

立方氮化硼薄膜的光学带隙^{*}

邓金祥^{1)†} 汪旭洋¹⁾ 姚倩¹⁾ 周涛¹⁾ 张晓康²⁾

1) 北京工业大学应用数理学院, 北京 100022)

2) 兰州大学物理学院, 兰州 730000)

(2008 年 2 月 4 日收到, 2008 年 4 月 1 日收到修改稿)

用射频溅射法在 p 型 Si(100) 衬底上沉积立方氮化硼(c-BN)薄膜, 薄膜的成分由傅里叶变换红外谱标识, 用紫外-可见分光光度计测量了 c-BN 薄膜的反射光谱, 利用 K-K(Kramers-Kronig)关系从反射谱计算出 c-BN 薄膜的光吸收系数, 进而确定 c-BN 薄膜的光学带隙. 对于立方相含量为 55.4% 的 c-BN 薄膜, 光学带隙为 5.38 eV.

关键词: 立方氮化硼薄膜, 光学带隙, K-K 关系

PACC: 7865K, 7850G

1. 引言

立方氮化硼(c-BN)薄膜是一种理想的新型宽带隙($E_g \approx 6.6$ eV)半导体薄膜材料. c-BN 具有高的电阻率和高的热稳定性, 可被掺杂成 p 型和 n 型, 不仅可能用于制作高频、大功率、高温电子器件, 而且还可能用于制作场致电子发射器件(如: 图象数字摄录和平面显示). c-BN 还具有高的热导率以及和 Si, GaAs 更接近的热膨胀系数, 使之可以成为很好的热沉材料. 因此, c-BN 在电子学方面有着极其广泛的应用前景.

1979 年, Sokolowski 采用脉冲等离子体方法成功地合成了 c-BN 薄膜, 开辟了设备简单、成本低廉并能够制备大面积 c-BN 薄膜的途径, 引起广泛的重视和关注. 目前, 结合能量离子的辅助技术, 可以用多种化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)和物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)的方法获得 c-BN 薄膜, 包括离子束辅助脉冲激光沉积(ion beam assisted pulsed laser deposition, IA-PLD), 离子束沉积(ion beam deposition, IBD), 离子镀(ion plating, IP), 衬底偏压调制溅射(SB-Sputtering)和等离子体辅助化学气相沉积(plasma assisted chemical vapor deposition, PACVD)等.

计算 c-BN 薄膜的光学常数, 研究 c-BN 薄膜的

光学性质, 通常利用反射谱和透射谱^[1,2], 本文则仅从反射谱利用 K-K(Kramers-Kronig)关系计算出了 c-BN 薄膜的光吸收系数, 进而求出其光学带隙. 用反射谱利用 K-K 关系研究 c-BN 薄膜的光学性质, 至今未见报道, 该方法也适用于研究其它薄膜的光学性质. 本文所研究的 c-BN 薄膜是用射频溅射法制备的.

2. 根据 K-K 关系计算吸收系数的方法

K-K 关系通常用来从反射谱确定较厚的样品的折射率和消光系数随波长的变化关系^[3]. 本文研究 c-BN 薄膜在吸收边(指本征吸收边, 下文同)附近的光学性质, 而在光学吸收边附近 c-BN 薄膜的吸收系数很大, 这里的薄膜可以看作光学厚膜, 可以利用 K-K 关系计算 c-BN 薄膜的消光系数, 再从消光系数得到吸收系数^[3], 进而确定光学带隙.

2.1. 折射率和消光系数的表达式

对于垂直入射, 振幅反射系数 $r(\lambda)$ 表示为

$$r(\lambda) = r_0(\lambda) e^{i\theta(\lambda)}, \quad (1)$$

其中, r_0 为振幅反射系数的模, θ 为振幅反射系数的相位. 这里 $r(\lambda) = R(\lambda)^{1/2}$, $R(\lambda)$ 为反射光谱.

$r(\lambda)$ 和薄膜折射率以及消光系数的关系为

$$r(\omega) = \frac{\hat{n} - 1}{\hat{n} + 1} = \frac{n - iK - 1}{n - iK + 1}, \quad (2)$$

^{*} 北京市自然科学基金(批准号: 4072007), 国家自然科学基金(批准号: 60376007)和北京市属市管高等学校人才强教计划资助的课题.

[†] E-mail: jdeng@bjut.edu.cn

其中 $\hat{n} = n - iK$ 为复折射率, 其实部 n 为折射率, 虚部 K 为消光系数. 从反射谱利用 K-K 关系可以得到

$$K(\lambda) = \frac{-2\sqrt{R(\lambda)}\sin\theta(\lambda)}{1 + R(\lambda) - 2\sqrt{R(\lambda)}\cos\theta(\lambda)}, \quad (3)$$

其中, R 是反射谱, λ 是入射波长, θ 是振幅反射系数的相位.

2.2. 振幅反射系数相位 $\theta(\lambda)$ 的计算

从(3)式可以看出, 只要能够求出振幅反射系数相位 $\theta(\lambda)$ 就可以从反射谱求出材料的折射率和消光系数.

根据下式可以求出振幅反射系数相位 $\theta(\lambda)$ 的值^[3]为

$$\begin{aligned} \theta(\lambda_m) = & \frac{2\lambda_m}{\pi} \left[\int_0^a \frac{\ln \sqrt{R(\lambda)} d\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2} \right. \\ & + \int_a^b \frac{\ln \sqrt{R(\lambda)} d\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2} \\ & \left. + \int_b^\infty \frac{\ln \sqrt{R(\lambda)} d\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2} \right], \quad (4) \end{aligned}$$

(4)式积分中存在两个问题, 其一是, 积分限是无穷大, 而实际测得的反射光谱都是在一定的范围内(如 200—1400 nm), 这就需要在积分的两端进行近似. (4)式中积分的第三项, 在 b 到 ∞ 积分范围内, 文献[3]指出 $R(\lambda) \propto \lambda^{-4}$, 所以随着 $\lambda \rightarrow \infty$, 这一项的值迅速减小到零. (4)式中积分的第一项, 在 $0 \rightarrow a$ 积分范围内, $R(\lambda)$ 可被视为常数进行积分. 其二是, 积分中存在一个奇点 $\lambda = \lambda_m$, 需要作一定的近似才能进行计算.

可以用 Maclaurin Formula 方法来计算这个积分, 这种方法就是把积分变换为求和的一种近似方法^[4].

这样(4)式可以化简为

$$\theta(\lambda_m) = \frac{2}{\pi} 2h \left\{ \sum_j f_j \right\}, \quad (5)$$

表1 两步法制备立方氮化硼薄膜参数

	溅射功率/W	衬底负压/V	衬底温度/°C	工作气压/Pa	工作气体组分	溅射时间/min
第一阶段	400	-220	500	1.33	氩气	15
第二阶段	400	-130	300	1.33	氩气、氮气	45

薄膜的红外吸收光谱由 FTIR 光谱仪(WQF-310)测得. 薄膜的厚度用台阶仪测得, 约为 400 nm. 薄膜的反射光谱 $R(\lambda)$ 用 Shimadzu UV-3101(PC)分光光度计测量, 波长范围为 200—1400 nm. 分光光度计使用双光束模式, 测量反射谱时, 使用 Al 镜作为标准校准分光光度计. 反射光谱狭缝宽度为 5.0 nm,

其中 $h = \lambda_{m+1} - \lambda_m$, 并且

$$\begin{aligned} f_j = & \frac{\lambda_m \ln \sqrt{R_j(\lambda)}}{\lambda_j^2 - \lambda_m^2} \\ = & \frac{1}{2} \left\{ \frac{\ln \sqrt{R_j(\lambda)}}{\lambda_j - \lambda_m} - \frac{\ln \sqrt{R_j(\lambda)}}{\lambda_j + \lambda_m} \right\}, \quad (6) \end{aligned}$$

符号 \sum' 表示一种求和方法, 是对每一个数据点求和, 但是遵循一个法则, 就是利用奇偶的方法避免 j 和 m 相同,

当 m 为奇数的时候, $j = 2, 4, 6, \dots, m-1, m+1, \dots$

当 m 为偶数的时候, $j = 1, 3, 5, \dots, m-1, m+1, \dots$

这样用求和代替(4)式的积分, 就巧妙地避开了积分的时候对 $\lambda = \lambda_m$ 这个奇点的处理. 除了这种近似方法还有很多其它近似方法, 但是这种方法简单而且计算结果比较精确^[4].

2.3. 吸收系数的计算

吸收系数 a 和消光系数 K 的关系满足

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi K(\lambda)}{\lambda}. \quad (7)$$

这样就可以根据消光系数 K 求出 c-BN 薄膜对应不同波长的光的吸收系数 a .

3. 实 验

用 13.56 MHz 射频溅射系统, 采用两步法制备了 c-BN 薄膜. 薄膜沉积在 p 型 Si(100) ($8-15 \Omega \cdot \text{cm}$) 衬底上. 靶材为 h-BN 靶(纯度达 99.99%), 溅射气体在成核阶段和成膜阶段分别为氩气和氩气、氮气的混合气体, 预真空为 1.33×10^{-3} Pa. 薄膜生长条件如表 1.

扫描速度为中等.

4. 结果与讨论

图 1 是 c-BN 薄膜的红外吸收谱图, 图中 1087 cm^{-1} 处吸收峰对应的是 sp^3 键合的 c-BN 横光

学对称振动模式, 1380 cm^{-1} 附近的吸收峰对应的是 sp^2 键合的六角氮化硼(h-BN)的面内横光学伸缩振动模式^[5,6]. 根据文献[5]中的计算方法计算得到薄膜中的立方相含量为 55.4%.

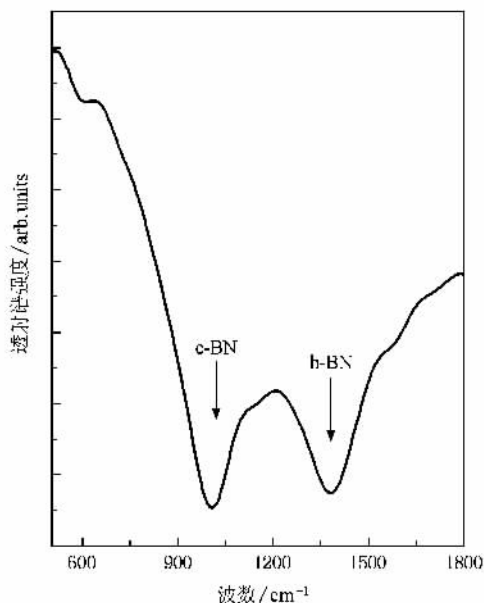


图1 c-BN薄膜的红外吸收谱图

图2给出了沉积在c-BN薄膜(立方相含量55.4%)的反射光谱. 从反射光谱中可以看出, 随着光波长从200 nm增加到300 nm, c-BN薄膜对光波的反射率从一个很小的值(小于8%)迅速增大, 说明c-BN薄膜的对光的吸收迅速变小, 这一波长范围在c-BN薄膜的吸收边附近, 因而波长越小吸收越强烈. 文献[2]也给出了类似的结果. 光波长从300 nm继续增加时, 反射光依次在300, 380和840 nm处出现极大值. 反射光的强弱与薄膜对光的反射和吸收, 以及光在薄膜与衬底界面处的反射情况有关.

对于波长200 nm到300 nm的入射光, 在经过400 nm(用台阶仪测得的膜厚约400 nm)的c-BN薄膜后, 强度由原来的 I_0 衰减为 I , 即

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d}, \quad (8)$$

把 $\alpha = 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ^[11], $d = 400 \text{ nm}$ 代入(8)式, 得 $I/I_0 = 1.8\%$, 因此可以认为这里的c-BN薄膜对于200 nm到300 nm的入射光几乎全部吸收, 可以看作厚膜, 因此可以应用K-K关系计算光学常数.

用 Matlab 6.5 编程, 利用(5)和(6)式计算波长从200 nm到300 nm内, 所有波长的光在经过c-BN薄膜后的相位变化 $\alpha(\lambda)$ 值. 把 $\alpha(\lambda)$ 代入(3)式中得到

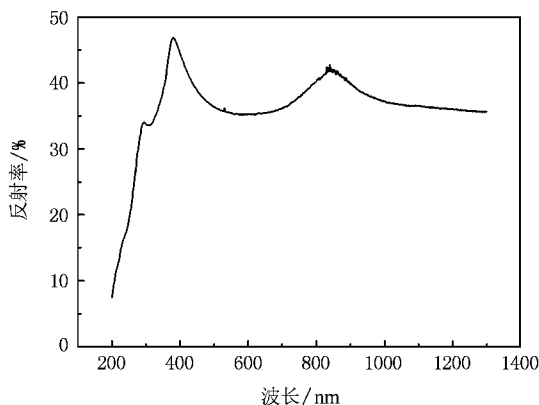


图2 沉积在p型Si衬底上的c-BN薄膜的反射谱

c-BN薄膜的消光系数 K . 再利用(7)式计算c-BN薄膜对应不同波长的光的吸收系数 a . 图3给出了c-BN薄膜折射率和吸收系数随波长变化的曲线.

从图3可以看出, 吸收系数在波长200 nm到300 nm范围内的数量级为 10^5 cm^{-1} , 这和文献[1]同时用反射谱和透射谱计算出的结果一致.

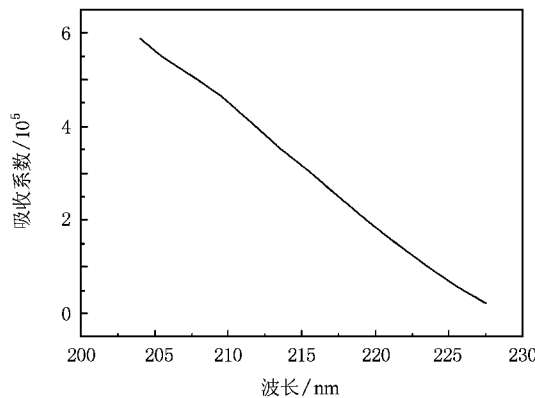


图3 c-BN薄膜吸收系数随波长的变化

c-BN薄膜的吸收系数和光学带隙的关系^[11]可以写成

$$ah\nu = K(h\nu - E_g)^p, \quad (9)$$

(9)式中 a 为光的吸收系数, $h\nu$ 为光子的能量, E_g 为光学带隙, K 为与材料性质有关的常数, p 则为与薄膜的成分和结构有关的常数. 对于直接带隙半导体h-BN $p = 1/2$, 对于间接带隙半导体c-BN $p = 2$. 本文研究的立方氮化硼薄膜中既含有c-BN, 又含有h-BN, 它的 p 值应在 $1/2$ 和 2 之间. 对于混合相的立方氮化硼薄膜, 文献[1]取 $p = 1$, 这显得过于简单, 本文取 $p = 3/2\varphi + 1/2$, 其中 φ 是c-BN薄膜中立方相的相对含量.

图 4 给出了薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/p}$ 随 $h\nu$ 的变化曲线, 图中光子的能量区间在 c-BN 薄膜的吸收边附近, $(\alpha h\nu)^{1/p}$ 随 $h\nu$ 的变化呈现明显的线性关系, 这与文献 [1, 7] 报道一致, 拟合直线与横轴的交点所对应的能量值即为光学带隙 E_g , 求得 c-BN 薄膜的光学带隙 $E_g = 5.38$ eV.

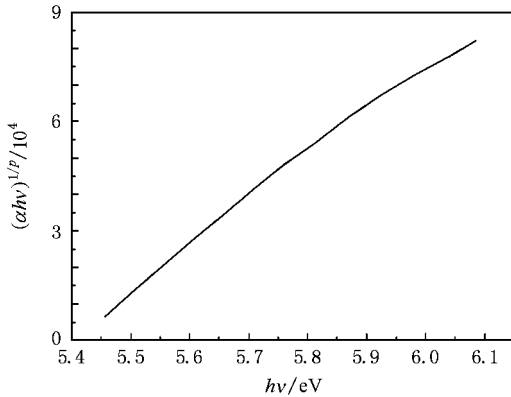


图 4 c-BN 薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/p}$ 随 $h\nu$ 的变化曲线

混合相 c-BN 薄膜的光学带隙可以根据经验由下式计算:

$$E_g = \chi_c E_c + \chi_h E_h = 6.4\chi_c + 4.2(1 - \chi_c), \quad (10)$$

式中 χ_c 为混合相 c-BN 薄膜中立方相的相对含量, $E_c = 6.4$ eV, $E_h = 4.2$ eV 分别为纯的 c-BN 和 h-BN 的光学带隙值^[7]. 根据这个经验公式计算了上述样品的光学带隙宽度为 5.42 eV, 这一计算结果和我们通过反射光谱计算得到的结果 5.38 eV 吻合得很好.

表 2 不同立方相含量的 c-BN 薄膜的光学带隙

立方相含量 $\varphi/\%$	0	27.3	35.0	43.5	55.4
E_{g1}/eV	4.58	4.69	5.08	5.23	5.38
E_{g2}/eV	4.20	4.80	4.97	5.16	5.42

用同样的方法计算了另外 4 个样品(样品编号为 A, B, C, D)的光学带隙, 这四个样品的立方相含量分别为 0%, 27.3%, 35.0%, 43.5%, 它们的红外谱图如图 5 所示, 反射谱如图 6 所示, 光学带隙的计算结果如表 2 所示, 表中的 E_{g1} 是用反射谱计算得到的光学带隙, E_{g2} 是用经验(10)式得到的光学带隙. 对不同的立方相含量 φ 的 c-BN 薄膜, E_{g1} 和 E_{g2} 都

非常接近, 随着薄膜中立方相含量 φ 的增加, c-BN 薄膜的光学带隙随之增大.

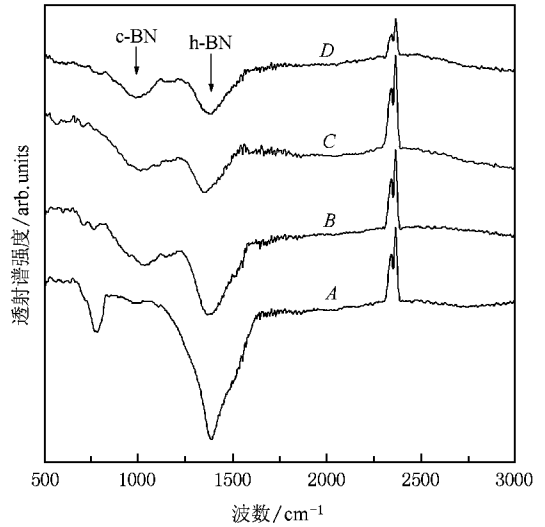


图 5 c-BN 薄膜 A, B, C, D 的红外吸收谱图

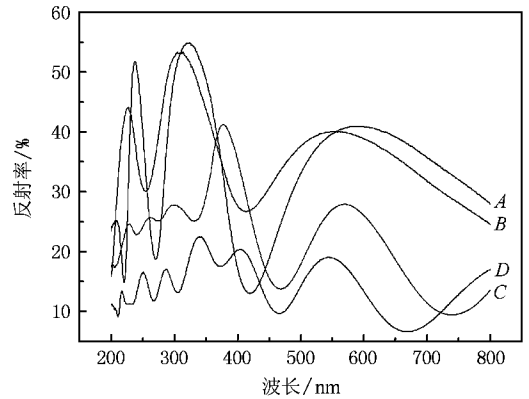


图 6 c-BN 薄膜 A, B, C, D 的反射谱

5. 结 论

利用 K-K (Kramers-Kronig) 关系从反射谱计算出 c-BN 薄膜的光吸收系数, 进而确定 c-BN 薄膜的光学带隙. 对于含有混合相的 c-BN 薄膜, 其吸收系数和光子能量的关系在吸收边附近满足公式 $\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^p$ ($p = 3/2\varphi + 1/2$, φ 是 c-BN 薄膜中立方相的相对含量), 由此式确定的光学带隙和经验值符合得非常好. 随着薄膜中立方相含量 φ 的增加, c-BN 薄膜的光学带隙随之增大, 对于立方相含量为 55.4% 的 c-BN 薄膜, 光学带隙为 5.38 eV.



- [1] Chen G H , Zhang X W , Wang B , Song X M , Cui B T , Yan H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 10
- [2] Noriyuki M , Kazunori M , Osamu M , Masami F , Takeo H 1989 *Phys. Rev. B* **40** 12028
- [3] Hamide K , Sltkl E , Amirullah M 2004 *J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **86** 223
- [4] Koji O , Hatsuo I 1988 *Applied Spectroscopy* **42** 952
- [5] Deng J X , Wang B , Yan H , Chen G H 2001 *J. Semiconductors* **22** 66 (in Chinese) [邓金祥、王 波、严 辉、陈光华 2001 半导体学报 **22** 66]
- [6] Chen G , Deng J X , Zhang S J , Song X M , Wang B 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 83 (in Chinese) [陈光华、邓金祥、张生俊、宋雪梅、王 波 2001 物理学报 **50** 83]
- [7] Zhang X W , Zou Y J , Wang B , Song X M , Yan H , Chen G H , Wong S P 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 1957

Optical band gap of cubic boron nitride thin films deposited by sputtering^{*}

Deng Jin-Xiang^{1†} Wang Xu-Yang¹⁾ Yao Qian¹⁾ Zhou Tao¹⁾ Zhang Xiao-Kang²⁾

¹ *School of Applied Mathematics & Physics , Beijing University of Technology , Beijing 100022 , China)*

² *School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)*

(Received 4 February 2008 ; revised manuscript received 1 April 2008)

Abstract

Cubic boron nitride thin films were deposited on silicon (100) substrates by sputtering. The films were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The reflectance $R(\lambda)$ of the films was obtained as a function of incident photon wavelengths and the thickness of the films was measured by Alpha-step. Using Kramers-Kronig transform and the reflectance spectrum $R(\lambda)$, we calculated the absorption coefficient. The optical band gap was found to be 5.38 eV for the films containing 55.4% of cubic phase.

Keywords : cubic boron nitride thin films , optical band gap , Kramers-Kronig transform

PACC : 7865K , 7850G

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant No. 4072007) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60376007) , and the Funding Project for Academic Human Resources Development in Institution of Higher Learning under the Jurisdiction of Beijing Municipality of China.

[†] E-mail : jdeng@bjut.edu.cn