

# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102154621 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 17

(21) 申请号 201010532892. 1

(22) 申请日 2010. 11. 05

(71) 申请人 新疆大学

地址 830046 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市  
胜利路 14 号

(72) 发明人 吴荣 潘东 简基康 姜楠楠  
李锦 孙言飞

(51) Int. Cl.

G23C 14/35(2006. 01)

G23C 14/06(2006. 01)

H01F 41/18(2006. 01)

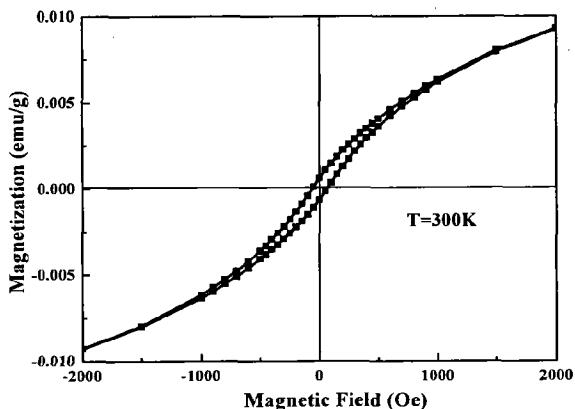
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

## (54) 发明名称

一种 Ni 掺杂 AlN 基稀磁半导体薄膜材料的制备方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种 Ni 掺杂 AlN 基稀磁半导体薄膜材料的制备方法。本方法采用 Al 靶和金属镍片进行磁控共溅射,系统的本底真空度为  $10^{-4}$ Pa- $10^{-5}$ Pa,溅射过程中工作气体为高纯的氮气和高纯氩气,氩气和氮气的比例为 7 : 3,溅射气压为 1.5Pa,衬底温度为 370℃,溅射功率为 300W,基片为 n 型 Si(100),靶材与基片间的距离为 60mm,溅射时间为 60min。基片经清洗除去表面杂质后,通过改变镍片的数量得到不同掺杂浓度的 AlN 基稀磁半导体薄膜材料。本方法制备工艺简单,沉积速率高,不需要任何的后续处理就可以得到室温铁磁性和高居里温度且性能可控的稀磁半导体薄膜材料,具有重要的研究价值和广阔的应用前景。



1. 一种 Ni 掺杂 AlN 基稀磁半导体薄膜材料的制备方法:采用射频磁控溅射系统,其特征在于,靶材为纯度为 99.999% 的 Al (直径为 80mm) 和 99.99% 的镍片 (长 10mm, 宽 1mm), 镍片对称地放在 Al 靶上, Al 靶和镍片共溅射。系统的本底真空度为  $10^{-4}$ Pa- $10^{-5}$ Pa, 溅射过程中工作气体为一定比例的高纯氮气和高纯氩气, 溅射过程中工作气压为 1.5Pa, 溅射功率为 300W, 基片为 n 型 Si (100), 靶材与基片间的距离为 60mm, 溅射时间为 60min。将清洗好的 n 型 Si (100) 基片在纯氮气氛围中烘干后放入真空室, 抽真空到所需的真空度, 加热基片, 按比例通入氮气和氩气, 接射频电源, 调节溅射功率到 200W 对靶材进行预溅射以除去靶材表面的杂质和氧化层, 预溅射时间为 20min。预溅射完毕, 调节功率到 300W 开始溅射。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 清洗好的 n 型 Si (100) 基片是指将镀膜前的基片先分别在四氯化碳、甲苯、丙酮和无水乙醇溶液中超声清洗, 再在体积比为 1 : 2 : 6 的浓硫酸、双氧水和去离子水混合液中清洗, 最后用 10% 的氢氟酸去除基片表面  $\text{SiO}_2$  氧化层。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 溅射过程中衬底温度为  $370^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 溅射过程中氩气和氮气的比例为 7 : 3。

5. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 镍的掺杂量通过改变镍片的数量来调节。

## 一种 Ni 掺杂 AlN 基稀磁半导体薄膜材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于新型半导体自旋电子器件材料制备领域,涉及稀磁半导体材料的制备,特别涉及具有室温铁磁性、高居里温度的 Ni 掺杂 AlN 基稀磁半导体薄膜材料的制备。

### 背景技术

[0002] 近年来,稀磁半导体 (Diluted Magnetic Semiconductors, DMSs) 在自旋电子学领域引起了广泛关注,这是由于其既能利用电子的电荷特性又能利用电子的自旋特性,因而在高密度非易失性存储器、磁感应器和半导体电路的集成电路、光隔离器件和半导体激光器集成电路以及量子计算机等领域具有广阔的应用前景。

[0003] AlN 是一种重要的宽带隙半导体材料,具有良好的光电和压电特性,在紫外频谱区域的光学器件和表面声学波器件中有广泛引用。AlN 基 DMSs 不仅具有半导体的光电特性,而且具有新颖的磁电和磁光特性,已经成为新功能材料领域的研究热点。

[0004] 目前,研究较多的体系是 Cr、Mn、V、Fe、Co 等过渡金属掺杂的 AlN,但由于上述金属在 AlN 中的固溶度较低,掺杂后很难获得单一相的 AlN。此外,制备居里温度高于室温的 AlN 基 DMSs 薄膜也是这一研究领域中的一个瓶颈。近年来,国内外很多研究小组对过渡金属掺杂 AlN 基 DMSs 材料展开了广泛研究。目前采用的方法主要有:离子注入法、分子束外延法、金属有机化学气相沉积法、磁控溅射法等。

[0005] 离子注入法:如 2003 年 Frazier 等制备出 Co、Cr 以及 Mn 掺杂 AlN 薄膜,参阅 J. Appl. Phys. 第 94 卷 1592 页。2004 年黎明楷等人制备出 Mn 掺杂 AlN 薄膜,参阅 Chin. Phys. Lett. 第 21 卷 393 页。

[0006] 分子束外延法:2004 年 H. X. Liu 等人制备了 Cr 掺杂 GaN 以及 Cr 掺杂 AlN 薄膜,参阅 Appl. Phys. Lett. 第 85 卷 4076 页。2006 年 M. H. Ham 等人制备出了 Mn 掺杂 AlN 薄膜,参阅 Solid State Commun. 第 137 卷 11 页。

[0007] 金属有机化学气相沉积法:2009 年 N. Nepal 等人制备出了 Mn 掺杂 III-N DMSs 薄膜,参阅 Appl. Phys. Lett. 第 94 卷 132505 页。

[0008] 传统的磁控溅射法较广泛地应用于 AlN 基 DMSs 材料的制备。如 2004 年 D. Kumar 等人采用反应共溅射制备了居里温度高达 900K 的 Cr 掺杂 AlN 薄膜,参阅 Appl. Phys. Lett. 第 84 卷 5004 页。2006 年 K. Y. Ko 等人采用反应溅射制备了 V 掺杂 AlN 薄膜,参阅 J. Appl. Phys. 第 100 卷 083905 页。2007 年 T. Sato 等人用直流溅射法制备了 Co 掺杂氮化铝薄膜,参阅 J. Magn. Magn. Mater. 第 310 卷第 735 页。

[0009] 由上述报道可以看出离子注入法工艺比较复杂,样品的制备都需要后期的退火处理。分子束外延法和金属有机化学气相沉积法成本都比较高,不宜实现工业化生产。磁控溅射法工艺简单,成本低,沉积速率高,可重复性好,利于大面积制备样品。目前为止,实验上尚没有磁控溅射法制备具有室温铁磁性的 Ni 掺杂 AlN 薄膜的报道。最近,曾坤等人采用第一性原理计算发现 Ni 掺杂 AlN 具有铁磁性并预测其是一种很有前景的稀磁半导体材料,参阅《华南师范大学学报》(自然科学版)2010 年第 3 期 58 页。

## 发明内容

[0010] 本发明目的在于,提供一种磁控溅射制备室温铁磁的 Ni 掺杂 AlN 薄膜的方法以解决现有技术制备工艺复杂、成本高等问题。提出采用高纯的 Al 靶和金属镍片通过磁控共溅射的方法获得性能可控的稀磁半导体薄膜材料。本方法简单易行,所有原料都很常见,可以实现工业化生产。

[0011] 实现本发明的制备方法如下:

[0012] 采用射频磁控溅射系统,靶材为纯度为 99.999% 的 Al (直径为 80mm) 和 99.99% 的镍片 (长 10mm, 宽 1mm), 镍片对称地放在 Al 靶上, Al 靶和镍片共溅射。系统的本底真空度为  $10^{-4}$ Pa- $10^{-5}$ Pa, 溅射过程中工作气体为一定比例的高纯氮气和高纯氩气, 溅射过程中的工作气压为 1.5Pa, 溅射功率为 300W, 基片为 n 型 Si (100), 靶材与基片间的距离为 60mm, 溅射时间为 60min。将清洗好的 n 型 Si (100) 基片在纯氮气氛围中烘干后放入真空室, 抽真空到所需的真空度, 加热基片, 按比例通入氮气和氩气, 接射频电源, 调节溅射功率到 200W 对靶材进行预溅射以除去靶材表面的杂质和氧化层, 预溅射时间为 20min。预溅射完毕, 调节功率到 300W 开始溅射。

[0013] 其中清洗好的 n 型 Si (100) 基片是指将镀膜前的基片先分别在四氯化碳、甲苯、丙酮和无水乙醇溶液中超声清洗, 再在体积比为 1 : 2 : 6 的浓硫酸、双氧水和去离子水混合液中清洗, 最后用 10% 的氢氟酸去除基片表面  $\text{SiO}_2$  氧化层。

[0014] 其中溅射过程中衬底温度为 370°C。

[0015] 其中氩气和氮气的比例为 7 : 3。

[0016] 其中镍的掺杂量通过改变镍片的数量来调节。

[0017] 薄膜的晶体结构采用 D/Max-A 转靶 X 射线衍射仪分析, 采用超导量子磁通计测量薄膜的磁学性能。

[0018] 与现有技术相比, 本发明的特点在于: 采用磁控共溅射制备稀磁半导体薄膜材料, 其中 Ni 的掺杂量易于控制, 制备工艺简单, 沉积速率高; 所制备的薄膜具有室温铁磁性和高居里温度 (大于 300K)。本方法由于不需要任何的后续处理就可以获取具有室温铁磁性和高居里温度的薄膜, 因而具有重要的研究价值和广阔的应用前景。

## 附图说明

[0019] 图 1 为实施例 1 的 XRD 衍射谱

[0020] 图 2 为实施例 2 的 XRD 衍射谱

[0021] 图 3 为实施例 3 的 XRD 衍射谱

[0022] 图 4 为通过超导量子磁通计得到的实施例 1 的 M-H 曲线

[0023] 图 5 为通过超导量子磁通计得到的实施例 2 的 M-H 曲线

[0024] 图 6 为通过超导量子磁通计得到的实施例 3 的 M-H 曲线

[0025] 图 7 是实施例 1 的 M-T 曲线

## 具体实施方式

[0026] 实施例 1

[0027] 将清洗好的n型Si(100)基片烘干后放入真空室,基片距离靶材60mm,靶材为纯度为99.999%的Al(直径为80mm)和三片纯度为99.99%的镍片(长10mm,宽1mm),镍片对称地放在Al靶上,Al靶和镍片共溅射。抽真空到 $2 \times 10^{-4}$ Pa。溅射过程中工作气体为高纯的氮气和高纯氩气,氩气和氮气的比例为7:3,溅射过程中的工作气压为1.5Pa,衬底的温度为370°C。正式溅射前将溅射功率调至200W对靶材进行20min预溅射,除去靶材表面杂质和氧化层。预溅射完毕,将溅射功率调至300W,开始溅射,溅射时间60min。

[0028] 从图1可以看出制备出来的薄膜为AlN,通过超导量子磁通计得到样品的M-H曲线,如图4所示,可以看出样品室温下具有明显的铁磁性能,形成标准的磁滞回线。图7给出实例1的M-T曲线,由图可看出所制备样品的居里温度大于300K。

#### [0029] 实施例2

[0030] 将清洗好的n型Si(100)基片烘干后放入真空室,基片距离靶材60mm,靶材为纯度为99.999%的Al(直径为80mm)和六片纯度为99.99%的镍片(长10mm,宽1mm),镍片对称地放在Al靶上,Al靶和镍片共溅射。抽真空到 $2 \times 10^{-4}$ Pa。溅射过程中工作气体为高纯的氮气和高纯氩气,氩气和氮气的比例为7:3,溅射过程中的工作气压为1.5Pa,衬底的温度为370°C。正式溅射前将溅射功率调至200W对靶材进行20min预溅射,除去靶材表面杂质和氧化层。预溅射完毕,将溅射功率调至300W,开始溅射,溅射时间60min。

[0031] 从图2可以看出制备出来的薄膜为AlN,通过超导量子磁通计得到样品的M-H曲线,如图5所示,可以看出样品室温下具有明显的铁磁性能,形成标准的磁滞回线。

#### [0032] 实施例3

[0033] 将清洗好的n型Si(100)基片烘干后放入真空室,基片距离靶材60mm,靶材为纯度为99.999%的Al(直径为80mm)和九片纯度为99.99%的镍片(长10mm,宽1mm),镍片对称地放在Al靶上,Al靶和镍片共溅射。抽真空到 $2 \times 10^{-4}$ Pa。溅射过程中工作气体为高纯的氮气和高纯氩气,氩气和氮气的比例为7:3,溅射过程中的工作气压为1.5Pa,衬底的温度为370°C。正式溅射前将溅射功率调至200W对靶材进行20min预溅射,除去靶材表面杂质和氧化层。预溅射完毕,将溅射功率调至300W,开始溅射,溅射时间60min。

[0034] 从图3可以看出制备出来的薄膜为AlN,通过超导量子磁通计得到样品的M-H曲线,如图6所示,可以看出样品室温下具有明显的铁磁性能,形成标准的磁滞回线。

[0035] 由以上实施例可以看出,采用磁控共溅射制备的Ni掺杂AlN基稀磁半导体薄膜具有室温铁磁性,高居里温度,其工艺简单,成本低,因而具有重要的研究价值和广阔的应用前景。

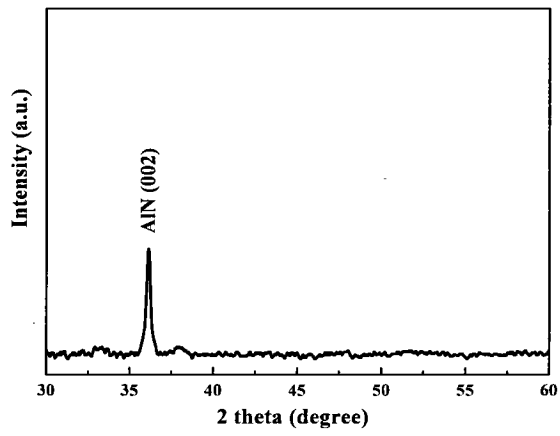


图 1

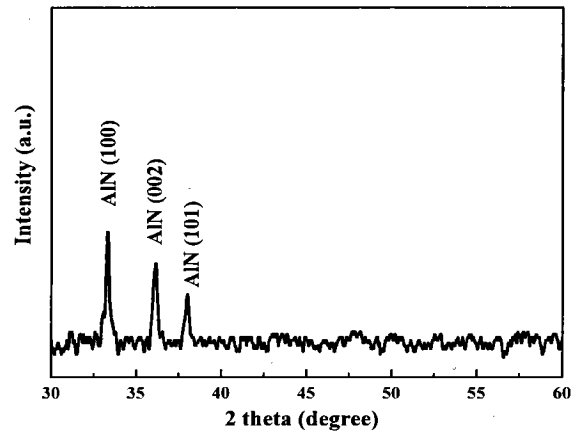


图 2

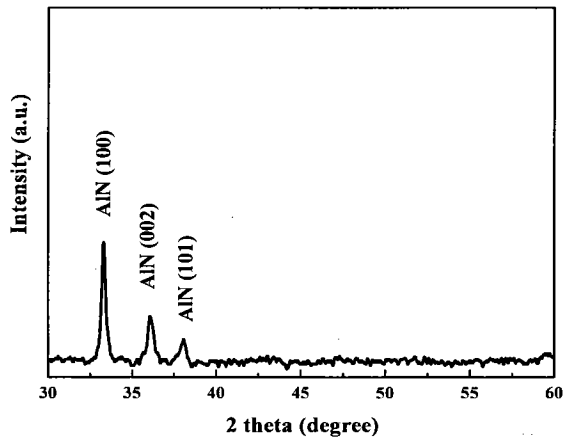


图 3

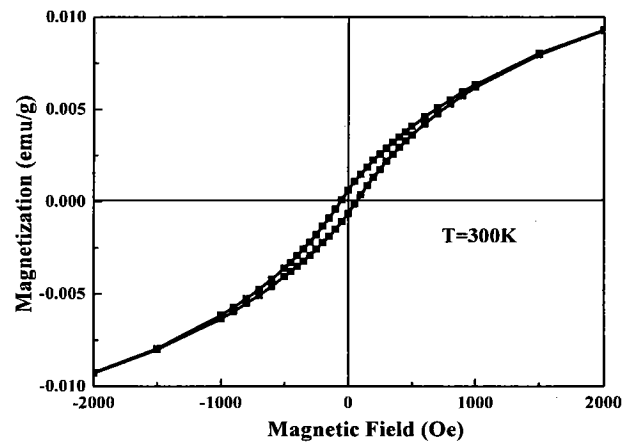


图 4

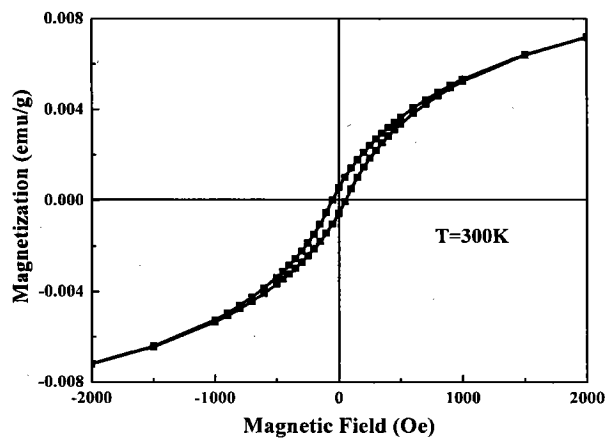


图 5

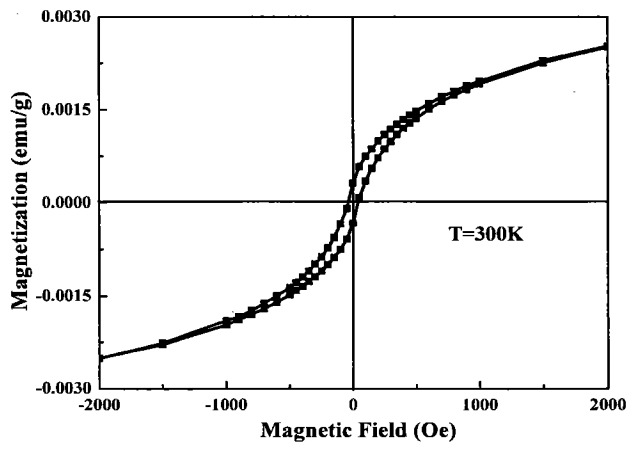


图 6

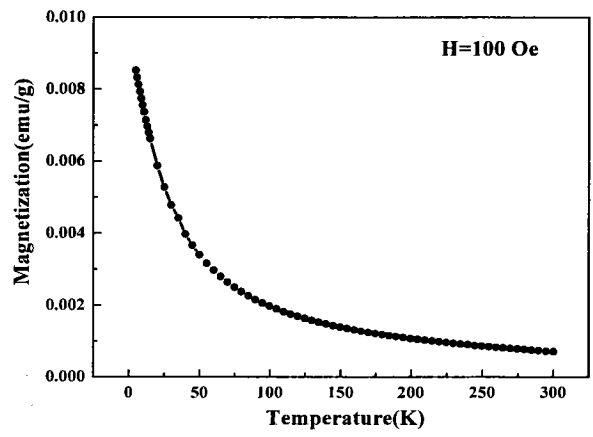


图 7