

6.5;15.2

Диэлектрические и пироэлектрические свойства композитов на основе нитридов алюминия и галлия, выращенных методом хлорид-гидридной эпитаксии на подложке карбида кремния на кремнии

© А.В. Солнышкин¹, О.Н. Сергеева^{1,¶}, О.А. Шустова¹, Ш.Ш. Шарофидинов^{2,3},
М.В. Старицын⁴, Е.Ю. Каптелов², С.А. Кукушкин³, И.П. Пронин²

¹ Тверской государственный университет, Тверь, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ НИЦ „Курчатовский институт“ – Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов „Прометей“ им. И.В. Горынина, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: o_n_sergeeva@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 28 декабря 2020 г.

Принято к публикации 26 января 2021 г.

Исследованы микроструктура, диэлектрические и пироэлектрические свойства композитных эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}N$, выращенных на подложках SiC/(111)Si методом хлорид-гидридной эпитаксии. Обнаружено явление самопроизвольного (в процессе роста слоев) образования системы гетеропереходов. На основе эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}N$ получен материал, обладающий на данный момент одним из самых больших значений пирокоэффициентов для кристаллов (или тонких пленок) нитрида алюминия.

Ключевые слова: нитрид алюминия, нитрид галлия, твердые растворы нитридов алюминия и галлия, карбид кремния на кремнии, хлорид-гидридная эпитаксия, диэлектрические свойства, пироэлектрические свойства.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.09.50898.18673

Гексагональным нитридам алюминия (AlN) и галлия (GaN) присущи свойства, обусловленные наличием спонтанной поляризации. Это делает их перспективными материалами для создания микроэлектромеханических преобразователей, функционирующих в широком диапазоне температур [1–6]. Нитрид алюминия обладает наиболее высокими, чем другие нитриды, значениями спонтанной поляризации и пьезоэлектрических коэффициентов, что позволяет создавать на его основе приборы, превосходящие по чувствительности устройства на основе таких сегнетоэлектрических материалов, как цирконат-титанат свинца [3–6]. Пироэлектрический коэффициент GaN сравним по величине с таковым для одного из лучших пироэлектрических материалов — танталата лития [1]. В связи с этим возникает вопрос: возможно ли создать материал, который обладал бы одновременно и высокими значениями спонтанной поляризации, как у AlN, и высокими значениями пирокоэффициента, как у GaN? По нашему мнению, обладать подобным набором свойств должен твердый раствор $Al_xGa_{1-x}N$. Меняя состав твердого раствора, можно добиться нужного сочетания свойств, характерных как для AlN, так и для GaN. Теоретические расчеты, выполненные в работе [6], подтверждают данный вывод. В работе [7] было обнаружено, что при выращивании слоев $Al_xGa_{1-x}N$ методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) из газовой фазы состава с равными молярными долями Ga и Al слои стехиометрического состава $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$

на подложке SiC/Si(111) растут лишь в виде тонких прослоек, расположенных внутри слоев $Al_xGa_{1-x}N$. Было установлено, что причиной образования прослоек является процесс самоорганизации состава. Присутствие тонких прослоек одного состава в материале другого состава означает, что выращенная структура является не чем иным, как сложным композитным материалом, содержащим несколько гетеропереходов, самопроизвольно формирующихся в процессе роста. Это также означает, что внутри данного композитного материала существует система встроенных объемных зарядов, которая должна приводить к совершенно особым пьезо- и пироэлектрическим свойствам. Задачей настоящей работы являлось создание композита, состоящего из слоев $Al_xGa_{1-x}N$ и AlN, а также исследование его диэлектрических и пироэлектрических свойств.

Для решения поставленной задачи композиты выращивались методом ХГЭ, позволяющим с высокой скоростью получать как тонкие, так и толстые монокристаллические слои нитридов [7]. Для получения слоев нитридов использовались кремниевые подложки ориентации (111) с буферными слоями карбида кремния (политип 3C-SiC) толщиной 100 nm, выращенные методом самосогласованного замещения атомов [8]. Затем методом ХГЭ на SiC/Si(111) были выращены три композитные структуры. Одна из структур (образец № 1) — AlN/ $Al_xGa_{1-x}N$ /AlN/SiC/Si(111) — синтезировалась следующим образом. На предварительно синтезированный

слой AlN на подложке SiC/Si(111) из газовой фазы, содержащей 75 мольных долей AlN и 25 мольных долей GaN, осаждался слой $Al_xGa_{1-x}N$, а затем выращивался толстый слой AlN. Вторая структура (образец № 2) была выращена без предварительного осаждения слоя AlN. Третья структура (образец № 3) представляла собой слой чистого AlN. Все образцы характеризовались ростовой ориентацией вдоль гексагональной [0001] полярной оси. Толщины структур указаны в таблице.

Микроструктура контролировалась с помощью раствора электронного микроскопа (РЭМ) LYRA 3 (Tescan). Для определения состава использовалась энергодисперсионная приставка X-Max 80. Энергия зондирующих электронов составляла 12 keV. Изображения скола образца № 2 приведены на рис. 1. Из рис. 1, *a* и *b* видно, что в процессе осаждения $Al_xGa_{1-x}N$ возникает характерная слоистая структура, состоящая из прослоек двух типов, имеющих темный и светлый контраст. Энергодисперсионный анализ и рамановская спектроскопия (рис. 1, *c*) показывают, что прослойки темного контраста состоят из вещества, по составу близкого к AlN. Прослойки светлого контраста являются твердым раствором $Al_{0.45}Ga_{0.55}N$ с составом, близким к стехиометрическому. Кроме того, образуются и прослойки с небольшим содержанием GaN. У выращенной на AlN/SiC/Si(111) слоистой структуры (образец № 1) границы прослоек размыты. У образца № 2 (рис. 1, *b*) прослойки имеют резкую границу. Подобный эффект наблюдался в [7] и был объяснен, как воздействием механических напряжений на скорость образования зародышей AlN и GaN, так и возникновением химической самоорганизации состава в процессе осаждения AlGaN. В отличие от [7], где рассматривались прослойки $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$, ограниченные слоями либо практически чистого GaN, либо $Al_xGa_{1-x}N$ с большим процентным содержанием GaN, полученные в настоящей работе тонкие слои $Al_{0.45}Ga_{0.55}N$ ограничены прослойками AlN или $Al_xGa_{1-x}N$.

Усредненный состав приповерхностных слоев нитрида алюминия всех трех образцов приведен в таблице. Из нее следует, что во всех образцах наблюдается превышение атомной концентрации алюминия относительно стехиометрического состава. Максимальное отклонение от стехиометрии наблюдается в образце № 1, для которого концентрация атомов алюминия превышает стехиометрическое значение на 6%. В двух других образцах это отклонение имеет существенно меньшее значение (~ 2%).

Для проведения электрофизических измерений композитные структуры отделялись от подложки, и на их нижнюю сторону, контактирующую во время роста с подложкой, наносилась платина. На противоположной стороне формировались платиновые контактные площадки размером 1×1 мм. Диэлектрические свойства изучались с помощью автоматизированного комплекса на базе измерителя иммитанса E7-20. Пироэлектрические свойства исследованы динамическим методом с использованием лазерного модуля CLM-18451R-980

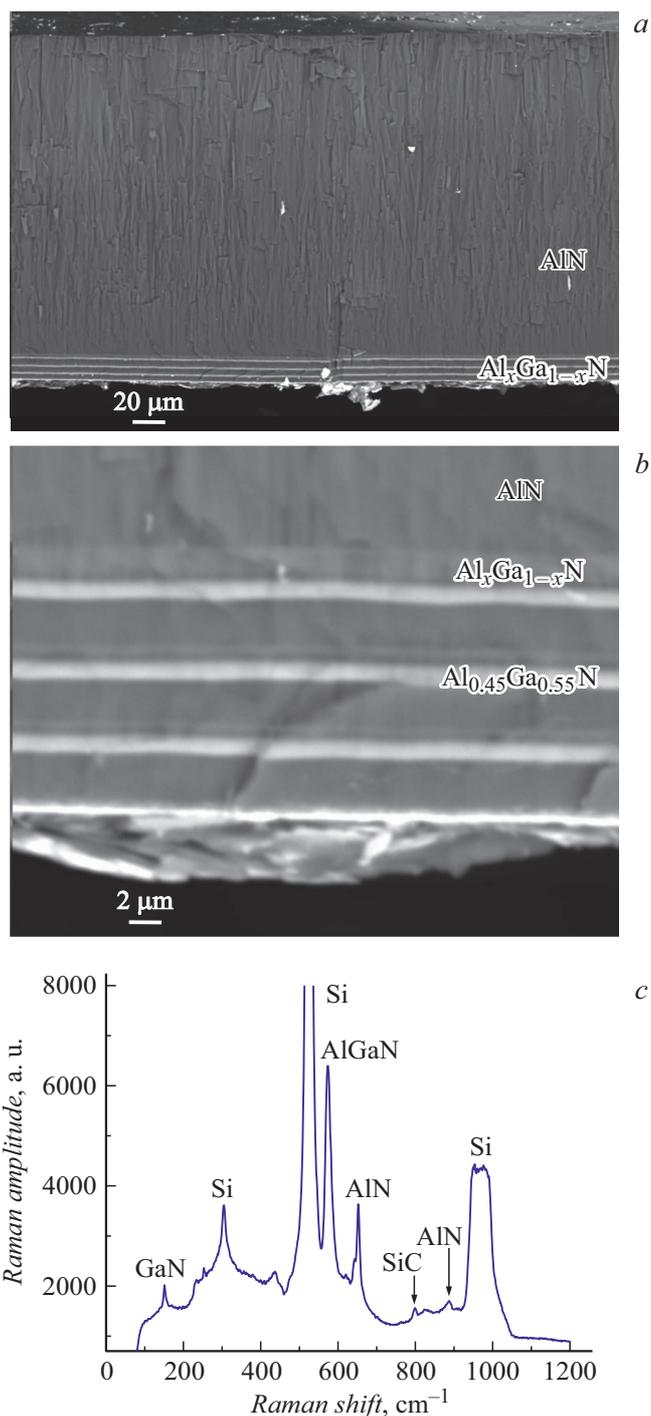


Рис. 1. РЭМ-изображения скола образца № 2: общий вид скола (*a*) и слоистой структуры $Al_xGa_{1-x}N$ (*b*). *c* — ее рамановский спектр.

($\lambda = 980$ nm, $P = 220$ mW), излучение которого модулировалось импульсами прямоугольной формы в диапазоне частот 1–1000 Hz [5].

Исследования частотных зависимостей диэлектрической проницаемости (ϵ) показали, что во всех образцах наблюдалась значительная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости (рис. 2). При этом

Состав, толщина, элементное соотношение и пьезоэлектрический коэффициент исследуемых композитов

Образец	Толщина образца, μm	Элементный состав (Al/N)	Пьезокоэффициент γ , $\mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
AlN/Al _x Ga _{1-x} N/AlN (№ 1)	274	53.2/46.8	9.0
AlN/Al _x Ga _{1-x} N (№ 2)	216	50.9/49.1	18
AlN (№ 3)	170	51.1/48.9	12

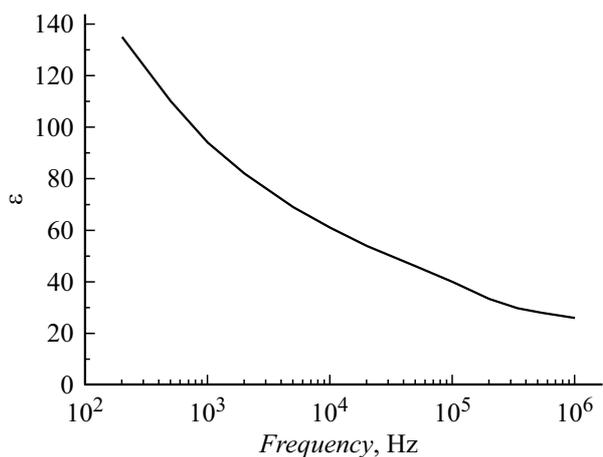


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ образца № 2.

даже на высоких частотах (1 МГц) диэлектрическая проницаемость ($\sim 20-25$) превышала табличные значения для AlN более чем в 2 раза. Значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) не опускались ниже 10%. Это может свидетельствовать о наличии объемно-зарядовой поляризации, обусловленной присутствием пространственных зарядов в образцах.

Измерения пьезоэлектрического отклика проводились в режиме регистрации электрического тока с использованием операционного усилителя. Кинетика наблюдаемого отклика на частотах свыше 100 Гц воспроизводит форму модулированного теплового потока (рис. 3, *a*), что характерно для сигналов пьезоэлектрической природы. На рис. 3, *b* приведена частотная зависимость амплитуды тока (нагрев/охлаждение), характерная для динамических пьезоэлектрических откликов [9]. Расчетные значения пьезокоэффициента (γ) определены по формуле для объемных материалов [5] и приведены в таблице.

Представленные в таблице результаты свидетельствуют о том, что образование слоев Al_xGa_{1-x}N может приводить как к увеличению пьезокоэффициента композита (при отсутствии промежуточного слоя AlN, образец № 2), так и к его уменьшению (при наличии промежуточного слоя, образец № 1) по сравнению с пьезоэлектрическим коэффициентом чистого AlN. Из таблицы следует, что это различие может достигать двукратного значения. Величина пьезокоэффициента, рассчитанная

для композита № 2, является одной из самых больших из наблюдаемых в кристаллах нитрида алюминия. Это подтверждает наш вывод о решающей роли образования более резкой границы раздела системы гетеропереходов в образце № 2. Как показано в [10], механические

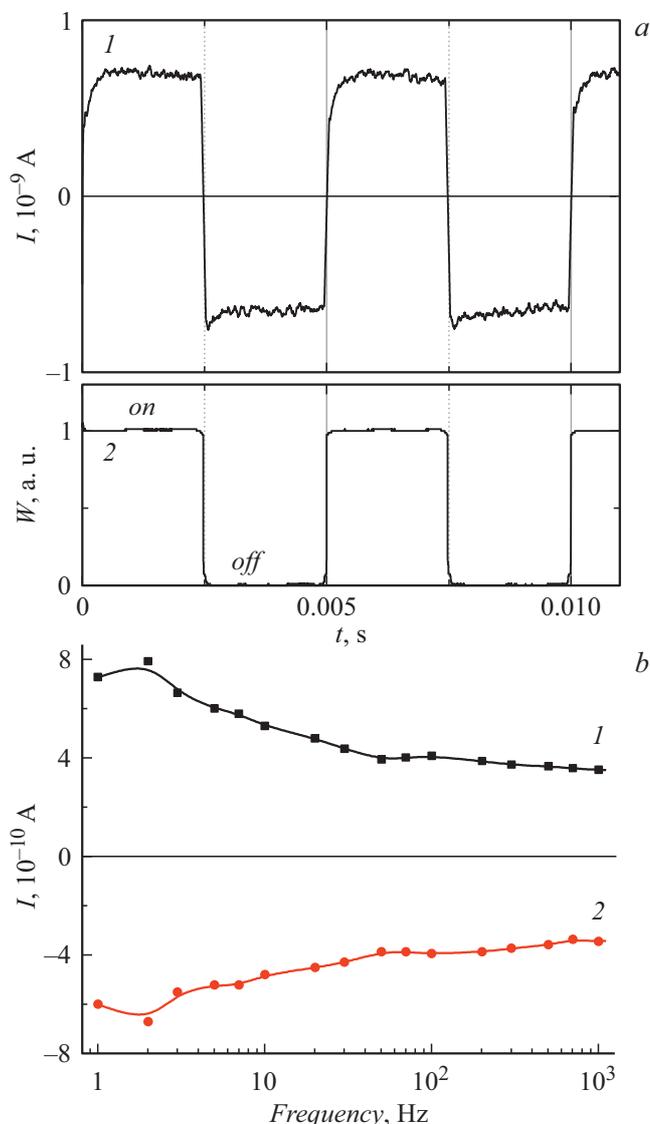


Рис. 3. *a* — кинетика пьезоэлектрического тока образца № 2 для частоты модуляции теплового потока 200 Гц (*I*) и форма модуляции теплового потока (2); *b* — частотные зависимости пьезоэлектрического тока, соответствующие нагреву (*I*) и охлаждению (2).

напряжения могут приводить к эффекту восходящей диффузии атомов, усилению сегрегации, т.е. к росту нестехиометричности и, как следствие, к размытию границ раздела в сегнетоэлектриках. Подобный механо-химический эффект наблюдался и при росте нитевидных нанокристаллов [11]. По нашему мнению, наличие слоя AlN, предварительно осажденного на подложку SiC/Si, приводит к аналогичному эффекту.

Благодарности

Микроструктурные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП 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).

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.S. Shur, in *Noise in devices and circuits III*, Proc. SPIE, **5844**, 248 (2005). DOI: 10.1117/12.611449
- [2] H.-P. Lee, J. Perozek, L.D. Rosario, C. Bayram, *Sci. Rep.*, **6**, 37588 (2016). DOI: 10.1038/srep37588
- [3] S. Trolier-McKinstry, P. Muralt, *J. Electroceram.*, **12** (1-2), 7 (2004). DOI: 10.1023/B:JECR.0000033998.72845.51
- [4] P. Muralt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (5), 1385 (2008). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02421
- [5] О.Н. Сергеева, А.В. Солнышкин, Д.А. Киселев, Т.С. Ильина, С.А. Кукушкин, Ш.Ш. Шарофидинов, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, *ФТТ*, **61** (12), 2379 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48558
[Пер. версия: 10.1134/S1063783419120485].
- [6] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник, *ФТТ*, **58** (4), 60 (2016). [Пер. версия: 10.1134/S106378341604003X].
- [7] 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). DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50587.234
- [8] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47** (31), 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [9] K.D. Baklanova, A.V. Solnyshkin, I.L. Kislova, S.I. Gudkov, A.N. Belov, V.I. Shevyakov, R.N. Zhukov, D.A. Kiselev, M.D. Malinkovich, *Phys. Status Solidi A.*, **215** (5), 1700690 (2018). DOI: 10.1002/pssa.201700690
- [10] I.P. Pronin, S.A. Kukushkin, V.V. Spirin, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelev, D.M. Dolgintsev, V.P. Pronin, D.A. Kiselev, O.N. Sergeeva, *Mater. Phys. Mech.*, **30**, 20 (2017). http://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no_13017/MPM130_02_pronin.pdf
- [11] V.G. Talalaev, J.W. Tomm, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, I.V. Shtrom, K.P. Kotlyar, F. Mahler, J. Schilling, R.R. Reznik, G.E. Cirlin, *Nanotechnology*, **31** (29), 294003 (2020). DOI: 10.1088/1361-6528/ab83b6