(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112359421 B
(45)授权公告日 2021.04.13

(21)申请号 202110033688.3
(22)申请日 2021.01.12
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112359421 A
(43)申请公布日 2021.02.12
(73)专利权人 中国人民解放军国防科技大学
地址 410073 湖南省长沙市开福区德雅路109号
(72)发明人 杨夕 朱梦剑 朱志宏
(74)专利代理机构 长沙国科天河知识产权代理有限公司 43225
代理人 邱轶
(51)Int.Cl.
C23C 24/08(2006.01)
C30B 29/46(2006.01)
C30B 23/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 112079387 A,2020.12.15
CN 107039285 A,2017.08.11

审查员 方胜凡

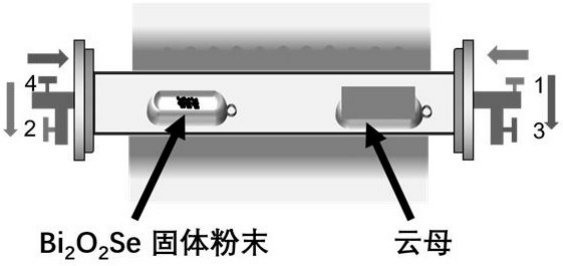
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法

(57)摘要

本发明提出了一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，属于半导体材料技术领域，包括如下步骤：以铋氧硒固体粉末为生长原材料，将所述生长原材料置于管式炉内的一端，基底置于管式炉内的另一端；先向管式炉内通入反向气流并对管式炉内进行加热，达到沉积温度后，在所述沉积温度下保温；保温结束后，再转为向管式炉内通入正向气流以使所述生长原材料在所述基底上沉积生长，沉积完毕后，得到层状铋氧硒半导体薄膜。本发明提供了一种采用正反向气流可控制备大面积Bi_2O_2Se二维半导体的方法，该方法简单易操作，成本低廉，所得薄膜面积大质量高，在二维半导体领域具有广阔的应用前景。



CN 112359421 B

1.一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法,其特征在于,包括如下步骤:以铋氧硒固体粉末为生长原材料,将所述生长原材料置于管式炉中心位置,基底置于管式炉内炉膛口位置;

先向管式炉内通入反向气流并对管式炉内进行加热,达到沉积温度后,在所述沉积温度下保温;在沉积温度下保温的时间为10～50分钟;

保温结束后,再转为向管式炉内通入正向气流以使所述生长原材料在所述基底上沉积生长,沉积完毕后,得到层状铋氧硒半导体薄膜;沉积温度为680~750℃,沉积时间为1~30分钟;所述反向气流和正向气流的气流大小为100~250立方厘米/分钟;

整个制备过程的压强为常压。

2.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反向气流方向为由基底到生长原材料;所述正向气流方向为由生长原材料到基底。

3.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述生长原材料铋氧硒为Bi_2O_2Se固体粉末,所述Bi_2O_2Se固体粉末的质量为0.5~3g。

4.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述管式炉为石英管式炉。

5.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述基底为氟金云母,化学式为$KMg(ALSi_3O_{10})F_2$。

6.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述气流载气为氩气。

7.如权利要求6所述的方法,其特征在于,所述氩气的浓度≥99.9%。

8.一种层状铋氧硒半导体薄膜,其特征在于,采用如权利要求1~7任一项所述的制备方法制备得到。

一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体材料技术领域，具体涉及一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法。

背景技术

[0002] 超薄高迁移率的层状半导体是构成现代电子事业的基础，而传统半导体由于尺寸缩小带来越来越多的弊端，研发合成新型半导体迫在眉睫。二维半导体因其独特的层状结构，具有优异的光电性能，引起了研究者的广泛关注。硒氧化铋(Bi_2O_2Se)是一种经典的热电材料，为四方晶系(a=b=3.88埃，c=12.16埃，Z=2)，层状结构由$(Bi_2O_2)_n$和Se_n交替连接构成。

[0003] 近年来，C. DRASAR等人合成了单晶Bi_2O_2Se并研究了其块体的电学输运性能，测得块状Bi_2O_2Se的室温霍尔迁移率可达300$cm^2V^{-1}s^{-1}$。北大彭海琳等人首次合成超薄Bi_2O_2Se薄膜，其在2K下的霍尔迁移率大于20000$cm^2V^{-1}s^{-1}$，300K下的霍尔迁移率可达313 $cm^2V^{-1}s^{-1}$，是目前所发现的二维半导体中迁移率最大的半导体材料之一。并且理论和实验也证明Bi_2O_2Se的带隙在0.8eV～1.2eV，随层数的变化而变化。因此，薄层Bi_2O_2Se在逻辑运算，光电等领域具有十分广阔的应用前景。然而，高质量、大面积薄层的制备是这种材料所面临的重大挑战之一。目前，合成Bi_2O_2Se的方法主要分为两种，一种采用液相合成或者化学气相传输法合成块体的Bi_2O_2Se，所得样品为块体，无法应用于电子器件；另外一种是采用低压化学气相沉积法合成薄层Bi_2O_2Se薄膜，尽管该种方法能合成出Bi_2O_2Se薄层，但低压环境条件苛刻，功耗高，不利于规模化生产，且制备的Bi_2O_2Se薄层不均匀成核概率高。在常压下大面积合成Bi_2O_2Se薄膜单晶鲜有报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提出一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，用于克服现有技术中需低压环境条件且制备的Bi_2O_2Se薄层不均匀成核概率高等缺陷。

[0005] 为实现上述目的，本发明提出一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，包括如下步骤：以铋氧硒固体粉末为生长原材料，将所述生长原材料置于管式炉中心位置，基底置于管式炉内炉膛口位置；

[0006] 先向管式炉内通入反向气流并对管式炉内进行加热，达到沉积温度后，在所述沉积温度下保温；

[0007] 保温结束后，再转为向管式炉内通入正向气流以使所述生长原材料在所述基底上沉积生长，沉积完毕后，得到层状铋氧硒半导体薄膜；

[0008] 整个制备过程的压强为常压。

[0009] 为实现上述目的，本发明还提出一种层状铋氧硒半导体薄膜，采用如上述所述的制备方法制备得到。

[0010] 与现有技术相比，本发明的有益效果有：

[0011] 1、本发明提供的反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法是一种可控制备

大面积层状铋氧硒半导体薄膜的方法，在达到沉积温度前先向管式炉内通入反向气流，通过引入反向气流，在正向气流与反向气流切换的瞬间，此时管路内有反向气流还没有吹走的气态原材料，加上此时固体原材料依旧在蒸发，这样就会使得管式炉石英管中的原材料的饱和蒸汽压远远大于相同温度下的饱和蒸汽压，使得层状铋氧硒半导体薄膜生长更容易，再加上保温的过程使得基底维持在恒定的温度，确保了在较高饱和蒸汽压下能够均匀成核。因此，本发明的方法在常压条件下即可进行生长而无需低压环境条件，而且可有效阻止生长原材料在未达到沉积温度时进行不可控生长，从而显著降低生长原材料在基底上不均匀成核的概率。本发明提供的方法简单易操作，成本低廉，适用于大规模生产，所得的层状铋氧硒半导体薄膜面积大、质量高，在二维半导体领域具有广阔的应用前景。

[0012] 2、本发明提供的反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法在达到沉积温度后，需在所述沉积温度下保温一段时间，以确保基底的温度稳定在沉积温度，因为基底温度不稳定会造成成核不均匀，进而造成生长不可控，包括生长尺寸不均匀，厚度不均匀等一系列问题。本发明提供的方法可使得层状铋氧硒半导体薄膜的生长可控，进一步防止不均匀成核。

附图说明

[0013] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0014] 图1 为本发明生长Bi_2O_2Se薄膜示意图；

[0015] 图2为本发明实施例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的光学显微镜照片；

[0016] 图3为本发明实施例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的原子力显微镜照片；

[0017] 图4为本发明实施例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的透射电子显微镜低分辨率、高分辨率以及选区电子衍射照片；

[0018] 图5为本发明实施例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的能谱照片；

[0019] 图6为本发明实施例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的拉曼图谱照片

[0020] 图7为本发明实施例2中所得Bi_2O_2Se薄膜的光学显微镜照片；

[0021] 图8为本发明实施例3中所得Bi_2O_2Se薄膜的光学显微镜照片；

[0022] 图9为本发明对比例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的光学显微镜照片；

[0023] 图10为本发明对比例2中所得Bi_2O_2Se薄膜的光学显微镜照片。

[0024] 附图说明：1：第一阀门；2：第二阀门；3：第三阀门；4：第四阀门。

具体实施方式

[0025] 下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0026] 另外，本发明各个实施例之间的技术方案可以相互结合，但是必须是以本领域普

通技术人员能够实现为基础，当技术方案的结合出现相互矛盾或无法实现时应当认为这种技术方案的结合不存在，也不在本发明要求的保护范围之内。

[0027] 无特殊说明，所使用的药品/试剂均为市售。

[0028] 本发明提出一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，包括如下步骤：以铋氧硒固体粉末为生长原材料，将所述生长原材料置于管式炉中心位置，基底置于管式炉内炉膛口位置；

[0029] 先向管式炉内通入反向气流并对管式炉内进行加热，达到沉积温度后，在所述沉积温度下保温；

[0030] 保温结束后，再转为向管式炉内通入正向气流以使所述生长原材料在所述基底上沉积生长，沉积完毕后，得到层状铋氧硒半导体薄膜；

[0031] 整个制备过程的压强为常压。

[0032] 优选地，所述反向气流方向为由基底到生长原材料；所述正向气流方向为由生长原材料到基底。

[0033] 生长原材料与基底的距离为6~18厘米，具体可为10厘米、12厘米或14厘米。

[0034] 优选地，所述的沉积温度为680~750℃，沉积时间为1~30分钟。

[0035] 沉积温度具体可以为680℃、700℃或730℃，沉积时间具体可以为6分钟、12分钟或30分钟。

[0036] 优选地，所述在沉积温度下保温的时间为10～50分钟。

[0037] 在沉积温度下保温的时间具体可以为10分钟、20分钟或30分钟。

[0038] 优选地，所述生长原材料铋氧硒为Bi_2O_2Se固体粉末，所述Bi_2O_2Se固体粉末的质量为0.5~3g。Bi_2O_2Se固体粉末的质量具体可以为0.5g、1g或2g。

[0039] 优选地，所述管式炉为石英管式炉。

[0040] 优选地，所述基底为氟金云母，化学式为$KMg(ALSi_3O_{10})F_2$。

[0041] 优选地，所述气流载气为氩气。

[0042] 气流大小为100~250立方厘米/分钟，具体可为150立方厘米/分钟、180立方厘米/分钟、200立方厘米/分钟。

[0043] 优选地，所述氩气的浓度≥99.9%。

[0044] 本发明还提出一种层状铋氧硒半导体薄膜，采用如上述所述的制备方法制备得到。

[0045] 实施例1

[0046] 如图1所示，打开第一阀门1，第二阀门2，关闭第三阀门3，第四阀门4，此时气流从基底流向生长原材料，为反向气流；关闭第一阀门1，第二阀门2，打开第三阀门3，第四阀门4，此时气流从生长原材料流向基底，为正向气流。

[0047] 本实施例提供一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，包括如下步骤：

[0048] 称取Bi_2O_2Se粉末原料1g，将其置于石英管式炉的中心位置。取云母基底置于石英管式炉内炉膛口位置(即Bi_2O_2Se粉末原料的下游6厘米处)。通入载气氩气，气流为200立方厘米/分钟，此时气流方向为反向气流，同时对管式炉内进行加热，从室温升至700℃，并在700℃下保温10分钟，保温结束后，再将气流调为正向气流，沉积6分钟，沉积结束后自然降

温至室温，得到层状Bi_2O_2Se薄膜。

[0049] 整个制备过程的压强为常压。

[0050] 图2为本发明实施例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的光学显微镜照片，由图可知，所得到的Bi_2O_2Se尺寸在40～60微米，尺寸均匀，表面干净。

[0051] 图3为本发明实施例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的原子力显微镜照片，可看出所得Bi_2O_2Se薄膜的厚度为10.2纳米，表面呈现原子级平整。

[0052] 图4为本发明实施例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的透射电子显微镜低分辨率(图4中的a)，高分辨率(图4中的b)以及选区电子衍射照片(图4中的c)，由图可看出，Bi_2O_2Se薄膜的晶体结构非常良好，晶面间距为0.28纳米为(110)晶面，与理论值相一致。

[0053] 图5为本发明实施例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的能谱照片，可看出有明显的铋，氧，硒的信号峰且比例为2:2:1。

[0054] 图6为本发明实施例1中所得Bi_2O_2Se薄膜的拉曼图谱照片，可看出有明显特征峰在159 cm^{-1}处，证明为Bi_2O_2Se晶体。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例提供一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，包括如下步骤：

[0057] 称取Bi_2O_2Se粉末原料1g，将其置于石英管式炉的中心位置。取云母基底置于石英管式炉内炉膛口位置(即Bi_2O_2Se粉末原料的下游18厘米处)。通入载气氩气，气流为100立方厘米/分钟，此时气流方向为反向气流，同时对管式炉内进行加热，从室温升至700℃，并在700℃下保温30分钟，保温结束后，再将气流调为正向气流，沉积12分钟，沉积结束后自然降温至室温，得到层状Bi_2O_2Se薄膜。

[0058] 整个制备过程的压强为常压。

[0059] 图7为本发明实施例2中所得Bi_2O_2Se薄膜的光学显微镜照片，可看出所合成的Bi_2O_2Se薄膜尺寸在30微米～50微米，表面光滑，尺寸分布均匀。

[0060] 实施例3

[0061] 本实施例提供一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，包括如下步骤：

[0062] 称取Bi_2O_2Se粉末原料2g，将其置于石英管式炉的中心位置。取云母基底置于石英管式炉内炉膛口位置(即Bi_2O_2Se粉末原料的下游12厘米处)。通入载气氩气，气流为175立方厘米/分钟，此时气流方向为反向气流，同时对管式炉内进行加热，从室温升至720℃，并在720℃下保温20分钟，保温结束后，再将气流调为正向气流，沉积6分钟，沉积结束后自然降温至室温，得到层状Bi_2O_2Se薄膜。

[0063] 整个制备过程的压强为常压。

[0064] 图8为本发明实施例3中所得Bi_2O_2Se薄膜的光学显微镜照片，可看出所合成的Bi_2O_2Se薄膜尺寸为70微米～100微米，面积大，连续均匀。

[0065] 与现有技术相比，本发明提供了一种反向气流法可控制备大面积Bi_2O_2Se二维半导体的方法，该方法简单易操作，成本低廉，所得薄膜面积大质量高，在二维半导体领域具有广阔的应用前景。

[0066] 实施例4

[0067] 本实施例提供一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，包括如下步骤：

[0068] 称取Bi_2O_2Se粉末原料0.5g，将其置于石英管式炉的中心位置。取云母基底置于石英管式炉内炉膛口位置(即Bi_2O_2Se粉末原料的下游6厘米处)。通入载气氩气，气流为150立方厘米/分钟，此时气流方向为反向气流，同时对管式炉内进行加热，从室温升至680℃，并在680℃下保温10分钟，保温结束后，再将气流调为正向气流，沉积1分钟，沉积结束后自然降温至室温，得到层状Bi_2O_2Se薄膜。

[0069] 整个制备过程的压强为常压。

[0070] 实施例5

[0071] 本实施例提供一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，包括如下步骤：

[0072] 称取Bi_2O_2Se粉末原料3g，将其置于石英管式炉的中心位置。取云母基底置于石英管式炉内炉膛口位置(即Bi_2O_2Se粉末原料的下游14厘米处)。通入载气氩气，气流为250立方厘米/分钟，此时气流方向为反向气流，同时对管式炉内进行加热，从室温升至750℃，并在750℃下保温50分钟，保温结束后，再将气流调为正向气流，沉积30分钟，沉积结束后自然降温至室温，得到层状Bi_2O_2Se薄膜。

[0073] 整个制备过程的压强为常压。

[0074] 对比例1

[0075] 本对比例提供一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，与实施例1相比，本对比例在从室温升至700℃后直接转为通入正向气流，其它过程同实施例1。

[0076] 本对比例制备的Bi_2O_2Se薄膜的光学显微镜照片如图9所示，由图中可看出，不进行保温制备的Bi_2O_2Se薄膜成核不均匀，生长不可控。

[0077] 对比例2

[0078] 本对比例提供一种反向气流法制备层状铋氧硒半导体薄膜的方法，称取Bi_2O_2Se粉末原料1g，将其置于石英管式炉的中心位置。取云母基底置于石英管式炉内炉膛口位置(即Bi_2O_2Se粉末原料的下游6厘米处)。通入载气氩气，气流为200立方厘米/分钟，一直通入正向气流而不引入反向气流，同时对管式炉内进行加热，从室温升至700℃，沉积6分钟，沉积结束后自然降温至室温，得到层状Bi_2O_2Se薄膜。整个制备过程的压强为常压。

[0079] 本对比例制备的Bi_2O_2Se薄膜的光学显微镜照片如图10所示，由图中可看出，不引入反向气流的Bi_2O_2Se薄膜成核不均匀，尺寸小，厚度大。

[0080] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

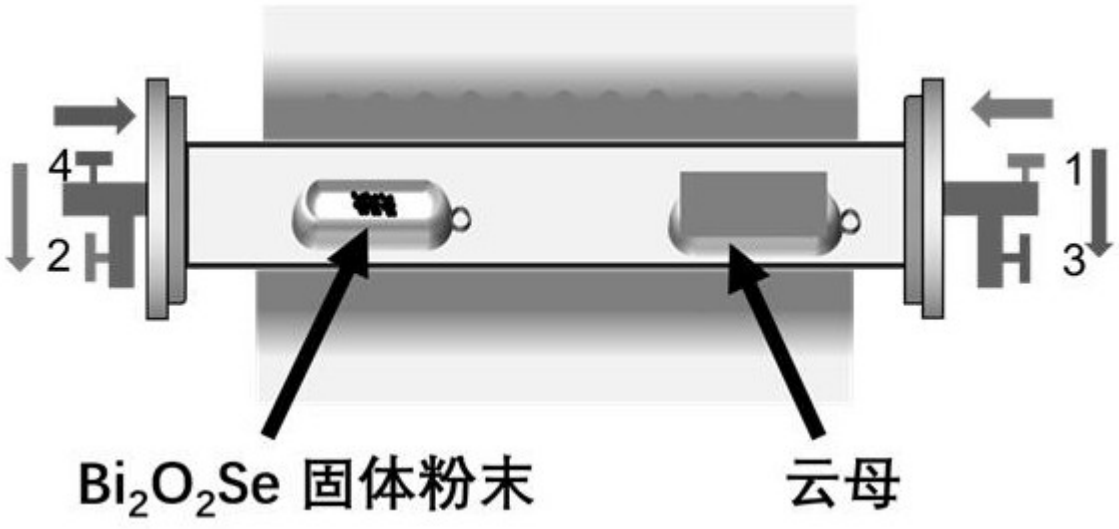


图1

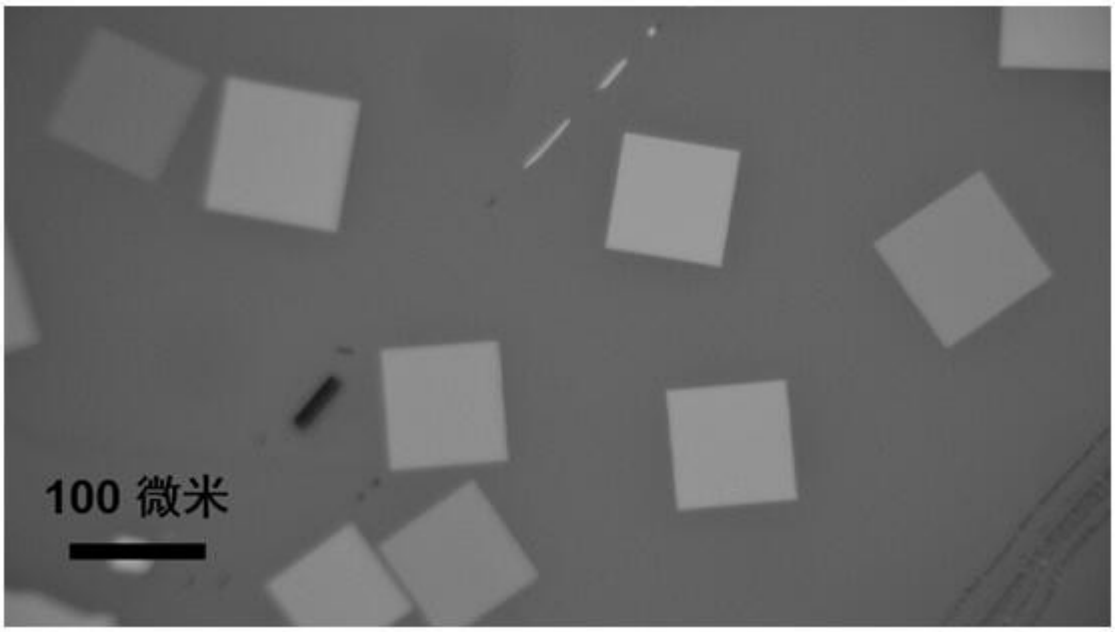


图2

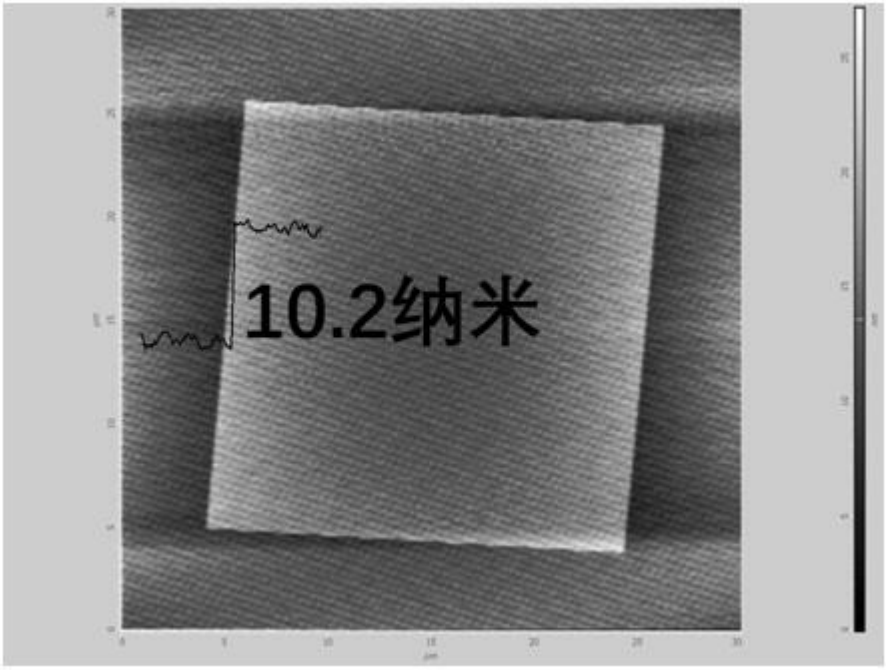


图3

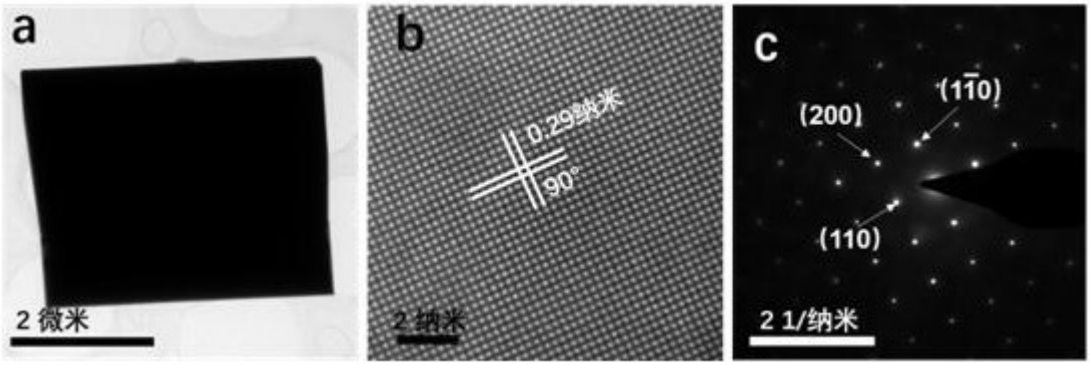


图4

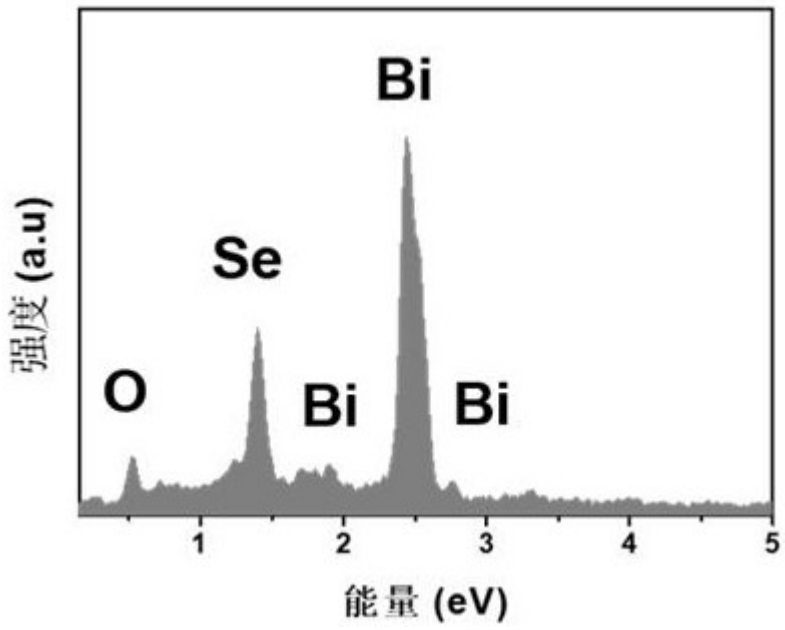

Bi
Se
O
Bi
Bi
强度 (a.u)
1
2
3
4
5
能量 (eV)

图5

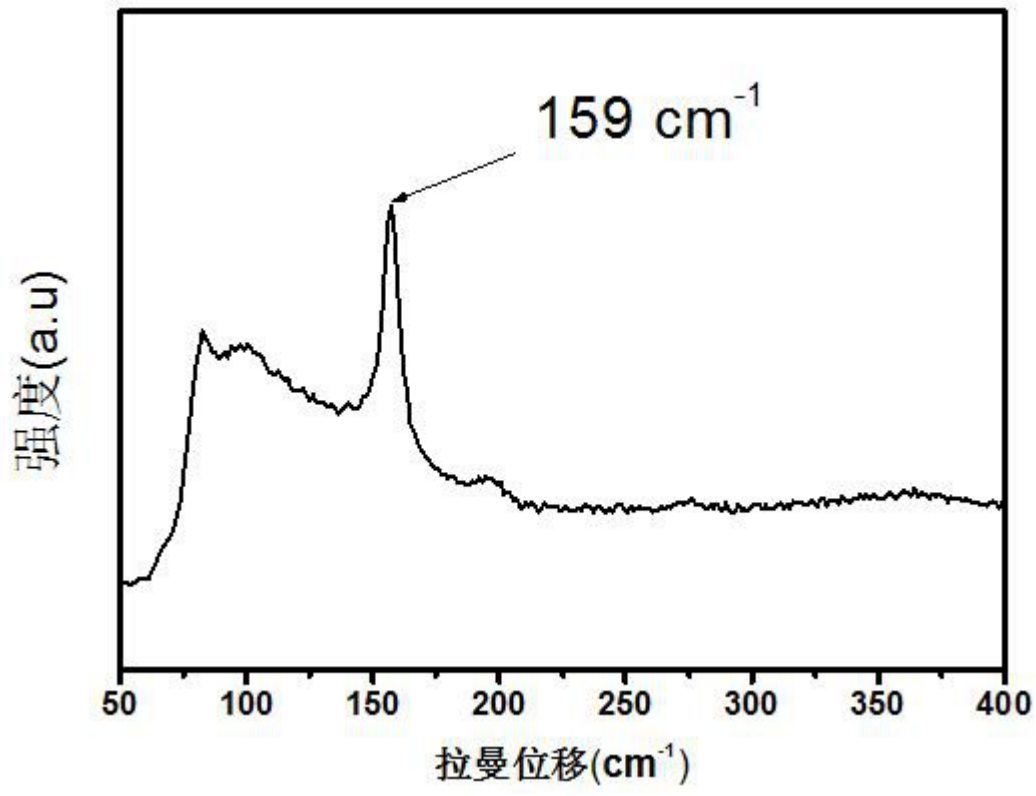

159 cm-1
强度(a.u)
50
100
150
200
250
300
350
400
拉曼位移(cm-1)

图6

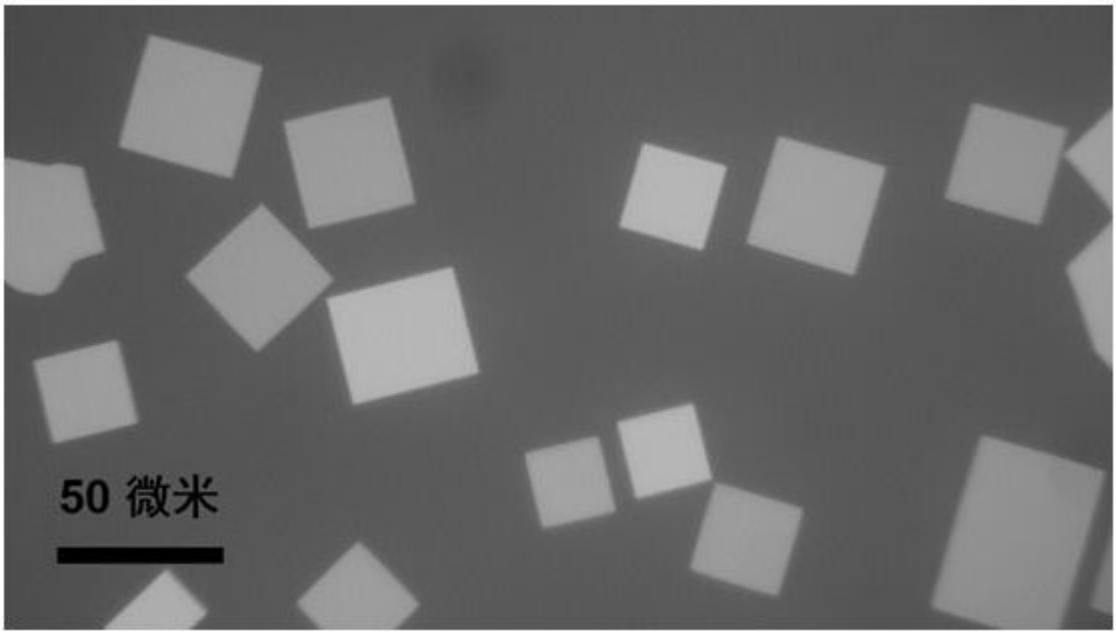


图7

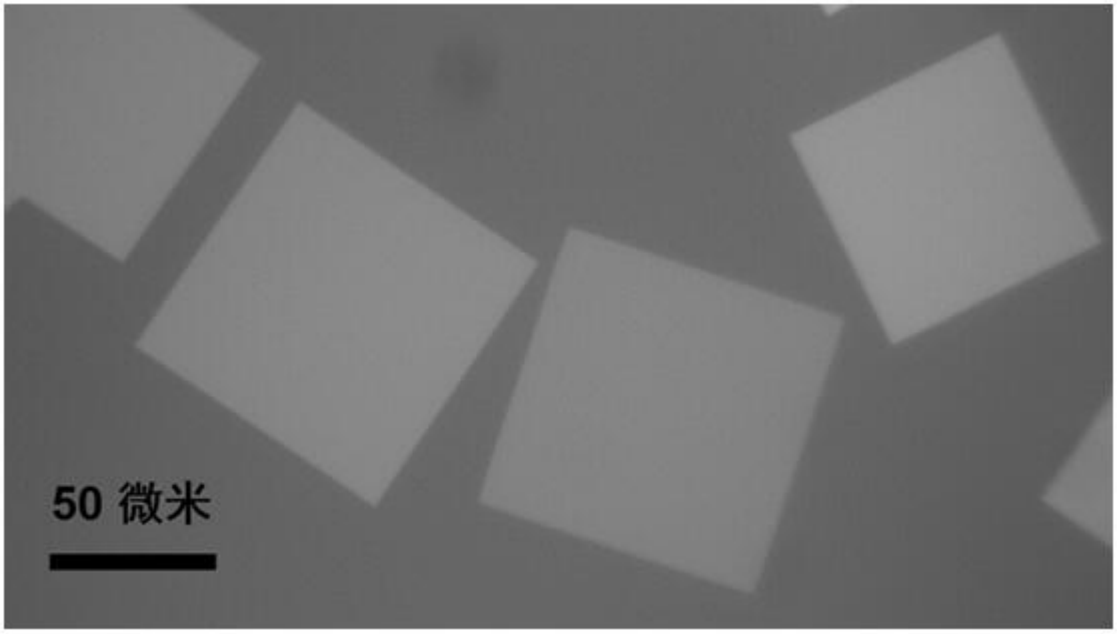


图8

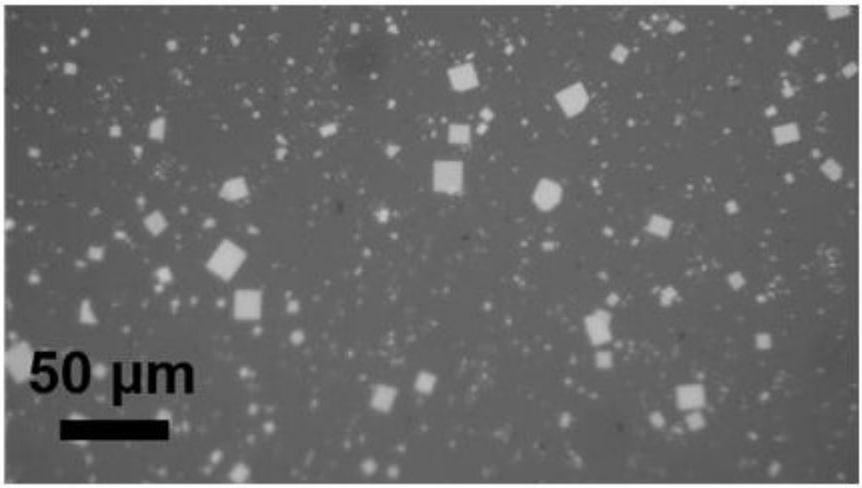


图9

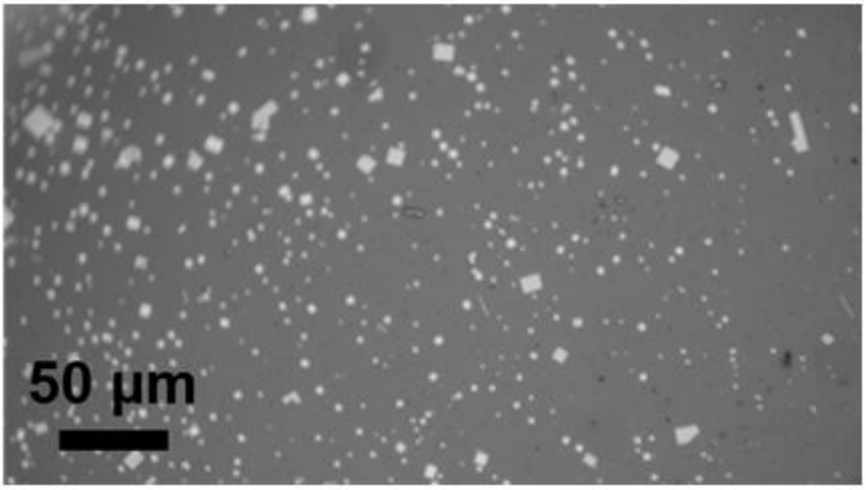


图10