

文章编号:1673-9981(2009)01-0019-04

B-C-N 薄膜的制备及其红外光谱表征*

贾福超^{1,4}, 白亦真^{1,4}, 庄春强^{2,4}, 屈芳^{1,4}, 邢娇杨^{1,4}, 赵纪军³, 姜辛²

(1. 大连理工大学物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116023; 2. 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116023;
3. 大连理工大学高科技研究院, 辽宁 大连 116023; 4. 大连理工大学三束材料改性实验室, 辽宁 大连 116023)

摘 要:采用射频磁控溅射方法,以石墨和六方氮化硼(h-BN)为复合靶,在氩气和氮气的氛围中,在室温和 673 K 的条件下,分别改变 N_2 流量,沉积 BCN 薄膜.经傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析表明,在 $1000\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 和 2200 cm^{-1} 处分别出现了 C=N 键和弱的 C≡N 键的特征吸收峰,表明沉积的薄膜组分当中,少量碳原子与氮原子结合.而分别溅射石墨和 h-BN 靶,红外光谱分析显示 1100 cm^{-1} 处不是 B-C 键.说明采用射频磁控溅射方法得到的薄膜倾向于相分离.

关键词:BCN 薄膜; 傅立叶变换红外光谱; 射频磁控溅射

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

硼碳氮(BCN)作为一种新兴的人工合成三元材料,以其优良的机械、电学和光学性能引起了人们的浓厚兴趣,在许多工业领域如:硬盘保护、半导体器件、光学窗口等都有着广泛的应用前景^[1].目前制备 BCN 薄膜的方法有很多,如化学气相沉积^[2-4]、离子注入^[5-6]、激光辅助沉积^[7]和磁控溅射^[8-11]等.其中射频磁控溅射具有溅射速率较快、沉积薄膜均匀的优点,被广泛采用.

V. Linss, S. E. Rodil, I. Hermann^[12-13]等人利用直流磁控溅射设备,采用傅立叶变换红外光谱的分析方法,对不同靶材制备的薄膜进行表征,发现 B, C, N 三种元素成键态有明显的区别. B, C, N 三种元素在薄膜中的成键对薄膜的结构和物理性能有着非常重要的影响,其成键性质还需进一步研究.实验中发现,温度和 N_2 的流量对 B, C, N 三种元素在薄膜中的成键有着重要影响.本研究利用射频磁控溅射设备,在室温和 673 K 两种条件下改变 N_2 的流量,沉积 BCN 薄膜.采用红外光谱的分析方法,对沉积薄膜进行表征.

1 实验部分

本实验利用 JEPG450 型高真空射频磁控溅射

设备沉积 BCN 薄膜.采用的基片为 N 型(100)单晶硅,其电阻率大于 $500\ \Omega\cdot\text{cm}$.先将基片放在稀释的氢氟酸里刻蚀半小时,然后用粒度 $0.5\ \mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏研磨 20 min,再依次放入丙酮、无水乙醇和去离子水中用超声波清洗 10 min,经氮气吹干后迅速放入真空室.磁控溅射靶的靶材为直径 75 mm 的六方氮化硼靶和石墨靶,其纯度均高于 99.99%.石墨靶和六方氮化硼靶的溅射功率均为 130 W,沉积时间为 2 h,基片偏压为一 75 V,本底真空低于 $7.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$,工作气压为 1 Pa,固定 Ar 流量为 $10\text{ cm}^3/\text{min}$ (在标准状态下测得).采用日本岛电公司的 FP93 可控可调的加热控温器和热电偶来调控和测量基片温度,反应溅射的气体为纯度均高于 99.99%的氮气(N_2)和氩气(Ar)的混合气体.在室温和 673 K 的条件下,分别以如下 N_2 流量:0, 2, 4, 6, 8, $10\text{ cm}^3/\text{min}$ 沉积 BCN 薄膜.利用美国生产的 NEX-US 型红外/气相色谱联用系统,对沉积的 BCN 薄膜进行表征.

2 结果与讨论

收稿日期:2009-01-04

* 基金项目:高等学校科技创新工程重大项目培育资金(707015);科技部 973 计划前期研究专项课题(2008CB617614)

作者简介:贾福超(1983-),男,山东泰安人,硕士研究生.

2.1 室温下 N_2 流量对成键性质的影响

图1为室温下不同 N_2 流量制备的 BCN 薄膜的红外光谱图。从图1可以看出,当 N_2 流量为0时,样品a的红外光谱图没有明显的特征吸收峰; N_2 流量分别是2,4 cm^3/min 时,样品b和c均在1630 cm^{-1} [14-15]附近出现了弱的 $sp^2 C=N$ 键的吸收峰,与Y. Wada, Y. K. Yap, M. Yoshimura [14] 等人得到的结果一致; N_2 流量增加到6 cm^3/min 时,样品d在1000~1800 cm^{-1} 出现一个明显的较宽的吸收峰,在2200 cm^{-1} 附近出现一个较弱的吸收峰。分别溅射石墨和h-BN靶,红外光谱分析显示1100 cm^{-1} 处不是B-C键吸收峰,1300 cm^{-1} [16-18] 是 $sp^3 C-N$ 键的贡献,1400 cm^{-1} 处 [19-20] 是B-N键伸缩产生的吸收峰,1630 cm^{-1} [14-15] 附近是 $sp^2 C=N$ 键吸收峰。但是在没有通入 N_2 时,红外光谱显示有非常微弱的 $sp^2 C=N$ 键的特征吸收峰。随着 N_2 流量的增加, $sp^2 C=N$ 键的吸收峰逐渐增强,表明室温下 BCN 薄膜中 $sp^2 C=N$ 键是主要来自于石墨靶中的C原子与 N_2 中氮原子的结合,因此在1000~1800 cm^{-1} 出现的这个较宽的吸收峰是由B-N键的伸缩、 $sp^2 C=N$ 键和 $sp^3 C-N$ 键的吸收叠加形成。两种靶材的溅射功率均不变,当氮气流量分别为6,8,10 cm^3/min 时,对应的样品d,e,f在2200 cm^{-1} [21] 处均出现了微弱的 $C\equiv N$ 键的特征吸收峰,样品e和样品f的红外光谱吸收有所减弱,B,C,N三种元素之间成键减少。氮气的流量对三种原子的成键有着重要的影响,使薄膜的结构也发生变化。在780 cm^{-1} [22] 处并没有观察到在B-N-B键的弯曲振动吸收。

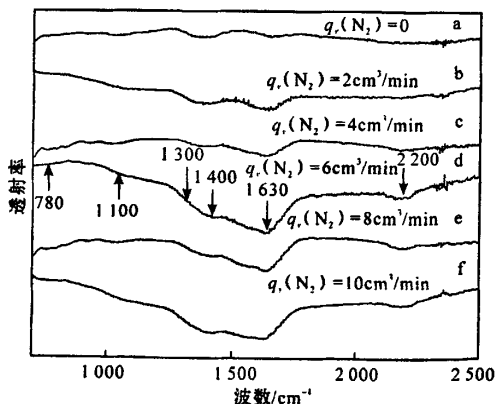


图1 室温下不同 N_2 流量制备的 BCN 薄膜的红外光谱
Fig. 1 FTIR spectra of BCN films with different N_2 flux at room temperature

2.2 673 K 下 N_2 流量对成键性质的影响

图2给出了在673 K不同 N_2 流量制备的 BCN 薄膜的红外光谱图。红外光谱显示在氮气流量分别为0,2,4 cm^3/min 时,对应的样品g,h,i没有出现明显的特征吸收峰,B,C,N三种元素在薄膜中的成键非常微弱。当 N_2 流量增加到6 cm^3/min 时,样品j在1000~1700 cm^{-1} 有一个明显较宽的吸收峰,在2200 cm^{-1} 存在一个较弱的吸收峰。1400 cm^{-1} 为B-N键在平面内伸缩吸收峰 [19-20], 在1250 cm^{-1} 和1600 cm^{-1} 分别对应C-C键 [23] 和C=N键 [14-15] 的吸收峰,所以在1000~1700 cm^{-1} 的吸收峰是由以上三种不同化学键的叠加引起的。样品j在2200 cm^{-1} 存在的较弱的吸收峰是由 $C\equiv N$ 键引起的 [21]。继续改变 N_2 的流量,当其流量增加到8 cm^3/min 和10 cm^3/min 时,样品k,l的红外光谱吸收没有明显的变化,说明当氮气流量增加到一定程度时,B,C,N三种元素在薄膜中的成键达到一定程度的饱和 [21]。

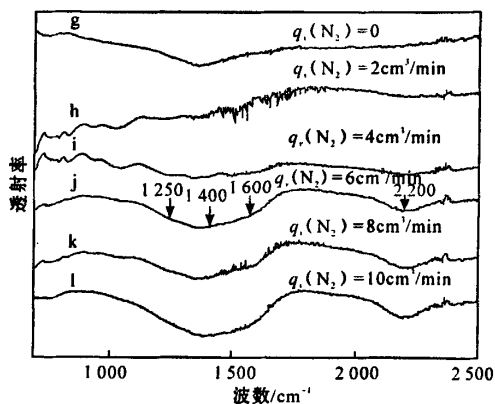


图2 在673 K不同 N_2 流量制备的 BCN 薄膜的红外光谱
Fig. 2 FTIR spectra of BCN films with different N_2 flux at 673 K

2.3 沉积温度对成键性质的影响

室温下当氮气流量分别为2,4 cm^3/min 时,样品b,c在1630 cm^{-1} 均出现了较弱的 $sp^2 C=N$ 键的特征吸收峰 [14-15]。在673 K的条件下,氮气流量同样为2,4 cm^3/min 时,样品h,i的红外光谱并没有出现 $sp^2 C=N$ 键的吸收峰,原因是基片温度升高,溅射出来的C原子与N原子结合,生成了有挥发性的 C_2N_2 分子 [22]。当 N_2 流量增加到6 cm^3/min 时,室

温下的样品 d 在 $1000\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 出现一不对称的吸收峰,原因主要是来自 $sp^2\text{ C}=\text{N}$ 键的特征吸收;在 673 K 的条件下,样品 j 在 $1000\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 出现一较对称的吸收峰,原因主要是来自 B—N 键在平面内伸缩吸收^[24]. 同一工艺参数,B,C,N 三种元素在室温和 673 K 在薄膜中的成键性质有明显的差别,BCN 薄膜的结构、性能也相应地发生变化. 本实验采用室温下择优选取的工艺参数,在 673 K 下沉积 BCN 薄膜,并没有得到与室温较为一致的结果,说明温度对 B,C,N 这三种元素在薄膜中的成键性质有较大的影响,是制备高质量薄膜的关键工艺参数.

3 结 论

在室温和 673 K 的条件下,分别改变 N_2 流量,制备 BCN 薄膜. 经红外光谱分析表明,温度不同,B,C,N 三种元素在薄膜中的成键也有明显的区别. 当 N_2 流量增加到 $6\text{ cm}^3/\text{min}$ 时,在室温和 673 K 的条件下,有 B—N 键和 $\text{C}=\text{N}$ 键和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键生成. N_2 流量较低时,没有发现 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的特征吸收峰. 本研究并没有发现 B—C 键的特征吸收峰,说明采用的六方氮化硼靶和石墨靶制备的 BCN 薄膜更加倾向于相分离.

致谢:感谢高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(707015)和科技部 973 计划前期研究专项课题(2008CB617614)对本研究的支持.

参考文献:

- [1] KAWAGUCHI M. B/C/N materials based on the graphite network[J]. *Advanced Materials*, 1997, 9: 615-625.
- [2] STANISHEVSKY A, LI H, BADZIAN A, et al. B-C-N coatings prepared by microwave chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 398-399: 270-274.
- [3] POLO M C, MARTINEZ E, ESTEVE J, et al. Preparation of B-C-N thin films by r. f. plasma assisted CVD[J]. *Diamond and Related Materials*, 1998, 7 (2-5): 376-379.
- [4] HEGEMANN D, RIEDEL R, OEHR C. Influence of single-source precursors on PACVD-derived boron carbonitride thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 339 (1-2): 154.
- [5] GAGO R, JMENEZ I, GARCIA I, et al. Growth and characterisation of boron-carbon-nitrogen coatings obtained by ion beam assisted evaporation[J]. *Vacuum*, 2002, 64(3-4): 199-204.
- [6] GAGO R, GARCIA I, AIBELLA J M. Boron-carbon-nitrogen compounds grown by ion beam assisted evaporation[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 373(1-2): 277-281.
- [7] PERRON A, CARICATO A P, LUCHES A, et al. Boron carbonitride films deposited by pulsed laser ablation[J]. *Applied Surface Science*, 1998, 133(4): 239-242.
- [8] KUSANO Y, EVENTS J E, HUTCHINGS L M. Deposition of carbon nitride films by ionised magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 343-344: 250-253.
- [9] LIU Lihua, WANG Yuxin, FENG Kecheng, et al. Preparation of boron carbon nitride thin films by radio frequency magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(12): 4185-4189.
- [10] YUE Jinshun, CHENG Wenjuan, ZHANG Xingwang, et al. Ternary BCN thin films deposited by reactive sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 375 (1-2): 247-250.
- [11] ZHOU Z F, BELLO I, LEI M K, et al. Synthesis and characterization of boron carbon nitride films by radio frequency magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 128-129: 334-340.
- [12] LINSS V, RODIL S E, REINKE P, et al. Bonding characteristics of DC magnetron sputtered B-C-N thin films investigated by fouriertransformed infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 467(1-2): 76-87.
- [13] LINSS V, HERMANN I, SCHWARZER N, et al. Mechanical properties of thin films in the ternary triangle B-C-N[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163-164: 220-226.
- [14] WADA Y, YAP Y K, YOSHIMURA M, et al. The control of B—N and B—C bonds in BCN films synthesized using pulsed laser deposition[J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(3-6): 620-624.
- [15] HU J, YANG P, LIEBER C M. Nitrogen-driven sp^3 to sp^2 transformation in carbon nitride materials[J]. *Phys Rev B*, 1998, 57: R3185-3188.
- [16] DINESCU M, PERRONE A, CARICATO A P, et al. Boron carbon nitride films deposited by sequential pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 1998, 127-129: 692-696.
- [17] ULRICH S, THEEL T, SCHWAN J, et al. Magnetron-sputtered superhard materials[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 97(1-3): 45.

- [18] YUE J, CHENG W, ZHANG X, et al. Ternary BCN thin films deposited by reactive sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 375(1-2), 247.
- [19] CARETTI I, JIMENEZ I, ALBELLA J M. BCN films with controlled composition obtained by the interaction between molecular beams of B and C with nitrogen ion beams[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(3-7), 1079-1083.
- [20] GEICK R, PERRY C H, RUPPRECHT G. Normal modes in hexagonal boron nitride[J]. Physical Review, 1966, 146(2), 543-547.
- [21] LINSS V, RODIL S E, REINKE P, et al. Bonding characteristics of DC magnetron sputtered B-C-N thin films investigated by fouriertransformed infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Thin Solid Films, 2004, 467(1-2), 76-87.
- [22] LINSS V. Comment on Lihua Liu "Preparation of boron carbon nitride thin films by radio frequency magnetron sputtering" [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(10), 4814-4815.
- [23] SUGINO T, HIEDA H. Field emission characteristics of boron carbon nitride films synthesized by plasma-assisted chemical vapor deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(3-6), 1233-1237.
- [24] ZHAO Y N, WANG B, YU S, et al. Preparation of C-BN films by RF sputtering and the relation of BN phase formation to the substrate bias and temperature[J]. Thin Solid Films, 1998, 320(2), 220-222.

Bonding characteristics of B-C-N thin films investigated by fourier-transformed infrared spectroscopy

JIA Fu-chao^{1,4}, BAI Yi-zhen^{1,4}, ZHUANG Chun-qiang^{2,4}, QU Fang^{1,4}, XING Jiao-yang^{1,4}, ZHAO Ji-jun³, JIANG Xin²
 (1. School of Physics and Optoelectronic Technology Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 3. College of Advanced Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 4. Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Optimizing RF power, work pressure, substrate temperature, the N_2 flux, and other parameters, boron carbon nitride films were deposited by radio frequency magnetron sputtering from hexagonal graphite and boron nitride(h-BN) targets in the atmosphere of argon(Ar) and nitrogen(N_2). FTIR of BCN films shows that two absorption bands at approximately $1200-1800\text{ cm}^{-1}$ and 2200 cm^{-1} with weak absorption are displayed, which can be interpreted as $C=N$ and $C\equiv N$ bonding respectively. When graphite h-BN targets were sputtered respectively, FTIR reveals 1100 cm^{-1} isn't B—C bond. The films deposited by radio frequency magnetron sputtering were inclined to phase separation.

Key words: B-C-N films; fourier-transformed infrared spectroscopy; radio frequency magnetron sputtering