

[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 200510017029.1

[51] Int. Cl.

H01L 21/365 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 1 月 17 日

[11] 公开号 CN 1897235A

[22] 申请日 2005.8.5

[21] 申请号 200510017029.1

[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 武晓杰 张吉英 刘可为 申德振
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 7 页

[54] 发明名称

一种铁掺杂硫化镉稀磁半导体外延薄膜的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及采用低压-金属有机化学气相沉积设备外延生长稀磁半导体合金薄膜的方法。首先选择晶格匹配较好的半导体衬底并进行清洗和 600-650℃ 热处理。采用的反应源为：二甲基镉 (DM-Cd)，五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 及硫化氢 (H_2S)。用 H_2 作为载气。通过选择合适的反应源流速、沉积温度及生长室压力等参数及对 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 退火处理获得了高质量 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜。与前人报道的水平布里奇曼等方法制备的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜在质量上有本质的区别。本发明用 LP-MOCVD 方法沉积了稀磁半导体合金薄膜 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ，其结晶质量高，重复性好，为用 LP-MOCVD 设备实现以 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 材料为基础的自旋器件的设计及制备奠定物质基础。本发明采用 MOCVD 设备不仅适于科学研究，它更适于规

模化生产。本发明的制备方法适于宽带 II-VI 族磁性材料的生长制备。

1、一种铁掺杂硫化镉稀磁半导体外延薄膜的制备方法，其特征在于制备过程如下：

(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-760Torr；

(b) 利用步骤a的条件，将经钯管纯化的6N的氢气通入生长室并使衬底温度升至600℃-650℃，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甲基镉(DMCd)及五羰基铁($\text{Fe}(\text{CO})_5$)的温度源控制在所需数值，并将生长室温度控制在280℃-380℃，生长室压力同步骤a；

(d) 利用步骤c的条件，在生长室内通入由高纯氢气携带的反应源：硫化氢 H_2S 气体、二甲基镉(DMCd)及五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，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处理的衬底上外延生长的时间为10分钟-60分钟，则完成铁掺杂硫化镉稀磁半导体外延薄膜的制备。

一种铁掺杂硫化镉稀磁半导体外延薄膜的制备方法

技术领域:

本发明属于稀磁半导体材料技术领域,涉及采用低压-金属有机化学气相沉积(LP-MOCVD)设备外延生长 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 稀磁半导体合金薄膜的一种方法。

背景技术:

稀磁半导体 DMS (Diluted Magnetic Semiconductors) 是指在 II-VI 族、IV-VI 族、III-V 族化合物半导体中,由磁性过渡族金属离子或稀土离子部分的替代非磁性阳离子所形成的新的一类半导体合金材料。在稀磁半导体材料中电子不仅是电荷的载体,而且是还是自旋的载体。由于磁性及半导体特性的共存,稀磁半导体材料体系具有很多迷人的特性。在没有外磁场的情况下,这类材料具有与非磁半导体相同的性质,通过改变其成分比例,可以方便的改变材料的能隙、晶格常数、电子及空穴的有效质量等重要参数,这些参数同时也受磁场的影响;在磁场作用下,由于载流子同磁性离子间的 sp-d 交换作用及磁性离子之间的 d-d 交换作用,稀磁半导体材料表现出许多新颖的特性,如电子、空穴的有效 g 因子增大;产生巨负磁阻效应;材料中形成磁极化子并由此明显影响输运特性;巨磁光效应等。DMS 材料的生长及研究为大量新型自旋电子器件诞生提供了新的源泉,特别是 DMS 被期望用于下一代的量子计算机,正在日益激起人们的兴趣。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 是一种新型的稀磁半导体材料。由于 Fe 离子部分替代 Cd 离子后所引入的丰富物理信息与 CdS 本身优良的光电特性集于一身， $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 在自旋电子器件的开发中是很有潜力的材料。

稀磁半导体研究需要解决的两大问题是：1. 如何在半导体衬底上生长一层理想的稀磁半导体材料2. 以稀磁半导体材料为基础的相关器件的设计及实现。目前，国内外关于 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 材料的制备大都采用水平布里奇曼(Bridgman)方法，如参考文献：(1) Solid State Communications Volume 90, Issue 8, May 1994, Pages 493-496; (2) Solid State Communications Volume 82, Issue 4, April 1992, Pages 229-233; 但是采用这种方法制备出来的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 体单晶晶体均匀性很差，晶体中的成分偏析较大，易形成孪晶与位错，制备大面积晶片难度较大。

发明内容：

为了解决上述背景技术中由于 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 体单晶晶体均匀性差、晶体中的成分偏析较大、易形成孪晶与位错、制备大面积晶片难度较大，从而影响了材料质量的问题，本发明的目的是提供利用 LP-MOCVD 设备外延生长 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 稀磁半导体薄膜的方法。

为了更清楚地理解本发明，下面详述 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 稀磁半导体外延薄膜的制备过程：

(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-760Torr;

(b) 利用步骤a的条件, 将经钨管纯化的6N的氢气通入生长室并使衬底温度升至 600°C – 650°C , 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甲基镉(DMCd)及五羰基铁($\text{Fe}(\text{CO})_5$)的温度源控制在所需数值, 并将生长室温度控制在 280°C – 380°C , 生长室压力同步骤a;

(d) 利用步骤c的条件, 在生长室内通入由高纯氢气携带的反应源: 硫化氢 H_2S 气体、二甲基镉(DMCd)及五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 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处理的衬底上外延生长的时间为10分钟–60分钟, 则完成铁掺杂硫化镉稀磁半导体外延薄膜的制备。

本发明特点是利用低压金属有机化学气相沉积制备硫铁镉稀磁半导体外延薄膜, 与前人报道的用水平布里奇曼(Bridgman)方法制备出来的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 体单晶晶体在质量上有本质的区别。本发明具有以下特点: 1. 用LP-MOCVD制备 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 合金薄膜可以通过精确控制各种气体的流量来控制外延层的组分; 合金材料结晶质量好; 制备重复性好; 适于工业化生产。2. 所选则的材料体系新, 国际上报道很少, 特别是 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 外延薄膜材料的报道还未看到。3. 所选衬底与外延层晶格匹配好, 可实现具有单一取向的六方纤锌矿结构的高质量薄膜。4. $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜中x组份可高达0.4, 比报道的体材料中组份(0–0.1)要高一个量级。5. 为实现以 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜为基础的自旋电子器件打下基础。

利用本发明,我们制备了不同温度下的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜,X射线衍射测量结果表明所有 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜都具有择优取向为(002)方向的衍射峰,但生长温度为320℃时的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜衍射峰半高宽相对较窄,因此其结晶质量相对较高。原子力(AFM)及拉曼光谱的测量(RAMAN)都证明了我们获得了结晶质量很好的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜。

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所有样品都具有择优取向为(002)方向的单一衍射峰,能量色散光谱(energy dispersive spectroscopy)指出我们所制备的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜的铁含量x达到了0.4。

这说明低压MOCVD技术在材料的制备方面存在着明显的优势。

利用本发明,在 Al_2O_3 衬底上首先制备出不同Fe含量的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜,然后将所有 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜在450℃高纯氢气气氛下煅火30分钟。X射线衍射测量结果表明所有 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜(002)方向单一衍射峰的半宽度均变窄,原子力显微镜(AFM)测量指出煅火后 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜的晶粒直径变大。

本发明在实验中总结出了生长室中压力、各气体流速比、衬底温度及沉积时间等条件对薄膜沉积的影响,获得了不同掺杂浓度(x)及表面形貌的高质量 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 合金薄膜。

具体实施方式:

下面介绍其主要生长参数:

生长源选用二甲基镉(DMCd),五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 及硫化氢(H_2S)。其中DMCd的气体流速是8ml/min, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的气体流速分别0.5 ml/min,1ml/min,3ml/min,6ml/min,9ml/min和12 ml/min, H_2S 的气

体流速是 13 ml/min。经靶管纯化的 6N 高纯氢气用做载气来输运反应源,其总流速为 1900 ml/min。

为了清除化学腐蚀后残留在衬底表面的杂质,需在薄膜沉积前对衬底进行 600 °C 热处理 10-20 分钟。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜的生长温度分别是: 280 °C、320 °C、360 °C 和 380 °C。沉积的时间是 1 小时。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 外延薄膜的厚度大约是 1 μm 。

实施例 1: 衬底采用绝缘的 Al_2O_3 材料 (001), 仅改变生长温度在 Al_2O_3 (001) 衬底上沉积不同组分且不同结晶质量的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜。

首先是用有机溶剂、酸、去离子水对 Al_2O_3 衬底进行超声、腐蚀、洗涤处理,并用高纯 N_2 吹干。将衬底放于石墨舟上,然后将石墨舟置于石英生长管内。薄膜沉积前首先对衬底进行 600 °C 加热抛光处理 10-20 分钟。使用的有机源为: 二甲基镉 (DMCd), 五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 及硫化氢 (H_2S)。

其中 DMCd (-5 °C) 的气体流速是 8ml/min; $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (5 °C) 的气体流速是 10ml/min, H_2S (2 个压) 的气体流速是 13 ml/min。高纯氢气被用做载气来输运反应物,其 II/VI 为 1300/600 ml/min。生长过程中生长室的压力维持在 76 Torr。衬底的生长温度分别是 280 °C 或 320 °C 或 360 °C 或 380 °C。所有薄膜生长的时间均是 10 分钟或 30 分钟或 60 分钟。

利用本发明在 Al_2O_3 衬底上制备了表面形貌及组分 x 不同的高质量稀磁半导体合金单晶薄膜 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 。沉积样品的 X-射线衍射 (XRD) 谱结果表明,所有样品都具有择优 (002) 取向的六方晶体结构。在一定范围内

随温度的升高,衍射峰向 d 值减小的方向移动,说明一定范围内 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜的晶格常数随沉积温度的升高而减小,进一步分析可以推断 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜的组分 x 随温度升高逐渐增大。同时生长温度为 320°C 样品 X-射线衍射峰半高宽相对较窄,因此其结晶质量相对较高。

实施例 2. 在最佳生长温度下,只改变 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 流量在 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 衬底上沉积不同铁含量 x 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 单晶薄膜。沉积样品的 X-射线衍射(XRD)谱表明:薄膜均为具有单一 (002) 衍射峰的六方晶体结构。能量色散光谱(EDS)指出我们所制备的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜的铁含量 x 达到了 0.4。具体实施方法如下:

衬底处理及所选用的源同实施例 1。其中 $\text{DMCd}(-5^\circ\text{C})$ 的气体流速控制在 8ml/min ; $\text{Fe}(\text{CO})_5(^\circ\text{C})$ 的气体流速分别是 0.5 ml/min , 1ml/min , 3ml/min , 6ml/min , 9ml/min 和 12 ml/min ; H_2S (2个压)的气体流速是 13ml/min 。高纯氢气被用做载气来输运反应物,其总流速为 1900 ml/min 。在整个沉积过程中,生长室的压力保持在 150Torr ,衬底的温度是 320°C 。所有薄膜生长的时间均是 1 小时。

利用本发明在 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 衬底上制备了不同组分的高质量稀磁半导体合金单晶薄膜 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 。沉积样品的 X-射线衍射(XRD)谱结果表明,我们已经获得了高质量的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜,它具有择优 (002) 取向的纤锌矿晶体结构。在一定范围内随着生长过程中 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 流量的增大,衍射峰向 d 值减小的方向移动,说明一定范围内 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜的晶格常数随 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 源流量增大而减小,由此可以推断 Fe 的掺杂量 x 随 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 源流量增大而增大。当 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 源流量达到 12ml/min 时, XRD 谱出现铁

和铁的硫化物的衍射峰。能量色散光谱指出我们所制备的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜的铁含量 x 达到了 0.4。

实施例3，将实施例1、例2中获得的所有 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 样品在 450°C 高纯氢气气氛下煅火30或40分钟，获得结晶质量明显改善的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜。

煅火在高纯氢气气氛下进行，其总流速为 1200 ml/min。煅火温度为 450°C ，生长室的压力保持在 760Torr，煅火时间均是 30 分钟。

利用本发明获得了相对未煅火样品结晶质量明显改善的高质量 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜。X 射线衍射测量结果表明所有样品 (002) 方向单一衍射峰的半宽度均变窄，原子力显微镜 (AFM) 测量指出煅火后 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 薄膜的晶粒直径变大。

衬底还可采用半绝缘材料，例如砷化镓。

可以理解对上述实施例的改变和修改对于本领域的熟练技术人员来说是清楚和预料之中的，因此，应当将上面的详细说明看作例子而不是限制。