

## Преобразование структуры SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> в процессе быстрого термического отжига

© Р.В. Конакова, А.Ф. Коломыс, О.С. Литвин, О.Б. Охрименко<sup>¶</sup>, В.В. Стрельчук, А.В. Светличный\*, Л.Г. Линец\*

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева  
Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

\* Таганрогский технологический институт Южного федерального университета (ТТИ ЮФУ),  
347928 Таганрог, Россия

(Получена 27 февраля 2012 г. Принята к печати 7 марта 2012 г.)

Проведены исследования морфологии поверхности, спектров комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции структур SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> до и после быстрой термической обработки. Показано, что быстрая термическая обработка приводит к появлению в спектрах комбинационного рассеяния полос, характерных для соединений углерода. Анализ спектров фотолюминесценции, возбуждаемой излучением с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны в 6H-SiC, показал, что появление фотолюминесценции в пористом карбиде кремния связано с примесными состояниями, которые образуются на поверхности за счет продуктов химических реакций при травлении.

### 1. Введение

Известно, что структурные дефекты полупроводниковой подложки, проникающие при последующем высокотемпературном технологическом процессе в тонкую пленку, выращиваемую на этой подложке, способны значительно ухудшить характеристики приборов. Одним из способов уменьшения такого влияния является создание пористой прослойки между подложкой и эпитаксиальным слоем пористой прослойки [1]. Например, слои пористого карбида кремния используются в сложных гетероструктурах для уменьшения концентрации дефектов на границе пористый слой–эпитаксиальная пленка [1–5], пористые слои InP и GaAs — для получения на них совершенных ненапряженных автоэпитаксиальных пленок [6,7]. Предполагается [8], что при определенном режиме электрохимического травления может происходить удаление некоторых структурных дефектов: дислокаций, микропапов, неоднородностей состава, что делает перспективным выращивание на такой поверхности эпитаксиального слоя, который будет содержать меньшее количество дефектов, чем подложка [8].

Настоящая работа посвящена изучению формирования структуры: оксидная пленка TiO<sub>2</sub> на подложке пористого карбида кремния.

Пористый карбид кремния получали анодным травлением карбида кремния в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты H<sub>2</sub>O:HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1:2, плотность тока составляла 20 мА/см<sup>2</sup>, время травления 5 мин. Затем материал обрабатывался в травителе KNO<sub>3</sub> + KOH для вскрытия пор. На следующем этапе на поверхность пористого карбида кремния с помощью метода термического напыления наносилась пленка титана. Образцы пористого SiC с нанесенным слоем титана подвергались различным термическим обработкам, а именно: струк-

туры отжигались в вакууме при температуре 1350°C в течение 8 мин, после чего подвергались быстрому термическому отжигу (БТО) в атмосфере сухого кислорода в течение 30 с при температурах 900 и 1000°C.

Были проведены исследования морфологии поверхности, спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) исходного образца карбида кремния, а также образцов пористого карбида кремния (por-SiC) и por-SiC с пленкой оксида титана до и после БТО.

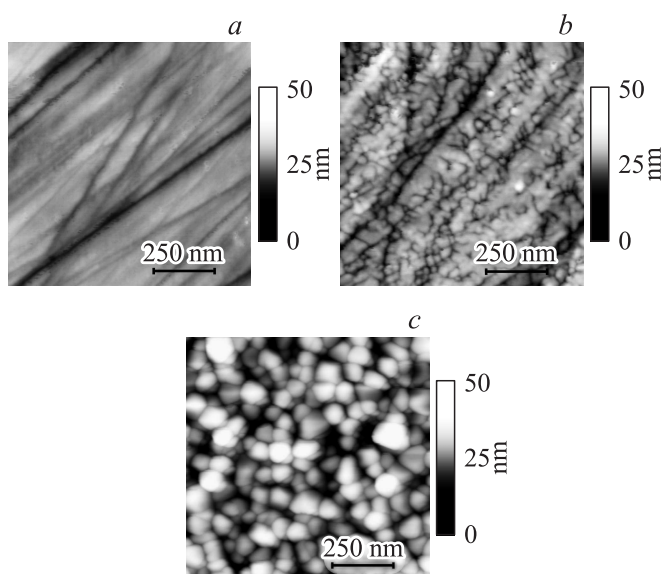
Морфология поверхности образцов исследовалась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NanoScope IIIa (DJ) в режиме периодического контакта с использованием кремниевых зондов с номинальным радиусом закругления острия до 10 нм. Спектры КРС и ФЛ измерялись при комнатной температуре, в качестве возбуждающего излучения использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны 488 нм.

### 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены данные морфологических исследований для исходного SiC (рис. 1, *a*), por-SiC (рис. 1, *b*) и структуры SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> со стороны слоя TiO<sub>2</sub> после БТО при 900°C (рис. 1, *c*). Морфологические исследования показали, что на поверхности образца, подвергнутого лишь анодному травлению, поры на поверхности отсутствуют. После последующего травления образца в KNO<sub>3</sub> + KOH на поверхности образуется слой por-SiC и становятся заметными поры (рис. 1, *b*). БТО структуры SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> при 900°C приводит к образованию зернистой структуры, размер зерна составляет ~ (70–100) нм (рис. 1, *c*).

Указанные изменения поверхности образцов при высокотемпературном отжиге, как и в [9,10] для аналогичных

<sup>¶</sup> E-mail: olga@isp.kiev.ua



**Рис. 1.** Морфология поверхности исходного SiC (a), por-SiC (b), структуры SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> после БТО при 900°C (c).

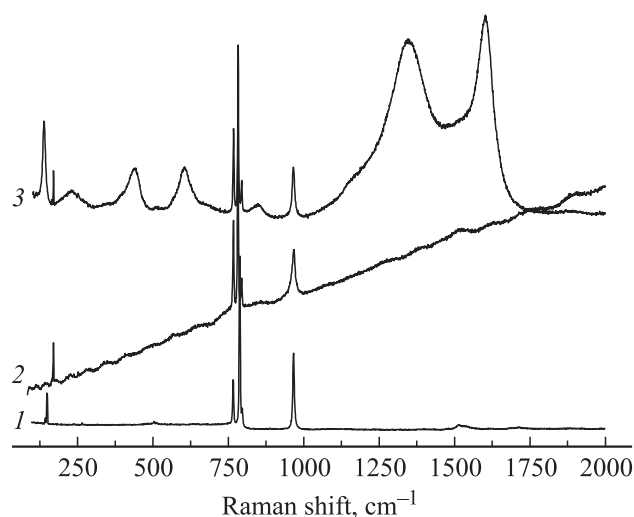
образцов, сопровождаются фазовыми превращениями приповерхностных областей структуры por-SiC + Ti — образованием силицидов титана и формированием оксидной пленки титана переменного состава. Повышение температуры БТО стабилизирует фазовый состав возникающего оксида титана.

На рис. 2 приведены спектры КРС исходного SiC (кривая 1), por-SiC (кривая 2) и структуры SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> после БТО при 900°C (кривая 3). Как видно из рис. 2, спектр исходного образца является характерным для спектров КРС SiC политаипа 6H [11]. В спектре КРС por-SiC наблюдается характерное для por-SiC смещение полос КРС, соответствующих колебаниям  $E_1(\text{TO})$  и  $E_2(\text{TO})$ , относительно полос в исходном образце и возрастание фона, на котором наблюдаются линии КРС. Аналогичные результаты были получены в работах [3,12–21]. Кроме того, в спектре КРС por-SiC в низкочастотной области (рис. 2, кривая 2) появляется линия с частотой  $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ , которую в литературе связывают [11] с присутствием политаипа 15R-SiC. Появление в спектрах КРС por-SiC линий, соответствующих политаипу 6H-SiC и политаипу 15R-SiC, обусловлено наличием дефектов упаковки, а также существованием как кубических, так и гексагональных связей в элементарной ячейке политаипа 6H-SiC [20]. Увеличение концентрации дефектов упаковки при образовании пористого слоя, в соответствии с данными [20], может приводить к увеличению доли кубических связей в определенной области, что и проявляется в спектрах КРС. Как было показано в [11], для политаипа 6H-SiC полосы КРС, наблюдаемые в области  $760\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ , являются комбинацией пяти индивидуальных полос с частотами 766, 771, 787, 791 и  $796 \text{ cm}^{-1}$ , соотношение интенсивностей которых зави-

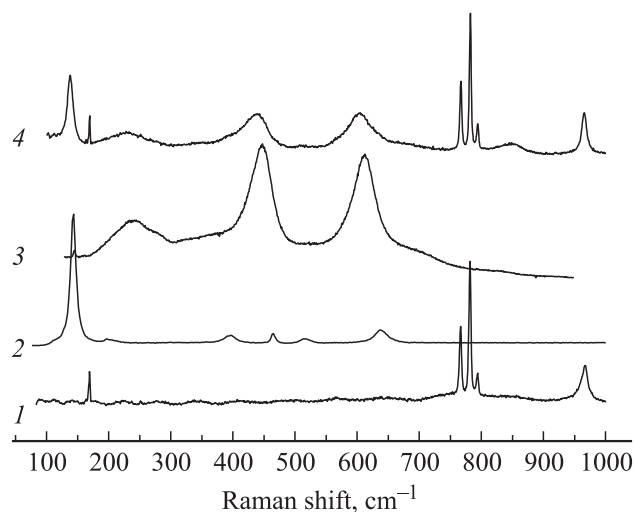
сит от степени разупорядоченности кристалла. Существование блочной структуры приводит, в частности, к тому, что наблюдаемые в области  $760\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$  полосы КРС уширены и имеют асимметричную форму [11].

В [10] было показано, что пленка оксида титана после БТО структуры SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> при температуре 900°C характеризуется переменным стехиометрическим составом. Повышение температуры БТО приводило к стабилизации фазового состава возникающего оксида титана по всей толщине со стехиометрическим составом, соответствующим рутилу.

На рис. 3 приведены спектры КРС por-SiC (для удобства из спектра вычтен фон) структуры SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> после БТО при 900°C, а также анатаза и рутила, построенные по данным [22].



**Рис. 2.** Спектры КРС: 1 — исходный SiC, 2 — por-SiC, 3 — структура SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> после БТО при 900°C.



**Рис. 3.** Спектры КРС: 1 — por-SiC (спектр за вычетом фона), 2 — анатаз [22], 3 — рутил [22], 4 — структура SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> после БТО при 900°C.

Как видно из рис. 3, в спектрах КРС структуры SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> после БТО при 900°C в области 300–600 см<sup>-1</sup> (рис. 3, кривая 2) помимо линий, характерных для por-SiC (рис. 3, кривая 1), появляются линии, которые свидетельствуют об образовании пленки оксида титана (рис. 3, кривые 3, 4) [22,23] на поверхности por-SiC, что коррелирует с данными спектроскопии [10].

Кроме полос КРС, связанных с образованием пленки оксида титана на поверхности por-SiC, в спектре КРС структуры SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> появляются линии с частотами 1345 и 1601 см<sup>-1</sup> (см. рис. 2, кривая 3), которые характерны для соединений углерода [24,25].

Эти линии свойственны фазе графита в por-SiC, появление которой характерно для высокотемпературного отжига por-SiC [26]. При термообработке в вакууме поверхность SiC имеет тенденцию к графитизации за счет термического разложения SiC и испарения атомов Si [26]. В [26] было показано, что графитизация слоя por-SiC может начинаться при температурах 700°C, а на поверхности поры может возникать квазиаморфная фаза углерода графитизированного типа.

Еще одной особенностью спектра КРС por-SiC является уширение пика A<sub>1</sub>(LO) (966 см<sup>-1</sup>) по сравнению с линией, соответствующей этой колебательной моде в спектрах КРС кристаллического SiC. Наблюдаемое уширение пика A<sub>1</sub>(LO) (966 см<sup>-1</sup>) в спектре КРС por-SiC в литературе связывают либо с поверхностными колебаниями [7,19], либо с вероятностью возникновения фонного конфинмента в нанокристаллах SiC, присутствующих в пористой структуре, который приводит к асимметричному уширению в области низких частот LO-пика [3,12–15]. Однако форма линии LO-моды (966 см<sup>-1</sup>), рассчитанная в рамках модели квантового конфинмента, не соответствует форме линии, наблюдаемой экспериментально [17].

Как видно из рис. 2, спектр КРС для por-SiC (кривая 2) наблюдается на возрастающем фоне. Появление данного фона в работах [3,12,13] интерпретируется как признак сильного разупорядочения SiC и существования в разупорядоченном кристалле малых областей нано- (или микро-) кристаллитов 6H-SiC. В то же время в работе [9] отмечается, что спектр КРС наблюдается на фоне люминесценции, которая возникает при возбуждении с энергией меньше ширины запрещенной зоны.

Для проверки предположения о природе данного фона в настоящей работе были исследованы спектры ФЛ por-SiC, которые возбуждались излучением с той же длиной волны, что и спектры КРС ( $\lambda_{ex} = 488$  нм).

На рис. 4 приведены спектры фотолюминесценции исходного карбида кремния (кривая 1) и por-SiC (кривая 2) при возбуждении с энергией меньше ширины запрещенной зоны:  $\lambda_{ex} = 488$  нм, энергия 2.54 эВ.

Как видно из рис. 4, для исходного образца ФЛ при возбуждении с энергией меньше ширины запрещенной зоны практически отсутствует (рис. 4, кривая 1). Для por-SiC наблюдается широкая полоса ФЛ с максимумом

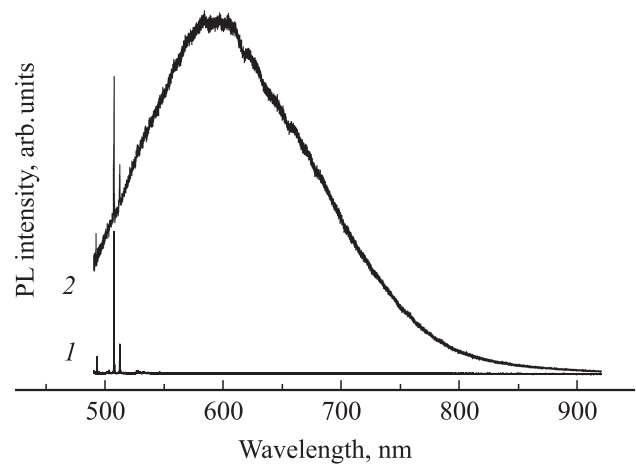


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (PL) при возбуждении с энергией меньше ширины запрещенной зоны ( $\lambda_{ex} = 488$  нм, энергия 2.54 эВ): 1 — исходный карбид кремния, 2 — por-SiC.

при  $\sim 590$  нм (рис. 4, кривая 2). Для установления природы данной полосы ФЛ в por-SiC был также получен спектр ФЛ для анодированного образца SiC с нескрытыми порами. Сравнение спектров ФЛ por-SiC и анодированного образца SiC с нескрытыми порами показало, что спектры совпадают. Так как для исходных образцов полоса ФЛ при возбуждении с энергией меньше ширины запрещенной зоны отсутствует, можно сделать вывод о том, что появление данной полосы ФЛ связано с примесными состояниями, которые образуются на поверхности образца при его обработке и за счет продуктов химических реакций при травлении, что коррелирует с данными [16,17,20,27,28]. Согласно этим работам, одной из причин возникновения ФЛ в por-SiC являются поверхностные состояния, обусловленные наличием примесей, поверхностных дефектов, сложных соединений (типа окислов и силиконов), или насыщение связей Si–H, C–H.

Следует также отметить, что люминесцентный фон в спектрах КРС структуры SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> отсутствует (рис. 2, кривая 3), что может свидетельствовать о термическом разрушении центров люминесценции, которые образуются на поверхности образца при его анодизации.

### 3. Заключение

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

- внедрение Ti в поры por-SiC с последующей термической обработкой позволяет формировать на поверхности por-SiC оксидную пленку TiO<sub>2</sub>;
- наличие ФЛ при возбуждении с энергией меньше ширины запрещенной зоны 6H-SiC свидетельствует в пользу того, что особенности фона в спектре КРС por-SiC обусловлены вкладом поверхностных (в том числе примесных) состояний;

– искажение формы линий КРС связано с присутствием в por-SiC включений различных политипов карбида кремния.

## Список литературы

- [1] Н.С. Савкина, В.В. Ратников, А.Ю. Рогачев, В.Б. Шуман, А.С. Трегубова, А.А. Волкова. ФТП, **36**, 812 (2002).
- [2] Л.М. Сорокин, Н.С. Савкина, В.Б. Шуман, А.А. Лебедев, Г.Н. Мосина, Дж. Хатчмсон. Письма ЖТФ, **28**, 23 (2002).
- [3] G. Polupan, T.V. Torchynska. Thin Sol. Films, **518**, S208 (2010).
- [4] T.V. Torchynska, A. Díaz Cano, M. Dybic, S. Ostapenko, M. Mynbaeva. Physica B, **376–377**, 367 (2006).
- [5] Ashutosh Sagar, R.M. Feenstra, C.K. Inoki, T.S. Kuan, D.D. Koleske. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **798**, Y9.6.1 (2004).
- [6] А.А. Ситникова, А.В. Бобыль, С.Г. Конников, В.П. Улин. ФТП, **39**, 552 (2005).
- [7] И.В. Седова, Т.В. Львова, В.П. Улин, С.В. Сорокин, А.В. Анкудинов, В.Л. Берковиц, С.В. Иванов, П.С. Копьев. ФТП, **36**, 59 (2002).
- [8] Л.М. Сорокин, Г.Н. Мосина, А.С. Трегубова, А.А. Лебедев, Н.С. Савкина, В.Б. Шуман. Письма ЖТФ, **30**, 44 (2004).
- [9] Ю.Ю. Бачериков, Р.В. Конакова, О.С. Литвин, О.Б. Охрименко, А.М. Светличный, Н.Н. Московченко. Письма ЖТФ, **32**, 6 (2006).
- [10] Ю.Ю. Бачериков, Н.Л. Дмитрук, Р.В. Конакова, О.С. Кондратенко, В.В. Миленин, О.Б. Охрименко, Л.М. Капитанчук, А.М. Светличный, Н.Н. Московченко. ЖТФ, **78**, 130 (2008).
- [11] Li Xiang-Biao, Shi Er-Wei, Chen Zhi-Zhan, Xiao Bing. Chinese J. Struct. Chem., **26**, 1196 (2007).
- [12] M.M. Rodriguez, J.M. Rivas, A.D. Cano, T.V. Torchynska, J.P. Gomez, G.G. Gasga, S.J. Sandoval, M. Mynbaeva. Microelectronics J., **39**, 494 (2008).
- [13] T.V. Torchynska, A. Diaz Cano, M. Dybic, S. Ostapenko, L. Shcherbina, M. Morales Rodrigues, J. Morales Rivas. *First Int. Workshop Semicond. Nanocrystals, SEMINANO 2005* (Budapest, 2005) v. 2, p. 383.
- [14] T.V. Torchynska, A. Díaz Cano, S. Jiménez Sandoval, M. Dybic, S. Ostapenko, M. Mynbaeva. Microelectronics J., **36**, 536 (2005).
- [15] A.M. Rossi, F. Giorgis, V. Ballarini, S. Borini. Phys. Status Solidi A, **202**, 1548 (2005).
- [16] A.M. Rossi, V. Ballarini, S. Ferrero, F. Giorgis. Mater. Sci. Forum, **457–460**, 1475 (2004).
- [17] T.L. Rittenhouse, P.W. Bohn, T.K. Hossain, I. Adesida, J. Lindesay, A. Marcus. J. Appl. Phys., **95**, 490 (2004).
- [18] T.L. Rittenhouse, P.W. Bohn, I. Adesida. Solid State Commun., **126**, 245 (2003).
- [19] S. Kim, J.E. Spanier, I.P. Herman. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 5875 (2000).
- [20] А.М. Данисhevskii, М.В. Заморьянская, А.А. Ситникова, В.Б. Шуман, А.А. Суворова. Semicond. Sci. Technol., **13**, 1111 (1998).
- [21] T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futagi, H. Mimura. Appl. Phys. Lett., **64**, 226 (1994).
- [22] *Handbook of Raman Spectra*. www.ens-lyon.fr/LST/Raman
- [23] *Romanian Database of Raman Spectroscopy*. <http://rdrs.uaic.ro/index.html>
- [24] А.А. Лебедев, И.С. Котоусова, А.В. Лаврентьев, С.П. Лебедев, П.А. Дементьев, В.Н. Петров, А.Н. Смирнов, А.Н. Титков. ФТП, **52**, 799 (2010).
- [25] А.А. Лебедев, Н.В. Агринская, С.П. Лебедев, М.Г. Мынбаева, В.Н. Петров, А.Н. Смирнов, А.М. Стрельчук, А.Н. Титков, Д.В. Шамшур. ФТП, **45**, 634 (2011).
- [26] В.Б. Шуман, Н.С. Савкина. Письма ЖТФ, **30**, 89 (2004).
- [27] В.Ф. Агекян, А.А. Лебедев, А.А. Лебедев, Ю.В. Рудь, Ю.А. Степанов. ФТП, **31**, 251 (1997).
- [28] O. Jessensky, G. Müller, U. Gösele. Thin Sol. Films, **297**, 224 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

## Transformation of the SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> structure during the rapid thermal annealing

R.V. Konakova, O.F. Kolomys, O.S. Lytvyn, O.B. Okhrimenko, V.V. Strelchuk, A.M. Svetlichnyi\*, L.G. Linets\*

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

\* Taganrog Institute of Technology, Southern Federal University, 347928 Taganrog, Russia

**Abstract** The investigation of surface morphology, Raman scattering and photoluminescence of the SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> structures before and after rapid thermal annealing was conducted. It is shown that rapid thermal annealing leads to appearance in the Raman spectra of the SiC/por-SiC/TiO<sub>2</sub> structures the bands those are characteristic for the carbon compounds. Analysis of the photoluminescence spectra excited by radiation with energies lower than the 6H-SiC band gap shows that the appearance of photoluminescence in porous silicon carbide is due to the impurity states, which are formed on the surface by the products of chemical reactions during etching.