

03,13

Структура и свойства композитов на основе нитридов алюминия и галлия, выращенных на кремнии разной ориентации с буферным слоем карбида кремния

© Ш.Ш. Шарофидинов^{1,2}, С.А. Кукушкин², М.В. Старицын³, А.В. Солнышкин⁴,
О.Н. Сергеева⁴, Е.Ю. Каптелов¹, И.П. Пронин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ Конструкционных материалов „Прометей“ им. И.В. Горынина,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Тверской государственный университет,
Тверь, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступила в Редакцию 30 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2021 г.

Принята к публикации 3 января 2022 г.

Исследованы микроструктура и пьезоэлектрические свойства композитных эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, выращенных на гибридных подложках $\text{SiC}/\text{Si}(111)$ и $\text{SiC}/\text{Si}(110)$ методом хлорид-гидридной эпитаксии. Обнаружено явление самопроизвольного, в процессе роста слоев, образования системы гетеропереходов, состоящих из периодических расположенных перпендикулярно направлению роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ различного состава. Измерения пьезокоэффициентов этих гетероструктур показали, что вне зависимости от ориентации исходной подложки Si их пьезокоэффициенты имеют близкие значения порядка $\gamma \sim (0.7-1) \cdot 10^{-10} \text{ C/cm}^2\text{K}$. Показано, что для повышения величины пьезокоэффициента необходимо на поверхность $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{SiC}/\text{Si}$ наносить слой AlN , толщиной превышающий $1 \mu\text{m}$. Это приводит к рекордным, для кристаллов и пленок AlN , значениям пьезокоэффициента $\gamma \sim 18 \cdot 10^{-10} \text{ C/cm}^2\text{K}$.

Ключевые слова: подложки карбида кремния на кремнии, хлорид-гидридная эпитаксия, эпитаксиальные слои AlGaIn , нитрид алюминия, нитрид галлия, пьезоэлектрические свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2022.05.52331.250

1. Введение

Широкозонные полупроводники на основе нитридов (AlN , GaN , AlGaIn) являются базовыми материалами для использования в фотонике глубокого ультрафиолета и создания высокоэффективных фотоприемников, светодиодов и лазеров нового поколения [1–7]. Для массового изготовления этих устройств требуется использование дешевых подложек, к которым относится кремний. Однако препятствием к использованию кремниевых подложек является сильное различие параметров решеток кремния и нитридов. Для преодоления такого различия в работах [8–10] был разработан метод замещения атомов — формирование на кремниевой подложке нанометровых буферных слоев карбида кремния ($\text{SiC}/(111)\text{Si}$), у которого параметры решетки отличаются от аналогичных параметров гексагонального AlN менее чем на 1%. Это позволило получать высококачественные эпитаксиальные слои AlN на подложках $\text{SiC}/(111)\text{Si}$ методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ), характеризующимся высокой скоростью роста [11,12]. Для получения на таких подложках эпитаксиальных слоев GaN , снижения в них механических напряжений и уменьшения числа дислока-

ций целесообразно формировать переходные слои твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [2–7,13]. Было показано, что использование переходных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ позволяет получать монокристаллы GaN методом ХГЭ приемлемого кристаллического качества толщиной в несколько сотен микрон на подложках $\text{SiC}/(111)\text{Si}$, сравнимого по качеству с монокристаллическими слоями, полученными методом ХГЭ при гомоэпитаксии на „родных“ подложках GaN [14,15]. Это позволяет расширить области применения широкозонных нитридных материалов и в ближайшем будущем приступить к созданию на их основе силовой электроники нового поколения, совместимой с кремниевой электроникой.

Вместе с тем, наличие полярной оси, высоких значений спонтанной поляризации и пьезоэлектрических (электромеханических) параметров в нитридах алюминия и галлия позволяет использовать их для создания целого спектра микроэлектромеханических преобразователей — от приемно-передающих акустических устройств, актюаторов, сенсоров и т.д., до разнообразных СВЧ-устройств — генераторов, линий задержки, фильтров, которые могут функционировать в ши-

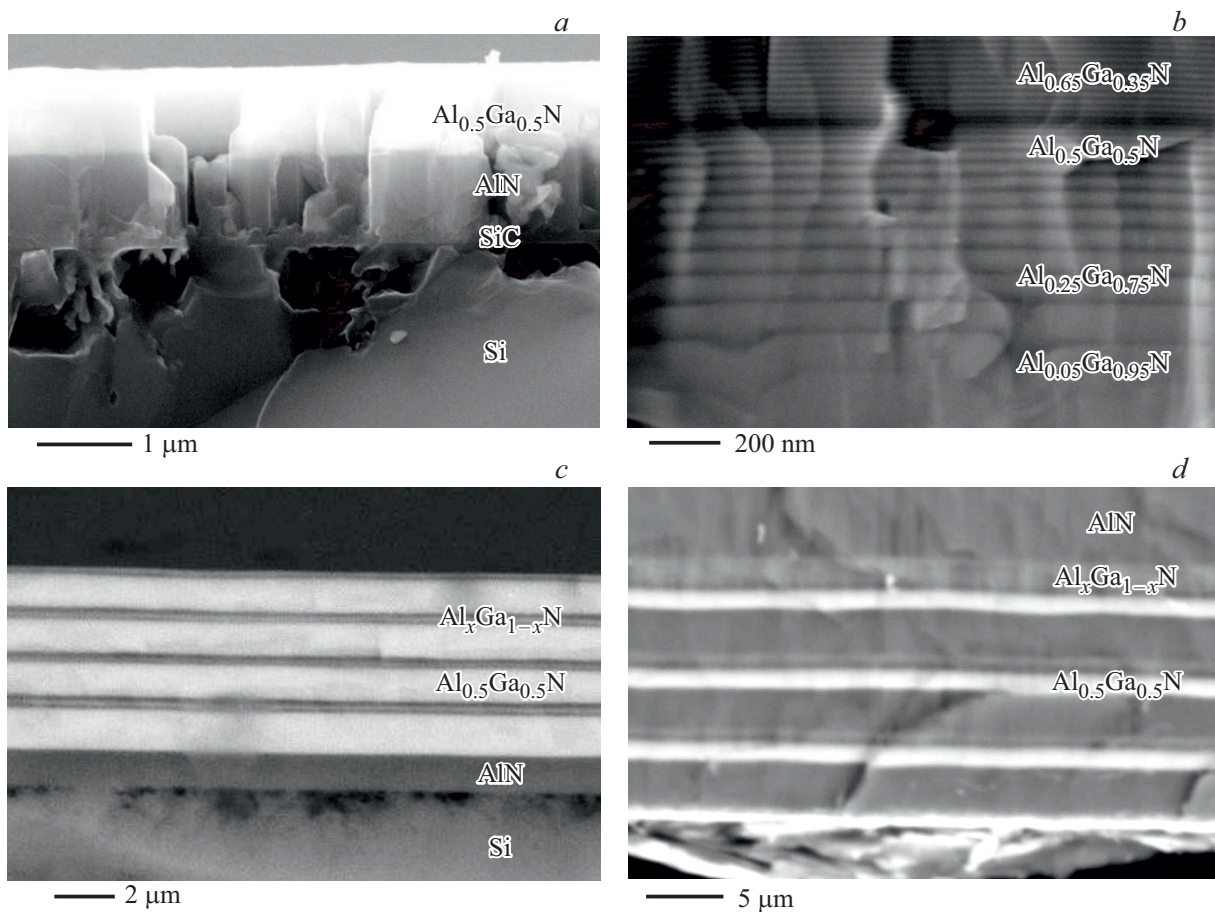


Рис. 1. РЭМ-изображения торцевых сколов гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, сформированных на подложках $\text{SiC}/(110)\text{Si}$ (№ 1 и 2) и $\text{SiC}/(111)\text{Si}$ (№ 3 и 4).

роком интервале температур. По своим электромеханическим и пьезоэлектрическим характеристикам эти материалы конкурентоспособны с традиционными сегнетоэлектрическими материалами, такими как твердые растворы цирконата-титаната свинца, ниобат и танталат лития [16–23]. Полярные свойства твердых растворов нитридов галлия и алюминия — $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с различным элементарным соотношением Al и Ga до настоящего времени практически не были исследованы. Интерес к этим материалам определяется тем, что они могут сочетать как высокую спонтанную поляризацию и электромеханические свойства, присущие нитриду алюминия, так и высокие пьезоэлектрические параметры, обнаруженные у нитрида галлия. Препятствие к исследованию полярных свойств таких структур определяется их низкоомностью, вызванной высокой концентрацией как точечных, так и протяженных дефектов структуры.

В последнее время, наряду с уже традиционными методами выращивания гетероструктур, какими являются методы молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), металлорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ), сублимационного роста и т.д., происходило активное исследование роста эпитаксиальных слоев AlGaN на

подложках SiC/Si методом ХГЭ [24]. В последнем случае предполагается, что использование подложек с другой ориентацией может приводить к меньшим механическим напряжениям в тонких слоях нитридов и к уменьшению концентрации дефектов. Это, в свою очередь, позволит получать на основе эпитаксиальных слоев AlGaN достаточно высокоомные гетероструктуры, на которых будет возможным изучение их полярных свойств [25]. Целью настоящей работы являлось исследование связи полярных свойств с микроструктурой и составом гетероструктур на основе эпитаксиальных слоев AlGaN , выращенных на поверхности наноразмерного SiC , сформированного методом согласованного замещения атомов [8–10] на кремниевых подложках двух ориентаций, а именно на поверхности Si (111) и поверхности Si (110).

2. Методы и объекты исследования

Для исследования были отобраны несколько гетероструктур AlGaN , эпитаксиально выращенных методом ХГЭ на подложках $\text{SiC}/(111)\text{Si}$ и $\text{SiC}/(110)\text{Si}$, на которых оказалось возможным провести измерения диэлектриче-

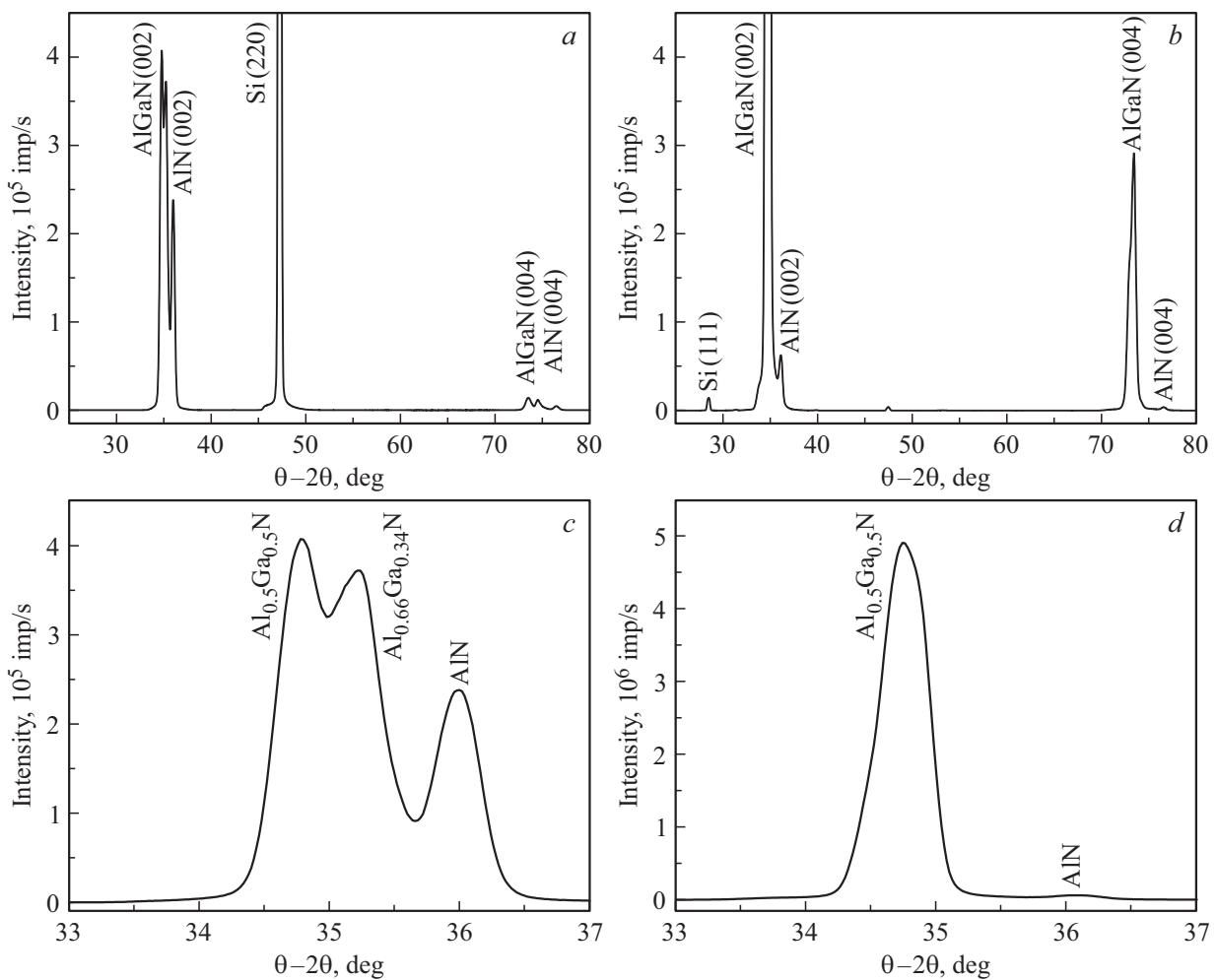


Рис. 2. Дифрактограммы $\theta - 2\theta$ гетероструктур AlGaN (образцов № 1 и 3), выращенных на подложках SiC/(110)S (a, c) и SiC/(111)Si (b, d).

ского и пьезоэлектрического откликов. Технология роста эпитаксиальных слоев AlGaN описана в работах [13,24]. Во всех случаях толщина буферного слоя SiC не превышала 90 nm.

Микроструктурные изображения поверхности и торцевых сколов образцов AlGaN/SiC/Si(111) и AlGaN/SiC/Si(110) были получены с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке LIRA 3 (Tescan). Для определения состава гетероструктур использовался метод электронно-зондового рентгеновского микроанализа, реализованный на энергодисперсионной приставке X-Max (Oxford Instruments). Энергия зондирующего электронного пучка составляла 12 keV. Кристаллическая структура образцов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа $\theta - 2\theta$ (Rigaku, Ultima IV). Для проведения электрофизических измерений на тыльную сторону кремниевой подложки наносился платиновый электрод, а со стороны AlGaN на поверхности гетероструктур формировались платиновые контактные площадки размером 1×1 mm.

Для возбуждения динамического пьезоэлектрического отклика использовался лазерный модуль CLM-18451R-980 ($\lambda = 980$ nm), тепловой поток которого мощностью 220 mW модулировался в диапазоне частот 1–1000 Hz [23].

Первые два образца (№ 1 и 2) представляли собой гетероструктуры, выращенные на подложке SiC/(110)Si. Образец № 1 представлял собой комбинацию, состоящую из последовательно выращенных слоев AlN и AlGaN, каждый толщиной $\sim 0.8 \mu\text{m}$ (рис. 1, a). Образец № 2 состоял из повторяющихся тонких (70 nm и менее) слоев AlGaN с переменным составом. Причем состав изменялся от подложки к поверхности слоя. Вначале рос слой практически чистого GaN с содержанием GaN, равным приблизительно 95 at.%. Затем, по мере увеличения толщины, слой все более и более обогащался Al. По достижению слоев толщины, приблизительно равной $1.1 \mu\text{m}$, произошло резкое изменение состава слоя. Это хорошо видно по изменению контраста (темная полоса) на рис. 1, b. После этого, в слое AlGaN начал преобладать Al. Самые верхние

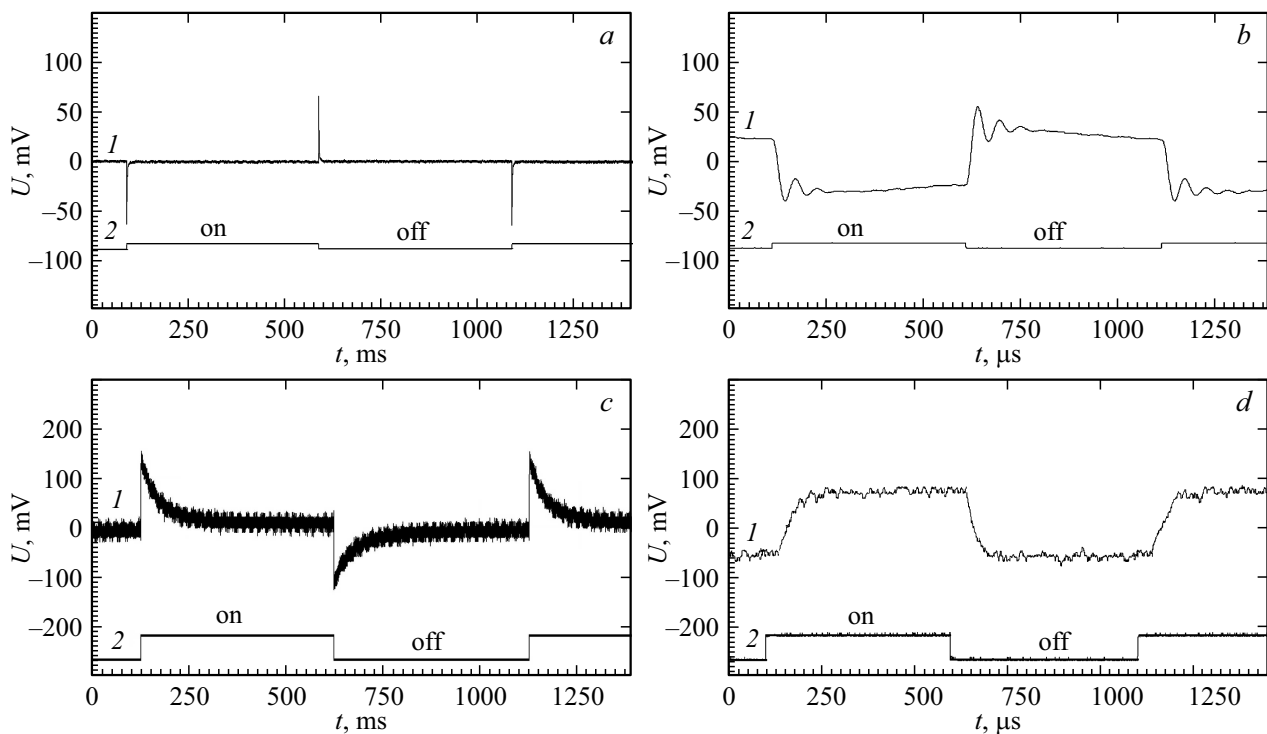


Рис. 3. Пироэлектрический отклик (кривые 1) образцов № 2 и 4, полученных на частотах 1 Hz (a, c) и 1 kHz (b, d). Стробы (2) иллюстрируют модулированный тепловой поток.

слои состояли практически из чистого AlN с небольшим содержанием GaN.

Вторая группа образцов (№ 3 и 4) была выращена на подложке SiC/(111)Si. Образец № 3 состоял из нескольких чередующихся слоев AlGaN с различным элементарным соотношением Al/Ga общей толщиной $\sim 7.3 \mu\text{m}$ (рис. 1, c). Образец № 4 отличался от последнего тем, что на аналогичной многослойной структуре AlGaN (общей толщиной $\sim 16 \mu\text{m}$) был сформирован толстый ($\sim 200 \mu\text{m}$) слой AlN (рис. 1, d).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа ($\theta - 2\theta$) ростовая ориентация гетероструктур AlGaN, выращенных на подложке SiC/(110)Si, соответствовала гексагональной полярной оси [002] (рис. 2, a). На выделенном участке дифрактограммы образца № 1 рефлекс, расположенный в области $2\theta = 36^\circ$, соответствует нижнему слою состава, близкого к нитриду алюминия (рис. 2, c). Верхнему слою AlGaN соответствуют два хорошо различающихся на рисунке рефлекса. Они соответствуют двум составам AlGaN — (1) Al/Ga = 0.50/0.50 и (2) Al/Ga \approx 0.67/0.33. Данные по составу слоя AlGaN, определенные по положению рефлексов на дифрактограмме, хорошо коррелируют с данными, полученными методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа. РЭМ-изображения

поверхности образца показали, что имеется два типа областей, отличающихся величиной шероховатости. Одна область, отвечающая составу (1), имеет низкую шероховатость поверхности, а другая область, отвечающая составу (2) — высокую. По всей видимости, на рост AlGaN с различным элементарным соотношением Al/Ga оказывает существенное влияние качество подслоя карбида кремния в разных областях подложки.

Рентгенограмма гетероструктуры AlGaN (образца № 3), сформированной на подложке SiC/(111)Si, представлена на рис. 2, b, d. Слабый рефлекс при $2\theta \approx 36^\circ$, отвечает тонкому подслою нитрида алюминия, сформированному непосредственно на карбиде кремния. Уширенный рефлекс в области $2\theta \approx 34.5 - 35^\circ$ может свидетельствовать о том, что на фоне слоев, соответствующих составу с соотношением Al/Ga = 0.5/0.5, имеются прослойки состава $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с большим содержанием алюминия. Гетероструктура образца № 4 преимущественно состояла из слоев, близких по составу к $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, с подслоями, как и в предыдущем случае, обогащенными атомами алюминия.

Анализ процессов образования прослоек (или периодической структуры AlGaN), наблюдаемых ранее [24,25], свидетельствует о том, что такая структура является результатом самоорганизации состава и образования сложного композитного материала, по всей видимости, связанного с периодической релаксацией механических напряжений, накапливающихся в процессе роста гетероструктуры. Можно полагать, что изменение состава ком-

позита сопровождается формированием гетеропереходов и системы встроенных объемных зарядов; последнее должно серьезно сказываться на проявлении диэлектрических и пироэлектрических свойств.

Формы пироэлектрического отклика гетероструктур (образцов № 2 и 4) на частотах 1 (*a, c*) и 1000 Hz (*b, d*) представлены на рис. 3. Характер пирооткликов образцов № 1 и 3 соответствовал форме и амплитуде откликов, характерных для образца № 2. Результаты измерения пирооткликов были получены в режиме регистрации электрического тока с использованием операционного усилителя.

Расчет пироэлектрического коэффициента, выполненный по формуле, представленной в работе [23], показал, что пироотклики (пирокоэффициенты „ γ “) гетероструктур AlGa_xN (образцов № 1, 2 и 3) незначительно отличались друг от друга, а значения пирокоэффициента варьировались в диапазоне величин $\gamma \sim (0.7-1) \cdot 10^{-10}$ C/cm²K. Значительно выше оказался пироотклик гетероструктуры (образец № 4), состоящей из тонких слоев AlGa_xN и толстого слоя AlN, показавший результат $\gamma \sim 18 \cdot 10^{-10}$ C/cm²K, т.е. практически в 20–25 раз выше, чем у многослойных слоев AlGa_xN.

Крайне низкие значения пироэлектрического коэффициента, наблюдаемого на отличных друг от друга структурах AlGa_xN, выращенных в направлении полярной оси [002] как на подложках SiC/(111)Si, так и SiC/(110)Si, по всей видимости, связаны с особенностями роста этих структур. Можно предположить, что рост каждого последующего подслоя происходит с изменением ориентации полярной оси в противоположном направлении. В этом случае воздействие теплового потока приводит к тому, что смещение зарядов в соседних слоях происходит навстречу друг другу, и результирующий регистрируемый пироэлектрический ток является результатом не сложения, а вычитания индуцированного тока каждого из подслоев. Подобный подход для многослойных нитридных структур был применен для объяснения существенного снижения величины пирокоэффициента в трехслойной структуре нитрида алюминия, выращенной непосредственно на подложке SiC/(111)Si [26]. В отличие от образцов № 1–3, в образце № 4 за счет доминирования слоя нитрида алюминия, толщина которого составляла более 90% толщины гетероструктуры, был получен один из лучших значений пирокоэффициента, достигнутых на эпитаксиальных слоях AlN.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе были исследованы пирособойства сложных композитных структур, состоящих из периодических расположенных перпендикулярно направлению роста слоев Al_xGa_{1-x}N различного состава, выращенных на гибридных подложках SiC/Si(111) и SiC/Si(110) методом ХГЭ. Гибридные подложки SiC/Si(111) и SiC/Si(110) были синтезированы но-

вым методом согласованного замещения атомов. Измерения пирокоэффициентов этих гетероструктур показал, что вне зависимости от ориентации исходной подложки Si их пирокоэффициенты имеют близкие к друг другу значения порядка $\gamma \sim (0.7-1) \cdot 10^{-10}$ C/cm²K. Показано, что для повышения величины пироотклика необходимо на поверхность Al_xGa_{1-x}N/SiC/Si наносить слой AlN, толщиной превышающей 1 μ m. Оказалось, что дополнительное нанесение слоя AlN на поверхность гетероструктуры Al_xGa_{1-x}N/SiC/Si приводит к образованию новой композитной структуры AlN/Al_xGa_{1-x}N/SiC/Si, обладающей рекордными, для кристаллов и пленок AlN, значениями пирокоэффициента $\gamma \sim 18 \cdot 10^{-10}$ C/cm²K.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 20-12-00193.

Часть экспериментальных исследований выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием „Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов“ НИЦ „Курчатовский институт“ – ЦНИИ КМ „Прометей“.

Рост пленок SiC на Si был осуществлен с использованием оборудования УНУ „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ (ФГУП ИПМаш РАН, Санкт-Петербург).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- [2] S. Guha, N.A. Bojarczuk. Appl. Phys. Lett. **72**, 415 (1998).
- [3] M. Kneissl, Zh. Yang, M. Teepe, C. Knollenberg, O. Schmidt, P. Kiesel, N.M. Johnson, S. Schujman, L.J. Schowalter. J. Appl. Phys. **101**, 123103 (2007).
- [4] S. Keller, C.S. Suh, Z. Chen, R. Chu, S. Rajan, N.A. Fichtenbaum, M. Furukawa, S.P. DenBaars, J.S. Speck, U.K. Mishra. J. Appl. Phys. **103**, 033708 (2008).
- [5] P. Dong, J.-C. Yan, J.-X. Wang, Y. Zhang, C. Geng, T.-B. Wei, P.-P. Cong, Y.-U. Zhang, J.-P. Zeng, Y.-D. Tian, L. Sun, Q.F. Yan, J.-M. Li, S.-F. Fan, Z.-X. Qin. Appl. Phys. Lett. **102**, 241113 (2013).
- [6] W. Guo, Z. Bryan, J.-Q. Xie, R. Kirste, S. Mita, I. Bryan, L. Hussey, M. Bobea, B. Haidet, M. Gerhold, R. Collazo, Z. Sitar. J. Appl. Phys. **115**, 103108 (2014).
- [7] K. Lee, R. Page, V. Protasenko, L.J. Schowalter, M. Toita, H.G. Xing, D. Jena. Appl. Phys. Lett. **118**, 092101 (2021).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **50**, 6, 1188 (2008).
- [9] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D **47**, 31, 313001 (2014).
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ **56**, 8, 1457 (2014).

- [11] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилияев, Е.В. Коненкова, Л.М. Сорокин, Н.А. Феоктистов, Ш.Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов, С.А. Кукушкин, Л.И. Метс, А.В. Осипов. ПЖТФ **36**, 11, 17 (2010).
- [12] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилияев, Е.В. Коненкова, Л.М. Сорокин, Н.А. Феоктистов, Ш.Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов, С.А. Кукушкин, Л.И. Метс, А.В. Осипов. Опт. журн. **78**, 7, 23 (2011).
- [13] С.А. Кукушкин, Ш.Ш. Шарофидинов. ФТТ **61**, 12, 2338 (2019).
- [14] K. Fujito, Sh. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, S. Nagao. J. Cryst. Growth **311**, 10, 3011 (2009).
- [15] J.A. Freitas, J.C. Culbertson, N.A. Mahadik, T. Sochacki, M. Iwinska, M.S. Bockowski. J. Cryst. Growth **456**, 113 (2016).
- [16] P. Muralt. Rep. Prog. Phys. **64**, 1339 (2001).
- [17] P. Muralt. J. Am. Ceram. Soc. **91**, 5, 1385 (2008).
- [18] M.S. Shur. Noise in devices and circuits III. Proc. SPIE, **5844**, 248 (2005).
- [19] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. ФТТ **58**, 4, 630 (2016).
- [20] L. Natta, V.M. Mastronardi, F. Guido, L. Algieri, S. Puce, F. Pisano, F. Rizzi, R. Pulli, A. Qualtieri, M. De Vittorio. Sci. Rep. **9**, 8392 (2019).
- [21] O.N. Sergeeva, A.A. Bogomolov, A.V. Solnyshkin, N.V. Komarov, S.A. Kukushkin, D.M. Krasovitsky, A.L. Dudin, D.A. Kiselev, S.V. Ksenich, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelev I.P. Pronin. Ferroelectrics **477**, 121 (2015).
- [22] G.E. Stan, M. Botca, G.A. Boni, I. Pintilie, L. Pintilie. Appl. Surf. Sci. **353**, 1195 (2015).
- [23] О.Н. Сергеева, А.В. Солнышкин, Д.А. Киселев, Т.С. Ильина, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Ш.Ш. Шарофидинов, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. ФТТ **61**, 12, 2370 (2019).
- [24] С.А. Кукушкин, Ш.Ш. Шарофидинов, А.В. Осипов, А.С. Гращенко, А.В. Кандаков, Е.В. Осипова, К.П. Котляр, Е.В. Убийвовк, ФТТ **63**, 3, 363 (2021).
- [25] А.В. Солнышкин, О.Н. Сергеева, О.А. Шустова, Ш.Ш. Шарофидинов, М.В. Старицын, Е.Ю. Каптелов, С.А. Кукушкин, И.П. Пронин. ПЖТФ **47**, 20, 7 (2021).
- [26] O.A. Shustova, O.N. Sergeeva, A.V. Solnyshkin, I.T. Zezianov, E.Yu. Kaptelev, I.P. Pronin, Sh.Sh. Sharofudinov, S.A. Kukushkin. Ferroelectrics (2022). В печати.

Редактор Ю.Э. Китаев