

Литература

1. Кириллов А. В. Статистика. Часть 1. Общая теория статистики: учеб. пособие. Самара: Изд-во СГАУ, 2012. 112 с.
2. Прогнозирование электрических нагрузок при оперативном управлении электроэнергетическими системами на основе нейросетевых структур. Сыктывкар: КНЦ УрО РАН, 2008. 77 с.
3. Рязов Н. Н. Общая теория статистики: учебник для студ. экон. спец. вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Финансы и статистика, 1984. 343 с.

УДК 621.315.592

Девицкий Олег Васильевич, Сысоев Игорь Александрович,
Батищев Виталий Валерьевич, Васильев Виктор Александрович,
Касьянов Иван Владимирович

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР $A_3B_5/Si(100)$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ¹

В статье рассматривается задача по определению спектров комбинационного рассеивания света в гетероструктурах $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y/Si$ $Al_xGa_{1-x}As/Si$. Целью работы стало исследование спектров комбинационного рассеяния гетероструктур соединений $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y/Si$ $Al_xGa_{1-x}As/Si$, полученных методом импульсного лазерного напыления (ИЛН). Для гетероструктур, выращенных на кремниевых подложках, с ориентацией (100) сдвиги частот оптических фононов, полученных при $T = 300^\circ C$ минимальны и составляют 10 см^{-1} . Исходя из этого можно сделать вывод о том, что снижение температуры синтеза гетероструктур типа $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y/Si$ до $T = 300^\circ C$ позволяет получать образцы с пониженным значением уровня механических напряжений. Показано, что методом импульсного лазерного напыления, на примере $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/Si$, можно получать гетероструктуры A_3B_5/Si достаточно высокого качества.

Ключевые слова: гетероструктуры соединений A_3B_5 , импульсное лазерное напыление, комбинационное рассеяние света, $Al_xGa_{1-x}As/Si$, $Al_xGa_{1-x}PyAs_{1-y}/Si$, GaP, солнечные элементы.

Oleg Devitsky, Igor Sysoev, Vitaliy Batishchev, Viktor Vasiliev, Ivan Kasyanov
THE SPECTRUM OF RAMAN SCATTERING HETEROSTRUCTURES $A_3B_5/Si(100)$
OBTAINED BY PULSED LASER DEPOSITION

The article discusses the problem of determining the Raman spectra of the light in the heterostructure $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y/Si$ $Al_xGa_{1-x}As/Si$.

The aim is to study the Raman spectra of hetero-structures of compounds $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y/Si$ $Al_xGa_{1-x}As/Si$, obtained by pulsed laser deposition (PLD). For heterostructures grown on silicon substrates with the (100), shifts the optical phonon frequencies obtained at $T = 300^\circ C$ is minimal and is 10 cm^{-1} . From this it can be concluded that the synthesis temperature decrease heterostructure type $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y/Si$ up to $T = 300^\circ C$ produces samples with low value of stress level. It is shown that pulsed laser deposition on $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/Si$ example, can be produced hetero-structures A_3B_5/Si of sufficient quality.

Key words: heterostructures A_3B_5 compounds, pulsed laser deposition, Raman scattering, $Al_xGa_{1-x}As/Si$, $Al_xGa_{1-x}PyAs_{1-y}/Si$, GaP, solar cells.

На данный период развития современной фотовольтаики кремний и арсенид галлия по-прежнему остаются основными материалами для получения солнечных элементов. Из-за большого различия величины постоянной решетки и коэффициента линейного термического расширения (ЛКТР) Si и GaAs долгое время считалось сложно реализуемым получение пленок соединений A_3B_5 на подлож-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственно-го задания по проекту №2014/216, код проекта: 2516.

ках из монокристаллического кремния. В работе [11] было показано, что методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) возможно вырастить пленки GaAs на кремниевых подложках, но из-за высоких температур синтеза все кристаллические дефекты и механические напряжения будут сосредоточены внутри гетерослоя GaAs. Очевидно, что для получения качественных гетероструктур A_3B_5 на Si необходимо снижение температур синтеза, что повлечет за собой снижение механических напряжений и кристаллических дефектов.

Наиболее перспективным из всех низкотемпературных методов является метод импульсного лазерного напыления (ИЛН). Этот метод не только обеспечивает качество напыляемых пленок, сопоставимое с качеством пленок, полученных методом МЛЭ при относительно низких температурах синтеза (50–400 °C), но также позволяет напылять пленки контролируемого состава за счет применения составных мишеней [1].

Из всех соединений A_3B_5 одними из перспективных для напыления методом ИЛН на кремниевые подложки являются четверные твердые растворы (ТР) $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$, изменяя значения параметров x и y которых, можно получать в едином технологическом цикле на подложках Si прямозонные слои $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$, и непрямозонные, близкие по периоду решетки к Si слои GaP. При малых значениях y концентраций фосфора в $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ возможно получить гетероструктуры с минимальными внутренними напряжениями кристаллических решеток [2].

При исследовании полученных гетероструктур методом комбинационного рассеяния света (КРС) можно получить данные о составе образцов, а также исследовать их физические свойства, такие как кристаллические свойства и механические напряжения. В рамках проводимых работ по исследованиям получения гетероструктур соединений $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ и $Al_xGa_{1-x}As$ на подложках Si стоит основная задача по определению уровня механических напряжений в гетерослое. Таким образом, цель данной работы – исследование спектров комбинационного рассеяния гетероструктур соединений $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ / Si и $Al_xGa_{1-x}As$ / Si, полученных методом ИЛН.

Получение пленок гетероструктур соединений $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ / Si и $Al_xGa_{1-x}As$ / Si осуществлялось с применением модернизированной установки импульсного лазерного напыления (ИЛН), включающей в себя вакуумную камеру установки «Varicoat-430A» и YAG : Nd³⁺ лазер. В ИЛН была усовершенствована технологическая оснастка, в результате чего улучшилось качество получаемых пленочных гетероструктур и расширились технологические возможности: для предотвращения появления микрокапель на поверхности синтезируемых пленок был применен метод механической сепарации осаждаемых частиц. В качестве сепаратора использовалась комбинация двух вибрирующих сеток с частотой 100 Гц. Площадь ячейки сетки составляет 1 мм². Процесс напыления гетероструктур осуществлялся распылением вращающихся мишеней $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ и $Al_xGa_{1-x}As$ лазерным излучением в вакуумной камере. Причем для получения $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ / Si применялась составная мишень, представляющая собой соединенные соосно два полукруглых сектора мишени GaP и $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$. Меняя площадь секторов составной мишени, можно изменять состав получаемой гетероструктуры. Например, если в технологической оснастке расположить мишени так, чтобы GaP перекрывал мишень $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ наполовину, то в результате с поверхности составной мишени будут выбиваться лазерным излучением ионы и кластеры обоих материалов равномерно. Следовательно, мы получаем гетероструктуру $Al_{0.15}Ga_{0.85}As_{0.5}P_{0.5}$ / Si.

При синтезе гетероструктур применялась вторая гармоника YAG : Nd³⁺ лазера ($\lambda = 532$ нм), энергия лазерного импульса составляла 110 мДж, длительность импульса 15 нс, частота повторения импульсов равнялась 50 Гц. Расстояние от поверхности мишени до подложки составляло 50 мм. Процесс синтеза проводился в условиях вакуума ($P = 10$ – 4 Па). В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния ориентации (100) площадью 6 см². Очистка поверхности кремниевых подложек проводилась с помощью смеси изопропанола и ацетона в ультразвуковой ванне с последующим травлением 5 %-ным раствором плавиковой кислоты для удаления естественного оксидного слоя и пассивации поверхности атомами водорода.

Измерения спектров КРС были проведены на рамановском микроспектрометре inVia Raman Microscope (Renishaw plc., Japan). В качестве источника возбуждения использовался лазер Nd : YAG ($\lambda = 514$ нм) с максимальной мощностью 30 мВт. Спектральное разрешение было не хуже 1 см^{-1} , количество прорезей в дифракционной решетке составляло 2 400 линий/мм. Время экспозиции составляло 10 с. Толщина всех напыленных пленок не превышала 100 нм.

На рисунках 1 и 2 приведены спектры рамановского рассеяния в геометрии x (y, z) x для гетероструктур $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} / \text{Si}$ и $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ соответственно. Наличие в спектрах всех образцов пика на частоте 520 см^{-1} , соответствующего связи Si-Si, говорит о том, что глубина проникновения лазерного излучения больше толщины слоя пленки.

Как известно, эффективная глубина анализа при рамановском рассеянии определяется глубиной проникновения лазерного излучения и может быть определена отношением длины волны лазерного излучения λ к $2\pi K$, где K – коэффициент поглощения [3].

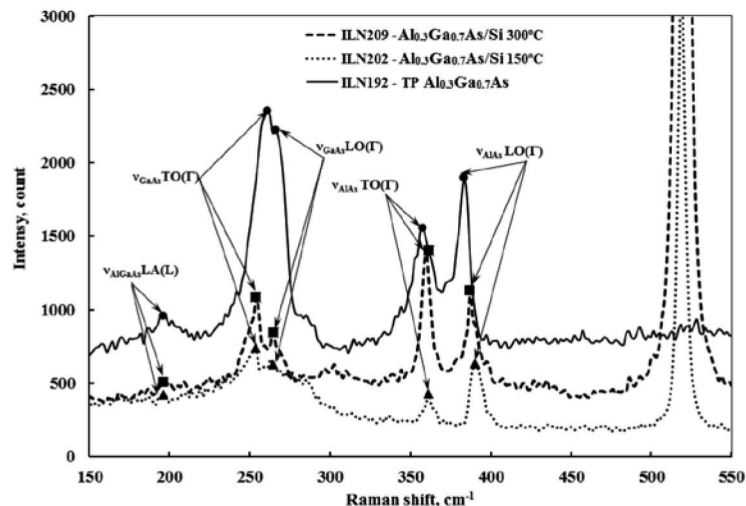


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния гетероструктур $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5} / \text{Si}$

В соответствии с правилами отбора [6] для кристаллов с алмазной структурой при обратном рассеянии от поверхности с ориентацией (100) могут наблюдаться только продольные оптические LO фононы, а появление ТО фононов запрещено. Однако в спектре проявляются слабый максимум, который соответствует запрещенной при данной геометрии ТО моде GaAs, и отдельный пик, соответствующий ТО моде AlAs. Интенсивность поперечной $\nu\text{GaAs TO}(\Gamma)$ моды колебаний GaAs (запрещенной правилами отбора, но присутствующей в спектре) выше, чем разрешенной продольной $\nu\text{GaAs LO}(\Gamma)$. Этот факт можно объяснить тем, что твердый раствор $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ материала мишени слабо легирован цинком (10^{-5}), поэтому происходит слабое нарушение симметрии кристаллической решетки эпитаксиальной пленки $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Спектр комбинационного рассеяния образца мишени $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ содержит GaAs и AlAs продольные оптические фононные моды в точке (Γ), локализованные на частотах 260 и $\sim 383 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Моду колебаний с частотой около 195 см^{-1} можно соотнести с возникновением в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ продольного акустического фонона LA, локализованного в точке (L) зоны Бриллюэна, также на спектре присутствуют продольные оптические фононные моды AlAs LO(Γ) и GaAs LO(Γ), поперечные оптические фононные моды AlAs TO(Γ) и GaAs TO(Γ) и продольный акустический фонон LA(L). Полученные нами экспериментальные данные о частотах продольных оптических мод твердого раствора материала мишени прекрасно согласуются с литературными экспериментальными и расчетными данными [5].

В объемных кристаллических полупроводниках раман-активные моды обычно соответствуют продольным (LO) и поперечным (TO) оптическим фононам, в то время как другие моды, такие как поверхностные фононы вообще не наблюдаются из-за низких интенсивностей [7]. Однако в наших пленках из-за возрастания роли поверхности подложки возможно наблюдение поверхностных фононов в спектрах КРС. Сопоставляя частоты активных мод гетероструктуры $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} / \text{Si}$ и твердого раствора материала мишени, следует отметить, что они смещены в сторону, а некоторые уширены. Это обстоятельство объясняется растягивающими напряжениями (различием ЛКТР) материала пленки и подложки, что приводит к сдвигу частот фононов в сторону меньших энергий.

Основной причиной механических напряжений в гетероструктурах $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} / \text{Si}$ возникают вследствие различия ЛКТР $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и кремния ($5,571 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [8] и $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10] соответственно). Если структурные напряжения были снижены за счет рекристаллизации и термоциклирования, то в процессе охлаждения образца до комнатной температуры в пленке появляются растягивающие механические напряжения, поэтому наличие смещений пиков частотных мод на спектрах КРС может быть обусловлено наличием локальных механических напряжений.

Из рис. 2 видно, что пики значений частот основных активных мод образцов гетероструктур $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} / \text{Si}$, полученных при $T = 150^\circ\text{C}$, сдвинуты и уширены относительно образцов, полученных при $T = 300^\circ\text{C}$. Этот факт свидетельствует о разной степени кристалличности гетероструктуры, полученной при $T = 150^\circ\text{C}$, а также о том, что образец имеет поликристаллическую структуру с достаточно большим размером поликристалла (уширенный пик соответствующий продольному оптическому фонону GaAs). Гетероструктура ILN209 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} / \text{Si}$, полученная при $T = 300^\circ\text{C}$, имеет монокристаллическую структуру, так как при данной температуре в методе ИЛН возможен псевдоморфный рост подобных гетероструктур [4].

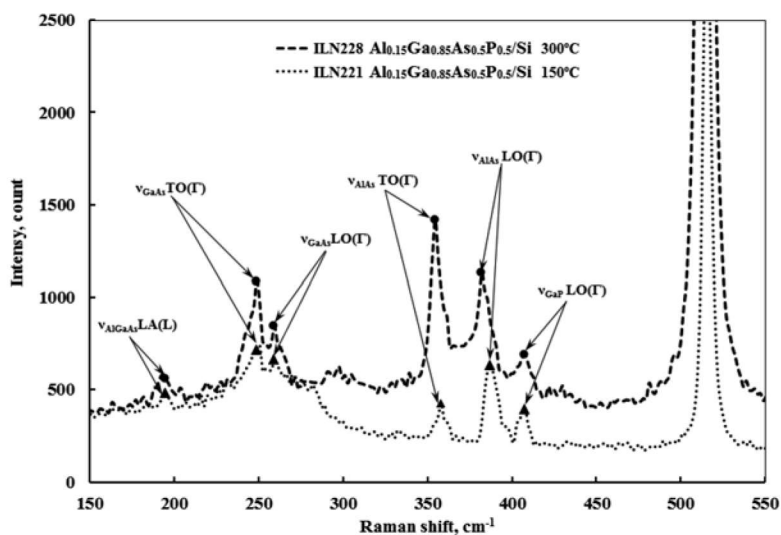


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния гетероструктур $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5} / \text{Si}$

Сравнение данных частот активных рамановских колебаний для материала мишени $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и аналогичных данных для пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, полученных методом ИЛН, показывает разницу в положении частот для пленок и материала мишени. Это следствие уменьшения параметра кристаллической решетки у эпитаксиальной пленки, выращенной при пониженной температуре. Важно отметить, что наличие продольных акустических фононов LA(L) в пленках $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ не может быть объяснено с точки зрения классической теории рамановского рассеяния от плоскости

(100). Однако можно предположить, что их появление в рамановском спектре может быть из-за возникновения структурного беспорядка, который появляется при замещении атомов галлия в металлической подрешетке атомами алюминия, особенно в приповерхностных слоях пленки вследствие автолегирования поверхности подложки кремния мышьяком, подобный случай описан в работе [5].

Рамановский сдвиг основных активных оптических мод в спектрах гетероструктур $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5} / \text{Si}$, изображенный на рис. 2, зависит от соотношения атомов металлической и неметаллической подрешеток твердого раствора. Значения частот основных активных ТО и ЛО мод GaAs, AlAs и GaP согласуются с результатами исследований [9]. Следовательно, гетероструктура ILN228 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5} / \text{Si}$, полученная при $T = 300^\circ\text{C}$ имеет монокристаллическую структуру аналогично образцу ILN209.

Итак, анализ экспериментальных данных, полученных методом комбинационного рассеяния света, позволяет сделать следующие выводы о влиянии метода импульсного лазерного напыления при низких температурах на механические напряжения в гетероструктурах $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} / \text{Si}$. Установлено, что при температуре подложки 300°C , времени осаждения 60 мин, плотности мощности 100 Вт/см^2 не наблюдается значительных отклонений в частотах активных фоновых мод объемных образцов гетероструктур $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} / \text{Si}$ и $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5} / \text{Si}$. Показано, что методом импульсного лазерного напыления, на примере $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} / \text{Si}$, возможно получать достаточно качественные пленки соединений AlGaAs на кремниевых подложках.

Литература

1. Буримов В. Н., Жерихин А. Н., Попков В. Л. Импульсное лазерное напыление пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ // Квантовая электроника. 1996. №1. С. 73–75.
2. Винокуров Д. А., Капитонов В. А., Лютецкий А. В. и др. Лазерные диоды, излучающие на длине волны 850 нм, на основе гетероструктур $\text{AlGaAsP} / \text{GaAs}$ // ФТП. 2012. Т. 46. № 10. С. 1344–1348.
3. Девицкий О. В., Сысоев И. А. Получение гетероструктур $\text{AlGaAs} / \text{GaP} / \text{Si}$ методом вакуумной лазерной абляции для перспективных солнечных элементов // Science in the modern information society VII: Proceedings of the Conference. North Charleston, 9–10.11.2015. Vol. 2. North Charleston, SC, USA: CreateSpace, 2015. P. 34–38.
4. Девицкий О. В., Сысоев И. А. Получение и исследование пленок соединений AlGaAs на Si, полученных методом импульсного лазерного напыления // Сборник научных трудов по итогам Международной научно-практической конференции (Новосибирск). 2016. № 3. 187 с.
5. Середин П. В., Глотов А. В., Домашевская Э. П., Арсеньев И. Н., Винокуров Д. А., Тарасов И. С., Журбина И. А. Субструктура и люминесценция низкотемпературных гетероструктур $\text{AlGaAs} / \text{GaAs}$ (100) // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Выпуск 2.
6. Hayes W & Loudon R. Scattering of light by crystals. New York: John Wiley & Sons, 1978. 360 p.
7. Koa Y. H., Islam M. N., Saylor J. M., Slusher FL E., Hobson W. S. Raman effect in AlGaAs waveguides for subpicosecond pulses // J. Appl. Phys. Vol. 78. No. 4. 15 August 1995. P. 2203–2209.
8. NSM Archive – Aluminium Gallium Arsenide (AlGaAs) – Thermal Properties. URL: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/AlGaAs/thermal.html/> (дата обращения: 09.05.2016).
9. Sadao Adachi Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors // Springer Science Business Media New York, 1999. 257 p.
10. Thermal properties of Silicon (Si). URL: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/thermal.html/> (дата обращения: 09.05.2016).
11. Wang W. I. Molecular beam epitaxial growth and material properties of GaAs and AlGaAs on Si (100) // Appl. Phys. 1984. Lett. 44. 1149 p.