

## ИОННАЯ СТИМУЛЯЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N<sub>u</sub>As<sub>v</sub>P<sub>1-u-v</sub> ДЛЯ ДИОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ БЕЛОГО СВЕТА

**В. Г. Вербицкий, С.В. Осинский, А. В. Сариков\***

*НИИ Микроприборов (Киев),*

*\*Институт физики полупроводников им. В. Лашкарева НАН Украины (Киев)*

*Украина*

Поступила в редакцию 11.05.2004

В настоящей работе рассчитаны значения энергий ионов, необходимых для получения однородных слоев шестикомпонентных твердых растворов In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N<sub>u</sub>As<sub>v</sub>P<sub>1-u-v</sub> при создании варизонных структур светодиодов, излучающих в диапазоне длин волн видимого света. Определены критерии применимости выбранного подхода расчета энергии ионов. Полученные результаты могут быть использованы в технологии получения светодиодных полупроводниковых структур.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные методы осаждения слоев, такие как молекулярно–лучевая эпитаксия, эпитаксия из металл–органических соединений позволяют контролировано осаждавать слои полупроводниковых соединений и их твердых растворов с заданными значениями ширины запрещенной зоны, постоянной решетки, требуемыми типом и уровнем легирования и т. д., а также формировать последовательности этих слоев для создания многослойных приборных наноструктур [1]. Несмотря на развитие технологии светодиодов, излучающих в узком интервале длин волн, совершенной технологии изготовления однокристалльных светодиодов белого света в настоящее время не существует.

В работе [2] нами предложен принцип создания светоизлучающей варизонной структуры на основе шестикомпонентных твердых растворов In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N<sub>u</sub>As<sub>v</sub>P<sub>1-u-v</sub>, ширина запрещенной зоны которой меняется таким образом, чтобы перекрыть весь диапазон видимого света (примерно 1,5 – 3 эВ). Применение таких твердых растворов позволяет гибко управлять как значением ширины запрещенной зоны, так и постоянной решетки для согласования решетки соседних слоев варизонной структуры. Нами предложена методика и проведен расчет последовательностей составов слоев для формирования таких структур. В то же время было показано, что получение твердых растворов с большими значениями ширины запрещенной зоны требуют значительной концентрации растворенного азота, которое возможно только при очень высоких температурах, недостижимых в обычных технологических условиях. Выходом из данной ситуации может быть ионно–стимулированное осаждение [3], при котором реагенты для формирования слоя доставляются в виде ионов. Ускоренные

электрическим полем, ионы, отдавая свою энергию растущей пленке, вызывают значительное повышение температуры в месте реакции, тем самым позволяя более гибко управлять формированием состава пленки.

Данная работа является продолжением работы [4]. В ней проведен оценочный расчет энергий ионов, необходимых для формирования варизонных структур In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N<sub>u</sub>As<sub>v</sub>P<sub>1-u-v</sub> для диодных излучателей белого света, а также определены критерии применимости использованного подхода.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Как уже говорилось выше, одним из путей эффективного повышения локальной температуры в месте реакции является частичная или полная ионизация потока атомов реагентов. Рассмотрим физические процессы, происходящие при взаимодействии налетающего иона с поверхностью растущей пленки. При этом мы будем опираться на результаты работы [3], в которой рассмотрена обратная задача – определение локальной температуры в зоне реакции при взаимодействии иона определенной энергии с пленкой.

При ударе о поверхность пленки налетающий ион теряет свою энергию. Скорость потери энергии определяется силой противодействия движению иона в материале пленки (сила торможения), которая зависит от массы и заряда иона, плотности вещества пленки и выражается т. н. формулой энергетических потерь [4]:

$$F = 4.45 \cdot 10^{-32} \frac{Z_{ion} Z}{\sqrt{Z_{ion}^{2/3} + Z^{2/3}}} \frac{m_{ion}}{m_{ion} + m} N \quad (1)$$

где  $Z_{ion}$  и  $m_{ion}$  – соответственно заряд и масса падающего иона  $Z$  и  $m$  – эффективный заряд и масса усредненного атома пленки,  $N$  – атомная концент-

рация в пленке (см<sup>-3</sup>).

Величина силы торможения и энергия падающего иона определяют время полной остановки иона, которое может быть найдено из выражения для закона сохранения импульса:

$$F \cdot \Delta t = m_{ion} \cdot \Delta V, \quad (2)$$

где  $\Delta t$  – время торможения,  $\Delta V$  – потеря ионом скорости при изменении энергии от начальной величины до 0:

$$\Delta V = \sqrt{\frac{2E_{ion}}{m_{ion}}}, \quad (3)$$

где  $E_{ion}$  – начальная энергия падающего иона. Подставляя выражение (3) в формулу закона сохранения импульса (2), получим следующее выражение для расчета времени торможения иона в материале пленки:

$$\Delta t = \frac{\sqrt{2m_{ion}E_{ion}}}{F}. \quad (4)$$

Оценка локальной температуры, возникающей в зоне действия одиночного иона, возможна из решения соответствующего уравнения теплопроводности [6]:

$$T(x, y, z; \xi, \eta, \chi; t) = \sqrt{c\rho} \frac{Q}{8(\pi\lambda t)^{3/2}} \times \exp\left(-c\rho \frac{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\chi)^2}{4\lambda t}\right) + T_0, \quad (5)$$

где  $T$  – температура в точке  $(x, y, z)$  в момент времени  $t$ , вызываемая точечным мгновенным источником тепла  $Q$ , который размещается в точке среды  $(\xi, \eta, \gamma)$  в момент времени  $t = 0$ ;  $\lambda$ ,  $c$  и  $\rho$  – соответственно теплопроводность, теплоемкость и плотность вещества пленки,  $T_0$  – начальная температура пленки.

Если поместить начало координат в месте выделения тепла, т. е. положить  $\xi = \eta = \gamma = 0$ , а также рассматривать изменение локальной температуры в этой же точке, то формула для расчета данной температуры в зависимости от времени сильно упростится и примет следующий вид:

$$T = \sqrt{c\rho} \frac{Q}{8(\pi\lambda t)^{3/2}} + T_0. \quad (6)$$

Количество тепла, выделяемое в пленке, равно начальной кинетической энергии иона, т. е.  $Q = E_{ion}$ . Из формул (4) и (6) можно рассчитать энергию ионов, необходимых для получения заданной локальной температуры в месте падения иона, положив  $t$  в формуле (6) равным времени торможения. После преобразований выражение для расчета энергии падающего иона может быть

записано в следующем виде:

$$E_{ion} = \frac{2^{15} \pi^6 m_{ion}^3 \lambda^6}{c^2 \rho^2 F^6} (T - T_0)^4. \quad (7)$$

Следует отметить, что применимость вышеописанного подхода для расчета необходимой энергии падающих ионов определяется характерными длиной и временем пробега ионов в материале пленки, а также плотностью их потока на поверхность пленки. В следующем разделе мы рассмотрим более подробно применимость данного подхода к росту слоев шестикомпонентных твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}_u\text{As}_v\text{P}_{1-u-v}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Для расчета энергии ионов, необходимой для получения шестикомпонентного твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}_u\text{As}_v\text{P}_{1-u-v}$  заданного состава, нужно вычислить усредненные параметры этого раствора. Расчет массы и заряда усредненного атома твердого раствора производился исходя из относительного содержания атомов элементов, составляющих твердый раствор, согласно общей формуле:

$$P = \alpha(xP_{In} + yP_{Ga} + zP_{Al} + uP_N + vP_{As} + wP_P), \quad (8)$$

где  $P$  и  $P_i$  – соответственно усредненный параметр твердого раствора и падающего иона элемента  $i$ ,  $\alpha$  – обратная сумма относительных концентраций элементов,  $\alpha = 0,5$ .

Усредненные плотность и атомная концентрация твердого раствора вычислялись, исходя из относительных концентраций бинарных полупроводниковых соединений в твердом растворе, согласно модели Вегарда. Значения плотностей бинарных полупроводниковых соединений были взяты из справочника [7], значение плотности AlN – из работы [8]. Расчет концентрации атомов в бинарных соединениях производился аналогично сделанному в работе [4].

Для вычисления силы торможения ионов в материале растущей пленки нами принималось, что на поверхность материала, состоящего из атомов с усредненными характеристиками падают одиночные ионы с такими же характеристиками. При этом формула (1) упрощается и принимает следующий вид:

$$F = 4.45 \cdot 10^{-32} \frac{Z^2 N}{2\sqrt{2Z}^{2/3}}. \quad (9)$$

Начальная температура подложки  $T_0$  была выбрана равной 550° С. Поскольку в литературе отсутствуют исчерпывающие данные по теплопроводности и теплоемкости бинарных соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , соответствующие усредненные

значения выбирались равными 50 Вт/м·К и 1000 Дж/кг·К, что согласуется с опубликованными значениями для ряда бинарных соединений [5].

В табл. 1 приведена последовательность составов слоев шестикомпонентных твердых растворов  $In_xGa_yAl_{1-x-y}N_uAs_vP_{1-u-v}$  для создания варизонной светоизлучающей структуры белого света, которая была найдена в предыдущей работе [4]. Тут же указаны рассчитанные по известным температурам значения энергии ионов, необходимых для формирования однородных твердых растворов, согласно формуле (7).

Рассмотрим теперь вопрос о применимости использованного подхода для расчета энергии ионов, необходимых для формирования шестикомпонентных твердых растворов заданных составов. В наших рассуждениях мы неявно исходили из следующих предположений, невыполнение которых приводит к неправомерности применения использованного метода расчета:

1. время полной потери энергии ионов очень мало и сопоставимо с периодом колебаний атомов (мгновенность источника);
2. глубина проникновения ионов в материал сопоставима с постоянной решетки (точечность источника);
3. суммарный поток ионов на поверхность настолько мал, что не позволяет заметно нагреваться поверхности как целому (одиночные ионы).

Время торможения ионов в материале пленки рассчитывается по формуле (4). Длину пробега ионов (глубину проникновения в материал) можно вычислить, исходя из того, что кинетическая энергия иона равна работе силы торможения, что выражается формулой:

$$F \cdot L = E_{\text{ион}}, \quad (10)$$

откуда

$$L = \frac{E_{\text{ион}}}{F}, \quad (11)$$

где  $L$  – длина пробега падающего иона в мате-

Таблица 1

Последовательность составов слоев шестикомпонентных твердых растворов  $In_xGa_yAl_{1-x-y}N_uAs_vP_{1-u-v}$ .

№ п/п	In	Ga	Al	N	As	P	$E_g$ , эВ	$a$ , нм	$T$ , К	$E_{\text{ион}}$ , эВ
1	0,0157	0,98	0,0043	0	0,9	0,1	1,5	0,5671	-	-
2	0,0162	0,98	0,0038	0	0,78	0,22	1,6	0,5643	-	-
3	0,0167	0,98	0,0033	0	0,66	0,34	1,7	0,5614	-	-
4	0,0039	0,92	0,0761	0	0,6	0,4	1,8	0,5595	-	-
5	0,0036	0,72	0,2764	0	0,6	0,4	1,9	0,5593	-	-
6	0,014	0,68	0,306	0,04	0,57	0,39	2,0	0,5549	5777,17	$3,3 \cdot 10^3$
7	0,0117	0,67	0,3183	0,08	0,55	0,37	2,1	0,5505	7717,94	$1,1 \cdot 10^4$
8	0,006	0,68	0,314	0,12	0,52	0,36	2,2	0,5456	9423,55	$2,5 \cdot 10^4$
9	0,0048	0,63	0,3652	0,15	0,52	0,33	2,3	0,5424	10914,5	$4,9 \cdot 10^4$
10	0,0042	0,64	0,3558	0,19	0,48	0,33	2,4	0,5376	12592,4	$8,3 \cdot 10^4$
11	0,006	0,65	0,344	0,24	0,46	0,3	2,5	0,5323	15007,1	$1,5 \cdot 10^5$
12	0,0056	0,65	0,3444	0,28	0,43	0,29	2,6	0,5276	17066,3	$2,4 \cdot 10^5$
13	0,0174	0,62	0,3626	0,32	0,41	0,27	2,7	0,5235	19381,6	$3,9 \cdot 10^5$
14	0,0177	0,62	0,3623	0,36	0,38	0,26	2,8	0,5189	21915,6	$6,3 \cdot 10^5$
15	0,0074	0,63	0,3626	0,4	0,37	0,23	2,9	0,5143	24822,6	$9,8 \cdot 10^5$
16	0,0052	0,63	0,3648	0,44	0,35	0,21	3,0	0,5097	28045,7	$1,5 \cdot 10^6$

риале пленки.

В табл. 2 представлены результаты расчетов времени торможения и глубины проникновения ионов при формировании последовательности слоев шестикомпонентных твердых растворов, показанных в табл. 1 (нумерация слоев соответствует табл. 1). Как видно, во всех случаях время торможения по порядку величины сравнимо с периодом колебаний атомов в кристаллической решетке ( $10^{-13} - 10^{-12}$  с). В то же время высокоэнергетические ионы, использование которых необходимо при получении широкозонных твердых растворов, проникают в растущую пленку на значительную глубину, на три порядка превышающую величину постоянной решетки. Это свидетельствует о том, что более правильным в случае высокоэнергетических ионов является тщательное рассмотрение процессов взаимодействия ионов с растущей пленкой, учитывающее непрерывную потерю энергии ионами на пути до полной их остановки.

Характеристики процесса ионно–стимулированного осаждения слоев шестикомпонентных твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}_u\text{As}_v\text{P}_{1-u-v}$ .

Номер слоя	Время торможения ионов, с	Глубина проникновения ионов, нм	Максимальный поток ионов, $\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$
6	$5,85 \cdot 10^{-14}$	3,09	$5,79 \cdot 10^{10}$
7	$1,07 \cdot 10^{-13}$	10,6	$2,54 \cdot 10^{10}$
8	$1,56 \cdot 10^{-13}$	23,2	$1,5 \cdot 10^{10}$
9	$2,21 \cdot 10^{-13}$	46,7	$9,54 \cdot 10^9$
10	$2,84 \cdot 10^{-13}$	79,1	$6,7 \cdot 10^9$
11	$3,72 \cdot 10^{-13}$	139,2	$4,55 \cdot 10^9$
12	$4,69 \cdot 10^{-13}$	225,8	$3,3 \cdot 10^9$
13	$5,98 \cdot 10^{-13}$	371,7	$2,37 \cdot 10^9$
14	$7,49 \cdot 10^{-13}$	592,9	$1,34 \cdot 10^9$
15	$9,27 \cdot 10^{-13}$	925	$1,29 \cdot 10^9$
16	$1,16 \cdot 10^{-12}$	1464,8	$9,54 \cdot 10^8$

ионов с растущей пленкой, учитывающее непрерывную потерю энергии ионами на пути до полной их остановки.

Для расчета максимального потока ионов на поверхность, при котором выполняется критерий одиночности ионов, минимальное время между ударами соседних ионов, падающих на определенную площадь, допускалось таким, чтобы температура в месте падения предыдущего иона в момент удара следующего иона отличалась бы от начальной на величину, не больше заданной. Используя заданную разность температур, это

время может быть вычислено из формулы (6) следующим образом:

$$t_{min} = \frac{1}{4\pi\lambda} \left( \frac{E_{ion} \sqrt{c\rho}}{T - T_0} \right)^{2/3} \quad (12)$$

С другой стороны, время между ударами соседних ионов падающих на площадь  $S$ , связано с потоком ионов  $J$  следующим соотношением:

$$t_{min} = \frac{1}{J_{max} S} \quad (13)$$

Приравнявая выражения (12) и (13), получаем следующее выражение для максимального потока ионов, при котором еще выполняется критерий одиночности ионов:

$$J_{max} = \frac{4\pi\lambda}{S} \left( \frac{T - T_0}{E_{ion} \sqrt{c\rho}} \right)^{2/3} \quad (14)$$

Значения максимальных потоков ионов для Таблица 2

слоев в исследованной последовательности шестикомпонентных твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}_u\text{As}_v\text{P}_{1-u-v}$  также показаны в табл. 2. При расчете площадь  $S$  выбиралась равной  $1 \text{ см}^2$ , а допустимая разность температур составляла 1 К.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, в проведенной работе нами оценены значения энергий ионов, необходимых для получения однородных слоев шестикомпонентных твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}_u\text{As}_v\text{P}_{1-u-v}$

для создания структур светодиодов, излучающих во всем диапазоне длин волн видимого света. Найдены критерии применимости предложенного подхода для расчета энергии ионов и показано, что для высокоэнергетических ионов, необходимых для получения широкозонных твердых растворов, более правильным является использование обобщенной модели, учитывающей потерю энергии ионами на всем пути от момента соударения с поверхностью растущей пленки до полной остановки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Осинский В.И., Вербицкий В.Г. Зонная инженерия: ионная реализация виртуальных квантово-размерных гетероструктур наноэлектроники // Оптоэлектронні інформаційно-енергетичні технології. – 2001. – № 1, 169 .

2. Вербицкий В.Г., Осинский С.В., Сариков А.В. Шестикомпонентные твердые растворы для источников белого света. Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы // Материалы 3-й Всероссийской конференции Москва-С.Петербург (Россия). – 2004. – С. 167.
3. Вербицкий В.Г. Ионные нанотехнологии в электронике. – К.: МП “Леся”, 2002. – 376 с.
4. Вербицкий В.Г., Осинский С.В., Сариков А.В. Расчет элементного состава варизонных структур  $A^3B^5$  для белых светодиодов // Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т 1, № 3 – 4. – С.
5. Броудай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии. – М.: Мир, 1985. – 214 с.
6. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1972. – 454 с.
7. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
8. Mohammad S. N., Morkoz H. Progress and prospects of group-III nitride semiconductors // Prog. Quant. Electr. – 1996. – Vol. 20, № 5/6. – p. 361.

#### ИОННА СТИМУЛЯЦІЯ ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $In_xGa_yAl_{1-x-y}N_uAs_vP_{1-u-v}$ ДЛЯ ДИОДНИХ ДЖЕРЕЛ БІЛОГО СВІТЛА

В. Г. Вербицький, С. В. Осинський, А. В. Саріков  
Розраховані значення енергій іонів, які потрібні для одержання однорідних шарів шестикомпонентних твердих розчинів  $In_xGa_yAl_{1-x-y}N_uAs_vP_{1-u-v}$  при створенні варизонних структур світлодіодів, випромінюючих в діапазоні довжин хвиль видимого світла. Визначені критерії застосування даного підходу для розрахунків енергій іонів. Одержані результати можуть використовуватись в технології одержання структур світлодіодів.

#### IONIC STIMULATION OF RECEIPT THE HARD SOLUTIONS $In_xGa_yAl_{1-x-y}N_uAs_vP_{1-u-v}$ FOR WHITE LIGHT DIODE SOURCES

V.G. Verbitsky, S.V. Osinsky, A.V. Sarikov  
The ion energies for growth of solid-state solutions  $In_xGa_yAl_{1-x-y}N_uAs_vP_{1-u-v}$  are calculated. This is used for graded band structures in range of visible light emission. Criteries of ion energies calculations are considered. Calculations related to the LED structures technologies are made.