

PECVD 沉积和原位退火时间对 h-BN 薄膜组成及光学带隙的影响

秦 毅, 赵 婷, 王 波, 杨建锋

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 采用射频等离子增强化学气相沉积设备, 以高纯 N_2 和 B_2H_6 为气源, 制备了系列 h-BN 薄膜, 得到适合生长 h-BN 薄膜的最佳工艺条件。在此条件下, 研究了不同沉积时间和退火时间对薄膜组成和光学带隙的影响。采用傅立叶变换红外光谱仪、紫外可见分光光度计和场发射扫描电子显微镜对样品进行了表征。实验结果表明: 在衬底温度、射频功率和气源流量比率一定的条件下, 沉积时间对 h-BN 薄膜成膜质量和光学带隙都有较大影响, 且光学带隙与膜厚呈指数关系变化。700℃ 原位退火不同时间对 h-BN 薄膜的结晶质量有所影响, 而物相和光学带隙基本没有改变。

关 键 词: h-BN 薄膜; 沉积时间; 退火时间; 光学带隙

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Influence of Deposition and *in situ* Annealing Time on Composition and Optical Band Gap of h-BN Films Deposited by PECVD

QIN Yi, ZHAO Ting, WANG Bo, YANG Jian-Feng

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Series of h-BN films were grown by RF plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique using high purity nitrogen and diborane as the precursor gases. The optimized experimental conditions for preparing h-BN films were explored. Based on these explorations, influences of deposition time and *in situ* annealing time on the composition and optical band gap of the films were investigated. All specimens were characterized by Fourier transform infrared spectroscope, ultraviolet-visible spectrophotometer and field emission scanning electron microscope. The results show that the deposition time has a significant impact on the quality and optical band gap of the samples, and the optical band gap exhibits an exponential relation with the varied thickness of the films. Moreover, *in situ* annealing at 700℃ can affect the crystal quality, but almost not the phase and optical band gap of the h-BN films.

Key words: h-BN films; deposition time; annealing time; optical band gap

氮化硼(BN)作为 III-V 族化合物具有许多物相结构, 例如以 sp^3 键合的立方氮化硼(c-BN)、菱方氮

化硼(r-BN)和以 sp^2 键合的六方氮化硼(h-BN)等^[1-2]。BN 具有高硬度、高导热系数、低介电常数、以及

收稿日期: 2013-10-25; 收到修改稿日期: 2014-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(51272205); 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放课题基金(SKL200904SIC)
National Natural Science Foundation of China(51272205); Open Project Foundation of State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences (SKL200904SIC)

作者简介: 秦 毅(1983-), 男, 博士研究生. E-mail: qinyi.andy@gmail.com

通讯作者: 杨建锋, 教授. E-mail: yang155@mail.xjtu.edu.cn

可掺杂半导体化等优异的物化性能^[2-5], 可使其应用于超硬涂层、紫外光探测/发射、微电子半导体器件、场发射器件等方面^[6-8]。但是纯 BN 晶体材料的制备需要高温高压等苛刻条件, 且一般得到的样品尺寸较小, 因此探索低温低压条件制备大尺寸 BN 薄膜成为研究重点。目前已探索出多种低温制备 BN 薄膜的方法, 包括射频溅射^[9]、化学气相沉积(CVD)^[10]、射频等离子增强化学气相沉积(RF-PECVD)^[11]、脉冲激光沉积^[12]和离子束沉积等^[13]。其中 RF-PECVD 工艺成熟, 采用 N_2 、 NH_3 、 BF_3 、 $B_3N_3H_6$ 、 B_2H_6 等混合气体作为气源^[14-15], 可低温沉积大面积 h-BN 薄膜。

近年来, 随着石墨烯的研究发展, h-BN 再次得到了广泛关注。单层 h-BN 和石墨烯都是六角晶格结构, 二者晶格匹配度高。赖斯大学研究者就利用传统的 CVD 法制备了只有两三个原子层厚的 h-BN 和石墨烯混合物(h-BNC)^[16], 并指出石墨烯是零带隙材料, 而 h-BN 是宽带隙材料, 可以通过控制二者在薄膜中的含量实现对材料能带的裁剪, 这就提供了一种在二维尺度上探索能带工程的全新方法。并且, h-BN 是制作高质量的外延石墨烯薄膜和器件最理想的衬底材料, 故深入研究 h-BN 十分必要。

本工作采用 RF-PECVD 法制备单相高纯 h-BN 薄膜, 并研究沉积时间和原位退火时间对其化学结构和光学性能的影响。

1 实验方法

1.1 薄膜制备

实验采用高纯 B_2H_6 和 N_2 作为前驱气体源, Ar 起辉, 单晶 Si 和石英玻璃用作衬底。在沉积之前, 先将单晶 Si 衬底放入 HF(5vol%)溶液去除氧化层, 然后把清洗好的衬底放入 13.56 MHz 电容耦合 RF-PECVD 镀膜腔, 并抽真空和加热衬底。当背底真空抽到 8×10^{-4} Pa 时, 通入 Ar 起辉, 同时通入高纯 N_2 、 B_2H_6 沉积 BN 薄膜, 镀膜腔气压控制在 30~40 Pa。RF-PECVD 沉积薄膜时影响因素较多, 包括衬底温度(T_s)、射频功率(P)、气体流量比率($R=N_2/B_2H_6$)、沉积时间(D_t)、退火时间(A_t)等, 实验事先设计了如表 1 所示九组实验来综合考虑上述因素对 BN 薄膜制备的影响, 最后在最优条件下再进行不同 D_t 和原位 A_t 实验。

1.2 薄膜表征

沉积时同时放入 Si 衬底和石英衬底。其中, 石英衬底上生长的薄膜用于测试其 UV-Vis 光吸收和

表 1 BN 薄膜前期沉积条件

Table 1 Preliminary deposition conditions for the BN films

No	$T_s/^\circ\text{C}$	P/W	R	D_t/min	A_t/min
1 [#]	300	20	2	30	0
2 [#]	300	60	4	30	0
3 [#]	300	100	8	30	0
4 [#]	500	20	4	30	0
5 [#]	500	60	8	30	0
6 [#]	500	100	2	30	0
7 [#]	700	20	8	30	0
8 [#]	700	60	2	30	0
9 [#]	700	100	4	30	0

透过谱, 进而计算出光学带隙(E_{opt})。在 Si 衬底上生长的薄膜用傅立叶变换红外光谱仪和日立 S-4800 高分辨场发射扫描电镜(FESEM)表征其物相组成和微观结构。电镜自带能谱(EDX)对其元素组成进行了分析, 薄膜厚度也通过 FESEM 照片测量得到。

2 结果与讨论

2.1 最佳实验条件的确定

图 1 是前期制备的 1[#]~9[#]样品的 FTIR 吸收光谱。BN 薄膜的红外特征峰一般包括^[17-18]: (1)~780 cm^{-1} 处为面外 B-N-B 弱弯曲振动模式; ~1380 cm^{-1} 处为面内 B-N 强伸缩振动模式, 这两个特征振动峰均来自 sp^2 杂化 B-N 键, 对应的组成物相为 h-BN; (2)~1070 cm^{-1} 处特征振动峰为 sp^3 B-N 键的横光学对称振动模式, 对应 c-BN 相。

从图 1 可以看出 1[#]~3[#]样品与 4[#]~9[#]样品的特征振动峰有较大不同。1[#]~3[#]样品是在 $T_s=300^\circ\text{C}$ 时沉积的。1[#]、2[#]样品未出现明显的 B-N 特征振动峰, 而 N-H 和 B-H 振动峰明显, 说明该条件下制备的样品由大量的 N-H 和 B-H 原子基团杂乱堆积而成, B、N 原子未能有效成键。同样在 $T_s=300^\circ\text{C}$, 增大 P 沉积的 3[#]样品出现了位于 1070 cm^{-1} 的 sp^3 c-BN 特征峰和 1380 cm^{-1} 的 sp^2 h-BN, 可见 3[#]薄膜由 c-BN 相和 h-BN 相组成, 从峰强可以看出其主相为 h-BN。以上现象说明: T_s 较低, P 较小时, BN 的成膜条件得不到满足; T_s 较低, P 较大时, 可以让 N_2 和 B_2H_6 充分断键分解, 形成活性 $N\cdot$ 、 $B\cdot$ 自由基并携带更高的能量, 这些粒子和粒子基团到达衬底后有足够多的能量在衬底上成键, 并调整原子位置形成有序度较高的 h-BN 甚至 c-BN 薄膜。

图 1 中 4[#]~6[#]和 7[#]~9[#]分别是 $T_s=500^\circ\text{C}$ 和 700°C 时沉积的 BN 薄膜。当 T_s 升高至 500°C 以上, 无论

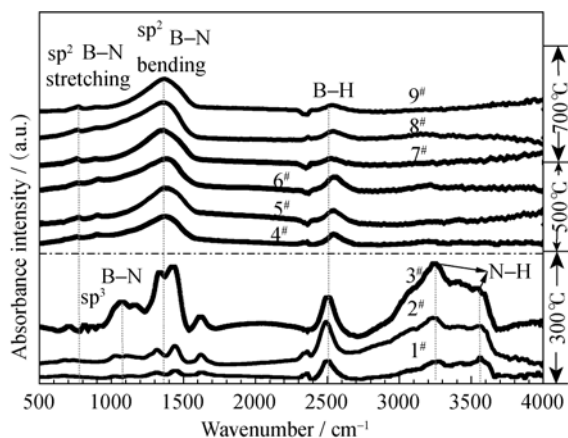


图 1 在前期实验条件下沉积薄膜样品的 FTIR 光谱图
Fig.1 FTIR spectra of samples deposited at preliminary conditions

其它沉积条件如何变化, 样品几乎均是以 sp^2 键合的 h-BN 薄膜, 从 4[#]~9[#]样品的 FTIR 光谱中可以明显地看到 780 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 处的 sp^2 杂化 B-N 特征峰, 而没有发现 1070 cm^{-1} 的 sp^3 c-BN 特征峰。另外, 随着衬底温度升高, N-H 键完全消失, B-H 键也逐渐减少, 这表明: (1) 薄膜中与 B、N 原子成键的 H 原子减少, 即有足够多的空键使 B、N 原子成键形成有序度高的晶态 h-BN。(2) 温度升高有利于消除薄膜中残余的 B-H 和 N-H 杂键进而得到化学组成更纯的 BN 薄膜, 也间接地说明 N-H 键分解的热力学条件低于 B-H 键。根据对 sp^2 h-BN 与 B-H 振动峰积分强度计算可知, 二者比值最大的是 7[#]样品, 即最纯的 h-BN 薄膜, 但其仍含有~10%与氢原子有关的杂键。同时, 所有样品中 7[#]位于 1380 cm^{-1} 处的 sp^2 振动峰的半高宽(FWHM)最窄, 根据文献[19]推导的 BN 晶粒尺寸计算公式:

$$\Gamma_{1/2} = \frac{1447}{L_a} + 8.7 \quad (1)$$

这里, $\Gamma_{1/2}$ 指 1380 cm^{-1} 处的 sp^2 振动峰的 FWHM; L_a 为平均晶粒尺寸。可知 FWHM 越小, L_a 越大。经计算发现, 该样品是纳米晶组成的 h-BN 薄膜, 且晶粒尺寸最大。

分析 1[#]~9[#]样品的 FTIR 光谱可知, 衬底温度高可制备出纯度高的单相 h-BN 薄膜, 其中 7[#]样品的制备条件较优。故选择 7[#]样品制备工艺条件, 制备不同 D_t 和原位 A_t 的 h-BN 薄膜进行后续实验。

2.2 FTIR 光谱与物相分析

为了判断薄膜的化学元素组成, 对其截面进行 FESEM 观察及 EDX 线扫描, 结果如图 2 所示。图中箭头所指位置为 BN/Si 界面, 插图是该界面附近的 EDX 线扫描结果。当扫描跨过界面进入薄膜后,

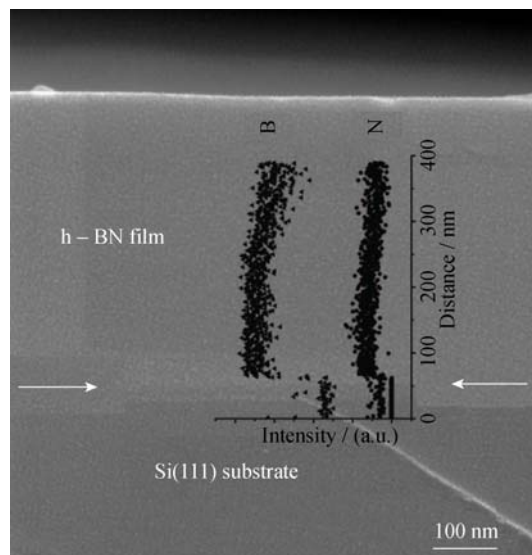


图 2 h-BN 薄膜样品横截面 SEM 照片
Fig. 2 Cross-section SEM image of the h-BN films
The inset shows the results of line scanning by EDX in the film near the BN/Si interface

B、N 元素含量明显增加, 且 B 含量略多于 N, 这主要因为 B、N 都是轻元素, 其 EDX 信号强度误差较大, 只可定性判断。另外, 从图 3 中的 FTIR 光谱观察到 B 除了和 N 成键外, 还与 H 成键, 所以薄膜中 B 原子理应多于 N 原子。

图 3(a)是在 7[#]样品生长条件下, $D_t = 30、60、90、120\text{ min}$ 四个样品的 FTIR 光谱, 可以看出所有薄膜仍然是由单一的 sp^2 h-BN 相构成。但是, 图 3(a)也反映出, 两个代表 h-BN 相的 sp^2 特征峰强度随着 D_t 的增加而逐渐增强(见图 3(b)), 即表明 D_t 越大得到的薄膜六方相组成越明显。这和文献[20]报道的结果一致, 这是由于 D_t 越长, 等离子体和生长温度在样品上的作用时间越长, 相当于退火作用, 从而促进六方相的生成。对于 h-BN 薄膜可通过这两个 sp^2 峰积分强度的比值 I_{1380}/I_{780} 来表征其结构有序程度, 即成膜的质量[20]。

图 3(b)实线为 I_{1380}/I_{780} 随 D_t 的变化规律, 虽然 I_{1380} 和 I_{780} 都随 D_t 的增加而增大, 但是二者的增加速率不同, 即 I_{1380}/I_{780} 不是随 D_t 增加而单调增加, 而是先增大达到最大值后再减小。这说明在 7[#]样品制备工艺条件, 且 T_s 和 P 一定时, 合适的沉积时间可以制备出单相有序度高的 h-BN 薄膜。这个最佳生长时间约 70 min。

图 3(c)为 7[#]样品制备工艺条件下生长 70 min, 且经过不同原位 A_t 处理后样品的 FTIR 图谱, 可以看出其物相组成仍然是 h-BN 相, 并没有发生相变。经过 120 min 长时间保温处理的样品较未经过和经过较短时间热处理的样品, 其位于 1380 cm^{-1} 峰的

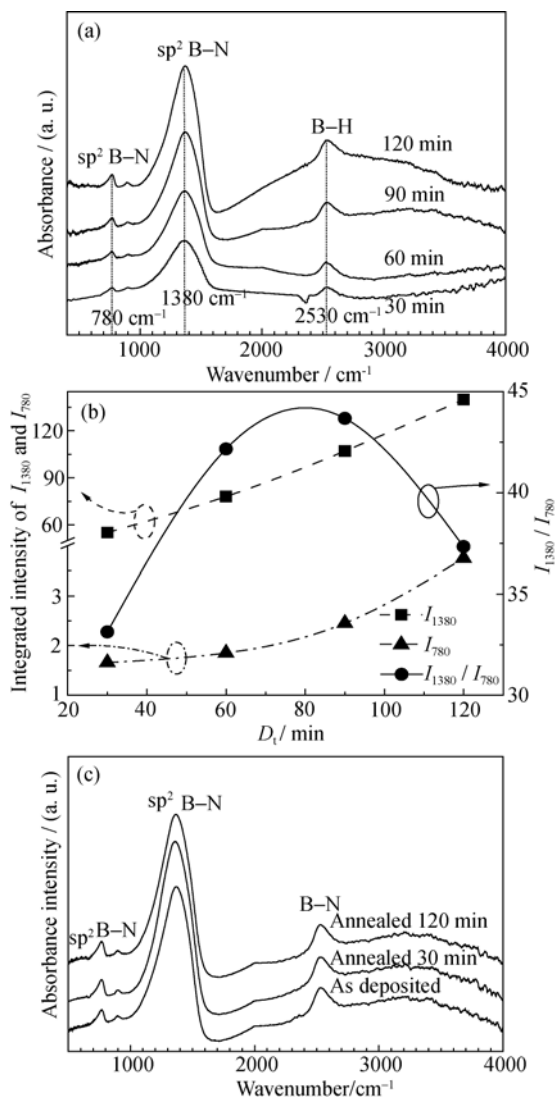


图 3 (a)不同 D_t 样品的 FTIR 光谱, (b)层内(I_{1380})和层间(I_{780})成键的振动峰强度随 D_t 的变化规律; (c)沉积 70 min 并进行不同 A_t 处理样品的 FTIR 光谱

Fig. 3 FTIR spectra of the samples prepared with different D_t (a), I_{1380} , I_{780} and I_{1380}/I_{780} as a function of D_t (b), FTIR spectra of the samples prepared with different A_t ($D_t=70$ min) (c) deposited under conditions of sample 7[#]

FWHM 变窄。这说明三者的晶粒尺寸随 A_t 延长逐渐增大, 通过公式(1)估算 $A_t=120$ min 时, 样品 $L_a \approx 80 \sim 100$ nm。这一变化趋势还可从原位退火样品的表面形貌观察到, 如图 4(a)、(b)和(c)所示。随着 A_t 的增加, 大块团聚状颗粒开始分散调整, 形成均匀平整的薄膜表面。FESEM 观察经过 HF(5vol%) 腐蚀清洗后的 $A_t = 120$ min 样品, 发现出现大量难腐蚀的晶粒, 尺寸在 100 nm 左右。图 4(d)中的插图是在薄膜中靠近膜/基界面处颗粒的形貌, 可观察到其近似六边形的几何外形, 这也充分证明了薄膜是 h-BN。

2.3 UV-Vis 光谱分析及光学带隙计算

样品的 UV-Vis 光谱测试结果如图 5 所示。从图 5(a)可看出随着 D_t 的增加, 样品的光透过截止波长

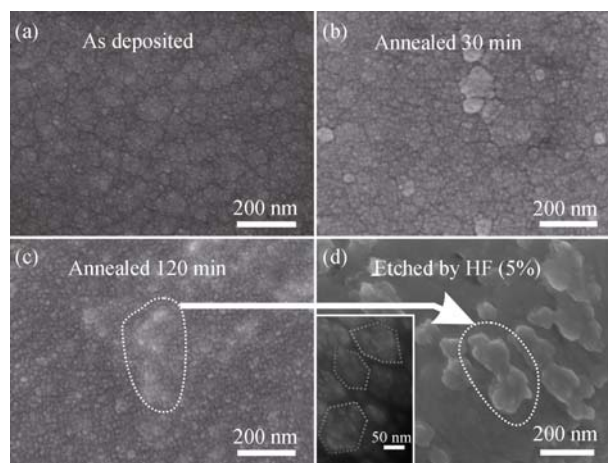


图 4 不同退火时间样品的表面形貌(a、b、c)和经过腐蚀后露出晶粒的样品表面(d) ($D_t=70$ min)

Fig. 4 Surface morphologies of the samples treated at different A_t (a, b, c) and surface morphology of the sample etched by 5vol% HF (d) ($D_t=70$ min)

Inset in (d) is morphology of the particle near the BN/Si interface

依次减小, 即其第一吸收带边发生蓝移。而从图 5(b)看出 A_t 不同并没有使其吸收带边发生偏移, 即薄膜组成没有明显变化, 这再次印证图 3(c)的 FTIR 结果, 即原位退火后的样品没有发生相转变, 仍然是 h-BN, 但其结晶质量有所提高。利用 UV-Vis 光谱数据结合 Tauc 方程^[21],

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (2)$$

计算了薄膜的光学带隙 E_{opt} 。在这里 $n = 2$, 因为 h-BN 是直接带隙材料, 其他参数均是常数。故关于 $h\nu$ 作图, 并对曲线中的线性部分拟合直线, 直线在 x 轴上的截距就是 E_{opt} 。图 5(c)、(d)分别是不同 D_t 和 A_t 样品的 E_{opt} , 发现 E_{opt} 随 D_t 的增加逐渐减小, 从 3.8 eV 下降到 3.4 eV。这是因为随着 D_t 增加, 薄膜厚度会增加, 薄膜中的缺陷态就会增加, 其对能量在 1~5 eV 光子的吸收也会增加, 从而导致光学带隙减小^[22]。而不同原位退火时间系列样品的 E_{opt} 变化不大, 基本保持在 3.6 eV 左右, 说明退火处理没有改变薄膜物相, 这与 FTIR 结果吻合。另外, 根据所有样品厚度和 E_{opt} 得到如图 5(e)的关系, 可知 E_{opt} 随膜厚的增加呈指数降低, 这和带尾缺陷能级态密度所呈现的关系一致。

3 结论

采用 PECVD 法在不同沉积时间和原位退火时间下制备了 h-BN 薄膜, 检测分析其化学组成、物相及光学带隙, 得出如下结论:

1) 制备单一纯相 h-BN 薄膜的最佳工艺为衬底温

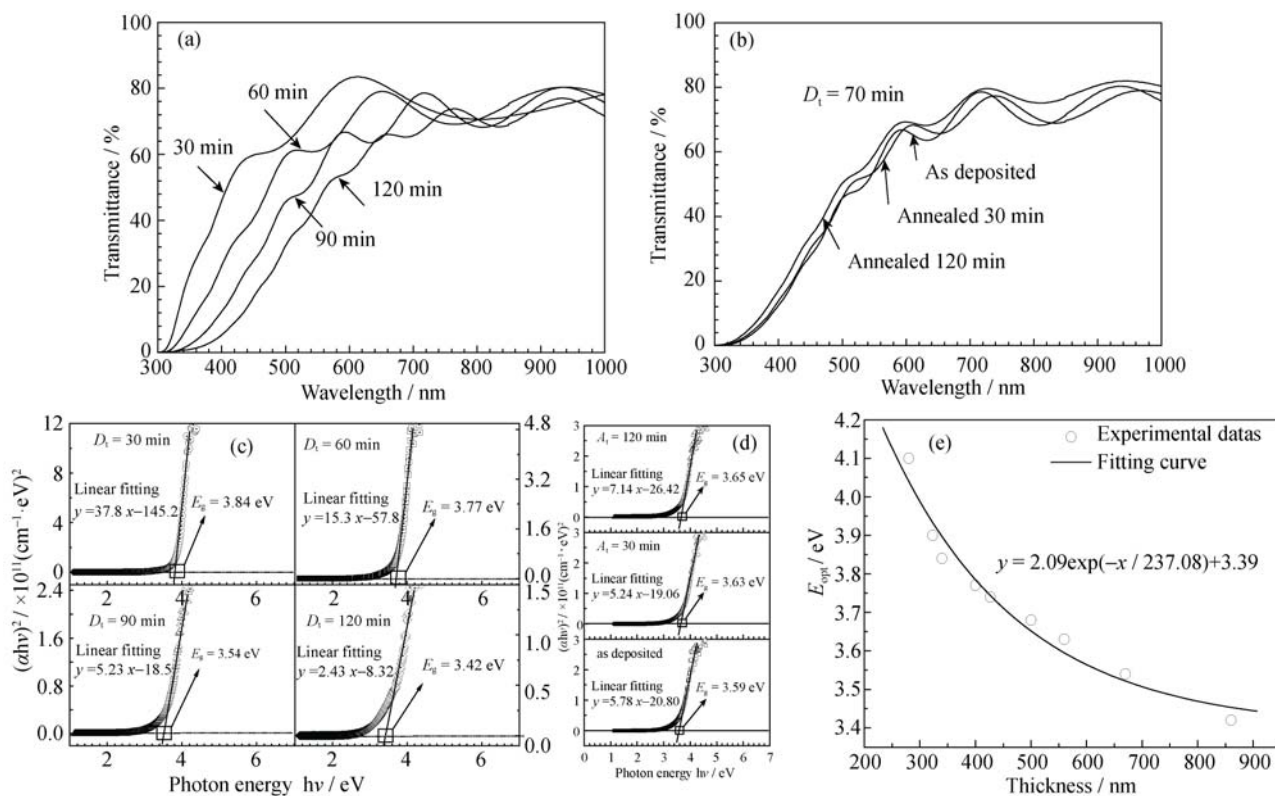


图 5 不同 D_t 和 A_t 样品的 UV-Vis 透射光谱(a、b), 不同 D_t 和原位 A_t 样品的光学带隙(c、d)和光学带隙随薄膜厚度变化关系(e)
Fig. 5 UV-Vis spectra of the samples grown with different D_t and *in situ* A_t (a, b), optical band gap the samples grown with different D_t and *in situ* A_t (c, d), and relationship between E_{opt} and thickness of the films (e)

度 $T_s = 700^\circ\text{C}$, 射频功率 $P = 20\text{ W}$, 气体流量比率 $R = 8$ 。

2) 在最佳制备工艺, 且 T_s 、 P 、 R 一定的条件下, 沉积时间对 h-BN 薄膜的成膜质量有较大影响, 存在一个最佳成膜时间, 约 70 min。

3) 在最佳制备工艺沉积 70 min, 经过不同时间原位退火的 BN 薄膜, 没有发生相转变仍为单相 h-BN, 但薄膜的结晶质量有所提高, 晶粒尺寸有所增大。

4) 沉积时间(即代表膜厚)影响 h-BN 薄膜的光学带隙, 它随着膜厚的增加呈指数衰减。

参考文献:

- [1] YU W J, LAU W M, CHAN S P, *et al.* Ab initio study of phase transformations in boron nitride. *Phys. Rev. B*, 2003, **67**(1): 0141081–19.
- [2] KING S W, FRENCH M, BIELEFELD I, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy investigation of the Schottky barrier at a-BN:H/Cu interfaces. *Electrochem. Solid-State. Lett.*, 2011, **14**(12): H478–H479.
- [3] WILLIAMS D. Elastic stiffness and thermal expansion coefficient of boron nitride films. *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**(6): 2340–2342.
- [4] MOOHAMMAD S N. Electrical characteristics of thin film cubic boron nitride. *Solid-State Electron.*, 2002, **46**(2): 203–222.
- [5] KIAN P L, MIKKA N G, ISAO S. Thermal stability of the negative electron affinity condition on cubic boron nitride. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(23): 3023–3025.
- [6] WATANABE K, TANIGUCHI T, KANDA H, *et al.* Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nat. Mater.*, 2004, **3**(6): 404–409.
- [7] GANNETT W, REGAN W, WATANABE K, *et al.* Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(24): 242105–1–3.
- [8] MISHIMA O, ERA K, TANAKA J, *et al.* Ultraviolet light-emitting diode of a cubic boron nitride pn junction made at high pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(11): 962–964.
- [9] SCHÜTZE A, BEWILGUA K, LÜTHJE H, *et al.* Cubic nitride films prepared by reactive r.f. and d.c. sputtering from different boron containing targets. *Surf. Coat. Technol.*, 1995, **74-75**(2): 717–722.
- [10] ISHIHARA R, SUGIURA O, MATSUMURA M. Low-temperature chemical vapor deposition of boron-nitride films using hydrogen azide. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(26): 3244–3246.
- [11] YADOUNI A E, SOLTANI A, BOUDRIOUA A, *et al.* Investigation of the optical and electro-optical properties of hexagonal boron nitride thin films deposited by PECVD technique. *Opt. Ma-*

- ter., 2001, **17(1/2)**: 319–322.
- [12] MIRKARIMI P B, MEDLIN D L, MCCARTY K F, *et al.* Growth of cubic BN films on b-SiC by ion-assisted pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66(21)**: 2813–2815.
- [13] WEISSMANTEL C. Hard coatings of carbon, boron nitride, and composites based on these materials. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1985, **3(6)**: 2384–2385.
- [14] HYDER S B, YEP T O. Structure and properties of boron nitride films grown by high temperature reactive plasma deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123(11)**: 1721–1724.
- [15] CHOLET V, VANDENBULCHE L, ROUAN J P, *et al.* Characterization of boron nitride films deposited from $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ mixtures in chemical vapour infiltration conditions. *J. Mater. Sci.*, 1994, **29(6)**: 1417–1435.
- [16] CI L J, SONG L, JIN C H, *et al.* Atomic layers of hybridized boron nitride and grapheme domains. *Nat. Mater.*, 2010, **9(5)**: 430–435.
- [17] FRIEDMANN T, MIRKARIMI P, MEDLIN D, *et al.* Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic boron nitride films. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76(5)**: 3088–3101.
- [18] COSTA J, BERTRAN E, ANDÚJAR J L. Production of boron nitride nanometric powder by plasma-enhanced chemical vapor deposition: microstructural characterization. *Diamond Relat. Mater.*, 1996, **5(3-5)**: 544–547.
- [19] NEMANICH R J, SOLIN S A, MARTIN R M. Light scattering study of boron nitride microcrystals. *Phys. Rev. B*, 1981, **23(12)**: 6348–6356.
- [20] CARRENO M N P, BOTTECCHIA J P, PEREYRA I. Low temperature plasma enhanced chemical vapour deposition boron nitride. *Thin Solid Films*, 1997, **308-309**: 219–222.
- [21] ZHANG X W, ZOU Y J, WANG B. Optical band gap and refractive index of *c*-BN thin films synthesized by radio frequency bias sputtering. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36(8)**: 1957–1961.
- [22] HOFFMAN D M, DOLL G L, EKLUND P C. Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05–10 eV. *Phys. Rev. B*, 1981, **30(10)**: 6051–6056.