

УДК 544.556.1:539.25:544.171.6

**РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА БОРА,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОДЛОЖКАХ Co/Si И CoO<sub>x</sub>/Si**

**Ю.В. Федосеева, М.Л. Косинова, С.А. Прохорова, И.С. Меренков, Л.Г. Булушева,  
А.В. Окотруб, Ф.А. Кузнецов**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: fedoseeva@niic.nsc.ru*

*Статья поступила 16 декабря 2011 г.*

Пленки карбонитрида бора синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы смеси триэтиламинборана и аммиака на подслое металлического или окисленного кобальта на подложке Si(100). Методом растровой электронной микроскопии показано, что поверхность образца BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Co/Si имеет однородную мелкозернистую структуру; на поверхности образца BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/CoO<sub>x</sub>/Si обнаружены нитевидные образования. Электронное строение пленок исследовано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения. Анализ спектров показал, что синтезированные пленки BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> состоят из графитовых областей, областей гексагонального нитрида бора (*h*-BN), а также компонент сложного состава BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, в которых присутствуют связи B—C, N—C, B—O, N—O и C—O. Осаждение пленки BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> на CoO<sub>x</sub>/Si привело к увеличению количества связей C—O, N—O, B—O и C—N и уменьшению графитовой и *h*-BN-составляющих, а также числа связей C—B. Из данных РФЭС оценен элементный состав поверхности образца BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/CoO<sub>x</sub>/Si. Установлено, что пленка состоит из 66 ат.% графитовой компоненты, 3 ат.% *h*-BN и 31 ат.% составляют компоненты сложного состава C<sub>0,46</sub>B<sub>0,11</sub>N<sub>0,05</sub>O<sub>0,38</sub>.

**Ключевые слова:** карбонитрид бора, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения, электронное строение.

#### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки карбонитрида бора имеют широкий спектр применения благодаря полупроводниковому характеру проводимости и высоким прочностным характеристикам [ 1 ]. Одним из методов синтеза пленок карбонитрида бора является химическое осаждение из газовой фазы. Наряду с типом исходного летучего соединения и условиями синтеза, подложка является одним из наиболее существенных параметров, влияющих на морфологию и химическое строение пленок карбонитрида бора. Использование в качестве подслоя пленок переходных металлов может привести к получению пленок карбонитрида бора нового состава и микроструктуры. В частности, кобальт, как было показано ранее, катализирует процесс синтеза углеродных нанотрубок и каркасных BN-наночастиц [ 2, 3 ]. Предполагается, что в процессе синтеза тройного соединения BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> переходной металл подложки может проявлять свойства катализатора и ускорять или замедлять рост определенной фазы. В работе [ 4 ] было показано, что в результате пиролиза прекурсоров различного состава с использованием кобальта в качестве катализатора происходит рост CN- и BCN-нанотрубок и не образуются BN-нанотрубки. Нанесение пленок карбонит-

рида бора методом лазерного испарения на нагретую до 800 °С поверхность никеля привело к образованию тройного соединения, в то время как пленки карбонитрида бора, осажденные на кремниевую подложку, состояли из смеси фаз графита и нитрида бора [ 5 ].

В настоящей работе проведено исследование морфологии и электронного строения пленок карбонитрида бора, осажденных на подслои металлического или окисленного кобальта. Электронно-микроскопическое исследование поверхности образцов осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для установления электронного строения пленок использовали методы спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения (NEXAFS), которые являются чувствительными к локальному окружению атома.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

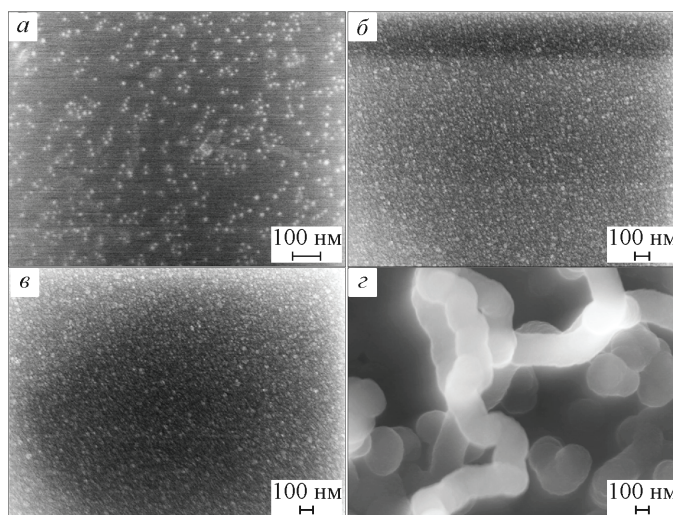
Пленки кобальта были получены в установке НВА Carl Zeiss Jena напылением на подложки при комнатной температуре и вакууме  $7 \cdot 10^{-3}$  Па при термическом испарении порошка кобальта (марка 99+, Merck KGaA) из танталовой лодочки. Расстояние от нагревателя до подложки составляло 80 мм. В качестве подложек использовали полированные пластины Si(100) КЭФ-4.5, прошедшие очистку поверхности путем ее обезжиривания с последующим травлением в аммиачно-перекисном и соляно-перекисном растворах и сушкой в потоке азота. Термическое окисление пленки кобальта осуществлялось при 800 °С. Подложки Co/Si и CoO<sub>x</sub>/Si использовались для синтеза пленок карбонитрида бора BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> методом химического осаждения из газовой фазы смеси триэтиламинборана (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N·BH<sub>3</sub> и аммиака при пониженном давлении [ 6 ]. Температуру подложки во время осаждения поддерживали 800 °С. Осаждение пленок BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> на Si и Co/Si осуществляли в одном синтезе.

Исследование поверхности полученных структур Co/Si, BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Si, BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Co/Si и BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/CoO<sub>x</sub>/Si проводили методом РЭМ на микроскопе JSM-6700 F. Спектры КРС были измерены на Spex 1877 triple спектрометре при возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda = 488$  нм). Спектры NEXAFS и РФЭС регистрировались на станции синхротронного излучения BESSYII с использованием Российско-Германского канала вывода и монохроматизации излучения и измерительной станции MUSTANG. НК-, СК- и ВК-спектры поглощения измеряли в диапазоне энергий 395—420 эВ, 280—330 эВ и 188—210 эВ с использованием метода регистрации полного квантового выхода электронов при фотоэффекте. Степень монохроматичности падающего излучения составляла ~0,1 эВ. Спектры NEXAFS были нормированы на ток с золотой сетки, который измеряли одновременно с током с образца. Регистрацию спектров РФЭС осуществляли с использованием полусферического анализатора VG CLAM-4. Энергия возбуждения фотонов составляла 800 эВ. Во время проведения эксперимента давление в вакуумной камере поддерживали равным  $\sim 10^{-7}$  Па. Сдвиг энергетической шкалы в спектрах РФЭС, связанный с эффектом зарядки образца, составлял 2,8 эВ, калибровку спектров осуществляли по энергии связи высокоинтенсивной компоненты C1s-спектра при 284,5 эВ, которая соответствует атомам углерода в графитовой решетке.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изображения РЭМ поверхности структур Co/Si, BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Si, BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Co/Si и BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/CoO<sub>x</sub>/Si. В результате термического испарения порошка кобальта образуется пленка, которая равномерно покрывает поверхность кремния (см. рис. 1, а). Толщина пленки кобальта, определенная методом эллипсометрии, составила  $120 \pm 5$  Å. В зависимости от материала подложки поверхность пленок BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> имеет мелкозернистую или нитевидную структуру. Размер зерен BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, синтезированных на поверхности подложек Si и Co/Si, составил ~10 нм (см. рис. 1, б, в). Нитевидные образования, сформировавшиеся на поверхности CoO<sub>x</sub>/Si, имеют примерно одинаковый диаметр ~200 нм (см. рис. 1, г). Таким образом, наличие подслоя кобальта на поверхности кремния не привело к изменению компактной мелкозернистой структуры

Рис. 1. Изображения РЭМ пленки кобальта на Si(100) (а) и пленок  $BC_xN_y$ , синтезированных на различных подложках: Si(100) (б), Co/Si (в),  $CoO_x/Si$  (г)



пленки  $BC_xN_y$ , в то время как предварительное окисление кобальта существенным образом повлияло на ее морфологию.

Сопоставление спектров NEXAFS, измеренных вблизи СК-, НК- и ВК-краев поглощения, структур  $BC_xN_y/Co/Si$  и  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  приведено на рис. 2. Для выявления различий в спектрах образцов были построены разностные кривые (см. рис. 2, кривые 3). Максимумы и минимумы, наблюдаемые в разностных кривых, соответствуют парциальным электронным состояниям, которые возникли или исчезли в пленке карбонитрида бора в результате предварительного окисления подслоя кобальта. В табл. 1 представлены энергетическое положение основных максимумов NEXAFS спектров образцов и отнесение этих максимумов к типу связи в пленке карбонитрида бора. Жирным шрифтом выделены спектральные особенности, интенсивность которых выше в спектре образца  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  по сравнению со спектром образца  $BC_xN_y/Co/Si$ .

В СК-спектрах NEXAFS исследуемых образцов можно выделить основные особенности, обозначенные С1—С6 (см. рис. 2, а). Наличие характерных для графита  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -резонансов при 285,4 и 293,0 эВ [7], обозначенных как С2 и С6, указывает на присутствие в образцах графеновых фрагментов. Остальные спектральные особенности относятся к атомам углерода, которые находятся в химическом окружении, отличном от графитового. Согласно работам [8, 9],

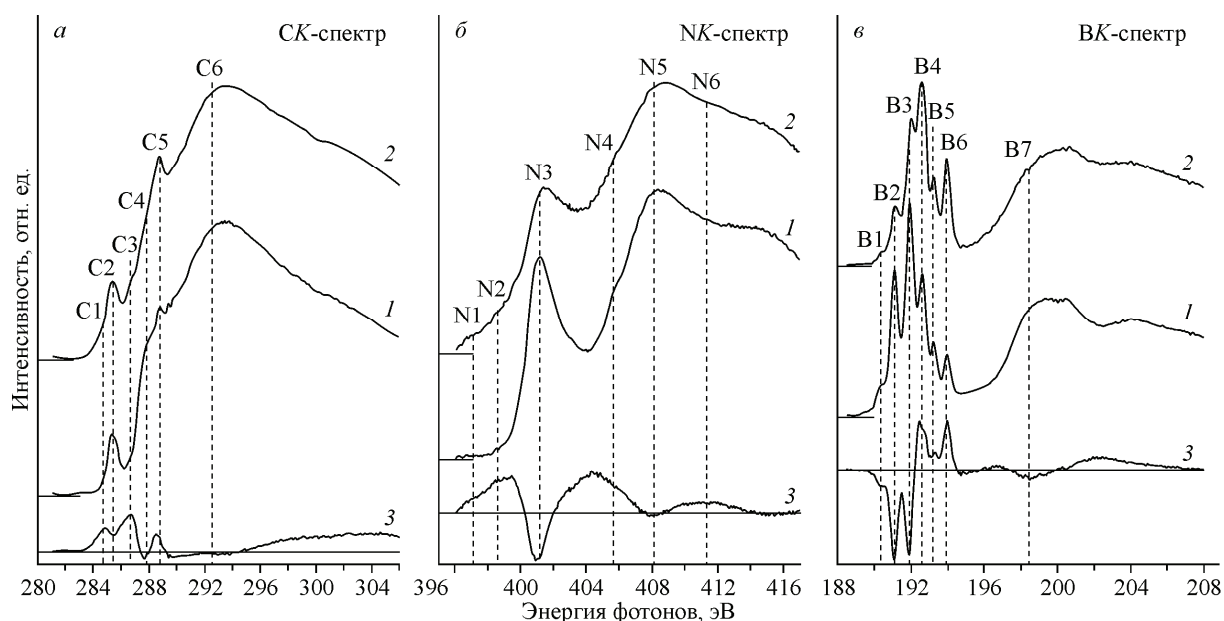


Рис. 2. Сопоставление спектров NEXAFS, измеренных вблизи СК- (а), НК- (б) и ВК-краев поглощения (в) образцов  $BC_xN_y/Co/Si$  (кривая 1) и  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  (кривая 2). Кривые 3 были построены как разница между спектрами образцов  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  и  $BC_xN_y/Co/Si$

Энергия ( $E$ ) и интерпретация особенностей СК-, НК- и ВК-спектров NEXAFS образцов  $BC_xN_y/Co/Si$  и  $BC_xN_y/CoO_x/Si$

$E$ , эВ	Связь	$E$ , эВ	Связь	$E$ , эВ	Связь	$S_1$ , ат.%	$S_2$ , ат.%
NEXAFS СК-спектр		NEXAFS НК-спектр		NEXAFS ВК-спектр			
<b>C1</b>	<b>284,8</b>	<b>N1</b>	<b>397,5</b> $\pi^*(N=C)$	<b>B1</b>	190,4 $\pi^*(B-C_2N)$	7±1	3±1
<b>C2</b>	285,4 $\pi^*(C=C)$	<b>N2</b>	<b>399,0</b> $\pi^*(N=C)$	<b>B2</b>	191,2 $\pi^*(B-CN_2)$	25±3	13±1
<b>C3</b>	<b>286,7</b> C—O	<b>N3</b>	401,1 $\pi^*(B=N)$	<b>B3</b>	192,0 $\pi^*(B-N_3)$	36±4	29±3
<b>C4</b>	287,6 C—B, C—O	<b>N4</b>	<b>405,7</b> $\sigma_1^*(B=N), N—O$	<b>B4</b>	<b>192,6</b> $\pi^*(B-O_2C, B-ON_2)$	<b>20±2</b>	<b>31±3</b>
<b>C5</b>	<b>288,8</b> C—N, C—O	<b>N5</b>	407,9 $\sigma_2^*(B=N)$	<b>B5</b>	<b>193,2</b> $\pi^*(B-O_2N)$	<b>7±1</b>	<b>10±1</b>
<b>C6</b>	293,0 $\sigma^*(C=C)$	<b>N6</b>	<b>411,0</b> N—O	<b>B6</b>	<b>193,9</b> $\pi^*(B-O_3)$	<b>5±1</b>	<b>14±1</b>
				<b>B7</b>	198,4 $\sigma^*(B=N)$		

Примечание.  $S_1$  и  $S_2$  — относительная площадь компонент B1—B6  $\pi^*$ -резонанса ВК-спектров NEXAFS образцов  $BC_xN_y/Co/Si$  и  $BC_xN_y/CoO_x/Si$ .

особенности C4 и C5 при 287,6 и 288,8 эВ соответствуют атомам углерода, связанным с атомами бора и азота, кроме того, в спектральную область при 286—289 эВ (особенности C3—C5) могут вносить вклад атомы углерода, образующие связь с кислородсодержащими группами [10]. Сравнение СК-спектров NEXAFS структур  $BC_xN_y/Co/Si$  и  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  показало, что в спектре образца  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  наблюдается уменьшение интенсивности особенностей C2 при 285,4 эВ и C4 при 287,6 эВ, относящихся к связям  $\pi^*(C=C)$  и C—B, и увеличение интенсивности особенностей C3 и C5 при 286,7 и 288,8 эВ, которые соответствуют атомам углерода, связанным с атомами азота и кислорода. Также в спектре образца  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  проявилось низкоэнергетическое плечо C1 при 284,8 эВ, природа которого до сих пор не ясна, его можно отнести к C—Co или *sp*-гибридизованным атомам углерода. Данная особенность наблюдалась в спектре NEXAFS нанокompозитной пленки состава  $CCo_x$  и была отнесена к гибридизации  $C2p$ - и  $Co3d$ -состояний [11]. Таким образом, сравнительный анализ СК-спектров NEXAFS показал, что окисление подслоя кобальта привело к увеличению количества связей C—O и C—N и уменьшению количества связей C—C и C—B в пленке карбонитрида бора.

НК-спектры NEXAFS образцов  $BC_xN_y/Co/Si$  и  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  представлены особенностями N3, N4 и N5 при 401,1, 405,7 и 407,9 эВ, которые соответствуют  $\pi^*$ -,  $\sigma_1^*$ - и  $\sigma_2^*$ -резонансам гексагонального нитрида бора (*h*-BN) [12]. Следовательно, в образцах можно выделить области, структура которых подобна *h*-BN. Однако, большая ширина  $\pi^*$ -резонанса и сглаженная форма  $\sigma_1^*$ - и  $\sigma_2^*$ -резонансов указывают на то, что в образцах присутствуют атомы азота в электронном состоянии, отличном от электронного состояния атомов азота в идеальном *h*-BN. По сравнению со спектром  $BC_xN_y/Co/Si$  в спектре  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  наблюдаются дополнительные особенности в низкоэнергетической области при 397,5 и 399,0 эВ, обозначенные как N1 и N2, однако максимумы N3—N5, соответствующие *h*-BN, остаются доминирующими. Низкоэнергетические особенности при 398—399 эВ наблюдались в спектрах пленок  $CN_x$  и азотсодержащих углеродных нанотрубок и были отнесены к  $\pi^*$ -связи между атомами азота и атомами углерода [13, 14], причем особенность N1, скорее всего, соответствует двухкоординированным атомам азота, а особенность N2 — трехкоординированным атомам азота. Кроме того, особенности, расположенные ниже  $\pi^*$ -резонанса *h*-BN, могут быть сформированы атомами азота, окружающими вакансионные дефекты в сетке *h*-BN [15]. Увеличение интенсивности при 404 и 411 эВ в спектре образца  $BC_xN_y/CoO_x/Si$ , вероятнее всего, связано с образованием окисленных состояний азота, подобно N-оксиду пиридина [16]. Более того, уменьшение интенсивности  $\pi^*$ - и  $\sigma_2^*$ -резонансов *h*-BN в спектре образца  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  указывает на уменьшение количества связей B—N. Таким образом, из НК-спектров NEXAFS следует, что окисление подслоя кобальта при-

водит к уменьшению содержания компоненты  $h$ -BN и увеличению количества связей N—C и N—O в пленке карбонитрида бора.

ВК-спектры NEXAFS исследуемых образцов представлены набором узких  $\pi^*$ -резонансов B1—B6 и широким максимумом B7 в высокоэнергетической области спектра, который соответствует  $\sigma^*$ -состояниям. Наличие интенсивных  $\pi^*$ -резонансов и энергетическое положение  $\sigma^*$ -резонанса в ВК-спектрах образцов подтверждает формирование пленок карбонитрида бора гексагональной структуры. Особенность B3 при 192 эВ обычно относят к  $\pi^*$ -состояниям атомов бора в  $h$ -BN, где атомы бора связаны с тремя атомами азота (B—N<sub>3</sub>) [12]. Максимумы B1—B6 наблюдались ранее в спектрах тройных соединений BCN, полученных методом PECVD, в результате помола в шаровой мельнице смеси графита и нитрида бора, при магнетронном распылении мишеней из графита и нитрида бора, при осаждении с помощью ионных пучков [8, 9, 17—20]. Высокоэнергетические максимумы B4—B6 также проявлялись в спектрах BN-нанотрубок и  $h$ -BN после ионной бомбардировки [21, 22]. Природа максимумов B4—B6 до сих пор однозначно не установлена, некоторые авторы относят их к атомам бора, окружающим одно- или двухатомную азотную вакансию в структуре  $h$ -BN [23]. В других работах считается, что данные максимумы соответствуют атомам бора в структуре нитрида бора, связанным с одним (максимум B4), двумя (максимум B5) или тремя (максимум B6) атомами углерода или кислорода, которые замещают атомы азота [8, 21, 24]. Следует отметить, что энергетическое положение особенности B6 совпадает с  $\pi^*$ -резонансом в спектре борного ангидрида, где атомы бора связаны с тремя атомами кислорода (B—O<sub>3</sub>), а  $\pi^*$ -резонанс карбида бора B<sub>4</sub>C расположен при более низких энергиях, чем  $\pi^*$ -резонанс  $h$ -BN [18, 25]. Из данных об энергетическом положении  $\pi^*$ -резонансов в спектрах B<sub>4</sub>C,  $h$ -BN и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и результатов моделирования химического сдвига  $1s$ -уровня бора, представленных в работе [26], мы предположили, что особенности B1 и B2 соответствуют атомам бора, которые образуют связь с двумя атомами углерода и одним атомом азота B—C<sub>2</sub>N, и атомам бора, которые образуют связь с одним атомом углерода и двумя атомами азота B—CN<sub>2</sub>, а особенности B4, B5 и B6 относятся к атомам бора в окружении B—O<sub>2</sub>C или B—ON<sub>2</sub>, B—O<sub>2</sub>N и B—O<sub>3</sub> соответственно (см. табл. 1).

В ВК-спектре образца BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/CoO<sub>x</sub>/Si наблюдается увеличение интенсивностей особенностей B4—B6, подтверждающее предположение о том, что природа этих особенностей связана с образованием связей между бором и кислородом. Наблюдаемое уменьшение интенсивностей особенностей B1—B3 подтверждает выводы, сделанные из анализа СК- и НК-спектров NEXAFS об уменьшении количества связей B—C и B—N в образце BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/CoO<sub>x</sub>/Si по сравнению с образцом BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Co/Si. Следует отметить, что сдвиг B1-B3 компонент на 0,2—0,5 эВ в спектре BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/CoO<sub>x</sub>/Si указывает на изменение электронного состояния атомов бора, не связанных с кислородом, при увеличении количества окисленного бора в образце. Следовательно, можно предположить, что в окисленной пленке карбонитрида бора кислородсодержащие области находятся в непосредственной близости от неокисленных областей, т.е. атомы кислорода достаточно равномерно распределены в пленке. Следует отметить, что в СК- и ВК-спектрах NEXAFS образца BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Co/Si также четко проявляются особенности C3—C5 и B4—B6, которые относятся к окисленным состояниям углерода и бора. Окисление пленки карбонитрида бора может происходить в процессе осаждения из газовой фазы, где источником кислорода могут служить остаточные пары воды в вакууме, кислородсодержащие молекулы, сорбированные на стенках реактора, окисленная поверхность кремния и прочее. Свежеприготовленная пленка BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> также может окисляться в результате взаимодействия с окружающей атмосферой, кислородсодержащие молекулы взаимодействуют с вакансионными дефектами, образовавшимися в структуре пленки в процессе синтеза.

Для оценки соотношения атомов бора, находящихся в различных химических состояниях, область ВК-спектров NEXAFS образцов, которая соответствует  $\pi^*$ -состояниям, была разложена на шесть компонент B1—B6 гауссовой формы (рис. 3). Энергия и относительная площадь компонент представлена в табл. 1. Согласно данной оценке в образце BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Co/Si около 32 % атомов бора образует связь с атомами углерода, ~36 % атомов бора находится в окружении трех

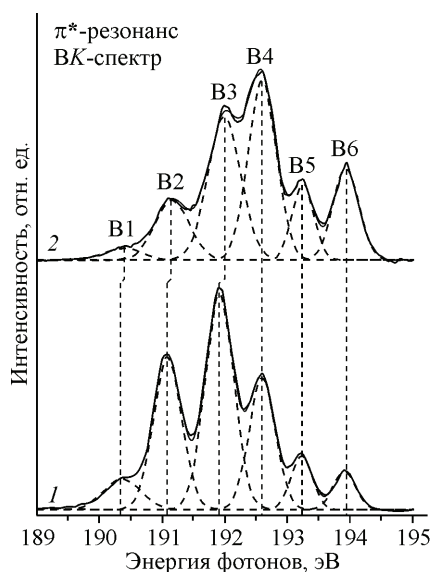


Рис. 3. Разложение  $\pi^*$ -резонансов ВК-спектров NEXAFS образцов  $\text{BC}_x\text{N}_y/\text{Co}/\text{Si}$  (кривая 1) и  $\text{BC}_x\text{N}_y/\text{CoO}_x/\text{Si}$  (кривая 2) на шесть компонент гауссовой формы

атомов азота и  $\sim 32\%$  атомов бора образовали связь с кислородом. В образце  $\text{BC}_x\text{N}_y/\text{CoO}_x/\text{Si}$  количество атомов бора, участвующих в связи  $\text{B}-\text{C}$ , и атомов, связанных с тремя атомами азота, уменьшилось до  $\sim 16$  и  $29\%$ , в то время как содержание окисленных атомов бора в образце около  $55\%$ .

Таким образом, анализ спектров NEXAFS показал, что в результате химического осаждения из газовой фазы образуются пленки карбонитрида бора гексагональной структуры, в которых можно выделить графеновые области и области  $h\text{-BN}$ . Вместе с тем в пленках наблюдаются области сложного состава  $\text{BC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ , в которых присутствуют связи между атомами бора, углерода, азота и кислорода. В процессе синтеза или при взаимодействии с воздухом в структуру

пленки карбонитрида бора, осажденной на подслое металлического кобальта, встроились атомы кислорода, образовав ковалентные связи с атомами углерода и бора. Предварительное окисление слоя кобальта привело к увеличению концентрации кислорода в пленке карбонитрида бора, свидетельствующее о том, что синтез пленки происходит непосредственно на подложке. Атомы кислорода с подслоя  $\text{CoO}_x$  встроились в структуру пленки карбонитрида бора, образовав связь с атомами углерода, азота и бора, при этом доля графитовой и  $h\text{-BN}$  составляющих существенно уменьшилась. Кроме того, установлено, что наличие кислорода на подложке препятствует образованию связей  $\text{C}-\text{B}$  и вызывает образование связей  $\text{C}-\text{N}$ .

С целью более детального изучения химического состояния атомов кислорода на поверхности образца  $\text{BC}_x\text{N}_y/\text{CoO}_x/\text{Si}$  было проведено измерение спектров РФЭС. Обзорный спектр РФЭС показал наличие на поверхности пленки углерода как доминирующего элемента, а также присутствие азота ( $\sim 3$  ат.%), бора ( $\sim 5$  ат.%) и кислорода ( $\sim 12$  ат.%). Наличие в спектрах РФЭС и NEXAFS характерных линий кобальта не было зафиксировано, и это значит, что пленка  $\text{BC}_x\text{N}_y$  равномерно покрывает всю поверхность кобальта. Более детальная информация о химическом составе образца  $\text{BC}_x\text{N}_y/\text{CoO}_x/\text{Si}$  была получена из анализа  $\text{C}1s$ -,  $\text{N}1s$ -,  $\text{B}1s$ - и  $\text{O}1s$ -спектров РФЭС, которые были разложены на компоненты, представляющие собой свертки функций Гаусса и Лоренца (рис. 4). Результаты разложения, значения энергий связи компонент и их относительная интенсивность представлены в табл. 2. Интерпретация спектров осуществлялась на основе данных РФЭС для  $\text{VCN}$ -нанотрубок и пленок карбонитрида бора после обработки кислородной плазмой [27, 28]. Соотношение химически неэквивалентных атомов бора, азота,

Т а б л и ц а 2

Энергия связи ( $E_{\text{св}}$ ) и интерпретация компонент  $\text{C}1s$ -,  $\text{N}1s$ -,  $\text{B}1s$ - и  $\text{O}1s$ -спектров РФЭС образцов  $\text{BC}_x\text{N}_y/\text{Co}/\text{Si}$  и  $\text{BC}_x\text{N}_y/\text{CoO}_x/\text{Si}$

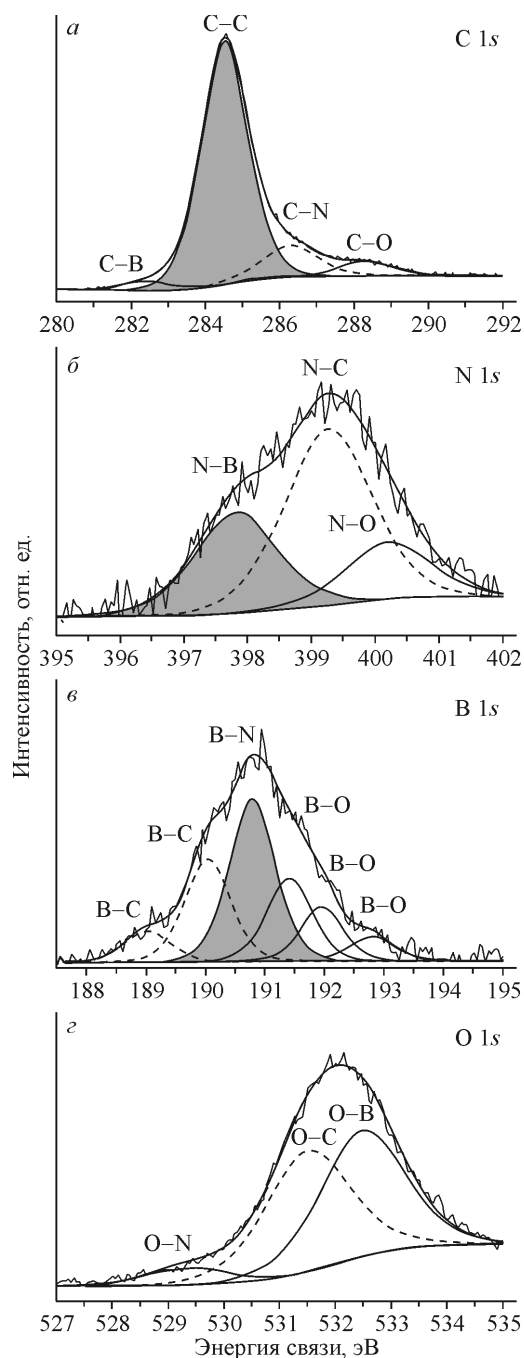
$E$ , эВ	Связь	ат.%	$E$ , эВ	Связь	ат.%	$E$ , эВ	Связь	ат.%	$E$ , эВ	Связь	ат.%	$E$ , эВ	Связь	ат.%
РФЭС $\text{C}1s$ -спектр			РФЭС $\text{N}1s$ -спектр			РФЭС $\text{B}1s$ -спектр			РФЭС $\text{O}1s$ -спектр					
282,4	$\text{C}-\text{B}$	$3\pm 1$	397,8	$\text{N}-\text{B}$	$30\pm 3$	189,0	$\text{B}-\text{C}_2$	$7\pm 1$	191,4	$\text{B}-\text{O}_1$	$18\pm 2$	592,3	$\text{O}-\text{N}$	$7\pm 1$
284,5	$\text{C}-\text{C}$	$82\pm 8$	399,3	$\text{N}-\text{C}$	$53\pm 5$	190,0	$\text{B}-\text{C}_1$	$23\pm 2$	191,9	$\text{B}-\text{O}_2$	$10\pm 1$	531,5	$\text{O}-\text{C}$	$45\pm 5$
286,3	$\text{C}-\text{N}$	$5\pm 1$	400,2	$\text{N}-\text{O}$	$17\pm 2$	190,8	$\text{B}-\text{N}_3$	$36\pm 4$	192,8	$\text{B}-\text{O}_3$	$6\pm 1$	532,5	$\text{O}-\text{B}$	$48\pm 5$
288,3	$\text{C}-\text{O}$	$10\pm 1$												

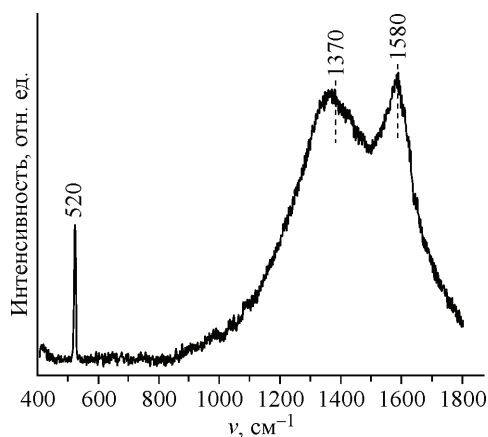
Примечание. Концентрацию химически неэквивалентных атомов  $\text{C}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{B}$  и  $\text{O}$  определяли из разложения спектров РФЭС.

Рис. 4. C1s- (а), N1s- (б), B1s- (в) и O1s- (г) спектры РФЭС образца  $BC_xN_y/CoO_x/Si$ . Аппроксимация спектров осуществлялась комбинацией функций Гаусса и Лоренца

углерода и кислорода было оценено из разложения спектров РФЭС внутренних уровней с учетом предположения, что значения площадей компонент в разложении спектров 1s-уровней пропорциональны значениям концентрации соответствующих атомов.

C1s-спектр РФЭС представлен доминирующей компонентой при 284,5 эВ, которая соответствует графеновому углероду. Около 10 % атомов углерода входят в состав кислородсодержащих групп (компонента спектра при 288,3 эВ) и лишь около 3 и 5 % атомов углерода образовали связь с бором и азотом (компоненты спектра при 282,4 и 286,3 эВ). Анализ N1s-спектра РФЭС показал, что низкоэнергетическая компонента при 397,8 эВ соответствует атомам азота, находящимся в окружении бора, подобно *h*-BN (таких атомов в пленке около 30 %). Более 50 % атомов азота образовали связь с атомами углерода (компонента при 399,3 эВ) и ~17 % атомов азота участвуют в образовании связей N—O (компонента при 400,2 эВ). B1s-спектр РФЭС был разложен на шесть компонент. Высокоинтенсивная компонента при 190,8 эВ соответствует атомам бора, связанным с атомами азота. Согласно результатам аппроксимации, таких атомов около 36 %. Остальные атомы бора образовали связь с атомами углерода и кислорода. Было выделено две компоненты в области низких энергий связи при 189,0 и 190,0 эВ, которые соответствуют связям B—C, и три высокоэнергетических компоненты при 191,4, 191,9 и 192,8 эВ, которые относятся к связям B—O. Интерпретация данных максимумов подобна интерпретации особенностей B1—B2 и B4—B6 ВК-спектра NEXAFS (см. табл. 1). При увеличении количества атомов кислорода от одного до трех (углерода от одного до двух) в окружении атома бора происходит увеличение (уменьшение) значения химического сдвига B1s-уровня. Следует отметить, что относительная концентрация химически неэквивалентных атомов бора на поверхности образца  $BC_xN_y/CoO_x/Si$ , определенная из разложения B1s-спектра РФЭС (см. табл. 2), достаточно хорошо соответствует объемной концентрации, определенной из разложения  $\pi^*$ -резонанса ВК-спектра NEXAFS (см. табл. 2). Из анализа C1s-, N1s- и B1s-спектров РФЭС видно, что в пленке карбонитрида бора, осажденной на  $CoO_x/Si$ , атомы кислорода образовали ковалентную связь с атомами углерода, азота и бора. Анализ O1s-спектров показал, что около 48 % атомов кислорода связывается с бором, около 45 % — с углеродом и лишь 7 % — с азотом. То есть кислород с подложки наиболее активно связывается с атомами углерода и бора. Таким образом, данные РФЭС подтверждают, что в образце  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  можно выделить графитовую и *h*-BN составляющие, а также компоненты сложного состава  $BC_xN_yO_z$ , в которых наблюдаются связи B—C, N—C, B—O, C—O, N—O.



Рис. 5. Спектр КРС образца  $BC_xN_y/CoO_x/Si$ 

Спектр КРС структуры  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  показал максимум при  $1580\text{ см}^{-1}$ , соответствующий  $G$ -моду графита, и широкую полосу при  $800\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ , в области которой располагаются максимумы, характерные для оксида бора ( $1166\text{ см}^{-1}$ ),  $h$ -BN ( $1366\text{ см}^{-1}$ ), нитрида углерода и разупорядоченного углерода (рис. 5) [29, 30]. Кроме того, в спектре наблюдается узкий пик при  $520\text{ см}^{-1}$ , характерный для кремния [31]. Низкая интенсивность графитового максимума  $G$  и большая ширина особенности при  $800\text{—}1500\text{ см}^{-1}$  указывают на то, что графитовые,  $h$ -BN и  $BC_xN_yO_z$ -кристаллиты в пленке  $BC_xN_y/CoO_x/Si$  имеют малый размер. Большая ширина резонансных максимумов спектров NEXAFS также подтверждает предположение о малом размере графеновых и  $h$ -BN областей в пленке  $BC_xN_y/CoO_x/Si$ .

### ВЫВОДЫ

Проведено сравнительное исследование морфологии и электронного строения пленок карбонитрида бора, которые были осаждены на поверхность слоев металлического и окисленного кобальта на кремниевой подложке методом химического осаждения из газовой фазы. Установлено, что мелкозернистая морфология пленки карбонитрида бора не меняется при нанесении подслоя кобальта на кремниевую подложку, однако предварительное окисление кобальта привело к формированию крупных нитевидных образований. Рентгеноспектральное исследование позволило установить, что структура пленок карбонитрида бора гексагональная, в них можно выделить графеновые и  $h$ -BN области, а также фрагменты сложного состава  $BC_xN_yO_z$ , в которых присутствуют связи  $B\text{—}C$ ,  $N\text{—}C$ ,  $B\text{—}O$ ,  $N\text{—}O$  и  $C\text{—}O$ . Осаждение пленки карбонитрида бора на окисленную поверхность кобальта привело к увеличению количества связей  $C\text{—}O$ ,  $N\text{—}O$  и  $B\text{—}O$  и уменьшению графеновой и  $h$ -BN составляющих. Кроме того, было установлено, что наличие кислорода на подложке препятствует образованию связей между углеродом и бором и способствует образованию связей между углеродом и азотом в пленке карбонитрида бора. Из анализа спектров РФЭС был оценен элементный состав поверхности пленки карбонитрида бора, осажденной на окисленную поверхность кобальта, и установлено, что в пленке преобладают графеновая составляющая (66 ат.%) и области сложного состава  $C_{0,46}B_{0,11}N_{0,05}O_{0,38}$  (31 ат.%). Анализ данных спектроскопии КРС показал, что пленка карбонитрида бора, осажденная на подслоя окисленного кобальта, содержит фрагменты графена,  $h$ -BN и  $BC_xN_yO_z$  малого размера.

Данная работа выполнена при поддержке Президиума РАН, проект № 6 Программы № 7. Авторы благодарят к.х.н. Е.А. Максимовского (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за исследование морфологии поверхности образцов и С.И. Кожемяченко (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за измерение спектров КРС.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoffmann P., Fainer N., Kosinova M., Baake O., Ensinger W. In: Silicon Carbide Materials, Processing and Applications in Electronic Devices. / Ed. M. Mukherjee. – InTech., 2011. ISBN 978-953-307-968-4. – P. 487 – 546.
2. Somanathan T., Pandurangan A. // Appl. Surf. Sci. – 2008. – **254**. – P. 5643 – 5647.
3. Calderon-Moreno J.M., Pradell T., Crespo D. et al. // Mat. Sci. Eng. B. – 2009. – **162**. – P. 106 – 110.
4. Sen R., Satishkumar B.C., Govindaraj A. et al. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **287**. – P. 671 – 676.
5. Yap Y.K., Wada Y., Yamaoka M. et al. // Diam. Rel. Mat. – 2001. – **10**. – P. 1137 – 1141.
6. Kosinova M.L., Fainer N.I., Sulayeva V.S. et al. // Electrochem. Soc. Proceed. – 2005. – **2005-09**. – P. 1082 – 1087.



7. *Wessely O., Katsnelson O.E.M.I.* // *Phys. Rev. B.* – 2006. – **73**. – P. 075402.
8. *Ray S.C., Tsai H.M., Chiou J.W. et al.* // *Diam. Rel. Mat.* – 2004. – **13**. – P. 1553 – 1557.
9. *Ray S.C., Tsai H.M., Bao C.W. et al.* // *J. Appl. Phys.* – 2004. – **96**, N 1. – P. 208 – 211.
10. *Kuznetsova A., Popova I., Yates J.T. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2001. – **123**. – P. 10699 – 10704.
11. *Abrasonis G., Berndt M., Krause M. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – **112**. – P. 17161 – 17170.
12. *Peter R., Bozanic A., Petravic M. et al.* // *J. Appl. Phys.* – 2009. – **106**. – P. 083523.
13. *Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kudashov A.G. et al.* // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2007. – **244**, N 11. – P. 4078 – 4081.
14. *Hellgren N., Guo J., Luo Y. et al.* // *Thin Solid Films.* – 2005. – **471**. – P. 19 – 34.
15. *Bulusheva L.G., Lavskaya Yu.V., Koroteev V.O. et al.* // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* – 2009. – **4**, N 2. – P. 1 – 5.
16. *Xiao B., Boudou J.P., Thomas K.M.* // *Langmuir.* – 2005. – **21**. – P. 3400 – 3409.
17. *Torres R., Caretti I., Gago R. et al.* // *Diam. Rel. Mat.* – 2007. – **16**. – P. 1450 – 1454.
18. *Gago R., Jiménez I., Albella J.M. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – **78**, N 22. – P. 3430 – 3432.
19. *Gago R., Jiménez I., García I. et al.* // *Vacuum.* – 2002. – **64**. – P. 199 – 204.
20. *Mannan Md.A., Nagano M., Kida T. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2009. – **70**. – P. 20 – 25.
21. *Petravic M., Peter R., Kavre I. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – **12**. – P. 15349 – 15353.
22. *Jiménez I., Jankowski A., Terminello L.J. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – **68**, N 20. – P. 2816 – 2818.
23. *Hemraj-Benny T., Banerjee S., Sambasivan S. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – **7**. – P. 1103 – 1106.
24. *Caretti I., Jiménez I.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – **511**. – P. 235 – 240.
25. *Лавская Ю.В., Дуда Т.А., Коротеев В.О. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 1. – С. 40 – 46.
26. *Caretti I., Jiménez I.* // *J. Appl. Phys.* – 2011. – **110**. – P. 023511.
27. *Kim S.Y., Park J., Choi H.C. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – **129**, N 6. – P. 1705 – 1716.
28. *Aoki H., Masuzumi T., Watanabe D. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – **255**. – P. 3635 – 3638.
29. *Meyer N., Nestler K., Stöckel S. et al.* // *Fresenius. J. Anal. Chem.* – 1999. – **365**. – P. 133 – 135.
30. *Chen Z.Y., Zhao J.P., Yano T. et al.* // *Appl. Phys. A.* – 2002. – **74**. – P. 213 – 216.
31. *Nesheva D., Raptis C., Perakis A. et al.* // *J. Appl. Phys.* – 2002. – **92**, N 8. – P. 4678 – 4683.