

工艺研究

沉积温度和退火处理对 BCN 薄膜结构的影响

杨琼,王传彬,章嵩,张东明,沈强,张联盟

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

[摘 要] 采用脉冲激光沉积技术,在 Si (100) 基片上制备了 BCN 薄膜,研究了沉积温度和退火处理对 BCN 薄膜组分和结构的影响。利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对制备的 BCN 薄膜进行了表征。结果表明:沉积温度升高时,BCN 薄膜的组分无明显改变。所制备的 BCN 薄膜包含 B—N, C—B 和 C—N 化学键,是由杂化的 B—C—N 键构成的化合物。真空退火温度为 700 °C 时,BCN 薄膜结构稳定;大气退火温度达到 600 °C 时,BCN 薄膜表面发生氧化分解,同时有 C≡N 键形成,表明 C≡N 键具有较好的高温热稳定性。

[关键词] BCN 薄膜;沉积温度;退火;脉冲激光沉积

[中图分类号] TG174.444; TG156.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-3660(2010)01-0063-04

Effects of Deposition Temperature and Annealing on Structure of BCN Thin Films

YANG Qiong, WANG Chuan-bin, ZHANG Song, ZHANG Dong-ming, SHEN Qiang, ZHANG Lian-meng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

[Abstract] BCN thin films were deposited on Si (100) substrates by pulsed laser deposition. The effects of deposition temperature and annealing on the film composition and structure were investigated. Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the BCN thin films. The results show that deposition temperatures have little influence on film composition. FTIR and XPS analyses indicated the as-deposited BCN films contained B—C, N—C and B—N chemical bonds with B—C—N atomic hybridization. BCN thin films which annealed in vacuum at 700 °C were stable. When annealed in air, the samples were oxidated. Meanwhile, the formation of C≡N bond indicated that it has better thermal stability.

[Key words] BCN thin films; Deposition temperature; Annealing; Pulsed laser deposition

B, C, N 3 种元素可形成多种共价键单质和化合物,如硼、类金刚石 (DLC)、金刚石、碳化硼、氮化硼、碳氮材料以及硼碳氮 (BCN) 三元化合物,这些物质具有很多优异的物理和化学特性,一直是材料学研究的热点。根据石墨和六角氮化硼 (h-BN) 结构的相似性和性质的差异性,人们合成了 BCN 三元化合物,并料想其性能应介于两者之间,通过改变其化学配比和原子排布可以控制其性能。理论计算和实验研究均表明,不同组分和结构的 BCN 物质在力学、热学、光学、电学等领域具有一系列优异性能,有着广泛的应用前景^[1-5]。

BCN 薄膜的制备方法有多种,如磁控溅射^[3,5]、等

离子辅助化学气相沉积 (PECVD)^[2]、离子束辅助沉积 (IBAD)^[6] 和脉冲激光沉积 (PLD)^[7] 等。其中,脉冲激光沉积技术具有沉积速率高,衬底温度低,薄膜的组分非常接近靶材的组分等优点,现已发展成最好的制备薄膜的方法之一。在 PLD 制备薄膜的工艺过程中,薄膜生长和后处理的工艺参数,如沉积温度、退火等会对薄膜的组分和结构造成影响,进而影响薄膜的性能。因此,采用 PLD 技术在 Si (100) 基片上制备 BCN 薄膜,研究了沉积温度和退火处理对 BCN 薄膜组分和结构的影响。

[收稿日期] 2009-09-18

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50772082)

[作者简介] 杨琼 (1985-), 女, 湖北荆门人, 硕士生, 主攻薄膜材料。

1 实验

采用 PLD 方法制备 BCN 薄膜,所用靶材为直径 20 mm 的 B_4C 陶瓷(剑桥 Goodfellow 公司)。单晶 Si(100)基片依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗后,在氮气气氛中,利用 Nd:YAG 脉冲激光熔融 B_4C 靶材来制备 BCN 薄膜。激光器输出波长 355 nm,重复频率 10 Hz,脉冲宽度 5 ns。实验时,采用的激光能量密度约 3 J/cm^2 ,靶材与衬底间的距离为 5 cm,氮气压力维持在 5 Pa。沉积 BCN 薄膜前,先将沉积室的真空度抽至 10^{-5} Pa ,再加热 Si(100)衬底,衬底温度用热电偶进行测量,测量范围为室温 $\sim 1\,073 \text{ K}$ 。

原子间的结合状态由美国 Nicolet 公司生产的 NeXus 型傅里叶变换红外光谱仪(分辨率 4 cm^{-1})和美国 Thermo Electron Corporation 生产的 VG Multilab 2000 型 X 射线光电子能谱仪分析确定。同时,XPS 亦可用于薄膜组分分析,采用 Al 靶 $K\alpha$ 线 ($1\,486.6 \text{ eV}$)作为 X 射线源,全谱扫描靶功率为 300 W,窄区扫描通过能 25 eV,荷电校正以污染 C 1s(284.6 eV)^[8]为标准。

2 结果与讨论

2.1 沉积温度对 BCN 薄膜组分和结构的影响

BCN 薄膜的组分从 XPS 全谱中获得,薄膜中各元素的原子数分数可通过公式(1)进行计算:

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_j (I_j/S_j)} \quad (1)$$

式中: S 为元素的灵敏度因子, I 为元素的峰面积, i 和 j 为薄膜中所含元素。计算过程由 VG Multilab 2000 型 X 射线光电子能谱仪自带软件完成,所得 BCN 薄膜组分随沉积温度的变化见图 1。从图 1 可以看出,沉积温度的改变对 BCN 薄膜组分的影响不大,B、C 和 N 元素的原子数分数分别为 $59.5\% \sim 62.5\%$, $26.5\% \sim 27.7\%$ 和 $11.0\% \sim 12.8\%$ 。

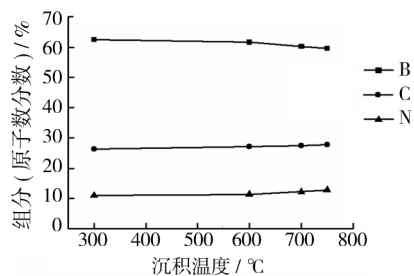


图1 不同沉积温度下 BCN 薄膜的组分

Fig.1 Concentrations of BCN thin films prepared at different deposition temperatures

图 2 是不同沉积温度条件下 BCN 薄膜的 FTIR 图谱。从图 2 可以看到,在 $800 \sim 1\,600 \text{ cm}^{-1}$ 之间有一个宽广的吸收带,谱带的强度随着沉积温度的升高而增强,且峰位逐渐向高波数端移动。据文献报道, $780 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,360 \sim 1\,400 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应于层间原子 B—N—B 间的弯曲振动模式和层内原子 B—N 键的伸缩振动模式^[2,9]。B—C 键对应的吸收带峰位位于 $1\,100 \sim 1\,250 \text{ cm}^{-1}$ 处^[7]。C—N, C=N 和 C≡N 的吸收峰位约分别对应于 $1\,300 \text{ cm}^{-1}$, $1\,600 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,200 \text{ cm}^{-1}$ ^[10]。由此可以看出,所制备的 BCN 薄膜包含 B—N, B—C 和 C—N 键。当沉积温度升高到 $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 780 cm^{-1} 处多出了 1 个吸收峰,此吸收峰对应于层间原子 B—N—B 间的弯曲振动,这说明沉积温度的升高有利于 B—N 键的形成。

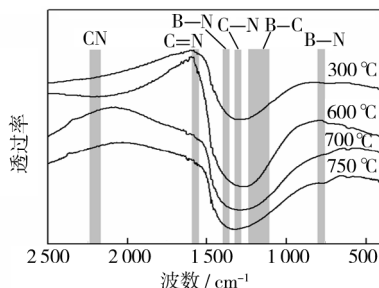


图2 不同沉积温度下 BCN 薄膜的 FTIR 分析

Fig.2 FTIR spectra of BCN thin films prepared at different deposition temperatures

为了进一步了解 BCN 薄膜的结构,我们对 BCN 薄膜的 XPS 高分辨谱进行了研究,见图 3。

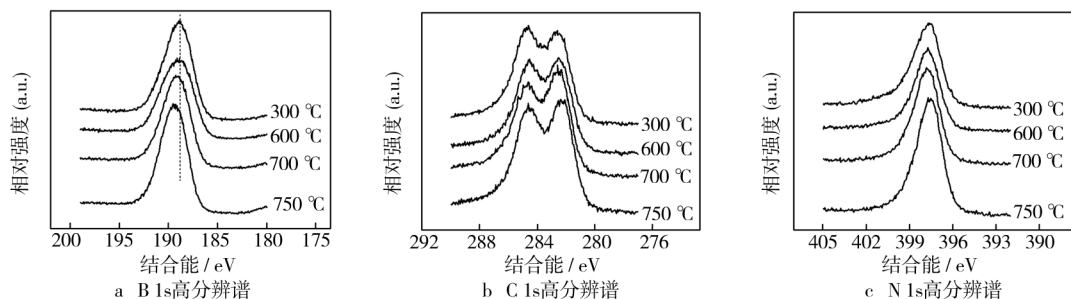


图3 BCN 薄膜的 XPS 高分辨谱随沉积温度的变化情况

Fig.3 XPS narrow scan spectra for BCN thin films as a function of deposition temperature

从图 3 可以看到,随着沉积温度的升高,B 1s 峰位中心逐渐向高结合能端移动(从 188.4 eV 移至 189.4 eV)。由于 B,C,N 元素电负性的大小顺序为 $B < C < N$,所以 B—N 键的结合能高于 B—C 键。说明沉积温度的升高有利于 B—N 键的形成,这与 FTIR 所得结果一致。同时,C 1s 和 N 1s 谱随沉积温度的升高,其谱形、峰位和峰强无明显改变。

B,C,N 3 元素相互成键时,其结合能值非常接近,

所形成的化学键对应的峰位在 XPS 高分辨谱上不能够完全分开,只能采用退卷积处理进行曲线拟合。为了进一步证实 BCN 薄膜原子间的键合状态,我们利用 XPS Peak 曲线拟合软件对 300 °C 沉积条件下的 B 1s, C 1s 和 N 1s 高分辨谱进行 Lorentzian-Gaussian 曲线拟合,拟合结果见图 4。从图 4 可见,B 1s,C 1s 和 N 1s 的谱峰宽化且不对称,表明这些图谱中包含多种键合方式。

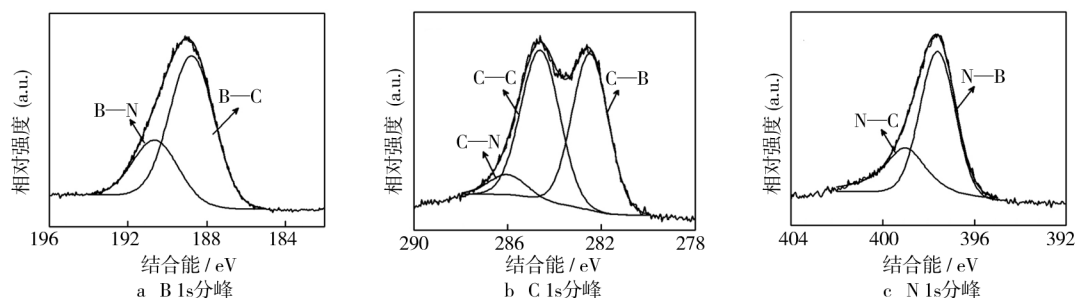


图 4 300 °C 时 BCN 薄膜的 XPS 曲线拟合

Fig. 4 XPS narrow scan spectra, with curve fitting, for BCN thin films prepared at 300 °C

其中,B 1s 谱包含 2 个峰,低结合能端的峰位于 188.7 eV。据文献报道, B_4C 和 BC_3 中 B 1s 的结合能分别处于 188.4 eV 和 189.5 eV^[11],因此此峰应归于 B—C 键。高结合能端的峰位于 190.6 eV,对应于 h-BN 中的 B—N 键^[12]。C 1s 谱包含 3 个峰,分别位于 282.5 eV,284.6 eV 和 286.0 eV,对应于 C—B^[6,11],C—C^[7] 和 C—N^[12] 键。N 1s 谱的曲线拟合结果与 B 1s 和 C 1s 的拟合结果一致,包含 2 个峰,其峰位处于 397.6 eV 和 399 eV,前者应归于 N—B 键^[6,12],后者表明有 N—C 键的形成^[6]。可以看到,N 1s 谱中 N—B 键占主导,同时含有少量的 N—C 键,说明参与反应的 N 优先与 B 结合形成 N—B 键,可能是因为 B,C 和 N 相互结合时,B—N 键的成键能(389 kJ/mol)较低,而 C—N 键具有较高的成键能(754 kJ/mol)^[13]。其它条件下的 B 1s,C 1s 和 N 1s 谱具有相似的拟合结果。

XPS 分析结果表明:参与反应的 N 优先与 B 结合形成 B—N 键,所制备的 BCN 薄膜包含 B—C,C—N 和 N—B 化学键,是由杂化的 B—C—N 键构成的化合物。

2.2 退火处理对 BCN 薄膜结构的影响

2.2.1 真空退火

图 5 为 300 °C 条件下沉积的 BCN 薄膜在 500 °C, 600 °C 和 700 °C 真空退火 1 h 后的 FTIR 吸收谱。可以看到,退火前后 FTIR 吸收谱的峰位、峰形和峰强没有明显变化,说明所制备的 BCN 薄膜在真空环境中具有较好的高温热稳定性。

2.2.2 大气退火

图 6 为 300 °C 条件下沉积的 BCN 薄膜在 300 °C,

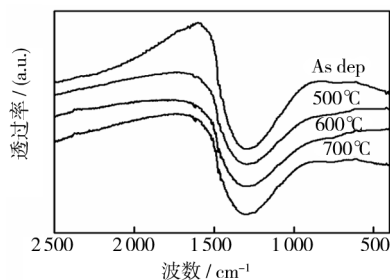


图 5 BCN 薄膜真空退火后的 FTIR 谱

Fig. 5 FTIR spectra of BCN thin films after vacuum annealing

600 °C 和 800 °C 大气退火 1 h 后的 FTIR 吸收谱。在大气环境中,退火温度为 300 °C 时,BCN 薄膜的 FTIR 吸收谱没有明显改变。当退火温度升高到 600 °C 时,800~1600 cm^{-1} 之间宽广的吸收带消失,在 1450 cm^{-1} ,1194 cm^{-1} ,1079 cm^{-1} 处出现多个吸收峰。其中,1450 cm^{-1} 处的吸收峰归于 B—O 键^[14],1079 cm^{-1} 和 1194 cm^{-1} 处的 2 个吸收峰是由反对称伸缩振动的 C—O—C 键引起^[15]。值得注意的是,2260 cm^{-1} 处出现了 C≡N 键的吸收峰,且退火温度升至 800 °C 时,此

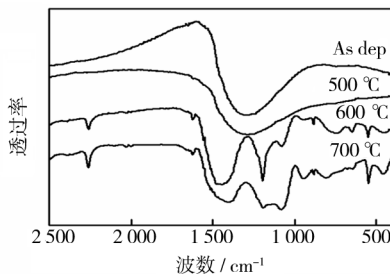


图 6 BCN 薄膜大气退火后的 FTIR 谱

Fig. 6 FTIR spectra of BCN thin films after air annealing

3 结 论

1) 沉积温度升高时,BCN 薄膜的组分基本不变。B,C,N 元素的原子数分数分别为 59.5%~62.5%、26.5%~27.7%和 11.0%~12.8%。

2) 沉积温度的升高有利于 B—N 键的形成,且参与反应的 N 优先与 B 结合形成 B—N 键。

3) BCN 薄膜中包含 B—N,C—B 和 C—N 化学键,是由杂化的 B—C—N 键构成的化合物。

4) 700 °C 真空退火 1 h 时,BCN 薄膜结构稳定。当在 600 °C 大气退火 1 h 时,BCN 薄膜表面发生氧化分解,同时有 C≡N 键形成,表明 C≡N 键具有更好的高温热稳定性。

[参 考 文 献]

- [1] Nesládek M, Vaněček M, Meykens K, et al. Study of UV and subgap photocurrent response in diamond and BCN thin films for detector applications[J]. *Phys Stat Sol*, 2001, 185: 107—113.
- [2] Sugino T, Hieda H. Field emission characteristics of boron carbon nitride films synthesized by plasma-assisted chemical vapor deposition[J]. *Diam Relat Mater*, 2000, (9): 1 233—1 237.
- [3] Linss V, Hermann I, Schwarzer N, et al. Mechanical properties of thin films in the ternary triangle B-C-N[J]. *Surf Coat Technol*, 2003, 163/164: 220—226.
- [4] Watanabe M O, Itoh S, Mizushima K, et al. Electrical properties of BCN thin films prepared by chemical vapor deposition[J]. *J Appl Phys*, 1995, 78 (4): 2 880—2 882.
- [5] Lei M K, Li Q, Zhou Z F, et al. Characterization and optical investigation of BCN film deposited by RF magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 389: 194—199.
- [6] Zhou F, Adachi K, Kato K. Influence of deposition parameters on surface roughness and mechanical properties of boron carbon nitride coatings synthesized by ion beam assisted deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 497: 210—217.
- [7] Yap Y K, Wada Y, Yamaoka M, et al. Bond modification of BCN films on Ni substrate[J]. *Diam Relat Mater*, 2001, 10: 1 137—1 141.
- [8] Barr T L, Seal S. Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard[J]. *J Vac Sci Technol A*, 1995, 13(3): 1 239—1 246.
- [9] 王玉新, 郑亚茹, 宋哲, 等. FTIR 法研究 BCN 薄膜的内应力[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(7): 1 526—1 529.
- [10] Byon E, Son M, Lee K-H, et al. Electrochemical properties of boron-carbon-nitride films formed by magnetron sputtering[J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 2 662—2 668.
- [11] Künzli H, Gantenbein P, Steiner R, et al. Deposition and characterization of thin boron-carbide coatings[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1993, 346: 41—44.
- [12] Kim S Y, Park J, Choi H C, et al. X-ray Photoelectron spectroscopy and first principles calculation of BCN nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 1 705—1 716.
- [13] Aoki H, Masuzumi T, Watanabe D, et al. Influence of oxygen plasma treatment on boron carbon nitride film composition[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 3 635—3 638.
- [14] Sota H, Komatsu N, Chikamatsu K, et al. Optical and electrical properties of boron nitride oxide films[J]. *Diam Relat Mater*, 2008, 17: 826—829.
- [15] Suthar V, Pratap A, Raval H. Studies on poly (hydroxy alkanoates)/(ethylcellulose) blends[J]. *Bull Mater Sci*, 2000, 23(3): 215—219.