

05;06;11;12

## Формирование оксидных пленок титана на поверхности пористого карбида кремния

© Ю.Ю. Бачериков,<sup>1</sup> Н.Л. Дмитрук,<sup>1</sup> Р.В. Конакова,<sup>1</sup> О.С. Кондратенко,<sup>1</sup> В.В. Миленин,<sup>1</sup> О.Б. Охрименко,<sup>1</sup> Л.М. Капитанчук,<sup>2</sup> А.М. Светличный,<sup>3</sup> Н.Н. Московченко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, 03028 Киев, Украина  
e-mail: olga@isp.kiev.ua

<sup>2</sup> Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, Киев, Украина

<sup>3</sup> Таганрогский технологический институт южного федерального университета, Таганрог, Россия  
e-mail: svetlich@tsure.ru

(Поступило в Редакцию 29 августа 2007 г.)

Рассмотрено влияние быстрой термической обработки (БТО) на свойства пленки титана на поверхности пористого карбида кремния. Показано, что повышение температуры БТО до 900°C стабилизирует фазовый состав возникающего оксида титана по всей толщине пленки, при этом фазовый состав полученных окисленных слоев идентифицируется как рутил. Зарегистрировано появление дополнительной полосы фотолюминесценции в области 2.5 eV, связанной с образованием при воздействии БТО нанокластеров оксида титана. На основании данных оже-спектроскопии предложена многослойная модель, с помощью которой проведен расчет оптических параметров пленок оксида титана на пористом карбиде кремния.

PACS: 85.40.Sz, 81.07.-b

Интерес к пористому карбиду кремния вызван возможностью использования его в качестве материала подложки при эпитаксиальном выращивании авто- и гетероэпитаксиальных пленок [1]. Кроме того, развитая за счет пор поверхность делает пористый карбид кремния перспективным материалом для чувствительных элементов сенсоров как с барьерами Шоттки, так и с МДП-структурами [2]. Принцип работы многих газочувствительных датчиков основан на изменении потенциального барьера контакта пористого SiC с металлом или диэлектриком. В этих случаях важную роль играют процессы, протекающие на границе пористого карбида кремния с металлическими или диэлектрическими слоями. Одним из наиболее удобных методов формирования металлических и диэлектрических пленок на поверхности пористых слоев считается быстрая термическая обработка (БТО) [3].

Настоящая работа посвящена изучению влияния быстрого термического отжига на свойства пленки титана на поверхности пористого карбида кремния. Пористый карбид кремния получали анодным травлением карбида кремния в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты:  $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$ , плотность тока составляла 20 мА/см<sup>2</sup>, время травления — 5 мин. Затем материал обрабатывался в травителе  $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$  для вскрытия пор. На следующем этапе на поверхность пористого карбида кремния с помощью термического метода напыления наносилась пленка титана. Образцы пористого SiC с нанесенным слоем титана подвергались различным видам термической обработки, а именно — структуры отжигались в вакууме при температуре 1350°C в течение 8 мин, после чего подвергались БТО в атмосфере

сухого кислорода в течение 30 s при температуре 900 и 1000°C.

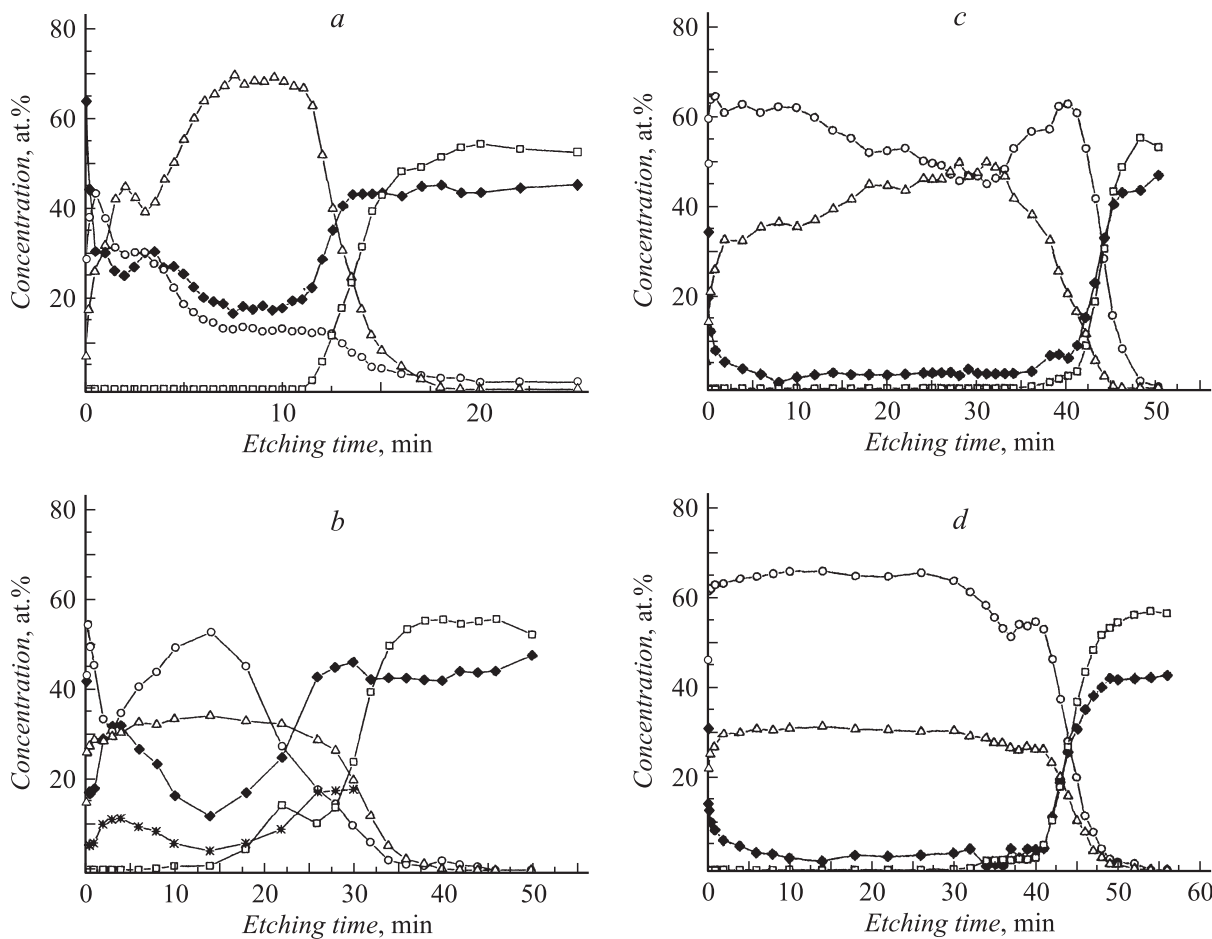
Анализ атомного состава исследуемых структур проводился методом электронной оже-спектроскопии при послойном травлении образцов ионами Ag с энергией 1 keV. Оптические свойства и спектральные характеристики слоев изучались методами фотолюминесценции и многоугловой монохроматической эллипсометрии.

На рис. 1 представлены профили распределения компонентов в структурах титан (окисел титана)—карбид кремния до и после различных видов термической обработки. Анализ профилей распределения компонентов в этих образцах показывает, что в процессе БТО происходит формирование пленок оксида титана.

Согласно [3,4], фазовое равновесие в системе титан—кислород характеризуется наличием нескольких соединений:  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Фаза  $\text{TiO}_2$  существует в трех модификациях: анатаз, брукит и рутил.

Низкотемпературной модификацией окиси титана является анатаз, область температурного существования которого лежит в диапазоне 280–800°C. При температуре ниже 280°C двуокись титана аморфна. При нагревании низкотемпературная модификация двуокиси титана переходит к рутил. Переход начинается при температуре ~ 300°C и полностью заканчивается при 800–1000°C. Вторая модификация двуокиси титана — брукит — при нагревании до 1000°C также переходит в рутил. При этом дефектная структура собственно рутила существенно зависит от температуры обработки [5,6].

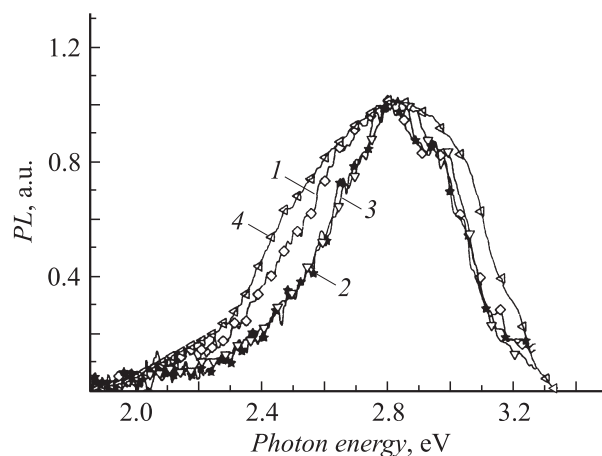
Как видно из рис. 1, а, для исходного образца с напыленной пленкой титана соотношение  $N_{\text{Ti}}/N_{\text{O}}$  составля-



**Рис. 1.** Профили распределения концентрации at.% исследуемых структур при различных термических обработках: *a* — исходный образец с пленкой титана; *b* — образец, отожженный в вакууме при температуре 1350°C в течение 8 min; *c, d* — образцы, подвергнутые БТО в атмосфере сухого кислорода при температуре 900 и 1000°C соответственно.  $\blacklozenge$  — C,  $\circ$  — O,  $\triangle$  — Ti,  $\square$  — Si,  $*$  — TiC.

ет 1/1.5, что соответствует недоокисленной пленке титана. Отжиг образцов в вакууме приводит к изменению фазового состава и морфологической неоднородности пленки титана (рис. 1, *b*). Качественные оценки, проведенные на основе экспериментальных данных по оже-профилированию, позволяют заключить, что термическая обработка в вакууме инициирует возникновение, по крайней мере, двуслойной системы: верхний слой образован фазой TiO, под которой находится более протяженная область с фазовым составом, близким к TiO<sub>2</sub>. Отличительной особенностью высокотемпературного отжига в вакууме является формирование неоднородного по толщине слоя, образованного TiC. Быстрый термический отжиг при температуре 900°C приводит к образованию оксидной пленки титана переменного состава (рис. 1, *c*). Повышение температуры БТО стабилизирует фазовый состав возникающего оксида титана по всей толщине (рис. 1, *d*). Фазовый состав полученных окисленных слоев идентифицируется как рутил.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ исследуемых образцов. Спектры ФЛ были измерены при комнатной температуре в области 1.8–3.2 eV, в качестве возбуждающего излучения использовалось излучение азотного



**Рис. 2.** Спектры ФЛ исследуемых структур при различных видах термической обработки: *1* — исходный образец с пленкой титана; *2* — образец, отожженный в вакууме при температуре 1350°C в течение 8 min; *3, 4* — образцы, подвергнутые БТО в атмосфере сухого кислорода при температуре 900 и 1000°C соответственно.

Оптические параметры окисных пленок титана на поверхности SiC, определенные методом многоугловой эллипсометрии

Параметры	Исходный образец с пленкой титана	Образец, отожженный в вакууме при $T = 1350^\circ\text{C}$ в течение 8 min	Образец подвергнут БТО в атмосфере сухого кислорода при $T = 900^\circ\text{C}$	Образец подвергнут БТО в атмосфере сухого кислорода при $T = 1000^\circ\text{C}$
Модель для расчета параметров	Ti/por-SiC/c-SiC	TiO <sub>x</sub> -TiC/por-SiC/c-SiC	TiO-TiO <sub>2</sub> /por-SiC/c-SiC	TiO <sub>2</sub> /por-SiC/SiO <sub>2</sub> /c-SiC
$n_{\text{SiO}_2}$	—	—	—	1.43
$k_{\text{SiO}_2}$	—	—	—	0.03
$n_{\text{Ti}}$	2.127	—	—	—
$k_{\text{Ti}}$	0.042	—	—	—
$n_{\text{TiO}_x\text{-TiC}}$	—	1.405	—	—
$k_{\text{TiO}_x\text{-TiC}}$	—	1.427	—	—
$n_{\text{TiO}_x}$	—	—	2.195	—
$k_{\text{TiO}_x}$	—	—	0.064	—
$n_{\text{TiO}_2}$	—	—	—	1.901
$k_{\text{TiO}_2}$	—	—	—	0.086
$n_{\text{por-SiC}}$	2.6	2.418	3.508	3.64
$k_{\text{por-SiC}}$	0.04	0.065	0.079	0.084
$n_{\text{SiC}}$	2.65	2.65	2.65	2.65
$k_{\text{SiC}}$	0.05	0.05	0.05	0.05

лазера с длиной волны 337 nm (3.67 eV). Как видно из рис. 2, спектр ФЛ исходного образца с напыленной пленкой титана (кривая 1) представляет собой довольно широкую сложную полосу с максимумом излучения в области 2.8 eV, которая является характерной для люминесценции пористого карбида кремния, полученного методом анодизации 6H-SiC [7]. Отжиг por-SiC с напыленной пленкой титана в вакууме при температуре 1350°C приводит к уменьшению полуширины полосы ФЛ, причем изменение спектрального вида полосы происходит за счет падения интенсивности составляющих, формирующих низкоэнергетическое крыло (кривая 2). БТО образца при температуре 900°C не приводит к изменениям в спектре ФЛ (кривая 3). Следует отметить, что для всех трех случаев длинноволновые крылья полос ФЛ практически совпадают. При увеличении температуры БТО до 1000°C наблюдается уширение полосы ФЛ (рис. 2, кривая 4) как в области низкоэнергетического, так и в области высокоэнергетического крыла спектра. Такое поведение в изменении спектрального характера ФЛ свидетельствует о неэлементарности полос ФЛ для исследуемых структур. Возникновение дополнительной полосы ФЛ в области 2.5 eV можно связать с образованием нанокластеров оксида титана [8,9].

Данные оже-спектроскопии о сложной структуре пленки окисленного титана позволяют предложить многослойную модель для расчета оптических параметров пленок оксида титана на пористом карбиде кремния методом многоугловой монохроматической эллипсометрии. В данной модели рассматривается эффективный композитный слой, состоящий из пористого карбида кремния и пленки оксида титана на подложке кристаллического карбида кремния. Состав пленки оксида титана определялся на основании атомных профилей распределения элементов Ti, O, C.

Результаты расчета оптических параметров: показателя преломления  $n$ , коэффициента поглощения  $k$  и толщины  $d$  слоев, полученные на основе решения обратной задачи многоугловой эллипсометрии [10] с использованием предложенных многослойных моделей приведены в таблице. Эллипсометрические измерения проводились на эллипсометре ЛЭФ-3М на длине волны  $\lambda = 632.8$  nm в диапазоне углов падения  $\varphi = 55\text{--}80^\circ$ . Оптические константы структур рассчитывались методом подгонки экспериментальных зависимостей эллипсометрических углов к теоретическим путем минимизации квадратической целевой функции  $F$ . В соответствии с результатами расчетов при образовании слоя пористого карбида кремния наблюдается уменьшение коэффициента преломления, что согласуется с данными [11].

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы: предложена модель для расчета оптических параметров структуры поверхностная оксидная пленка—пористый карбид кремния—монокристаллический карбид кремния. Отжиг образцов в вакууме приводит к изменению фазового состава и морфологической неоднородности пленки титана. Термическая обработка в вакууме инициирует возникновение, по крайней мере, двуслойной системы: верхний слой образован фазой TiO, под которой находится более протяженная область с фазовым составом, близким к TiO<sub>2</sub>. Отличительной особенностью высокотемпературного отжига в вакууме является формирование неоднородного по толщине слоя, содержащего TiC. Быстрый термический отжиг при температуре 900°C приводит к образованию пленки оксида титана переменного состава. Повышение температуры быстрого термического отжига стабилизирует фазовый состав возникающего оксида титана по всей толщине. Фазовый состав полученных окисленных слоев идентифицируется как рутил, что под-

тверждается данными многоугловой монохроматической эллипсометрии.

## Список литературы

- [1] Мынбаева М.Г., Лаврентьев А.А., Кузнецов Н.И. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 5. С. 612–615.
- [2] Сеченов Д.А., Агеев О.А., Касимов Ф.Д., Кадымов Г.Г. Газочувствительные датчики на основе карбида кремния. Баку: Мутарджим, 2004. 90 с.
- [3] Касимов Ф.Д., Гусейнов Я.Ю., Светличный А.М., Поляков В.В., Кочеров А.Н. Фотостимулированные процессы окисления карбида кремния. Баку: Мутарджим, 2005. 84 с.
- [4] Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.М. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.
- [5] Анацкая Н.О., Осадчев Л.А., Савельев С.П. и др. // Обзоры по электронной технике. Сер. Материалы, Вып. 5 (968). М.: ЦНИИ „Электроника“, 1983. 53 с.
- [6] Абрамов А.А., Ковтонок Н.Ф., Лебедев Е.Н. и др. // Обзоры по электронной технике. Сер. Материалы, Вып. 14 (251). М.: ЦНИИ „Электроника“, 1974. 45 с.
- [7] Konstantinov A.O., Henry A., Harris C.I. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66. N 17. P. 2250–2252.
- [8] Kotlyarchuk B.K., Myronyuk I.F., Popovych D.I., Serednytski A.S. // Physica and Chemistry of Solid State. 2006. Vol. 7. N 3. P. 490–494.
- [9] Melnyk V., Shymanovska V., Puchkovska G., Bezrodna T., Klishevich G. // J. of Molecular Structure. 2005. P. 573–576, 744–747.
- [10] Антонюк В.Н., Дмитрук Н.Л., Медведева М.Ф. Эллипсометрия в науке и технике. Новосибирск, 1987. С. 66–71.
- [11] Шуман В.Б., Савкина Н.С. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 21. С. 48–50.