08

# Слои $\alpha$-$Cr_2O_3$, выращенные на подложках (100) $\beta$-$Ga_2O_3$ методом ультразвуковой паровой химической эпитаксии (mist-CVD)

© В.И. Николаев, Р.Б. Тимашов, А.И. Степанов, А.В. Чикиряка, М.П. Щеглов, С.В. Шапенков, В.М. Крымов

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: chikiryaka@mail.ru

*Поступило в Редакцию 16 июня 2025 г.*
*В окончательной редакции 14 июля 2025 г.*
*Принято к публикации 14 июля 2025 г.*

Впервые методом CVD получены эпитаксиальные слои оксида хрома на подложках объемного оксида галлия толщиной до $1\,\mu$m и более. Исследован вопрос ориентации этих слоев. Методом рентгеновской дифракции установлено, что слои $\alpha$-$Cr_2O_3$, выращенные на пластинах (100) $\beta$-$Ga_2O_3$, имеют единственный слоевой рефлекс, соответствующий $(11\bar{2}6)$.

**Ключевые слова**: оксид галлия, оксид хрома, mist-CVD-эпитаксия, гетероструктуры, многослойные пленки.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.20.61396.20406

Гетероконтакты на основе $\alpha$-$Cr_2O_3$/$\beta$-$Ga_2O_3$ в последнее время вызывают интерес, так как позволяют реализовать потенциал оксида галлия — ультраширокозонного полупроводника в приборных структурах, поскольку последний пока не имеет перспектив в получении образцов $p$-типа проводимости с параметрами, пригодными для приборных применений, в то время как для $\alpha$-$Cr_2O_3$ они вполне достижимы.

Мотивацией для настоящей работы явились публикации о гетероконтактах на основе $\alpha$-$Cr_2O_3$/$\beta$-$Ga_2O_3$ [1,2]. Отметим, что в работе [2] достаточно успешно была реализована вертикальная диодная структура с сочетанием слоя $Cr_2O_3$, легированного Mg, который обеспечивал $p$-тип проводимости, и слоя $\beta$-$Ga_2O_3$ $n$-типа, легированного Si, полученного в процессе HVPE-гомоэпитаксии на пластину (001) $\beta$-$Ga_2O_3$, причем эта структура с высоким напряжением пробоя $U_B = 390$ V выдержала и высокотемпературные испытания (без заметных изменений сохраняла свои функциональные свойства при многократных нагреваниях, вплоть до 600 °C). Методы нанесения слоя $\alpha$-$Cr_2O_3$ в обеих цитируемых работах относятся к вариантам напыления в вакууме: магнетронное напыление [1], лазерное напыление (pulsed laser deposition, PLD) [2]. Скорости нанесения пленки в обоих случаях низкие, соответственно толщины нанесенных слоев существенно меньше $1\,\mu$m, что для высоковольтного диода с $U_B > 1000$ V может быть недостаточно. Нам представляется, что для нанесения пленок оксида хрома и создания гетероконтакта $\alpha$-$Cr_2O_3$/$\beta$-$Ga_2O_3$ наилучшим образом подходит ультразвуковая паровая химическая эпитаксия (mist-CVD-эпитаксия). Этим методом получают наиболее качественные слои $\alpha$-$Cr_2O_3$ на сапфировых подложках [3–5].

Объемные монокристаллы для подложек $\beta$-$Ga_2O_3$ были получены нами методом Чохральского. Подложечные пластины толщиной $\sim 0.5-1$ mm выкалывались из этих кристаллов по плоскостям спайности (100). Ранее было показано, что пластины имеют достаточную электронную проводимость для формирования гетероконтактов, что продемонстрировано на примере $p$-NiO/$n$-$Ga_2O_3$ [6].

В настоящей работе слои $\alpha$-$Cr_2O_3$ были выращены в реакторе оригинальной конструкции для mist-CVD-эпитаксии с ультразвуковым излучателем 2.4 MHz, который способен обеспечить размер капель пара $10-100$ nm [7]. Для синтеза $Cr_2O_3$ использовался водный раствор $Cr(acac)_3$ (0.04 mol/l), полученный по собственной технологии, пар которого от излучателя подавался транспортным газом (Ar) в герметичный кварцевый реактор с горячими стенками. По второму каналу подавался кислород. Образование пленки оксида хрома происходило непосредственно на пластинках кристаллов объемного $\beta$-$Ga_2O_3$, имеющих достаточно большие участки атомарно-гладкой поверхности, т. е. пригодные для эпитаксии. Ростовые эксперименты проводили при двух температурах в зоне осаждения: 500 и 800 °C. Длительность процессов составляла $1-2$ h. Низкотемпературные слои в ряде случаев отжигали при температуре 800 °C.

Исходно нелегированные слои оксида хрома имеют очень низкую электропроводность ($\sim 10^{-3}$ S/m) [8]. В проведенных экспериментах она была увеличена за счет легирования в процессе эпитаксии Mg, Ni или Cu с помощью добавления соответствующих ацетилацетонатов в исходный раствор. Для оценки электрического сопротивления в эпитаксиальных процессах вместе с $\beta$-$Ga_2O_3$ использовались сапфировые пластины базисной ориентации, на которых параллельно также шел рост $Cr_2O_3$. Это делалось для того, чтобы исключить влияние высокой электропроводности подложек $\beta$-$Ga_2O_3$ [6]. Предварительные измерения электросопротивления ме-

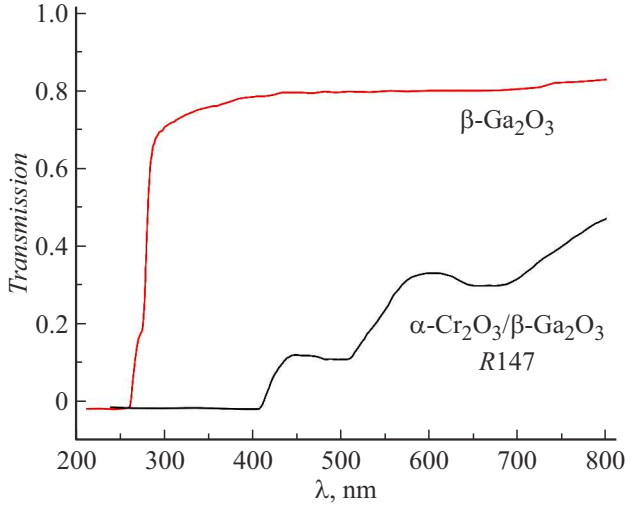


**Рис. 1.** Спектры оптического пропускания пластины (100) $\beta$-$Ga_2O_3$ и слоя $\alpha$-$Cr_2O_3$ на ней, выращенного при 500 °C.

гаомметром МЕГЕОН 13225 (ГРСИ РФ 74507-19) при комнатной температуре и механически зафиксированном расстоянии между пробами в 4 mm показали его уменьшение с $10^6-10^8$ до $10^2-10^3\,\Omega$ (для Cu и Ni результаты доступны в материалах конференции [9]). С другой стороны, более точное исследование электропроводности пока не завершено ввиду необходимости подбора омических и Шоттки-контактов, поэтому в настоящей работе мы ограничиваемся результатами структурных исследований и уточнением особенностей эпитаксиального роста оксида хрома на поверхности (100) $\beta$-$Ga_2O_3$. На рис. 1 представлены спектры оптического пропускания, полученные с помощью дифференциального спектрофотометра SPECORD UV-VIS, для подложки $\beta$-$Ga_2O_3$ ($E_g \sim 4.7$ eV) и для образца с выращенным mist-CVD-слоем $\alpha$-$Cr_2O_3$ ($E_g \sim 3.1$ eV) толщиной $\sim 1\,\mu$m. Как видно из рисунка, подложка прозрачна в ультрафиолетовой и видимой области спектра, слой же оксида хрома прозрачен только в видимой области. Спектр слоя оксида хрома на пластинах оксида галлия аналогичен тому, который мы ранее наблюдали на слоях, выращенных на сапфире [8], и имеет характерные для оксида хрома полосы оптического поглощения. На рентгеновской дифрактограмме (рис. 2), полученной на приборе ДРОН 8-Н при излучении Cu$K_\alpha$ от $\alpha$-$Cr_2O_3/\beta$-$Ga_2O_3$, зафиксированы серия пиков от подложки (100) $\beta$-$Ga_2O_3$ и единственный пик, связанный со слоем $\alpha$-$Cr_2O_3$, который нами идентифицируется как отражение от плоскости $(11\bar{2}6)$. Отметим, что на сапфировой пластине ориентации (0001) слой, выращенный в том же mist-CVD-процессе, имеет два рефлекса (0006 и 000.12) аналогично тому, что было отмечено во всех работах по росту $\alpha$-$Cr_2O_3$ на базисной поверхности сапфира. Существенного влияния на параметры пика отражения $11\bar{2}6$ технологические режимы не оказывали. Этот рефлекс наблюдался на дифрактограммах всех структур $\alpha$-$Cr_2O_3/\beta$-$Ga_2O_3$, выращенных при 500 и 800 °C. В таблице приведены результаты измерения полуширин на полувысоте ($FWHM_\omega$) кривых качания для рефлекса $11\bar{2}6$, полученных на двухкристальном дифрактометре. Слоевая структура представляла собой текстуру с фиксированной ориентацией плоскостей $(11\bar{2}6)$ в направлении, перпендикулярном поверхности. Минимальная $FWHM_\omega$ составила 1.5°. Добавление легирующих примесей в ростовых процессах приводило к разупорядочению структуры слоя, переходу его в поликристаллическое состояние. Вместе с тем отметим, что при этом наблюдалось снижение электросопротивления слоя. Морфология поверхности пластины (100) $\beta$-$Ga_2O_3$ остается после эпитаксии $\alpha$-$Cr_2O_3$ гладкой (рис. 3, *a*). Элементный анализ образцов $\alpha$-$Cr_2O_3/\beta$-$Ga_2O_3$, выполненный с помощью электронного сканирующего микроскопа, указывает на

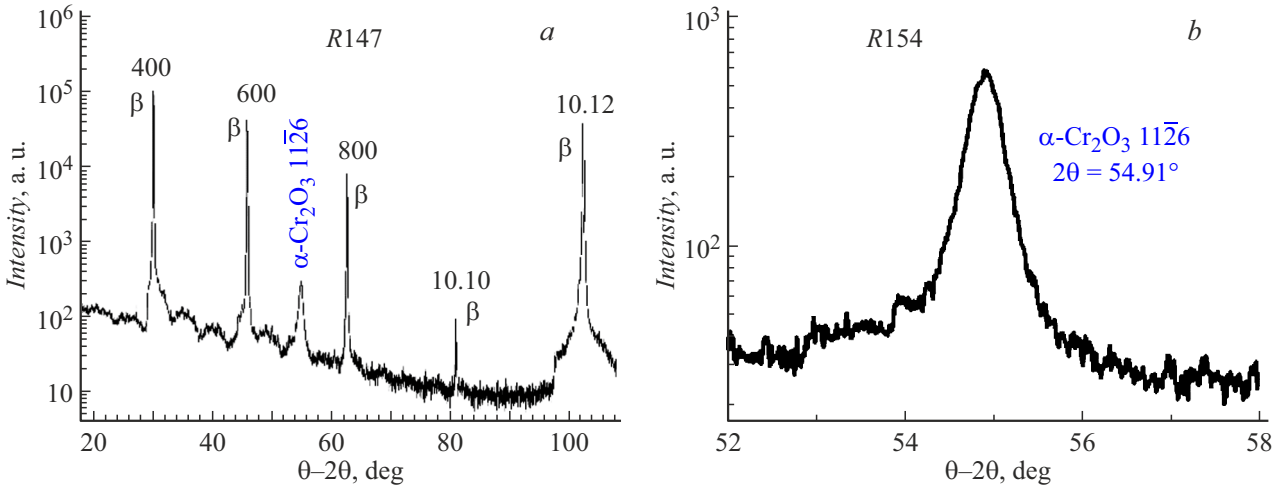


**Рис. 2.** Дифрактограммы двух образцов $\alpha$-$Cr_2O_3/\beta$-$Ga_2O_3$: *a* — *R*147, выращенный при 500 °C, *b* — *R*154, выращенный при 800 °C.

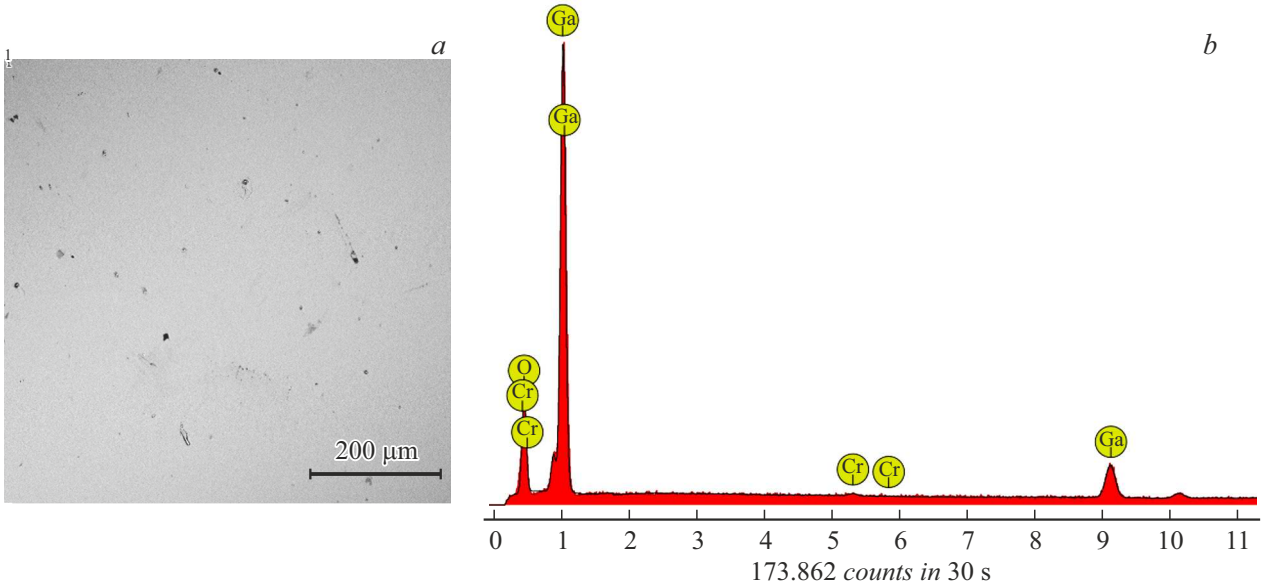


**Рис. 3.** *a* — электронное изображение поверхности образца $\alpha$-$Cr_2O_3/\beta$-$Ga_2O_3$, выращенного при 500 °C и отожженного при 800 °C; *b* — анализ его элементного состава.

Данные рентгеновской дифракции $Cr_2O_3/\beta$-$Ga_2O_3$

| Образец | Технологические параметры | FWHM,° | *hkil* |
|---|---|---|---|
| *R*149 | $T_g = 800\,^\circ$C | 1.5 | $11\bar{2}6$ |
| *R*156 | $T_g = 500\,^\circ$C, отжиг при 800 °C | 4 | $11\bar{2}6$ |
| *R*204 | $T_g = 500\,^\circ$C $Cr_2O_3$ : 0.5 % Mg | более 10 | $11\bar{2}6$ |

присутствие в оксидном образце только Ga и Cr (рис. 3, *b*).

Результаты исследования электрофизических свойств полученных гетероструктур оксида хрома на проводящих подложках оксида галлия будут представлены в следующей публикации.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-29-00627).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] S. Ghosh, M. Baral, R. Kamparath, R.J. Choudhary, D.M. Phase, S.D. Singh, T. Ganguli, Appl. Phys. Lett., **115**, 061602 (2019). DOI: 10.1063/1.5100589

[2] W.A. Callahan, K. Egbo, Ch.-W. Lee, D. Ginley, R. O'Hayre, A. Zakutayev, Appl. Phys. Lett., **124**, 153504 (2024). DOI: 10.1063/5.0185566

[3] G.T. Dang, Y. Suwa, M. Sakamoto, L. Liu, P. Rutthongjan, S. Sato, T. Yasuoka, R. Hasegawa, T. Kawaharamura, Appl. Phys. Express, **11**, 111101 (2018). DOI: 10.7567/APEX.11.111101

[4] Md Sadullah, S.M. Hussain, K. Ghosh, Chem. Papers, **77**, 6041 (2023). DOI: 10.1007/s11696-023-02920-2

[5] В.И. Николаев, Р.Б. Тимашов, А.И. Степанов, С.И. Степанов, А.В. Чикиряка, М.П. Щеглов, А.Я. Поляков, Письма в ЖТФ, **49** (10), 43 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.05.56036.19549 [V.I. Nikolaev, R.B. Timashov, A.I. Stepanov, S.I. Stepanov, A.V. Chikiryaka, M.P. Shcheglov, A.Ya. Polyakov, Tech. Phys. Lett., **49** (5), 81 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.05.56036.19549].

[6] V.I. Nikolaev, A.Y. Polyakov, V.M. Krymov, D.S. Saranin, A.V. Chernykh, A.A. Vasilev, I.V. Schemerov, A.A. Romanov, N.R. Matros, A.I. Kochkova, P. Gostishchev, S.V. Chernykh, S.V. Shapenkov, P.N. Butenko, E.B. Yakimov, S.J. Pearton, ECS J. Solid State Sci. Technol., **13**, 123004 (2024). DOI: 10.1149/2162-8777/ad9ace

[7] T. Kudo, K. Sekiguchi, K. Sankoda, N. Namiki, S. Nii, Ultrason. Sonochem., **37**, 16 (2017). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.12.019

[8] V.I. Nikolaev, S.V. Shapenkov, R.B. Timashov, A.I. Stepanov, M.P. Scheglov, A.V. Chikiryaka, A.Y. Polyakov, S.J. Pearton, J. Alloys Compd., **994**, 174687 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174687

[9] С.В. Шапенков, Р.Б. Тимашов, А.И. Степанов, Г.В. Варыгин, А.В. Чикиряка, М.П. Щеглов, В.И. Николаев, в сб. *Тезисы IV Междунар. конф. „Физика конденсированных состояний"*, под ред. Б.Б. Страумала (ИФТТ РАН, Черноголовка, 2025), с. 297. DOI: 10.24412/cl-37349-FKS-4.280