛矿氧化物外延生长在 Si 基底上, 不仅可以探索新的结构和器件, 而且可以把氧化物的多功能特性和硅电子学结合起来, 进而实现多功能氧化物材料和硅电子学的集成. Eisenbeiser^[4]和 McKeel^[5]等人分别报道了把 SrTiO₃, BaTiO₃ 外延生长在 Si 衬底上, Wang^[6]和 Liu^[7]等报道了把 YSZ 和 ZnO 外延生长在 Si 衬底上. 我们不仅报道了把 LaAlO₃, SrTiO₃, BaTiO₃ 和 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 外延生长在 Si 衬底上^[8], 而且在 Si 和钙钛矿氧化物异质结上观测到超快光电效应、铁电和磁电阻效应^[8,9-11]. 但总体来说, 相关的工作基本上都还处于探索研究阶段. 要在 Si 基底上得到高质量和良好界面的氧化物薄膜材料, 在工艺和生长机理等方面都还有很多的问题需要探索和

解决.

TiN 是一种具有良好导电特性的材料, 优质的 TiN 薄膜在室温条件下的电阻率可以达到每厘米十几微欧. 尽管 TiN 的晶格常数(0.421 nm)与 Si (100)的晶格常数(0.543 nm)失配度高达 25%, 但由于 TiN 和 Si 具有很好的畴匹配, 亦能够很好的把 TiN 外延生长在 Si 衬底上^[12]. 尤其是 TiN 不仅和 Si 不易起反应, 而且其晶格常数和多种钙钛矿氧化物等材料比较匹配, 可以作为隔离层、底电极或缓冲层, 在 Si 衬底上外延生长氧化物薄膜材料. 因此, 能否在 Si 衬底上生长出高质量的 TiN 薄膜也成为了硅上外延高质量氧化物薄膜的关键. Chieh 等^[13]在 TiN/Si 衬底上外延生长 BaTiO₃ 薄膜, Xiang 等^[14]在 TiN/Si 衬底上外延生长掺铌 SrTiO₃ 薄膜, Trichy 等^[15]在 TiN/Si 衬底上外延 FePt 薄膜. 总之近年来在 Si 衬底上外延生长 TiN 的研究工作已在国际上引起了人们越来越强烈的关注和重视. 本文报道了我们利用激光分子束外延技术, 不仅在 Si 基底上外延生长了高质量的 TiN 薄膜, 而且在 TiN/Si 衬底上成功地外延生长出 SrTiO₃ 等钙钛矿氧化物薄膜. 对生长过程中的各种所需条件和参数均给出详尽报道, 期

^{*} 国家自然科学基金(批准号 60576015)资助的课题.

[†] E-mail: mhe@aphy.iphys.ac.cn

望能对未来的硅上外延多功能氧化物器件的实现具有参考价值.

2. 薄膜制备

实验是在一台自行研制的由计算机控制的激光分子束外延设备上进行的^[6],我们用反射式高能电子衍射仪(RHEED)和一套 CCD 计算机系统,原位实时观测全部的外延生长过程,所使用的 TiN 靶材为高温烧制的复合陶瓷靶材.实验使用 N 型单晶 Si 衬底,晶向为 $100 \pm 0.5^\circ$,电阻率为 $2\text{--}6 \Omega \cdot \text{cm}$.为了避免在 Si 衬底表面生成 SiO_2 非晶层,采用两步法沉积 TiN 薄膜.先将标准半导体工艺清洗后的 Si 基底放入浓度为 4% 的氢氟酸溶液(HF)中浸泡约 30 s,在去除硅衬底表面氧化层的同时,并在 Si 衬底表面形成一层氢键保护层.在 Si 衬底传至外延室,外延室的真空度达到约 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 后,在室温条件下首先在 Si 衬底表面溅射约 2 个原胞层的 TiN 薄膜,此时 TiN 薄膜的 RHEED 衍射斑呈现非晶状态.然后将 Si 衬底的温度升高到 670°C ,当 Si 上 TiN 薄膜的 RHEED 衍射条纹出现后,再在外延室背底真空

条件下,在 Si 基底上连续外延生长 TiN 薄膜,激光分子束外延使用的激光器是一台 XeCl 准分子激光器,激光波长为 308 nm,重复频率为 4 Hz,能量密度约 2 J/cm^2 ,TiN 薄膜的生长速率约为 0.60 nm/min .TiN 薄膜的厚度为 100 nm.然后,进一步在 TiN/Si 衬底上外延生长 SiTiO_3 薄膜.

除了在 TiN 和 SiTiO_3 薄膜的制备过程中利用反射式高能电子衍射仪(RHEED)进行原位实时观测外,还用 X 射线衍射(XRD)原子力显微镜(AFM)和霍尔效应等对 TiN 薄膜的结构和特性进行了分析和测量.

3. 结果与讨论

图 1(a)~(d)分别显示了在 Si 衬底上外延生长 TiN 薄膜过程的 RHEED 衍射图像.其中图 1(a)为 Si 衬底表面的 RHEED 衍射条纹,图 1(b)为室温条件下在 Si 衬底表面溅射约 2 个原胞层非晶 TiN 薄膜的 RHEED 衍射图,图 1(c)为升温后非晶 TiN 薄膜逐渐形成结晶时的 RHEED 衍射条纹,图 1(d)为 TiN 薄膜外延生长过程中的 RHEED 衍射条纹.图 1 中的 4 个

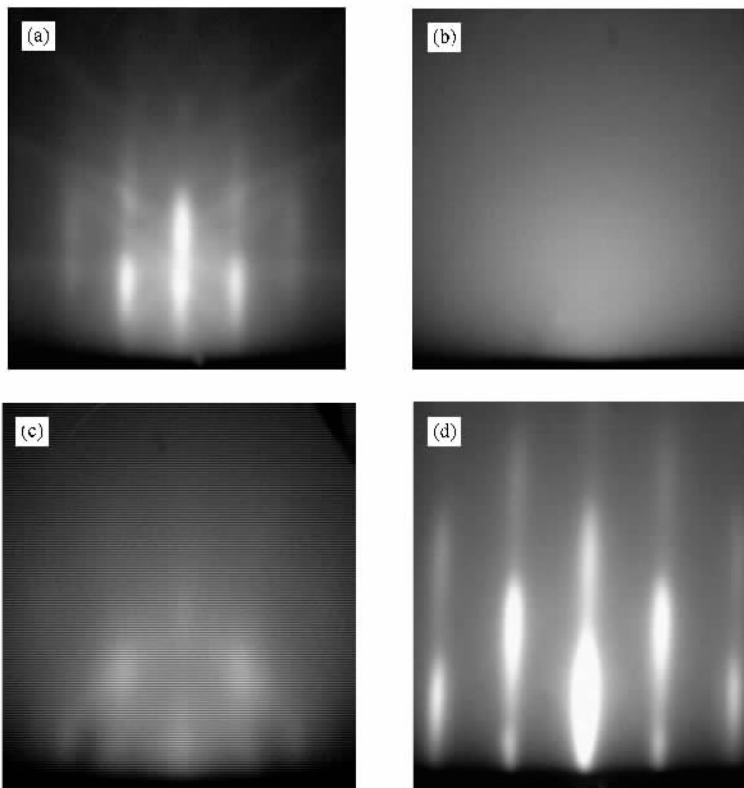


图 1 外延生长 TiN 薄膜过程中的 RHEED 衍射图像 (a)Si(100)基底 (b)室温生长 TiN 非晶薄膜 (c)升温后 TiN 薄膜开始结晶 (d)TiN 薄膜

RHEED 衍射图像清晰的显示了制备 TiN 薄膜过程中, TiN 薄膜由非晶态到结晶态的动态变化过程. 敏锐而清晰的 TiN 薄膜 RHEED 衍射条纹, 表明我们在 Si 衬底上外延生长的 TiN 薄膜不仅结构良好, 而且表面平整.

图 2 为 TiN/Si 薄膜样品的 XRD $\theta-2\theta$ 扫描曲线. 采用型号为 RINT2400 的 X 射线衍射仪, 波长 $\lambda = 0.1540562 \text{ nm}$. 从图中可以看出, 除了 TiN 薄膜的 (200) (400) 衍射峰和 Si 衬底的 (200) (400) 衍射峰以外, 没有其他的杂峰出现, 表明在 Si 衬底上成功外延生长出 TiN 薄膜. 而 Si 衬底的原本应该消光的 (200) 峰的出现, 应该是因为在 Si 衬底上制备 TiN 薄膜时, 由于两种材料的晶格失配导致界面处晶格畸变, 使 Si 衬底的结构完美性和对称性被部分破坏所引起的^[14, 17, 18].

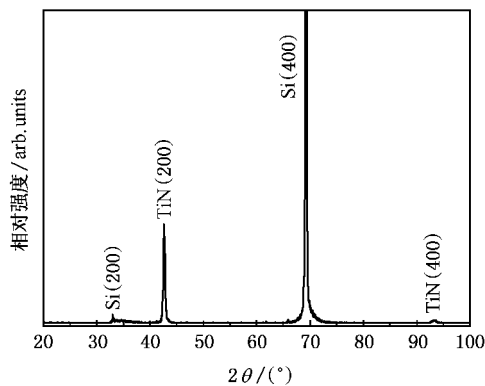


图 2 TiN/Si 薄膜的 XRD $\theta-2\theta$ 扫描曲线

图 3 是在 Si 衬底上外延生长 TiN 薄膜的 AFM 表面形貌图, 在 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 范围内, 表面均方根粗糙度为 0.842 nm , 满足作为底电极材料的要求.

对在 Si 衬底生长的 TiN 薄膜的霍尔效应测量结果表明, 在室温条件下, TiN 薄膜的电阻率为 $3.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $7.437 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率达到 $583.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$. 良好的电阻率和非常高的迁移率表明, 我们在 Si 衬底上外延生长出高质量的 TiN 薄膜.

图 4 为在 TiN/Si 衬底上外延生长 SrTiO_3 薄膜的 XRD $\theta-2\theta$ 测量结果. 从图 4 可以看出, 除了 Si 衬底、TiN 薄膜和 SrTiO_3 薄膜衍射峰外, 没有其他的杂峰出现, 不仅表明我们在 Si 衬底上制备的 TiN 薄膜具有非常好的稳定性, 而且证明可以把 TiN/Si 作为

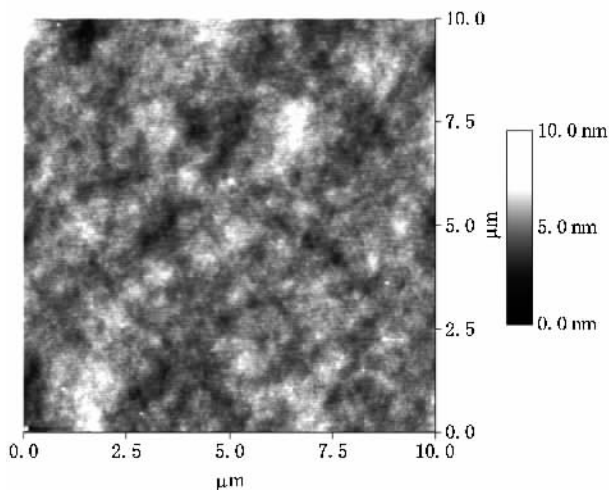


图 3 在 Si 基底上外延 TiN 薄膜的 AFM 表面形貌图

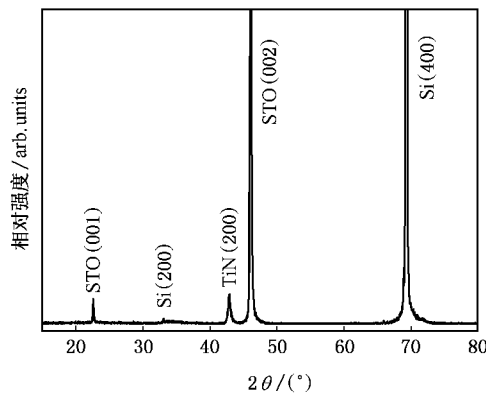


图 4 在 TiN/Si 衬底上外延生长 SrTiO_3 薄膜的 XRD $\theta-2\theta$ 扫描曲线

衬底, 在 TiN/Si 上外延生长高质量的 SrTiO_3 等钙钛矿氧化物薄膜.

4. 结 论

采用激光分子束外延技术, 成功地在 Si 衬底上外延生长 TiN 薄膜, XRD, AFM 和霍尔效应测量结果均表明, 我们在 Si 衬底上外延生长出高质量的 TiN 薄膜. 进一步在 TiN/Si 衬底上外延生长 SrTiO_3 薄膜, 证明在 Si 上外延的 TiN 薄膜不仅具有很好的热稳定性, 而且可以作为缓冲层或底电极外延生长其他的薄膜材料及多层结构. 通过对生长过程中的各种所需条件和参数的详尽研究, 期望能对未来的硅上外延多功能氧化物器件的实现具有参考价值.



- [1] Kim D M , Eom C B , Nagarajan V , Ouyang J , Ramesh R , Vaithyanathan V , Schlom D G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 142904
- [2] Yuan G L , Liu J M , Wang Y P , Wu D , Zhang S T , Shao Q Y , Liu Z G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3352
- [3] Jin K J , Lu H B , Zhou Q L , Zhao K , Cheng B L , Chen Z H , Zhou Y L , Yang G Z 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184428
Zhou Q L , Zhao K , Jin K J , Guan D Y , Lu H B , Chen Z H , Yang G Z , Li A , Wong H K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 172510
- [4] Eisenbeiser K , Finder J M , Yu Z , Ramdani J , Curless J A , Hallmark J A , Droopad R , Ooms W J , Salem L , Bradshaw S , Overgaard C D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1324
- [5] Mecke R A , Walker F J , Chisholm M F 2001 *Science* **293** 468
- [6] Wang S J , Ong C K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2541
- [7] Liu Z W , Sun C W , Gu J F , Zhang Q Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 251911
- [8] Xiang W F , Lu H B , Chen Z H , Lu X B , He M , Tian H , Zhou Y L , Li C R , Ma X L 2004 *J. Crystal Growth* **271** 165
Guo H Z , Huang Y H , Jin K J , Lu H B , Liu L F , Zhou Y L , Cheng B L , Chen Z H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 123502
Huang Y H , Zhao K , Lu H B , Jin K J , He M , Chen Z H , Zhou Y L , Yang G Z 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 061919
He M , Lu H B , Huang Y H , Zhao K , Tian H F , Xiang W F , Chen Z H , Zhou Y L , Jin K J , Li J Q , Yang G Z 2005 *Sci. in China* **35** 625 (in Chinese) [何 萌、吕惠宾、黄延红、赵 昆、田焕芳、相文峰、陈正豪、周岳亮、金奎娟、李建奇、杨国桢 2005 中国科学 **35** 625]
- [9] Zhao K , Jin K J , Lu H B , Huang Y H , Zhou Q L , He M , Chen Z H , Zhou Y L , Yang G Z 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 141914
- [10] Lu H B , Jin K J , Huang Y H , He M , Zhao K , Cheng B L , Chen Z H , Zhou Y L , Dai S Y , Yang G Z 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 241915
- [11] Liu L F , Lu H B , Dai S Y , Chen Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2342 (in Chinese) [刘立峰、吕惠宾、戴守愚、陈正豪 2005 物理学报 **54** 2342]
- [12] Narayan J , Tiwari P , Chen X , Singh J , Chowdhury R , Zheleva T 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 1290
- [13] Chieh Y C , Yu C C , Lu F H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 032904
- [14] Xiang W F , Dong R , Lee D S , Oh S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 052110
- [15] Trichy G R , Narayan J , Zhou H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 132502
- [16] Yang G Z , Lu H B , Chen F , Zhou T , Chen Z H 2001 *J. Crystal Growth* **227—228** 929
- [17] Joseph M , Lee H Y , Tabata H , Kawai T 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1193
- [18] Kim T U , Kim B R , Lee W J , Moom J H , Lee B T , Kim J H 2006 *J. Crystal Growth* **289** 540

Epitaxial growth of high quality TiN thin film on Si by laser molecular beam epitaxy^{*}

He Meng[†] Liu Guo-Zhen Qiu Jie Xing Jie Lü Hui-Bin

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 6 May 2007 ; revised manuscript received 13 June 2007)

Abstract

TiN thin films have been successfully epitaxially grown on Si substrates by laser molecular-beam epitaxy using the two-step method. The thin film has a smooth surface with a root-mean-square roughness of 0.842 nm over a $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ area. Hall measurement shows that the resistivity of the TiN film is $3.6 \times 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{cm}$ and the mobility is up to $583.0\ \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$ at room temperature which implies that TiN thin film is an excellent electrode material. The X-ray diffraction (XRD) $\theta-2\theta$ scan result together with the very high mobility show that the TiN film has high quality. The result that SrTiO₃ thin film can be subsequently epitaxially grown on TiN/Si substrate indicates that the TiN thin film on Si substrate not only has good thermal stability, but also can be used as buffers or bottom electrode for epitaxial growth of other thin films or multilayer films.

Keywords : L-MBE , TiN , epitaxial growth

PACC : 8115I , 6855 , 7360D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60576015).

[†] E-mail : mhe@aphy.iphy.ac.cn