

О.Б. Охрименко

ВЛИЯНИЕ БУФЕРНОГО СЛОЯ ПОРИСТОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА С ОКСИДНЫМ СЛОЕМ (обзор)

Систематизированы литературные данные по свойствам пор-
г-SiC, рассмотрены особенности формирования структуры SiC/por-SiC/TiO₂, где пористый кар-
бид используется в качестве буферного слоя между оксидной пленкой TiO₂ и подлож-
кой карбида кремния. Рассмотрены также особенности морфологии, элементного
состава, фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в структурах
SiC/por-SiC/TiO₂.

Ключевые слова: пористый карбид кремния, фотолюминесценция, комбинационное
рассеяние света.

Известно, что структурные дефекты полупроводниковой подложки,
проникающие при последующем высокотемпературном технологиче-
ском процессе в тонкую пленку, выращиваемую на этой подложке, спо-
собны значительно ухудшить характеристики приборов. Одним из спо-
собов ослабления этого влияния является создание пористой прослойки
между подложкой и эпитаксиальным слоем [1, 2]. Например, слои по-
ристого карбида кремния (por-SiC) используются в сложных гетеро-
структурах для уменьшения концентрации дефектов на границе порис-
тый слой—эпитаксиальная пленка [1, 3—5] или пористые слои InP и
GaAs — для получения на них совершенных ненапряженных автоэпи-
таксиальных пленок [6, 7].

Кроме того, развитая за счет пор поверхность делает пористый кар-
бид кремния перспективным материалом для чувствительных элементов
сенсоров как с барьерами Шоттки, так и со структурами металл—ди-
электрик—полупроводник (МДП) [8]. Принцип работы многих прибо-
ров 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 ме-
таллическими или диэлектрическими слоями.

Предполагается [9], что при определенном режиме электрохимиче-
ского травления может происходить удаление некоторых структурных
дефектов, таких как дислокации, микропайпы и неоднородности соста-
ва, что делает перспективным выращивание на такой поверхности эпи-
таксиального слоя, который будет содержать меньшее количество де-
фектов, чем подложка. В работе [1] показано, что возможно получение
монокристаллического эпитаксиального слоя на пористой поверхности
6H-SiC политипа. Обоеднение пористого материала кремнием вблизи
внутренней поверхности полостей не сказалось отрицательно на струк-
туре эпитаксиального слоя, его состав отличался от стехиометрического
незначительно, да и то вблизи границы раздела [3].

Большое значение ширины запрещенной зоны для политипов SiC:
2,23 эВ (3C-SiC), 2,86 эВ (6H-SiC), 2,98 эВ (15R-SiC), 3,26 эВ (4H-SiC),
делает перспективным использование пористого и нанокристалличе-
ского SiC не только как буферного слоя для последующего нанесения
эпитаксиальных слоев, но и для изготовления синих и ультрафиолето-
вых светодиодов, полноцветных дисплеев, а также в качестве химиче-
ских и физических сенсоров [1, 4, 10, 11].

© О.Б. Охрименко, 2012

Согласно работе [10] пористый карбид кремния привлекателен в качестве матрицы, в которую можно внедрять различные примеси. Кроме того, пористый карбид кремния является перспективной средой для проведения диффузии, позволяющей контролировать электрические свойства кристаллического карбида кремния введением легирующих примесей. Наличие пористого слоя улучшает качество многослойных гетероструктур, в которых карбид кремния используется как подложка (в частности, при нанесении слоев GaN при изготовлении светодиодов) [2, 12].

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Многие свойства пор- SiC в существенной мере определяются технологическими способами получения. Наиболее распространенными методами создания слоев пористого карбида кремния являются методы химического травления в HF и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [13] и электрохимического анодирования [14].

При химическом травлении степень пространственной пористости (т.е. отношения объема пор к полному объему всей композитной среды) в получаемом пор- SiC зависит от политаипа и кристаллографического совершенства пластины. Кроме того, для бН- SiC результирующая морфология зависит от концентрации травителя [13]. При процессах травления легко нарушаются $\text{Si}-\text{C}$ -связи. Поверхность обогащается $\text{C}-\text{H}$ - и $\text{C}-\text{N}$ -связями (азот является неконтролируемой примесью в SiC). Данные ИК-поглощения показывают, что полосы, соответствующие $\text{C}-\text{H}_x$ и $\text{C}-\text{N}_x$ весьма интенсивны и их интенсивности зависят от времени травления для пор- SiC [15].

При получении слоя пор- SiC методом анодного травления размер пор и степень пористости образца зависят от плотности тока и состава электролита.

Возрастание плотности тока травления также сопровождается ростом толщины пористого слоя карбида кремния [14, 16–19]. Зависимость толщины пористого слоя от времени анодирования оказалась примерно линейной [14].

На основании данных, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [17], было установлено, что специфической особенностью структуры нано-пор- SiC является наличие приповерхностного слоя толщиной в несколько десятков нанометров, не содержащего каналов пор. При этом было показано, что приповерхностный слой содержит равномерно распределенные ямки, соответствующие центрам нуклеации пор, которые занимают 2–5 % площади поверхности.

Одним из технологических приемов, позволяющих изменить размер пор, является отжиг [20].

При отжиге в аргоне на поверхности пор- SiC начинают образовываться конгломераты, и с увеличением температуры отжига с 200 до 600 °С диаметр пор увеличивается от ≈ 10 до ≈ 50 –80 нм. При отжиге в вакууме также наблюдаются мезоструктуры (т.е. структуры с размером пор $2 \text{ нм} < R < 50 \text{ нм}$), однако размер пор незначительно отличается от размера пор в исходном пор- SiC [20].

Было показано [12], что при температурах свыше 1100 °С в пористом карбиде кремния (пор- SiC) наблюдаются изменения формы пор, трансформирующихся из протяженных каналов в замкнутые микрополости.

При высокотемпературном отжиге пор- SiC в диапазоне температур 2000–2200 °С происходит перестройка структуры пористого карбида кремния, в результате которой отдельные поры сливаются с увеличени-

ем их диаметра [19, 21], а каналы пор трансформируются в замкнутые поры, приобретающие с течением времени огранку [12, 17, 22]. Предполагается, что структурная перестройка вызвана сублимацией вещества внутри пор, а также существующими в пористом карбиде кремния механическими напряжениями [19, 21]. В тоже время согласно развитым в [12, 17, 22] представлениям о вакансионной природе пор в SiC такая трансформация происходит за счет диффузии вакансий.

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 [23]. Кроме того, при температурах 800–1000 °С на Si-границе может образовываться слой графита, причем скорость графитизации не остается постоянной, а возрастает с повышением температуры отжига [23]. При этом графитизация пористого 6H-SiC на Si-границе начинается при температуре явно ниже 700 °С, т. е. при гораздо более низкой температуре, чем это обнаружено для полированной поверхности 6H-SiC [23]. В работе [3] установлено, что пористый слой обогащен углеродом.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

При изучении формирования пористой структуры в SiC, полученной методом анодизации поверхности исходного SiC при плотностях постоянного тока в диапазоне $j = 15–80 \text{ мА/см}^2$, был обнаружен эффект увеличения диаметра пор (до десятых долей микрона); при этом их процентное содержание и стехиометрия por-SiC не изменялись [17]. Данное явление авторы [17] определили как «метастабильность» структуры. Было установлено, что подобная модификация — следствие самоорганизации первичной нанопористой структуры в микропористую. Процесс модификации пор начинается на границе раздела между уже сформировавшимся нанопористым por-SiC с непористым SiC и развивается в объеме por-SiC в направлении к поверхности образца. Модификация пор наблюдается и в результате отжига por-SiC [17].

Сходство наблюдаемой метастабильности структуры por-SiC и явлений, характерных для подсистемы комплексов собственных дефектов в полупроводниках, позволило предложить [17] участие диффузионно-вакансионного механизма в формировании нанопористой структуры.

В [17] отмечается, что в соответствии с большинством существующих моделей образования пористых полупроводников нуклеация и рост каналов пор в монокристалле обусловлены электрохимическими процессами в условиях локализации протекания тока и усиления электрического поля на дне формирующихся пор. При этом учет вклада физических процессов, определяющих формирование пористой структуры в полупроводнике, в основном ограничивается рассмотрением возбуждения его зарядовой подсистемы (генерации дырок). А в случае пористого кремния [24], можно ожидать, что такие локальные зарядовые возмущения также могут провоцировать возбуждение подсистемы собственных дефектов, поскольку в этих условиях в кристалле неизбежно возникновение температурных градиентов и, как следствие, термоупругих напряжений. Последнее в свою очередь должно порождать перераспределение уже имеющихся вакансий и генерацию новых.

В работе [17] были проанализированы в основном физические процессы, которые являются следствием анодизации, рассматриваемой как внешнее воздействие, сопровождающееся самоорганизацией дефектной структуры кристаллической матрицы полупроводника. Однако при этом

авторы [17] не исключают вклад химических процессов при формировании пористой структуры в SiC. Образование пор в объеме кристаллического тела приводит к появлению полей упругих напряжений в областях, примыкающих к поверхностям раздела пора—матрица, а высвобождение избытка свободной энергии в кристалле, возникающее после образования первичных пор, может достигаться посредством их коалесценции [25]. В случае por-SiC это соответствует образованию вторичной микропористой структуры при использовании средних значений плотностей тока анодизации. Высвобождение избытка свободной энергии может достигаться и посредством активации химических процессов. В соответствии с термодинамическими моделями травления области действующих полей упругих напряжений в кристалле являются областями преимущественного растворения [26]. Таким образом, наличие сформировавшихся первичных вакансионных пор может инициировать процессы травления и приводить к уменьшению толщины пространства между порами и формированию волоконной структуры. Согласно [27] критический размер поры определяется равенством химических потенциалов на границе фаз. Разница химических потенциалов вакансий $\Delta\mu$ в области с радиусом кривизны R и поверхностным натяжением γ плоской поверхности вдали от поры описывается уравнением Гиббса—Томсона
$$\Delta\mu = \frac{2\gamma\Omega}{R},$$
 где Ω — объем, приходящийся на одну вакансию.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

В зависимости от технологии формирования por-SiC, политапа карбида кремния и степени легирования пористый слой имеет ряд особенностей.

В работах [3, 23] показано, что структура пористого слоя толщиной ~35 мкм, получаемого при использовании режима анодного травления, неоднородна по глубине. Вблизи нижней границы подложка/пористый слой поры в проекции на плоскость изображения представляют собой искаженные треугольники, имеющие тенденцию выстраиваться в зигзагообразные цепочки вдоль направлений, близких к нормали к базисной плоскости (0001).

В результате исследования пористой структуры в SiC, полученной методом электрохимического анодирования [19, 21], было установлено, что приповерхностная часть слоя (<<20 нм) имеет структуру каналов, направленных под небольшими углами к поверхности пленки. На глубине от 0 до 1 мкм поры формируют густую разориентированную сеть каналов. По мере увеличения глубины структура пор выравнивается, становится перпендикулярной к поверхности и приобретает вид «елочек». При этом существует четкая граница между подложкой и пористым слоем, что позволяет достаточно точно определить толщину пористого слоя [14, 19, 21, 23, 28].

Помимо технологических особенностей получения por-SiC на морфологию пористого слоя влияет политип подложки исходного карбида кремния. В работе [9] показано, что характер распространения пор вглубь слоя отличается для политипов 3C-SiC и 6H-SiC. В пористом слое 6H-SiC поры достаточно строго направлены перпендикулярно к границе раздела пористый слой 6H-SiC/подложка 6H-SiC. Граница раздела пористый слой 6H-SiC/подложка 6H-SiC очень резкая, и она наблюдается во всех электронно-микроскопических исследованиях таких границ. Для границы пористый слой 3C-SiC/эпитаксиальный слой 3C-SiC выстраивание каналов вдоль направления, перпендикулярного к гра-

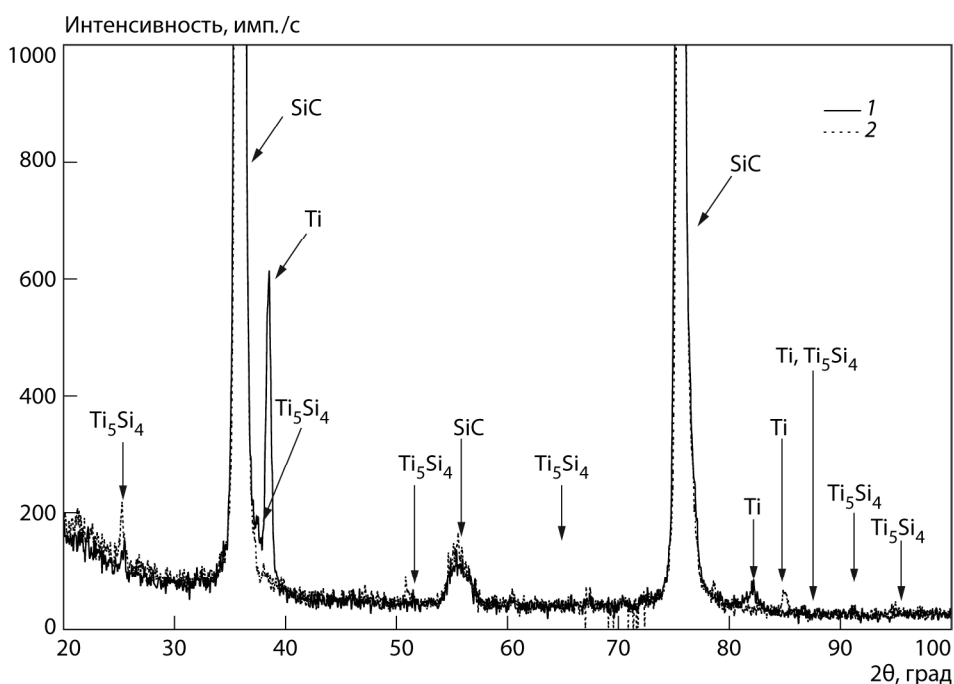


Рис. 1. Дифрактограмма пористого карбида кремния, на поверхность которого нанесена пленка титана, до (1) и после (2) БТО при 1000 °С [30]

нице раздела, наблюдается только в непосредственной близости от этой границы. На бóльшей глубине поры образуют веерообразную структуру [9].

Степень легирования и дефектности исходных подложек SiC также оказывает влияние на морфологию и количественные характеристики пористых слоев карбида кремния [14, 19, 29]. В этих работах приводятся данные о том, что в сильнолегированных подложках, в отличие от слаболегированных, формируется пористый слой с порами меньшего диаметра и объема, но с бóльшей (в несколько раз) концентрацией пор. При этом увеличение легирования подложек приводит к образованию существенно бóльшего количества пор с меньшим диаметром при сравнительно небольшом изменении пористости.

В работах [30–34] было прослежено изменение морфологии поверхности на различных этапах формирования структур SiC/por-SiC/TiO₂. Для получения структуры SiC/por-SiC/TiO₂ сначала на подложке карбида кремния методом анодного травления получали слой por-SiC. Формирование оксидной пленки TiO₂ осуществлялось в несколько технологических этапов. На поверхность пористого карбида кремния методом термического напыления наносилась пленка титана. Затем образцы пористого SiC с введенным Ti были подвергнуты отжигу в вакууме и последующему быстрому термическому отжигу (БТО) [30, 31].

Согласно [30] у образца, подвергнутого только анодному травлению, поры на поверхности отсутствуют, что коррелирует с литературными данными [21]. После дополнительного травления образца в KNO₃+KOH на поверхности становятся заметными поры. Заполнение пор карбида кремния титаном приводит к тому, что поверхность структуры por-SiC+Ti состоит преимущественно из плотно упакованных зерен (без пор) неправильной формы, без четко выраженных границ, размер зерен 20–30 нм. После отжига структуры por-SiC+Ti в вакууме при температуре 1350 °С на поверхности образца наряду с зернистой структурой появляются поры.

Вследствие БТО при 700 °С формируется структура SiC/por-SiC/TiO₂. При этом размер зерен на поверхности структуры увеличивается до 30—40 нм, однако поры на поверхности в этом случае не видны. При увеличении температуры БТО до 900 и 1000 °С размер зерна продолжает увеличиваться до 70—100 нм, соответственно, при этом на поверхности образца вновь появляются поры [30].

Указанные изменения поверхности образцов при высокотемпературном отжиге сопровождаются фазовыми превращениями приповерхностных областей структуры por-SiC+Ti, а именно: образованием силицидов титана (рис. 1).

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СТРУКТУР SiC/por-SiC/TiO₂

Результаты проведенного в [31, 33] анализа профилей распределения компонентов на различных этапах формирования структур SiC/por-SiC/TiO₂ показали, что в процессе БТО происходит формирование пленок оксида титана различной стехиометрии.

В работах [35, 36] установлено, что фазовое равновесие в системе титан—кислород характеризуется наличием нескольких соединений: TiO, Ti₂O₃, TiO₂. Фаза TiO₂ существует в трех модификациях: анатаз, брукит и рутил.

Низкотемпературной модификацией оксида титана являются брукит и анатаз. При нагревании низкотемпературная модификация диоксида титана переходит в рутил [35, 36].

Согласно работе [31] для образца с напыленной пленкой титана выполняется соотношение $N_{Ti}/N_O=7/1,5$, где N_{Ti} — концентрация атомов Ti, N_O — концентрация атомов кислорода, что соответствует недоокисленной пленке титана.

Отжиг образцов в вакууме приводит к изменению фазового состава и морфологической неоднородности пленки титана. Качественные оценки, проведенные на основе экспериментальных данных по оже-профилированию [31], показали, что термическая обработка в вакууме инициирует возникновение, по крайней мере, двухслойной системы: верхний слой образован фазой TiO, под которой находится более протяженная область с фазовым составом, близким к TiO₂. Отличительной особенностью высокотемпературного отжига в вакууме является формирование неоднородного по толщине слоя, образованного TiC.

Быстрый термический отжиг при температуре 900 °С приводит к образованию оксидной пленки титана переменного состава. Повышение температуры БТО стабилизирует фазовый состав возникающего оксида титана по всей толщине. Фазовый состав полученных окисленных слоев идентифицируется как рутил.

ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ SiC/por-SiC/TiO₂

На основе данных оже-спектроскопии в [31] была предложена многослойная модель для расчета оптических параметров пленок оксида титана на пористом карбиде кремния: монокристаллический карбид кремния/пористый карбид кремния/поверхностная оксидная пленка TiO₂. На основе этой модели и данных многоугловой монохроматической эллипсометрии были рассчитаны коэффициенты отражения и поглощения отдельных слоев структуры SiC/por-SiC/TiO₂. 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 из анализа атомных профилей распределения элементов Ti, O, C [31].

В соответствии с результатами расчетов при образовании слоя пористого карбида кремния происходит уменьшение коэффициента преломления для пористого слоя, что согласуется с данными [28].

В работе [28] на основе интерференционных картин, полученных в отражении, был рассчитан коэффициент преломления пористого SiC — n_{ef} , зависящий от пористости и отличный от n_0 — коэффициента преломления монокристаллического SiC. Зависимость имеет такой вид: $n_{ef} = n_0 - (n_0 - 1)P$, где P — пористость образца.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТРУКТУР SiC/por-SiC/TiO₂

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции (ФЛ) структуры SiC/por-SiC/TiO₂ [31, 32], измеренные со стороны оксидной пленки. Как видим, спектры ФЛ исходного SiC и образца с нескрытыми порами практически совпадают (кривые 1, 2), что согласуется с отсутствием пор на поверхности образцов. Данные спектры ФЛ состоят из двух широких полос с максимумами в области 2,4 и 2,75 эВ, которые обусловлены примесно-дефектными центрами и донорно-акцепторными парами [37—39]. Появление пор на поверхности образца сопровождается появлением в спектре ФЛ слабой полосы с максимумом в области 2,15 эВ (см. рис. 2, кривая 3), возрастанием интенсивности полосы ФЛ с максимумом в области 2,75 эВ, а также заметным уменьшением полосы с максимумом в области 2,4 эВ.

Согласно работам [1, 4, 5, 10, 11, 13, 15, 18, 20, 37—50] спектральные области излучения кристаллического и пористого карбида кремния совпадают, однако в спектрах ФЛ por-SiC появляется коротковолновый («синий») сдвиг максимума спектра ФЛ по сравнению с положением максимума в спектре ФЛ кристаллического SiC.

Можно условно выделить два механизма, объясняющих особенности, наблюдаемые в спектрах ФЛ por-SiC :

1. Эффект квантового ограничения в нанокристаллитах SiC: считается [11, 22, 42, 45], что в процессе электрохимического травления (анодизации) SiC образуются наноструктуры на основе Si и SiC, дающие вклад в красную и синюю области спектра люминесценции пористого карбида кремния. Согласно [38, 41, 51] в результате электрохимического травления происходит разрыв межслоевых связей в структуре кристалла 6H-SiC и образуются тонкие оболочки пор, состоящие из мелкодисперсной кубической фазы SiC.

2. Происхождение ФЛ в por-SiC объясняется наличием поверхностных состояний, обусловленных примесями, поверхностными дефектами, сложными соединениями (типа оксидов и силоксенов), или насыщением Si—H- или C—H-связей, аналогичных тем, которым приписывается коротковолновое излучение пористого Si [11, 15, 18, 20, 37, 42, 45—50]. При этом появление в спектре ФЛ полосы с максимумом 3,25 эВ (381 нм), который расположен в области энергий выше, чем ширина запрещенной зоны в 6H-SiC [4, 10, 11, 15, 45, 46], в литературе объясняется следующими причинами [4, 10]: 1) оптическим переходом в нанокристаллах 6H-SiC малых размеров ($\leq 2,9$ нм), в которых ширина запрещенной зоны увеличивается за счет квантового эффекта конфинемента, 2) экситонной рекомбинацией в нанокристаллах большого размера ($\geq 2,9$ нм) другого политипа [4, 5, 10, 16, 44, 49].

В пользу первого механизма (образование наноструктур) свидетельствует наблюдаемое усиление интенсивности полос люминесценции в por-SiC, по сравнению с кристаллическим SiC [42], а также появление

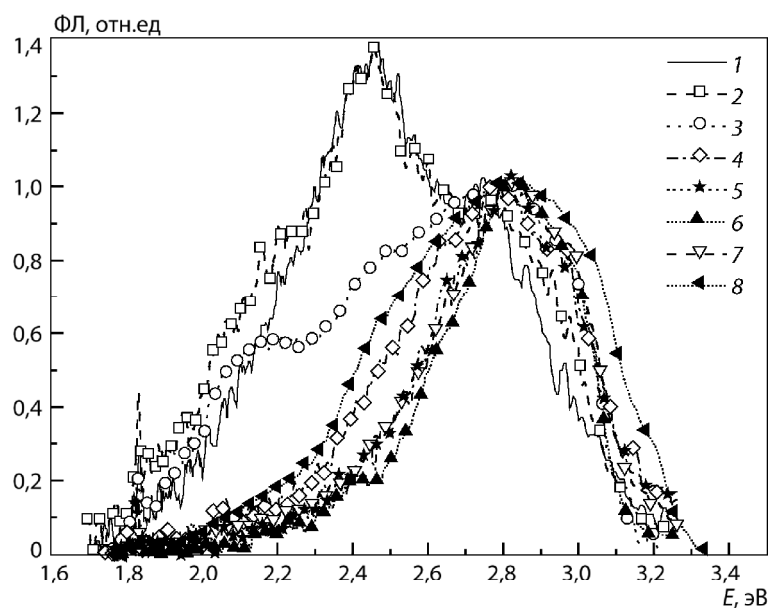


Рис. 2. Спектры ФЛ структур SiC/por-SiC/TiO₂ при различных термических обработках: 1 — исходный SiC; 2 — SiC после травления с невоскрываемыми порами; 3 — структура SiC/por-SiC после травления в KNO₃+KOH (со вскрытыми порами); 4 — структура SiC/por-SiC с пленкой титана; 5 — структура SiC/por-SiC/пленка Ti, отожженная в вакууме при температуре 1350 °C в течение 8 мин; 6–8 — структуры SiC/por-SiC/TiO₂, подвергнутые БТО в атмосфере сухого кислорода при температурах 700, 900 и 1000 °C соответственно [31]

пиков катодолюминесценции (КЛ) с синим сдвигом относительно ширины запрещенной зоны [11, 49]. Усиление экситонной фотолуминесценции в por-SiC в работах [4, 5, 10, 16] объясняется уменьшением внутренних напряжений в слое por-SiC, которое связано с увеличением скорости рекомбинации за счет электронно-дырочного конфайнмента в SiC-нанокристаллитах. В [4, 10] рассчитаны размеры нанокристаллов SiC, для которых будет максимально проявляться экситон-поляритонный эффект: 20–22 нм. При таких размерах нанокристаллов SiC скорость рекомбинации экситонов должна быть максимальной.

Однако авторы [11] отмечают, что часть экспериментальных результатов не согласуется с интерпретацией происхождения синего сдвига ФЛ и КЛ в рамках модели квантового ограничения. Так, во всех исследуемых здесь образцах частотное положение LO-моды комбинационного рассеяния света (КРС) оставалось неизменным и соответствовало положению этого пика в кристаллическом SiC, указывая на то, что большая часть por-SiC-слоя составлена из кристаллических блоков, слишком больших, чтобы мог реализоваться эффект квантового ограничения. Эти выводы были подтверждены данными сканирующей электронной микроскопии: на полученных изображениях отсутствуют блоки нанокристаллитов, достаточно малые, чтобы мог наблюдаться эффект квантового ограничения.

На основании спектральных и морфологических исследований por-SiC-слоев, полученных методом анодного травления, в работах [11, 15] был сделан вывод о том, что особенности, наблюдаемые в спектрах КРС, ФЛ и КЛ, обусловлены формированием новых поверхностных состояний и излучательной поверхностной рекомбинацией носителей с C–H-связями, которые образуются в процессе травления, а не квантово-размерными эффектами. Дополнительным аргументом в пользу того,

что ФЛ por-SiC не связана с квантоворазмерными эффектами, являются данные работы [46]. С учетом отсутствия температурной зависимости спектра ФЛ в por-SiC авторами [46] был сделан вывод о том, что ФЛ в por-SiC обусловлена глубокими состояниями, возможно, теми же, что и ФЛ в кристаллическом SiC при 300 К. Согласно [47] основным источником излучения в оксидированных слоях por-SiC являются центры, сформированные поверхностными дефектами, имеющими различную структуру в зависимости от политапа.

«Синюю» ФЛ por-SiC , полученного методом химического травления, достаточно часто связывают с появлением фазы $\beta\text{-SiC}$ в пористых образцах, что подтверждается данными КРС [38, 41, 49, 51].

В пользу того, что ФЛ пористого слоя карбида кремния вызвана наличием поверхностных состояний, свидетельствуют данные [37, 50]. Так, в [47] высказано предположение о том, что ФЛ por-SiC обусловлена свойствами поверхности или присутствием карбидной фазы на поверхности SiC, появление которой связано с химическими процессами, происходящими при травлении SiC.

Поскольку морфологические исследования структур SiC/ por-SiC /TiO₂ показали, что размер пор в слое por-SiC превышает 30 нм, авторы [31, 32] объясняют изменения в спектре ФЛ при образовании пористого слоя воздействием двух факторов: появлением мелкодисперсной кубической фазы SiC [38, 41, 51] и появлением поверхностных состояний, обусловленных наличием дефектов [11, 15, 18, 20, 37, 42, 45–50].

После легирования титаном пористого карбида кремния в спектре ФЛ структуры полоса с максимумом в области 2,15 эВ исчезает и наблюдается только одна широкая полоса с максимумом в области 2,8 эВ (см. рис.2, кривая 4), характерная для люминесценции пористого карбида кремния, полученного методом анодизации 6H-SiC [37]. Исчезновение полосы 2,15 эВ в спектре ФЛ коррелирует с отсутствием пор на поверхности структуры por-SiC+Ti . Отжиг образца por-SiC с пленкой титана в вакууме при температуре 1350 °С приводит к уменьшению ширины ФЛ с максимумом в области 2,8 эВ (рис.2, кривая 5). Причем изменение спектрального вида полосы происходит за счет снижения интенсивности составляющих, формирующих низкоэнергетическое крыло, что может свидетельствовать об уменьшении концентрации поверхностных дефектов за счет взаимодействия атомов титана и собственных дефектов карбида кремния при термообработке. Взаимодействие при отжиге титана и карбида кремния подтверждает появление следов силицида титана в дифрактограммах образцов, подвергнутых высокотемпературной обработке (см. рис.1, кривая 2).

БТО в потоке сухого кислорода при температурах 700 и 900 °С не оказывают существенного влияния на форму и положение максимума полосы ФЛ с максимумом в области 2,8 эВ (см. рис.2, кривые 6,7). Отметим, что для всех трех случаев БТО длинноволновые крылья полос ФЛ практически совпадают. При увеличении температуры БТО до 1000 °С наблюдается уширение полосы ФЛ (рис.2, кривая 8) в области как низкоэнергетического, так и высокоэнергетического крыла спектра. Это, очевидно, вызвано тем, что при таких температурах вновь начинают образовываться структурные дефекты. Возникновение дополнительной полосы ФЛ в области 2,5 эВ можно связать с образованием нанокластеров оксида титана [52, 53].

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА СТРУКТУР SiC/por-SiC/TiO₂

На рис. 3 приведены спектры комбинационного рассеяния света структур SiC/por-SiC/TiO₂ [54]. Для удобства спектр КРС por-SiC приведен без характерного фона. Как видно из этого рисунка (кривая 1), спектр исходного образца является характерным для спектров КРС SiC политаипа 6H [55]. В спектре КРС por-SiC (кривая 2) наблюдается характерное для por-SiC смещение полос КРС, соответствующих $E_1(\text{TO})$ и $E_2(\text{TO})$ колебаниям, относительно исходного образца, а также появляется линия КРС с частотой $\sim 170 \text{ см}^{-1}$, которую в литературе связывают [55] с присутствием политаипа 15R-SiC.

Согласно литературным данным [4, 11, 13, 16, 39, 44–46, 49, 56] спектры КРС пористого слоя SiC характеризуются рядом особенностей, не характерных для спектров КРС объемных кристаллов карбида кремния: 1) увеличением полуширины линий КРС; 2) появлением дополнительных полос изгибных поперечных (FTA) в области $\sim 230 \text{ см}^{-1}$ и продольных FLO (794 см^{-1}) фононов; 3) усилением интенсивности линий FTO в области $\sim 770 \text{ см}^{-1}$; 4) появлением новой линии КРС 942 см^{-1} ; 5) возрастанием фона, на котором наблюдаются линии КРС [4, 11, 13, 16, 39, 44–46, 49, 56].

Существует несколько моделей, объясняющих особенности, наблюдаемые в спектрах КРС por-SiC:

- 1) наличие сильного разупорядочения микрокристаллитов SiC в пористом слое и деформации межатомных связей, приводящей к изменению параметров кристаллической решетки SiC [4, 11, 13, 16, 39, 44–46, 49, 56];
- 2) возникновение фононного конфинмента в нанокристаллах SiC [4, 16, 44, 56], присутствующих в пористой структуре;
- 3) возникновение поверхностных колебательных мод [45, 46] или дефектов, обусловленных остаточной деформацией [39].

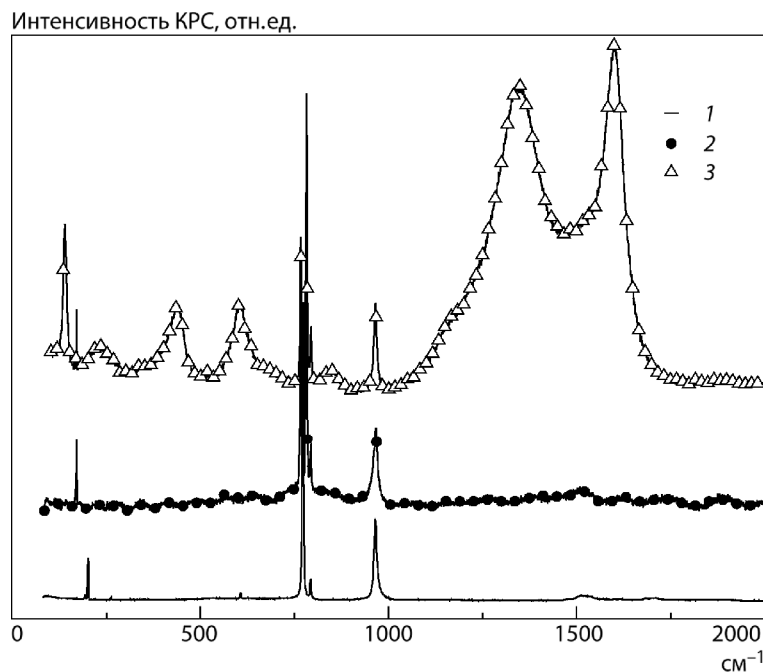


Рис. 3. Спектры КРС структур SiC/por-SiC/TiO₂: 1 — исходный SiC; 2 — por-SiC (без фона); 3 — por-SiC с пленкой Ti после отжига при 900 °C в течение 0,5 мин [51]

Остановимся подробнее на указанных моделях.

Согласно [4, 16] одинаковое положение пиков КРС в кристаллическом и пористом SiC указывает на то, что размер наночастиц SiC существенно больше, чем боровский радиус экситона в объемном карбиде кремния (2,9 нм [4]). Уширение линий КРС было интерпретировано в работах [4, 16] как признак сильного разупорядочения SiC. Этот эффект объясняется в [4, 16, 45, 46] существованием в разупорядоченном кристалле малых областей нано- или микрокристаллитов 6H-SiC. Кроме того, для *rog*-SiC отклонения в локальной кристаллической структуре могут очень сильно влиять на форму линии КРС, так как интенсивность и частотное положение некоторых мод КРС в кристаллическом SiC зависят от угла между падающим излучением и осью *c* кристалла [46].

В [11] было высказано предположение, что *rog*-SiC можно описать как композицию из большого набора нанокристаллитов (эффективный кристаллический SiC) с различным средним диаметром, а слой *rog*-SiC образован континуумом нанокристаллитов. Однако полуширина *LO*-моды, рассчитанная в рамках данной модели, не дает удовлетворительного совпадения с результатами эксперимента. Экспериментально наблюдаемая *LO*-мода является намного более уширенной, чем это предсказывает бимодальное распределение нанокристаллитов по размеру [11].

Кроме того, поскольку для политипа 6H-SiC характерно наличие дефектов упаковки, а также существование как кубических, так и гексагональных связей в элементарной ячейке этого политипа, то увеличение концентрации дефектов упаковки может приводить к увеличению доли кубических связей в определенной области, что и проявляется в спектрах КРС [49].

В [11, 46] эффект размерного ограничения для *rog*-SiC был оценен с использованием количественной модели для спектра КРС, предложенной для *rog*-Si. В этой модели предполагается, что зона Бриллюэна имеет сферическую симметрию. Для фононных мод в 6H-SiC следует принимать во внимание только аксиальные направления в зоне Бриллюэна. Согласно этой модели интенсивность спектра КРС $I(\omega)$ для сферической наночастицы диаметром L имеет вид [11, 46]

$$I(\omega) \propto \int \frac{e^{-\frac{q^2 L^2}{4a^2}}}{[\omega - \omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} d^3 q, \quad (1)$$

где ω — частота КРС; $q = 2\pi/a$ — приведенный волновой вектор ($a = 1,5117$ нм) для 6H-SiC; Γ_0 — ширина линии КРС в кристаллическом материале; $\omega(q)$ — дисперсионное соотношение для фононов и в случае 6H-SiC [11]

$$\omega^2(q) = A + B \cos\left(\frac{\pi q}{2}\right). \quad (2)$$

Здесь $A = 6,575 \cdot 10^5$ и $B = 2,7 \cdot 10^5$. В этой модели предполагается, что нанокристаллиты имеют сферическую форму диаметром L .

Однако форма линии КРС, рассчитанная с использованием формул (1) и (2), также не дает удовлетворительного совпадения с экспериментом. В частности, в экспериментальных спектрах КРС низкочастотное уширение линии КРС не сопровождается сдвигом максимума линии, что предсказывают формулы (1) и (2). Кроме того, эта модель не достаточно хорошо описывает форму низкочастотного уширенного крыла линии КРС [11, 46]. Результаты исследования спектров КРС *rog*-SiC слоев, полученных методом химического травления, не показали нали-

чия эффектов, связанных с квантовым ограничением, т.е. уширения LO -моды КРС не наблюдалось, что может свидетельствовать об отсутствии сильных искажений в пористом слое [13].

Еще одним возможным объяснением уширения LO -моды КРС в поллярных материалах, например в rog-SiC , является появление поверхностной флериховской моды. Наблюдаемое уширение LO -моды КРС в rog-SiC может быть объяснено продольно-поперечным расщеплением флериховской моды [11, 13]. Однако авторы [11] отмечают, что при описании формы линии КРС с использованием модели, которая объясняет экспериментально наблюдаемое уширение LO -моды в rog-SiC , также наблюдается расхождение теоретической и экспериментально наблюдаемой форм линии КРС.

Исходя из того, что в спектрах КРС пористого слоя структур SiC/rog-SiC/TiO_2 [54] наблюдались линии, соответствующие как политипу $6H\text{-SiC}$, так и политипу $15R\text{-SiC}$, и с учетом размеров пор в данной структуре [31] особенности в спектре КРС пористого слоя можно объяснить блочной структурой rog-SiC и присутствием в слое rog-SiC включений различных политипов карбида кремния.

После БТО при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в спектрах КРС структуры SiC/rog-SiC/TiO_2 в области $300\text{--}600\text{ см}^{-1}$ (см. рис.3, кривая 3) [54] помимо линий, характерных для rog-SiC (рис.3, кривая 1), появляются линии, свидетельствующие об образовании пленки оксида титана [57] на поверхности rog-SiC , что коррелирует с данными оже-спектроскопии [31].

Кроме полос КРС, связанных с образованием пленки оксида титана на поверхности rog-SiC , в спектре КРС структуры SiC/rog-SiC/TiO_2 появляются линии с частотами 1345 и 1601 см^{-1} (см. рис.3, кривая 3), которые типичны для соединений углерода [58, 59]. Эти линии характерны для фазы графита в rog-SiC , образующегося в результате высокотемпературного отжига rog-SiC [25]. При термообработке в вакууме поверхность SiC имеет тенденцию к графитизации за счет термического разложения SiC и испарения атомов Si [23]. В работе [23] показано, что графитизация слоя rog-SiC может начинаться при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ и на поверхности поры может возникать квазиаморфная фаза углерода графитизированного типа.

ВЫВОДЫ

На основании анализа данных по морфологии, фазовому составу, а также спектров фотолюминесценции и КРС rog-SiC и структур SiC/rog-SiC/TiO_2 можно сделать следующие выводы:

- толщина пористого слоя карбида кремния прямо пропорциональна плотности тока травления;
- специфической особенностью структуры rog-SiC является наличие приповерхностного слоя толщиной в несколько десятков нанометров, не содержащего каналов пор;
- при высокотемпературном отжиге rog-SiC в диапазоне температур $2000\text{--}2200\text{ }^\circ\text{C}$ происходит перестройка структуры пористого карбида кремния, в результате которой отдельные поры сливаются с увеличением их диаметра, а каналы пор трансформируются в замкнутые поры, приобретающие с течением времени огранку;
- высокотемпературный отжиг rog-SiC приводит к графитизации пористого слоя, при этом скорость графитизации не остается постоянной, а возрастает с повышением температуры отжига;
- формирование нанопористой структуры в rog-SiC хорошо объясняется диффузионно-вакансионным механизмом;

- начальное направление роста пор зависит от политипа подложки;
- по мере увеличения глубины пористого слоя структура пор выравнивается, становится перпендикулярной к поверхности и приобретает вид «елочек»;
- на сильнолегированных подложках по сравнению со слаболегированными формируется пористый слой с порами меньшего диаметра и объема, но с большей (в несколько раз) концентрацией пор;
- увеличение температуры БТО структур SiC/por-SiC/TiO₂ приводит к увеличению размеров зерен на поверхности до 70–100 нм, при этом на поверхности образца кроме зерен наблюдаются поры;
- повышение температуры БТО структур SiC/por-SiC/TiO₂ стабилизирует фазовый состав возникающего оксида титана по всей толщине; фазовый состав полученных окисленных слоев идентифицируется как рутил;
- формирование структур SiC/por-SiC/TiO₂ с использованием БТО характеризуется тем, что повышение температуры БТО стабилизирует фазовый состав возникающего оксида титана по всей толщине, однако повышение температуры БТО приводит также к появлению фазы графита в интерфейсе por-SiC/TiO₂, что может ухудшить качество границы раздела;
- наличие сильного разупорядочения микрокристаллитов SiC и присутствие включений различных политипов карбида кремния в пористом слое, как и возникновение поверхностных (в том числе примесных и дефектных) состояний, объясняет особенности, наблюдаемые в спектрах КРС и ФЛ пористого слоя в структурах SiC/por-SiC/TiO₂.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показал, что, изменяя технологические параметры, можно получить пористый слой с требуемыми свойствами. Тем не менее, в настоящее время ряд физико-технологических задач, связанных с формированием и использованием por-SiC в качестве буферного слоя, остается нерешенным. В первую очередь, это отсутствие модели, которая однозначно объяснила бы особенности, наблюдаемые в спектрах КРС и ФЛ, так как все рассматриваемые в литературе модели до сих пор не позволяют точно описать форму уширенной полосы *LO*-моды КРС в por-SiC. Кроме того, поскольку для por-SiC характерно явление графитизации при нагреве, необходимы дальнейшие исследования для выбора температурных режимов при формировании на поверхности пористого слоя пленок оксидов металлов.

О.В. Okhrimenko

EFFECT OF BUFFER LAYER OF POROUS SILICON CARBIDE ON THE INTERFACE WITH THE OXIDE LAYER (review)

In the review was systematize of available literature data on the properties of the por-SiC as well as the peculiarities of structure formation SiC/por-SiC/TiO₂, where the porous carbide is used as a buffer layer between the oxide film of TiO₂ and silicon carbide substrate. The features of the morphology, elemental composition, photoluminescence and Raman scattering of light in structures SiC/por-SiC/TiO₂ was considered.

Keywords: porous silicon carbide, photoluminescence, Raman scattering.

1. *Структура* и свойства карбида кремния, выращенного на пористой подложке методом сублимационной эпитаксии в вакууме / Н.С. Савкина, В.В. Ратников, А.Ю. Рогачов и др. // ФТП. — 2002. — **36**, вып. 7. — С. 812–816.
2. *Полуизолирующие* слои карбида кремния, полученные диффузией ванадия в пористый 4Н-SiC / М.Г. Мынбаева, А.А. Лаврентьев, Н.И. Кузнецов и др. // Там же. — 2003. — **37**, вып. 5. — С. 612–615.

3. Особенности структуры пористого слоя карбида кремния, полученного электрохимическим травлением на подложках 6H-SiC / Л.М. Сорокин, Л.М. Савкина, Л.М. Шуман и др. // Письма в ЖТФ. — 2002. — **28**, вып. 22. — С. 23—31.
4. Polupan G., Torchynska T.V. Surface phonons and exciton-polariton coupling in SiC nanocrystals // Thin Solid Films. — 2010. — **518**, N 6. — P. 208—211.
5. Stimulation of excitonic and defect-related luminescence in porous SiC / T.V. Torchynska, A. Díaz Cano, M. Dybic et al. // Physica B. — 2006. — **376—377**. — P. 367—369.
6. Особенности формирования эпитаксиальных пленок на пористых подложках A^{III}B^V / А.А. Ситникова, А.В. Бобыль, С.Г. Конников и др. // ФТП. — 2005. — **39**, вып. 5 — С. 552—556.
7. Сульфидные пассивирующие покрытия поверхности GaAs (100) в условиях молекулярно-пучковой эпитаксии A^{III}B^V/GaAs / И.В. Седова, Т.В. Львова, В.П. Улин и др. // Там же. — 2002. — **36**, вып. 1. — С. 59—64.
8. Газочувствительные датчики на основе карбида кремния / Д.А. Сеченов, О.А. Агеев, Ф.Д. Касимов и др. — Баку: Мутарджим, 2004. — 90 с.
9. Получение и структурные исследования гетерокомпозиции на основе пористых слоев политипов SiC / Л.М. Сорокин, Г.Н. Мосина, А.С. Трегубова и др. // Письма в ЖТФ. — 2004. — **30**, вып. 22. — С. 44—52.
10. Torchynska T., Polupan G. Exciton related photoluminescence stimulation in SiC nanocrystals // Superlattices and Microstructures. — 2009. — **45**, N 4—5. — P. 222—227.
11. Surface-state origin for the blueshifted emission in anodically etched porous silicon carbide / L. Rittenhouse Tilghman, W. Bohn Paul, K. Hossain Tim et al. // J. Appl. Phys. — 2004. — **95**, N 2. — P. 490—496.
12. О высокотемпературном диффузионном легировании пористого SiC / М.Г. Мынбаева, Е.Н. Мохов, А.А. Лаврентьев и др. // Письма в ЖТФ. — 2008. — **34**, вып. 17. — С. 13—19.
13. Structural and spectroscopic characterization of porous silicon carbide formed by Pt-assisted electroless chemical etching / L. Tilghman Rittenhousea, W. Bohna Paul, Adesida Plesanmi // Sol. State Com. — 2003. — **126**. — P. 245—250.
14. Исследование структуры слоев пористого карбида кремния / А.М. Светличный, О.Б. Спиридонов, Л.Г. Линец и др. // Известия ЮФУ. Техн. науки. Темат. выпуск. — 2011. — № 4. — С. 102—108.
15. Morphological and optical characterization of porous silicon carbide / F. Hassen, R. M'Ghaieth, H. Maaref et al. // Materials Science and Engineering C. — 2001. — **15**. — P. 113—115.
16. Comparative investigation of optical and structural properties of porous SiC / M.M. Rodriguez, J.M. Rivas, A.D. Cano et al. // Microelectronics Journal. — 2008. — **39**, N 3—4. — P. 494—498.
17. Мынбаева М.Г., Бауман Д.А., Мынбаев К.Д. К вопросу о роли вакансий в образовании пор при анодизации SiC // ФТТ. — 2005. — **47**, вып. 9. — С. 1571—1577.
18. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Microstructure and photoluminescence of electrochemically etched porous SiC // Thin Solid Films. — 1997. — **297**. — P. 224—228.
19. Светличная Л.А., Московченко Н.Н., Серба П.В. Получение и свойства пористого карбида кремния // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2005. — № 1. — С. 53—57.
20. Ki-Hwan Lee, Seung-Koo Lee, Ki-Seok Jeon. Photoluminescent properties of silicon carbide and porous silicon carbide after annealing // Appl. Surf. Science. — 2009. — P. 4414—4420.
21. Савкина Н.С., Ратников В.В., Шуман В.Б. Влияние высокотемпературного эпитаксиального процесса роста слоев SiC на структуру пористого карбида кремния // ФТП. — 2001. — **35**, вып. 2. — С. 159—163.
22. Диффузия в пористом карбиде кремния / Е.Л. Панкратов, М.Г. Мынбаева, Е.Н. Мохов и др. // Там же. — 2011. — **53**, № 5. — С. 885—891.
23. Шуман В.Б., Савкина Н.С. Графитизация пористого 6H-SiC при термообработке в вакууме // Письма в ЖТФ. — 2004. — **30**, вып. 13. — С. 89—94.
24. Бондаренко В.П., Дорофеев А.М., Табулина Л.В. Анодное травление и влияние высокотемпературного отжига на удельную поверхность пористого кремния // Поверхность. — 1985. — **10**, вып. 1. — С. 64—69.
25. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. — М.: Энергоиздат, 1990. — 376 с.
26. Сангвал К. Травление кристаллов. — М.: Мир, 1990. — 496 с.
27. Петров Ю.М. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986. — 367 с.
28. Шуман В.Б., Савкина Н.С. Неразрушающий контроль характеристик пористого кремния // Письма в ЖТФ. — 2002. — **28**, вып. 21. — С. 48—50.

29. Шуман В.Б., Ратников В.В., Савкина Н.С. Влияние легирования подложки на параметры пористых слоев карбида кремния // Там же. — 2002. — **28**, вып. 10. — С. 30—34.
30. Морфологические и оптические свойства слоев пористого карбида кремния, легированного титаном / Ю.Ю. Бачериков, Р.В. Конакова, О.С. Литвин и др. // Там же. — 2006. — **32**, вып. 4. — С. 6—10.
31. Формирование оксидных пленок титана на поверхности пористого карбида кремния / Ю.Ю. Бачериков, Н.Л. Дмитрук, Р.В. Конакова и др. // ЖТФ. — 2008. — **78**, вып. 9. — С. 130—133.
32. The theature of the photoluminescence of the annealing porous silicon carbide with titanium atoms introduced / Yu.Yu. Bacherikov, R.V. Konakova, O.V. Okhrimenko et al. // Abstracts of XVII Intern. School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals». — Veregovoe, Crimea, Ukraine, 2005. — P. 171—172.
33. Влияние быстрого термического отжига на формирование оксидных пленок титана на поверхности пористого карбида кремния / Р.В. Конакова, В.В. Миленин, Л.М. Капитанчук и др. // Тр. V Междунар. науч. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». — Томск, 2006. — С. 366—369.
34. Газочувствительные свойства сенсора на основе пористого карбида кремния / Р.В. Конакова, О.Б. Охрименко, Л.Г. Линец и др. // Шестой Междунар. науч. семинар «Карбид кремния и родственные материалы»: Тез. докл. ISSCRM. — Великий Новгород, 2009. — С. 188—189.
35. Фотостимулированные процессы окисления карбида кремния / Ф.Д. Касимов, Я.Ю. Гусейнов, А.М. Светличный и др. — Баку; Таганрог: Мутарджим, 2005. — 84 с.
36. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. — М.: Наука, 1983. — 239 с.
37. Photoluminescence studies of porous silicon carbide / A.O. Konstantinov, A. Henry, C.I. Harris et al. // Appl. Phys. Lett. — 1995. — **66**, N 17. — P. 2250—2252.
38. О возникновении кристаллитов β -фазы в пористых слоях карбида кремния / А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, А.Ю. Рогачев и др. // ФТП. — 1996. — **30**, № 6. — С. 1064—1070.
39. Blue-green luminescence from porous silicon carbide / Matsumoto Takahiro, Takahashi Jun, Tamaki Teruyuki et al. // Appl. Phys. Lett. — 1994. — **64** (2). — P. 226—228.
40. Поляризационная память в пористом окисленном слое SiC / А.М. Данишевский, А.Ю. Рогачев, В.Б. Шуман и др. // ФТП. — 1997. — **31**, № 11. — С. 1387—1391.
41. Исследование пористого карбида кремния методами колебательной и люминесцентной спектроскопии / А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, А.Ю. Рогачев и др. // Там же. — 1995. — **29**, № 12. — С. 2122—2132.
42. Фотолюминесценция анодизированного карбида кремния / В.Ф. Агемян, А.А. Лебедев и др. // Там же. — 1997. — **31**, № 2. — С. 251—253.
43. Effect of anodization time on photoluminescence of porous thin SiC layer grown onto silicon / A. Keffous, K. Bourenane, M. Kechouane et al. // J. Luminescence. — 2007. — **126**, N 2. — P. 561—565.
44. Photoluminescence and Raman spectroscopy in porous SiC / T.V. Torchynska, A. Díaz Cano, S. Jiménez Sandoval et al. // Microelectronics Journal. — 2005. — **36**. — P. 536—538.
45. Vibrational and emission properties of porous 6H-SiC / A.M. Rossi, V. Ballarini, S. Ferrero, F. Giorgis // Mat. Sci. Forum. — 2004. — **457—460**. — P. 1475—1478.
46. Sangsig Kim, Jonathan E. Spanier, Irving P. Herman. Optical Transmission, Photoluminescence, and Raman Scattering of Porous SiC Prepared from *p*-Type 6H SiC // Jap. J. Appl. Phys. — 2000. — **39**, part 1, N 10. — P. 5875—5878.
47. Ki-Hwan Lee, Ying-Lei Du, Tae-Ho Lee. Photoluminescence and Photoluminescence Excitation from Porous Silicon Carbide // Bull. Korean Chem. Soc. — 2000. — **21**, N 8. — P. 769—773.
48. Light induced luminescence centers in porous SiC prepared from nano-crystalline SiC grown on Si by hot filament chemical vapor deposition / Z.M. Chen, J.P. Ma, M.B. Yu et al. // Mat. Sci. and Engineering B. — 2000. — **75**. — P. 180—183.
49. TEM and cathodoluminescence studies of porous SiC / А.М. Данишевский, М.В. Загорьянская, А.А. Ситникова и др. // Semicond. Sci. Technol. — 1998. — **13**. — P. 1111—1116.
50. Photoluminescence studies of porous silicon carbide / A.O. Konstantinov, A. Henry, C.I. Harris et al. // Appl. Phys. Lett. — 1995. — **66**, N 17. — P. 2250—2252.

51. *Интенсивная фотолюминесценция пористых слоев пленок SiC, выращенных на кремниевых подложках* / А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, Е.Г. Гук, А.Ю. Рогачев // ФТП. — 1997. — **31**, № 4. — С. 420—424.
52. *Synthesis of Oxide Nanopowder Materials and Research of Their Luminescent Properties* / В.К. Kotlyarchuk, I.F. Myronyuk, D.I. Popovych et al. // Phys. Chem. Sol. State. — 2006. — **7**, N 3. — P. 490—494.
53. *Low-temperature luminescence of different TiO₂ modifications* / V. Melnyk, V. Shyma-novska, G. Puchkovska et al. // J. Molecular Structure. — 2005. — **744—747**. — P. 573—576.
54. *Спектры комбинационного рассеяния слоев пористого карбида кремния с нане-сенной пленкой титана* / А.А. Коломыс, Р.В. Конакова, О.Б. Охрименко и др. // Зб. тез V Української наук. конф. з фізики напівпровідників УНКФН-5, Ужго-род, 9—15 жовтня 2011 р. — Ужгород, 2011. — С. 349—350.
55. *Optical Characterization of 4H-6H- and 15R-SiC Crystals* / LI Xiang-Biao, SHI Er-Wei, CHEN Zhi-Zhan et al. // Chinese J. Struct. Chem. — 2007. — **26**, N 10. — P. 1196—1202.
56. *Infrared Analysis of Porous Silicon Carbide* / A.M. Rossi, F. Giorgis, V. Ballarini et al. // Phys. Stat. Sol. (A). — 2005. — **202**, N 8. — P. 1548—1551.
57. *Handbook of Raman Spectra* // www.ens-lyon.fr/LST/Raman
58. *Исследование пленок мультиграфена, получаемых на поверхности SiC методом сублимации* / А.А. Лебедев, И.С. Котоусова, А.В. Лаврентьев и др. // ФТТ. — 2010. — **52**, вып. 4. — С. 799—805.
59. *Низкотемпературные транспортные свойства пленок мультиграфена, сформиро-ванных сублимацией на поверхности SiC* / А.А. Лебедев, Н.В. Агринская, С.П. Лебе-дев и др. // Там же. — 2011. — **45**, вып. 5. — С. 634—638.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
Проспект Науки, 41
03028 Киев

Получено 28.03.2012