

**H01L 21/02** (2006.01)  
**H01L 33/06** (2010.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-563**  
(22) Přihlášeno: **22.10.2018**  
(40) Zveřejněno: **30.10.2019**  
**(Věstník č. 44/2019)**  
(47) Uděleno: **18.09.2019**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **30.10.2019**  
**(Věstník č. 44/2019)**

(56) Relevantní dokumenty:

Jianping Liu, et al.: Realization of InGaN laser diodes above 500 nm by growth optimization of the InGaN/GaN active region, Applied Physics Express, Volume 7, Number 11, Published 17 October 2014, <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/APEX.7.111001>.  
WO 2008056632 A; US 2009258452 A; US 2010150194 A; US 2014145147 A.

(73) Majitel patentu:

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Praha 8, Libeň, CZ

(72) Původce:

Ing. Alice Hospodková, Ph.D., Praha 6, Střešovice, CZ

Ing. Tomáš Hubáček, Praha 6, Střešovice, CZ

(74) Zástupce:

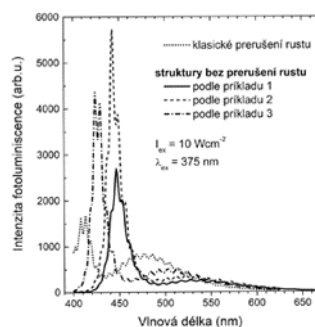
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i./CITT, Karel Bauer, Za Radnicí 835, 252 41 Dolní Břežany

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby epitaxní struktury s InGaN kvantovými jamami**

(57) Anotace:

Vynález se týká způsobu přípravy InGaN kvantových jam pomocí organokovové epitaxe nebo epitaxe z molekulárních svazků. Podstata vynálezu spočívá v překrytí InGaN tenkých vrstev (kvantových jam), které brání nežádoucí desorpci In z InGaN vrstvy a navíc má takto připravené rozhraní dokonalejší krystalografickou strukturu. Překryv InGaN kvantových jam probíhá bez přerušení růstu během procesu zvyšování teploty na teplotu nutnou pro růst bariérové, nejčastěji GaN vrstvy. Při růstu krycí vrstvy může být do reaktoru přidáváno malé množství In, čímž je ještě účinněji bráněno desorpci In z InGaN kvantových jam. Zvýšení koncentrace InN složky v kvantové jámě způsobem podle vynálezu je čtyřnásobné. Struktury s takto připraveným rozhraním mají několikanásobně vyšší intenzitu luminiscence. Pokud je struktura zabudována do oblasti p-n přechodu, lze ji využívat jako emisní diodu nebo fotovoltaickou strukturu. Vrstvy InGaN kvantových jam připravené podle tohoto vynálezu pomáhají prodloužit vlnovou délku emitovaného světla nebo rozšířit interval detekovaného světla k nižším energiím.



## Způsob výroby epitaxní struktury s InGaN kvantovými jamami

### Oblast techniky

5

Vynález se týká vícevrstevných polovodičových struktur na bázi nitridu gallia, které lze využít zejména pro svítivé diody, solární články nebo scintilátory, které obsahují kvantové jámy z InGaN (slitinového polovodiče z InN a GaN) se zvýšeným obsahem InN.

10

### Dosavadní stav techniky

Nejrozšířenější strukturou pro svítivé diody vyzařující v modré a zelené oblasti viditelného spektra jsou polovodičové struktury na bázi GaN s vnořenými tenkými vrstvami slitinového polovodiče InGaN, tzv. kvantovými jamami. Protože jsou zejména modré diody v současnosti široce využívány pro bílé osvětlení, podsvícení displejů počítačů, tabletů a mobilních telefonů, je tato oblast techniky pokryta řadou patentů, např. WO 2008056632, US 2009258452, US 2010150194, nebo US 2014145147. I z nepatentové literatury jsou známá řešení týkající se výše uvedené oblasti techniky, např. Jianping Liu, et al.: Realization of InGaN laser diodes above 500 nm by growth optimization of the InGaN/GaN active region, Applied Physics Express, Volume 7, Number 11, Published 17 October 2014. Všechny tyto patentové i nepatentové dokumenty se týkají různého druhu InGaN/GaN heterostruktur a jejich aplikací. V posledních letech se soustřeďuje snaha technologů na vytvoření struktury vyzařující na delších vlnových délkách od zelené až po oranžovou. Prodloužení vlnové délky vyzařovaného spektra však vyžaduje zvýšení obsahu InN v InGaN kvantových jamách, což je technologicky velice těžce proveditelné. In je ve srovnání s galliovým atomem velké a do struktury se zabudovává velmi neochotně jen za snížené teploty. Nižší teplota přípravy InGaN kvantových jam má však za následek snížení intenzity vyzařovaného světla kvůli nedokonalosti krystalové struktury. Navíc pro zvýšení intenzity vyzařovaného světla je nutné zvýšit teplotu epitaxe při růstu GaN vrstev oddělujících jednotlivé InGaN kvantové jámy. Při zvýšení teploty však dochází k desorpci InN složky z tenké InGaN vrstvy. Tomu se zabraňuje depozicí tenké krycí GaN vrstvy za nízké teploty, která je vyžadována pro epitaxi InGaN. Tloušťka této GaN krycí vrstvy odpovídá tloušťce jedné až dvou atomárních monovrstev. Teprve po zakrytí InGaN vrstvy nízkoteplotní GaN vrstvou je teplota zvýšena a při vyšší teplotě je připraven zbytek GaN bariéry [R.A.Oliver et al., Appl. Phys. Lett 103 (2013) 141114]. Schéma tohoto technologického postupu je znázorněno na obr. 1(a) pro kvantovou jámu s konstantním složením. Tento technologický postup však generuje krystalografické defekty snižující efektivitu luminiscence světelných diod. Navíc bylo zjištěno, že ani tento postup nezabraňuje dostatečně desorpci InN z kvantových jam. Pro zlepšení luminiscenčních vlastností kvantových jam lze použít kvantové jámy s gradovaným složením překryté opět nízkoteplotní GaN vrstvou [R.J.Choi et al., Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2763-6]. Schéma tohoto technologického postupu je znázorněno na obr. 1(b). V poslední době byl proto technology navržen nový typ krycích vrstev AlGaIn, protože Al atomy vytvářejí pevnější vazby a dokonaleji brání desorpci In [D.D.Koleske et al., J. Cryst. Growth 415 (2015) 57–64]. Nevýhodou tohoto postupu je však velice nedokonalé rozhraní, protože AlGaIn vyžaduje přirozeně ještě vyšší teplotu epitaxe pro vytvoření kvalitního krystalu.

Předložený vynález navrhuje nové složení a technologii výroby krycí vrstvy InGaIn kvantových jam tak, aby bylo zabráněno úniku InN z InGaIn tenkých vrstev a zároveň byla zachována vysoká krystalografická kvalita rozhraní mezi vrstvou kvantové jámy a bariéry.

50

### Podstata vynálezu

Jak je výše uvedeno, vynález se týká způsobu přípravy epitaxní vícevrstvé polovodičové struktury na bázi nitridu gallia GaN s vnořenými tenkými vrstvami směsného nitridu gallia a

55

india, tzv. kvantovými jamami. Směsný nitrid gallia a india je zde pro jednoduchost označován bez ohledu na poměr obsahu gallia Ga a india In jako InGaN, tedy vzorcem nevyjadřujícím stechiometrii. Při přípravě takovýchto vícevrstvých struktur se známým způsobem vylučováním z plynných prekurzorů nebo z molekulárních svazků epitaxně nanáší sled InGaN kvantových jam oddělených vrstvami, které mají funkci potenciálových bariér, a jsou označovány dále jako bariérové vrstvy. Při epitaxním nanášení InGaN kvantových jam se udržuje teplota nižší, než je teplota při epitaxním nanášení bariérových vrstev. Přitom je žádoucí při růstu bariérové vrstvy co nejvíce zabránit desorpci india z InGaN kvantové jámy. K tomu účelu je nezbytné vytvořit tenkou vrstvu mezi InGaN kvantovou jámou a bariérovou vrstvou, která této desorpci In brání. Tato vrstva je zde dále označována jako krycí vrstva a má již funkci potenciálové bariéry ke kvantové jámě. Původci vynálezu zjistili, že krycí vrstvu, která chrání InGaN kvantovou jámu, je možné vytvořit způsobem, při kterém se epitaxní růst bariérové vrstvy provádí bez přerušování dodávání atomů gallia, které se ve formě nitridu zabudovávají do krystalové mřížky.

Při způsobu podle vynálezu se vždy bezprostředně po nanesení InGaN kvantové jámy během zvyšování teploty kontinuálně nanáší krycí vrstva a následně při vyšší teplotě bariérová vrstva, přičemž epitaxní nanášení krycí a bariérové vrstvy se provádí ze směsi plynů obsahující organokovový prekurzor Ga a/nebo prekurzor Al a amoniak  $\text{NH}_3$ , přičemž toto nanášení krycí a bariérové vrstvy se provádí bez přerušování přivádění směsi plynů obsahující organokovový prekurzor Ga a/nebo prekurzor Al. Prekurzory pro růst těchto vrstev jsou typicky triethylgallium  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$  nebo trimethylgallium  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ , a trimethylindium  $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ . Použití  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$  snižuje, oproti  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ , uhlíkovou kontaminaci vrstev, avšak tento prekurzor nesmí být použit pro růst za teploty vyšší než  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , jinak dochází k reakci tohoto prekurzoru s amoniakem již v plynné fázi a k zastavení epitaxního růstu. Další složkou přiváděné směsi plynů je inertní plyn, zpravidla dusík.

Epitaxní nanášení krycí a/nebo bariérové vrstvy se s výhodou provádí ze směsi plynů obsahující organokovový prekurzor Ga a/nebo prekurzor Al a dále také prekurzor In. Prekurzor In se s výhodou přivádí zejména tehdy, kdy směs plynů pro nanášení krycí a/nebo bariérové vrstvy obsahuje prekurzor Al.

Nanášení krycí a bariérové vrstvy bez přerušování dodávání atomů, které se zabudovávají do krystalové mřížky, podle předloženého vynálezu je použitelné také při epitaxním nanášení uvedených nitridů kovů z molekulárních svazků. V této variantě způsobu se po dokončení růstu InGaN kvantové jámy pokračuje v nanášení krycí a bariérové vrstvy bez přerušování dodávání atomů, které se zabudovávají do krystalové mřížky, pouze zvýšením proudu Ga atomů.

Překrývání InGaN kvantových jam krycí vrstvou se provádí bez přerušování růstu během procesu zvyšování teploty na teplotu nutnou pro kvalitní růst bariérové, nejčastěji GaN vrstvy, jak bude dále ještě vysvětleno za pomoci připojených obrázků obr. 2(a)-(d). Krycí vrstvou se v rámci tohoto vynálezu rozumí tenká vrstva mezi InGaN kvantovou jámou a bariérovou vrstvou, která má strmě klesající gradient koncentrace In atomů. Při vytváření krycí vrstvy může být do reaktoru s výhodou přidáváno malé množství organokovového prekurzoru In. Přítomnost tohoto prekurzoru v reaktoru ještě účinněji brání desorpci In z InGaN kvantových jam. Teplota epitaxy se během růstu krycí vrstvy spojitě zvyšuje, čímž dochází k prudkému snižování obsahu InN v krycí vrstvě, protože In atomy se za vyšší teploty prakticky nezabudovávají. Epitaxní nanášení kvantové jámy se s výhodou provádí při teplotě nižší než  $780\text{ }^\circ\text{C}$  a nanášení bariérové vrstvy se s výhodou provádí při teplotě vyšší než  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Krycí vrstva tedy sestává z GaN nebo z InGaN s obsahem InN složky do 4 % molárních nebo InAlN s obsahem InN složky do 25 % molárních. Na takto připravené krycí vrstvě pak při pokračování provádění způsobu podle vynálezu pokračuje kontinuálně růst bariérové vrstvy, která je nejčastěji tvořena GaN, může však mít i jiná složení např. InGaN, InAlN, AlGaIn nebo InAlGaIn.

Kvantová jáma se s výhodou nanáší v tloušťce do 5 nm, krycí a bariérová vrstva se s výhodou nanáší v celkové tloušťce větší než 5 nm.

V průběhu nanášení InGaN kvantové jámy se s výhodou nastavuje poměr přiváděných organokovových prekurzorů india In a gallia Ga tak, aby bylo dosaženo obsahu nitridu india InN v InGaN kvantové jámě alespoň 12 % molárních. V případě použití InGaN krycí vrstvy se během zvyšování teploty bezprostředně po nanesení InGaN kvantové jámy zvýší přivádění prekurzoru Ga, a popřípadě omezí nebo zcela zastaví přivádění prekurzoru In. Obsah InN v krycí vrstvě strmě klesá ve směru epitaxního růstu od InGaN kvantové jámy k bariérové vrstvě v důsledku zvyšování epitaxní teploty, přičemž obsah InN v bariérové vrstvě je nejvýše 4 % molární. V případě použití InAlN krycí vrstvy se během zvyšování teploty bezprostředně po nanesení InGaN kvantové jámy zastaví přivádění prekurzoru Ga a zahájí se přivádění prekurzoru Al.

Vícevrstvé polovodičové struktury na bázi nitridu gallia pro svítivé diody, solární články nebo scintilátory, vyrobitelné způsobem podle vynálezu, jsou charakteristické tím, že prodlužují vlnovou délku emitovaného světla, případně absorpční hrany detekovaného světla o nejméně 15 nm a mají alespoň dvojnásobnou efektivitu luminiscence kvantových jam oproti obdobným strukturám vyrobených konvenčními způsoby, jak bude dále ještě vysvětleno v souvislosti s obr. 4. Tento účinek vynálezu původci připisují zkvalitnění krystalografické struktury v oblasti rozhraní InGaN/GaN. Pokud je struktura připravena jako fotovoltaická, zvýší se posunem absorpční hrany detekční účinnost struktury ve viditelné oblasti spektra.

#### Objasnění výkresů

Obr. 1. (a) Schéma sekvence vpouštění organokovových prekurzorů do reaktoru a průběhu epitaxní teploty během běžně používané technologie přípravy struktury s InGaN kvantovými jamami s konstantním složením, která se skládá z následujících kroků: časový interval t1-t2 – růst InGaN kvantové jámy, časový interval t2-t3 – nízkoteplotní růst GaN konzervující kvantovou jámu, časový interval t3-t4 – přerušení růstu, časový interval t4-t5 – růst bariérové vrstvy, časový interval t5-t6 – přerušení růstu.

Obr. 1 (b) Schéma sekvence vpouštění organokovových prekurzorů do reaktoru a průběhu epitaxní teploty během běžně používané technologie přípravy struktury s InGaN kvantovými jamami s gradovaným složením kvantové jámy, která se skládá z následujících kroků: časový interval t1-t2 – růst InGaN kvantové jámy, časový interval t2-t3 – nízkoteplotní růst GaN konzervující kvantovou jámu, časový interval t3-t4 – přerušení růstu, časový interval t4-t5 – růst bariérové vrstvy, časový interval t5-t6 – přerušení růstu.

Obr. 2. (a) Sekvence vpouštění organokovových prekurzorů do reaktoru a schéma průběhu teploty během růstu struktury podle tohoto vynálezu, kdy není přerušen růstový proces během zvyšování teploty epitaxe po ukončení růstu InGaN kvantové jámy. Schéma představuje způsob přípravy struktury podle příkladu 1. Technologický postup se skládá z následujících kroků: časový interval t1-t2 – růst InGaN kvantové jámy, časový interval t2-t3 – růst (In)GaN krycí vrstvy, časový interval t3-t4 – růst (In)GaN bariérové vrstvy, časový interval t4-t5 – přerušení růstu.

Obr. 2 (b) Sekvence vpouštění organokovových prekurzorů do reaktoru a schéma průběhu teploty během růstu struktury podle příkladu 2, kdy je část bariéry tvořena čistým GaN. Technologický postup se skládá z následujících kroků: časový interval t1-t2 – růst InGaN kvantové jámy, časový interval t2-t3 – růst (In)GaN krycí vrstvy, časový interval t3-t4 – růst GaN bariérové vrstvy, časový interval t4-t5 – přerušení růstu.

Obr. 2 (c) Sekvence vpouštění organokovových prekurzorů do reaktoru a schéma průběhu teploty během růstu struktury podle příkladu 3, kdy je celá bariéra tvořena čistým GaN. Technologický postup se skládá z následujících kroků: časový interval t1-t2 – růst InGaN kvantové jámy, časový

interval t2-t3 – růst GaN krycí vrstvy, časový interval t3-t4 – růst GaN bariérové vrstvy, časový interval t4-t5 – přerušení růstu.

5 Obr. 2 (d) Sekvence vpouštění organokovových prekurzorů do reaktoru a schéma průběhu teploty během růstu struktury podle příkladu 4, kdy je část bariéry tvořena InAlN. Technologický postup se skládá z následujících kroků: časový interval t1-t2 – růst InGaN kvantové jámy, časový interval t2-t3 – růst (In)GaN krycí vrstvy, časový interval t3-t4 – růst InAlN bariérové vrstvy, časový interval t4-t5 – přerušení růstu.

10 Obr. 3. Srovnání složení struktury podle tohoto vynálezu (viz obr. 2(a)) se s klasickou technologií s přerušením růstu během teplotní rampy (viz obr. 1(b)). Ve spodní části obrázku je znázorněn průběh změřené koncentrace In ve strukturách, v horní části obrázku průběh změřené koncentrace Ga. Zvýšení koncentrace InN složky v kvantové jámě dosažené způsobem přípravy podle tohoto vynálezu je čtyřnásobné ve srovnání s klasickou technologií přípravy. Koncentrace jednotlivých typů atomů byla změřena metodou hmotnostní spektroskopie sekundárně odprášených iontů s vysokým hloubkovým rozlišením. Hloubkového profilu bylo dosaženo postupným pomalým iontovým odprašováním heterostruktury. Na obr. 3 je znázorněna, vždy v molárních procentech, koncentrace Ga podle dosavadního stavu techniky tečkovanou čarou a koncentrace Ga podle vynálezu čárkovanou čarou, a koncentrace In podle dosavadního stavu techniky čerchovanou čarou a koncentrace In podle vynálezu plnou čarou.

Obr. 4. Porovnání fotoluminiscenční spekter struktur s deseti InGaN vrstvami kvantových jam připravených podle tohoto vynálezu (podle příkladů 1-3, viz schéma na obr. 2(a)-(c)) a struktury připravené klasickou metodou podle stavu techniky s přerušením růstu po depozici InGaN kvantové jámy a tenké GaN vrstvy deponované při stejné teplotě jako InGaN kvantová jáma (viz schéma na obr.

1(b)). Pro struktury připravené podle tohoto vynálezu byla prodloužena vlnová délka emitovaného světla a zároveň zvýšena intenzita luminiscence.

30 Obr. 5. Obrázek přechodu InGaN/GaN heterostruktury připravené podle příkladu 1 pořízený s atomárním rozlišením metodou transmisní elektronové mikroskopie. InGaN kvantové jámy jsou zobrazeny jako oblasti s tmavším kontrastem. Z obrázku je patrné postupné snižování koncentrace In u horního rozhraní kvantových jam způsobené zvyšováním teploty epitaxe během růstu krycí vrstvy. Na obrázku je vyznačeno měřítko.

#### Příklady uskutečnění vynálezu

40 Příklad 1 - Fotoluminiscenční struktura s InGaN bariérovými vrstvami a (In)GaN krycími vrstvami mezi deseti InGaN kvantovými jamami s gradovaným složením

Vícevrstvá polovodičová struktura s deseti InGaN kvantovými jamami byla připravena standardně používanou metodou nízkotlaké plynné epitaxe z organokovových sloučenin (LP MOVPE). Každá dvojice InGaN kvantových jam a bariér byla připravena následujícím technologickým postupem podle obr. 2(a): Růst probíhal za sníženého tlaku, tlak v reaktoru byl 400 mbar po dobu růstu obou vrstev. Před růstem InGaN kvantové jámy byl přerušen růst a snížena teplota na 750 °C. Jednotlivé InGaN kvantové jámy byly připraveny v intervalu časů t1-t2 (v příkladném provedení byla doba od t1 do t2 97 s) s gradovaným složením postupným snižováním epitaxní teploty během růstu InGaN na počátku až k teplotě 730 °C (25 s), následovala epitaxe při konstantní teplotě (42 s), a posléze byla opět zvyšována epitaxní teplota na konci růstu kvantových jam k teplotě 770 °C (30 s). Po růstu InGaN vrstvy byl skokově zvýšen molární zlomek TEGa z  $1,3 \cdot 10^{-6}$  (používaný pro růst InGaN kvantové jámy) na  $1,9 \cdot 10^{-5}$  (pro růst bariérové vrstvy), průtok TMIn prekurzoru zůstal zachován (molární zlomek  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Bez přerušení růstu byla v intervalu časů t2-t3 (70 s) zvyšována teplota epitaxe z hodnoty 770 °C

na 820 °C. Také při růstu bariér v intervalu časů t3-t4 (170 s) po dosažení teploty 820 °C byl zachován průtok TMI<sub>n</sub> do reaktoru. Po dokončení růstu bariérové vrstvy byl růst přerušen v intervalu časů t4-t5 (270 s) kvůli snížení teploty a stabilizaci podmínek pro růst následující kvantové jámy. Profil teploty i schéma vpouštění prekurzorů do reaktoru je znázorněn na obr. 2(a). Takto připravená heterostruktura měla 12 % molárních InN složky v InGa<sub>N</sub> kvantové jámě tloušťku kvantové jámy 3,5 nm a bariérové vrstvy obsahovaly 4 % molární InN složky. Krycí a bariérová vrstva mezi InGa<sub>N</sub> kvantovou jámou a bariérovou vrstvou měla gradované složení. Krycí a bariérová vrstva měly sumární tloušťku 8 nm. Obrázek řezu strukturou podle tohoto příkladu s atomovým rozlišením pořízený metodou transmisní elektronové mikroskopie je na obr. 5, ze kterého je zřetelně vidět gradované složení krycí vrstvy u horního rozhraní kvantových jam. Fotoluminiscence struktury podle tohoto vynálezu je ukázána na obr. 4.

Příklad 2 - Fotoluminiscenční struktura s Ga<sub>N</sub> bariérovými vrstvami a (In)Ga<sub>N</sub> krycími vrstvami mezi deseti InGa<sub>N</sub> kvantovými jamami s gradovaným složením

Vícevrstvá polovodičová struktura s deseti InGa<sub>N</sub> kvantovými jamami byla metodou nízkotlaké plyné epitaxe z organokovových sloučenin (LP MOVPE). Každá dvojice InGa<sub>N</sub> kvantových jam a bariér byla připravena následujícím technologickým postupem podle obr. 2(b): Růst probíhal za sníženého tlaku, tlak v reaktoru byl 400 mbar po dobu růstu obou vrstev. Před růstem InGa<sub>N</sub> kvantové jámy byl přerušen růst a snížena teplota na 750 °C. Jednotlivé InGa<sub>N</sub> kvantové jámy byly připraveny v intervalu časů t1-t2 (97 s) s gradovaným složením postupným snižováním epitaxní teploty během růstu InGa<sub>N</sub> na počátku až k teplotě 730 °C (25 s), následovala epitaxe při konstantní teplotě (42 s), a posléze byla opět zvyšována epitaxní teplota na konci růstu kvantových jam k teplotě 770 °C (30 s). Po růstu InGa<sub>N</sub> vrstvy byl skokově zvýšen molární zlomek TEGa z  $1,3 \cdot 10^{-6}$  (používaný pro růst InGa<sub>N</sub> kvantové jámy) na  $1,9 \cdot 10^{-5}$  (pro růst bariérové vrstvy), průtok TMI<sub>n</sub> prekurzoru zůstal zachován (molární zlomek  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Bez přerušení růstu byla v intervalu časů t2-t3 (70 s) zvyšována teplota epitaxe z hodnoty 770 °C na 820 °C. Po dosažení teploty 820 °C byl zastaven průtok TMI<sub>n</sub> do reaktoru a bariérová vrstva byla připravena v intervalu časů t3-t4 (170 s) z čistého Ga<sub>N</sub>. Po dokončení růstu bariérové vrstvy byl růst přerušen v intervalu časů t4-t5 (270 s) kvůli snížení teploty pro růst následující kvantové jámy. Profil teploty i průtok prekurzorů je znázorněn na obr. 2(b). Takto připravená heterostruktura měla 12 % molárních InN složky v InGa<sub>N</sub> kvantové jámě tloušťku kvantové jámy 3,5 nm a Ga<sub>N</sub> bariérovou vrstvou. Krycí vrstva mezi InGa<sub>N</sub> kvantovou jámou a bariérovou vrstvou měla gradované složení. Fotoluminiscence struktury podle tohoto vynálezu je ukázána na obr. 4.

Příklad 3 - Fotoluminiscenční struktura s Ga<sub>N</sub> bariérovými vrstvami i Ga<sub>N</sub> krycími vrstvami mezi deseti InGa<sub>N</sub> kvantovými jamami s gradovaným složením

Vícevrstvá polovodičová struktura s deseti InGa<sub>N</sub> kvantovými jamami byla připravena metodou nízkotlaké plyné epitaxe z organokovových sloučenin (LP MOVPE). Každá dvojice InGa<sub>N</sub> kvantových jam a bariér byla připravena následujícím technologickým postupem, viz obr. 2(c): Růst probíhal za sníženého tlaku, tlak v reaktoru byl 400 mbar po dobu růstu obou vrstev. Před růstem InGa<sub>N</sub> kvantové jámy byl přerušen růst a snížena teplota na 750 °C. Jednotlivé InGa<sub>N</sub> kvantové jámy byly připraveny v intervalu časů t1-t2 (97 s) s gradovaným složením postupným snižováním epitaxní teploty během růstu InGa<sub>N</sub> kvantové jámy na počátku až k teplotě 730 °C (25 s), následovala epitaxe při konstantní teplotě (42 s), a posléze byla opět zvyšována epitaxní teplota na konci růstu kvantových jam k teplotě 770 °C (30 s). Po růstu InGa<sub>N</sub> vrstvy byl skokově zvýšen molární zlomek TEGa z  $1,3 \cdot 10^{-6}$  (používaný pro růst InGa<sub>N</sub> kvantové jámy) na  $1,9 \cdot 10^{-5}$  (pro růst bariérové vrstvy), průtok TMI<sub>n</sub> prekurzoru byl v tomto případě přerušen. Bez přerušení růstu byla v intervalu časů t2-t3 (70 s) zvyšována teplota epitaxe z hodnoty 770 na 820 °C. Po dosažení teploty 820 °C dále bez přerušení pokračovala v intervalu časů t3-t4 (170 s) epitaxe Ga<sub>N</sub> bariérové vrstvy. Po dokončení růstu bariérové vrstvy byl růst přerušen v intervalu časů t4-t5 (270 s) kvůli snížení teploty a stabilizaci podmínek pro růst následující kvantové jámy. Profil teploty i průtok prekurzorů je znázorněn na obr. 2(c). Takto připravená heterostruktura

měla 12 % molárních InN složky v InGaN kvantové jámě tloušťku kvantové jámy 2,5 nm a GaN bariérovou vrstvou. Rozhraní mezi krycí vrstvou a InGaN kvantovou jámou mělo strmý gradient koncentrace In atomů. Sumární tloušťka krycí a bariérové vrstvy byla 7 nm. Fotoluminiscence struktury podle tohoto vynálezu je ukázána na obr. 4.

5

Příklad 4 - Fotoluminiscenční struktura s AlInN bariérovými vrstvami a InGaN krycími vrstvami mezi deseti InGaN kvantovými jamami s konstantním složením

Vícevrstvá polovodičová struktura s deseti InGaN kvantovými jamami byla připravena standardně používanou metodou nízkotlaké plynné epitaxe z organokovových sloučenin (LP MOVPE). Každá dvojice InGaN kvantových jam a bariér byla připravena následujícím technologickým postupem, viz obr. 2(d): Růst probíhal za sníženého tlaku, tlak v reaktoru byl 400 mbar po dobu růstu obou vrstev. Před růstem InGaN kvantové jámy byl přerušen růst a snížena teplota na 730 °C. Jednotlivé InGaN kvantové jámy byly připraveny v intervalu časů t1-t2 (97 s) s konstantním složením při teplotě 730 °C. Po růstu InGaN vrstvy byl skokově zvýšen molární zlomek TEGa z  $1,3 \cdot 10^{-6}$  (používaný pro růst InGaN kvantové jámy) na  $1,9 \cdot 10^{-5}$ , průtok TMIn prekurzoru zůstal zachován (molární zlomek  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Bez přerušení růstu byla v intervalu časů t2-t3 (70 s) zvyšována teplota epitaxe z hodnoty 730 °C na 820 °C. Po dosažení teploty 820 °C byl zastaven průtok TMGa a vpuštěn TMAI do reaktoru a bariérová vrstva byla připravena v intervalu časů t3-t4 (170 s) z AlInN. Po dokončení růstu bariérové vrstvy byl růst přerušen v intervalu časů t4-t5 (270 s) kvůli snížení teploty pro růst následující kvantové jámy. Profil teploty i průtok prekurzorů je znázorněn na obr. 2(d). Takto připravená heterostruktura měla 12 % molárních InN složky v InGaN kvantové jámě tloušťku kvantové jámy 3,5 nm a krycí vrstva byla tvořena InGaN se složením klesajícím ke 4 % molárním InN složky a měla tloušťku 1,5 nm. Bariérová vrstva byla tvořena AlInGaN s 15 % molárními InN a 30 % molárními GaN složky způsobené paměťovým efektem reaktoru, 65% molárními AlN složky. Tloušťka bariérové vrstvy byla 9 nm.

Příklad 5 - Fotoluminiscenční struktura s AlInN bariérovými vrstvami a InGaN krycími vrstvami mezi deseti InGaN kvantovými jamami se zvýšeným obsahem InN

Vícevrstvá polovodičová struktura s deseti InGaN kvantovými jamami byla připravena standardně používanou metodou nízkotlaké plynné epitaxe z organokovových sloučenin (LP MOVPE). Každá dvojice InGaN kvantových jam a bariér byla připravena následujícím technologickým postupem, viz obr. 2(d) avšak s odlišnou růstovou teplotou kvantové jámy: Růst probíhal za sníženého tlaku, tlak v reaktoru byl 400 mbar po dobu růstu obou vrstev. Před růstem InGaN kvantové jámy byl přerušen růst a snížena teplota na 680 °C. Jednotlivé InGaN kvantové jámy byly připraveny v intervalu časů t1-t2 (97 s) s konstantním složením při teplotě 680 °C. Po růstu InGaN vrstvy byl skokově zvýšen molární zlomek TEGa z  $1,3 \cdot 10^{-6}$  (používaný pro růst InGaN kvantové jámy) na  $1,9 \cdot 10^{-5}$ , průtok TMIn prekurzoru zůstal zachován (molární zlomek  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Bez přerušení růstu byla v intervalu časů t2-t3 (140 s) zvyšována teplota epitaxe z hodnoty 680 °C na 820 °C. Po dosažení teploty 820 °C byl zastaven průtok TMGa a vpuštěn TMAI do reaktoru a bariérová vrstva byla připravena v intervalu časů t3-t4 (170 s) z AlInN. Po dokončení růstu bariérové vrstvy byl růst přerušen v intervalu časů t4-t5 (270 s) kvůli snížení teploty pro růst následující kvantové jámy. Profil teploty i průtok prekurzorů je znázorněn na obr. 2(d). Takto připravená heterostruktura měla 20 % molárních InN složky v InGaN kvantové jámě, tloušťku kvantové jámy 3,5 nm a krycí vrstva byla tvořena InGaN se složením klesajícím ke 4 % molárním InN složky a měla tloušťku 3 nm. Bariérová vrstva byla tvořena AlInGaN s 15 % molárními InN a 30 % molárními GaN složky způsobené paměťovým efektem reaktoru, 65 % molárními AlN složky. Tloušťka bariérové vrstvy byla 9 nm.

#### Průmyslová využitelnost

Vícevrstvá polovodičová struktura připravená podle vynalezeného technologického postupu je vhodná pro zabudování do emisních diod s vlnovou délkou ve viditelné oblasti spektra, do

solárních článků nebo tandemových solárních článků pro absorpci světla ve viditelné spektrální oblasti 400-700 nm, případně do scintilátorových struktur.

5

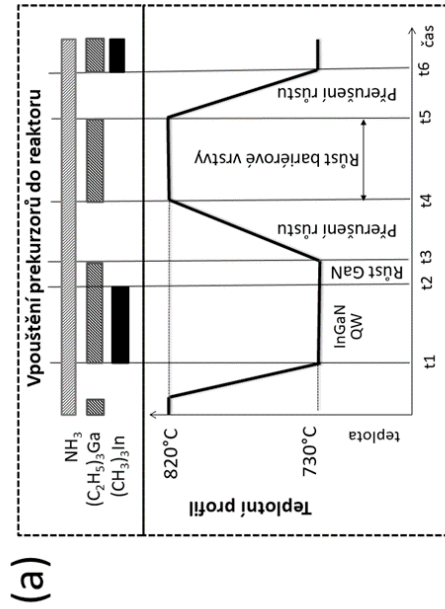
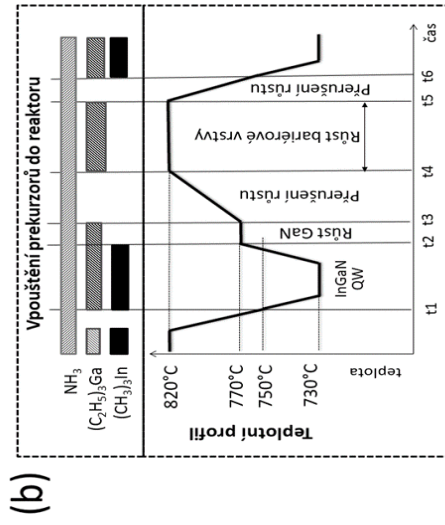
## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy vícevrstevných struktur na bázi GaN, při kterém se epitaxně nanáší sled InGaN kvantových jam oddělených bariérovými vrstvami vylučováním z plynných prekurzorů, přičemž při epitaxním nanášení InGaN kvantových jam se udržuje teplota nižší než je teplota při epitaxním nanášení bariérových vrstev, **vyznačující se tím**, že vždy bezprostředně po nanesení InGaN kvantové jámy se během zvyšování teploty kontinuálně nanáší krycí vrstva a následně při vyšší teplotě bariérová vrstva, přičemž epitaxní nanášení krycí a bariérové vrstvy se provádí ze směsi plynů obsahující organokovový prekurzor Ga a/nebo prekurzor Al.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že epitaxní nanášení krycí a/nebo bariérové vrstvy se provádí ze směsi plynů obsahující organokovový prekurzor Ga a/nebo prekurzor Al, a dále také prekurzor In.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že epitaxní nanášení kvantové jámy se provádí při teplotě nižší než 780 °C a nanášení bariérové vrstvy se provádí při teplotě vyšší než 800 °C.
4. Způsob podle nároku 1 nebo 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že kvantová jáma se nanáší v tloušťce do 5 nm, krycí a bariérová vrstva se nanáší v celkové tloušťce větší než 5 nm.
5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že v průběhu nanášení InGaN kvantové jámy se nastavuje poměr přiváděných organokovových prekurzorů indium a gallia Ga pro dosažení obsahu indiumnitridu InN v InGaN kvantové jámě alespoň 12 % molárních, bezprostředně po nanesení InGaN kvantové jámy se během zvyšování teploty zvýší přivádění prekurzoru Ga a popřípadě omezí nebo zcela zastaví přivádění prekurzoru In pro zajištění obsahu InN v krycí vrstvě strmě klesajícího ve směru růstu a obsahu InN v bariérové vrstvě nejvýše 4 % molární.

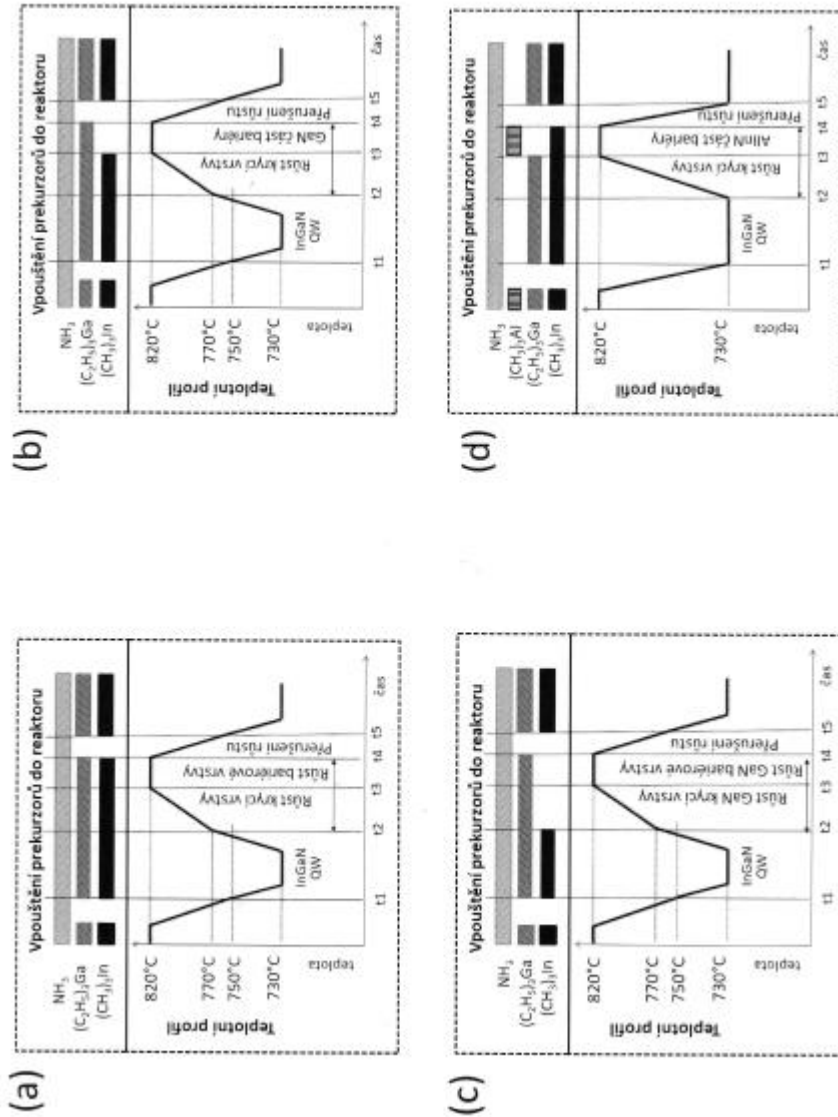
35

5 výkresů

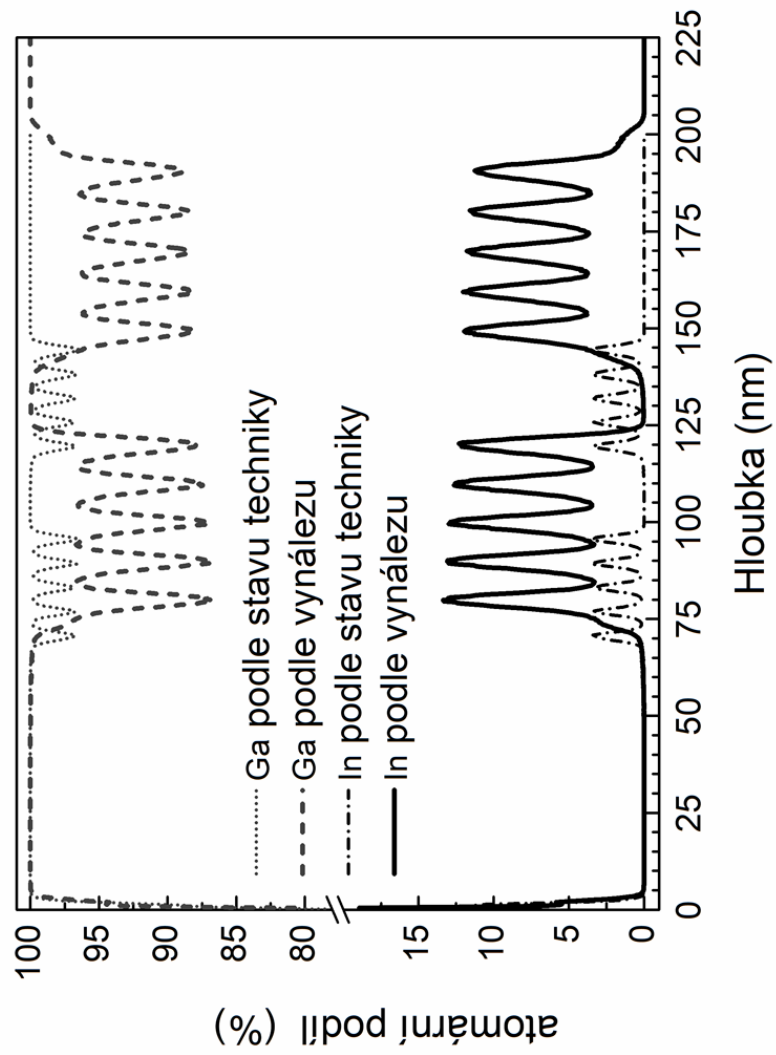




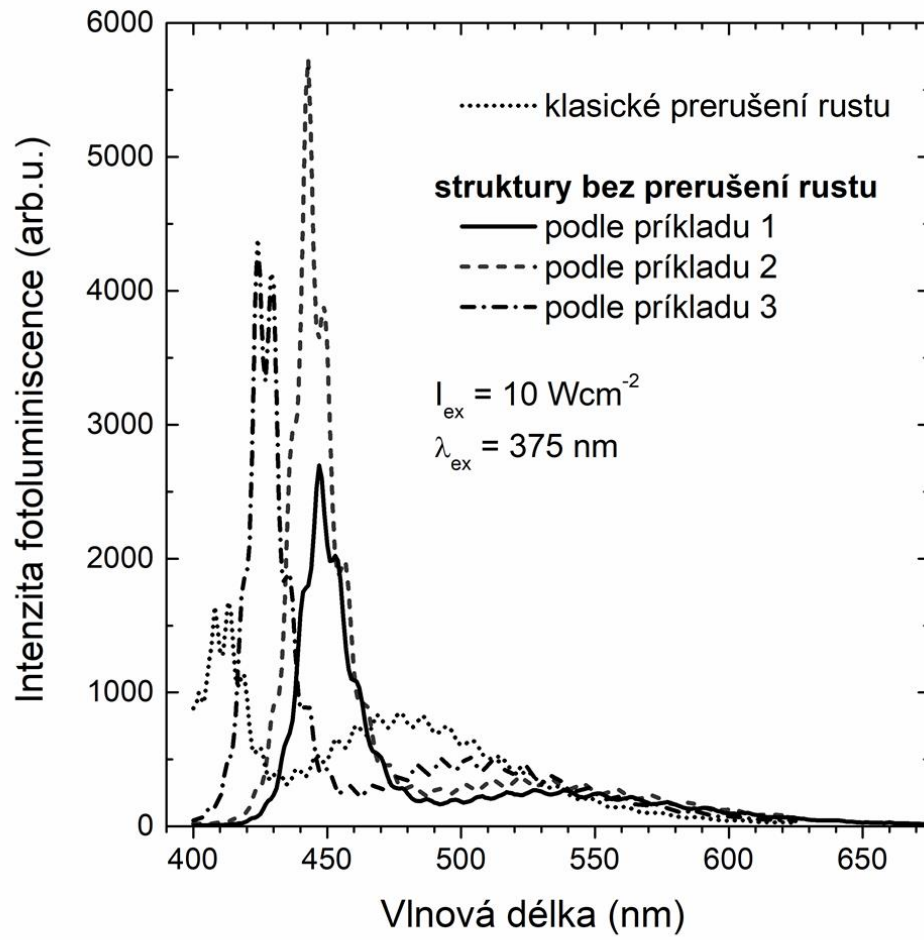
Obr. 1



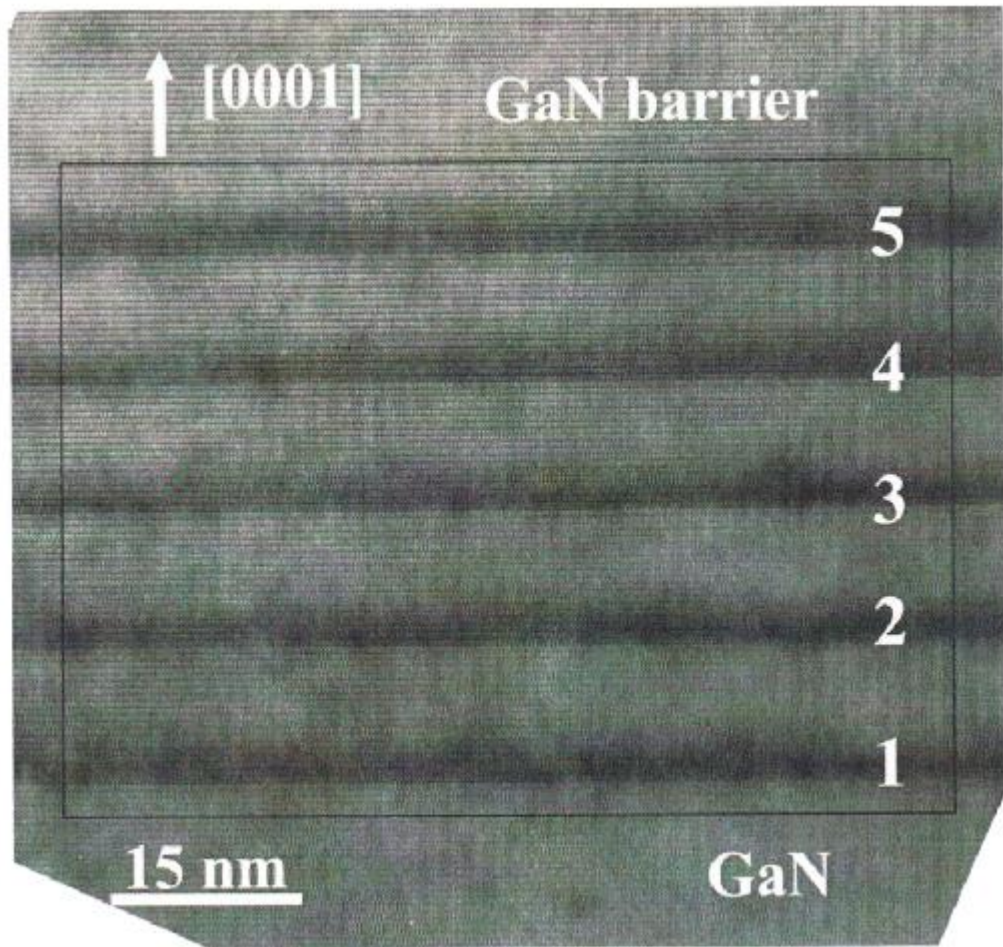
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5