

07:09

## Исследование пирозффекта в AlN-эпитаксиальных слоях

© Г.А. Гаврилов, А.Ф. Капралов, К.Л. Муратиков, Е.А. Панютин<sup>¶</sup>,  
А.В. Сотников, Г.Ю. Сотникова, Ш.Ш. Шарофидинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,  
Россия

<sup>¶</sup> E-mail: eugeny.panyutin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 апреля 2018 г.

Проведены экспериментальные исследования пирозлектрического эффекта в слоях AlN толщиной 6–12  $\mu\text{m}$ , выращенных методом хлоридно-гидридной газофазной эпитаксии на подложках 4H-SiC. Возбуждение пирозлектрического тока осуществлялось методом динамического лазерного воздействия. Эволюция температурных полей с учетом специфики тепловой гетерогенности AlN/SiC-системы контролировалась путем непосредственного измерения динамики ее поверхностной температуры, что в совокупности с данными изменения пиротока позволило определить значение пирозкоэффициента для AlN/SiC-структуры ( $p \approx 3.0 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ). Рассчитаны факторы качества данной структуры, используемые для сравнения пирозлектрических материалов применительно к задаче построения на их основе детекторов ИК-излучения.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.16.46471.17355

Эпитаксиальные технологии широкозонных III-нитридных структур в настоящее время ориентированы главным образом на создание либо приборов на основе  $p$ - $n$ -переходов, либо приборов поверхностно-барьерного типа (светодиоды, фотоприемники, полевые транзисторы), причем получение  $p$ - $n$ -структур необходимого качества базируется по большей части на процессах молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) [1–3]. В рамках этих технологий, однако, экономически целесообразно получение лишь тонких (субмикронных или не превышающих по толщине 2–3  $\mu\text{m}$ ) слоев. В то же время HVPE-технологии (HVPE — гидридная газофазная эпитаксия), для которых характерны существенно более высокие скорости роста, позволяют получать „толстые“ (до 100  $\mu\text{m}$  и более) слои. Такие слои являются хорошей

основой для создания приборов, работа которых основана на объемных эффектах, учитывающих кристаллографическую специфику материала [4,5]. В свете этого представляется целесообразным исследование пирозффекта в относительно „толстых“ слоях III-нитридов гексагональной симметрии, в частности в AlN, а также изучение возможности его применения для создания детекторов ИК-излучения, способных помимо прочего (высокая механическая прочность, стабильность электрофизических и теплофизических параметров) работать в широком температурном диапазоне.

Решетка гексагонального нитрида алюминия (структура вюрцита) имеет выделенную ось  $c$ , поэтому симметрия в AlN предполагает существование вдоль этой оси изначально встроенной электрической поляризации. В этом случае можно ожидать, что изменение температуры и связанное с ним изменение средних межатомных расстояний будут приводить к изменению поляризации и соответственно появлению на противоположных гранях электрического заряда, что и служит проявлением пирозффекта. С учетом относительно небольшой проводимости преднамеренно нелегированного нитрида алюминия представляется весьма вероятным, что этот поверхностный заряд сохранится длительное время и окажется доступным для прямого измерения.

Регистрация наведенных зарядов и измерение пиротока в объемных кристаллах и пленках AlN предпринимались и раньше, однако такие исследования были немногочисленны [6–8], и многие важные методические аспекты, в том числе учет теплообмена с окружающей средой и теплового контакта AlN с непирозэлектрическими слоями структуры, во внимание не принимались. Цель настоящей работы состоит в исследовании пирозффекта в эпитаксиальных слоях AlN, специфической особенностью которых является их органическая связь с подложкой. Наличие подложки, очевидно, усложняет интерпретацию результатов, так как предполагает необходимость учета не только ее теплофизических и геометрических параметров, но и, возможно, влияния кристаллографических особенностей гетерограницы.

Поскольку в настоящее время промышленное производство объемного монокристаллического AlN находится в стадии становления, а выбор инородного материала для подложки весьма ограничен, необходимым условием с точки зрения соответствия постоянных решетки и коэффициентов термического расширения отвечают, в частности, сапфир и карбид кремния. Принимая во внимание условие необхо-

димости достаточной электропроводности подложки для регистрации пиротоков, в качестве объектов исследования мы выбрали структуры типа AlN/SiC (эпитаксия слоев AlN на SiC). В качестве подложек были использованы пластины, полученные промышленным способом из монокристалла 4H-SiC с кристаллографической ориентацией  $\langle 100 \rangle$ , что всегда с необходимостью предопределяет эпитаксиальный рост AlN вдоль полярного направления  $c$ . Незначительное рассогласование постоянных решетки AlN и SiC ( $\Delta a < 1\%$ ) позволяет предположить, что концентрация дислокаций несоответствия окажется в допустимых пределах.

Эпитаксия AlN (см., например, [9]) осуществлялась в рамках гидридно-хлоридного процесса в горизонтальном реакторе проточного типа; в качестве газа-носителя был использован аргон высокой очистки. При определенном соотношении (3/5) парциальных давлений  $\text{NH}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  в газовой смеси и температуре подложки  $T = 1050^\circ\text{C}$  скорость роста слоя достигает  $20\text{--}25\ \mu\text{m/h}$ . Структурное совершенство полученных слоев оценивалось на основании данных рентгеноструктурного анализа; для указанных режимов и материала подложки величина полуширины кривой качания составляла  $\sim 15\text{--}20\ \text{arcmin}$ .

Партия содержала несколько образцов AlN/SiC-структур, которые имели произвольную форму, площадь активного слоя совпадала с площадью подложки и составляла  $0.2\text{--}0.3\ \text{cm}^2$ . Толщина слоя AlN для различных образцов находилась в пределах  $6\text{--}12\ \mu\text{m}$ , толщина подложки была для всех образцов одинаковой и составляла  $400\ \mu\text{m}$ . На противоположные поверхности образцов, перпендикулярные оси  $c$ , наносились контактные электроды из серебряной пасты типа „Degussa“ с последующим ее вжиганием при высокой температуре. Отметим, что особые требования к омичности контактов в данном случае не предъявлялись ввиду весьма высокого электрического сопротивления AlN-слоя.

Непосредственная цель экспериментов состояла в одновременном измерении пиротока  $i$  и изменения температуры  $\Delta T$  в рабочем слое, возникающих в результате теплового воздействия лазерным излучением. Определение пирокоэффициента  $p$  проводилось с помощью соотношения  $p = j/(dT/dt)$ , где  $j [\text{A/m}^2]$  — плотность тока. Тепловое воздействие на образец осуществлялось с использованием излучения полупроводникового лазера (лазерный модуль STLL MM-635-120-S3, длина волны  $\lambda_1 = 0.638\ \mu\text{m}$ , регулируемая мощность излучения до

120 mW). Согласно ранее разработанной методике [10], для повышения точности определения пироккоэффициента в экспериментах наряду с гармонической модуляцией (с частотами от долей Нз до десятков кНз) использовалось лазерное воздействие в виде временной функции в форме „единичной ступеньки“ (unit-step function). Прямоугольный лазерный импульс, создающий своими фронтами соответственно переднюю и заднюю „единичные ступеньки“, позволяет экспериментально исследовать проходящие в образце релаксационные тепловые процессы и рассчитать их характерные времена и параметры (в частности, коэффициент  $H$  конвективного и лучевого теплообмена с воздушной окружающей средой), необходимые для корректного определения величины пироккоэффициента исследуемой структуры [11]. Гармонически модулированное излучение обеспечивает периодический разогрев контакта и в результате ненулевой теплопроводности вызывает генерацию соответствующих тепловых потоков, которые в конечном итоге приводят к установлению в толще слоя AlN квазипериодического температурного режима.

Характер изменения температуры в рабочем слое оценивался по значениям температуры поверхности образца  $T_s(t)$ , которая регистрировалась с помощью бесконтактного пирометрического сенсора (фотодиод типа PD4SrNB, чувствительный в диапазоне  $\Delta\lambda_s = 3.4\text{--}4.4\ \mu\text{m}$  и „слепой“ на длине волны генерации лазера). После необходимых преобразований результаты прямых измерений  $T_s(t)$  с точностью не хуже  $0.1^\circ\text{C}$  при температуре образца в области  $20^\circ\text{C}$  (точность измерений возрастала с ростом температуры и при  $50^\circ\text{C}$  уже составляла  $0.01^\circ\text{C}$ ) представлялись в виде кривой время–температура с временным разрешением 2 ms. Величина изменения температуры поверхности образца при „скачкообразном“ лазерном воздействии мощностью  $\sim 0.1\ \text{W}/\text{cm}^2$  достигала  $\Delta T_s \sim 10^\circ\text{C}$ , в режиме гармонической модуляции мощности на частоте 0.1 Нз максимальное изменение температуры составляло  $\Delta T_s \sim 2^\circ\text{C}$ .

Для изучения возможности работы AlN/SiC-структур при повышенных температурах в экспериментальной установке предусмотрена возможность дополнительного нагрева образцов до различных значений равновесной температуры  $T_0$ . Для этих целей исследуемые образцы дополнительно подвергались воздействию излучения мощного (регулируемая мощность до 30 W) полупроводникового лазера ( $\lambda_2 = 0.98\ \mu\text{m}$ ), работающего в непрерывном режиме. С использованием различных уровней засветки осуществлялось пошаговое (приблизительно через

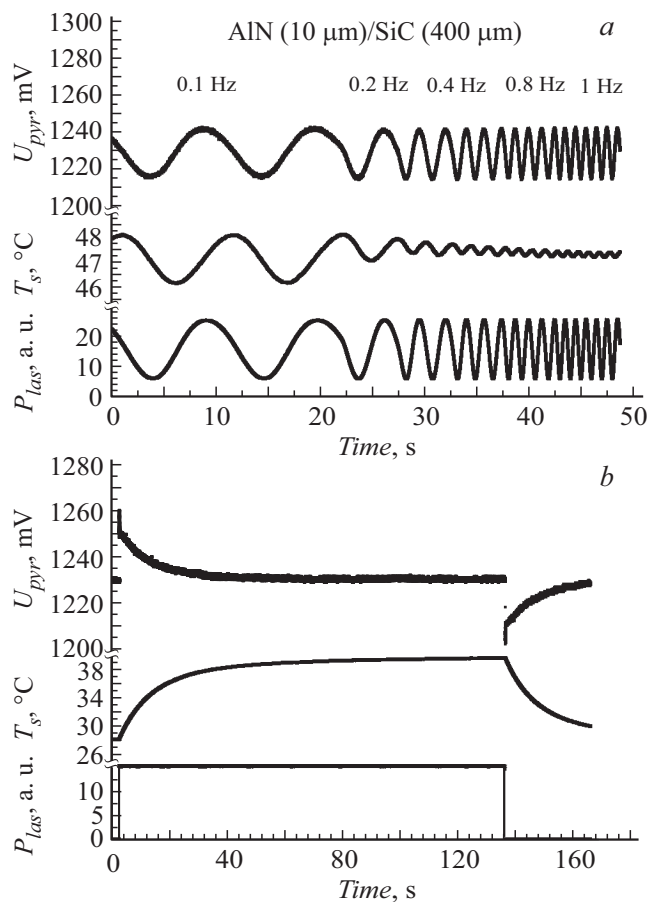
10°С) увеличение температуры  $T_0$  вплоть до 200°С. Пирометрический сенсор позволял измерять абсолютные значения температуры поверхности в широком интервале с высокой точностью и временным разрешением (не хуже 1 ms).

Соответствующие изменения электрического заряда (пиротока) регистрировались с помощью схемы детектирования тока с коэффициентом преобразования  $2 \cdot 10^8$  V/A. Погрешность измерения пиротока составляла 5 pA. Выходной сигнал напряжения схемы детектора пиротока, выход пирометрического сенсора температуры и контрольный сигнал, пропорциональный мощности возбуждающего лазера, подавались на многоканальную схему оцифровки и передачи данных для последующей обработки в компьютере. Компьютерный интерфейс позволял записывать в файл и выводить на экран монитора одновременно все перечисленные выше сигналы с временным разрешением порядка 2 ms.

На рис. 1 представлены типичные результаты синхронного детектирования пирозлектрического сигнала, текущей температуры поверхности и мощности лазерного излучения для расчета величины пирокоэффициента структуры AlN/SiC методом гармонического (a) и „скачкообразного“ (b) лазерного воздействия. Значение пирокоэффициента определялось путем прямого вычисления динамики изменения температуры  $dT/dt$  из экспериментально полученных температурных кривых, учитывающих реальные условия теплообмена образца с окружающей средой.

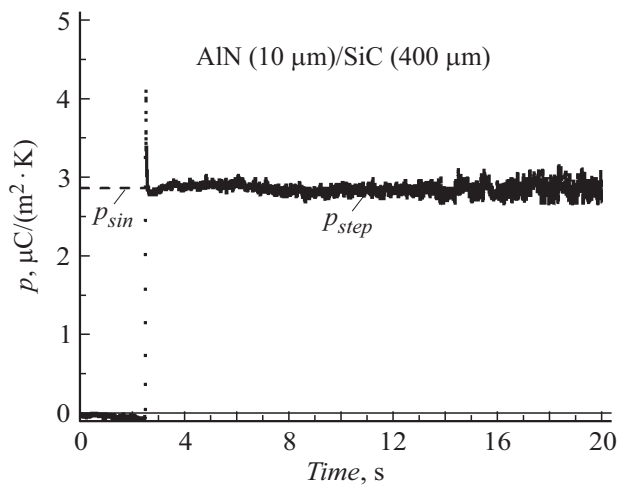
Расчетное значение пирокоэффициента AlN/SiC-структуры по данным эксперимента при гармоническом лазерном воздействии составило  $p = 2.8 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ . Данная величина оставалась постоянной в пределах расчетной точности эксперимента ( $0.1 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ) при изменении частоты модуляции от 0.1 до 500 Hz и увеличении рабочей температуры образца  $T_0$  вплоть до 200°С. Полученное значение пирокоэффициента довольно хорошо согласуется с опубликованными данными для AlN при комнатной температуре:  $p = 2.5$  [6],  $0.8-1.2$  [7] и  $6-8 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  [4].

Временная зависимость величины пирокоэффициента AlN/SiC-структуры при „ступенчатом“ лазерном воздействии приведена на рис. 2 (штриховая линия соответствует значению  $p = 2.8 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , полученному при гармоническом воздействии). Из рис. 2 хорошо видно, что при наличии отличного от нуля теплообмена ( $H \neq 0$ ) установление стационарного режима требует определенного времени, в пределах которого наблюдаются заметные отклонения величины  $p$  от ее истинного,



**Рис. 1.** Экспериментальные кривые совместного измерения пьроэлектрического сигнала ( $U_{pyr}$ ), температуры поверхности образца ( $T_s$ ) и мощности лазерного излучения ( $P_{las}$ ), используемого для теплового воздействия на образец.

„стационарного“ значения. Анализ экспериментальной температурной кривой (рис. 1, *b*) позволяет оценить величину  $H$  (по методике, предложенной нами ранее [11]) и соответствующее ей время релаксации стационарного температурного режима образца  $\tau_H$ . В условиях данного



**Рис. 2.** Экспериментальные значения величины пирокоэффициента, полученные методами гармонического (частота 0.1–50 Hz) ( $p_{sin}$  штриховая линия) и ступенчатого (функция „единичной ступеньки“) ( $p_{step}$ , экспериментальные точки) теплового лазерного воздействия.

эксперимента для них были получены значения  $H = 36 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  и  $\tau_H \approx 15 \text{ ms}$ . Вместе с тем возможность усреднения экспериментальных данных, полученных с точностью  $\pm 0.1 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  в течение достаточно длительного времени (не менее 10 s, что соответствует более 5000 отсчетов), позволяет повысить точность определения пирокоэффициента до  $0.0015 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ .

В заключение оценим результат исследования пироэффекта в AlN/SiC-структурах с точки зрения их практического применения в качестве неохлаждаемых детекторов ИК-излучения. Для сравнения пироэлектрических материалов, рассматриваемых для создания таких фотодетекторов, принято использовать следующие факторы качества [12]: токовый  $F_i = p/C_V [\text{m} \cdot \text{V}^{-1}]$ , по напряжению  $F_V = p/C_V \epsilon \epsilon_0 [\text{V} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}]$  и по шуму  $F_D = p/(C_V \sqrt{\epsilon \epsilon_0 \tan \delta}) [\text{V} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{J}^{-1/2}]$ ,  $[\text{Pa}^{-1/2}]$  (здесь  $C_V$  — теплоемкость,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость, а  $\tan \delta$  — тангенс угла диэлектрических потерь). При этом относительно малый пирокоэффициент по сравнению с таковым для сегнетоэлек-

трических пироэлектриков, например монокристаллов  $\text{LiTaO}_3$ , триглицисульфата и керамики PZT (PZT — цирконат-титанат свинца) ( $p \approx (2-4) \cdot 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  [13]), в значительной мере компенсируется более низкими величинами диэлектрической проницаемости  $\text{AlN}$  ( $\epsilon \approx 8$ ), теплоемкости ( $C_V \approx 1.9 \text{ J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ ) и потерь ( $\tan \delta \leq 0.001$ ). Рассчитанные на основе этих данных и измеренной экспериментально величины пирокоэффициента значения факторов качества для исследованных  $\text{AlN}/\text{SiC}$ -структур составили  $F_V \approx 0.02 \text{ V} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$  и  $F_D \approx 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$ . Полученные значения сравнимы с аналогичными параметрами для поликристаллических пленок PZT ( $F_V \approx 0.1 \text{ V} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ ,  $F_D \approx 19 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$ ) и полярных пленочных материалов типа поливинилиденфторида ( $F_V \approx 0.03 \text{ V} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ ,  $F_D \approx 7 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$ ) [13].

Дополнительными конкурентными преимуществами рассматриваемых структур являются сохранение полученных параметров в области высоких температур и возможность естественного интегрирования таких фотодетекторов в технологию III-нитридных или SiC-интегральных схем.

## Список литературы

- [1] Цацульников А.Ф., Лундин В.В., Сахаров А.В., Захарин Е.Е., Усов С.О., Николаев А.Е., Яговкина М.А., Устинов В.М., Черкашин Н.А. // ФТП. 2016. Т. 50. В. 9. С. 1263–1269.
- [2] Нечаев Д.В., Ситникова А.А., Брунков П.Н., Иванов С.В., Жмерик В.Н. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 9. С. 67–74.
- [3] Кузнецова Н.В., Нечаев Д.В., Шмидт Н.М., Карпов С.Ю., Ржеуцкий Н.В., Земляков В.Е., Кайбышев В.Х., Казанцев Д.Ю., Трошков С.И., Егоркин В.И., Бер Б.Я., Луценко Е.В., Иванов С.В., Жмерик В.Н. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 12. С. 57–63.
- [4] Bukhovski A.D., Kaminski V.V., Shur M.S., Chen Q.C., Khan M.A. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 21. P. 3254–3256.
- [5] Шретер Ю.Г., Ребане Ю.Т., Зыков В.А., Сидоров В.Г. // Широкозонные полупроводники. СПб.: Наука, 2001. 124 с.
- [6] Шалдин Ю.В., Matyjasik S. // ФТП. 2011. Т. 45. В. 9. С. 1159–1165.
- [7] Fufluyigin V., Salley E., Osinsky A., Norris P. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. N 19. P. 3075–3077.



- [8] Кукушкин С.А., Осипов А.В., Сергеева О.Н., Киселев Д.А., Богомолов А.А., Солнышкин А.В., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин И.П. // ФГТ. 2016. Т. 58. В. 5. С. 937–940.
- [9] Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Кукушкин С.А., Николаев В.И., Осипов А.В., Шарофидинов Ш.Ш., Щеглов М.П. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 6. С. 1–8.
- [10] Александров С.Е., Гаврилов Г.А., Капралов А.А., Муратиков К.Л., Сотникова Г.Ю. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 23. С. 77–85.
- [11] Александров С.Е., Гаврилов Г.А., Капралов А.А., Муратиков К.Л., Сотникова Г.Ю. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 14. С. 104–110.
- [12] Daglish M. // Integr. Ferroelectrics. 1998. V. 22. N 1-4. P. 473–488.
- [13] Александров С.Е., Гаврилов Г.А., Капралов А.А., Смирнова Е.П., Сотникова Г.Ю., Сотников А.В. // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 9. С. 72–76.