

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510017028.7

[51] Int. Cl.

H01L 21/205 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 1 月 17 日

[11] 公开号 CN 1897224A

[22] 申请日 2005.8.5

[21] 申请号 200510017028.7

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 张吉英 冯秋菊 申德振 吕有明
范希武 李炳生

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 梁爱荣

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

铁掺杂的硫化锌薄膜生长制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用低压金属有机化学气相沉积设备制备铁掺杂的硫化锌单晶薄膜。首先将清洗好的半导体衬底放入生长室内的石墨基座上,控制生长室压力为低压,将高纯氢气通入生长室,调节高频感应电源对石墨基座加热,在 600℃ 下高温处理衬底 10 分钟-20 分钟,利用冷阱装置分别将二乙基锌及五羰基铁的温度源控制在所需数值,并使衬底温度降至最佳生长温度,然后通入由高纯氢气携带的一定流量的硫化氢(H_2S)气源,五羰基铁 $Fe(CO)_5$ 和二甲基锌(DMZn)至生长室内,即可在低压的条件下完成 $ZnFeS$ 薄膜的生长。利用本发明可获得高 Fe 的组份的单一取向六方及四方 $ZnFeS$ 单晶薄膜。本发明所制备的 $ZnFeS$ 单晶薄膜材料体系新,结晶质量高,成分易控制,成本低,适用于科学研究及规模化生产。

1、铁掺杂的硫化锌薄膜生长制备方法，其特征在于制备步骤如下：

(a) 首先在金属有机化学气相沉积生长室内的石墨基座上放入清洗好的晶格匹配的绝缘或半绝缘衬底，在机械泵和低压控制器作用下将生长室压力控制在76Torr-200Torr；

(b) 利用步骤a的条件，将经钯管纯化的6N的氢气通入生长室，调节高频感应电源对石墨基座加热，使衬底温度从室温升至600℃，在上述条件下对衬底高温处理10分钟-20分钟，以除去衬底表面残留的杂质；

(c) 完成步骤b后，利用冷阱装置分别将二乙基锌（DEZn）及五羰基铁（Fe(CO)₅）的温度源控制在所需数值，并使衬底温度降至最佳生长温度，生长室压力同步骤a；

(d) 利用步骤c的条件，通入由高纯氢气携带的硫化氢（H₂S）气源，五羰基铁Fe(CO)₅和二甲基锌（DMZn）至生长室内，其中上述反应源及载气（H₂）的流量分别由独立的质量流量计控制；反应源在步骤b处理的绝缘或半绝缘衬底上外延生长的时间为30-60分钟，即可在低压的条件下完成ZnFeS薄膜的生长。

铁掺杂的硫化锌薄膜生长制备方法

技术领域:

本发明属于半导体材料技术领域,涉及用低压金属有机化学气相沉积(MOCVD)设备生长稀磁(半磁)半导体薄膜的一种制备技术。

背景技术:

磁性离子掺杂的稀磁半导体(DMS)或半磁半导体(SMS)呈现出强烈的自旋相关的光学性质和输运性质(J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64, R29 (1988)),例如:强磁光效应(塞曼效应、法拉弟旋转等)、电子空穴有效g因子增加、负磁阻效应等,从而为制备出集磁、光、电于一体的,低功耗的新型半导体电子器件奠定了材料和理论基础。其中一个里程碑式的进展就是最近在ZnMnTe(D. Ferrand, J. Cibert et al, Phys. Rev. B, 63, 085201 (2001))特别是GaMnAs(H. Ohno, Appl. Phys. Lett. 69, 363 (1996))体系中铁磁性的发现,激起了人们对磁性半导体的新的研究热潮,并因此产生了一门新的学科—半导体自旋电子学,使得它有望应用到未来的自旋器件如自旋场效应晶体管(S. Datta, B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990)),自旋隧穿器件(M. Tanaka, Y. Higo, Phys. Rev. Lett. 87, 026602 (2001)),磁随机存储器以及电子自旋量子计算机等。在稀磁半导体材料研究中,基于宽带II-VI族半导体材料制备的稀磁半导体由于带隙宽,激子束缚能大,因此应具有更大的磁光效应。从而在磁光器件上有着更广泛的应用前景。作为提供自旋载流子的源,磁性半导体材料的生长制备一直是半

导体自旋电子学的最关键性环节。由于 III-V 族半导体中磁性杂质的溶解度低 (H. Ohno, Appl. Phys. Lett. 69, 363 (1996)), 即使在低温非平衡结晶生长条件下 Mn 在 III-V 族半导体中的浓度仍然小于 5%, 所以这大大限制了该体系中居里温度的提高。但磁性离子掺杂在 II-VI 族半导体中将不是一个问题 (J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64, R29 (1988)), 这是因为等价的 II 族磁性原子替代 II 族金属原子可以实现较高浓度的磁性原子掺杂, 所以 II-VI 族半导体中实现高居里温度具有更大的可能性。

过渡族离子掺杂的 ZnS 仍被认为是最有希望成为高居里温度的半导体之一, 从而吸引了人们对过渡族磁性离子掺杂的 ZnS 稀磁半导体研究产生了很大兴趣。目前, 国内外制备 ZnFeS 薄膜大都采用分子束外延 (MBE) 技术。利用这种方法虽然可以生长出结晶质量及表面形貌均较好的薄膜, 但其仍存在以下问题: (1) 成本高、现有设备不普及、生产率低, 不能投入规模化生产 (2) 掺杂浓度不高 (Fe 在 ZnS 中的掺入组份最高为 12%)。

发明内容

为了解决上述背景技术中: 现有设备不普及、成本高、生产率低, 不能投入规模化生产; 掺杂浓度不高 (Fe 在 ZnS 中的掺入组份最高为 12%), 本发明的目的是提供 Fe 掺杂的 ZnS 薄膜生长制备技术。

为了更清楚地理解本发明, 下面详述 Fe 掺杂的 ZnS 薄膜生长制备过程:

(a) 首先在金属有机化学气相沉积生长室内的石墨基座上放入清洗好的晶格匹配的绝缘或半绝缘衬底, 在机械泵和低压控制器作用

下将生长室压力控制在 76Torr-200Torr;

(b) 利用步骤a的条件, 将经钯管纯化的6N的氢气通入生长室, 调节高频感应电源对石墨基座加热, 使衬底温度从室温升至600℃, 在上述条件下对衬底高温处理10分钟-20分钟, 以除去衬底表面残留的杂质;

(c) 完成步骤b后, 利用冷阱装置分别将二乙基锌 (DEZn) 及五羰基铁 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) 的温度源控制在所需数值, 并使衬底温度降至最佳生长温度, 生长室压力同步骤a;

(d) 利用步骤c的条件, 通入由高纯氢气携带的硫化氢 (H_2S) 气源, 五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和二甲基锌 (DMZn) 至生长室内, 其中上述反应源及载气 (H_2) 的流量分别由独立的质量流量计控制; 反应源在步骤b处理的绝缘或半绝缘衬底上外延生长的时间为30-60分钟, 即可在低压的条件下完成ZnFeS薄膜的生长。

本发明与前人报道的差别在于我们是利用 MOCVD 方法制备 ZnFeS 薄膜, 其优点为: (1) 在本发明的生长条件下 Fe 的掺杂浓度最高可达 20%, 且在此掺杂浓度范围内都可以获得 ZnFeS 的单晶薄膜, 生长面积在 $10 \times 10 \text{mm}^2$ 面积上, 其薄膜的均匀性可达 98% (非旋转衬底);

(2) 本发明使用 MOCVD 设备不仅适于科学研究, 它更适于规模化生产; (3) 本发明所选则的材料体系新, 用 MOCVD 方法外延生长 ZnFeS 薄膜材料还未见报道; (4) 用本发明方法制备的 ZnFeS 单晶薄膜为进一步实现半导体自旋器件、磁光器件及太阳能器件奠定了物质基础。

利用本发明,在绝缘的 Al_2O_3 衬底上制备出不同生长压力下的 ZnFeS 薄膜。X 射线衍射测量结果表明样品除了 (0006) 的衬底衍射峰外,只有一个生长取向为 (0002) 的六方 ZnFeS 薄膜的衍射峰,表明在我们的生长条件下,在以上参数下可获得 ZnFeS 单晶薄膜。随生长压力的增加,薄膜厚度增加,衍射峰值半高宽有所增加,但仍为单晶性质;由吸收光谱表明 ZnFeS 单晶薄膜的带隙随 Fe 组份由 0 增至 20% 之间都为直接带隙,且带隙随 Fe 含量增加而变小。

利用本发明,在 Al_2O_3 衬底上制备出不同 Fe 含量的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜, X 射线衍射测量结果表明只有当 Fe 流量在 5 ml/min 以下时,保证了 ZnFeS 为单晶薄膜。

利用本发明在 GaAs 衬底上生长出的 ZnFeS 薄膜,由 X-射线衍射谱表明在 Fe 组份为 1-4 ml/min 范围内都可获得其立方的 ZnFeS 单晶薄膜结构,且 ZnS 中 Fe 的组份最高可达 18%。

具体实施方式:

实施例1:

在不同的生长压力下,在绝缘的 Al_2O_3 衬底上生长 ZnFeS 薄膜。

采用自己组装的低压金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 设备,首先把清洗好的 Al_2O_3 衬底,放在金属有机气相沉积生长室内的石墨基座上,在机械泵和低压控制器作用下将生长室压力控制在低压,调节高频感应电源使等离子体频率为 0.4 MHz。在衬底生长温度升至 600°C 时,通入由钨管纯化 99.9999% 的高纯氢气,对衬底处理 10-20 分钟。然后将温度调制到 350°C 时,依次通入由高纯氢气携带的硫化氢 H_2S ,

其流量为10 ml/min, 五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 源的温度控制在 10°C , 流量为1 ml/min, DMZn源温控制在 -27°C , 流量为8 ml/min至生长室内。总的氢气载气控制在2L/min, II族氢和VI族氢的流量比为1.2/0.6 L/min。生长时间为40分钟, 其生长压力分别为76或150或220 Torr。高频感应电压为2.6 KV。

利用本发明, 在绝缘的 Al_2O_3 衬底上制备出不同生长压力下的ZnFeS薄膜。X射线衍射测量结果表明样品除了(0006)的衬底衍射峰外, 只有一个生长取向为(0002)的六方ZnFeS薄膜的衍射峰, 表明在我们的生长条件下, 在以上参数下可获得ZnFeS单晶薄膜。随生长压力的增加, 薄膜厚度增加, 衍射峰值半高宽有所增加, 但仍为单晶性质; 由吸收光谱表明ZnFeS单晶薄膜的带隙随Fe组份由0增至20%之间都为直接带隙, 且带隙随Fe含量增加而变小。

实施例2:

在最佳的生长温度 350°C 下, 改变 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的流量生长ZnFeS单晶薄膜。

其它条件同上, 只是改变 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的流量为1.5或3或5 ml/min。此时生长出的ZnFeS都为单晶薄膜, 当Fe流量为6 ml/min时ZnFeS由六方单晶转变成六方和立方混合的多晶薄膜结构。因此, 只有当Fe流量在5 ml/min以下时, 才能保证ZnFeS为单晶薄膜。

实施例3:

在GaAs衬底上生长ZnFeS单晶薄膜。

采用(100) GaAs衬底,把清洗好的GaAs衬底放在金属有机气相沉积生长室内的石墨基座上,在机械泵和低压控制器作用下将生长室压力控制在76 Torr,通入由钯管纯化99.999%的高纯氢气,在衬底生长温度升至600℃时,衬底处理10分钟。然后将温度调制到生长温度320℃,依次通入由高纯氢气携带的硫化氢 H_2S ,其流量为10 ml/min,五羰基铁 $Fe(CO)_5$ 源的温度控制在10℃,流量为1-4 ml/min,DMZn源温控制在-27℃,流量为8 ml/min至生长室内。总的氢气载气控制在2L/min,II族氢和VI族氢的流量比为1.2/0.6 L/min。生长时间为40分钟,高频感应电压为2.6 KV。

利用本发明在GaAs衬底上生长出的ZnFeS薄膜,由X-射线衍射谱表明在Fe组份为1-4 ml/min范围内都可获得其立方的ZnFeS单晶薄膜结构,且ZnS中Fe的组份最高可达18%。