

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/368 (2006.01)

C25D 7/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510017068.1

[43] 公开日 2007 年 1 月 17 日

[11] 公开号 CN 1897236A

[22] 申请日 2005.8.22

[21] 申请号 200510017068.1

[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 曹 萍 赵东旭 张吉英 吕有明
范希武 申德振 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 4 页

[54] 发明名称

用电化学沉积制备锰掺杂的氧化锌薄膜和纳米柱的方法

[57] 摘要

本发明涉及采用电化学沉积生长方法在导电衬底上生长有锰掺杂的氧化锌稀磁半导体薄膜和纳米柱。沉积前,首先对导电衬底进行清洗后作为工作电极;然后采用溶质为 ZnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 一起与去离子水配制成电解溶液,在上述电解溶液中添加 0.1mol/L 的氯化钾 KCl 形成电解液;将钼膜分别蒸镀在上述工作电极和对电极上,制成蒸钼工作电极和蒸钼对电极,并将蒸钼工作电极和蒸钼对电极分别引出导线;把蒸钼工作电极和蒸钼对电极放在上述配好的电解液中,再利用恒温仪控制电解液的温度不变,并选定恒定沉积电压为 $-0.6 \sim -1.0\text{V}$,沉积时间为 $0.5 \sim 2$ 小时。本发明具有设备简单、成本低、材料生长温度低,及设计灵活等优点。不仅适合于科学研究,而且适合于大规模工业生产。

1、用电化学沉积制备锰掺杂的氧化锌薄膜和纳米柱的方法，其特征在于制备过程如下：

(a) 沉积前，首先对导电衬底进行清洗后作为工作电极；

(b) 采用溶质为 ZnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 一起与去离子水配制成电解溶液，在上述电解溶液中添加 0.1 mol/L 的 氯化钾 KCl 形成电解液；

(c) 将铟膜分别蒸镀在步骤 (a) 的工作电极和对电极上，制成蒸铟工作电极和蒸铟对电极，并将蒸铟工作电极和蒸铟对电极分别引出导线；

(d) 把步骤 (c) 中的蒸铟工作电极和蒸铟对电极放在步骤 (b) 中配好的电解液中，再利用恒温仪控制电解液的温度不变，并选定蒸铟工作电极和蒸铟对电极两端的恒定沉积电压为 $-0.6 \text{ V} \sim -1.0 \text{ V}$ ，沉积时间为 $0.5 \text{ 小时} \sim 2 \text{ 小时}$ 。

用电化学沉积制备锰掺杂的氧化锌薄膜和纳米柱的方法

技术领域:

本发明属于半导体材料生长领域,涉及采用电化学沉积生长方法在导电衬底上生长有锰掺杂的氧化锌稀磁半导体薄膜和纳米柱。

背景技术:

氧化锌 ZnO 是一种宽禁带、直接带隙 II-VI 半导体材料,具有宽的带隙能量(3.37eV)及较大的激子束缚能(60meV),是一种具有很大潜在应用价值的紫外半导体光电器件材料。

近年来凝聚态系统中的自旋动力学行为以及自旋量子器件的应用研究是当前凝聚态物理、信息科学及新材料等诸多学科领域共同关注的热点之一,目前已逐渐发展成为一个崭新的领域—自旋电子学(Spintronics)。由于其在自旋量子计算机、自旋晶体管以及自旋记忆装置等多种未来新型的基于自旋特征的量子器件上的潜在应用价值,因而近年来倍受科学界和电子工业界的关注。在自旋电子器件研究系统中,铁磁性半导体(Ferromagnetic Semiconductor)被认为是下一代利用电子的自旋自由度制作微电子器件的主要材料。其中最受瞩目的是稀磁(或半磁)半导体(diluted magnetic semiconductor),其作法是将过渡金属替代材料中的金属离子,使其产生自发的磁矩。

2000年,Dietl 基于 Zener 的载流子与局域自旋(localized spins)交换相互作用(exchange interaction)模型进行了理论预测,认为 Mn 掺杂的 p-type ZnO 可以形成居里温度高于室温的稀磁

性半导体。此后,各研究组在氧化物稀磁半导体材料的研究上进行了大量的研究工作。

目前,国内外报道的有关Mn掺杂ZnO材料的制备技术主要采用分子束外延(MBE),磁控溅射以及化学等方法,这些技术主要存在的问题是操作复杂、成本高、实验设计不灵活、制备周期长等。

发明内容:

为了解决上述背景技术操作复杂、成本高、设计不灵活、制备周期长等问题,本发明的目的是提供利用电化学沉积方法生长 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体薄膜和纳米柱的制备方法。

为了更清楚地理解本发明,下面详述 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体薄膜及纳米柱的制备过程:

(a)沉积前,首先对导电衬底进行清洗后作为工作电极;

(b)采用溶质为 ZnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 一起与去离子水配制成电解溶液,在上述电解溶液中添加 0.1 mol/L 的 氯化钾 KCl 形成电解液;

(c)将铟膜分别蒸镀在步骤(a)的工作电极和对电极上,制成蒸铟工作电极和蒸铟对电极,并将蒸铟工作电极和蒸铟对电极分别引出导线;

(d)把步骤(c)中的蒸铟工作电极和蒸铟对电极放在步骤(b)中配好的电解液中,再利用恒温仪控制电解液的温度不变,并选定蒸铟工作电极和蒸铟对电极两端的恒定沉积电压为 $-0.6\text{V} \sim -1.0\text{V}$,沉积时间为 $0.5\text{ 小时} \sim 2\text{ 小时}$,即可实现用电化学方法制备锰掺杂的氧化锌薄膜和纳米柱。

本发明与前人报道的差别在于我们是利用电化学方法制备 ZnMnO 薄膜和纳米柱,其优点是利用电化学方法制备出 Mn 掺杂的 ZnO 薄膜和纳米柱,由于采用电化学方法而使本发明具有设备简单、成本低、沉积速率高、材料生长温度低,可以在常温常压下操作、适合在复杂的衬底生长材料等优点;本发明可以灵活设计及实现 Mn 掺杂的 ZnO 薄膜和纳米柱的生长;不仅适合于科学研究,而且适合于大规模工业生产。

在实施例 1 中,沉积本发明纳米柱的 X-射线衍射(XRD)谱表明:除了来源于 Si 衬底的衍射峰,其余的衍射峰都属于纤锌矿 ZnO 结构,所有衍射峰的位置与纯 ZnO 的峰位相比,均向小角度偏移。沉积样品的扫描电镜照片表明:样品为柱状纳米结构,这些纳米柱长约 500-600 nm,直径约有 200-300 nm。

本发明在实验中总结出了溶液浓度,生长温度,沉积电位及沉积时间等条件对样品沉积的影响,获得了高质量 Mn 掺杂的 ZnO 纳米柱及薄膜。

具体实施方式

实施例 1

在 P 型 (111) Si 衬底上生长 Mn 掺杂的 ZnO 纳米柱。

首先,在沉积前对 Si 衬底进行清洗,采用标准的 RCA 处理工艺如下:采用 CCl_4 超声,对 Si 衬底清洗 10 分钟,再丙酮超声清洗 10 分钟,再用去离子水反复冲洗 10 分钟;然后将清洗的 Si 衬底放入配比为 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ 的第一溶液,对第一溶液加热温度为 80 $^{\circ}\text{C}$,加热时间为 10 分钟,将清洗的 Si 衬底用去离子水洗净;再用

1.5% HF 浸泡 1 分钟后用去离子水洗净；再放入用配比为 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ 的第二溶液，对第二溶液加热温度为 80°C ，加热时间为 10 分钟后去离子水洗净；最后用浓度为 0.5% HF 浸泡 1 分钟，去离子水洗净后用氮气吹干 Si 衬底后形成工作电极。

然后将铟膜分别蒸镀上述 Si 工作电极和采用铂片制成的对电极的上，再引出导线。使用的电解液为 0.005 mol/L ZnCl_2 ，0.00025 mol/L $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ ，0.00025 mol/L $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的水溶液，在该水溶液中添加 0.1 mol/L 的 KCl 作为辅助电解液。沉积在恒电压下进行，沉积电压为 -0.8V，在沉积过程中，温度由水浴控温装置控制在 60°C 。沉积时间为 1 小时。

实施例 2

本实施例只改变沉积电压和沉积时间，对本发明样品进行生长。

其他条件同上，只是改变沉积电压为 -0.6V，沉积时间为 0.5h。此时生长出的 Mn 掺杂的 ZnO 纳米柱长度约为 300nm，直径约为 200nm。

实施例 3

本实施例在 ITO 玻璃衬底上生长 ZnMnO 的薄膜。

其它条件同实施例 1，只是工作电极换为 ITO 玻璃，沉积电压为 -1V，沉积时间为 2h。首先对工作电极进行清洗，ITO 玻璃的清洗分别在丙酮和乙醇中超声清洗 10 分钟，然后用去离子水洗净并吹干。沉积样品的 X-射线衍射 (XRD) 谱结果以及扫描电镜的照片表明，我们已获得了高质量的 ZnMnO 薄膜。