



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106460229 B

(45)授权公告日 2019.12.10

(21)申请号 201580024829.8

(22)申请日 2015.03.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106460229 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据

623339 2014.04.02 NZ

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/NZ2015/050039 2015.03.31

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2015/152737 EN 2015.10.08

(73)专利权人 F·纳塔利

地址 新西兰惠灵顿

专利权人 B·J·鲁克 H·J·特罗达尔

S·A·韦齐恩

(72)发明人 F·纳塔利 B·J·鲁克

H·J·特罗达尔 S·A·韦齐恩

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 彭丽丹 过晓东

(51)Int.Cl.

C30B 29/38(2006.01)

C30B 23/02(2006.01)

C30B 25/02(2006.01)

H01L 21/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 87108239 A,1988.06.15,

WO 2013141953 A2,2013.09.26,

CN 1083520 A,1994.03.09,

CN 101101947 A,2008.01.09,

US 2008248639 A1,2008.10.09,

US 2006232193 A1,2006.10.19,

S.F. PALGUEV 等. IONIC CONDUCTIVITY OF
NITRIDES.《Solid State Ionics》.1985,第20卷
第255-258页.

审查员 李晓娜

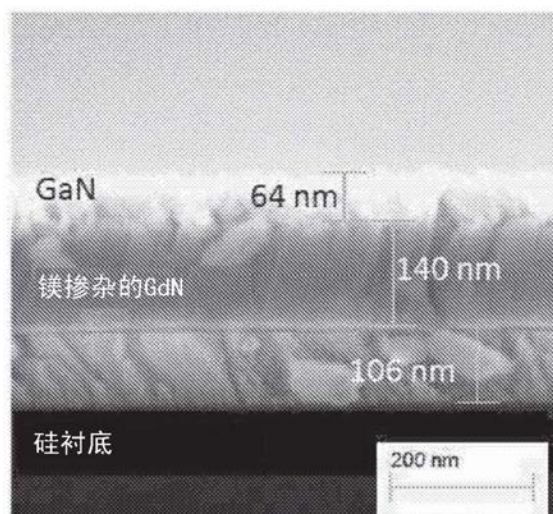
权利要求书4页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

掺杂的稀土氮化物材料和包含其的器件

(57)摘要

本发明公开了镁掺杂的稀土氮化物材料,其中的一些为半绝缘的或绝缘的。本发明还公开了制备所述材料的方法。所述镁掺杂的稀土氮化物材料可以用于例如电子自旋器件、电子器件和光电器件的制造。



1. 镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: 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), 及其任意两种或多种的合金, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料为薄膜。

2. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中与未掺杂的稀土氮化物材料相比, 所述镁掺杂的稀土氮化物材料具有增加的电阻率。

3. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少 $25 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

4. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

5. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ – $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

6. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

7. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: LaN、PrN、NdN、SmN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、和LuN, 及其任意两种或多种的合金。

8. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: NdN、SmN、EuN、GdN、DyN、HoN、ErN、和YbN, 及其任意两种或多种的合金。

9. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: NdN、SmN、GdN、DyN、HoN、和ErN, 及其任意两种或多种的合金。

10. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: LaN、PrN、NdN、SmN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、和LuN。

11. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: NdN、SmN、EuN、GdN、DyN、HoN、ErN、和YbN。

12. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: NdN、SmN、GdN、DyN、HoN、和ErN。

13. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物为GdN。

14. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物为稀土氮化物合金。

15. 如权利要求14所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物合金选自由以下组成的组: (Sm,Gd)N、(Gd,Ho)N、和(Gd,Dy)N。

16. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其包含 10^{18} – 10^{21} 个镁原子/ cm^3 。

17. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其还包含一种或多种额外的掺杂剂。

18. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其包含少于 10^{21} 个原子/ cm^3 的额外一种或多种掺杂剂或其它杂质。

19. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在50K以下为铁磁性的。

20. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在70K以下为铁磁性的。

21. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料具有与未掺杂的稀土氮化物相同的XRD测量。

22. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述薄膜厚度为1-2000nm。

23. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述薄膜是在衬底上。

24. 如权利要求23所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料与衬底外延。

25. 如权利要求23所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述衬底包含与所述镁掺杂的稀土氮化物材料接触的缓冲层。

26. 如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料被覆盖。

27. 如权利要求26所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中覆盖层与所述镁掺杂的稀土氮化物材料外延。

28. 制备镁掺杂的稀土氮化物材料的方法,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: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),及其任意两种或多种的合金,所述方法包括以下步骤:

(a) 在存在镁源的情况下将稀土和氮源结合,并沉积所述镁掺杂的稀土氮化物材料。

29. 如权利要求28所述的方法,其中与未掺杂的稀土氮化物材料相比,所述镁掺杂的稀土氮化物材料具有增加的电阻率。

30. 如权利要求28所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少 $25 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

31. 如权利要求28所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

32. 如权利要求28所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ - $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

33. 如权利要求28所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

34. 如权利要求28所述的方法,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、和LuN,及其任意两种或多种的合金。

35. 如权利要求28所述的方法,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组:NdN、SmN、EuN、GdN、DyN、HoN、ErN、和YbN,及其任意两种或多种的合金。

36. 如权利要求28所述的方法,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组:NdN、SmN、GdN、DyN、HoN、和ErN,及其任意两种或多种的合金。

37. 如权利要求28所述的方法,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、和LuN。

38. 如权利要求28所述的方法,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组:NdN、SmN、EuN、GdN、DyN、HoN、ErN、和YbN。

39. 如权利要求28所述的方法, 其中所述稀土氮化物选自自由以下组成的组: NdN、SmN、GdN、DyN、HoN、和ErN。

40. 如权利要求28所述的方法, 其中所述稀土氮化物为GdN。

41. 如权利要求28所述的方法, 其中所述稀土氮化物为稀土氮化物合金。

42. 如权利要求41所述的方法, 其中所述稀土氮化物合金选自自由以下组成的组: (Sm, Gd)N、(Gd, Ho)N、和(Gd, Dy)N。

43. 如权利要求28所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料包含 10^{18} – 10^{21} 个镁原子/ cm^3 。

44. 如权利要求28所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料还包含一种或多种额外的掺杂剂。

45. 如权利要求28所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料包含少于 10^{21} 个原子/ cm^3 的额外一种或多种掺杂剂或其它杂质。

46. 如权利要求28所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在50K以下为铁磁性的。

47. 如权利要求28所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在70K以下为铁磁性的。

48. 如权利要求28所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料具有与未掺杂的稀土氮化物相同的XRD测量。

49. 如权利要求28所述的方法, 其中在衬底上沉积所述镁掺杂的稀土氮化物材料。

50. 如权利要求49所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料与所述衬底外延。

51. 如权利要求28所述的方法, 所述方法还包括以下步骤:

(b) 将覆盖层沉积于步骤(a)中沉积的镁掺杂的稀土氮化物上。

52. 如权利要求51所述的方法, 其中所述覆盖层与所述镁掺杂的稀土氮化物材料外延。

53. 如权利要求28所述的方法, 其中使用超高真空技术沉积所述镁掺杂的稀土氮化物材料。

54. 如权利要求53所述的方法, 其中所述超高真空技术选自自由以下组成的组: 物理气相沉积(PVD)、脉冲激光沉积(PLD)、DC/RF磁控溅射、热蒸发、和分子束外延(MBE)。

55. 如权利要求28所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料通过MBE沉积。

56. 如权利要求28所述的方法, 其中所述镁源为镁。

57. 如权利要求28所述的方法, 其中所述氮源选自自由以下组成的组: 纯分子氮、氨、和活性氮源, 或其任意两种或多种的混合物。

58. 如权利要求57所述的方法, 其中活性氮源为氮等离子体或电离氮。

59. 如权利要求28所述的方法, 其中所述氮源为氨。

60. 如权利要求28所述的方法, 其中所述氮源流量比稀土流量大至少100倍。

61. 如权利要求28所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料通过MBE沉积, 且所述氮源的分压或束流等效压力(BEP)为 10^{-5} – 10^{-3} 托。

62. 如权利要求61所述的方法, 其中所述稀土的BEP为 10^{-8} – 10^{-7} 托。

63. 如权利要求61所述的方法, 其中镁的BEP为 10^{-9} – 5×10^{-6} 托。

64. 如权利要求28所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料以0.01–1nm/s的速

率沉积。

65. 如权利要求28所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在环境温度下或升高的温度下沉积。

66. 如权利要求28所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在500-900℃的温度下沉积。

67. 如权利要求28所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在500-750℃的温度下沉积。

68. 包含如权利要求1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料的器件。

掺杂的稀土氮化物材料和包含其的器件

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土氮化物半导体,更具体地涉及镁掺杂的稀土氮化物材料,其中的一些是半绝缘的或绝缘的。本发明还涉及制备所述材料的方法,和包含所述材料的器件。

背景技术

[0002] 稀土具有57 (La) -71 (Lu) 的原子序数,且包括4f轨道被填入的元素,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)。它们具有原子组态 $[\text{Xe}]6s^25d^14f^n$ 或 $[\text{Xe}]6s^24f^{n+1}$, n由La的0变至Lu的14。它们的最常见的离子电荷状态为3+,具有跨费密能级的4f能级。它们为具有多于边缘填充的f-壳电子轨道的唯一稳定的元素,因此它们为具有最大的自旋和轨道距的元素。在有序的固体中,它们对最强的铁磁材料有贡献,此贡献已确保它们在需要强的永磁体的技术中的实用性。尽管具有此名称,但除了不具有稳定的核同位素的钷以外它们并不稀有。

[0003] 稀土氮化物在面-心立方体NaCl结构中形成,晶格常数范围为从LaN的 $\sim 5.3 \text{ \AA}$ 至LuN的 $\sim 4.76 \text{ \AA}$,整个系列总计有10%的差异且邻近的原子种类的氮化物之间有约0.7%的差异。稀土氮化物最初在1960年被研究,当时技术进步克服了分离稀土系列的化学相似的成员的分离中遇到的问题。稀土氮化物具有有趣的磁性质和电性质。稀土氮化物具有通常为1eV数量级的光能带隙,且几乎全部为铁磁性的,整个系列变化很大的磁状态和强烈取决于生长条件的矫顽场。例如,SmN为唯一已知的近零矩铁磁半导体,具有巨大的矫顽场,且GdN具有小三个数量级的矫顽场。稀土氮化物在例如电子自旋、红外 (IR) 检测器的应用中前途光明,并且作为III族氮化物半导体化合物的触点。例如,稀土氮化物已被用于旋转滤波器约瑟夫森结和场效应晶体管结构的制造中。

[0004] 稀土氮化物也是与III族氮化物半导体外延相容的材料,所述II族氮化物半导体对于例如光电子器件和大功率晶体管的制造是技术上重要的一类材料。稀土氮化物的性质也与III族氮化物的性质互补。涉及这两种半导体材料的异质结对于多波长光子器件和自旋发光二极管可具有非常吸引人的性质。例如,已显示GdN量子点增强GaInN隧道结的效力。

[0005] 尤其是,半绝缘的和绝缘的稀土氮化物层,任选地与III族氮化物组合,可以用于例如自旋电子器件、电子器件和光电器件的制造。这样的层可以避免例如泄漏电流或所述器件的射频性能的降低。

[0006] 稀土氮化物的高质量外延薄膜可以使用基于超高真空 (UHV) 的方法例如分子束外延 (MBE)、脉冲激光沉积 (PLD)、和DC/RF磁控溅射来生长。然而,这样的基于UHV的方法通常导致无意掺杂的膜,所述膜在室温下具有 $0.05\text{--}10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 数量级的电阻率和范围为 $10^{20}\text{--}10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 的与背景电子载流子浓度相关的n-型残余掺杂浓度,其源于氮空位且取决于生长条件。

[0007] 因此,本发明的目的是或多或少避免上述缺点;和/或至少为公众提供可用的选择。

[0008] 本发明的其它目的可以由仅以实施例的方式给出的以下描述而变得明显。

[0009] 已被包括在本说明书中的对于文献、动作、材料、设备、物体等的任何讨论仅用于为本发明提供语境的目的。不承认这些中的任意或全部形成现有技术的一部分或为由于其在优先权日期之前存在而成为本发明相关的领域中的公知常识。

发明内容

[0010] 在第一个方面,本发明提供了镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: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)、氮化铥(YbN)、和氮化镥(LuN),及其任意两种或多种的合金。

[0011] 在第二个方面,本发明提供了制备本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0012] (a) 在存在镁源的情况下将稀土和氮源结合,并沉积镁掺杂的稀土氮化物材料。

[0013] 在第三个方面,本发明提供了通过第二个方面的方法制备的镁掺杂的稀土氮化物材料。

[0014] 本发明还提供了可通过第二个方面的方法获得的镁掺杂的稀土氮化物材料。

[0015] 本发明还提供了包含本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料的器件。

[0016] 本发明还可以概括地说单独地或集合地包含本发明的说明书中提及或指出的部分、元素和特征,以及任意两个或多个所述部分、元素或特征的任意的或全部的组合,且当此处提及在本发明涉及的技术领域中具有已知等价物的具体整数时,这样的已知等同物被视为引入此处,如同单独说明。

[0017] 此外,当用Markush族描述本发明的特征或方面时,本领域技术人员应理解也因此根据Markush族的任何单独的成员或成员的子集描述本发明。

[0018] 本文中使用的术语“和/或”指“和”或“或”两者。

[0019] 此说明书中使用的术语“包含”指“至少部分地由其组成”。当解释包括术语“包含”的说明书中的各陈述时,除了所述术语之后的那个或那些特征之外的特征也可以存在。相关术语例如“含”和“包括”也将以相同的方式解释。

[0020] 此说明书使用的术语“半绝缘”指镁掺杂的稀土氮化物材料在室温下具有约 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 至约 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。

[0021] 此说明书使用的术语“绝缘”指镁掺杂的稀土氮化物材料在室温下具有大于约 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。

[0022] 对于此处公开的数字的范围(例如1-10)意图还包括对于此范围内的所有有理数(例如1、1.1、2、3、3.9、4、5、6、6.5、7、8、9和10)以及该范围内的任意的有理数范围(例如2-8、1.5-5.5和3.1-4.7)的引用,并且因此此处明确地公开的所有范围的所有子范围都在此明确地公开。这些仅是具体期望的实例,且应认为列举的最低值和最高值之间的所有可能的数值的组合都以相似的方式明确地陈述于此申请中。

[0023] 尽管本发明广泛地如上所定义,但本领域技术人员应理解本发明不限于此且本发明还包括以下描述给出实例的实施方案。

附图说明

[0024] 将参考附图描述本发明,其中:

[0025] 图1显示了在包含沉积于硅上的AlN缓冲层的衬底上的Mg-掺杂的GdN层的结构的截面扫描电子显微镜图像,所述Mg-掺杂的GdN层具有GaN覆盖层;

[0026] 图2显示了Mg-掺杂的GdN层和未掺杂的GdN层的(111) x-射线摇摆曲线;

[0027] 图3显示了在包含沉积于硅上的AlN缓冲层的衬底上的Mg-掺杂的GdN层的次级离子质谱法镁曲线,所述Mg-掺杂的GdN层具有GaN覆盖层;

[0028] 图4(a)显示可Mg-掺杂的GdN层的平面内零场冷却磁化(in-plane zero field-cooled magnetisation);

[0029] 图4(b)显示了Mg-掺杂的GdN层的场依存性磁化(field-dependent magnetisation);以及

[0030] 图5显示了Mg-掺杂的GdN层的电阻率随电子载流子浓度的变化。

具体实施方式

[0031] 难以使用已知的基于UHV的方法生长半绝缘和绝缘的稀土氮化物材料。所述基于UHV的方法通常导致无意掺杂的薄膜,所述薄膜当为外延时,在室温下具有约 $0.05\text{--}10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 的电阻率和范围为 $10^{20}\text{--}10^{22}\text{cm}^{-3}$ 的与背景电子载流子浓度相关的n-型残余掺杂浓度,其源于氮空位且取决于生长条件。

[0032] 然而,本发明提供了镁掺杂的稀土氮化物材料,其中的一些为半绝缘的和绝缘的。本发明还提供了通过用为受体掺杂剂种类的镁掺杂生长中的稀土氮化物材料以补偿供体种类并增加电阻率,来制备这样的材料的方法。本发明的方法使得能够控制稀土氮化物材料的电导率由n-型至半绝缘和绝缘。

[0033] 因此,在第一个方面,本发明提供了镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: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),及其任意两种或多种的合金。

[0034] 本发明还提供了镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、EuN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、YbN、和LuN,及其任意两种或多种的合金,且其中与未掺杂的稀土氮化物材料相比较,所述镁掺杂的稀土氮化物材料具有增加的电导率。

[0035] 本发明还提供了半绝缘的或绝缘的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述稀土氮化物选自由以下:LaN、PrN、NdN、SmN、EuN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、YbN、和LuN,及其任意两种或多种的合金。

[0036] 本发明还提供了具有至少约 $25\Omega\cdot\text{cm}$ 的电阻率的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、EuN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、YbN、和LuN,及其任意两种或多种的合金。

[0037] 本发明还提供了具有至少约 $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 的电阻率的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中稀土氮化物选自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、EuN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、YbN、和LuN,及其任意两种或多种的合金。

[0038] 本发明还提供了具有约 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 至约 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、EuN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、YbN、和LuN,及其任意两种或多种的合金。

[0039] 本发明还提供了具有至少约 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、EuN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、YbN、和LuN,及其任意两种或多种的合金。

[0040] 在一些实施方案中,本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料具有至少约 $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在一些实施方案中,本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料具有至少约 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。

[0041] 相对照,未掺杂的GdN通常具有约 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。

[0042] 在一些实施方案中,所述稀土氮化物选自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、EuN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、YbN、和LuN。

[0043] 在一些实施方案中,所述稀土氮化物选自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、和LuN,及其任意两种或多种的合金。

[0044] 在一些实施方案中,所述稀土氮化物选自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、和LuN。

[0045] 在一些实施方案中,所述稀土氮化物选自由以下组成的组:NdN、SmN、EuN、GdN、DyN、HoN、ErN、和YbN,及其任意两种或多种的合金。

[0046] 在一些实施方案中,所述稀土氮化物选自由以下组成的组:NdN、SmN、EuN、GdN、DyN、HoN、ErN、和YbN。

[0047] 在一些实施方案中,所述稀土氮化物选自由以下组成的组:NdN、SmN、GdN、DyN、HoN、和ErN,及其任意两种或多种的合金。

[0048] 在一些实施方案中,所述稀土氮化物选自由以下组成的组:NdN、SmN、GdN、DyN、HoN、和ErN。

[0049] 在一些实施方案中,所述稀土氮化物为稀土氮化物合金。在一些实施方案中,所述稀土氮化物合金选自由以下组成的组:(Sm,Gd)N、(Gd,Ho)N、和(Gd,Dy)N。在一些实施方案中,所述稀土氮化物合金为(Sm,Gd)N。在一些实施方案中,所述稀土氮化物合金为(Gd,Ho)N。在一些实施方案中,所述稀土氮化物合金为(Gd,Dy)N。

[0050] 在一些实施方案中,所述稀土氮化物为GdN。

[0051] 出人意料地,已发现镁能有效地补偿稀土氮化物中的残留供体种类(即氮空位),并且在一些实施方案中产生至少半绝缘的稀土氮化物材料。

[0052] 在一些实施方案中,本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料包含约 10^{18} – 10^{21} 个镁原子/ cm^3 。在一些实施方案中,本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料包含约 10^{18} – 5×10^{20} 个镁原子/ cm^3 。在一些实施方案中,本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料包含约 10^{19} – 5×10^{20} 个镁原子/ cm^3 。

[0053] 然而,本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料可以另外包含一种或多种额外的掺杂剂。通常,本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料包含少于约 10^{21} 个原子/ cm^3 的额外一种或多种掺杂剂或其它杂质。在一些实施方案中,本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料包含少于约 10^{20} 个原子/ cm^3 的额外一种或多种掺杂剂或其它杂质。在一些实施方案中,本发明的镁掺杂的

稀土氮化物材料包含少于约 10^{19} 个原子/ cm^3 的额外一种或多种掺杂剂或其它杂质。

[0054] 在一些实施方案中,所述镁掺杂的稀土氮化物材料为薄膜。

[0055] 在一些实施方案中,所述膜厚度为约1-2000nm。在一些实施方案中,所述膜厚度为约5-2000nm。在一些实施方案中,所述膜厚度为约1-1000nm。在一些实施方案中,所述膜厚度为约5-1000nm。在一些实施方案中,所述膜厚度为约10-200nm。

[0056] 有利地,与未掺杂的稀土氮化物材料相比较,本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料具有增加的电阻率。然而,镁掺杂的稀土氮化物材料的磁性质通常与未掺杂的稀土氮化物材料的磁性质没有显著差异。

[0057] 镁掺杂的稀土氮化物材料的磁性质可以使用已知的技术和仪器例如超导量子干涉仪(SQUID)测量。在一些实施方案中,镁掺杂的稀土氮化物材料在低于约50K下,优选在低于约70K下是铁磁性的。

[0058] 此外,镁掺杂的稀土氮化物材料的结构性质通常与未掺杂的稀土氮化物材料的结构性质没有显著差异。

[0059] 镁掺杂的稀土氮化物材料的结构性质可以使用已知的技术和仪器例如x-射线衍射(XRD)测量法来测量。在一些实施方案中,镁掺杂的稀土氮化物材料具有与未掺杂的稀土氮化物基本上相同的XRD测量。

[0060] 在一些实施方案中,镁掺杂的稀土氮化物材料包含在衬底上的薄膜。

[0061] 适合的衬底与镁掺杂的稀土氮化物材料没有反应性,并且在用于制备镁掺杂的稀土氮化物材料的加工条件期间是稳定的。

[0062] 在一些实施方案中,衬底为导体。在其它实施方案中,衬底为半导体。在其它实施方案中,衬底为绝缘体。

[0063] 在一些实施方案中,衬底为晶体,但本发明不限于此。

[0064] 在一些实施方案中,镁掺杂的稀土氮化物材料是与衬底外延的。在其它实施方案中,镁掺杂的稀土氮化物材料为多晶的。

[0065] 在一些实施方案中,衬底为AlN、GaN或(Al, In, Ga)N合金。

[0066] 其它适合的衬底包括但不限于氧化钇-稳定的氧化锆(YSZ)和MgO。

[0067] 其它适合的衬底包括但不限于Al、W、Cr、Cu、Gd、Mg、TaN、NbN、GaAs、和MgF₂。

[0068] 适合的衬底还包括多层结构的材料。例如,多层结构的衬底可以包括与镁掺杂的稀土氮化物材料接触的缓冲层。

[0069] 在一些实施方案中,所述多层结构的材料包含未掺杂的稀土氮化物的缓冲层。

[0070] 在一些实施方案中,衬底包含Si或Al₂O₃,任选具有AlN或GaN的缓冲层。在其它实施方案中,缓冲层为(Al, In, Ga)N合金。

[0071] 在一些实施方案中,衬底包含沿(111)平面取向的脱氧的硅。在一些实施方案中,衬底包含具有外延AlN缓冲层的沿(111)平面取向的脱氧的硅。

[0072] 在一些实施方案中,镁掺杂的稀土氮化物材料被覆盖。

[0073] 由于它们在空气中分解,衬底上的稀土氮化物薄膜通常使用有效的覆盖层钝化,以避免与环境大气的反应。

[0074] 适合的覆盖层是与镁掺杂的稀土氮化物材料无反应性的。

[0075] 所述覆盖层可以是与镁掺杂的稀土氮化物材料外延的、多晶的、或无定形的。

[0076] 在一些实施方案中,所述覆盖层为导体。在其它实施方案中,所述覆盖层为半导体。在其它实施方案中,所述覆盖层为绝缘体。

[0077] 适于覆盖层的材料包括但不限于Al、W、Cr、Cu、Gd、Mg、TaN、NbN、Si、YSZ、GaN、GaAs、AlN、(Al, In, Ga)N合金、和MgF₂。

[0078] 在一些实施方案中,覆盖层选自AlN、GaN、(Al, In, Ga)N合金、和Si。

[0079] 在一些实施方案中,覆盖层选自AlN和GaN。有利地,AlN和GaN为透明的,允许光学测量。AlN和GaN的其它益处包括它们易于生长和随时间良好的化学稳定性。

[0080] 在一些实施方案中,覆盖层为GaN。

[0081] 镁掺杂的稀土氮化物材料可以通过在镁原子的存在下生长稀土氮化物而制备。然而,本发明不限于此,且镁掺杂的稀土氮化物材料可通过本领域技术人员已知的其它方法制备,这包括但不限于植入和扩散方法。

[0082] 因此,在第二个方面,本发明提供了制备本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0083] (a) 在存在镁源的情况下将稀土和氮源结合,并沉积镁掺杂的稀土氮化物材料。

[0084] 在一些实施方案中,将镁掺杂的稀土氮化物材料沉积于衬底上。适合的衬底为以上讨论的。

[0085] 因此,在一些实施方案中,本发明提供了制备本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0086] (a) 在存在镁源的情况下将稀土和氮源结合,并将镁掺杂的稀土氮化物材料沉积于衬底上。

[0087] 在一些实施方案中,所述方法还包括以下步骤:

[0088] (b) 将覆盖层沉积于步骤(a)中沉积的镁掺杂的稀土氮化物上。

[0089] 适合的覆盖层为以上讨论的。

[0090] 可以使用本领域技术人员公知的超高真空技术沉积镁掺杂的稀土氮化物材料和任选存在的覆盖层。适合的技术包括,但不限于,物理气相沉积(PVD),包括脉冲激光沉积(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沉积(MOCVD)。

[0091] 在一些实施方案中,镁掺杂的稀土氮化物材料和任选存在的覆盖层顺序地通过MBE沉积。在这些实施方案中的一些中,将反射高能电子衍射(RHEED)用于监控层的生长。

[0092] MBE装置中的基础压力通常为约 10^{-8} 托或更少。

[0093] 所述镁源为能够在生长表面上提供气态镁原子的含镁物质。在一些实施方案中,所述镁源为镁。

[0094] 在其中镁掺杂的稀土氮化物材料通过MBE沉积的那些实施方案中,镁源可以为含固体镁的渗透池,其在沉积期间蒸发。

[0095] 相似地,可以由稀土元素的来源例如含固体稀土的渗透池提供稀土,所述渗透池在沉积期间蒸发。

[0096] 本领域技术人员应理解镁掺杂的稀土氮化物材料中的掺杂水平可以通过控制镁和稀土蒸发的相对速率而控制。

[0097] 氮源在生长表面提供反应性氮原子。在一些实施方案中,所述氮源选自由以下组

成的组：纯分子氮、氨、和活性氮源例如氮等离子体或电离氮，或其任意两种或多种的混合物。

[0098] 在一些实施方案中，氮源选自由以下组成的组：纯分子氮、氨、和活性氮源例如氮等离子体或电离氮。

[0099] 在一些实施方案中，氮源为氨。

[0100] 氮源流量通常比稀土流量大至少100倍。如果氮源流量与稀土流量的比例为小于约100，则生成的膜可能被氮空位大量地掺杂。

[0101] 在其中镁掺杂的稀土氮化物材料通过MBE沉积的一些实施方案中，氮源的分压或束流等效压力(BEP)为约 10^{-5} – 10^{-3} 托，优选为约 10^{-5} – 10^{-4} 托。

[0102] 在一些实施方案中，氮源(BEP)为约 1.9×10^{-5} 托。

[0103] 在一些实施方案中，稀土(BEP)为约 10^{-8} – 10^{-7} 托。

[0104] 在一些实施方案中，稀土(BEP)为约 5×10^{-8} 托。

[0105] 在一些实施方案中，镁(BEP)为约 10^{-9} – 5×10^{-6} 托，优选为约 10^{-9} – 5×10^{-7} 托。

[0106] 镁掺杂的稀土氮化物材料通常以约0.01–1nm/s的速率沉积。在一些实施方案中，镁掺杂的稀土氮化物材料以约0.01–0.5nm/s的速率沉积。在一些实施方案中，镁掺杂的稀土氮化物材料以约0.01–0.15nm/s的速率沉积。在一些实施方案中，镁掺杂的稀土氮化物材料以约0.01–0.1nm/s的速率沉积。

[0107] 在一些实施方案中，镁掺杂的稀土氮化物材料在环境温度下或在升高的温度下沉积。

[0108] 镁掺杂的稀土氮化物材料通常在升高的温度下沉积，其中期望的是所述材料与待沉积其上的衬底外延。

[0109] 因此，在一些实施方案中，镁掺杂的稀土氮化物材料在约500–900°C的温度下沉积。在一些实施方案中，镁掺杂的稀土氮化物材料在约500–750°C的温度下沉积。

[0110] 然而，镁掺杂的稀土氮化物材料可以在低于上述温度的温度下沉积，或甚至在环境温度下沉积，特别是如果期望得到多晶材料时。在较低的温度下沉积镁掺杂的稀土氮化物材料通常导致较少的氮空位。

[0111] 沉积期间的温度可以方便地使用光学高温计或本领域中已知的其它适合的装置例如热电偶测量。

[0112] 在一些实施方案中，如上所讨论的，在存在氮源和镁源的情况下同时蒸发两种或更多种稀土元素，以提供其中稀土氮化物为合金的本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料。

[0113] 相似地，在其中衬底和/或覆盖层包含III族氮化物的那些实施方案中，也预期得到III族氮化物的合金。

[0114] 本领域技术人员应理解，在镁掺杂的稀土氮化物材料的沉积期间可以引入一种或多种掺杂剂。这样的掺杂剂可以改变生成的镁掺杂的稀土氮化物材料的磁性质和/或电性质。

[0115] 在第三个方面，本发明提供了通过第二个方面的方法制备的镁掺杂的稀土氮化物材料。

[0116] 本发明还提供了可通过第二个方面的方法获得的镁掺杂的稀土氮化物材料。

[0117] 本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料可以用于例如电子自旋器件、电子器件、和光

电子器件的制造。

[0118] 因此,本发明还提供了包含本发明的镁掺杂的稀土氮化物材料的器件。

[0119] 提供以下非限定性实施例以解释本发明,但不以任何方式限制本发明的范围。

[0120] 实施例

[0121] 在配有常规的Al、Ga、Mg和Gd蒸发池的分子束外延系统中生长用镁掺杂的氮化钆膜(Mg-掺杂的GdN)。收到的Al、Ga、Mg和Gd固体进料的纯度分别为6N5、7N5、5N和3N。原子氮种类通过生长表面上的氨(NH₃)的热活化分解而得到。NH₃的纯度为6N5。在Mg-掺杂的GdN的生长之前,在沿(111)平面取向的脱氧硅衬底上生长100nm厚度的AlN缓冲层。

[0122] 对于NH₃和Gd,分别使用 1.9×10^{-5} 托和 5×10^{-8} 托的束流等效压力(BEP)在650℃的衬底温度下生长Mg-掺杂的GdN膜,得到约 $0.12 \pm 0.01 \mu\text{m/h}$ 的生长速率。镁的BEP通常为 10^{-9} – 5×10^{-7} 托。

[0123] Mg-掺杂的GdN膜的厚度为100nm–200nm。Mg-掺杂的GdN层覆盖有60nm厚的GaN层,以防止在空气中分解。

[0124] 在上述条件下生长的未掺杂的GdN膜在室温下具有约 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率,而在GdN层中引入Mg导致更高的电阻率。Mg浓度为约 1×10^{19} 个原子/cm³和约 5×10^{19} 个原子/cm³的Mg-掺杂的GdN层分别具有约 $25 \Omega \cdot \text{cm}$ 和大于 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。

[0125] 除非另有说明,电阻率是使用van der Pauw几何学在室温下测量。

[0126] 在上述条件下生长的未掺杂的GdN膜在4K下的电阻率为约 $1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。Mg浓度为约 1×10^{19} 个原子/cm³和约 5×10^{19} 个原子/cm³的Mg-掺杂的GdN层在4K下的电阻率分别为约 $4 \Omega \cdot \text{cm}$ 和大于 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0127] 图1显示了衬底上的具有64nm厚的GaN覆盖层的140nm厚的Mg-掺杂的GdN层的结构的截面扫描电子显微镜图像,所述衬底包含沉积于硅上的106nm厚的AlN缓冲层。

[0128] Mg-掺杂的GdN层的晶序/质量与在相同条件下生长的未掺杂的GdN层相当。图2显示,对于在650℃下生长的浓度为 5×10^{19} 个Mg原子/cm³的140nm厚的Mg-掺杂的GdN层,(111)x-射线摇摆曲线的半峰全宽(FWHM)与未掺杂的GdN层的FWHM相当。

[0129] 图3显示衬底上的具有GaN覆盖层的Mg-掺杂的GdN层的次级离子质谱法(SIMS)镁曲线,所述衬底包含沉积于硅上的AlN缓冲层。镁的原子浓度为约 1×10^{19} 个原子/cm³。

[0130] 图4中显示的磁化曲线确认了Mg-掺杂的GdN层的磁性质基本上与未掺杂的GdN层的磁性质相同。图4(a)显示通过SIMS测量的Mg浓度为约 5×10^{19} 个原子/cm³的140nm厚的Mg-掺杂的GdN层在施加的2500e的场下的平面内零场-冷却(ZFC)磁化。未掺杂的GdN薄膜的居里温度为约70K。图4(b)显示通过SIMS测量的Mg浓度为约 5×10^{19} 个原子/cm³的140nm厚的Mg-掺杂的GdN层在5K下的场依存性磁化。未掺杂的GdN膜的磁矩为约7玻尔磁子每钆离子,且矫顽磁场为约1000e。

[0131] 在室温下,在具有不同Mg浓度的Mg-掺杂的GdN膜上进行电阻率和霍尔效应测量。图5显示了100nm厚的Mg-掺杂的GdN层的电阻率随电子载流子浓度的变化。室温电阻率随电子密度在五个数量级内相反地变化。例如,未掺杂的GdN层的电阻率为约 $0.002 \Omega \cdot \text{cm}$ 且电子载流子浓度为 $6.9 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,而Mg浓度为约 5×10^{19} 个原子/cm³的Mg-掺杂的GdN层的电阻率为约 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 且电子载流子浓度为 $6.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。

[0132] 本发明的各方面由以下各项描述:

[0133] 1. 镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: 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), 及其任意两种或多种的合金。

[0134] 2. 如条款1所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中与未掺杂的稀土氮化物材料相比, 所述镁掺杂的稀土氮化物材料具有增加的电阻率。

[0135] 3. 如条款1或2所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少约 $25 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0136] 4. 如条款1-3所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少约 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0137] 5. 如条款1-4所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为约 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ —约 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0138] 6. 如条款1-4所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少约 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0139] 7. 如条款1-6所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: LaN、PrN、NdN、SmN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、和LuN, 及其任意两种或多种的合金。

[0140] 8. 如条款1-6所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: NdN、SmN、EuN、GdN、DyN、HoN、ErN、和YbN, 及其任意两种或多种的合金。

[0141] 9. 如条款1-8所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: NdN、SmN、GdN、DyN、HoN、和ErN, 及其任意两种或多种的合金。

[0142] 10. 如条款1-7所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: LaN、PrN、NdN、SmN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、和LuN。

[0143] 11. 如条款1-6和8所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: NdN、SmN、EuN、GdN、DyN、HoN、ErN、和YbN。

[0144] 12. 如条款1-11所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: NdN、SmN、GdN、DyN、HoN、和ErN。

[0145] 13. 如条款1-12所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物为GdN。

[0146] 14. 如条款1-9所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物为稀土氮化物合金。

[0147] 15. 如条款14所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述稀土氮化物合金选自由以下组成的组: (Sm,Gd)N、(Gd,Ho)N、和(Gd,Dy)N。

[0148] 16. 如条款1-15所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其包含约 10^{18} — 10^{21} 个镁原子/ cm^3 。

[0149] 17. 如条款1-16所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其还包含一种或多种额外的掺杂剂。

[0150] 18. 如条款1-17所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其包含少于约 10^{21} 个原子/ cm^3 的额外一种或多种掺杂剂或其它杂质。

[0151] 19. 如条款1-18所述的镁掺杂的稀土氮化物材料, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物

材料在约50K以下为铁磁性的。

[0152] 20. 如条款1-19所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在约70K以下为铁磁性的。

[0153] 21. 如条款1-20所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料具有与未掺杂的稀土氮化物基本上相同的XRD测量。

[0154] 22. 如条款1-21所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料为薄膜。

[0155] 23. 如条款22所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述膜厚度为约1-2000nm。

[0156] 24. 如条款22或23所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述薄膜在衬底上。

[0157] 25. 如条款24所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料与衬底外延。

[0158] 26. 如条款24或25所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述衬底包含与所述镁掺杂的稀土氮化物材料接触的缓冲层。

[0159] 27. 如条款1-26所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料被覆盖。

[0160] 28. 如条款27所述的镁掺杂的稀土氮化物材料,其中覆盖层与所述镁掺杂的稀土氮化物材料外延。

[0161] 29. 制备镁掺杂的稀土氮化物材料的方法,其中所述稀土氮化物选自自由以下组成的组: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(YbN)、和氮化镥(LuN),及其任意两种或多种的合金,所述方法包括以下步骤:

[0162] (a) 在存在镁源的情况下将稀土和氮源结合,并沉积所述镁掺杂的稀土氮化物材料。

[0163] 30. 如条款29所述的方法,其中与未掺杂的稀土氮化物材料相比,所述镁掺杂的稀土氮化物材料具有增加的电阻率。

[0164] 31. 如条款29或30所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少约25 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0165] 32. 如条款29-31所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少约 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0166] 33. 如条款29-32所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为约 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ -约 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0167] 34. 如条款29-32所述的方法,其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料的电阻率为至少约 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0168] 35. 如条款29-34所述的方法,其中所述稀土氮化物选自自由以下组成的组:LaN、PrN、NdN、SmN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、和LuN,及其任意两种或多种的合金。

[0169] 36. 如条款29-34所述的方法,其中所述稀土氮化物选自自由以下组成的组:NdN、SmN、EuN、GdN、DyN、HoN、ErN、和YbN,及其任意两种或多种的合金。

[0170] 37. 如条款29-36所述的方法,其中所述稀土氮化物选自自由以下组成的组:NdN、SmN、GdN、DyN、HoN、和ErN,及其任意两种或多种的合金。

- [0171] 38. 如条款29-35所述的方法, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: LaN、PrN、NdN、SmN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、和LuN。
- [0172] 39. 如条款29-34和36所述的方法, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: NdN、SmN、EuN、GdN、DyN、HoN、ErN、和YbN。
- [0173] 40. 如条款29-39所述的方法, 其中所述稀土氮化物选自由以下组成的组: NdN、SmN、GdN、DyN、HoN、和ErN。
- [0174] 41. 如条款29-40所述的方法, 其中所述稀土氮化物为GdN。
- [0175] 42. 如条款29-37所述的方法, 其中所述稀土氮化物为稀土氮化物合金。
- [0176] 43. 如条款42所述的方法, 其中所述稀土氮化物合金选自由以下组成的组: (Sm, Gd)N、(Gd, Ho)N、和(Gd, Dy)N。
- [0177] 44. 如条款29-43所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料包含约 10^{18} - 10^{21} 个镁原子/cm³。
- [0178] 45. 如条款29-44所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料还包含一种或多种额外的掺杂剂。
- [0179] 46. 如条款29-45所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料包含少于约 10^{21} 个原子/cm³的额外一种或多种掺杂剂或其它杂质。
- [0180] 47. 如条款29-46所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在约50K以下为铁磁性的。
- [0181] 48. 如条款29-47所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在约70K以下为铁磁性的。
- [0182] 49. 如条款29-48所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料具有与未掺杂的稀土氮化物基本上相同的XRD测量。
- [0183] 50. 制备如条款1-23所述的镁掺杂的稀土氮化物材料的方法, 所述方法包括以下步骤:
- [0184] (a) 在存在镁源的情况下将稀土和氮源结合, 并沉积所述镁掺杂的稀土氮化物材料。
- [0185] 51. 如条款29-50所述的方法, 其中在衬底上沉积所述镁掺杂的稀土氮化物材料。
- [0186] 52. 如条款51所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料与所述衬底外延。
- [0187] 53. 如条款29-52所述的方法, 所述方法还包括以下步骤:
- [0188] (b) 将覆盖层沉积于步骤(a)中沉积的镁掺杂的稀土氮化物上。
- [0189] 54. 如条款53所述的方法, 其中所述覆盖层与所述镁掺杂的稀土氮化物材料外延。
- [0190] 55. 如条款29-54所述的方法, 其中使用超高真空技术沉积所述镁掺杂的稀土氮化物材料。
- [0191] 56. 如条款55所述的方法, 其中所述超高真空技术选自由以下组成的组: 物理气相沉积(PVD)、脉冲激光沉积(PLD)、DC/RF磁控溅射、热蒸发、和分子束外延(MBE)。
- [0192] 57. 如条款29-56所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料通过MBE沉积。
- [0193] 58. 如条款29-57所述的方法, 其中所述镁源为镁。
- [0194] 59. 如条款29-58所述的方法, 其中所述氮源选自由以下组成的组: 纯分子氮、氨、和活性氮源, 或其任意两种或多种的混合物。

- [0195] 60. 如条款59所述的方法, 其中所述活性氮源为氮等离子体或电离氮。
- [0196] 61. 如条款29-59所述的方法, 其中所述氮源为氨。
- [0197] 62. 如条款29-61所述的方法, 其中所述氮源流量比稀土流量大至少100倍。
- [0198] 63. 如条款29-62所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料通过MBE沉积, 且所述氮源的分压或束流等效压力 (BEP) 为约 10^{-5} - 10^{-3} 托。
- [0199] 64. 如条款63所述的方法, 其中所述稀土的BEP为约 10^{-8} - 10^{-7} 托。
- [0200] 65. 如条款63或64所述的方法, 其中镁的BEP为约 10^{-9} - 5×10^{-6} 托。
- [0201] 66. 如条款29-65所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料以约0.01-1nm/s的速率沉积。
- [0202] 67. 如条款29-66所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在环境温度下或升高的温度下沉积。
- [0203] 68. 如条款29-67所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在约500-900℃的温度下沉积。
- [0204] 69. 如条款29-68所述的方法, 其中所述镁掺杂的稀土氮化物材料在约500-750℃的温度下沉积。
- [0205] 70. 通过如条款29-69所述的方法制备的镁掺杂的稀土氮化物材料。
- [0206] 71. 可通过如条款29-69所述的方法获得的镁掺杂的稀土氮化物材料。
- [0207] 72. 一种器件, 其包含如条款1-28、70和71所述的镁掺杂的稀土氮化物材料。
- [0208] 并非意图将本发明的范围仅限制在上述实施例的范围内。如同本领域技术人员将理解的, 在不偏离所附权利要求中列举的本发明的范围的情况下可有许多变体。

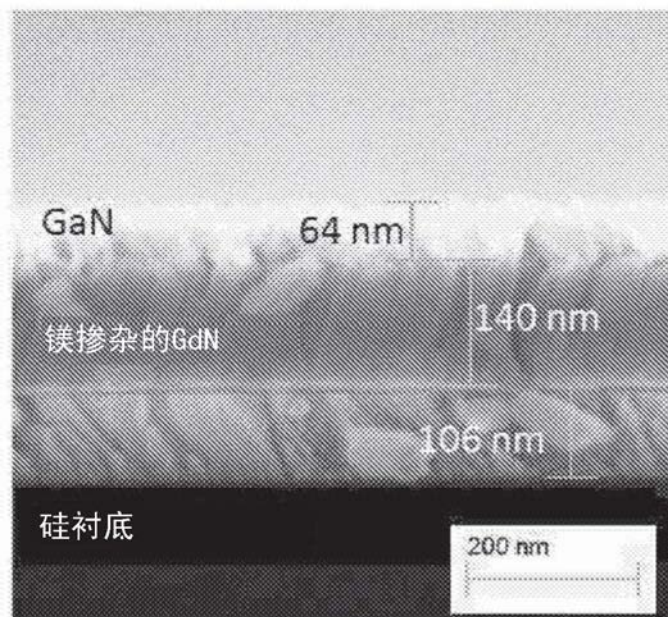


图1

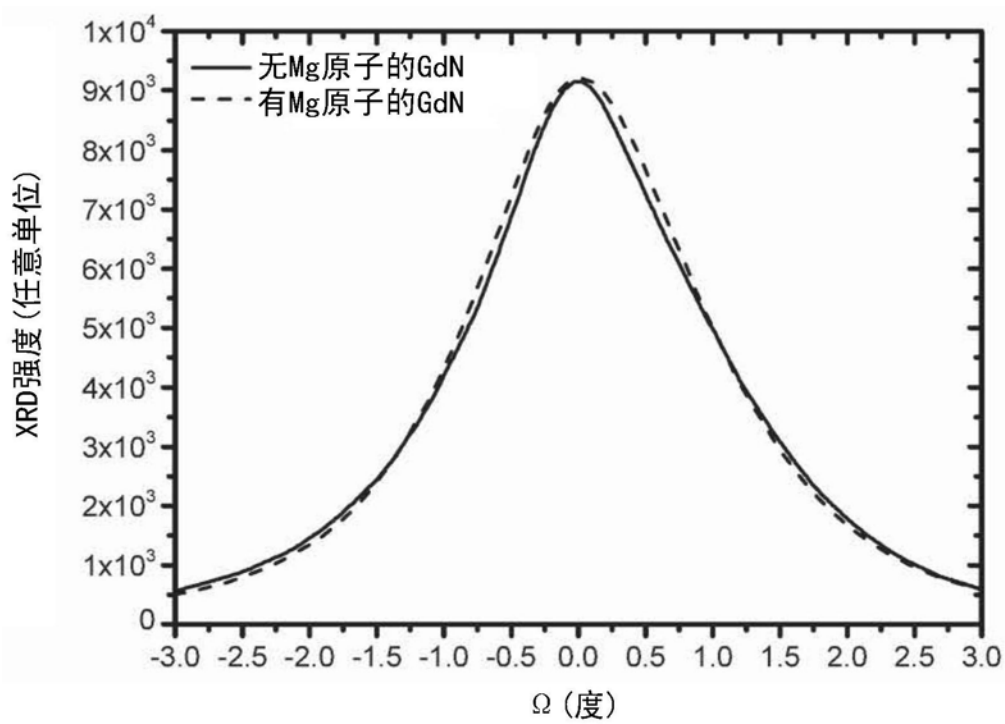


图2

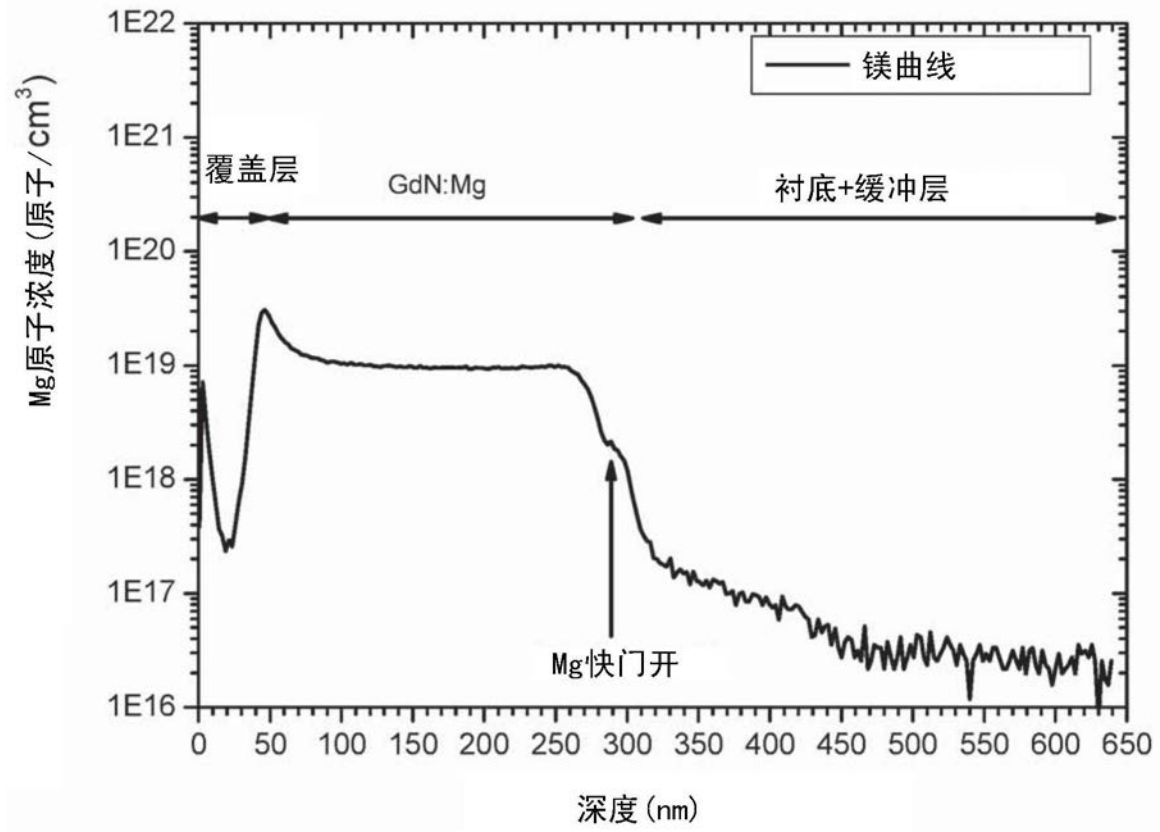


图3

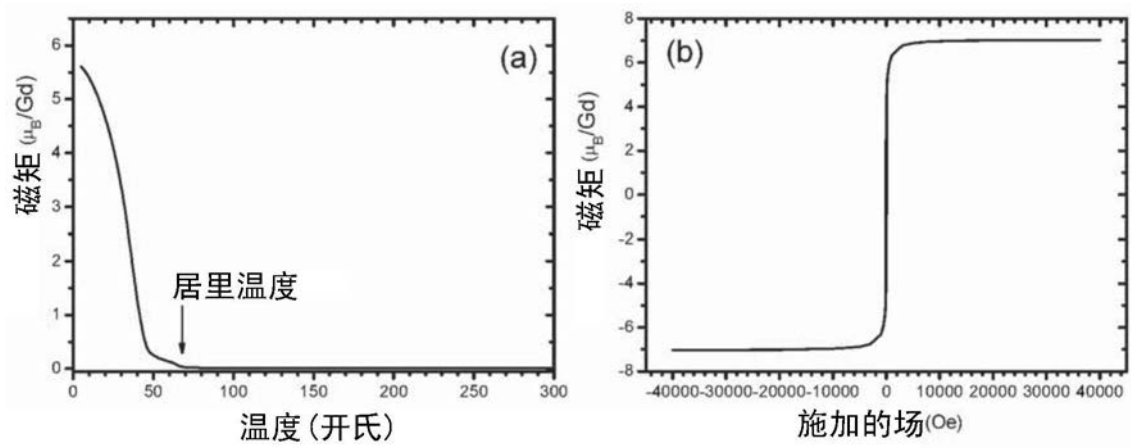


图4

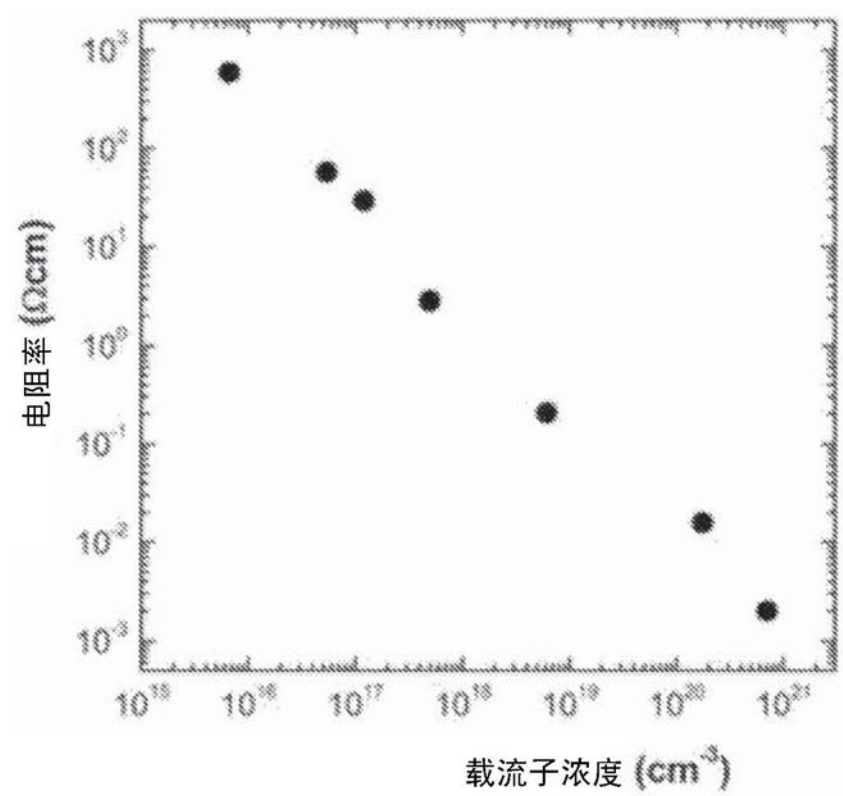


图5