

06.5;08.2

## Тонкие монокристаллические слои $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенные на подложках сапфира в реакторе ультразвуковой паровой химической эпитаксии

© В.И. Николаев<sup>1</sup>, Р.Б. Тимашов<sup>1</sup>, А.И. Степанов<sup>1</sup>, С.И. Степанов<sup>2</sup>, А.В. Чикиряка<sup>1</sup>, М.П. Щеглов<sup>1</sup>, А.Я. Поляков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО „Совершенные кристаллы“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: chikiryaka@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 марта 2023 г.

В окончательной редакции 7 марта 2023 г.

Принято к публикации 28 марта 2023 г.

Проведен синтез монокристаллического слоя  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложке сапфира базисной ориентации в лабораторном реакторе ультразвуковой паровой химической эпитаксии. Изучено влияние температуры роста слоя в диапазоне 700–850 °С на его структурное качество по данным рентгеновской дифракции. При температуре 800 °С в зоне подложки получены сплошные слои толщиной около 1  $\mu$ m, прозрачные в видимой области, со слегка зеленоватым оттенком, сохраняющие некоторое пропускание света вплоть до длин волн  $\sim$  350 nm. Полуширина на полувысоте рентгеновской кривой качания  $\omega$ -сканирования для отражения 0006 составила  $\sim$  300 arcsec.

**Ключевые слова:** оксид хрома, CVD-эпитаксия, широкозонный полупроводник.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.10.55434.19549

Пленки полупроводниковых оксидов  $p$ -типа, таких как CuO, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -(Rh,Ga)<sub>2</sub>O и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, перспективны для создания новых полупроводниковых приборов [1–4].

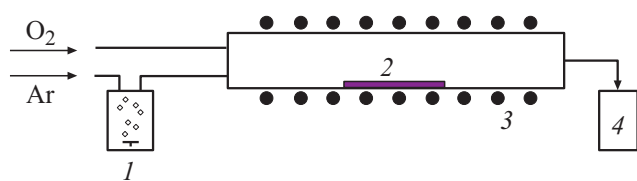
Среди перечисленных кристаллов  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на наш взгляд, выделяется тем, что он термостабилен вплоть до плавления ( $T_m = 2435^\circ\text{C}$ ), имеет плотноупакованную кристаллическую решетку типа корунда  $R3c$  (N 167), высокую плотность  $5.22\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , механическую прочность и химическую стойкость. Кроме того, он обладает высоким значением  $E_g > 3\text{ eV}$ , что в указанном ряду кроме него характерно только для NiO. Важная технологическая особенность заключается в том, что параметры решетки  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лучше, чем в случае остальных соединений, подходят для эпитаксии на сапфире.

Образцы оксида хрома ( $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для исследований к настоящему моменту были получены следующими методами: гидротермальным [5], магнетронного напыления [6,7], пиролиза аэрозолей [8], молекулярно-пучковой эпитаксии [9], импульсного лазерного осаждения [10], низкотемпературного карбонильного химического осаждения [11], Mist CVD-эпитаксии в реакторе с горячими стенками (аналог ультразвуковой паровой химической эпитаксии) с использованием дихромата аммония, хлорида хрома [12] и ацетилацетоната хрома [13] в качестве прекурсоров хрома.

Наше исследование фактически является развитием последней из перечисленных технологий. Авторы [9] ограничились изучением роста эпитаксиального слоя в Mist-реакторе при температурах 700 °С и менее и

соответственно не получили слоя удовлетворительного кристаллического качества. Вероятно, причина этого состоит в том, что авторы стремились получить твердые растворы оксида хрома с метастабильным  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, претерпевающим полиморфное превращение при температуре чуть выше 500 °С. Ранее нами были исследованы возможности  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как буфера для повышения качества слоев  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при их выращивании на сапфире; слои оксида хрома толщиной 150  $\mu$ m наносились магнетронным напылением с последующим отжигом при  $T = 500\text{--}800^\circ\text{C}$ . Было показано, что предварительное нанесение слоя  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует обеспечению монополиморфной пленки оксида галлия, подавляет образование фаз со структурой, отличной от корунда, и приводит к снижению плотности прорастающих дислокаций в 4 раза [14].

Для данного исследования прекурсор хрома — триацетилацетонат хрома (III) (Cr(acac)<sub>3</sub>) — был синтезирован с использованием несколько измененного процесса, который описан в работе [15]. В смеси 200 ml воды и 100 ml 95% этанола растворяли 26.6 g (0.1 mol) гексагидрата хлорида хрома (III) (CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O). К полученному раствору добавляли 0.1 mol (30 g/30.8 ml) ацетилацетона и при интенсивном перемешивании вливали по каплям при комнатной температуре 0.3 mol (20.4 g/22.5 ml) 25% водного раствора аммиака. Затем раствор нагревали до 60 °С, перемешивали в течение 5 h и оставляли на ночь. Для очистки продукт растворяли в 300 ml кипящего 95% этанола, медленно разбавляли равным объемом горячей воды и охлаждали при перемешивании



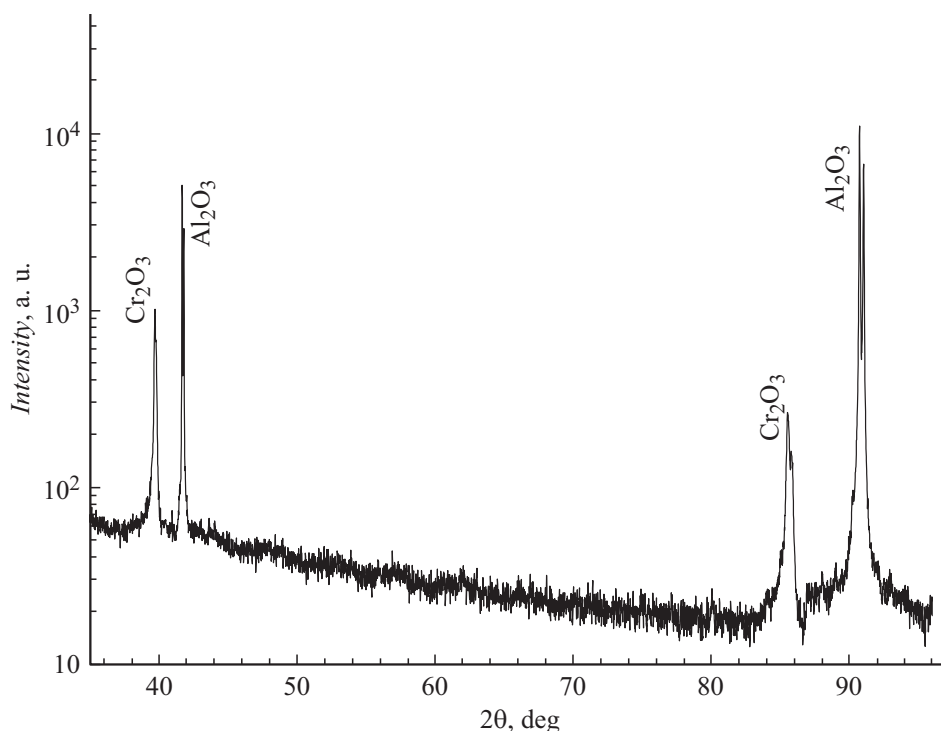
**Рис. 1.** Схема реактора ультразвуковой паровой химической эпитаксии (Mist CVD). 1 — ультразвуковой испаритель, 2 — подложка, 3 — печь, 4 — барботер.

до комнатной температуры. Выход составил 29 г (83%). Далее  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  был растворен в воде. Растворимость трис-ацетилацетоната хрома (III) при  $20^\circ\text{C}$  в воде очень мала и составляет величину  $\sim 1.87 \cdot 10^{-3}$  mol/l [16]. Для улучшения растворимости  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  нами был использован 0.1 М раствор соляной кислоты. Гравиметрическим методом было определено, что растворимость  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  в этой системе составляет  $5.7 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Для получения требуемого раствора 2.0 г  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (0.006 mol) медленно высыпали при интенсивном перемешивании в раствор 0.1 М соляной кислоты. Смесь перемешивали в течение 5–6 h при температуре  $80^\circ\text{C}$ , затем помещали в ультразвуковую баню на 30 min и оставляли на 24–48 h при комнатной температуре для достижения равновесия в системе. При необходимости раствор фильтровали через фильтровальную бумагу.

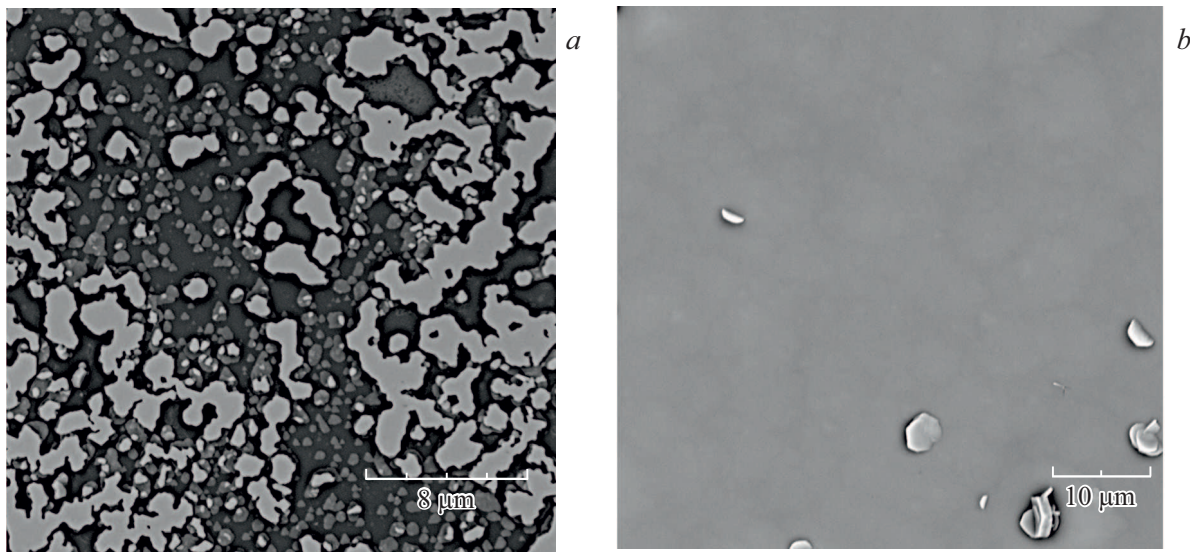
Слои были выращены в реакторе собственной разработки для ультразвуковой паровой химической эпи-

таксии (Mist CVD) с ультразвуковым излучателем 2.4 MHz, который способен обеспечить размер капель пара 10–100 nm [17]. Для синтеза  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  использовался водный раствор  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (0.0056 mol/l), пар которого от излучателя подавался транспортным газом (Ar) в герметичный кварцевый реактор с горячими стенками. По второму каналу подавался кислород (рис. 1). Отношение потока аргона с прекурсором Cr к потоку кислорода составляло 10:1. В реакторе на специальном суппорте фиксировалась сапфировая подложка параллельно потоку газа. Зона роста нагревалась резистивной печью, контроль температуры производился пропорционально-интегрально-дифференцирующим регулятором с термопарой. Выпуск газа из реактора проходил через барботер с дистиллированной водой, который обеспечивал необходимое избыточное давление и аккумулировал выходящий конденсат. В процессе серии ростовых экспериментов длительностью до 180 min температура на подложке варьировалась в диапазоне  $700\text{--}850^\circ\text{C}$ . Контроль качества слоев проводился на рентгеновском дифрактометре серии ДРОН в однокристалльной и двухкристалльной геометрии с источником  $\text{CuK}\alpha_1$  с длиной волны излучения 1.5406 Å. Поверхность слоя исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom PRO X, оптическая прозрачность контролировалась спектрофотометром SPECORD UV-VIS, профиль поверхности контролировался профилометром MarSurf PS 10.

Рентгеновская дифрактограмма  $\theta\text{--}2\theta$ -сканирования (рис. 2) демонстрирует наличие эпитаксиального слоя



**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма  $\theta\text{--}2\theta$ -сканирования пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на (0001) сапфировой подложке.



**Рис. 3.** Формирование эпитаксиальной пленки  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  на подложке. *a* — до полного сращивания островков (время роста 1 h), *b* — после образования сплошной пленки (время роста 3 h).

оксида хрома, который имеет кристаллическую структуру типа корунда ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) с такой же ориентацией, как у подложки (0001)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (сапфир). Полуширина кривой качания (FWHM рефлекса 0006) составляет 300 arcsec, что указывает на достаточно хорошее структурное качество полученного слоя. Наибольшая толщина слоя, оцененная по сколу образца, составила  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Соответственно средняя скорость роста нормально к подложке составляет  $0.3 \mu\text{m/h}$ , что соизмеримо со средними скоростями роста  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в аналогичном реакторе [18] и немного уступает максимальным скоростям роста  $1 \mu\text{m/h}$  в аналогичных экспериментах [19]. Полученные при  $750\text{--}800^\circ\text{C}$  пленки со слегка зеленоватым оттенком были прозрачными в видимой области и сохраняли некоторое оптическое пропускание вплоть до  $\lambda \sim 350 \text{ nm}$ , т. е. до края поглощения  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  ( $3.4 \text{ eV}$  [7]).

Морфология поверхности эпитаксиального слоя  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  представлена на рис. 3, где показаны два изображения слоя в растровом электронном микроскопе: до полного слияния островков роста и после образования сплошной пленки. Шероховатость поверхности сплошной пленки по данным профилометра  $R_a = 0.056 \mu\text{m}$ . Сплошной слой  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , выращенный при  $800^\circ\text{C}$ , имел высокое электросопротивление (под зондом около  $70 \text{ M}\Omega$ ).

В результате исследования получены сплошные эпитаксиальные слои  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , максимальная толщина которых составила около  $1 \mu\text{m}$ . Структурное качество и качество поверхности слоев позволяют их рассматривать как основу для последующей эпитаксии оксидных полупроводников при формировании гетерофазного  $p\text{--}n$ -перехода.

### Финансирование работы

В.И. Николаев и А.Я. Поляков благодарят Российский научный фонд за поддержку в рамках проекта 19-19-00409.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A. Moumen, C. Gayan, W. Kumarage, E. Comini, *Sensors*, **22**, 1359 (2022). DOI: 10.3390/s22041359
- [2] H. Kim, J. Lee, *Sensors Actuators B*, **192**, 607 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2013.11.005
- [3] Z. Wang, P. Nayak, J. Caraveo-Frescas, H. Alshareef, *Adv. Mater.*, **28**, 3831 (2016). DOI: 10.1002/adma.201503080
- [4] K. Kaneko, S. Fujita, *J. Mater. Res.*, **37**, 651 (2022). DOI: 10.1557/s43578-021-00439-4
- [5] M. Abdullah, F. Rajab, S. Al-Abbas, *AIP Adv.*, **4**, 027121 (2014). DOI: 10.1063/1.4867012
- [6] S. Jeong, J. Lee, H. Na, T. Seong, *Thin Solid Films*, **518**, 4813 (2010). DOI: 10.1016/j.tsf.2010.01.046
- [7] A. Almaev, B. Kushnarev, E. Chernikov, V. Novikov, P. Korusenko, S. Nesov, *Superlatt. Microstruct.*, **151**, 106835 (2021). DOI: 10.1016/j.spmi.2021.106835
- [8] E. Arca, K. Fleischer, I. Shvets, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 111910 (2011). DOI: 10.1063/1.3638461
- [9] S. Sahoo, C. Binck, *Phil. Mag. Lett.*, **87**, 259 (2007). DOI: 10.1080/09500830701253177
- [10] J. Singh, V. Verma, R. Kumar, R. Kumar, *Mater. Res. Express*, **6**, 106406 (2019). DOI: 10.1088/2053-1591/ab3543
- [11] T. Ivanova, K. Gesheva, A. Cziraki, A. Szekeres, E. Vlaiikova, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **113**, 012030 (2008). DOI: 10.1088/1742-6596/113/1/012030

- [12] G. 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
- [13] K. Kaneko, T. Nomura, S. Fujita, *Phys. Status Solidi C*, **7**, 2467 (2010). DOI: 10.1002/pssc.20098389
- [14] S. Stepanov, V. Nikolaev, A. Almaev, A. Pechnikov, M. Scheglov, A. Chikiryaka, B. Kushnarev, A. Polyakov, *Mater. Phys. Mech.*, **47**, 577 (2021). DOI: 10.18149/MPM.4742021\_4
- [15] W. Fernelius, J. Blanch, B. Bryant, K. Terada, R. Drago, J. Stille, *Inorg. Synth.*, **5**, 130 (2007). DOI: 10.1002/9780470132364.ch35
- [16] А.А. Неведов, А.В. Тарасова, В.А. Федоров, *ЖНХ*, **48** (4), 677 (2003). [A.A. Nefedov, A.V. Tarasova, V.A. Fedorov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **48** (4), 594 (2003).]
- [17] T. Kudo, K. Sekiguchi, K. Sankoda, N. Namiki, S. Nii, *Ultrason. Sonochem.*, **37**, 16 (2017). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.12.019
- [18] K. Kim, M. Ha, Y. Kwon, H. Lee, S. Jeong, S. Bae, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **8**, Q3165 (2019). DOI: 10.1149/2.0301907jss
- [19] T. Ma, X. Chen, F. Ren, S. Zhu, S. Gu, R. Zhang, Y. Zheng, J. Ye, *J. Semicond.*, **40**, 012804 (2019). DOI: 10.1088/1674-4926/40/1/012804