

氮化硼薄膜的脉冲激光沉积*

毕兆琪 张兵临 李运钧 杨全玖 Bryan Kelly

(河南省基础及应用科学研究所, 郑州大学, 郑州 450052)

摘要 用 Q 开关 YAG 激光器的 1.06 μm 的脉冲激光在硅及玻璃衬底上沉积了氮化硼薄膜。做了 SEM, XRD, 红外透射谱和紫外-可见透射谱等测试。确认为六方氮化硼(*h*-BN)薄膜, 并测出其禁带宽度、晶格常数等。

关键词 六方氮化硼薄膜, Q 开关 YAG 激光器, 脉冲激光沉积

1 引 言

氮化硼薄膜(BN 膜)是很有应用前景的 III-V 簇化合物薄膜。和碳晶体相似, BN 晶体主要有两个相, 即立方相(*c*-BN)和六方相(*h*-BN)。而 *t*-BN、*w*-BN 和 *r*-BN 等相是不常见或者是不稳定的。*c*-BN 和金刚石相似, 有极高的硬度(仅次于金刚石)。*h*-BN 则具有类似于石墨的层状结构, 因而较软。在摩擦学中, 前者用于抗磨损, 后者用于润滑^[2,8]。和石墨不同的是, *h*-BN 有很高的电阻率, 绝缘性好, 加上其物理和化学的稳定性, *h*-BN 膜可作为电子器件中良好的绝缘膜^[1]。*h*-BN 在 X-光及可见区域透明, 因而可作为透明绝缘层用于电致发光器件, 以及在制造亚纳米量级的超大规模集成电路中制作 X-光掩膜^[1]。另外, *h*-BN 具有不易吸附气体的特性, 还可用作高真空室内壁涂层等^[2]。

c-BN 薄膜作为一种超硬薄膜材料已受到人们普遍的关注。而 *h*-BN 膜由于其独特的物理特性也越来越受到人们的重视。目前已找到多种制取 *h*-BN 膜的方法。如各种化学气相沉积(CVD)法、离子束轰击法、溅射法等。尽管脉冲激光沉积法(PLD 法)目前已有用紫外波段准分子激光制取 *c*-BN 薄膜的报道, 然而用 PLD 法制备 *h*-BN 膜的研究工作则少见报道。本文报道了使用红外波段 1.06 μm Q 开关 YAG 脉冲激光制备 *h*-BN 膜的实验方法和研究结果。该方法与其他方法相比有如下特点: 不必加 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上高温及千伏以上的电压, 设备及制取方法简便, 沉积速率高, 可以得到不含有 O、H 等杂质的高质量薄膜。我们制作 *h*-BN 膜的目的之一是用于电致发光器件的透明绝缘层。

对所制备的薄膜做了扫描电镜(SEM)、X-光衍射(XRD)、红外透射谱和紫外-可见透射谱等测试。确认为 *h*-BN 薄膜, 并测出其晶格常数、禁带宽度等。所得数据与文献中其他方法制备的结果一致。

* 本课题得到国家自然科学基金的资助。

收稿日期: 1994 年 3 月 14 日; 收到修改稿日期: 1994 年 5 月 2 日

2 实 验

我们用冷压 h -BN 做靶,经抛光和清洁处理的硅片及玻璃片做衬底。把它们相对放置在不锈钢真空室内,如图 1 所示。靶与衬底间距约为 3.5 cm。为了保证薄膜的均匀性,使靶和衬底同时连续旋转,转速为 16 r/min。用分子泵抽真空到 1×10^{-3} Pa,同时加热衬底至 500 $^{\circ}$ C,再充入高纯氮气,气压达到 20 Pa。用透镜将 Q 开关 YAG 的 1.06 μ m 激光脉冲聚焦到靶上。激光功率密度为 0.73 GW/cm²,重复频率为 5 Hz。从窗口可见到体积约为 1 cm³ 的明亮的等离子羽(plume)。沉积时间为 5 min(1500 个脉冲)。得到厚为 150 nm 的薄膜。薄膜沉积速率是 0.1 nm/pulse。

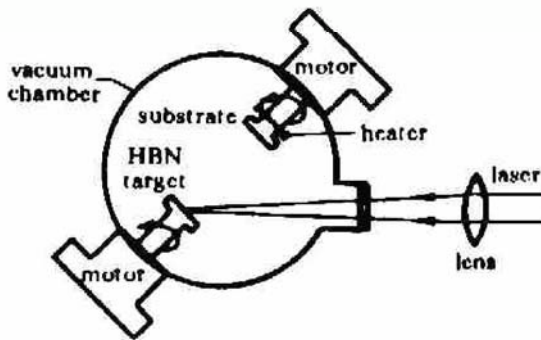


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

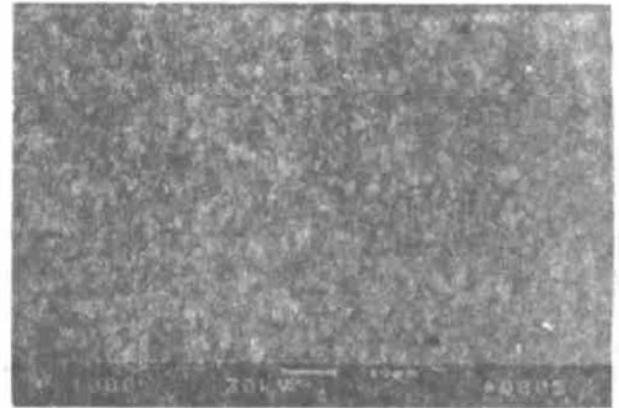


Fig. 2 SEM image of the BN thin film

3 结果和讨论

图 2 为 BN 膜的 SEM 显微照片,可看出薄膜面粒度大小较均匀,平均面粒度约为 1~2 μ m 左右。

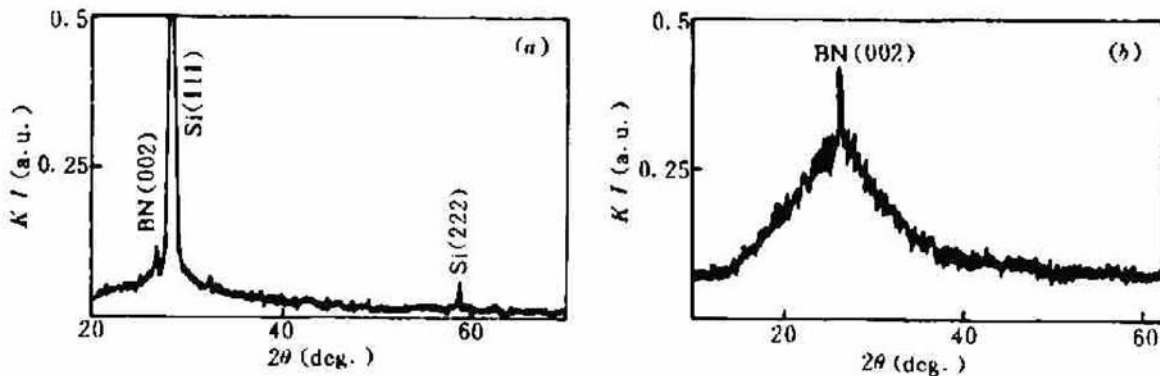


Fig. 3

(a) X-ray diffraction spectrum of the BN thin film deposited on silicon substrate

(b) X-ray diffraction spectrum of the BN thin film deposited on glass substrate

图 3 (a) 和 (b) 是用 RIGAKU D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪测得的 BN 膜 XRD 谱。(a) 是用硅做衬底的 XRD 谱,其中 $2\theta = 26.78^{\circ}$ 的衍射峰相应于 h -BN 的 (002) 面,相应的晶格常数 $a = 0.3326$ nm。而 $2\theta = 28.51^{\circ}$ 和 58.89° 的两个峰则相应于硅的 (111) 面和 (222) 面。(b) 为以玻璃为衬底的 XRD 谱, $2\theta = 26.70^{\circ}$ 的衍射峰相应于 h -BN 的 (002) 面,相应的晶格常数 $a = 0.3336$ nm。其中宽带背景曲线是玻璃衬底所致。上述两个 a 的数值和文献中的 0.333 nm 基

本一致^[4,5]。

图 4 是用 FTS-40 型红外光谱仪测出的以硅片为衬底的 BN 膜红外透射谱。图中明显看到 1386.9 cm^{-1} 处有一强的吸收峰,它对应于 *h*-BN 膜层状结构每层平面上的 B-N 键伸缩振动。另一弱的峰在 792.9 cm^{-1} 处,这对应于各层之间的 B-N-B 键弯曲振动。由于制备条件不同,这两个峰可分别在 $1370 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 及 $750 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 之间变动,这两个峰的强弱也和制备条件有关^[3,4,8]。图 3 中其余的谱线都是硅的吸收线。由 XRD 和红外吸收特性测试可以确认我们制备的薄膜是 *h*-BN 膜。

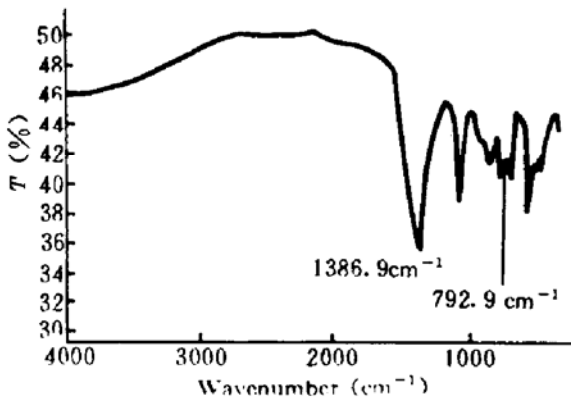


Fig. 4 Infrared absorption spectrum of the BN thin film deposited on silicon substrate

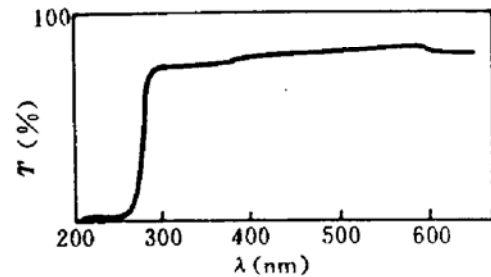


Fig. 5 Transmission spectrum of the BN thin film deposited on glass substrate

图 5 为 HITACHI U-2000 型光谱仪测出的薄膜样品的紫外-可见光范围透过率 T 的曲线。从图中可看出,可见区域透过率几乎为平直直线,透过率约为 80%。这表明 *h*-BN 在可见光范围基本上是透明的。

在图 5 的紫外部分,从 $\lambda = 290 \text{ nm}$ 到 $\lambda = 260 \text{ nm}$ 透过率 T 迅速下降,这对应于本征吸收区。利用其中各点的透过率 T 的数值,可以求出禁带宽度 E_g 。方法是先用公式

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{T} \right)$$

t 为膜厚,求出各点的吸收系数 α 。为了图示方便,定义 $d = \alpha t$ 。再把图 4 横坐标波长 λ 换算成光子能量 $E = hc/\lambda$ 。即可作出图 6 的 $d^2 E^2$ 和 E 的关系曲线。

h-BN 是直接带隙半导体,其禁带宽度 E_g 相当于三维布里渊区的 $\pi-\pi^*$ 的 $H_3 - H_2$ 跃迁,或二维布里渊区的 $P_1^- - P_2^-$ 跃迁,而不是布里渊区中心的 $\Gamma_3^+ - \Gamma_2^+$ 跃迁^[5,6]。为了求出 E_g ,我们用公式^[7,9]

$$\alpha = B(E - E_g)^{1/2}/E$$

或者

$$d = \alpha t = Bt(E - E_g)^{1/2}/E$$

其中 B 和膜厚 t 都是常数。由此式看出,图 6 的曲线的直线部分在 x 轴的截距就是 E_g 。所以,根据图 6 得到 $E_g = 4.48 \text{ eV}$ 。

由于制备方法和制备条件不同等原因,*h*-BN 的 E_g 值一般在 $3.8 \sim 5 \text{ eV}$ 之间^[5,6]。我们测

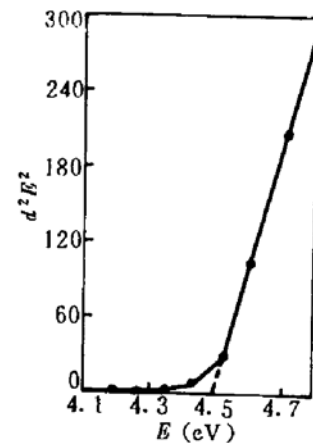


Fig. 6 Variation in $d^2 E^2$ with photon energy for the BN thin film

出的结果正处在这一范围。

最后,我们还测量了薄膜的电阻率,约为 $4 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ 。

参 考 文 献

- 1 S. P. S. Arya, A. D' amico. Preparation properties and applications of boron nitride thin films. *Thin Solid Films*, 1988, **157**(2) : 267~282
- 2 G. M. Ingo, G. Padeletti. X-ray photoelectron spectroscopy and secondary-ion mass spectrometry of boron nitride thin films on austenitic stainless steel. *Thin Solid Films*, 1993, **228**(1-2) : 276~279
- 3 J. P. Riviere, Y. Pacaud, M. Cahoreau. Spectroscopic studies of BN films deposited by dynamic ion mixing. *Thin Solid Films*, 1993, **227**(1) : 44~52
- 4 R. Geick, C. H. Perry, G. Rupprecht. Normal Modes in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev.*, 1966, **146**(2) : 543~547
- 5 D. M. Hoffman, G. L. Doll, P. C. Eklund. Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0. 05 ~10 eV. *Phys. Rev. B*, 1984, **30**(10) : 6051~6056
- 6 A. Zunger, A. Katzir, A. Halperin. Optical properties of hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(12) : 5560~5573
- 7 T. H. Yuzuriha, D. W. Hess. Structural and optical properties of plasma-deposited boron nitride films. *Thin Solid Films*, 1986, **140**(2) : 199~207
- 8 Tandjaoui Baazi, Emile J. Knystautas. Hexagonal boron nitride synthesis by nitrogen ion implantation of boron films. *Thin Solid Films*, 1993, **232**(2) : 185~193
- 9 T. S. Moss. Optical Properties of Semi-conductors. London; Butterworths Scientific Publications, 1959. 36

Pulsed Laser Deposition of Boron Nitride Films

Bi Zhaoqi Zhang Binglin Li Yunjun Yang Quanjiu Bryan Kelly

(Henan Fundamental and Applied Science Research Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract Thin films of BN have been deposited on silicon and glass substrates using a Q-switched YAG laser ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$) on the basis of XRD, IR and UV-visible transmission spectra and of investigations by SEM, the films thus prepared were identified as *h*-BN films. The optical band gap and lattice constants were determined.

Key words hexagonal boron nitride film, Q-switched YAG laser, pulsed laser deposition