Электрические свойства эпитаксиальных пленок Cr_2O_3:Mg, выращенных на объемных кристаллах оксида галлия и сапфировых подложках

© В.И. Николаев[1,2], А.Я. Поляков[3], С.В. Шапенков[1], А.И. Степанов[1], Р.Б. Тимашов[1], В.М. Крымов[1], И.В. Щемеров[3], Н.Р. Матрос[3], А.А. Васильев[3], Л.А. Алексанян[3], А.В. Черных[3]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[2] ООО „Совершенные кристаллы“,
194223 Санкт-Петербург, Россия
[3] Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“,
119049 Москва, Россия

E-mail: seva.shapenkov@yandex.ru

Поступила в Редакцию 19 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 13 ноября 2025 г.
Принята к публикации 13 ноября 2025 г.

Исследованы электрические свойства кристаллических слоев Cr_2O_3 p-типа проводимости, легированных магнием (от 0.1 до 5 вес.%) в процессе mist-CVD (Chemical Vapor Deposition) эпитаксии на коммерческих сапфировых подложках и собственных пластинах (100) объемного β-Ga_2O_3 n-типа. Для $p-n$-гетероперехода Cr_2O_3:Mg/β-Ga_2O_3 получено хорошее выпрямление, что позволило провести исследования методами адмиттанс-спектроскопии и релаксационной спектроскопии глубоких уровней этой структуры впервые.

Ключевые слова: $p-n$-гетеропереход, оксид галлия, оксид хрома, электрофизика.

DOI: 10.61011/FTP.2025.08.62188.8564

1. Введение

Термостабильный полиморф оксида галлия β-Ga_2O_3 — перспективный ультраширокозонный полупроводник (~ 4.8 эВ) для серийного производства силовых диодов и солнечно-слепых фотоприемников нового поколения [1–3]. Основным его преимуществом относительно других ультраширокозонных материалов (алмаз, AlN, BN) является возможность получения методами роста из собственного расплава (Чохральского, Степанова, вертикального Бриджмена) его крупных, химически чистых или легированных монокристаллов высокого качества, т.е. пригодных для изготовления подложек для эпитаксии [4].

Однако свойственный прозрачным полупроводниковым оксидам „гладкий“ потолок валентной зоны [5] делает затруднительным на данный момент получение p-типа проводимости в Ga_2O_3 для создания гомоэпитаксиальных $p-n$-переходов и биполярных транзисторов. Тем не менее в последних работах [6] по силовым диодам на основе гетероструктур оксида галлия с другими широкозонными материалами p-типа продемонстрировано значительное улучшение рабочих параметров и достигнуты рекордные не только для оксида галлия, но и для полупроводников в принципе, значения напряжения пробоя в 13.5 кВ для NiO/β-Ga_2O_3 гетероструктур [7]. Тем не менее повышенная плотность дефектов на интерфейсе и сравнительно низкая радиационная стойкость NiO/β-Ga_2O_3 актуализирует исследование других вариантов гетеропереходов [8–10].

Последние два десятилетия на фоне успехов в экспериментах по эпитаксии и легированию вырос интерес к оксиду хрома (III) Cr_2O_3 как к широкозонному (3–3.3 эВ) полупроводниковому материалу с естественным p-типом проводимости. Было продемонстрировано [11] значительное увеличение электропроводности в тонких слоях Cr_2O_3 при введении примесных атомов Mg, Ni и Cu вплоть до 10^1 См/м. Примеси характеризовались появлением мелкого акцепторного состояния с энергией ~ 0.2 эВ. Предполагается, что оно имеет поляронную природу, так как свойства уровня не зависят от типа примесного атома. В недавней работе [12] силовой $p-n$-диод был получен импульсным лазерным напылением (pulse laser deposition, PLD) Cr_2O_3:Mg на коммерческий темплейт Novel Crystal Technologies (001) HVPE β-Ga_2O_3/EFG β-Ga_2O_3:Sn. Для него была показана возможность функционирования до 600 °C и напряжение пробоя ~ 390 В.

С другой стороны, Cr_2O_3 имеет структуру корунда, что делает его изоморфным коммерческим сапфировым подложкам и основному метастабильному полиморфу оксида галлия, α-Ga_2O_3, с которым он также образует непрерывный ряд твердых растворов [13,14]. Как показано в работе [15], для аналогичного случая твердых растворов α-$(Ir_xGa_{1-x})_2O_3$ возможно получение $p-n$-гетероструктуры с высокой концентрацией акцепторов для определенного диапазона концентраций иридия. Учитывая стоимость и сложности в покупке иридия, а также большую ширину запрещенной зоны Cr_2O_3, гетероструктуры Ga_2O_3 с Cr_2O_3 перспективнее для внедрения в промышленность [14].

Таким образом, можно выделить два направления в создании $p-n$-гетеропереходов n-Ga_2O_3 с p-Cr_2O_3: получение легированных слоев Cr_2O_3 на коммерческих сапфировых подожках, которые будут использоваться как темплейты для эпитаксии легированного α-Ga_2O_3 и получение $p-n$-гетероструктур p-Cr_2O_3 с подложками β-Ga_2O_3, полученными методами роста из расплава. В данной работе рассматриваются электрические характеристики двух типов образцов: Cr_2O_3:Mg на c-сапфире и $p-n$-гетеропереходов Cr_2O_3:Mg/(100) β-Ga_2O_3.

2. Методика эксперимента

Слои Cr_2O_3:Mg выращивались методом ультразвукового химического осаждения из паровой фазы (mist-CVD) [2] в одинаковых условиях, при температуре $\sim 500\,^\circ$C. Рост проводился в реакторе с горячими стенками. В качестве прекурсоров использовались пары ацетилацетонатов хрома $Cr(acac)_3$ [14], магния $Mg(acac)_2$ собственного производства и газообразный кислород. В качестве газа носителя для паров служил аргон. Скорость роста составляла ~ 1 мкм/ч. Полученные пленки имели толщину ~ 1 мкм. Задаваемая концентрация магния в пленках менялась от 0.1 до 5 вес.% в исходной закладке прекурсоров. Эпитаксия осуществлялась на сапфировые подложки (0001) и пластины нелегированных кристаллов β-Ga_2O_3, выколотые по плоскости весьма совершенной спайности (100). Объемные кристаллы β-Ga_2O_3 были выращены методом Чохральского, их электрические свойства исследованы ранее в работах [16,17].

Для измерений на поверхность пленок Cr_2O_3:Mg/c-сапфир наносились круглые контакты диаметром 1 мм: Ni-диоды Шоттки (30 нм) и омические Ti/Au (20/80 нм). В случае гетеропереходов Cr_2O_3:Mg/β-Ga_2O_3 на кристалл с обратной стороны дополнительно наносился сплошной омический контакт Ti/Au (20/80 нм). Электрические характеристики измерялись в темноте и при освещении светодиодами с длиной волны в диапазоне 277–940 нм при температуре 80–400 K. Исследовались зависимости емкости от частоты, емкости и проводимости на переменном токе от частоты и температуры (адмиттанс-спектры), а также спектры релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ). Методики подробно описаны в работах [8,18,19].

3. Результаты и обсуждение

Для пленок Cr_2O_3 на сапфире измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) при разных температурах как между омическими контактами, так и между диодами Шоттки или между диодами Шоттки и омическими контактами неизменно давало линейные зависимости тока от напряжения при слабой зависимости тока от освещения набором светодиодов с длинами волн от 277 до 940 нм (рис. 1, *a*). Температурная зависимость

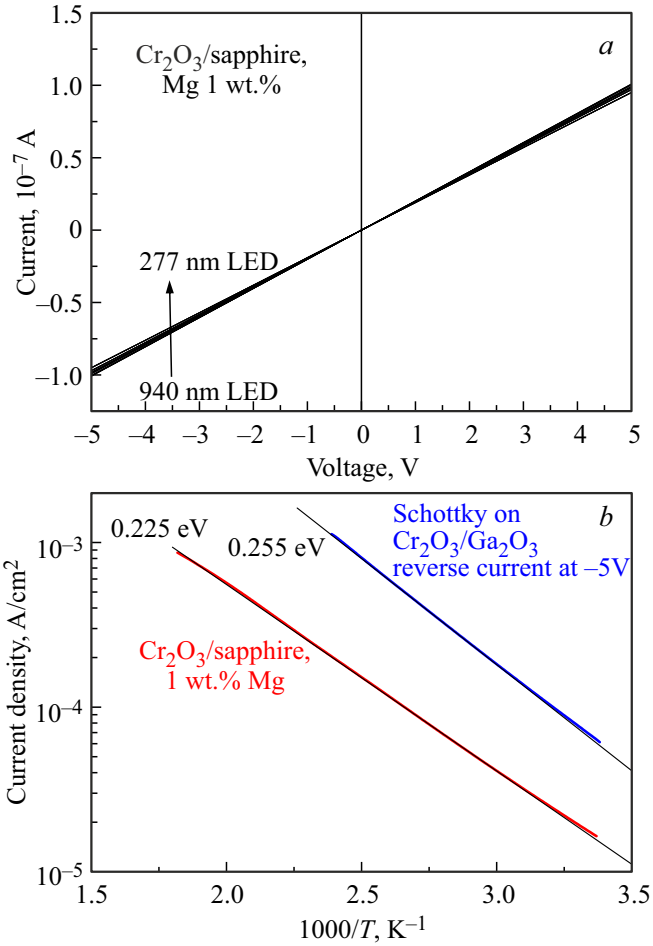

Рис. 1. *a* — ВАХ слоя Cr_2O_3:Mg (Mg = 1 вес.%) на сапфире, измеренные при комнатной температуре в темноте и при освещении светодиодами с разными длинами волн (ВАХ в темноте и при освещении светодиодом с длиной волны 940 нм совпадают); *b* — температурная зависимость тока при 5 В слоя на сапфире и обратного тока для образца на объемном β-Ga_2O_3.

тока показана на рис. 1, *b* и характеризуется энергией активации 0.225 эВ.

В структурах Cr_2O_3:Mg/β-Ga_2O_3 в вольт-амперных характеристиках, измеренных между омическим контактом к пленке Cr_2O_3 и подложке (100) β-Ga_2O_3, наблюдалось хорошее выпрямление с низким обратным током, возрастающим с ростом концентрации Mg в Cr_2O_3, низким последовательным сопротивлением в прямой ветви, R_s, уменьшающимся с ростом концентрации магния, и коэффициентом идеальности в прямой ветви $\eta = 2$ (рис. 2, *a*). Зависимости $1/C^2$ (C — емкость структуры) от приложенного напряжения B были линейными (рис. 2, *b*). Величина отсечки по напряжению равнялась 2.6 В, концентрация доноров, N_d, вычисленная из наклона прямой на рис. 2, *b*, равнялась $1.2 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Это типичная зависимость емкости от напряжения для несимметричного гетероперехода p-Cr_2O_3(Mg)/n-Ga_2O_3, в котором ширина области пространственного заряда

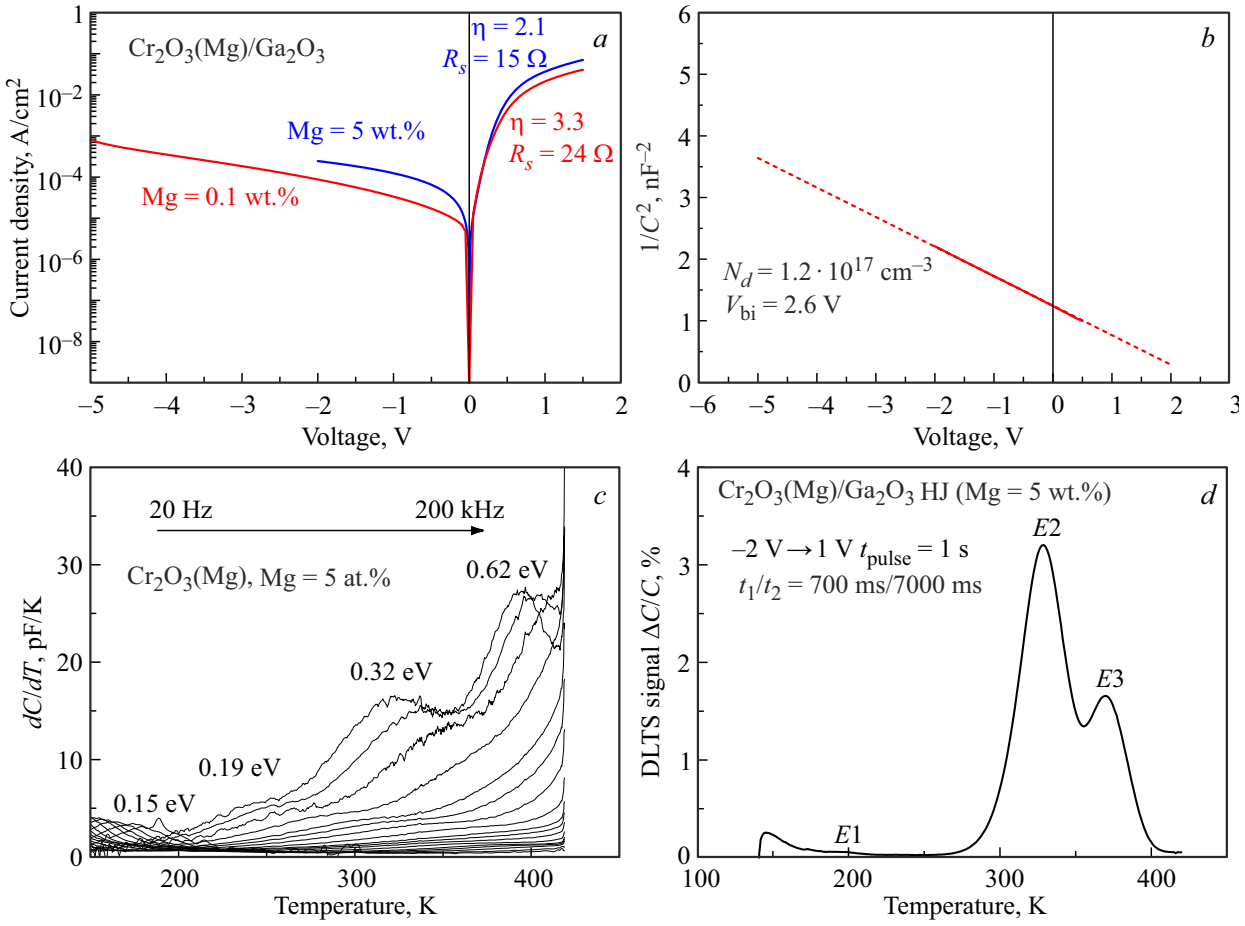

Рис. 2. *a* — ВАХ, измеренные при комнатной температуре, $p-n$-гетеропереходов Cr_2O_3:Mg/β-Ga_2O_3 с двумя разными концентрациями магния; *b* — зависимость $1/C^2$ от напряжения для гетероперехода Cr_2O_3:Mg/β-Ga_2O_3 с концентрацией магния 5 вес.%, измеренные при комнатной температуре; *c* — зависимость от температуры производной емкости по температуре для частот в диапазоне 20 Гц–200 кГц для образца с концентрацией магния 5 вес.%; *d* — спектр гетероперехода с концентрацией магния 5 вес.%, измеренная на частоте 10 кГц, при напряжении −2 В, обогащающем импульсе 1 В длительностью 1 с; спектр показан для временны́х окон 700/7000 мс.

(ОПЗ) определяется более слабо легированной областью n-Ga_2O_3 (измеренная из наклона концентрация близка к типичной концентрации остаточных доноров в наших объемных кристаллах Ga_2O_3 [16,17]), а величина отсечки по напряжению соответствует разрыву зон в валентной зоне между p^+-Cr_2O_3 и n-Ga_2O_3 [12].

В зависимостях dC/dT (в адмиттанс-спектрах) наблюдаются хорошо различимые пики, соответствующие состояниям с энергией 0.15, 0.19, 0.32, 0.62 эВ (рис. 2, *c*). В спектрах РСГУ (рис. 2, *d*) наблюдаются пики, связанные с центрами $E2$ ($E_c - 0.8$ эВ), $E3$ ($E_c - 1.1$ эВ) и $E1$ ($E_c - 0.6$ эВ), характерные для наших монокристаллов β-Ga_2O_3 и приписываемые в литературе акцепторам железа, замещающим галлий, вакансиям кислорода и комплексам кремния с водородом [20].

4. Заключение

Таким образом, впервые методом mist-CVD (Mist Chemical Vapor Deposition) были выращены легированные магнием слои Cr_2O_3 на сапфировой подложке и пластинах (100) β-Ga_2O_3, полученных ростом из расплава. Несмотря на то что не удалось получить диодную структуру с металлическими контактами для Cr_2O_3:Mg на сапфире, увеличение электропроводности позволит использовать их как темплейты для роста α-Ga_2O_3:Sn n-типа. Хорошее выпрямление в Cr_2O_3:Mg/β-Ga_2O_3 позволило провести впервые для этого гетероперехода исследование спектров глубоких центров методами адмиттанс-спектроскопии и релаксационной спектроскопии глубоких уровней. Полученные результаты демонстрируют близость электронных свойств Cr_2O_3:Mg/β-Ga_2O_3 к исследованному нами ранее $p-n$-диоду NiO/β-Ga_2O_3 [17]. Низкий ток утечки и коэффициент идеальности, близкий к 2, связывался в последнем с необходимостью преодоления большого разрыва зон в зоне проводимости гетероинтерфейса и с рекомбинацией электронов из β-Ga_2O_3 с дырками в слое NiO, а также с образованием интерфейсных состояний в слое β-Ga_2O_3 [9,17].

Отдельно стоит отметить, что возможность получения методом mist-CVD проводящего слоя Cr_2O_3:Mg на поверхности пластины (100) β-Ga_2O_3 с образованием функциональной $p-n$-структуры перспективно, потому что mist-CVD — сравнительно недорогой и быстрый метод эпитаксии, а использование поверхности весьма совершенной спайности (100) позволит значительно упростить изготовление подложек из объемных кристаллов Ga_2O_3. В то же время сообщалось о возможности гетеропереходов p-Cr_2O_3(Mg)/n-Ga_2O_3 сохранять работоспособность до очень высоких температур $\sim 600\,^\circ$C [12]. В настоящее время нами проводятся эксперименты, направленные на выяснение предельных температур, до которых можно использовать подобные гетеропереходы. Но в особенности интересно будет вырастить $p-n$-гетеропереходы α-Cr_2O_3(Mg)/α-Ga_2O_3, в которых возможно в полной мере воспользоваться изоморфностью этих двух полупроводников с близкими параметрами решетки, чтобы избежать образования интерфейсных дефектов на гетерогранице, которые могут образовываться при росте на моноклинном β-Ga_2O_3 [8,17].

Финансирование работы

С.В. Шапенков, А.И. Степанов и Р.Б. Тимашов благодарят Российский научный фонд за поддержку исследований $p-n$-гетероструктур прозрачных проводящих оксидов с оксидом галлия, грант № 25-29-00627.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] *Gallium Oxide: Materials Properties, Crystal Growth, and Devices*, ed. by M. Higashiwaki, S. Fujita (eBook, Springer Nature Switzerland AG, Springer Ser. in Materials Science, 2020) v. 293.
[2] K. Sasaki. Appl. Phys. Express, **17**, 090101 (2024).
[3] H. Chen, Z. Li, Z. Zhang, D. Liu, L. Zeng, Y. Yan, D. Chen, Q. Feng, J. Zhang, Y. Hao, C. Zhang. Semicond. Sci. Technol., **39**, 063001 (2024).
[4] Z. Galazka. IEEE Trans. Semicond. Manufact., **38**, 796 (2025).
[5] L. Hu, R.H. Wei, X.W. Tang, W.J. Lu, X.B. Zhu, Y.P. Sun. J. Appl. Phys., **128**, 140902 (2020).
[6] S. Jahdi, A.S. Kumar, M. Deakin, P.C. Taylor, M. Kuball. IEEE Open J. Power Electron., **5**, 554 (2024).
[7] J.-S. Li, H.-H. Wan, C.-C. Chiang, T.J. Yoo, M.-H. Yu, F. Ren, H. Kim, Y.-T. Liao, S.J. Pearton. ECS J. Solid State Sci. Technol., **13**, 035003 (2024).
[8] A.Y. Polyakov, D.S. Saranin, I.V. Shchemerov, A.A. Vasilev, A.A. Romanov, A.I. Kochkova, P. Gostischev, A.V. Chernykh, L.A. Alexanyan, N.R. Matros, P.B. Lagov, A.S. Doroshkevich, R.Sh. Isayev, Yu.S. Pavlov, A.M. Kislyuk, E.B. Yakimov, St.J. Pearton. Scientific Rep., **14**, 27936 (2024).
[9] K. Zhang, V.G.T. Vangipuram, H. Huang, J. Hwang, H. Zhao. Adv Electron. Mater., **11**, 2300550 (2023).
[10] C.V. Prasad, G.-H. Lee, J.H. Park, D. Shaikshavali, K.J. Kim, H.J. Jeon, N.K. Jaiswal, M.G. Yu, M. Labed, S.-M. Koo, Y.S. Rim. ACS Appl. Mater. Interfaces, **17**, 42066 (2025).
[11] E. Arca, A.B. Kehoe, T.D. Veal, A. Shmeliov, D.O. Scanlon, de C. Downing, D. Daly, D. Mullarkey, I.V. Shvets, V. Nicolosi, G.W. Watson. J. Mater. Chem. C, **5**, 12610 (2017).
[12] W.A. Callahan, K. Egbo, C.-W. Lee, D. Ginley, R. O'Hayre, A. Zakutayev. Appl. Phys. Lett., **124**, 153504 (2024).
[13] K. Kaneko, S. Fujita, T. Shinohe, K. Tanaka. Jpn. J. Appl. Phys., **62**, SF0803 (2023).
[14] 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).
[15] K. Kaneko, Y. Masuda, S. Kan, I. Takahashi, Y. Kato, T. Shinohe, S. Fujita. Appl. Phys. Lett., **118**, 102104 (2021).
[16] V.I. Nikolaev, A.Y. Polyakov, V.M. Krymov, S.V. Shapenkov, P.N. Butenko, E.B. Yakimov, A.A. Vasilev, I.V. Schemerov, A.V. Chernykh, N.R. Matros, L.A. Alexanyan, A.I. Kochkova, S.J. Pearton. ECS J. Solid State Sci. Technol., **13**, 015003 (2024).
[17] 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**, 1230004 (2024).
[18] D.K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization* (N.Y., Wiley & Sons, Inc., 1990).
[19] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.-H. Lee, S.J. Pearton. J. Vac. Sci. Technol. B, **33**, 061203 (2015).
[20] A. Langørgen, L. Vines, K. Frodason. J. Appl. Phys., **135**, 195702 (2024).

Редактор Г.А. Оганесян

Electric properties of Cr_2O_3:Mg grown by epitaxy on the sapphire and gallium oxide substrates

V.I. Nikolaev[1,2], A.Y. Polyakov[3], S.V. Shapenkov[1], A.I. Stepanov[1], R.B. Timashov[1], V.M. Krymov[1], I.V. Shchemerov[3], N.R. Matros[3], A.A. Vasilev[3], L.A. Alexanyan[3], A.V. Chernykh[3]

[1] Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
[2] Perfect Crystals LLC,
194223 St. Petersburg, Russia
[3] National University of Science and Technology „MISIS",
119049 Moscow, Russia

Abstract The electrical properties of p-type Cr_2O_3 crystalline layers doped with magnesium (from 0.1 to 5 wt.%) were studied using mist-CVD (Chemical Vapor Deposition) epitaxy on commercial sapphire substrates and native (100) wafers of bulk n-type β-Ga_2O_3. Good rectification was achieved for the Cr_2O_3:Mg/β-Ga_2O_3 $p-n$ heterojunction, enabling studies using admittance and deep-level transient spectroscopies for the first time.