

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский  
Томский государственный университет»

## **СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ**

XVIII Российской научной студенческой конференции  
«Физика твёрдого тела»  
(ФТТ-2022)

28 – 31 марта 2022 года  
Томск, Россия

Томск – 2022

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ОКСИДА ХРОМА  
СО СТРУКТУРОЙ КОРУНДА

Д.А. Алмаев

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.В. Алмаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

E-mail: almaev001@mail.ru

Корундообразный ( $a = 0.4958$  нм,  $c = 1.3594$  нм) оксид хрома  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  представляет собой металлооксидный полупроводник  $p$ -типа проводимости, который является одним из самых твердых материалов среди всех оксидов [1, 2, 3]. Значения ширины запрещенной зоны изменяются в пределах от 2.9 эВ до 3.4 эВ [1, 2, 3]. Данная работа посвящена исследованию электропроводящих свойств тонких пленок  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и ведется в рамках исследования электрофизических свойств гетероструктур на основе корундообразных оксидов галлия и хрома. Также следует отметить малое количество литературы об электрофизических свойствах  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

Тонкие пленки  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  толщиной 150 нм были получены методом ВЧ магнетронного распыления мишени хрома (99.95 %) в кислородно-аргоновой плазме. Напыление пленок проходило в течение 45 минут в установке Edwards A-500 при комнатной температуре на сапфировых подложках  $c$ -plane (0001). Рабочее давление и мощность установки составляли 7 мкбар и 70 Вт, соответственно. Расстояние между подложкой и мишенью – 70 мм. После напыления пленки делили на 2 кусочка и отжигали в воздухе при температуре отжига  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  и  $900^\circ\text{C}$  в течение  $t_{\text{ann}} = 180$  минут.

Для электрофизических измерений на поверхности тонких пленок  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  через маску методом вакуумного напыления были сформированы Ti/Pt и Pt контакты. Данные измерения проводились при помощи микрозондовой установки фирмы Nextron и источника-измерителя Keithley 2636A. Процесс измерений был автоматизирован при помощи программы, разработанной в среде Lab View. Измерительная камера Nextron позволяет проводить измерения в диапазоне температур  $T$  от комнатной до  $750^\circ\text{C}$  с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Погрешность измерений для Keithley 2636A составляет 0.03 %.

Перед исследованием электропроводящих свойств оксида хрома был проведен рентгенодифракционный анализ, из которого определили, что пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на сапфировой подложке соответствуют  $\alpha$ -фазе с ориентацией (0001).

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) тонких пленок  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , отожженных в воздухе при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  и  $900^\circ\text{C}$ , проводили в диапазоне напряжений  $U = 0 - 200$  В при  $T = 25 - 400^\circ\text{C}$ . В качестве контактов были использованы Pt и Ti/Pt. Работа выхода электрона  $\chi$  для  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  составляет  $4.8 \pm 0.2$  эВ [4]. Работа выхода  $\chi_M$  металлов Pt и Ti составляет 5.12 – 5.93 эВ и 4.14 – 4.50 эВ, соответственно [5]. Для того, чтобы между полупроводником и металлом существовал омический контакт, необходимо, чтобы разность  $\chi$  и  $\chi_M$  была минимальна. В связи с этим ожидалось, что контакты Pt и Ti к  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  будут омическими.

Из анализа ВАХ (рис. 1) следует, что контакт Ti/Pt к  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  является омическим,  $J \sim U$ . Тот же контакт к  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при  $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$  является омическим только при  $T > 50^\circ\text{C}$ . Контакт Pt к тонким пленкам  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , отожженным при  $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$ , проявляет омичность при  $T > 200^\circ\text{C}$ . А для Pt/ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , отожженных при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$ , ВАХ являются нелинейными во всем интервале исследуемых температур. Плотность тока  $J \sim U^m$ , где  $m$  – показатель степени. Значения  $m$  для пленок  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  с Pt

контактами изменяются в интервале от  $1.43 \pm 0.01$  до  $1.0157 \pm 0.0007$  с повышением  $T$  от комнатной до  $400^\circ\text{C}$ . Также следует отметить, что значения  $J$  изменяются в зависимости от  $T_{\text{ann}}$ . Для структур Pt/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  значения  $J$  на 1-3 порядка величины больше, чем при  $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$ , а для Ti/Pt/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – на 2-5 порядков величины. Это может быть связано с тем, что при повышении  $T_{\text{ann}}$  увеличиваются размеры зерен [6]. При увеличении размеров зерен плотность центров адсорбции для кислорода снижается, и сопротивление пленки растет.

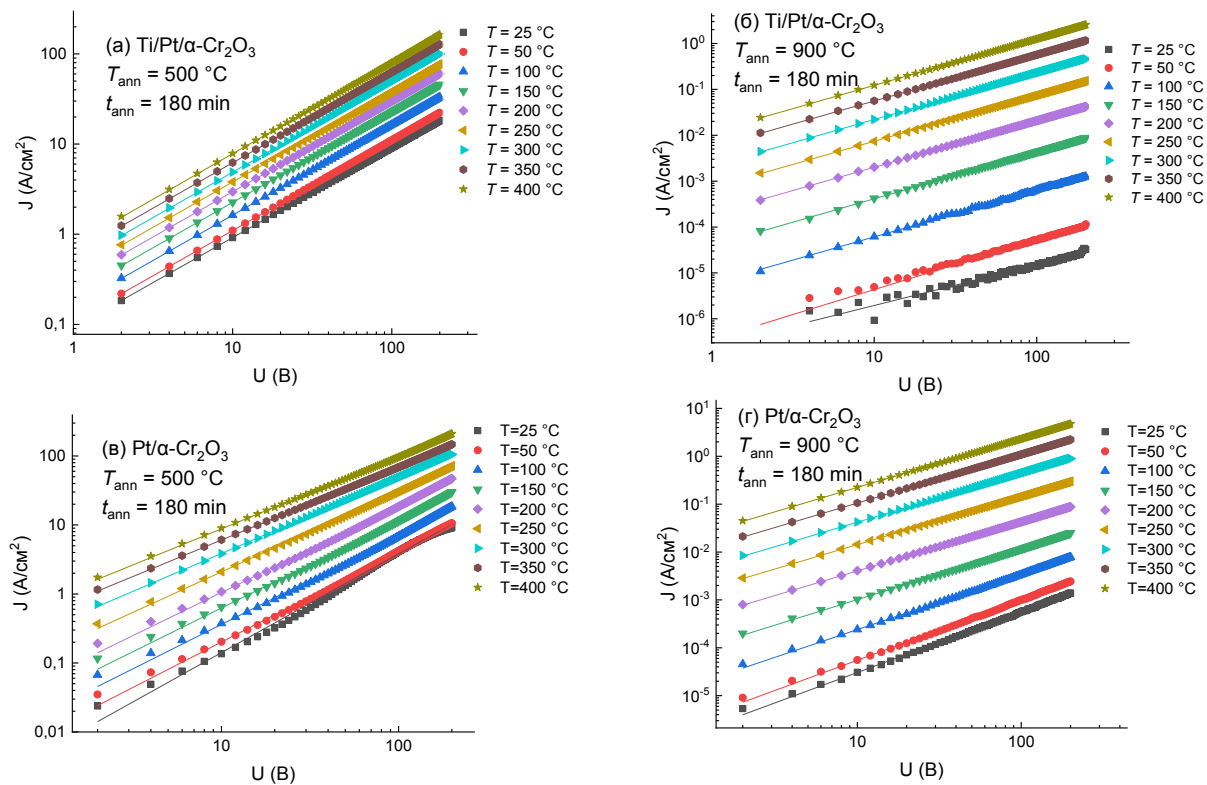


Рис. 1. ВАХ структур Ti/Pt/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  (а),  $900^\circ\text{C}$  (б) и Pt/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  (в),  $900^\circ\text{C}$  (г)

Для пленок  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерны прыжковый, зонный и поляронный механизмы проводимости [3, 7, 8], но в работе [7] сообщили, что прыжковый механизм возможен только при низких значениях  $T$ . Таким образом, был рассмотрен зонный и поляронный механизмы проводимости, которым соответствуют зависимости в координатах  $\ln(\rho)$  от  $10^3/T$  и  $\ln(\rho/T)$  от  $10^3/T$  (рис. 2), где  $\rho$  – удельное сопротивление. Значения  $\rho$  определили из анализа ВАХ структуры Ti/Pt/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В ходе анализа данных зависимостей были определены значения энергии активации проводимости  $\Delta E$  и энергия активации прыжка носителей заряда  $W$ , соответственно.  $\Delta E_{500^\circ\text{C}} = 0.099 \pm 0.005$  эВ;  $\Delta E_{900^\circ\text{C}} = 0.530 \pm 0.007$  эВ;  $W_{500^\circ\text{C}} = 0.136 \pm 0.006$  эВ;  $W_{900^\circ\text{C}} = 0.567 \pm 0.008$  эВ, где индекс снизу указывает на температуру отжига пленок. Экспериментально полученные значения  $\Delta E$  и  $W$  соответствуют значениям, представленным в работах [3,7,9].

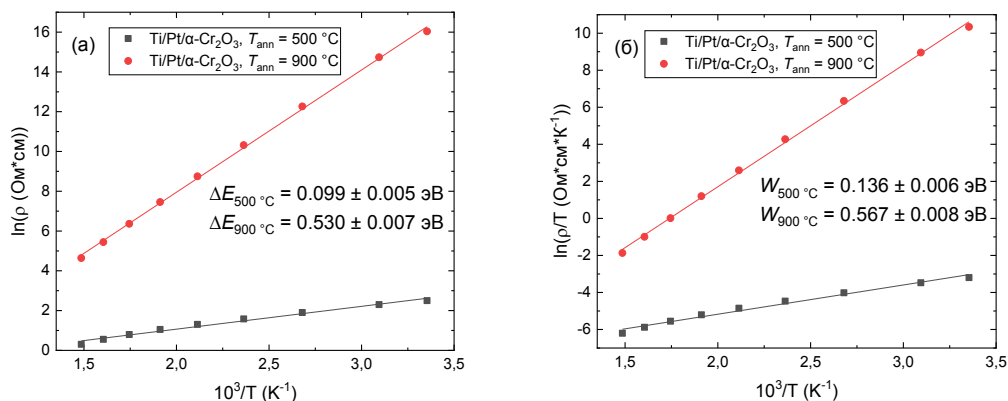


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления структур Ti/Pt/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в координатах ln(ρ) от 10<sup>3</sup>/T (а) и ln(ρ/T) от 10<sup>3</sup>/T (б)

В результате исследований было показано, что тонкие пленки оксида хрома, полученные методом ВЧ магнетронного распыления, являются монокристаллическими и имеют ориентацию (0001). Контакт Ti/Pt к α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является омическим, а Pt контакт к α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляет омичность только при T<sub>ann</sub> = 900 °C и T > 200 °C. Также были экспериментально оценены значения ΔE и W, которые согласуются с литературными данными [3,7,9], но выбрать механизм проводимости не удалось, так как все полученные в ходе эксперимента кривые точно аппроксимируются в предложенных координатах.

#### Литература

1. Алмаев А.В., Кушнарев Б.О., Черников Е.В., Новиков В.А. Синтез и газовая чувствительность тонких пленок оксида хрома // Письма в ЖТФ. – 2020. – Т. 46. – №. 20. – С. 35–37.
2. Fan Z., Zhu M., Pan S., Ge J., Hu L. Giant photoresponse enhancement in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by Ni doping-induced insulator-to-semiconductor transition // Ceramics International. – 2021. – P. 125202-1–125202-10.
3. Farrell L., Fleischer K., Caffrey D., Mullarkey D., Norton E., Shvets I. Conducting mechanism in the epitaxial p-type transparent conducting oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Mg. // Physical review. – 2015. – P. 13655–13659.
4. Wilde M., Beauport I. Adsorption of potassium on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) at ionic and metallic coverages and uv-laser-induced desorption // Physical review. – 2015. – V. 59. – No. 20. – P. 13402–13412.
5. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. – 2005. – 2661 p.
6. Almaev A.V., Kushnarev B.O., Chernikov E.V., Novikov V. A., Korusenko P. M., Nesov S.N. Structural, electrical and gas-sensitive properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films // Superlattices and Microstructures. – 2021. – No. 151. – P. 1–12.
7. Cheng C., Gomi H., Sakata H. Electrical and Optical Properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Prepared by Chemical Vapour Deposition // Department of Applied Chemistry. – 1996. – P. 417–425.
8. Uekawa N., Kaneko K. Dopant Reduction in p-Type Oxide Films upon Oxygen Absorption // Advance ACS Abstracts. – 1996. – P. 4193–4198.
9. Julkarnain MD., Hossain J., Sharif K.S., Khan K.A. Temperature effect on the electrical properties of chromium oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2011. – V. 13. – No. 5. – P. 485–490.