

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 21/69 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016509.6

[43] 公开日 2006年7月12日

[11] 公开号 CN 1800830A

[22] 申请日 2005.1.5
[21] 申请号 200510016509.6
[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 魏志鹏 吕有明 申德振 张吉英
张振中

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

一种指导等离子体辅助制备半导体材料的光谱探测方法

[57] 摘要

本发明属于半导体材料技术领域，涉及利用光谱探测技术确定等离子体组分指导等离子体辅助制备掺杂半导体材料的方法。利用光谱仪测量气体源的射频等离子体光发射谱，分析等离子体的化学组分。通过调节气体源流量改变生长室压力，调节射频功率等促进对实验有利的组分增加，减少其他组分的不利影响，选择最佳实验条件制备N掺杂的p型ZnO。本发明通过光谱仪测量等离子体的光发射谱，可实时了解并控制调节等离子体的化学组分，对提高等离子体辅助生长半导体材料尤其掺杂生长的质量及可控性具有重要作用。同时可提高材料的可重复性，向ZnO基发光器件的实现迈进了重要一步。

1、一种指导等离子体辅助制备半导体材料的光谱探测方法，其特征是采用如下具体步骤：

a) 生长时将清洗好的蓝宝石衬底用钨固定在钨托上，放在样品架上，利用机械泵、分子泵和离子泵将生长室背底真空抽到 10^{-7} mbar以下，使衬底温度升到 800°C ，去气30分钟；

b) 将纯度为99.9999%的金属Zn、99.999%氧气和99.9999%的氮气或99.99%一氧化氮作为源材料，Zn源温度为 245°C ，Zn源束流为 5×10^{-5} mbar，将气体源通过流量计及漏阀控制进入射频等离子源产生器，增加等离子体源功率，气体起辉并达到高亮模式；

c) 将等离子体所发射的光通过光纤引出，使用光谱仪测量光发射谱，分析其组分；通过调节气体流量、生长室真空度及等离子体源功率改变气体的离化率，使之达到实验所需条件；

d) 打开离子捕获阱，打开等离子体源及Zn源快门，进行生长；生长过程中实时监测等离子组分，保持实验条件的稳定性。

2、根据权利要求1所述的指导等离子体辅助制备半导体材料的光谱探测方法，其特征是将等离子体所发射的光用石英玻璃透镜聚焦，通过 $\phi 0.9\text{mm}$ 石英光纤引出，用双光栅光谱仪测量光发射谱。

3、根据权利要求1或2所述的指导等离子体辅助制备半导体材料的光谱探测方法，其特征是射频等离子体源产生器的功率设定为300W。

一种指导等离子体辅助制备半导体材料的光谱探测方法

技术领域

本发明属于半导体材料技术领域，涉及利用光谱探测技术确定等离子体组分指导等离子体辅助制备掺杂半导体材料的方法。

背景技术

近十年来，由于短波长激光二极管（LD）、激光器及其相关器件具有更高的存储密度和更快的读写速度，已成为信息领域中半导体激光器件研究的一个热点。ZnO为直接带隙的宽禁带半导体材料，室温下禁带宽度为3.37eV，且激子束缚能高达60 meV，比室温热离化能26 meV大很多，也就是说激子在室温或者更高的温度下也不会被电离，因此更容易在室温实现高效率的激光发射。目前，ZnO基发光二极管和激光器的研究工作如p型ZnO，ZnO p-n结的制备与特性研究，仍处于初级阶段。由于ZnO薄膜中存在较强的自补偿机制，使得很难得到载流子浓度高，电阻率低，重复性好的p型ZnO材料，成为现在研究工作的难点和热点。

国内外的很多研究组对其进行了大量的研究工作，所使用的掺杂源主要为I族和V族元素，其中氮元素为非常理想的掺杂剂，其离子半径与氧离子半径相差不大，替代氧格位会形成有效的单受主能级。上世纪九十年代，在II-IV ZnSe材料的研究中，成功的利用等离子体激活的氮气制备了p型ZnSe，并以此为基础制备了ZnSe基的LD，LED。所以在ZnO的研究中，氮依然是备受关注和最有希望的掺杂元素，国际上很多研究组进行了大量的工作（Appl. Phys. Lett. Vol 81 (2002) 1830-1832, Journal of Crystal Growth 209 (2001) 526-531）。但结果并不理想，存在转型困难，可重复性差的问题。

等离子体辅助的分子束外延（P-MBE），在实验过程中，利用射频等离子体激活生长所需的气体源，提供有效的IV族及掺杂元素制备p型ZnO。在进行p型掺杂生长的过程中，可使用N₂或NO提供N元素。将N₂或NO通入等离子体中，进行激活，将其分解，形成的N原子可在本征ZnO中替代O格位，形成

受主缺陷。但对于 N_2 ，其离化能较高，等离子体中的化学成分较复杂，有 N_2 分解后形成的N原子，激活态的N分子，激活态的 N_2 离子，电子等。对于NO，在等离子体中分解形成N原子及O原子，同时N原子相碰后结合成 N_2 ， N_2 很难分解，所以NO等离子体中存在N原子，激活态的N分子，激活态的 N_2 离子，O原子，电子等。 N_2 在ZnO中替代O格位，会形成双施主缺陷，对P型掺杂进行补偿 (Phys. Rev. Lett. 86, 5723 (2001))，是掺杂生长的不利因素，因此等离子体的化学组分是实验的重要参数。

发明内容

本发明利用光谱检测技术对等离子体的光发射谱进行实时监测，分析等离子体的化学组分，目的是提供一种指导等离子体辅助制备半导体材料的光谱探测方法。

本发明通过获得等离子体的光发射谱，指导等离子体辅助生长半导体材料。

为实现上述目标，本发明将射频等离子体发射的光耦合进多模光纤引出，利用光谱仪测量其光谱。从谱图中可以观察到O原子 (777.4, 843nm)，N原子 (744.2, 746.8, 821, 869nm)， N_2 (337.1, 380.5, 580.4nm)， N_2^* (357.6nm)， N_2^+ (391.4, 427.8nm) 的发光峰。进行p型ZnO的生长时，等离子体中的O原子，N原子为有效成分，其余成分对材料生长有不利影响。

本发明通过射频等离子体源自带的离子捕获阱来实现中性分子或原子与带电粒子的分离。而对于分子态的N则需要提高气体的离化率，使之转化为原子形式。采用光谱探测技术后，可很直观反映光谱成分，得到等离子体组分与各实验条件的对应关系，提高实验的可控性及可重复性。实践表明，减少气体流量，提高生长室真空度，增加射频功率有助于提高气体离化率。

为更好地理解本发明，详细叙述操作过程。

在生长P型半导体时，将清洗好的蓝宝石衬底用铟固定在等离子体辅助的分子束外延的钼托上，移入预处理室，利用机械泵、分子泵和离子泵将预处理室真空度抽至 10^{-7} mbar以下，衬底温度升到 800°C ，去气30-40分钟。将钼托移入生长室，关闭离子泵，利用机械泵、分子泵保持生长室真空。

通过流量计和漏阀对气体流量进行控制。将气体通入射频等离子体源产生器，增加等离子体源功率，气体起辉并达到高亮模式。

由于射频等离子体枪的出光窗口不是水平放置，为简化测试光路，并排除实验室内杂光的影响，本发明将等离子体所发射的光用石英玻璃透镜聚焦，通过 $\phi 0.9\text{mm}$ 石英光纤引出。采用石英材料主要是为避免紫外波段的信号被部分吸收而引起光谱失真。采用双光栅光谱仪测量光发射谱，并根据各种分子（或原子）的特征谱线的相对强度分析等离子体的组分。通过调节气体流量、生长室真空度及等离子体源功率可改变气体的离化率，使之达到实验所需条件。将纯度为99.9999%的金属Zn作为束源，Zn源温度为 245°C ，开离子捕获阱，打开Zn源快门，生长ZnO。

本发明通过光谱仪测量等离子体的光发射谱，可实时了解并控制调节等离子体的化学组分，对提高等离子体辅助生长半导体材料尤其掺杂生长的质量及可控性具有重要作用。

具体实施方式

实施例1，利用氧气、氮气混合气为生长源和掺杂源生长N掺杂的p型ZnO生长前，将生长室真空抽至 $5 \times 10^{-8}\text{mbar}$ 以下。将处理完毕的c- Al_2O_3 （0001）衬底装入样品架，将生长温度升高至 450°C ，Zn源温度升至 245°C ，此时Zn源束流为 $5 \times 10^{-5}\text{mbar}$ 。将氧气，氮气的流量分别通过流量计控制，控制氧气流量为 0.30sccm ，氮气流量为 0.15sccm ，此时生长室真空度为 $6 \times 10^{-6}\text{mbar}$ 。调节射频等离子体源产生器功率，功率设定为 300W ，此时气体离化率高且稳定，为优化的实验条件。经过2小时生长，制备出p型ZnO薄膜。ZnO薄膜经X射线衍射测量，表明已经蓝宝石衬底上生长出结晶质量好的ZnO薄膜，使用Lakeshore公司的Hall测量仪利用范德堡方法测量样品的电学性质，得到样品的电阻率为 $6\ \Omega\ \text{cm}$ ，载流子浓度为 10^{18}cm^{-3} ，迁移率为 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

在生长过程中，用光谱仪测定等离子体的化学组分，由此确定生长条件。所用的光谱仪配备美国无线电公司（CRA）制造的C31034型光电倍增管，自带半导体制冷系统可以提高信噪比，排除噪音影响。

实施例2，利用一氧化氮气体提供生长源和掺杂源生长N掺杂的p型ZnO

选择一氧化氮流量为0.40sccm，衬底为c-Al₂O₃ (0001)，并根据光谱测量结果，随时调节实验条件。由光谱测量结果，确定生长室压力为6x10⁻⁶ mbar，射频功率为300W，生长温度为450℃，Zn源温度245℃，Zn源束流为5x10⁻⁵ mbar。经2小时生长，得到p型ZnO薄膜样品。测量样品的电学性质，电阻率为0.8 Ω cm，载流子浓度为2x 10¹⁸ cm⁻³，迁移率为5cm²/Vs。

通过本发明的实施例2发现，一氧化氮离化率要高于氧气、氮气混合气的离化率。