

05

© 1992 г.

## ИСКУССТВЕННОЕ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева

В полупроводниках-пьезоэлектриках со структурой сфалерита (типа  $A^{III}B^V$ ) в пластинках специальных срезов при анизотропном ограничении термических деформаций возникает термопьезоэлектричество — эффект, аналогичный пироэлектрическому с коэффициентом для GaAs  $\gamma_{111} = -1.5$  мкКл/ $m^2 \cdot K$  и вольтовой чувствительностью  $\sim 0.02$  В· $m^2$ /Дж (как в пироэлектрической керамике). Пластинка арсенида галлия толщиной 100 мкм при изменении температуры на 1 К изменяет электрический потенциал на  $\sim 2$  В, что могло бы представить интерес для интегральных многоэлементных планарных тепловых детекторов инфракрасного излучения.

Пьезоактивные полупроводники типа  $A^{III}B^V$  со структурой сфалерита электрически полярны вдоль каждой из осей третьего порядка кубического кристалла класса  $\bar{4}3m$ . В элементарной ячейке, содержащей четыре формульные единицы  $A^{III}B^V$ , полярность скомпенсирована и при любых скалярных воздействиях на кристалл, в том числе и при однородном изменении температуры, не проявляется. Показано, что компенсация электрической полярности кристаллов  $A^{III}B^V$  может быть нарушена в специально ориентированных пластинках (слоях) при анизотропном ограничении однородной термодформации, вследствие чего возникает термопьезоэлектричество (ТПЭЛ) — эффект, подобный пироэлектрическому. Подвергаясь анизотропному (хотя и однородному) механическому напряжению, ацентричный кристалл становится полярным в соответствии с принципом Кюри. Эффект ТПЭЛ достаточно велик для применения в устройствах интегральной микроэлектроники: например, пластинка полужолирующего GaAs толщиной 100 мкм с ориентацией (111) способна изменять потенциал на  $\sim 2$  В при изменении ее температуры на 1 К. Эффективный пирокэффициент  $\gamma = 1.5$  мкКл/ $(m^2 \cdot K)$ . Токовая и вольтовая “пирочувствительности” равны соответственно  $\sim 2 \cdot 10^{-12}$  А·м/Вт и  $\sim 0.02$  В· $m^2$ /Дж.

Диэлектрические свойства полупроводников, в том числе пьезоэлектрические, характерные для кристаллов  $A^{III}B^V$ , обычно остаются на втором плане из-за экранирования электрических полей носителями заряда. Тем не менее электрическая полярность  $A^{III}B^V$  учитывается как фактор, существенно влияющий на анизотропию и температурный ход подвижности электронов и дырок. Известно, что сильные поля в полупроводниках могут существовать в областях, обедненных носителями заряда (в приповерхностных слоях и в окрестности  $p$ - $n$ -переходов). Эти поля индуцируют локальную полярность, приводящую в принципе как к пиро-, так и к пьезоэлектричеству (аналогичные явления возникают и во внешнем электрическом поле [1]). Однако в полупроводниках с невысокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon \sim 10$ ) электроиндуцированная пиро- и пьезоактивность, будучи пропорциональны  $\epsilon^2$ , незначительны, хотя и могут дать определенный вклад в шумы полупроводниковых приборов [2]. Но далее эти электроиндуцированные эффекты не учитываются, рассматриваются свойства “идеальных” кристаллов класса  $\bar{4}3m$ , к которому относятся полупроводники типа  $A^{III}B^V$ .

В данной работе показано, что компенсация внутренней полярности кубических кристаллов со структурой сфалерита может быть при специальных условиях

нарушена и это при однородном тепловом воздействии приводит к термопьезоэлектричеству (ТПЭЛ), по своему проявлению подобному пьезоэлектричеству. Предполагается, что специальным образом ориентированные полуизолирующие слои или микрообласти, встроенные в интегральную схему арсенида галлия совместно с усилительными каскадами и коммутирующими устройствами, могут образовать мозаичную микроструктуру неселективных и весьма чувствительных к инфракрасному излучению детекторов.

Ранее предполагалось, что неселективными тепловыми детекторами могут быть только пьезоэлектрики — кристаллы 10 полярных классов. В них с температурой изменяется спонтанная поляризация (первичный пьезоэффект) и к этому теплоэлектрическому отклику добавляется пьезопреобразованная термическая деформация (вторичный пьезоэффект). Пьезоэлектрики, большинство из которых представляют водорастворимые кристаллы, практически невозможно сочетать с микроэлектронными усилительными каскадами. В 20 пьезоэлектрических классах кристаллов (среди которых полупроводники типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ ) известен также третичный пьезоэффект, возникающий только как отклик на векторное, градиентное изменение температуры [3]. Но этот эффект мал и не имеет практического значения. Однородное (скалярное) изменение температуры в свободных кристаллах-пьезоэлектриках не приводит к электрическому (полярному) отклику, поскольку различные пьезоэлектрические вклады от термических деформаций (продольных и поперечных) электрически полностью компенсируются.

Физическая природа термопьезоэлектричества (ТПЭЛ), вследствие которого пьезоэлектрик ведет себя подобно пьезоэлектрику, заключается в том, что часть термических деформаций в пьезоэлектрике запрещается (или ограничивается), а разрешенные деформации индуцируют нескомпенсированную электрическую поляризацию. ТПЭЛ чувствительность пьезоэлектриков зависит от пьезоактивности, коэффициента термического расширения, упругих свойств кристалла и частоты модуляции теплового потока, выбор которой определяется величиной проводимости.

Высокая симметрия кристаллов класса  $\bar{4}3m$  обуславливает изотропность коэффициента термического расширения  $\alpha_{ij} = \alpha$  (для GaAs  $\alpha = 5.8 \cdot 10^{-6}$  К при 300 К). По той же причине тензор упругой податливости  $s_{ijkl}^E$  (в матричной форме  $s_{mn}^{E,T}$ ) сводится всего к трем независимым компонентам: для GaAs  $s_{11}^{E,T} = 12 \cdot 10^{-11}$ ,  $s_{12}^{E,T} = -3.6 \cdot 10^{-11}$  и  $s_{33}^{E,T} = 17 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/Н. Пьезоэлектрические свойства характеризует матрица пьезомодуля

$$d_{im} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{vmatrix}, \quad (1)$$

причем  $i = 1, 2, 3$ , а  $m = 1, 2, \dots, 6$ . Для кристаллов  $A^{III}B^V$  в силу кубической симметрии для стандартной кристаллофизической установки  $d_{14} = d_{25} = d_{36}$  и обозначается  $d$ ; для арсенида галлия  $d = 2.7 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н (т.е. превосходит пьезоактивность кварца, где  $d_{11} = 2.3 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н). Из (1) прямо не следует возможность ТПЭЛ — эффекта в GaAs, поскольку в матрице есть только сдвиговые компоненты пьезомодуля, не возбуждаемые скалярным тепловым воздействием (возможен только третичный эффект, индуцируемый температурным градиентом). ТПЭЛ обычно возникает за счет декомпенсации вкладов продольного и поперечного пьезоэффектов, описываемых левой половиной матрицы (1), где в стандартной установке кристалла  $A^{III}B^V$  все компоненты нулевые.

При других, нестандартных ориентациях кристаллофизических осей матрица (1) преобразуется и содержит как продольные, так и поперечные компоненты. Эти компоненты максимальны в срезах кристалла, ориентированных перпендикулярно оси третьего порядка (пространственной диагонали куба): внутренняя

полярность кристаллов  $A^{III}B^V$  совпадает с этими направлениями. Она обусловлена, как известно, частично ионным характером связи  $A-B$  и анизотропией в распределении электронной плотности, повышенной в окрестности  $B$ -иона.

Максимальный ТПЭЛ эффект может быть реализован в кристаллах класса  $\bar{4}3m$  в такой нестандартной установке, при которой одна из осей (например, новая ось  $3'$ ) совпадает с одной из полярных осей кристалла, например  $[111]$ . При этом новая ось  $1'$  направляется по нормали к проходящей через ось  $3'$  плоскости симметрии куба, а ось  $2'$  предопределена прямоугольной системой координат. По известной методике [4] вычислим матрицу пьезомодуля для новой установки кристалла

$$d_{i'm'} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -d/\sqrt{3} & 2d/\sqrt{6} \\ d/\sqrt{6} & -d/\sqrt{6} & 0 & -d/\sqrt{3} & 0 & 0 \\ -d/2\sqrt{3} & -d/2\sqrt{3} & d/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Все компоненты этой матрицы выражены через сдвиговый модуль  $d$  из основной установки кристалла (1). Третья строка матрицы (2) характеризует пьезосвойства пластины кристалла, вырезанной перпендикулярно оси  $3' = [111]$ , — продольный пьезоэффект  $d_{3'3'} = d/\sqrt{3}$  и поперечные эффекты  $d_{3'1'} = d_{3'2'} = -d/2\sqrt{3}$ . Сдвиговые компоненты пьезомодуля в пластинке такой ориентации отсутствуют. При однородном изменении температуры и соответствующей термодеструкции пьезоотклики от продольного и поперечных эффектов, очевидно, полностью компенсируются (термический коэффициент расширения изотропен). Но если по той или иной причине один из видов термодеструкции (нормальная либо тангенциальная) запрещена или ограничена, то однородный нагрев приводит к появлению полярizations, т. е. термопьезоэлектричеству.

Декомпенсация тангенциальной и нормальной термодеструкций может быть осуществлена различными технологическими премами: жестким соединением “пироактивного” слоя с теплопоглощающим покрытием или с подложкой (которые должны отличаться от кристалла по коэффициенту термического расширения); формированием этого слоя в кристалле GaAs из твердого раствора, например, Ga(As, P); предварительным созданием в “пироактивном” слое механических напряжений и т. п. ТПЭЛ эффект подобен вторичному пьезоэффекту, но последний возможен только в десяти полярных классах кристаллов, сопутствует первичному пьезоэффекту и проявляется без анизотропного ограничения термодеструкции (необходимой для проявления ТПЭЛ). Термоэлектрический отклик в случае ТПЭЛ включает в себя в общем случае не только вклад от пьезотрансформированных деформаций, но и вклад от температурного изменения внутренней поляризованности ацентричного кристалла.

Расчет ТПЭЛ коэффициента  $\gamma_i = dP_i/dT$ , где  $P_i$  — поляризованность, а  $T$  — температура, проведен для идеальных условий, при которых тангенциальные термодеструкции подавлены полностью  $dx_1 = dx_2 = 0$ . При однородном изменении температуры разрешена только деформация  $dx_3$  (здесь и далее в связи с формулами (3) и (4) штрихи при индексах отсутствуют для упрощения записи). Поскольку в “полярном” направлении деформации разрешены, то соответствующая компонента тензора механических напряжений  $X_3$  равна нулю; еще одним граничным условием является  $E_3 = 0$ , т. е. кристалл предполагается электрически свободным, как это принято при термодинамическом анализе пьезо- и пьезоэффектов [5]. Общий вид уравнений предстает ниже

$$\begin{aligned} dx_n &= s_{mn}^{E,T} dX_m + \alpha_n^E dT, \\ dP_i &= d_{in}^T dX_n. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $x_n$  и  $X_m$  — компоненты тензоров деформаций и механических напряжений;  $s_{mn}^{E,T}$ ,  $d_{in}^T$ , и  $\alpha_n^E$  — компоненты тензоров упругой податливости, пьезомодуля и

термического расширения. Индексы  $E$  и  $T$ , как обычно [5], указывают на постоянство компонент тензоров при их определении. Для кристаллов группы  $\bar{4}3m$  при выбранных граничных условиях уравнения (3) конкретизируются

$$\begin{aligned} dx_1 &= s_{11}^{E,T} dX_1 + s_{12}^{E,T} dX_2 + \alpha dT = 0, \\ dx_2 &= s_{12}^{E,T} dX_1 + s_{22}^{E,T} dX_2 + \alpha dT = 0, \\ dx_3 &= s_{31}^{E,T} dX_1 + s_{32}^{E,T} dX_2 + \alpha dT, \\ dD_3 &= dP_3 = d_{31}^T dX_1 + d_{32}^T dX_2. \end{aligned} \quad (4)$$

Учитывая, что для кубических кристаллов  $s_{11}^{E,T} = s_{22}^{E,T}$  и поэтому  $X_1 = X_2$ , для ТПЭЛ коэффициента в новой установке кристалла (возвращаясь к штрихованным индексам) получаем

$$\gamma_{3'} = \frac{dP_{3'}}{dT} = \frac{2d_{3'1'} \alpha}{s_{1'1'}^{E,T} + s_{1'2'}^{E,T}}. \quad (5)$$

После преобразования параметров, входящих в (5), по методу, описанному в [3, 4], представим  $\gamma_{3'} = \gamma_{111}$  через компоненты тензоров в стандартной установке кристалла, которые приводятся в справочниках, например [6],

$$\gamma_{111} = \frac{2\sqrt{3} d'_{14} \alpha}{4s_{11}^{E,T} + 8s_{12}^{E,T} + s_{44}^{E,T}}. \quad (6)$$

Для арсенида галлия  $\gamma_{111} = 1.5$  мкКл/м<sup>2</sup>·К; аналогичный расчет ТПЭЛ коэффициента кварца дает  $\gamma_{100} = 2.6$  мкКл/м<sup>2</sup>·К (заметим, что пьроккоэффициент турмалина равен  $\sim 4$  мкКл/м<sup>2</sup>·К).

Вдоль основных осей [100], [010] и [001] ТПЭЛ отсутствует, вдоль [111] проявляется максимально, но возможен и в других срезах кристалла. Из матрицы (2), например, видно, что в пластинке, перпендикулярной оси  $2'$ , возможна декомпенсация пьезовкладов термодформаций, преобразующихся через продольный  $d_{2'2'} = -d/\sqrt{6}$  и поперечный  $d_{2'1'} = d/\sqrt{6}$  пьезомодули. По аналогии с приведенным выше расчетом найден соответствующий термопьезоэлектрический коэффициент

$$\gamma_{2'} = \frac{d_{2'1'} \alpha (s_{3'3'}^{E,T} - s_{1'3'}^{E,T})}{s_{1'1'}^{E,T} s_{3'3'}^{E,T} - (s_{1'3'}^{E,T})^2}. \quad (7)$$

Расчет для GaAs дает  $\gamma_{2'} = 0.8$  мкКл/м<sup>2</sup>·К.

Указательная поверхность ТПЭЛ эффекта для кубических кристаллов-пьезоэлектриков представляет собой четыре одинаковые миндалеподобные поверхности, которые расходятся из центра куба к его вершинам под углом 109.5° друг к другу, напоминая традиционное изображение ковалентных связей в кристаллах со структурой алмаза. Величина ТПЭЛ коэффициента определяется радиус-вектором, исходящим из центра куба до точки пересечения с указательной поверхностью.

ТПЭЛ эффект в кубических пьезоэлектриках подтвержден экспериментально. Исследован германосилленит — диэлектрик с повышенной проводимостью, в котором, как и в арсениде галлия, четыре оси третьего порядка полярны, но полярность скомпенсирована;  $\gamma_{111} = 30$  мкКл/м<sup>2</sup>·К согласно формуле (6). Расчет

подтверждается исследованием радиально "зажатого" тонкого диска германосиленида, деформирующегося по толщине в тепловом потоке.

Экспериментальная и практическая реализация ТПЭЛ (так же, как и пироэлектричества) возможна только при временном изменении (модуляции) теплового потока, чтобы присутствующие в кристалле носители заряда не успевали нейтрализовать термоиндуцированную поляризацию. В диэлектрических пиропреобразователях оптимальная частота модуляции теплового потока близка к 20 Гц; существенное повышение частоты модуляции понижает чувствительность устройства из-за уменьшения глубины проникновения тепловой волны в пироэлемент. Среди широкозонных кристаллов  $A^{III}B^V$  для исследования ТПЭЛ можно выбрать "почти диэлектрики", но интерес представляет именно арсенид галлия, поскольку только для него разработаны основы интегральной технологии, позволяющей реализовать полифункциональные устройства на одном кристалле.

Нижний предел частоты модуляции для полуизолирующего GaAs зависит от удельного сопротивления и обратно пропорционален его величине:  $\nu = (2\pi\epsilon''\rho)^{-1}$ , где  $\epsilon''$  — мнимая часть диэлектрической проницаемости, характеризующая ток активной проводимости. Ток смещения, индуцированный ТПЭЛ, прямо пропорционален частоте и действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , несет информацию о тепловом потоке, для уверенной регистрации которого достаточно, чтобы  $\epsilon' = 10\epsilon''$ . При этом условии с учетом  $\epsilon' = 12.5$  и  $\rho = 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$  частота модуляции  $\nu = 1 \text{ кГц}$ . На этой частоте глубина проникновения теплового потока в GaAs, температуропроводность которого  $a = 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2\cdot\text{с}$ ,  $\delta = (a/(\pi\nu))^{1/2} \approx 100 \text{ мкм}$ . В этом слое температурная волна с амплитудой  $\Delta T$  генерирует электрическое напряжение  $U = E\delta = \gamma\Delta T\delta/(\epsilon_0\epsilon)$ , т. е.  $U \approx 2 \text{ В}$  при  $\Delta T = 1 \text{ К}$ . При чувствительности усилителя 20 мкВ стомикронный слой арсенида галлия теоретически способен регистрировать изменение температуры порядка  $10^{-5} \text{ К}$ . Заметим, что диэлектрик-кварц в аналогичных условиях дает  $\sim 5 \text{ В/К}$ , причем входные шумы в микроэлектронных кремниевых усилителях ниже, чем в арсенид-галлиевых. Тем не менее проблематично сочетание тонкого кристаллического слоя  $\text{SiO}_2$  с аморфной  $\text{SiO}_2^+$  поверхностью интегральной микросхемы.

Пироэлектрики принято сравнивать по разным параметрам качества, например токовой  $S_I = \gamma/C_V$  и вольтовой  $S_U = \gamma(C_V\epsilon_0\epsilon)$  чувствительностям ( $C_V$  — объемная теплоемкость). ТПЭЛ в арсениде галлия оценивается  $S_I \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ А}\cdot\text{м/Вт}$  и  $S_U = 0.02 \text{ В}\cdot\text{м}^2/\text{Дж}$ . Для сравнения укажем, что для пироэлектрической керамики  $S_U \approx 0.03 - 0.01$ , для пленки ПВДФ  $S_U \approx 0.10$ , а рекордное значение  $S_U \sim 0.6 \text{ В}\cdot\text{м}^2/\text{Дж}$  для кристаллов ТГС. Однако применить керамику, полимерную пленку или водорастворимый кристалл в микроэлектронной технологии крайне затруднительно вследствие их несовместимости с монокристаллами полупроводников. В то же время ТПЭЛ эффект дает возможность получить искусственную пироактивность в заданных ячейках полифункционального микроэлектронного интегрального устройства, выполненного на одном кристалле.

#### Список литературы

- [1] Поплаво Ю. М. Физика диэлектриков. Киев, 1980. 398 с.
- [2] Рез И. С., Поплаво Ю. М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М., 1989. 288 с.
- [3] Кэди У. Пьезоэлектричество и его практические применения. М., 1949. 718 с.
- [4] Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., 1967. 385 с.
- [5] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им кристаллы. М., 1981. 736 с.
- [6] Акустические кристаллы / Под ред. М. П. Шаскольской. М., 1982. 632 с.

Киевский политехнический институт

Поступило в Редакцию  
10 апреля 1991 г.