

## 06 Особенности пироэффекта в эпитаксиальных слоях нитрида алюминия, полученных на Si-подложках

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

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

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

Поступило в Редакцию 16 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2019 г.

Принято к публикации 2 октября 2019 г.

Проведены исследования пироэффекта в квазиобъемных AlN-слоях с толщиной 10–170  $\mu\text{m}$ , полученных по технологии хлоридно-гидридной газофазной эпитаксии на стандартных Si-подложках. Измерение пироэлектрического тока осуществлялось методом теплового воздействия нестационарного (типа „меандр“) лазерного излучения, что в совокупности с данными независимого бесконтактного измерения динамики поверхностной температуры активного слоя позволило определить значение пирокоэффициента AlN в составе биморфной AlN/Si-структуры для различной толщины AlN-слоев. Установлено, что эти значения в среднем меньше тех, которые соответствуют материалу, полученному по той же технологии, но на SiC-подложках, и для достижения значений пирокоэффициентов, сравнимых по величине, в случае „AlN на Si“ требуется увеличение толщины слоев AlN на 50–60%. Вместе с тем при большой толщине AlN-слоя (110, 170  $\mu\text{m}$ ) после удаления кремниевой подложки значения пирокоэффициента возрастали и достигали величины  $\sim 8.6\text{--}9.0 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ .

**Ключевые слова:** пироэффект, нитрид алюминия, пирометрические сенсоры, высокоинтенсивное лазерное излучение.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.01.48858.18039

В настоящее время наиболее качественные эпитаксиальные слои широкозонных III-нитридов выращиваются на дорогостоящих сапфировых и карбидокремниевых подложках. В то же время экономическая целесообразность стимулирует поиски таких технологий, которые обеспечили бы для GaN или AlN переход — с минимальной потерей структурного совершенства — на существенно более доступные кремниевые подложки [1–3]. Тем не менее проблему получения таких структур, в частности малодислокационных структур типа „AlN на Si“ необходимого приборного качества, пока можно признать решенной лишь частично, причем наибольшие сложности возникают при осаждении толстых ( $> 10 \mu\text{m}$ ) и, в особенности, квазиобъемных слоев, получаемых методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE-метод), обеспечивающим высокие скорости роста [4].

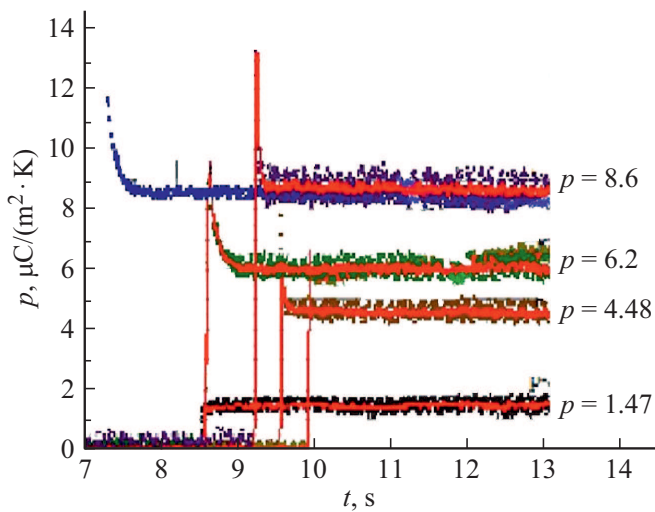
В связи с этим одна из актуальных задач современной твердотельной электроники состоит не только в оптимизации технологических процессов роста AlN, но и в изучении его физических свойств в тех аспектах, где повышенная дефектность слоев не является особо критичной. Более того, исключительная термостабильность диэлектрических параметров этого материала и перспективы его практического применения [5,6] способствуют возрастанию интереса к изучению различных физических свойств AlN, в том числе и пироэлектрического эффекта [7]. Хотя пироэффект уже был предметом изучения в некоторых более ранних работах [8–10], однако эпитаксиальные пленки для этих исследований были

получены либо на SiC [9], либо на карбонизированном кремнии (SiC/Si) [10].

Целью настоящей работы является исследование пироэффекта в квазиобъемных эпитаксиальных слоях нитрида алюминия, полученных на стандартных промышленных Si(111)-подложках, поверхность которых не была подвергнута какой-либо предварительной модификации, а также их сравнение со свойствами аналогичных слоев, выращенных хотя и на инородных, но все же более совместимых с AlN подложках.

HVPE-метод, использованный в работе для получения слоев AlN на Si-подложках, был во многом аналогичен технологии, описанной ранее [9] (горизонтальный проточный реактор, газ-носитель — аргон, реакционная смесь  $\text{NH}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  в соотношении 3:5, температура  $T = 1050^\circ\text{C}$ ), которая, однако, тогда применялась для осуществления эпитаксии типа „AlN на SiC“. Такая технология в некоторых режимах допускает весьма высокие скорости роста (для AlN до  $25 \mu\text{m}/\text{h}$ ), что позволило получить набор образцов в широком диапазоне толщин эпитаксиального слоя. Структурное совершенство полученных таким способом слоев AlN на Si-подложках, оцениваемое в рамках рентгеноструктурного анализа по полуширине кривой качания ( $\sim 50\text{--}60 \text{ arcmin}$ ), несколько уступало „рентгеновскому“ качеству нитрида алюминия, рост которого осуществлялся в аналогичных условиях, но на подложках 6H-SiC и 4H-SiC ( $15\text{--}20 \text{ arcmin}$ ).

Было исследовано несколько образцов AlN/Si-структур с контактными электродами на основе серебряной пасты типа „Degussa“; площадь активного слоя совпа-



**Рис. 1.** Постимпульсная релаксация пирокоэффициента  $p(t)$  для четырех образцов со структурой типа „AlN на Si“ с различной толщиной AlN-слоя. Справа представлены значения пирокоэффициента в стационарном режиме.

Значения пирокоэффициентов  $p_j$  для различных значений  $W_j$  толщины AlN-слоя

$W_j, \mu\text{m}$	$p_j, \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
18	1.47
40	1.62
48	2.5
80	3.8
84	4.48
89	5.54
110	6.2

дала с площадью подложки и электродов и составляла 1.0–1.5 cm<sup>2</sup>. Толщина AlN-слоя для различных образцов находилась в пределах 10–170 μm, а толщина Si-подложки была для всех образцов одинаковой и составляла 400 μm.

Методика определения значений пирокоэффициента состояла в одновременном измерении пиротока и независимом бесконтактном измерении самой температуры и ее изменений в рабочем слое, происходящих в результате теплового воздействия импульсным лазерным излучением. Для этой цели был задействован лазерный модуль STLL MM-635-120-S3 на основе полупроводникового лазера с длиной волны  $\lambda_l = 0.98 \mu\text{m}$  и регулируемой мощностью излучения (до 120 mW). Модулированное излучение лазера обеспечивало динамическое тепловое воздействие на контактный электрод лицевой поверхности AlN-слоя в форме ступенчатой функции [9].

Динамика изменения температуры поверхности образца регистрировалась с помощью неохлаждаемых пироприемников, собранных на базе фотодиодов среднего ИК-диапазона ( $\Delta\lambda_s = 3.4\text{--}4.4 \mu\text{m}$ , www.ioffeled.com).

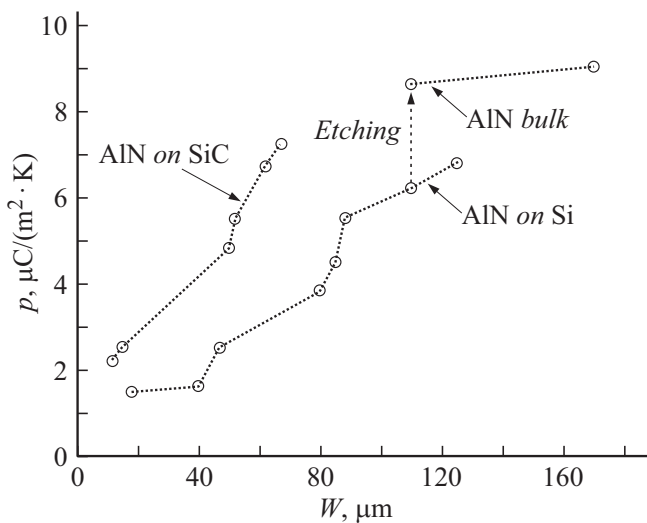
Точность регистрации была не хуже 0.05°C. Важным достоинством использованных фотодиодов являлось полное отсутствие чувствительности к излучению на длине волны генерации лазера. Измерения проводились по методике, предложенной нами ранее [11], позволяющей учитывать наличие теплообмена исследуемого образца с окружающей воздушной средой. Определение пирокоэффициента  $p(t)$  производилось согласно соотношению

$$p = i_{pyr} \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-1} = U_{pyr} \left[ K_{pyr} \left( \frac{dT}{dt} \right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $i_{pyr}$  — пироэлектрический ток,  $T$  — температура поверхности образца,  $U_{pyr}$  — регистрируемое напряжение пироэлектрического сигнала,  $K_{pyr}$  — коэффициент преобразования ток–напряжение в электронном режиме детектирования пироэлектрического тока.

В соответствии с выражением (1) совместное постимпульсное измерение релаксации температуры поверхности структуры и релаксации пироэлектрического сигнала  $U_{pyr}(t)$  позволяет провести вычисление текущих значений пирокоэффициента  $p(t)$ . Результаты подобных вычислений для некоторых из исследованных AlN/Si-образцов, различающихся толщиной  $W$  рабочего слоя AlN, представлены на рис. 1. Значения пирокоэффициентов, соответствующие квазистационарным условиям [9], для полного набора AlN/Si-структур приведены в таблице.

Наблюдаемая зависимость пирокоэффициента от толщины  $W_j$ , очевидно, является следствием неоднородности  $z$ -компоненты ( $c$ -направление) поляризации  $P_z(z)$ , монотонно возрастающей по мере удаления от гетерограницы AlN/Si, что может быть вызвано, в частности, наличием упругих напряжений. Основной причиной возникновения этих напряжений является, как известно, существенное различие коэффициентов теплового расширения ( $\alpha_{Si} = 3.72 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  и  $\alpha_{11AlN} = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [12,13]), что в ходе постэпитаксиального остывания структуры приводит к появлению в AlN-слое неоднородных растягивающих деформаций. С целью прояснения этого предположения некоторые из образцов, имеющие достаточную толщину, были подвергнуты травлению в растворе HF до полного удаления Si-подложки и для таких свободных от упругих напряжений квазиобъемных AlN-образцов были выполнены необходимые повторные измерения. В результате этой процедуры величина пирокоэффициента возрастала, причем для образца с  $W = 110 \mu\text{m}$  она увеличилась более чем на 25% и достигла 8.6 μC/(m<sup>2</sup>·K). Такое поведение зависимости пирокоэффициента  $p(W)$  свидетельствует о возможном его насыщении при  $W > 300 \mu\text{m}$  вблизи  $\sim 9\text{--}10 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , что соответствовало бы значению пирокоэффициента объемного материала, полученного, однако, эпитаксиальным методом. Эта зависимость представлена на рис. 2, где для сравнения приведена аналогичная зависимость для AlN/SiC-структуры.



**Рис. 2.** Зависимость пироэлектрического коэффициента от толщины слоя  $\text{AlN}$  для  $\text{AlN}/\text{Si}$ -структуры и для  $\text{AlN}$ -слоя после удаления подложки ( $\text{AlN bulk}$ ). Для сравнения приведена аналогичная зависимость для  $\text{AlN}/\text{SiC}$ -структуры.

Сравнение этих кривых показывает, что в случае  $\text{SiC}$ -подложки значения пирокоэффициента по мере возрастания ее толщины быстрее стремятся к насыщению, которое соответствует недеформированному объемному материалу, что может быть связано не только с различием в характере упругих полей. Другими возможными причинами меньших пирокоэффициентов в случае эпитаксии на кремнии являются, во-первых, высокая концентрация дислокаций несоответствия, обусловленная значительным рассогласованием в параметрах решетки (для кремния  $a_{\text{Si}} = 0.543 \text{ nm}$ , для  $\text{AlN}$   $a_{\text{AlN}} = 0.311 \text{ nm}$ ), и, во-вторых, более интенсивная диффузия атомов  $\text{Si}$  в растущий  $\text{AlN}$ -слой. По всей видимости, оба эти фактора приводят к увеличению вблизи подложки концентрации различных точечных дефектов и их комплексов, способствующих в свою очередь разориентации внутренних дипольных моментов и локальному снижению  $c$ -компоненты вектора спонтанной поляризации.

Тем не менее сопоставление полученных результатов с теми немногочисленными данными, которые были представлены другими исследовательскими группами, использующими иные  $\text{AlN}$ -технологии, показывает, что величина пирокоэффициента, зафиксированная в нашем случае для „толстых“ слоев на подложке ( $p \sim 7 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ) и квазиобъемного материала ( $p = 8.6\text{--}9.0 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ), сопоставима с аналогичными значениями как для объемных пластин ( $p \sim 5 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ) [14], так и для эпитаксиальных субмикронных  $\text{AlN}$ -пленок, полученных на кремнии MOCVD-методом ( $p = 6\text{--}8 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ) [15] и пленок толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$ , полученных методом магнетронного распыления ( $p = 10\text{--}12.4 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ) [16].

Необходимо учитывать, однако, что конкретные технологии ориентированы на определенный круг при-

ложений, и в отличие от технологий для объемного материала эпитаксиальные технологии открывают пути для интегрирования  $\text{AlN}$ -элементов с кремниевыми микросхемами, которые могли бы обеспечить, например, первичную обработку сигналов. Так, в частности, тонкие  $\text{AlN}$ -пленки могут быть использованы в микросхеме в основном для создания матриц пирометрических сенсоров. В то же время возможность получения слоев в широком диапазоне их толщин, обеспечиваемая высокой скоростью роста при HVPE-процессе, открывает в свою очередь дополнительные пути повышения уровня однокристального интегрирования, включающего, в частности, микромеханические пьезоэлементы, при сохранении всех возможностей для реализации пироэлектрической микросенсорики.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Semond F., Lorenzini P., Grandjean N., Massies J. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. N 3. P. 335–337.
- [2] Raghavan S., Redwing J.M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. N 5. P. 2995–3003.
- [3] Sharofidinov Sh.Sh., Golovatenco A.A., Nikitina I.P., Sereдова N.V., Mynbaeva M.G., Bougrov V.E., Odnobludov M.A., Stepanov S.I., Nikolaev V.I. // Mater. Phys. Mech. 2015. V. 22. N 1. P. 53–58.
- [4] Шарофидинов Ш.Ш., Кукушкин С.А., Редьков А.В., Гращенко А.С., Осипов А.В. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 14. С. 24–27.
- [5] Fraga M.A., Furlan H., Pessoa R.S., Massi M. // Microsyst. Technol. 2014. V. 20. N 1. P. 9–21.
- [6] Kim T., Kim J., Dalmau R., Schlessler R., Preble E., Jiang X. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Frequency Control. 2015. V. 62. N 10. P. 1880–1887.
- [7] Yan W.S., Zhang R., Xiu X.Q., Xie Z.L., Han P., Jiang R.L., Gu S.L., Shi Y., Zheng Y.D. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. N 21. P. 212102 (1–3).
- [8] 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.
- [9] Гаврилов Г.А., Капралов А.Ф., Муратиков К.Л., Панютин Е.А., Сотников А.В., Сотникова Г.Ю., Шарофидинов Ш.Ш. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 16. С. 11–19.
- [10] 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. // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 5. С. 937–940.
- [11] 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.
- [12] Figge S., Krüce H., Hommel D., Epelbaum E.M. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. N 10. P. 101915.

- [13] *Ivanaga H., Kunishige A., Takeuchi S.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. N 10. P. 2451–2454.
- [14] *Шалдин Ю.В., Matyjasik S.* // ФТП. 2011. Т. 45. В. 9. С. 1159–1165.
- [15] *Fufluygin V., Salley E., Osinsky A., Norris P.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. N 19. P. 3075–3077.
- [16] *Stan G.E., Botea M., Boni G.A., Pintilie I., Pintilie L.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 353. P. 1195–1202.