

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

СПОСОБ СИНТЕЗА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (IN,GA)_N В НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ

Авторы: **Сибирёв Николай Владимирович (RU), Бердников Юрий Сергеевич (RU), Дубровский Владимир Германович (RU)**

на изобретение истекает **04 сентября 2039 г.**

Filler

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C30B 25/00 (2006.01)

C30B 25/16 (2006.01)

C30B 29/62 (2006.01)

C30B 29/40 (2006.01)

C23C 16/34 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C30B 25/005 (2019.08); C30B 25/165 (2019.08); C30B 29/62 (2019.08); C30B 29/403 (2019.08); C23C 16/303 (2019.08); C23C 16/455 (2019.08); B82B 3/0009 (2019.08); B82Y 40/00 (2019.08); Y10S 977/762 (2019.08); Y10S 977/817 (2019.08); Y10S 977/891 (2019.08); Y10S 977/932 (2019.08); C01P 2002/01 (2019.08); C01P 2004/16 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019127849, 04.09.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.09.2019

Дата регистрации:
08.06.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.09.2019

(45) Опубликовано: 08.06.2020 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

109431, Москва, ул. Привольная, 70, ООО "Джи
Пи Джи"

(72) Автор(ы):

Сибирёв Николай Владимирович (RU),
Бердников Юрий Сергеевич (RU),
Дубровский Владимир Германович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования " Санкт-Петербургский
национальный исследовательский
университет информационных технологий,
механики и оптики" (Университет ИТМО)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: MOHAMMED ZEGHOUE et al.
Compositional control of homogeneous InGaN
nanowires with the In content up to 90%,
Nanotechnology, 2019 Jan 25; 30(4):044001, стр.3-
6, 8, 9, 13, 14, фиг.1, 2. NAOYUKI TAKAHASHI
et al. Vapor-phase epitaxy of In_xGa_{1-x}N using
chloride sources, "Journal of Crystal Growth",
1998, 189/190, 37-41. SYRKIN A. et al., First (см.
прод.)

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (IN,GA)N В НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области материаловедения полупроводников и может быть использовано для получения однородных по составу сегментов нитевидных нанокристаллов In_xGa_{1-x}N. Способ формирования нитевидных нанокристаллов In_xGa_{1-x}N, где x=0,2-0,8, устойчивых в области метастабильных составов, осуществляют с помощью металхлоридной эпитаксии из газовой фазы при атмосферном давлении в реакторе с использованием газовых

прекурсоров GaCl и InCl₃, при выполнении которого поддерживают температуру в реакторе 660°C с допустимым отклонением ± до 10°C и осуществляют контроль за содержанием In в твердой фазе внутри нитевидных нанокристаллов за счет изменения соотношения потоков газовых прекурсоров элементов III группы GaCl и InCl₃, и поддержания соотношения потока прекурсора V группы NH₃ к суммарному потоку упомянутых прекурсоров III группы в пределах 26.

Техническим результатом является повышение стабильности нанокристаллической структуры

при увеличении в структуре доли индия. 3 ил., 1 табл.

(56) (продолжение):

all-HVPE grown InGaN/InGaN MQW LED structures for 460-510 nm, "Phys. stat. sol. (c)", 2008, 5, No. 6, 2244-2246.

R U 2 7 2 3 0 2 9 C 1

R U 2 7 2 3 0 2 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C30B 25/00 (2006.01)*C30B 25/16* (2006.01)*C30B 29/62* (2006.01)*C30B 29/40* (2006.01)*C23C 16/34* (2006.01)*C23C 16/455* (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*B82Y 40/00* (2011.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C30B 25/005 (2019.08); *C30B 25/165* (2019.08); *C30B 29/62* (2019.08); *C30B 29/403* (2019.08); *C23C 16/303* (2019.08); *C23C 16/455* (2019.08); *B82B 3/0009* (2019.08); *B82Y 40/00* (2019.08); *Y10S 977/762* (2019.08); *Y10S 977/817* (2019.08); *Y10S 977/891* (2019.08); *Y10S 977/932* (2019.08); *C01P 2002/01* (2019.08); *C01P 2004/16* (2019.08)

(21)(22) Application: **2019127849, 04.09.2019**(24) Effective date for property rights:
04.09.2019Registration date:
08.06.2020

Priority:

(22) Date of filing: **04.09.2019**(45) Date of publication: **08.06.2020** Bull. № 16

Mail address:

109431, Moskva, ul. Privolnaya, 70, OOO "Dzhi Pi
Dzhi"

(72) Inventor(s):

**Sibirev Nikolaj Vladimirovich (RU),
Berdnikov Yuriy Sergeevich (RU),
Dubrovskij Vladimir Germanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij natsionalnyj
issledovatel'skij universitet informacionnykh
tekhnologij, mekhaniki i optiki" (Universitet
ITMO) (RU)**

(54) METHOD FOR SYNTHESIS OF METASTABLE COMPOUNDS (In,Ga)N IN FILAMENTARY NANOCRYSTALS

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to material science of semiconductors and can be used to produce segments of filament-like nanocrystals of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Method of forming filamentary nanocrystals $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, where $x=0.2-0.8$, stable in the region of metastable compositions, is carried out using metal chloride epitaxy from the gas phase at atmospheric pressure in the reactor using gas precursors GaCl and InCl_3 , during which maintaining temperature in reactor 660 °C with allowable deviation

$\pm$ up to 10 °C and monitoring the In content in the solid phase inside the filamentary nanocrystals by varying the ratio of precursor gas streams of group III GaCl and InCl_3 elements, and maintaining flow ratio of NH_3 group precursor V to total flow of said group III precursors within 26.

EFFECT: high stability of the nanocrystalline structure while increasing indium content in the structure.

1 cl, 3 dwg, 1 tbl

Область техники

Изобретение относится к области материаловедения полупроводников и может быть использовано для получения однородных по составу сегментов нитевидных нанокристаллов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, с произвольным составом по In, с использованием эпитаксии металлоорганических соединений из газовой фазы, в том числе в области метастабильных составов.

Уровень техники

В настоящее время известна технология выращивания слоя нитрида галлия с использованием эпитаксии металлоорганических соединений из газовой фазы, что существенно улучшило морфологию поверхности слоя нитрида галлия за счет снижения количества раковин, образуемых на его поверхности и используется для изготовления нитридного полупроводникового устройства с улучшенными рабочими характеристиками (патент RU 2414549). Существует также технология получения слоев полупроводника, содержащих одну или более структуру с квантовыми ямами со встроенными квантовыми точками с высоким содержанием индия в нитриде индий-галлия, предложенная Чуа (Chua) и др. (патент США 6645885). Высокая концентрация индия в данном случае достижима только в малых объемах внутри квантовой точки. Технология использования металорганической гидридной эпитаксии из газовой фазы для получения светодиодных структур, представленная Ким и др. (патент США US 7132677 B2) позволяет получать слои нитрида индий-галлия $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ содержащие 25% атомов индия.

Помимо этого, метод роста InGaN метастабильных составов был описан при использовании подложек с соответствующим согласованием параметров решетки (N. Li Journal of Crystal Growth vol. 311 p. 4628).

Ни один из приведенных выше методов и технологий не позволяет контролировать содержание в составе кристалла атомов индия в широких пределах за счет регулировки ростовых параметров, таких как температура подложки или потоки газовых прекурсоров.

Раскрытие изобретения

Настоящее изобретение предлагает решение задачи по синтезу структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в форме нитевидных нанокристаллов с долей индия варьируемой в пределах от 0.2 до 0.8 при изменении температуры роста и соотношения потоков газовых прекурсоров.

Техническим результатом является повышение стабильности нанокристаллической структуры при увеличении в структуре доли индия.

Заявленный технический результат достигается за счет осуществления способа формирования нитевидных нанокристаллов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, с произвольным составом по In, устойчивых в области метастабильных составов, с помощью металхлоридной эпитаксии из газовой фазы при атмосферном давлении в реакторе с использованием газовых прекурсоров GaCl и InCl_3 , при выполнении которого поддерживают температуру в реакторе 660°C с допустимым отклонением $\pm$ до 10°C и осуществляют контроль за содержанием In в твердой фазе внутри нитевидных нанокристаллов за счет изменения соотношения потоков газовых прекурсоров элементов III группы GaCl и InCl_3 , и поддержания соотношения потока прекурсора V группы NH_3 к суммарному потоку упомянутых прекурсоров III группы в пределах 26.

Состав нитевидных нанокристаллов в метастабильной области предлагается стабилизировать за счет плавного изменения концентрации индия вдоль аксиального направления. При послойном росте нитевидных нанокристаллов плавное изменение

состава приводит к плавному изменению параметра решетки, что обеспечивает стабилизацию каждого последующего слоя кристаллической решетки за счет предыдущих.

5 Подавление распада метастабильного состояния происходит за счет накопления упругой энергии в формирующемся эпитаксиальном слое. В этом сходство с подходом в (N. Li Journal of Crystal Growth vol. 311 p. 4628), который, однако, подразумевает удачный
10 выбор подложки с нужным параметром решетки (позволяет растить конкретный состав). В предлагаемом методе вместо подбора подложки изменение параметра решетки происходит внутри нитевидного нанокристалла, а геометрия структуры позволяет избежать возникновения дефектов.

Особенность данного метода заключается в его применимости лишь в одномерных или квазиодномерных структурах, нитевидных нанокристаллах в частности с достаточно малым поперечным размером. В таких структурах эффективная релаксация упругих напряжений на боковой поверхности приводит к тому, что основной вклад в накопление
15 упругих энергий дает только участок структуры высотой в несколько радиусов наноструктуры [1, 2]. Таким образом, при увеличении поперечных размеров возрастает толщина переходного слоя, требуемая для стабилизации метастабильных составов. Использование нитевидных нанокристаллах диаметром менее 200 нанометров позволяет изменять постоянную решетки на 1% на расстоянии, сопоставимом с диаметром.

20 Краткое описание чертежей

Фиг. 1-3 иллюстрируют изображения нитевидных нанокристаллов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Осуществление изобретения

Формирование структур на подложках кремния осуществляется методом
25 металхлоридной эпитаксии из газовой фазы при атмосферном давлении в реакторе с использованием газовых прекурсоров GaCl и InCl₃. Пары GaCl образуются при высокой температуре (более 600°C) в результате реакции HCl в газовой фазе с галлием в жидкой фазе. Пары InCl₃ получаются в результате сублимации кристаллического InCl₃ при
30 500°C под воздействием потока азота.

Рост нитевидных нанокристаллов In_xGa_{1-x}N на подложке кремния (111) проходит при температуре 660°C. Контроль за составом нитевидных нанокристаллов, в частности содержанием индия в твердой фазе внутри нитевидных нанокристаллов, осуществляется за счет изменения соотношения потоков прекурсоров. При этом доля индия в газовой
35 фазе, определяемая соотношением потоков прекурсоров третьей группы, может меняться от 0.2 до 0.8, а отношение потока пятой группы к суммарному потоку третьей группы поддерживается около 26. В таблице 1 приведены значения давлений в потоке GaCl (P_{GaCl}) и соотношения давлений GaCl и InCl₃ (P_{GaCl}/P_{InCl3}) вместе с полученной долей индия (x) внутри нитевидных нанокристаллов.

40 На Фиг. 1-3 приведены изображения нитевидных нанокристаллов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в высоком разрешении, на которых видно высокое кристаллическое качество полученных наноструктур. На вставках приведены картины электронной дифракции.

Таким образом, осуществляется возможность управления составом нитевидных
45 нанокристаллов, в том числе в пределах области сегрегации объемных фаз, за счет регулировки потоков газовых прекурсоров. Увеличение отношения давлений в потоках прекурсоров галлия и индия позволяет получать доли индия внутри нитевидных нанокристаллов в диапазоне от 0,2 до 0,8.

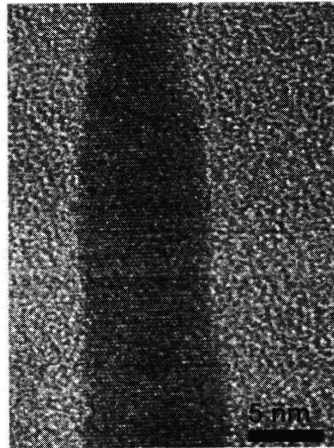
Таблица 1. Примеры полученных образцов

	P_{GaCl} , атм	$P_{\text{GaCl}}/P_{\text{InCl}_3}$	x
Образец 1	6×10^{-4}	0,43	0,8
Образец 2	8×10^{-4}	0,57	0,5
Образец 3	1×10^{-3}	0,72	0,2

(57) Формула изобретения

Способ формирования нитевидных нанокристаллов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, где $x=0,2-0,8$, устойчивых в области метастабильных составов, с помощью металхлоридной эпитаксии из газовой фазы при атмосферном давлении в реакторе с использованием газовых прекурсоров GaCl и InCl₃, при выполнении которого поддерживают температуру в реакторе 660°C с допустимым отклонением $\pm$ до 10°C и осуществляют контроль за содержанием In в твердой фазе внутри нитевидных нанокристаллов за счет изменения соотношения потоков газовых прекурсоров элементов III группы GaCl и InCl₃, и поддержания соотношения потока прекурсора V группы NH₃ к суммарному потоку упомянутых прекурсоров III группы, равным 26:1.

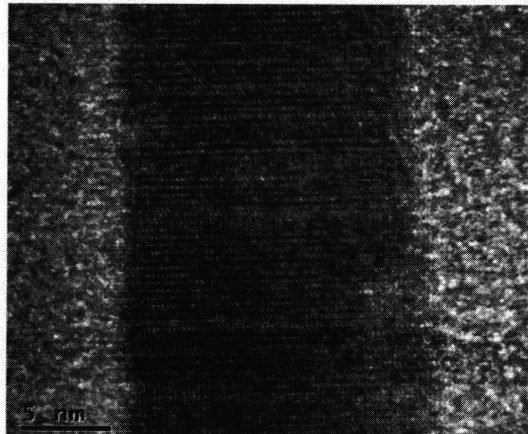
1



ПЭМ изображение In_{0.8}Ga_{0.2}N нитевидного нанокристалла (образец 1)

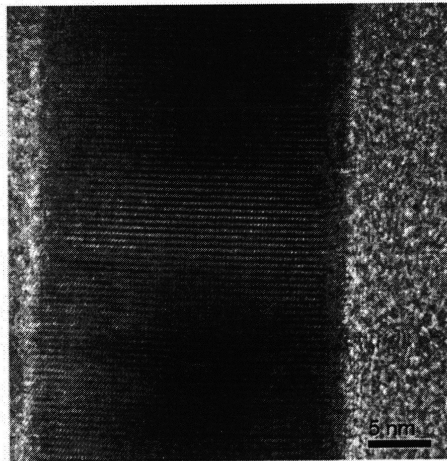
Фиг. 1

2



ПЭМ изображение In_{0,5}Ga_{0,5}N нитевидного нанокристалла (образец 2)

Фиг. 2



ПЭМ изображение $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ нитевидного нанокристалла (образец 3)

Фиг. 3