



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110073477 A

(43)申请公布日 2019.07.30

(21)申请号 201780075403.4

(22)申请日 2017.12.07

(30)优先权数据

16202663.7 2016.12.07 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2017/057718 2017.12.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/104899 EN 2018.06.14

(71)申请人 维多利亚联科有限公司

地址 新西兰惠灵顿

(72)发明人 F·纳塔利 B·J·鲁克

H·J·特罗达尔 J·R·彭庄臣

(74)专利代理机构 青岛联智专利商标事务所有
限公司 37101

代理人 迟姗 刘丹丹

(51)Int.Cl.

H01L 21/36(2006.01)

权利要求书3页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

用于除去钝化盖帽层的稀土氮化物结构、器件和方法

(57)摘要

本发明涉及一种结构或器件,其包括稀土氮化物材料和用于钝化稀土氮化物材料的可去除盖帽层。



11.包括如权利要求10所述的结构的器件。

12. 结构或器件 (1), 包括:

-稀土氮化物材料(3),以及

-用于钝化稀土氮化物材料的可去除盖帽层(5):

其中,盖帽层(5)是一种金属基的该帽层,在 1×10^{-4} Torr或 1.33×10^{-2} Pa的压力下,以低于 600°C 且高于 200°C 的温度,通过真空蒸发或升华可去除。

13. 根据权利要求12所述的结构或器件(1),其中所述盖帽层(5)是可去除的,而不改变所述稀土氮化物材料(3)的电特性和/或光学特性。

14. 根据权利要求1、或12或13所述的结构或器件(1), 其中所述盖帽层(5)是可去除的, 而不改变所述稀土氮化物材料(3)的体结构特性。

15. 根据前述权利要求1、或12或13中任一项所述的结构或器件(1), 其中所述盖帽层(5)是可去除的, 以在所述稀土氮化物材料(3)的晶格常数中产生小于1%、或小于0.5%、或小于0.1%或小于0.05%的变化。

16. 根据前述权利要求12~15中任一项所述的结构或器件(1), 其中所述盖帽层(5)是具有低于600℃或低于500℃的蒸发/升华温度的金属基盖帽层。

17. 根据前述权利要求12~16中任一项所述的结构或器件(1), 其中所述可去除钝化盖帽层(5)包括或由钐、钕、铈、镧、铋、铊、铟、银、镉、钙、铅、钠或碲组成; 或者仅由铟组成。

18. 根据前述权利要求12~17中任一项所述的结构或器件(1), 其中所述盖帽层(5)是外延盖帽层, 或者所述盖帽层(5)是多晶或非晶盖帽层。

19. 根据前述权利要求12~18中任一项所述的结构或器件(1), 其中所述稀土氮化物材料(3)包括或由选自下列组的稀土氮化物组成: 氮化镧(LaN)、氮化镨(PrN)、氮化钕(NdN)、氮化钐(SmN)、氮化铕(EuN)、氮化钆(GdN)、氮化铽(TbN)、氮化镝(DyN)、氮化钬(HoN)、氮化铒(ErN)、氮化铥(TmN)、氮化镱(YbN)、氮化镥(LuN);

和/或稀土氮化物材料(3)包括或由选自下列组的任意两种或更多种稀土氮化物的稀土氮化物合金组成:氮化镧(LaN)、氮化镨(PrN)、氮化钕(NdN)、氮化钐(SmN)、氮化铕(EuN)、氮化钆(GdN)、氮化铽(TbN)、氮化镝(DyN)、氮化钬(HoN)、氮化铒(ErN)、氮化铥(TmN)、氮化镱(YbN)、氮化镥(LuN)。

20. 根据前述权利要求12~19中任一项所述的结构或器件(1), 其中所述稀土氮化物材料(3)掺杂有铍、镁、钙、锶、钡或镭的至少一种元素。

21. 根据前述权利要求12~20中任一项所述的结构或器件(1),其中所述稀土氮化物材料(3)包括至少一个层或多个连续层,所述至少一个层或多个层包括或由稀土氮化物和/或稀土氮化物合金组成。

22. 根据前述权利要求12~21中任一项所述的结构或器件(1),还包括衬底(9)或模板(7),所述稀土氮化物材料(3)位于所述衬底(9)或模板(7)上或与所述衬底或模板直接接触。

23. 根据前述权利要求12~20中任一项所述的结构或器件(1),还包括衬底(9)或模板(7)、以及位于所述衬底(9)或模板(11)与所述稀土氮化物材料(3)之间的至少一个附加光学或电活性层。

24. 用于制造包括可去除钝化盖帽层(5)的稀土氮化物结构(1)或稀土氮化物器件(1)

的方法,该方法包括以下步骤:

- 提供稀土氮化物材料(3);以及

- 淀积用于钝化稀土氮化物材料(3)的可去除盖帽层(5);

其中所述盖帽(5)是可去除的,而不改变所述稀土氮化物材料(3)的电特性和/或光学特性;或者其中所述盖帽层(5)是可去除的,以在所述稀土氮化物材料(3)的晶格常数中产生小于1%、或小于0.5%、或小于0.1%或小于0.05%的变化。

25.根据权利要求24所述的方法,其中所述可去除钝化盖帽层(5)包括或由钐、铈、铕、铽、镱、镱、镱、钙、铅、钠或碲组成;或者仅由铟组成。

26.用于去除用于钝化稀土氮化物材料(3)的盖帽层(5)的方法,该方法包括以下步骤:

- 提供包括稀土氮化物材料(3)和用于钝化稀土氮化物材料(3)的可去除盖帽层(5)的结构或器件(1);所述盖帽层(5)是可去除的,而不改变稀土氮化物材料(3)的电学和/或光学特性;或者其中所述盖帽层(5)是可去除的,以在所述稀土氮化物材料(3)的晶格常数中产生小于1%、或小于0.5%、或小于0.1%或小于0.05%的变化,以及

- 通过在真空下蒸发或升华去除所述盖帽层(5)。

27.根据先前权利要求的方法,其中所述可去除钝化盖帽层(5)包括或由钐、铈、铕、铽、镱、镱、镱、钙、铅、钠或碲组成;或者仅由铟组成。

28.通过如权利要求26或27所述的方法制造的结构。

29.包括如权利要求28所述的结构器件。

用于除去钝化盖帽层的稀土氮化物结构、器件和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2016年12月7日提交的欧洲专利申请号为EP 16202663.7的优先权，其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及稀土氮化物结构和器件领域，以及一种用于制造包括可去除钝化盖帽层的稀土氮化物结构或稀土氮化物器件的方法、一种用于去除用于钝化稀土氮化物材料的盖帽层的方法、以及由这些方法制造的结构和包含这类结构的器件。

背景技术

[0004] 稀土具有57 (La) 至71 (Lu) 的原子序数，并且包括4f轨道被填充的元素：即，镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb) 和镥 (Lu)。

[0005] 它们具有原子配置 $[Xe]6s^24f^n$ ，其中n的变化范围从1 (Ce) (La为0) 到14 (Lu)，并且大部分系列具有额外的5d电子。它们最常见的离子电荷状态是3+，其中4f能级跨越费米能量。

[0006] 它们是具有超过微量填充的f-壳层电子轨道的唯一稳定元素，因此，它们是具有最大自旋和轨道力矩的元素。

[0007] 在有序的固体中，它们构成了最强的铁磁性材料，这一贡献确保了它们在需要强永磁体的技术中的实用性。

[0008] 除了没有稳定的核同位素的钷之外，尽管它们的名字如此，它们绝不是稀有的。

[0009] 稀土氮化物最初是在20世纪60年代进行研究的，当时技术的发展克服了分离镧系的化学相似组分所面临的问题。稀土氮化物几乎全部是具有磁性状态的铁磁性物质，这些磁性状态在整个系列和矫顽磁场中的变化很大，这很大程度上取决于生长条件。

[0010] 稀土氮化物几乎都是半导体，其光学带隙通常为1eV数量级。稀土氮化物几乎全部是铁磁半导体。

[0011] 稀土氮化物在与自旋电子学、红外 (IR) 检测器以及与III族氮化物半导体化合物接触的应用中显示出前景。例如，稀土氮化物已经用于制造自旋过滤器约瑟夫森 (Josephson) 结、磁性隧道结和场效应晶体管结构。

[0012] 然而，稀土氮化物具有分解和氧化的倾向。为了克服这一点，基板上的稀土氮化物的薄膜通常用有效的盖帽层钝化，以避免与环境大气发生反应。

[0013] 在过去已经成功地尝试了一系列多晶或非晶盖帽层，并在文献中报导 (“稀土单氮化物”，Prog.Mater.Sci.，第58卷，第8期，第1316-1360页，2013年)，包括诸如W、Cr、Cu、TaN、NbN的金属层和诸如钇稳定氧化锆 (YSZ)、GaN、AlN和MgF的绝缘体膜。

[0014] 多晶AlN和GaN是最常用的盖帽层，这可归因于其允许光学测量的透明度、其易于生长和随时间的良好化学稳定性。

[0015] WO 2015/152736、WO 2015/152737和US2016/181093公开了用于稀土氮化物的薄膜的盖帽层,以避免与环境大气的反应。

[0016] 然而,对于各种基本的表征技术、包括例如基于同步加速器的电子结构测量和用于形态学表征的表面科学工具而言,需要在真空中去除盖帽层。

[0017] 还存在对由希望随后形成其自己的自旋电子器件或光电器件的客户或用户对稀土氮化物薄膜或结构的后续使用的需求。这包括例如随后的稀土氮化物薄膜、III族氮化物薄膜、拓扑绝缘体层和纳米制造方面(图案化、蚀刻、接触淀积)的生长。

[0018] 然而,去除上述盖帽层、包括W02015/152736、W02015/152737和US2016/181093中提到的那些,可能会对下层的稀土氮化物材料产生显著的不期望的结构和表面改性、或对下层的稀土氮化物材料的电学和/或光学特性进行改性。

[0019] 因此,基本的表征技术通常是非常有限的关注度。此外,它还显著地限制了稀土氮化物薄膜或结构的后续使用。

发明内容

[0020] 因此,本发明的一个方案是提供一种克服上述问题的结构或器件。

[0021] 该结构或器件优选地包括稀土氮化物材料和用于钝化稀土氮化物材料的可去除盖帽层。可去除的钝化盖帽层包括或由钐、铈、镧、铪、铌、锆、银、铟、镉、钙、铅、钠或碲组成;或者仅由钢组成。

[0022] 该结构或器件优选地包括稀土氮化物材料,以及用于钝化稀土氮化物材料的可去除盖帽层。所述盖帽层是可去除的盖帽层,其在不改变稀土氮化物材料的电特性和/或光学特性的情况下是可去除的。

[0023] 根据本公开的另一方案,该结构或器件优选地包括稀土氮化物材料,以及用于钝化稀土氮化物材料的可去除盖帽层。所述盖帽层是金属基的盖帽层,其可通过在 1×10^{-4} 托(Torr)或 1.33×10^{-2} 帕(Pa)的压力下以低于 600°C 且高于 200°C 、或者在 1×10^{-8} 托(Torr)或 1.33×10^{-6} 帕(Pa)的压力下以低于 500°C 且高于 100°C 通过蒸发或升华而去除。

[0024] 根据本公开的另一方案,该结构或器件优选地包括稀土氮化物材料,以及用于钝化稀土氮化物材料的可去除盖帽层。所述盖帽层是可去除的,而不改变稀土氮化物材料的体结构特性或体特性。

[0025] 根据本公开的另一方案,该结构或器件优选地包括稀土氮化物材料,以及用于钝化稀土氮化物材料的可去除盖帽层。所述盖帽层是可去除的,以在稀土氮化物材料的晶格常数中产生小于1%、或小于0.5%、或小于0.1%或小于0.05%的变化。

[0026] 根据本公开的又一方案,盖帽层是可去除的,而不改变稀土氮化物材料的体结构特性。

[0027] 根据本公开的又一方案,可去除钝化盖帽层包括或由钐、铈、铕、铽、铈、铈、铈、铈、银、铟、镉、钙、铅、钠或碲组成;或者仅由铟组成。

[0028] 在一个实施例中,盖帽层是外延盖帽层。

[0029] 在另一实施例中,盖帽层是多晶或非晶盖帽层。

[0030] 根据本公开的另一方案,稀土氮化物材料包括或由选自下列组的稀土氮化物组成:氮化镧(LaN)、氮化镨(PrN)、氮化钕(NdN)、氮化钐(SmN),氮化铕(EuN)、氮化钆(GdN)、氮

化铽 (TbN)、氮化镝 (DyN)、氮化钬 (HoN)、氮化铒 (ErN)、氮化镱 (TmN)、氮化镱 (YbN)、氮化物镱 (LuN)；

[0031] 和/或稀土氮化物材料包括或由选自下列组的任意两种或更多种稀土氮化物的稀土氮化物合金组成：氮化镧 (LaN)、氮化镨 (PrN)、氮化钕 (NdN)、氮化钐 (SmN)、氮化铕 (EuN)、氮化钆 (GdN)、氮化铽 (TbN)、氮化镝 (DyN)、氮化钬 (HoN)、氮化铒 (ErN)、氮化镱 (TmN)、氮化镱 (YbN)、氮化镱 (LuN)。

[0032] 根据本公开的又一方案，稀土氮化物材料掺杂有铍、镁、钙、锶、钡或镭中的至少一种元素。

[0033] 根据本公开的另一方案，稀土氮化物材料包括至少一个层或多个连续层，所述至少一个层或多个层包括或由稀土氮化物和/或稀土氮化物合金组成。

[0034] 在一个实施例中，所述结构或器件包括衬底或模板，稀土氮化物材料位于衬底或模板上或与衬底或模板直接接触。

[0035] 在另一实施例中，所述结构或器件包括衬底或模板、以及位于所述衬底或模板与所述稀土氮化物材料之间的至少一个附加光学或电活性层。

[0036] 根据本公开的又一方案，提供了一种用于制造包括可去除钝化盖帽层的稀土氮化物结构或稀土氮化物器件的方法。该方法包括以下步骤：

[0037] -提供稀土氮化物材料；以及

[0038] -淀积用于钝化所述稀土氮化物材料的可去除盖帽层；

[0039] 其中所述盖帽层是可去除的，而不改变所述稀土氮化物材料的电特性和/或光学特性。

[0040] 根据本公开的另一方案，提供了一种用于去除用于钝化稀土氮化物材料的盖帽层的方法。该方法包括以下步骤：

[0041] -提供包含稀土氮化物材料和用于钝化所述稀土氮化物材料的可去除盖帽层的结构或器件；盖帽层是可去除的，而不会改变稀土氮化物材料的电特性和/或光学特性；以及

[0042] -通过在真空下蒸发或升华除去所述盖帽层。

[0043] 根据本公开的另一方案，本发明涉及通过上述方法制造的结构和包括这种结构的器件。

[0044] 本发明的上述和其它目的、特征和优点以及实现它们的方式将变得更加明显，并且本发明本身将最好地通过参照示出本发明一些优选实施例的附图对下列描述的研究来理解。

[0045] 附图的几个视图的简要说明

[0046] 图1a示意性地示出了根据本发明的一个方案的示例性结构或器件；

[0047] 图1b示意性地示出了根据本发明的另一示例性方案的另一示例性结构或器件；

[0048] 图2示出了沿 (a) $Sm\langle 1-210 \rangle$ 方向、(b) $Sm\langle 1-100 \rangle$ 方向的RHEED (反射高能电子衍射) 图案，以及

[0049] 图3分别示出了 (10-12) Sm 反射、以及旁侧的 AlN 和 GdN 层的 (10-12) 和 (002) 反射的非对称 ϕ -扫描；

[0050] 图4示意性地示出了根据本发明的一个方案的示例性结构或器件；

[0051] 图5示出了 $\Omega-2\theta$ 扫描，关于由 $Sm/GdN/AlN/Si(111)$ 构成的已生成结构 (底部曲

线)、和由其中Sm盖帽层已经被去除并且该结构用Ga_N盖帽层重新覆盖的Sm/GdN/AlN/Si (111) 构成的初始结构形成的结构(顶部曲线)；

[0052] 图6 (a) 示出了在2500e外加场作用下的平面场冷却(FC) 磁化图,关于由Sm/GdN/AlN/Si (111) 构成的已生成结构(实线曲线)、和由其中Sm盖帽层已经被去除并且该结构用Ga_N盖帽层重新覆盖的Sm/GdN/AlN/Si (111) 构成的初始结构形成的结构(虚线曲线)；以及

[0053] 图6 (b) 示出了在5k时随场变化的磁化图,关于由Sm/GdN/AlN/Si (111) 构成的已生成结构、和由其中Sm盖帽层已经被去除并且该结构用Ga_N盖帽层重新覆盖的Sm/GdN/AlN/Si (111) 构成的初始结构形成的结构。

[0054] 在此,在可能的情况下,使用相同的附图标记来表示附图中共有的相同元件。

具体实施方式

[0055] 图1示意性地示出了根据一个实施例的示例性结构或器件1。结构或器件1包括稀土氮化物(REN) 材料3和用于钝化稀土氮化物材料3的可去除盖帽层5。在图1a中,稀土氮化物(REN) 材料3例如是GdN,而可去除盖帽层5是Sm盖帽层。

[0056] 示例性的所示结构1还包括模板7,模板7包括衬底9和淀积层11。稀土氮化物材料3位于模板7的淀积层11上并且与模板7的淀积层11直接接触。

[0057] 模板7可以由衬底9代替。因此,稀土氮化物材料3可选地位于衬底9上或淀积在衬底9上、并且与衬底9直接接触。

[0058] 可以从稀土氮化物材料3上去除盖帽层5,而(基本上)不会改变或修改稀土氮化物材料3的电特性和/或光学特性。

[0059] 此外,可以从稀土氮化物材料3上去除盖帽层5,而不会在结构上改变或修改稀土氮化物材料3,即,(基本上)不会改变或修改稀土氮化物材料3的体(bulk) 特性或体结构特性。

[0060] 例如,在去除盖帽层或材料5之前的稀土氮化物材料或层3的晶格常数(例如,平面外晶格常数),当与去除盖帽层或材料5之后的稀土氮化物材料或层3的晶格常数相比时,发生的变化小于1%、或小于0.5%、或小于0.1%或小于0.05%。

[0061] 例如,在去除根据本公开的盖帽层材料或层5后,在不将稀土氮化物材料或层3暴露于环境大气的情况下测量去除后的晶格常数。

[0062] 例如,在根据本公开去除盖帽层材料或层5后,在暴露出的稀土氮化物材料或层3上再次提供新的盖帽层或材料(或在暴露出的稀土氮化物材料或层3上提供任何材料或层以提供保护以免受环境大气影响)之后,测量晶格常数。所述替换盖帽层或材料可以是适合于稀土氮化物材料或层3的任何盖帽层或材料。例如,在将新覆盖的稀土氮化物材料或层3暴露于环境大气之后,可以测量晶格常数。

[0063] 例如,通过使用 $\Omega-2\theta$ 扫描的X射线衍射来测量晶格常数(例如,平面外晶格常数)。

[0064] 当从稀土氮化物材料3上去除盖帽层5时,稀土氮化物材料3的体特性保持不变。

[0065] 例如,可以通过在包括超高真空的真空下蒸发或升华来去除盖帽层5。

[0066] 可去除的钝化盖帽层或盖帽层5包括或仅由钐、或铕、或铽、或镱、或铈、或镧、或铈、或银、或铟、或镉、或钙、或铅、或钠、或碲组成;或者仅由铟组成。

[0067] 因此,可去除钝化盖帽层5是钐盖帽层、铕盖帽层、铽盖帽层、单独的铈盖帽层、铈

盖帽层、铋盖帽层、锌盖帽层、砷盖帽层、银盖帽层、镱盖帽层、镉盖帽层、钙盖帽层、铅盖帽层、钠盖帽层或碲盖帽层。

[0068] 例如,覆盖层或盖帽层5是金属基覆盖层或盖帽层(非二元或三元合金,例如ZnO或GaN),优选具有低蒸发/升华温度(意思是,蒸发/升华开始时的温度)。例如,在盖帽层上施加(大约) 1×10^{-4} 托(Torr)或 1.33×10^{-2} 帕(Pa)的压力下,低于600℃且高于200℃;或者,在(大约) 1×10^{-8} 托(Torr)或 1.33×10^{-6} 帕(Pa)的压力下,低于500℃且高于100℃。

[0069] 盖帽层5可以用掺杂的稀土氮化物材料或稀土氮化物材料外延。盖帽层5可以是具有掺杂的稀土氮化物材料或稀土氮化物材料的多晶态或者是非晶态。

[0070] 因此,盖帽层5可以是外延盖帽层、或多晶或非晶盖帽层。

[0071] 覆盖层或盖帽层的厚度优选在约1到200nm之间,例如,在120到150nm之间或在约40到50nm之间。它最好是尽可能薄,但厚度大于200nm也将在技术上起作用。

[0072] 稀土氮化物选自例如由氮化镧(LaN)、氮化镨(PrN)、氮化钕(NdN)、氮化钐(SmN)、氮化铕(EuN)、氮化钆(GdN)、氮化铽(TbN)、氮化镝(DyN)、氮化钬(HoN)、氮化铒(ErN)、氮化铥(TmN)、氮化镱(YbN)和氮化镥(LuN)构成的组中,以及它们中的任意两种或更多种的合金。

[0073] 稀土氮化物材料3可以包括或仅仅由选自下列组的稀土氮化物组成:氮化镧(LaN)、氮化镨(PrN)、氮化钕(NdN)、氮化钐(SmN)、氮化铕(EuN)、氮化钆(GdN)、氮化铽(TbN)、氮化镝(DyN)、氮化钬(HoN)、氮化铒(ErN)、氮化铥(TmN)、氮化镱(YbN)、氮化物镥(LuN)。

[0074] 稀土氮化物材料3可包括或仅仅由氮化镧(LaN)、或氮化镨(PrN)、或氮化钕(NdN)、或氮化钐(SmN)、或氮化铕(EuN)、或氮化钆(GdN)、或氮化铽(TbN)、或氮化镝(DyN)、或氮化钬(HoN)、或氮化铒(ErN)、或氮化铥(TmN)、或氮化镱(YbN)、或氮化镥(LuN)组成。

[0075] 稀土氮化物材料3可以另外包括选自下列组的任意两种或更多种稀土氮化物的稀土氮化物合金:氮化镧(LaN)、氮化镨(PrN)、氮化钕(NdN)、氮化钐(SmN)、氮化铕(EuN)、氮化钆(GdN)、氮化铽(TbN)、氮化镝(DyN)、氮化钬(HoN)、氮化铒(ErN)、氮化铥(TmN)、氮化镱(YbN)、氮化镥(LuN)。

[0076] 稀土氮化物材料3可以可选地包括或仅仅由选自下列组的任意两种或更多种稀土氮化物的稀土氮化物合金组成:氮化镧(LaN)、氮化镨(PrN)、氮化钕(NdN)、氮化钐(SmN)、氮化铕(EuN)、氮化钆(GdN)、氮化铽(TbN)、氮化镝(DyN)、氮化钬(HoN)、氮化铒(ErN)、氮化铥(TmN)、氮化镱(YbN)、氮化镥(LuN)。

[0077] 稀土氮化物材料3可以另外包括氮化镧(LaN)、或氮化镨(PrN)、或氮化钕(NdN)、或氮化钐(SmN)、或氮化铕(EuN)、或氮化钆(GdN)、或氮化铽(TbN)、或氮化镝(DyN)、或氮化钬(HoN)、或氮化铒(ErN)、或氮化铥(TmN)、或氮化镱(YbN)、或氮化镥(LuN)中的两种或两种以上稀土氮化物的稀土氮化物合金。

[0078] 稀土氮化物材料3可以可选地包括或仅仅由氮化镧(LaN)、或氮化镨(PrN)、或氮化钕(NdN)、或氮化钐(SmN)、或氮化铕(EuN)、或氮化钆(GdN)、或氮化铽(TbN)、或氮化镝(DyN)、或氮化钬(HoN)、或氮化铒(ErN)、或氮化铥(TmN)、或氮化镱(YbN)、或氮化镥(LuN)中的任意两种或更多种稀土氮化物的稀土氮化物合金组成。

[0079] 稀土氮化物材料3可以掺杂有由铍、镁、钙、锶、钡和镭组成的元素周期表中的第II

列/第II族的化学元素。

[0080] 稀土氮化物材料3可以例如由一个或多个连续层的稀土氮化物层或合金制成。

[0081] 稀土氮化物材料或掺杂的稀土氮化物材料是薄膜。膜厚度通常为约1至2000nm。

[0082] 稀土氮化物材料3可以包括至少一个层或多个连续层或由至少一个层或多个连续层组成。

[0083] 所述至少一个层或所述多个层包括或由稀土氮化物和/或稀土氮化物的合金组成,并因此是稀土氮化物层、且可以任选地是掺杂的稀土氮化物层。

[0084] 稀土氮化物材料3可以是例如盖帽层5被定向淀积或定位在其上的超晶格。

[0085] 掺杂或未掺杂的稀土氮化物材料3可以是外延层。可选择地,掺杂或未掺杂的稀土氮化物材料3可以是多晶或非晶层。

[0086] 结构或器件1可以是外延结构或器件、多晶结构或器件、或非晶结构或器件。结构或器件1可以是多层结构或多层器件,并且可以是外延多层结构或多层器件、多晶多层结构或多层器件、或非晶多层结构或多层器件。

[0087] 然而,结构1不限于图1所示的实施例,还可以由许多种不同的材料制成或者进一步包括许多种不同的材料,例如异质结构,其上的顶层是需要盖帽层5的稀土氮化物材料3。例如,在模板7或衬底9与稀土氮化物层或稀土氮化物材料3之间存在一个或多个不同材料的层或材料,其可包括或不包括稀土氮化物。

[0088] 例如,结构或器件1可以是自旋发光二极管(LED),其中LED活性部分或区域可以是GaN基的,并且自旋注入区域3可以由氮化钐层3制成或包括氮化钐。LED活性部分或区域(其可以包括一个或多个层)例如存在于模板7或衬底9与自旋注入区域3之间。盖帽层5覆盖自旋注入区域3或与该层或材料3直接接触。

[0089] 因此,结构或器件1可以包括位于衬底或模板与稀土氮化物材料3之间的至少一个附加的光学或电活性层或区域。

[0090] 可选地,结构或器件1可以是三层超晶格,其包括或由REN材料或层3/非REN材料或层15/REN材料或层17组成,如图1b中所示。这样的三层超晶格形成例如约瑟夫森(Josephson)结或磁性隧道结。

[0091] 盖帽层5也可以是淀积在稀土氮化物材料层上的盖帽层。

[0092] 应当理解,以上示例是非限制性示例,并且本发明涉及包括或由在其上淀积或形成了盖帽层5的稀土氮化物材料3组成的任何结构或器件1。

[0093] 一种用于制造包括可去除钝化盖帽层5的稀土氮化物结构1或稀土氮化器件1的方法包括以下步骤:提供稀土氮化物材料3和淀积用于钝化稀土氮化物材料3的可去除盖帽层5。

[0094] 根据一个示例性实施例,用外延钐(Sm)膜5覆盖的外延氮化钐(GdN)膜3在装备有常规Gd和Sm蒸发单元的分子束外延系统中生长。

[0095] 所接收的Gd和Sm固体电荷的纯度为3N。用于生长GdN的氮前体是纯分子氮(N_2)气体。 N_2 的纯度为至少4N。在沿着(111)平面定向的脱氧硅衬底9上生长的100nm至200nm厚的AlN缓冲层11上进行外延GdN3的生长并用外延Sm膜5覆盖。

[0096] 在约60nm/小时的生长速率和约 1×10^{-4} 托(Torr)的氮的分压下,在650–700°C的衬底温度下生长GdN膜3。GdN膜3的厚度约为30nm。用80nm厚的外延Sm层覆盖GdN膜以防止空气

中的分解。在室温下生长Sm层5,通常为约30℃的温度和约150nm/h的淀积速率。在生长期间的压力被测量为 1×10^{-7} 托(Torr)。通过包括扫描电子显微镜和X射线反射率的组合的非原位测量来确定层的厚度。

[0097] 虽然在此实例中在环境温度下淀积盖帽层,但其可替代地在升高的温度下淀积。升高的温度的值取决于材料。

[0098] 上述实例中的REN层3是外延的,然而,层3也可使用该生长工艺制成多晶硅态的或非晶态的。

[0099] 例如,当在室温或低于约400℃的温度下淀积时,可以获得多晶或非晶REN层。例如,当淀积在多晶或非晶衬底或模板上时,可以获得多晶或非晶REN层。随后的盖帽层生长将产生非晶或多晶盖帽层。

[0100] 优选地,盖帽层5是金属基的层。然后由于金属Ad-原子的高表面扩散,在室温下进行外延生长。然后,由于金属ad-原子的高表面扩散,在室温下进行外延生长。

[0101] 上面的示例涉及Sm盖帽层。可以使用本领域技术人员已知的真空和超高真空技术来淀积上面提到的其它盖帽层材料。合适的技术包括但不限于物理气相淀积(PVD),包括脉冲激光淀积(PLD)和DC/RF磁控溅射、热蒸发和分子束外延(MBE)。也可以使用其它技术,包括但不限于金属有机化学气相淀积(MOCVD)。盖帽层源是能够在生长表面提供气体原子或分子的物质。生长速率通常为约1 μ m/h或更低。

[0102] 图1a是示出淀积在衬底或模板上的外延层GdN 3上的外延层钐5的结构示意性截面图,其包括淀积在硅9上的AlN缓冲层11。

[0103] 通过反射高能衍射(RHEED)和X-射线衍射非对称phi-扫描来评估Sm层5的外延表征顺序/质量。图2示出了沿(a) Sm<1-210>方向、(b) Sm<1-100>方向的RHEED图案,以及图3分别示出了(102) Sm反射、以及旁侧的AlN和GdN层的(10-12)和(002)反射的非对称phi-扫描。测量在环境温度下进行。从那些测量推断的外延关系是Sm(0001) || GdN(111) || AlN(0001)和Sm<1-210> || AlN<1-210>。

[0104] 从分子束外延系统中取出样品,进行X-射线衍射非对称phi-扫描。然后在分子束外延系统中重新引入一部分样品,以去除盖帽层5。

[0105] 用于去除用于钝化稀土氮化物材料3的盖帽层5的方法包括以下步骤:提供包括稀土氮化物材料和用于钝化稀土氮化物材料的可去除盖帽层5的结构或器件,以及通过例如在真空、包括超高真空下蒸发或升华来去除盖帽层5。

[0106] 根据一个示例性实施例,通过在超高真空环境内加热样品来去除Sm外延盖帽层5。将样品均匀加热。真空系统或室中的压力通常为约 5×10^{-8} 托(Torr)。将样品在500-550℃的温度下加热约45分钟。

[0107] 在该具体实例中,真空系统中的压力通常为约 5×10^{-8} 托(Torr)。真空系统中的压力优选为约 10^{-3} 托或更低、或更优选为 10^{-5} 托或更低。将样品冷却至室温以在裸露/剩余的GdN层3上淀积替换氮化镓(GaN)盖帽层5b。多晶GaN盖帽层5b具有40nm的厚度。在图4中示意性地示出了新结构1b。

[0108] 示例性实施例中的盖帽层5在暴露于空气之后被去除。然而,这可以在保持在真空或惰性气体气氛下的结构1上进行。

[0109] 在高温下除去盖帽层5。温度对应于所考虑的材料蒸发/升华的温度或更高的温

度。应注意,所选择的蒸发/升华值的温度是室中的压力的函数。

[0110] 通过在真空或超高真空系统中发生蒸发或升华来去除盖帽层。真空系统中的压力通常为约 10^{-3} 托或更低。

[0111] 去除工艺有利地不改变下面的稀土氮化物材料或层3的结构或电学或光学性质。

[0112] 上面的示例涉及Sm盖帽层的去除。先前提及的其它金属基盖帽层的去除也通过蒸发/升华工艺来完成。通过加热结构来去除盖帽层。

[0113] 在所有情况(包括Sm)中,例如,在盖帽层上施加(大约) 1×10^{-4} 托(Torr)或 1.33×10^{-2} 帕(Pa)的压力时的低于 600°C 且高于 200°C 下;或者,在(大约) 1×10^{-8} 托(Torr)或 1.33×10^{-6} 帕(Pa)的压力时的低于 500°C 且高于 100°C 下,对结构进行加热。

[0114] 本发明还涉及通过上述去除方法产生的无盖帽层结构、通过在该无盖帽层结构上淀积更多层而产生的结构或器件。

[0115] 图5示出了 $\Omega-2\theta$ 扫描,关于由Sm/GdN/AlN/Si(111)构成的已生成结构1(底部曲线)、和由其中Sm盖帽层5已经被去除并且用GaN盖帽层重新覆盖的Sm/GdN/AlN/Si(111)构成的初始结构形成的结构(顶部曲线)。已经去除SM的结构的 $\Omega-2\theta$ 扫描没有示出与钐相关的任何峰值和反射。此外,在蒸发过程之前和之后,(111)GdN反射的半峰全宽(FWHM)和角位置是相当的。

[0116] 利用在Bragg-Brentano(布拉格-布伦塔诺)条件下使用常规的 $\Omega-2\theta$ 扫描获得的图5的测量的x射线衍射数据,来确定具有初始Sm盖帽层5的稀土氮化物材料GdN的平面外晶格常数(其是沿着垂直于层的表面的方向的晶格常数)。

[0117] 在去除Sm盖帽层之前,针对GdN确定或提取的晶格常数为 $c=0.498560\text{nm}$,并且在去除之后、经重新覆盖的GaN盖帽层 $c=0.498377\text{nm}$,或低至 -0.04% 的变化,突出显示去除过程没有(显著地)改变稀土氮化物材料GdN的结构参数。

[0118] 例如, $\Omega-2\theta$ 扫描可以被描述为这样的过程,其中在 (2θ) 处检测到衍射x-射线的角度以对称的Bragg-Brentano几何形状的入射角(Ω)的两倍比率变化(使得散射矢量总是垂直于样本表面定向)。 $\Omega-2\theta$ 或 $2\theta-\Omega$ 指定数据是相对于哪个角度绘制的;图5被绘制为 $2\theta-\Omega$ 。

[0119] 用于获得数据的设备是PANalytical Xpert Pro衍射仪,其使用具有45kV的操作电压和40mA的电流的Cu $K\alpha$ 辐射。

[0120] 在室温例如(约) 20°C 下获得测量值。

[0121] 衍射峰的角度位置允许通过使用布拉格定律确定结晶结构内的平行平面之间的距离,并且因此确定晶格常数。这种测定方法的细节可以在1995年Dover出版的William H. Zachariasen的《晶体中的X-射线衍射理论(Theory of X-Ray Diffraction in Crystals)》一书中找到。

[0122] 例如,峰值中心被用来确定晶格常数,它是通过对数据与峰值模型(例如,伪Voigt函数)进行拟合得到的。

[0123] 图6a和6b中所示的磁化曲线证实了包含Sm/GdN/AlN/Si(111)的已生成结构1中的GdN层3的磁性性质、与由其中Sm盖帽层5已经被去除并且用GaN盖帽层重新覆盖的Sm/GdN/AlN/Si(111)构成的初始结构形成的结构的磁性性质基本相同。

[0124] 图6(a)示出了在2500e外加场作用下的平面场冷却(FC)磁化图,关于由Sm/GdN/

AlN/Si (111) 构成的已生成结构 (实线曲线)、和由其中Sm盖帽层已经被去除并且用GaN盖帽层重新覆盖的Sm/GdN/AlN/Si (111) 构成的初始结构形成的结构 (虚线曲线)。根据GdN薄膜, 居里温度约为70K。

[0125] 图6 (b) 示出了在5K时随场变化的磁化图, 关于由Sm/GdN/AlN/Si (111) 构成的已生成结构、和由其中Sm盖帽层已经被去除并且用GaN盖帽层重新覆盖的Sm/GdN/AlN/Si (111) 构成的初始结构形成的结构。根据钆离子, 磁矩约为6.5波尔磁子, 而根据GdN薄膜, 矫顽磁场约为2500e。

[0126] 本文中所描述的器件、方法和技术的各种方案可单独、组合或以在前述描述中描述的实施例中未具体论述的各种布置来使用, 且因此在其应用中不限于在前述描述中阐述或在图式中说明的组件的细节和布置。例如, 在一个实施例中描述的方案可以以任何方式与其它实施例中描述的方案组合。虽然已经参考某些优选实施例公开了本发明, 但是在不脱离本发明的领域和范围的情况下, 对所描述的实施例及其等效实施例的许多修改、改变和变更是可能的。具体而言, 任何一个实施例的特征可以与任何其它实施例的特征组合。因此, 本发明的目的在于不限于所述实施例, 并且根据所附权利要求书的语言给予最广泛的合理解释。



图1a

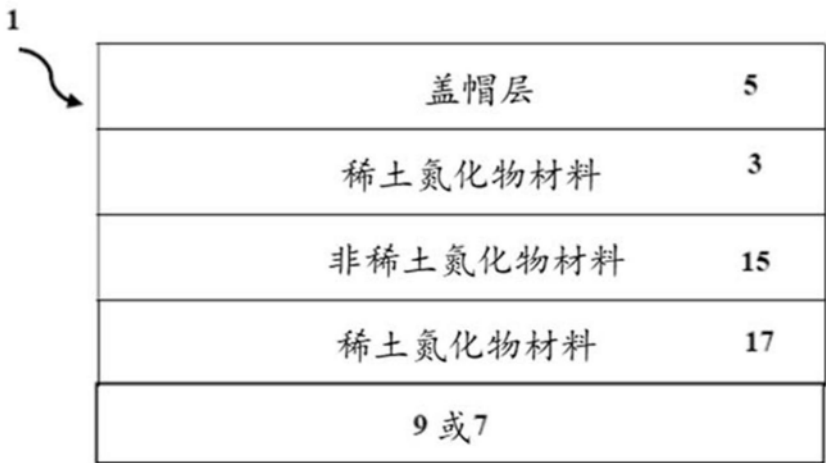


图1b



图4

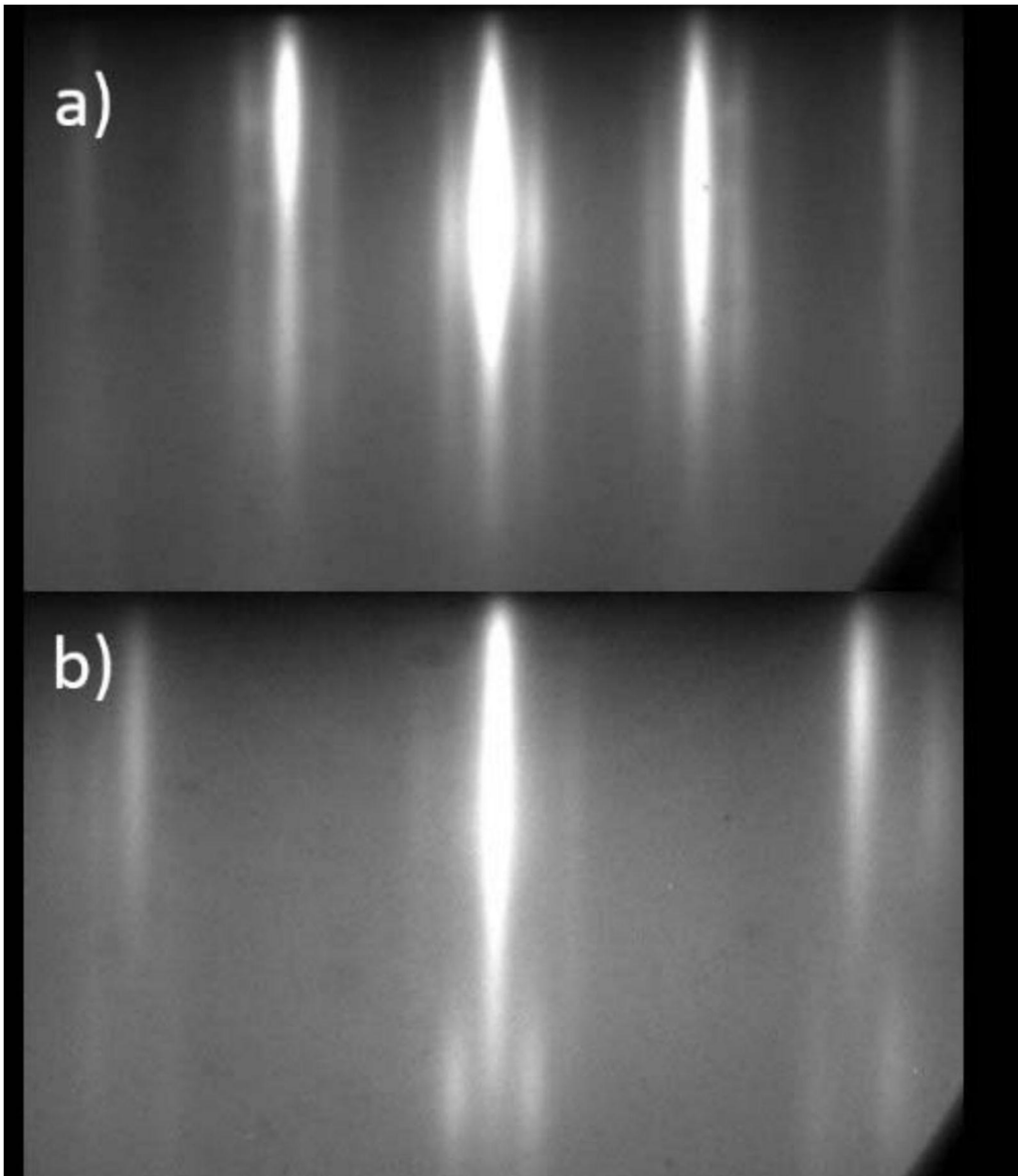


图2

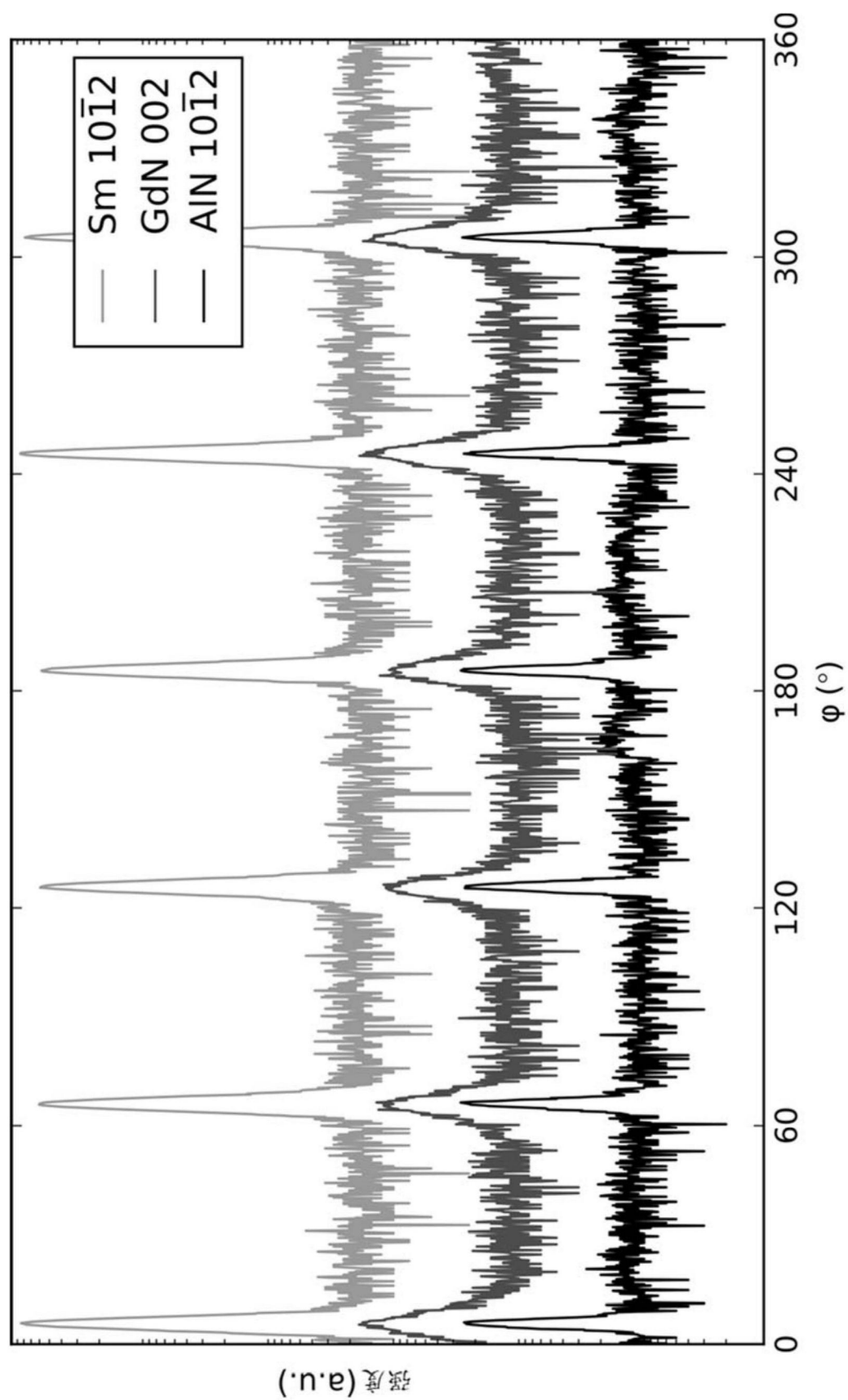


图3

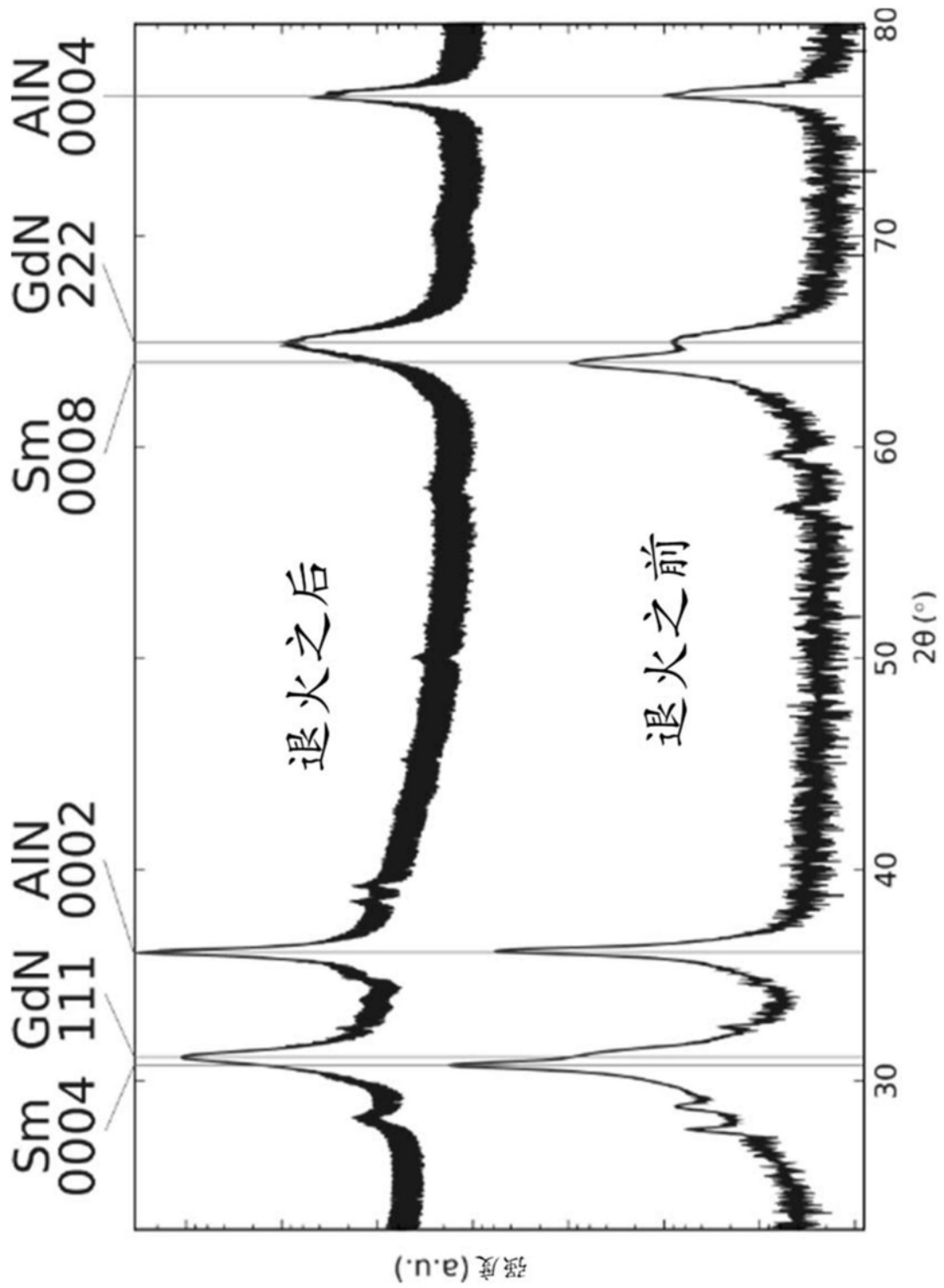


图5

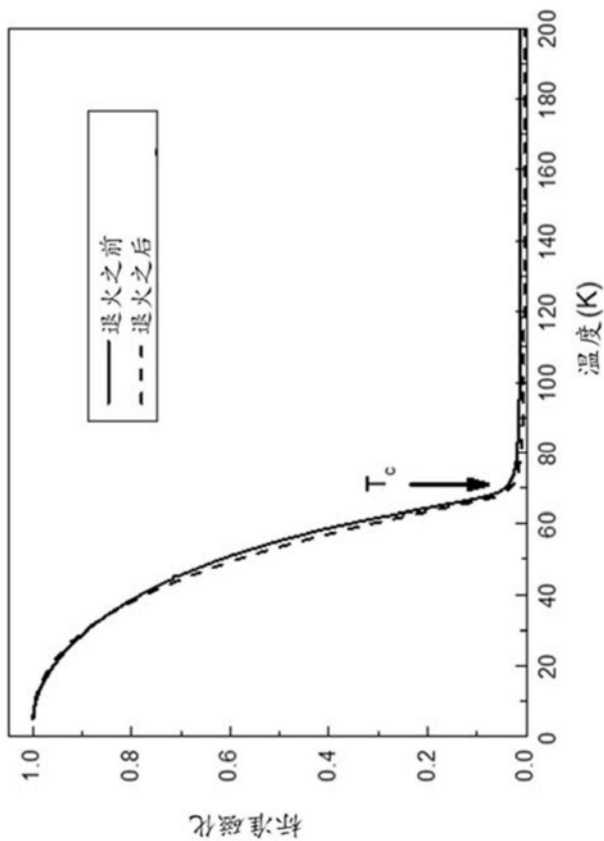


图6a

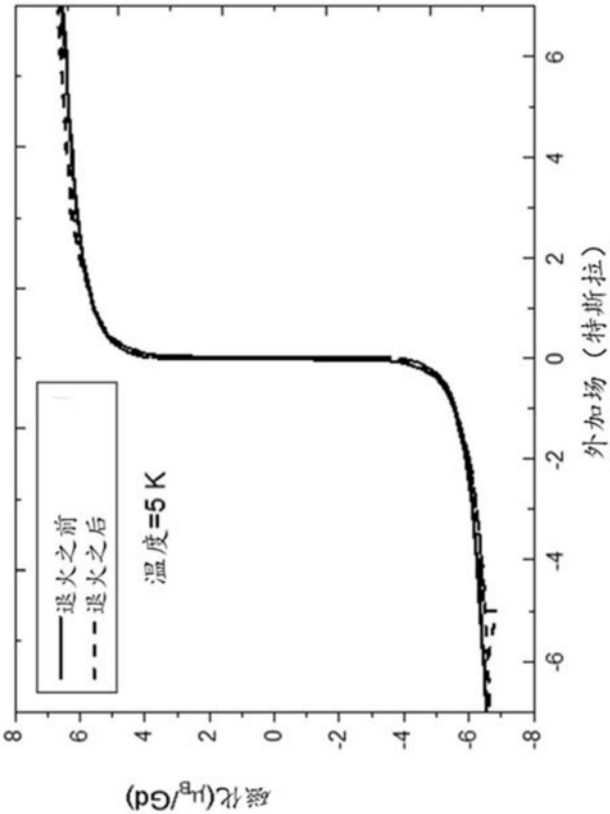


图6b