

06

## Графитизация пористого 6H-SiC при термообработке в вакууме

© В.Б. Шуман, Н.С. Савкина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: shumam@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 октября 2003 г.

В окончательной редакции 11 декабря 2003 г.

На образцах 6H-SiC с пористым слоем на Si-границе изучено изменение пропускания в видимой и ближней ИК области, происходящее в результате термообработки в вакууме. Показано, что процесс графитизации начинается при температуре ниже 700°C.

Известно, что при термообработке в вакууме поверхность SiC (как Si-грань, так и C-грань) имеет тенденцию к графитизации за счет термического разложения SiC и испарения атомов Si. Этот процесс на поверхности 6H-SiC (0001) исследован в [1–3] с использованием электронной дифракции, электронной Оже-спектроскопии и других методов, которые дают различные результаты. В [1] по результатам электронной Оже-спектроскопии начало процесса графитизации ( $T_1$ ) обнаруживается только после термообработки при 1000°C (Si-пик убывает, а C-пик растет и меняется от „карбидного“ к „графитному“ типу). Дифракция медленных электронов показывает, что после отжига при 1000°C наряду со структурой SiC на поверхности появляются следы структуры графита, а после отжига при 1500°C на поверхности (0001) остается только графит. В той же работе указывается, что, согласно эллипсометрическим измерениям, слои, которые по оптическим константам соответствуют графиту, появляются при температуре выше 1200°C. Вместе с тем в [1] утверждается, что уже при 800°C на Si-границе может образовываться монослой графита. Результаты, полученные в [2,3], дают  $T_1 \cong 1000^\circ\text{C}$ .

В настоящей работе исследовалась графитизация пористого SiC, который имеет развитую поверхность и вследствие этого позволяет пользоваться иными методами для исследования.

Параметры пористых слоев исследуемых образцов SiC

Параметр	Образец 1	Образец 2
Толщина пористого слоя, $\mu\text{m}$	$26.3 \pm 0.5$	$(11.3-14.8) \pm 0.5$
Пористость, %	$11 \pm 1$	$17 \pm 1$
Эффективный диаметр пор, nm	43.7	27.3

Известно, что поры в 6H-SiC развиваются „елочкой“ либо имеют вид цепочки тетраэдров, выстраивающихся вдоль направлений, близких к нормали к базисной плоскости (0001). Основания тетраэдров параллельны базисной плоскости, а вершины направлены к внешней стороне пористого слоя [4,5]. Пористость для наших образцов 6H-SiC составляет  $\leq 20\%$  (см. таблицу), поэтому суммарная площадь оснований одного „слоя“ тетраэдров занимает примерно столько же. Но поскольку высота тетраэдра  $20 \div 50 \text{ nm}$ , то на длине цепочки (толщина пористого слоя порядка  $10 \mu\text{m}$ ) количество тетраэдров достигает нескольких сотен. По сравнению с плоской поверхностью поглощение проходящего света многократно возрастет, если поверхность поры покрыта хотя бы монослоем вещества, у которого коэффициент поглощения заметно больше, чем у SiC. К этому добавится поглощение на трех боковых гранях тетраэдра, хотя можно предположить, что скорости графитизации на боковых гранях и на базовой плоскости, скорее всего, различные. Например, в [1,2] показано, что скорость графитизации C-границ гораздо выше, чем Si-границ. Таким образом, вследствие существенного возрастания поглощения в результате графитизации, в пористом материале сам эффект графитизации может быть обнаружен и исследован относительно простыми оптическими методами.

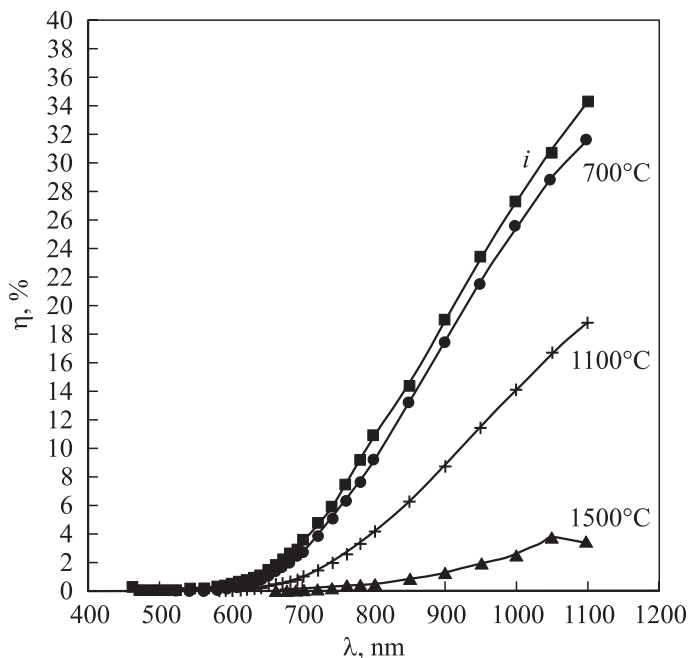
Цель настоящей работы — определить температуру начала процесса графитизации пористого 6H-SiC.

В работе исследованы две полированные пластины 6H-SiC *n*-типа. Одна пластина с концентрацией нескомпенсированных доноров  $N_d - N_a = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  была изготовлена методом Лели (образец 1). Вторая (образец 2), изготовленная модифицированным методом Лели (фирмой CREE),  $N_d - N_a = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , разориентированная на  $3.5^\circ$  по отношению к кристаллографической оси *c*, была разделена на две части (а и б). Пористый слой был сформирован на Si-границе пластин методом электрохимического анодного травления в растворе

$\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 2$  с подсветкой ультрафиолетовым светом, при плотности тока  $15 \text{ mA/cm}^2$  в течение 20 min для образца 1 и 15 min для образцов 2а и 2б. Толщина пористого слоя SiC определялась с помощью сканирующего электронного микроскопа, пористость — гравиметрическим методом, эффективный диаметр пор — рентгеновским методом [5] по ширине диффузного пика кривой качания. Полученные результаты приведены ниже в таблице. Значительные различия в характеристиках образцов связаны не с большой разницей во времени травления (эффективный диаметр пор и пористость очень слабо зависят от времени травления), а с тем обстоятельством, что характеристики пористого SiC существенно зависят от легирования образца и от наличия и характера структурных дефектов [6].

Далее образцы отжигались в вакууме  $10^{-6} \text{ mm Hg}$ . Образец 1 подвергался изохронному отжигу в течение часа при 700, 1100 и 1500°C; образец 2а — при 1100°C, образец 2б — при 1500°C также в течение часа. После отжигов пористые слои заметно почернели, что наблюдалось визуально. С помощью спектрофотометра СФ-26 в видимой и ближней ИК-области измерялись спектральные характеристики пропускания образцов со сформированным пористым слоем до отжига и после каждого отжига. Эти данные для образца 1 приведены на рис. 1. Малое пропускание в видимой области у образца 1 вызвано сильным рассеянием света в пористом слое. Заметное снижение пропускания наблюдается уже после отжига при 700°C, причем с ростом температуры отжига пропускание падает.

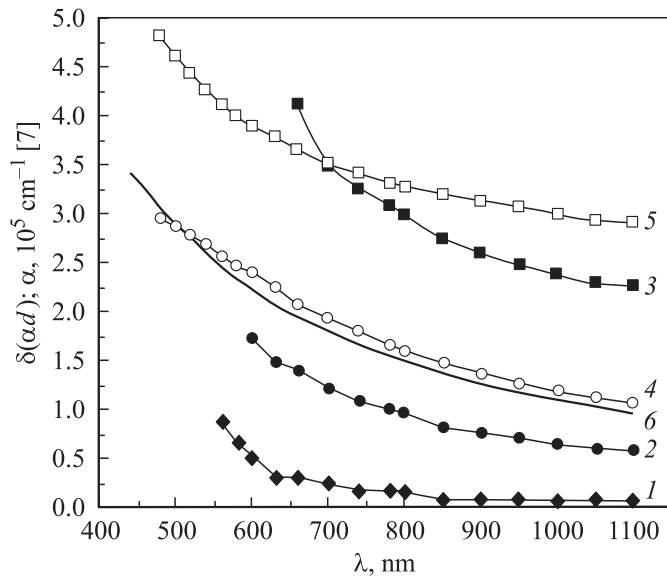
На рис. 2 приведены спектральные зависимости приращения показателя поглощения  $\delta(ad) = (ad)_1 - (ad)_2$  для всех образцов (здесь  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $d$  — толщина пористого слоя, индекс 1 относится к отожженному образцу, 2 — к пористому). Там же приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения неупорядоченной квазиаморфной фазы углерода графитизированного типа  $\alpha_1$  (кривая б), рассчитанная по данным [7]. У всех образцов коэффициент поглощения убывает с ростом длины волны  $\lambda$ , как и у квазиаморфного углерода. Расстояние по оси ординат между кривыми 1 и 2 также убывает с ростом  $\lambda$ . При увеличении температуры отжига еще на 400°C (кривая 3) эта закономерность сохранилась, но при этом расстояние между кривыми увеличилось в 2.5–3 раза, т.е. скорость графитизации не остается постоянной, а растет с ростом температуры отжига. Это может свидетельствовать о постоянстве структуры графитизированного



**Рис. 1.** Спектры пропускания ( $\eta$ ) образца 1 до (*i*) и после изохронного отжига в вакууме в течение часа при температурах 700, 1100 и 1500°C.

слоя. У образцов 2а и 2б (кривые 4 и 5), имевших до отжига практически тождественные характеристики пористых слоев, влияние температуры отжига иное. Возможно, отжиг при 1500°C привел к какой-то перестройке структуры графитизированного слоя в образце 2б. Сравнение кривых 2 и 4 (после отжига 1100°C) показывает, что  $\delta(\alpha d)$  у образца 2а больше, чем у образца 1, несмотря на то что толщина пористого слоя почти вдвое меньше. Следовательно, разница в приросте коэффициента поглощения соответственно еще больше. Это можно объяснить тем, что у образца 2а пористость выше, а эффективный диаметр пор меньше и, следовательно, суммарная поверхность пор больше, чем у образца 1.

Кривые 4 и 6 практически совпадают во всем интервале длин волн. Поэтому можно предполагать, что квазиморфные фазы в образце 2а



**Рис. 2.** Спектральные зависимости приращения показателя поглощения пористого SiC для образцов 1(1,2,3) и образцов 2а(4) и 2б(5) после отжига в вакууме. Здесь же для сравнения приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения квазиаморфной фазы углерода (6), рассчитанная по данным [7].

и в [7] близки по структуре. Это позволяет оценить эффективную суммарную толщину графитизированного слоя в образце 2а — порядка  $10^2$  nm. Данная толщина соответствует поглощению (при условии наличия монослоя на поверхности пор) на цепочках, состоящих из нескольких сотен тетраэдров.

Из рис. 1 и 2 видно, что графитизация пористого 6H-SiC на Si-границе начинается при температуре явно ниже  $700^\circ\text{C}$ , т.е. гораздо более низкой температуре, чем это обнаружено для полированной поверхности 6H-SiC [1–3]. Это можно объяснить, по крайней мере, двумя причинами. Во-первых, пористый SiC, несмотря на небольшую пористость, имеет очень развитую поверхность (в данном случае ее можно оценить примерно как  $300\text{ cm}^2$  на  $1\text{ cm}^2$  подложки). Если предположить, что квазиаморфная фаза углерода появляется не сразу

в виде сплошной пленки, а островками, которые, разрастаясь, образуют сплошную пленку, то возможность обнаружения этой фазы оптическим методом выше, чем в случае использования „локальных“ методик. Во-вторых, скорость графитизации, безусловно, зависит от кристаллографической ориентации поверхности. На боковых гранях тетраэдров, составляющих поры, скорость графитизации может быть иной, чем на базовой плоскости. Как отмечено выше, в [1,2] показано, что скорость графитизации С-границы гораздо выше, чем Si-границы.

Показано, что при отжиге в вакууме графитизация пористого 6H-SiC на Si-границы начинается при температуре ниже 700°C и скорость графитизации увеличивается с ростом температуры отжига. Приращение коэффициента поглощения пористого слоя, полученное вследствие отжига, убывает с ростом длины волны, а его спектральная зависимость в общих чертах похожа на спектр поглощения квазиаморфной фазы углерода графитизированного типа.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ 01–02–17907.

## Список литературы

- [1] *Van Bommel A.J., Crombeen J.E., Van Tooren A.* // Surf. Sci. 1975. V. 48. P. 463–472.
- [2] *Muehlhoff L., Choyke W.J., Bozak M.J.* et al. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 8. P. 2842–2853.
- [3] *Forbeaux J., Themlin J.-M., Debever J.-M.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. N 24. P. 16 396–16 406.
- [4] *Shor J.S., Grimberg J., Weiss B.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. N 22. P. 2836–2838.
- [5] *Савкина Н.М., Ратников В.В., Шуман В.Б.* // ФТП. 2001. Т. 35. В. 2. С. 159–163.
- [6] *Шуман В.Б., Ратников В.В., Савкина Н.С.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 10. С. 30–34.
- [7] *Jungk G., Lange C.H.* // Phys. Stat. Sol. B. 1972. V. 50. N 1. P. K71–K74.