

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C23C 16/455

C23C 16/06

C23C 16/16

C23C 16/02



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016817.9

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1696339A

[22] 申请日 2005.5.26

[21] 申请号 200510016817.9

[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 冯秋菊 申德振 张吉英 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 5 页

[54] 发明名称 一种高居里温度 FeSe 薄膜的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用低压 MOCVD 设备制备磁性薄膜的方法。首先放入清洗好的半绝缘衬底，在机械泵和低压控制器作用下将生长室压力控制在  $2.0 \times 10^3 \text{ Pa} - 10^4 \text{ Pa}$ ，依次在生长室内通入由高纯氢气携带的反应源，生长温度为  $250^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ ，生长时间为 30 分钟，即可在低压的条件下完成 FeSe 薄膜的生长。本发明利用低压金属有机化学气相沉积制备磁性材料，与前人报道的硒化等方法制备的 FeSe 薄膜在质量上有本质的区别，本发明通过控制生长温度、生长压力、流量等参数来获得高质量 FeSe 薄膜的方法，用这种方法制备出的 FeSe 薄膜为下一步自旋器件的制备及实现奠定了物质基础。此外，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。

知识产权出版社出版

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种高居里温度FeSe薄膜的制备方法，其特征在于：

(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 $2.0 \times 10^3 \text{Pa}$ - $10^4 \text{Pa}$ ，调节高频感应电源使等离子体频率为0.3 MHz-0.5 MHz；

(b)通入经钯管纯化的6N纯的氢气并使生长衬底温度升至 $600^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ 时，对半绝缘衬底处理10分钟-20分钟，以除去半绝缘衬底表面残留的杂质；

(c)依次在生长室内通入由高纯氢气携带的反应源硒化氢 $\text{H}_2\text{Se}$ 气体、五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，硒化氢 $\text{H}_2\text{Se}$ 的流量为2-4 ml/min, 五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的流量为6-8 ml/min，总氢气载气的流量控制在2L/min；

(d)通过冷阱装置将Fe源的温度控制在 $10^\circ\text{C}$ 左右，生长时间为30分钟，生长温度为 $250^\circ\text{C}$ - $350^\circ\text{C}$ ，即可在低压的条件下完成FeSe薄膜的生长。

2、根据权利要求1所述的一种高居里温度FeSe薄膜的制备方法，其特征在于：在上述(a)、(b)、(c)步骤后通入Zn源和硒化氢 $\text{H}_2\text{Se}$ 气体生长5-10分钟，继续进行(d)步骤生长FeSe。

## 一种高居里温度 FeSe 薄膜的制备方法

### 技术领域

本发明属于磁性材料技术领域，涉及用低压金属有机化学气相沉积（MOCVD）设备制备磁性薄膜的一种方法。

### 背景技术

近年来，自旋电子学已经成为人们广泛研究的热点。有人预言，再过十年左右，目前基于硅的集成电子产业将会由于进入原子尺度而达到发展的极限。自旋电子学，作为一个潜在的替代者，能够携带信息的电子自旋，将传统的微电子学和携带自旋介质和材料的磁性性质相互作用引起的基于自旋的效应联系起来，迅速脱颖而出，成为一门新兴的学科。经过多年的研究探索，现在有两类这种新型材料得到了人们的普遍重视。一类是稀磁半导体材料；另一类是铁磁/半导体异质结材料。对于这两类材料目前主要存在的问题都集中在材料的生长方面，即如何在半导体衬底上生长一层理想的铁磁性薄膜材料。FeSe 是一种新型的磁性材料，居里温度高于室温并且可以生长在半导体的 GaAs 衬底上，为今后自旋电子器件的制备奠定了基础。目前，国内外关于 FeSe 薄膜的制备大都采用硒化技术，也就是在衬底上先镀上一层铁膜，然后对其进行硒化从而生成 FeSe，但是采用这种方法制备出来的 FeSe 薄膜常伴有 Fe-Se 体系及其它相的存在，如：Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>

和  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  等，而且薄膜中可能会含有一些 Fe 或硒的团簇，从而影响了薄膜的质量。

### 发明内容

为了解决上述背景技术薄膜中含有一些 Fe 或硒的团簇，从而影响了薄膜质量的问题，本发明的目的是提供一种用低压 MOCVD 设备制备重复性好、可控性强的 FeSe 薄膜的方法。

为了更清楚地理解本发明，下面详述 FeSe 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  $2.0 \times 10^3 \text{Pa} - 10^4 \text{Pa}$ ，调节高频感应电源使等离子体频率为 0.3 MHz-0.5 MHz；(b) 通入经钽管纯化的 6N 纯的氢气并使生长衬底温度升至  $600^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$  时，对半绝缘衬底处理 10 分钟-20 分钟，以除去半绝缘衬底表面残留的杂质；(c) 依次在生长室内通入由高纯氢气携带的反应源硒化氢  $\text{H}_2\text{Se}$  气体、五羰基铁  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，硒化氢  $\text{H}_2\text{Se}$  的流量为 2-4 ml/min，五羰基铁  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的流量为 6-8 ml/min，总氢气载气的流量控制在 2L/min；(d) 通过冷阱装置将 Fe 源的温度控制在  $10^\circ\text{C}$  左右，生长时间为 30 分钟，生长温度为  $250^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ ，即可在低压的条件下完成 FeSe 薄膜的生长。

在上述 (a)、(b)、(c) 步骤后通入 Zn 源和硒化氢  $\text{H}_2\text{Se}$  气体生长 5-10 分钟，继续进行 (d) 步骤生长 FeSe。

本发明利用低压金属有机化学气相沉积制备磁性材料，与前人报道的硒化等方法制备的 FeSe 薄膜在质量上有本质的区别，本发明通过

控制生长温度、生长压力、流量等参数来获得高质量FeSe薄膜的方法，是实现研究和制备器件的一种最佳方法之一。用这种方法制备出的FeSe薄膜为下一步自旋器件的制备及实现奠定了物质基础。此外，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。利用本发明，在半绝缘的衬底上制备出不同生长温度下的FeSe薄膜，X射线衍射测量结果表明样品A, B, 和C都具有择优取向为(002)和(003)方向的衍射峰，但生长温度为320℃样品B的衍射峰其半高宽相对较窄，因此其结晶质量相对较高。此外，样品的*M-H* 测量结果表明，样品B的饱和磁化强度 $M_s$ 较大为591.89 emu/cc，比文献报道的采用硒化方法制备的FeSe薄膜的饱和磁化强度(120 emu/cc)的结果要大很多，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，在半绝缘的衬底上先生长一层ZnSe的过渡层，然后继续生长FeSe薄膜来进一步提高晶体的结晶质量。通过X-射线衍射测量结果表明，加入一层ZnSe过度层后样品衍射峰的半高宽明显变窄，并且磁学的参数也有所改善。

利用本发明在透明的蓝宝石衬底上生长出FeSe薄膜。通过X-射线衍射谱测量表明在蓝宝石衬底上生长的FeSe的结构仍然为四角结构。

具体实施方式：

实施例1：

在不同的生长温度下，在半绝缘的GaAs衬底上生长FeSe薄膜。

采用自己组装的低压金属有机化学气相沉积(MOCVD)设备，首先把清洗好的半绝缘GaAs衬底，放在金属有机气相沉积生长室内的石

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 $2.0 \times 10^4$  Pa，调节高频感应电源使等离子体频率为 0.3 MHz。在衬底生长温度升至 $600^\circ\text{C}$ 时，通入由钽管纯化99.9999%的高纯氢气，对衬底处理10分钟。然后将温度调制到生长温度时，依次通入由高纯氢气携带的硒化氢 $\text{H}_2\text{Se}$ ，其流量为3 ml/min，五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的流量为7.5ml/min，至生长室内。总的氢气载气控制在2L/min。通过冷阱装置将Fe源的温度控制在 $10^\circ\text{C}$ ，生长时间为30分钟，其生长温度分别可采用为 $250^\circ\text{C}$ （样品A）， $320^\circ\text{C}$ （样品B）和 $350^\circ\text{C}$ （样品C）。铁源和硒源载气的流量分别为1000ml/min, 600ml/min，高频感应电压为2.5 KV。

#### 实施例2:

在最佳的生长温度下，通过在GaAs衬底上生长ZnSe的过渡层来进一步提高FeSe的结晶质量。

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 $2.0 \times 10^4$  Pa，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 $600^\circ\text{C}$ 时，通入由钽管纯化99.9999%的高纯氢气，对衬底处理15分钟。然后将温度调制到生长温度 $320^\circ\text{C}$ 时，依次通入由高纯氢气携带的硒化氢 $\text{H}_2\text{Se}$ ，其流量为2 ml/min，二甲基锌 DMZn的流量为5ml/min，至生长室内，生长10分钟，然后将锌源关掉。将五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 流量为6ml/min，至生长室内，再生长30分钟，总的氢气载气控制在2L/min。

通过冷阱装置将Fe源的温度控制在10℃，Zn源的温度控制在-27℃。

铁源、锌源、硒源载气的流量分别为1000 ml/min, 1200 ml/min, 600 ml/min, 高频感应电压为2.5 KV。

### 实施例3:

在透明的蓝宝石衬底上生长FeSe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 $2.0 \times 10^3$  Pa, 调节高频感应电源使等离子体频率为 0.5 MHz。在衬底生长温度升至700℃时, 通入由钯管纯化99.999%的高纯氢气, 对衬底处理20分钟。然后将温度调制到生长温度时, 依次通入由高纯氢气携带的硒化氢 $H_2Se$ , 其流量为4 ml/min, 五羰基铁 $Fe(CO)_5$ 的流量为8ml/min, 至生长室内。总的氢气载气控制在2L/min。通过冷阱装置将Fe源的温度控制在10℃, 生长时间为30分钟, 生长温度为320℃。铁源和硒源载气的流量分别为1000ml/min, 600ml/min, 高频感应电压为2.5 KV。

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, 可以理解下面的权利要求, 包括所有等同物应当确定了本发明的实质和范围。