

# BCN 三元化合物的简单生长模型

唐璧玉 杨国伟 任志昂 蔡孟秋

(湘潭大学物理系, 湘潭 411105)

(1999 年 5 月 31 日收到; 1999 年 7 月 12 日收到修改稿)

提出了 BCN 三元化合物生长的简单模型. 结果表明: 元素的表面覆盖率、总体生长率、N 元素的生长率和化合物中含 N 量由 N 流量与 B 和 C 流量和之比决定, 且总体生长率存在最大值. 在 N 流量与 B 和 C 流量和之比为定值时, B 和 C 的流量比对此影响甚小, 但 B 和 C 元素的生长率及它们在化合物中的含量则主要由 B 和 C 的流量比决定.

PACC: 6150C; 8110B

## 1 引 言

最近, BCN 化合物激起了人们极大的研究兴趣<sup>[1,2]</sup>. BCN 三元化合物介于六角 BN 和石墨结构之间<sup>[1]</sup>, 具有丰富的半导体性质, 并通过改变其化学配比和原子构图, 其性能具有可控性<sup>[1,3]</sup>. 理论预言表明, 不同成分和结构的 BCN 物质在力学、热学、光学、电学等领域具有一系列优异性能, 有着广泛的应用前景<sup>[4,5]</sup>. 自从 Badzian<sup>[6]</sup>首次报道 BCN 化合物以来, 已用多种不同的方法合成了多种 BCN 化合物, 但合成的 BCN 物质中含 N 量都不高<sup>[7]</sup>. 而含 N 量是二元 BCN 物质中重要的参数, 对合成物的生长、结构、性能起着关键的作用. 为此, 需要从微观角度和动力学过程探索 BCN 物质的生长. 本文基于简单模型对 BCN 生长过程作了初步分析, 为进一步探索 BCN 化合物的生长机理, 合成预想配比的化合物提供了启示.

## 2 理论模型

根据 BCN 三种元素的化学性质, 在沉积 BCN 化合物的过程中, B 元素和 C 元素既可以以元素单质形式存在, 也都能与 N 元素结合或互相结合形成化合物, 因而容易实现其沉积. 而 N 元素只能以与 B 或 C 形成的化合物的形式存在, 其含量受到限制. 实验上为提高 N 含量而增加 N 流量时观察到生长率有所下降, 这主要归结于两个方面, 一是生长过程中 N-N 形成时产生的 N<sub>2</sub> 分子蒸发<sup>[8]</sup>; 一是 C-N 形

成时部分 CN 分子的蒸发<sup>[9]</sup>. 因此 BCN 物质的生长是沉积过程中凝聚和腐蚀过程相互竞争的结果.

基于上述物理化学特征, 只考虑一般的动力学过程, 忽略其中的细节, 则生长表面上 B, C, N 三种元素的覆盖率变化方程可表示为

$$\frac{d\theta_C}{dt} = F_C(\theta_B + \theta_N) - F_B\theta_C - F_N\theta_C p + F_N\theta_C(1-p)\theta_C + F_N\theta_N\theta_C, \quad (1)$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = F_B(\theta_C + \theta_N) - (F_C + F_N)\theta_B + F_N\theta_N\theta_B + F_N\theta_C(1-p)\theta_B, \quad (2)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = F_N\theta_B + F_N\theta_C p + F_N\theta_C(1-p)\theta_N - (F_C + F_B + F_N)\theta_N, \quad (3)$$

(1) 式等号右边第一项为入射 C 流沉积在 B, N 上引起的 C 覆盖率变化, 第二项为入射 B 流沉积在 C 原子上而引起的 C 覆盖率的减少, 第三和第四项为入射 N 流沉积在 C 上引起的 C 覆盖率变化, 其中第三项为沉积下来而未能蒸发掉的 CN 部分引起的 C 覆盖率的减小, 第四项为蒸发部分引起的 C 覆盖率的增大, 且假定了 CN 蒸发后出现 C 原子的概率为  $\theta_C$ . 最后一项为入射 N 原子流沉积在表面 N 原子上蒸发 N<sub>2</sub> 分子后引起的 C 覆盖率的增大, 也假定了 N<sub>2</sub> 分子蒸发后出现 C 原子的概率为  $\theta_C$ .

根据上述模型, 化合物中 BCN 元素的生长率可写为

$$r_C = F_C - F_N\theta_C(1-p), \quad (4)$$

$$r_B = F_B, \quad (5)$$

$$r_N = F_N\theta_C p + F_N\theta_B - F_N\theta_N, \quad (6)$$

式中包含了 CN 和  $N_2$  蒸发对生长率的影响. 化合物中元素的含量分别为  $n_C = r_C t$ ,  $n_B = r_B t$ ,  $n_N = r_N t$ , 其中  $t$  为沉积时间.

### 3 结果与分析

稳态生长时, 动力学方程组的分析和计算结果表明: 三元化合物生长的一个有趣而重要特征是三种元素的表面覆盖率和总体生长率只决定于 N 流量与 B、C 流量和之比  $F_N/(F_B + F_C)$ . 当 N 流量与 B、C 流量和之比  $F_N/(F_B + F_C)$  为一定值时, B、C 之间的流量比  $F_B/F_C$  对元素表面覆盖率和总体生长率几乎没有影响. N 元素的生长率同样只依赖于  $F_N/(F_B + F_C)$ , 几乎不受  $F_B/F_C$  的影响, 因而含 N 量只由  $F_N/(F_B + F_C)$  决定, 与  $F_B/F_C$  无关. 但 B、C 两种元素的生长率随  $F_B/F_C$  的不同而变化, 因而 B 和 C 元素在化合物中的成分比随  $F_B/F_C$  的比例发生变化.  $F_N$  一定时(取  $F_N = 1 \text{ ML/s}$ ,  $F_N/(F_B + F_C) = 1$ ) B、C 元素的生长率随  $F_B/F_C$  的变化曲线如图 1(a) 所示. 曲线表明: B 元素的生长率随  $F_B/F_C$  的增大而增大, C 元素的生长率随  $F_B/F_C$  的增大而减小, 且 B 元素生长率的增大与 C 元素生长率的减小相等, 因而总体生长率保持不变. 正是 B 元素和 C 元素的这种生长规律使得化合物中的含 N 量也只由  $F_N/(F_B + F_C)$  控制, 而与  $F_B/F_C$  无关, 并且化合物中的含 C 量和含 B 量随  $F_B/F_C$  的变化与它们的生长率遵循相同的规律, 如图 1(b) 所示.

图 2 示出 B、C 元素流量和  $F_B + F_C$  一定时(选定  $F_B = F_C = 1 \text{ ML/s}$ ) 三种元素的表面覆盖率、沉积速率和成分比随 N 流量与 B、C 流量和之比的变化规律. 曲线表明随流量比的增大, N 元素的覆盖率逐渐增大, 但其增大的趋势逐渐减弱. N 元素覆盖率的增大导致了 B 元素覆盖率的减小, 且其趋势也逐渐减弱. 由于 N 元素与 C 元素结合形成 C-N 时存在部分蒸发, 沉积过程中竞争的结果导致了 C 元素表面覆盖率的增大. N 元素的生长率先是呈现增大趋势, 随后达到一稳定值后基本保持恒定, 即存在一个稳定的最大生长率. 取  $p = 0.75$  时, 它对应的 N 流量与 B、C 流量和之比约为 0.8. 这正是 N 元素在生长过程中凝聚和腐蚀(蒸发)竞争的结果. 由于 N 元素与 C 元素结合形成 C-N 时存在部分蒸发, 并且其程度随  $F_N$  的增大而加剧. 在 N 元素的生长速率达到最大值前, 其腐蚀程度小于因 N 流量增大引起的沉

积率的增大, 故 N 生长率急剧增大, 同时 C 的生长率相应地减小, 而 B 元素与 C、N 都能形成稳定的物质, 几乎不存在蒸发现象, 其沉积率基本不随 N 流量变化, 故总体生长率呈现增大趋势. 当 N 元素的生长率达到最大值时, C-N 蒸发而引起的腐蚀与因

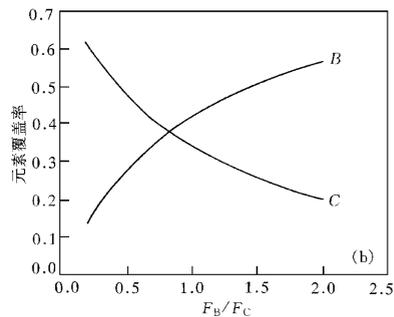
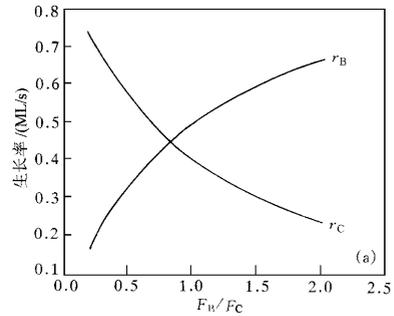


图 1 (a) BC 元素生长率随其流量比  $F_B/F_C$  的变化规律 (b) 化合物中 BC 含量随其流量比  $F_B/F_C$  的变化规律  $F_N = 1 \text{ ML/s}$ ,  $F_N/(F_B + F_C) = 1$ ,  $p = 0.75$

N 流量增大引起的沉积率的增大达到平衡, 继续增大 N 流量, N 元素的生长率基本保持不变. 而 C 的生长率几乎呈现线性减小趋势, 总体生长率亦逐渐变小, 因而在 N 流量增大过程中总体生长率存在一最大值. 这种结果与实验现象相符. 上述生长率的变化规律导致了图 2 所示的化合物成分的变化. 即当  $F_N$  处于 N 元素稳定的最大生长率之前, 含 N 量急剧增大, 因而含 B 量有所减小; 当  $F_N$  达到 N 元素稳定的最大生长率后, 含 N 量只有缓慢的增大, 含 B 量则逐渐增大, 整个过程中, C 含量呈线性下降趋势. 可以预见,  $F_N$  的继续增大, C 元素的沉积率和含 C 量将趋于零. 这时系统的沉积产物只含有 BN 成分, 体系的沉积率由  $F_B, F_N$  维持. 如果 B 流量(成分)很小, 则整个体系的生长率将非常低. 特别地, 当

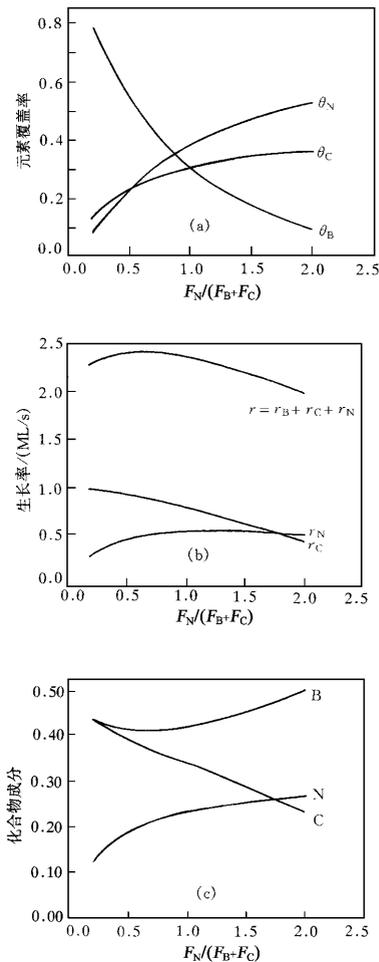


图2 (a)化合物表面元素覆盖率随  $F_N/(F_B+F_C)$  的变化规律 (b)元素生长率随  $F_N/(F_B+F_C)$  的变化规律, (c)化合物成分随  $F_N/(F_B+F_C)$  的变化规律  $F_B=F_C=1 \text{ ML/s}$ ,  $p=0.75$

没有 B 元素参与时,即只沉积 C-N 膜时,会出现沉积速率为零的  $F_N$  临界值<sup>[10]</sup>.这对合成一定比例的 BCN 物质十分不利.

上述 BCN 生长过程说明,提高  $F_N/(F_B+F_C)$  来增大含 N 量以降低生长率为代价,特别是降低了 C 元素的生长率和化合物中的含 C 量.为维持化合物中一定的 C 含量,需对 C-B 元素的流量比进行调节.这与实验过程中 BCN 物质生长的基本规律和特

征一致<sup>[5,11]</sup>.对化合物 C 含量的定量计算与文献[11]的实验结果符合较好,且两者遵循相同的变化趋势,如表 1 所示.其中理论值偏大的原因,可能来源于 N-C 气体离解不充分,及  $p$  值的选择有偏差,也可能是模型的粗糙性引起.由于 N 流量的增大,将使得蒸发过程加剧,引起生长率和化合物成分的急剧变化,因而 BCN 化合物的合成中,流量的调节是很复杂的过程,须进行综合分析,仔细考虑,以保证某些特定成分的化合物以一定的速率生长.

表 1 化合物中 C 含量的计算值与实验结果的比较

实验值	0.22—0.51	0.40—0.75	0.45—0.60	0.51	0.60	0.65
计算值	0.488	0.593	0.549	0.553	0.660	0.672

由于 BCN 化合物生长过程中沉积和蒸发的相互竞争,入射 N 流量不仅决定着化合物的生长率和成分比,对表面粗糙度也产生重要影响.从上述分析可知,入射 N 流量的增加,对表面的腐蚀作用增强.由于对不同组成元素的腐蚀程度的差异,必然导致表面粗糙度的增大. CN 膜的实验观察<sup>[12,13]</sup>和理论分析<sup>[10]</sup>对此现象作了分析描述. BCN 三元化合物生长过程中, B 元素几乎不受 N 的腐蚀,  $F_N$  的增大引起的表面粗糙度的增大将更加显著.在展开 BCN 化合物结构、性能和品质研究时,必须考虑此影响.

## 4 结 论

针对 BCN 化合物的沉积,提出了简单的生长模型.分析和研究表明:生长过程中 N-N 形成时产生的  $N_2$  蒸发和 C-N 形成时部分 CN 分子的蒸发,使得入射 N 流量特别是  $F_N/(F_B+F_C)$  对合成物的生长和成分比有着至关重要的作用;为维持化合物中特定的成分,并使之以一定的速率生长,须对元素流量的调节进行仔细分析和综合考虑.上述模型虽然作了简化和近似,却揭示了 BCN 物质生长过程的一般特征和规律.考虑有关的具体细节,调节其参数,可改进和完善生长模型,更加细致和准确地描述 BCN 材料生长的特征.

第一作者(唐璧玉)感谢中国科学院物理研究所王恩哥导师的指导和帮助.

[1] N. Kawaguchi, *Adv. Mater.*, **9**(1997) 615.

[2] S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki et al., *Mater. Sci. Engng.*, **A209**(1996) 26.

- [ 3 ] M. O. Watanabe ,S. Itoh ,K. Mizushimak *et al.* ,*J. Appl. Phys.* **78**( 1995 ) 2880. ( 1995 ) 3572.
- [ 4 ] S. Fayeulle ,M. Nastasi *J. Appl. Phys.* **81**( 1997 ) 6703. [ 9 ] P. Hammer ,W. Gissler ,*Diamond. Relat. Mater.* ,**5**( 1996 ) , 1152.
- [ 5 ] E. H. A. Dekempeneer J. Menever S. Kuyper *et al.* ,*Thin Solid Films* **281**( 1996 ) 331. [ 10 ] F. D. A. Arao Reis ,D. F. Franceschini ,*Appl. Phys. Lett.* ,**74** ( 1999 ) 209.
- [ 6 ] A. R. Badzian ,T. Niemyski ,S. Appenheimer *et al.* ,in Glaki ( ed ) ,*Proceeding of the 3rd International Conference on Chemical Vapor Deposition* ,Vol. 3( American Nuclear Society ,Hinsdale ,IL ,1972 ) ,p. 747. [ 11 ] A. W. Moore ,S. L. Strong ,G. L. Doll *et al.* ,*J. Appl. Phys.* , **65**( 1989 ) 5109.
- [ 7 ] C. Popor ,K. Satio ,K. Yamamoto *et al.* ,*J. Mater. Sci.* ,**33** ( 1998 ) ,1281. [ 12 ] R. Priolli S. T. Zanette ,A. O. Caride *et al.* ,*J. Vac. Sci. Technol.* ,**A14**( 1996 ) 2351.
- [ 8 ] D. Marton , J. Boyd , J. M. Rabalasis , *Int. J. Mod. Phys.* , **B9** [ 13 ] R. P. Silva ,G. A. S. Amaratunga ,J. R. Barnes ,*Appl. Phys. Lett.* ,**71**( 1997 ) ,1477.

## A SIMPLE GROWTH MODEL OF TERNARY BCN COMPOUNDS

TANG BI-YU YANG GUO-WEI REN ZHI-ANG CAI MENG-QUI

( *Department of Physics ,Xiangtan University ,Xiangtan 411105* )

( Received 31 May 1999 ; revised manuscript received 12 July 1999 )

### ABSTRACT

A Simple growth model of ternary BCN compound is proposed in this paper. It was shown that surface coverage of radicals and growth rate of the compounds ,incorporation rate and bulk concentration of element N are determined mainly by the ratio of N flux to the total flux of elements B and C and a maximum growth rate is expected. For a fixed ratio of N flux to the total flux of elements B and C ,the flux ratio of element B to C has little influence on the total growth rate , but it determines deposition rate and bulk concentration of elements B and C.

**PACC** : 6150C ; 8110B