

化学气相沉积法制备 h-BN

杨云畅, 武斌*, 王立锋, 刘云圻*

中国科学院化学研究所, 北京 100190

* 联系人, E-mail: wubin@iccas.ac.cn; liuyq@iccas.ac.cn

2016-12-11 收稿, 2017-01-11 修回, 2017-02-13 接受, 2017-04-01 网络版发表

国家自然科学基金(21633012, 21273243, 51233006 和 61390500)、国家重点基础研究发展计划(2016YFA0200101, 2013CB933500, 2013CBA01602)、北京市科技计划(Z161100002116025)和中国科学院战略性先导科技专项 B 类项目(XDB12030100)资助

摘要 六方氮化硼是一种与石墨烯结构类似的二维层状宽带隙绝缘材料, 具有各种优异的物理性质. 例如, 它具有优异的力学性质和化学、热稳定性, 在非线性光学领域、紫外激光器以及保护层材料方面具有潜在的应用. 另外, 由于其表面具有原子级平整, 不存在悬挂键和陷阱电荷, 使其成为石墨烯电学器件的一种优异的介电材料. 它还可与其他二维材料组成平面/垂直结构的异质结, 展现出各种新奇的性能和在电子器件方面的潜在应用. 如何可控制备大面积、高质量的六方氮化硼是目前研究的核心科学问题. 本文主要综述了通过化学气相沉积法制备六方氮化硼的一系列工作, 其中包括最新的研究进展, 对反应前驱体和基底的选择做了详细的介绍和讨论, 并展望了该领域的发展前景.

关键词 六方氮化硼, 化学气相沉积法, 可控生长, 反应前驱物, 基底

2004年英国曼彻斯特大学物理学家Geim和Novoselov成功地从石墨中剥离出室温中稳定存在的单层石墨烯^[1,2]. 由于石墨烯具有优异的物理性质, 在世界上掀起了石墨烯的研究热潮. 受石墨烯启发, 众多新型二维材料相继被发现, 极大地拓展了二维材料领域. 目前二维材料的研究主要集中在石墨烯、二维过渡金属硫族化合物(two dimensional transition-metal dichalcogenide, TMD)^[3]、六方氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)^[4]以及黑磷(black phosphorus)^[5]等.

与石墨烯相似, h-BN也是一种二维材料, 层层之间靠范德华力结合在一起. h-BN是一种具有蜂窝状晶格结构的III~V族层状绝缘体材料^[4]. 正是因为其基本结构和石墨烯类似, h-BN在纳米层面, 似乎也应该具有零维的h-BN富勒烯、一维的h-BN管和二维的h-BN层状结构(图1). 然而事实上, 在零维尺度上只有洋葱状富勒烯^[6]. 这是因为类似于C₆₀的氮化硼结

构需要形成五元环, 而B-B键或者N-N键在能量上是不支持的, 所以不能形成类C₆₀的结构^[7]. 另一方面, 硼具有缺电子性质, 使得硼原子与氮原子之间的作用力更倾向于离子键. 正是由于这种较强的作用力, 赋予了h-BN较高的弹性常数和较好的韧性^[4]. h-BN的导热性能优良, 多层的h-BN室温热导为227~280 W m⁻¹ K⁻¹^[8]. h-BN具有很好的热稳定性和化学惰性, 在空气中1500℃加热仍不分解并且不与大部分化学物质反应^[9]. h-BN具有较大的直接带隙(5.765 eV), 是一种优良的介电层材料, 并在远紫外激光器和非线性光学器件方面具有一定的应用前景^[10,11]. 多层高质量的h-BN在二维复合材料里, 是一种较为完美的基底和保护层材料. 科学家在叠层的h-BN/石墨烯结构中, 通过改变石墨烯/h-BN之间旋转角的方式, 改变晶格重合模式, 观察到了霍夫斯塔特蝴蝶现象(Hofstadter's butterfly)^[12].

引用格式: 杨云畅, 武斌, 王立锋, 等. 化学气相沉积法制备 h-BN. 科学通报, 2017, 62: 2195~2207

Yang Y C, Wu B, Wang L F, et al. The synthesis of hexagonal boron nitride via chemical vapor deposition (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2195~2207, doi: 10.1360/N972016-01381

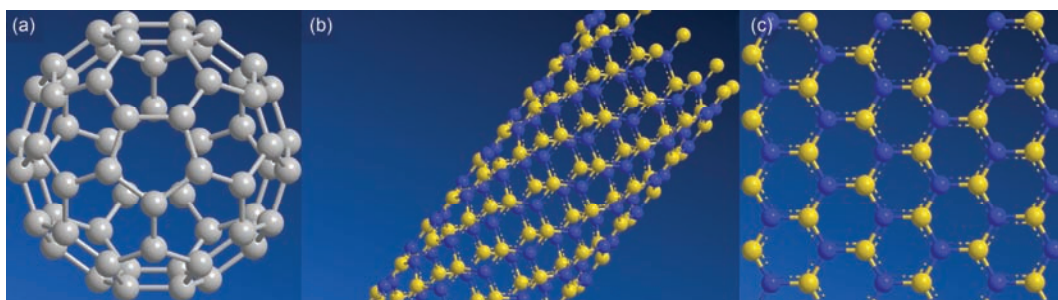


图1 (网络版彩色)(a) BN球结构(原子未涂色因为不可能存在如此的B-N五元环); (b) 硼氮管结构; (c) 六方氮化硼结构

Figure 1 (Color online) (a) BN ball structure (atoms are not colored due to no existence of B-N five rings). (b) BN nanotube structure. (c) h-BN structure

由于h-BN表面具有原子级的平整度, 表面不存在悬挂键和陷阱电荷, 使其成为石墨烯电学器件的一种优异介电材料. 相反, 传统的二氧化硅基底不具有原子级的平整度, 其表面上存在俘获的杂质电荷, 使得搭建的石墨烯器件不能表现其理论级别的迁移率^[13,14]. 例如, 美国哥伦比亚大学Dean研究组^[15]采用机械剥离法制备的多层h-BN作为基底, 与石墨烯组成器件, 依据不同的测试环境, 得到石墨烯迁移率最低为 $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 最高为 $60000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 而在二氧化硅上的对比测试测得的最低/最高迁移率为2000和 $20000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 另外, 使用h-BN作为介电层, 化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)制备的石墨烯迁移率可以达到和机械剥离所制备石墨烯相媲美的程度, 最高数值为 $350000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[16]. h-BN也可与黑磷^[17]和TMD^[18]组成性能极佳的器件. h-BN的这些特点引起了各国科学家开展了对其可控制备和性能的研究.

在制备h-BN方面, 二维材料制备的常用方法有机械剥离法^[8,19,20]、CVD^[4,21~50]、常压合成^[51]、共析出法^[52,53]、离子束沉积^[54,55]和射频溅射^[56]. 机械剥离与化学剥离的方法, 是通过对块体材料进行胶带剥离、球磨剥离或者离子插层、溶剂插层, 使得多层或单层二维层状材料从块体上剥离. 其优点是可以用于大规模制备, 缺点是所制备的二维材料大小尺寸、厚度不可控. CVD是将气态原材料通过载气导入到一个反应室内, 然后发生化学反应形成一种新的材料, 沉积到基底表面上. 其优点是可大规模制备, 工业上已有应用; 缺点是耗能高, 某些特定设备造价高昂. 共析出法一般是在高温下, 预先将BN源融入金属之中, 进行退火再降温析出h-BN薄膜. 其优点是制备大尺寸h-BN多层薄膜, 缺点是相比于其他几

种方法, 可控性并不佳. 离子束沉积法的优点是生长速度较快, 采用的反应前驱体是低毒和稳定的; 缺点是设备较贵, 对原料靶的要求比较高. 射频溅射是通过磁控溅射的方法, 将B源在Ar/N₂气氛下, 在基底上制备h-BN多层薄膜. 其优点是制备大尺寸均一的h-BN多层薄膜; 缺点是需要超高真空系统, 造价昂贵. 最通用的h-BN制备方法是化学气相沉积法. 与其他方法相比, 该方法已开展研究几十年, 并且在工业上已经有所应用, 在技术上稍显成熟, 故本文主要综述CVD制备六方氮化硼.

1 反应前驱体的选择

20世纪90年代之前, CVD制备h-BN的前驱物主要为硼烷类气态反应物与氨气, 他们分别作为硼源和氮源, 诸如硼烷/氨气^[21]、多卤代硼烷/氨气体系^[22,23]. 尽管采用二元气源体系可以独立地控制硼源与氮源的浓度, 但制备的h-BN薄膜更像是块体氮化硼材料^[21~23]. 2012年, Ruoff课题组^[24]尝试使用硼烷和氨气体系可控生长h-BN. 尽管此时人们对于生长机理有了更进一步的理解, 然而无论是从晶型、h-BN晶畴的大小或是薄膜的均一性上来讲, 结果都有待改进.

由于二元或三元气态前驱物体系难于实现对h-BN的可控制备, 研究人员引入了硼氮一体源. 结果表明, 一体源实现了对h-BN生长(如晶型、层数、形貌等)更好的控制. 2004年, 液态的一体源硼氮苯首次作为生长h-BN纳米层片(nanosheets)的反应前驱体被引入^[7], 使用CVD在原子级的Rh(111)上生成h-BN的纳米层片. Osterwalder课题组^[7]认为硼氮苯是通过自组装形成了均一分布的、半径为6 nm左右的纳米孔洞片层. 紧随其后, Ajayan课题组^[4]将更易操作的固

态反应前驱体——硼烷氨络合物(borane ammonia complex)——成功地引入CVD中生长h-BN. Ajayan课题组^[4]制备了层厚为2~5层的h-BN, 并且保证了h-BN薄膜的均一性, 从而成功测量了h-BN的力学常数. 美国麻省理工学院Kong课题组^[25]也通过引入硼烷氨络合物作为反应前驱体, 成功地制备了h-BN单层膜以及h-BN单晶.

硼烷氨络合物反应机理为, 在生长过程, 硼烷氨络合物先升华, 然后被载气带到高温反应区. 在这里, 硼烷氨络合物开始进行分解, 生成氢气、硼氮苯和胺基硼烷. 胺基硼烷是很活泼的物质, 它们自身间可以反应形成多聚物. 硼氮苯是在基底表面上生长h-BN的主要活性组分(图2). 这种硼氮一体源, 可以使硼原子和氮原子在同一时刻附在基底上, 提供了可控制备h-BN的一种优化途径^[4,25].

随后, 大量的研究均采用硼烷氨络合物或者硼氮苯类作为反应前驱体. 但是, 新加坡南洋理工大学Teo课题组^[26]采用三甲基氨硼烷络合物作为反应原料, 也制备出了h-BN单晶和六方氮碳硼膜.

2 基底的选择

2.1 铜基底

铜是一种具有光滑表面的过渡金属. 相较于金属镍^[27], 铜基本是对人体无害的. 相较于金属铂^[28]、银^[29], 铜的价格低廉. 瑞典隆德大学Preobrajenski课题组^[30]率先开展了在铜上制备h-BN的工作, 并进行了h-BN在铜(111)面和镍(111)面上生长机理方面的研究. 他们发现, 在通入相同量的气化硼氮苯后, 在铜(111)面上生长的单层h-BN是要比镍(111)面上生长的h-BN尺寸大. 作者认为原因在于h-BN的p轨道与铜

的3d轨道杂化作用很小, 所以h-BN与铜表面的化学吸附力很小. 而h-BN单层与镍轨道杂化作用较强, 所以彼此之间吸附力较强. 由于以上这些特点, 之后的大多数工作都是在以金属铜为主的基底上展开的^[4,25,31]. 2010年, Kong课题组^[27]用硼氮苯作为反应前驱体, 金属镍作为生长基底, 生长出褶皱较多的多层h-BN. 同年, Ajayan课题组^[4]报道了使用固态硼氮一体源(硼烷氨络合物)在铜上制备h-BN多层薄膜的工作. 该方法在薄膜厚度、晶畴大小以及褶皱密度方面具有较好的可控性. 这两个工作也为Preobrajenski课题组的相关计算结果提供了实验支持. 这种情况的一个可能的解释是: 相比于液态的硼氮苯作为反应前驱体, 使用固态的硼烷氨络合物更易控制其随着载气移动的程度, 因为其升华后还可在到达炉膛前凝固下来.

随后Kong课题组^[25]在抛光的铜片表面上, 通过CVD制备了尺寸为1 μm 的h-BN单晶. 他们观察到, 铜表面的形态(morphology)与h-BN的成核密度和位置有很大的关系, 从而可以通过对基底表面的处理实现对h-BN材料的生长优化. 例如, 在纯氢气的气氛下, 对铜基底退火几十分钟, 可以使铜的晶畴更大、更平. 另外, 也可通过电化学抛光的方式使铜表面更加平整光滑, 使生长的h-BN的晶核更为均匀地分布. 作者进一步研究还发现, 用于生长h-BN的硼烷氨络合物的加热温度(T_1)对于实验结果的影响也较大(图3). T_1 为60 $^{\circ}\text{C}$ 时, 生长出来的h-BN是三角形的. 随着温度的升高, 非对称砖石结构型的h-BN三角逐渐增多, 成为最主要的存在形式. 硼烷氨络合物的加热温度达到约100 $^{\circ}\text{C}$ 后, h-BN会以空心纳米球(hollow nanospheres)的形式沉积在铜片上. 可能的原因是, h-BN在该温度下已经开始进行脱氢反应, 发生聚合. 在低压情况下, 可以一定程度上避免h-BN纳米球的沉积, 这是因为较重的空心纳米球不会随着载气进行较远的移动.

Kim课题组^[31]受h-BN的成核生长被铜箔表面形态影响启发, 通过热退火铜基底2 h, 再结合化学抛光的方法, 制备了晶畴约为120 μm 的铜箔, 为生长高质量的h-BN薄膜做准备. 作者制备了多层的h-BN, 以其为介电层制备了石墨烯器件, 获得了较高的石墨烯迁移率(6850 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). 同时, 他们将硼烷氨络合物的加热温度提高到110~130 $^{\circ}\text{C}$, 与Kong课题组结果稍有不同的是, 在处理过后的铜箔上, 生长过程

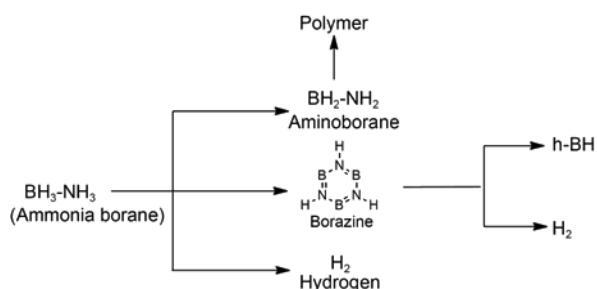


图2 硼烷氨络合物分解及反应路径示意图

Figure 2 The schematic of reaction and decomposition route of borane-ammonia

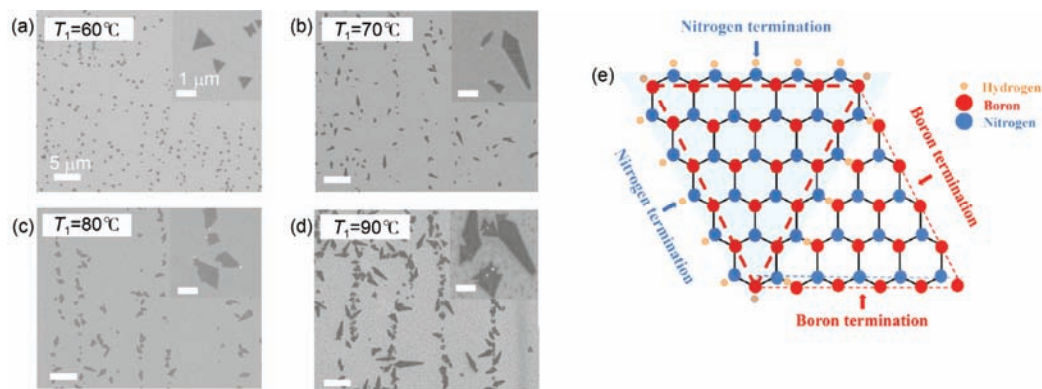


图3 (网络版彩色)(a)~(d) 不同 T_1 下, h-BN生长 10 min的扫描电子显微镜(SEM)图, 插图为更高的分辨率. (e) N封边的h-BN三角简图, 三角的旁边只能是硼封边的边缘^[25]

Figure 3 (Color online) (a)~(d) SEM images of h-BN growth for 10 min in different T_1 . (e) Schematic illustration of a nitrogen-terminated h-BN triangle, the triangle next to it can only have boron-termination at the edges^[25]

中的颗粒沉积和立方氮化硼数量减少. 他们认为这是在1000℃下进行反应时, 这些聚合物在处理后的铜箔表面进行了重结晶生成了h-BN的结果.

本课题组^[32]开展了在铜上生长h-BN单晶的工作. 我们通过对铜基底的热退火处理, 采用CVD的方法对三角形单晶h-BN片的大小进行了有效的调控, 最大尺寸达到了20 μm , 进一步生长得到连续的薄膜. 相比于小尺寸单晶组成的薄膜, 大尺寸h-BN组成的薄膜晶界密度下降, 进而薄膜的质量提高. 由于h-BN较高的热稳定性和抗氧化性能, 我们进一步利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)辅助转移到二氧化硅/硅基底上的薄膜, 在空气中热处理除去转移过程中的残留物, 得到了表面干净的h-BN薄膜, 由其组装成石墨烯的场效应器件, 迁移率比不经过热处理的器件提高了6倍.

随后, 新加坡南洋理工大学Teo课题组^[33]通过电化学抛光铜片, 获得了面积大约为27 μm^2 的六边形h-BN. 可能的机制为, 在电抛光的过程中, 铜箔表面上的铜离子与磷酸电解液相互反应, 形成了氧化铜、氧化亚铜和氢氧化铜等产物, 增加了铜表面的含氧量. 作者认为, 成核的原子与更光滑的含氧量高的铜表面相互作用, 降低了生长过程中的边缘接触能垒(edge-attachment barrier), 导向了能量有利的(energetically favorable)N和B边缘交替封边(alternative termination)的结构, 即六边形h-BN结构.

然而单纯的铜基底, 对于生长大单晶h-BN还是有所限制的. Xie课题组^[34]制备了特定的铜镍合金. 在最优化的铜镍合金基底上, 可制备出最大7500

μm^2 的h-BN大单晶. 制备铜镍合金的方法是先电抛光铜片, 然后退火铜片; 将铜片充分处理后, 再将其置于镍的电镀液中进行电镀; 然后再将该合金置于CVD系统中, 在纯氢气气氛下退火2 h, 使镍充分渗入铜基底中, 充分发挥辅助催化的作用. 结果表明, 铜镍合金中镍含量越高, 铜上h-BN成核密度越小. 然而, 当镍的掺杂浓度达到30%后, h-BN的成核速度很慢, 并且制备的h-BN晶畴迅速减小(图4). 通过实验发现, 最优的镍掺杂浓度为10%~20%. 在15%镍掺杂的铜镍合金上, 最大可以生长出边长为130 μm 的三角形h-BN晶畴. 密度泛函理论计算结果表明, 增加镍的含量使得胺基硼烷这种反应前驱体分解产生的产物更易发生脱氢反应. 另外, 硼烷氨络合物的分解能, 以及胺基硼烷的衍生物脱氢能随着镍浓度的增加大幅降低. 同时, 硼与氮均可以与镍形成化合物, 进一步促进反应的发生. 进一步调控基底的组成和基底与硼和氮元素的作用, 对于生长高质量的h-BN, 是一个值得探索的方向.

Guo课题组^[35]探索了如何控制h-BN在铜上生长出特定取向的晶体. 他们发现在使用镊子和玻璃进行应力处理并退火过后的铜片上, 具有Cu(102)和Cu(103)面, 在其上生长出的h-BN具有相同的取向, 或者是完全相反的取向. 这与人们通常在Cu(100)面和Cu(111)面上所制备的h-BN取向随机是不一样的. 该项工作为制备取向可控的融合大单晶h-BN提供了一种思路. 与在半导体锗上制备类似的h-BN不一样的是, 锗性价比不如铜, 而且易变为锗蒸汽, 污染系统^[36]. 以上工作探索了h-BN在铜基底上的控制生长,

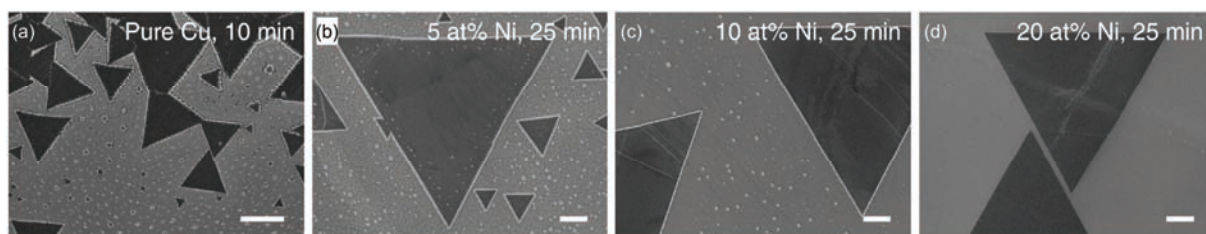


图4 引入金属镍增强硼氮苯寡聚物的溶解。(a) 铜箔在 1050℃下, 生长 10 min h-BN后的SEM图像。(b)~(d) 铜镍合金的SEM图像。1050℃分别退火 25 min后含有 5%(原子浓度)(b), 10%(原子浓度)(c)和 20%(原子浓度)(d)的镍。标尺为 20 μm^[34]

Figure 4 Enhancing the dissociation of borazane oligomers by introducing Ni. (a) SEM images showing the morphology of a Cu foil after the growth of h-BN for 10 min at 1050°C. (b)–(d) SEM images of Cu–Ni alloy foils with 5 atom% (b), 10 atom% (c) and 20 atom% (d) Ni after growth of h-BN for 25 min at 1050°C. The scale bars are 20 μm^[34]

并对其生长机理进行了研究。

2.2 镍基底

镍基底是制备h-BN常用的衬底之一, 研究人员在这方面也开展了工作。Kong课题组^[27]在多晶镍基底上制备了厚度5~50 nm的h-BN薄膜。400℃下, 首先在镍基底上制备了h-BN, 之后以5℃/min的速度升温至1000℃, 进而在1000℃下退火1 h, 制备的h-BN薄膜的褶皱较多。该工作提供了一种制备多层高质量h-BN的思路, 因为高质量多层h-BN在二维材料电子器件的应用里必不可少。

Lee课题组^[37]研究了h-BN在镍的不同晶面上生长的情况。h-BN的生长情况与镍的晶向具有强关联。实验结果表明, 在CVD系统中, 氢气存在的情况下, 使用硼烷氨络合物作为前驱体, 在Ni(100)晶面上h-BN的生长速度很快, 然而在Ni(111)面上没有生长上h-BN。这意味着Ni(100)面比Ni(111)面更适合h-BN的快速生长。早期的研究认为h-BN在Ni(100)上的生长不是最符合热力学的情况, 然而Ni(100)对于氨和硼烷具有共吸收作用, 所以加热可以反应生成h-BN。基于吸附在催化金属表面上原子吸收和聚集的理论, 具有蜂窝状微观结构材料的生长被认为与基底表面能和表面结构有强关联。作者认为在Ni(100)上更易生长h-BN的重要原因之一是Ni(100)的高表面能。反应中, 硼烷氨络合物会较快吸附到Ni(100)表面上, 从而进一步降低其表面能, 最终导致h-BN的快速成核和生长。然而, 多晶镍表面上具有非常多不同的晶面, 这些晶面存在不同的催化活性, 也可能是导致h-BN在不同晶面上不同生长速度的原因。Ni(100)上h-BN的优先生长结果表明, 在Ni(100)上h-BN的生长是动力学而非热力学的结果。

Liu等人^[9]在镍上制备了可控厚度、大面积超薄、抗氧化的h-BN薄膜防护层。他们将退火后的Ni箔, 分别采用或不采用5 nm厚的h-BN保护, 在1100℃下, 通入300 mTorr(1 Torr=133.322 Pa)的氧气, 加热30 min。SEM图显示, 没有h-BN保护的Ni箔表面产生了大量的氧化颗粒; 然而具有h-BN保护的Ni箔表面依然是平滑和干净的, 并且能清楚地看到Ni的晶界。作者同时也将5 nm厚度的h-BN转移至Cu和钢铁表面, 并且确认h-BN在这两者的表面上也具有很好的抗氧化能力。多层的h-BN薄膜在转移过程中可以显著降低其单层转移过程中常见的破损和小孔, 使其抗氧化能力在转移过程中不被破坏。他们不仅将在Ni上制备的h-BN转移到石墨烯上, 也直接在石墨烯上生长h-BN。进一步对纯石墨烯以及石墨烯/h-BN结构分别加热, 发现在1000℃时, 石墨烯的拉曼信号消失, 然而石墨烯/h-BN结构在1000℃下, 还具有石墨烯的拉曼信号, 并且该过程持续了2 min。该工作表明在高达1100℃, 富氧的条件下, 超薄(几纳米至几十纳米)的h-BN薄膜惰性优良。这种多层h-BN薄膜具有保护金属膜、石墨烯以及TMD材料在可能的极端情况下保持良好性能的作用。

镍基底上制备h-BN方面, 大量工作集中在制备多层h-BN, 其目的更多的是制备保护层。由于在镍基底上制备的h-BN薄膜的褶皱较多, 作为二维材料电学基底材料并不是最优选择。

2.3 铂基底

2005年, 德国萨尔大学Müller课题组^[38]在铂箔上制备了h-BN。作者使用三氯硼氨苯作为反应原料, 在Pt(111)面生长h-BN。低能电子衍射测量生长结果表明生长的h-BN有两种典型结构: (1) 硼与氮的子格

(sublattices)取向与铂的晶格一致; (2) 硼与氮的子格取向与铂的晶格有 30° 的转角. 第1种对称性好, 但晶格匹配度差; 第2种晶格匹配度好, 而对称性差.

2013年, Shin课题组^[28]在铂箔上通过CVD法, 以硼烷氨络合物为反应前驱体, 在 130°C 下进行加热, 获得了单层的h-BN薄膜. 通过在生长的h-BN涂覆PMMA, 然后利用鼓泡法, 将PMMA/h-BN层从铂箔上分离下来, 并转移到其他基底上做进一步表征. 鼓泡转移法使铂箔可以循环使用, 避免了基底材料的损耗. 鼓泡法是将待分离的PMMA/h-BN/基底作为电化学反应的阴极, 少量碱性元素的水溶液作为电解液. 在阴极和惰性阳极之间施加电压, 渗入到基底与h-BN之间的水分子发生电化学反应, 其中的氢离子会被还原成氢气. 利用生成氢气的鼓泡作用, 可将PMMA/h-BN从基底上分离下来.

同年, Cheng课题组^[39]采用硼烷氨络合物作为反应前驱体, 在铂箔上通过CVD法获得了单层、双层或多层的h-BN. 实验中观察到, 65°C 时并未获得任何h-BN; 硼烷氨络合物加热至 70°C , 形成单层h-BN; 加热至 75°C , 可以获得双层h-BN, 并且其中每层的形状大小是一致的. 但是, 与最大的单层h-BN相比, 其最大的尺寸只有 $1\ \mu\text{m}$, 而单层h-BN有 $2\ \mu\text{m}$. 80°C 时, 获得了更多的多层h-BN, 同时尺寸进一步缩小. 因为h-BN与铂基底的相互作用较弱, 并未观察到明显的h-BN生长的取向性. 另外, 与铜镍上的结果相比, 其特征三角形边缘有明显的弯曲, 这可能是因为h-BN与铂箔的作用力较弱, 所以鼓泡法容易获得未损坏的h-BN晶体, 并且所转移的晶畴表面十分干净, 几乎没有纳米颗粒. 然而与在铜上生长不同的是, 在铂箔上生长, 较少观察到局部的多层h-BN结构. h-BN的光学带隙和其层数有关, 随着h-BN的层数增加带隙减小.

Lee课题组^[40]通过引入硼氮苯作为反应前驱体, 在铂箔上生长出了单层的h-BN薄膜. 为了防止硼氮苯在未反应前自行分解, 将硼氮苯至于 -10°C 的水冷系统中. 硼氮苯优于硼烷氨络合物的原因是硼氮苯不会分解产生太多h-BN颗粒. 从样品的拉曼光谱图也可看出, 大面积为 $1370\ \text{cm}^{-1}$ 的单层薄膜峰, 代表多层的 $1368\ \text{cm}^{-1}$ 峰只占很小的比例. 原子力显微镜(AFM)结果表明, 制备的h-BN厚度约为 $0.6\ \text{nm}$, 判断为单层h-BN. 透射电子显微镜(TEM)结果表明h-BN薄膜是单晶结构. 作者研究了快速降温 and 慢速降温

对生长的影响, 前者以 $171^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 1100°C 降温至 700°C , 后者速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$. 结果表明, 快速降温情况下h-BN上形成的褶皱高度比慢速降温大10多倍(图5). 通过调试降温时间, h-BN膜的厚度有间距 $0.01\ \text{nm}$ 的差距. 这种情况下, h-BN的生长机理应该是表面催化生长. 通过偏光显微镜, 观察到h-BN晶畴也会随着偏振光的角度发生颜色上的变化, 证明h-BN的晶畴生长取向与铂箔的晶畴取向是相关的. 另外, 由于(111)晶面的铂箔比(100)晶面具有更大的铂原子面密度, 因而具有更大的催化活性, 更容易使前驱体分解. 以上这些工作结果表明, 相较于在铜上, 由于h-BN与铂箔作用力较弱, 在通过PMMA对生长在铂箔上的h-BN转移时, 不容易出现破损的情况.

2.4 铁基底

Kong课题组^[43]通过引入硼氮苯作为反应原料, 在铁上制备了大面积多层的h-BN薄膜. 进一步将CVD制备的石墨烯转移到该多层h-BN薄膜上, 石墨烯迁移率达到了 $24000\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$, 远高于其在机械剥离的h-BN上的性能($13000\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$).

Hofmann课题组^[41,42]开展了在铁基底上生长h-BN的工作. 他们研究的核心问题是如何避免在铁上长出多层h-BN薄膜, 进而制备出较大的单层单晶样品^[41]. 在二氧化硅上通过物理沉积的方式沉积了一层铁, 进而通过调控二氧化硅层的厚度, 控制高温下硅对于铁的掺杂度, 进一步控制h-BN在铁上的成核情况. 使用CVD法在这样的基底上成功制备了单层单晶大尺寸h-BN片(最大单晶尺寸为 $300\ \mu\text{m}$), 同时也获得了由尺寸 $>25\ \mu\text{m}$ 的晶畴所构成的h-BN薄膜; 同时发现随着二氧化硅层的厚度增加, h-BN的成核密度减小, 所成晶核较大. 二氧化硅层厚度为 $500\ \text{nm}$ 时, 单晶尺寸最大. 二氧化硅层厚度为 $2000\ \text{nm}$ 时, 成核密度很小, 并且所成晶核很小, 薄膜质量应该不如 $500\ \text{nm}$ 厚的二氧化硅层.

随后, Hofmann课题组^[42]提出了用氢气预退火铁基底, 在铁上制备单晶h-BN的策略. 通过使用氢气与氮气分别对铁基底进行退火, 900°C 下反应后进行比较(图6). 随着反应时间的延长, 最多 $6\ \text{min}$ 内, 氢气预退火的样品中已经明显形成了多层h-BN; 而在氮气预退火过的样品中, h-BN已经开始形成薄膜. 生长至 $45\ \text{s}$ 时, 氢气预退火的样品尺寸不足 $1\ \mu\text{m}$; 而在氮气预退火的样品中, 尺寸已经开始接近 $20\ \mu\text{m}$, 成

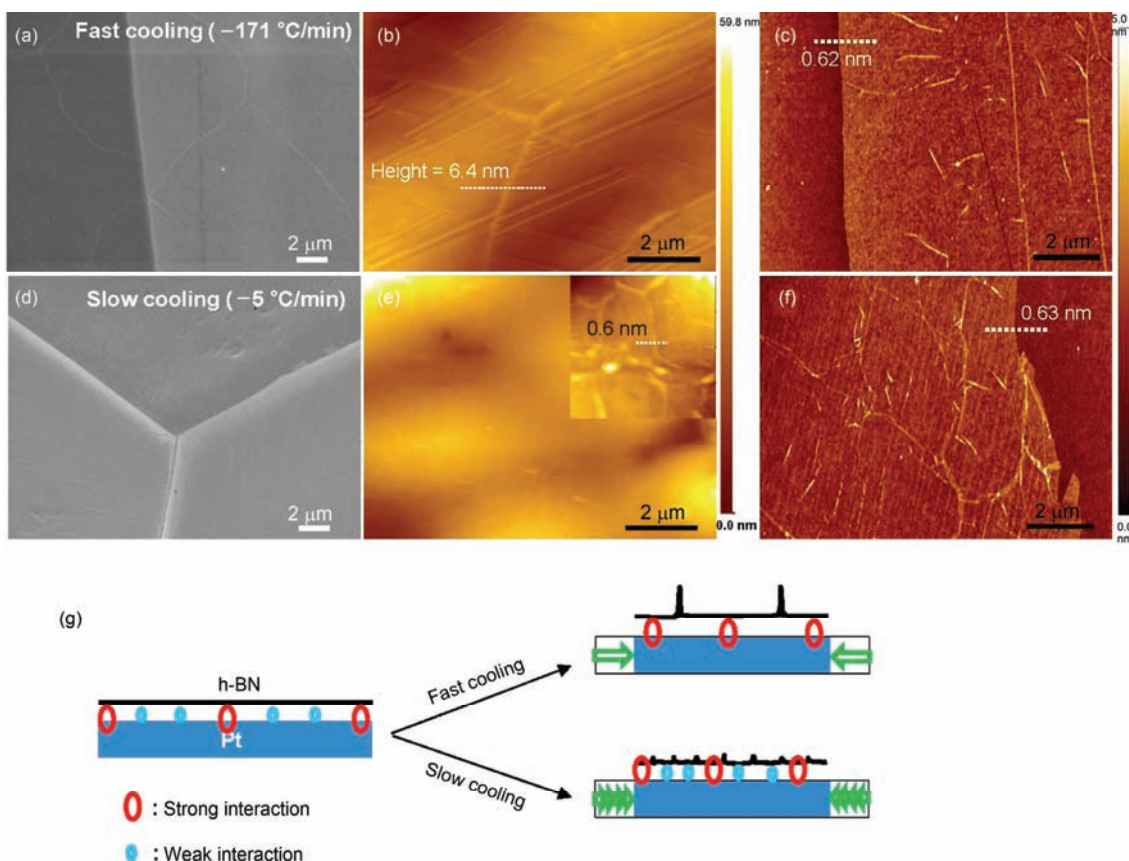


图5 (网络版彩色)降温速度对褶皱高度的影响. (a), (d) SEM图像; (b), (c), (e), (f) AFM形貌图. 以快速降温速度(171 °C/min)((a)~(c))或慢的降温速度(5 °C/min)((d)~(f))从1100 °C降至700 °C, 褶皱高度分别为6.4和0.6 nm. (c), (f) 沿着白色虚线的基底和h-BN薄膜的梯度分别是0.62和0.63 nm. (g) 不同的褶皱高度可能的形成机理示意图^[40]

Figure 5 (Color online) The effect of cooling rate on the wrinkle heights. SEM images ((a), (d)) and AFM morphologies ((b), (c), (e), (f)) for the fast ((a)~(c)) and slow ((d)~(f)) cooling rate of 171 and 5 °C/min from 1100 to 700 °C, respectively. The wrinkle heights are 6.4 and 0.6 nm, respectively. (c), (f) AFM images of fast and slow cooled h-BN transferred onto the SiO₂/Si substrate, respectively. The step height between substrate and h-BN film along the white dotted line are 0.62 and 0.63 nm, respectively. (g) The schematic diagram of the possible mechanism for different wrinkle heights^[40]

核密度远远小于前者, 但边缘是锯齿形的. 在降温过程中, 随着降温速度的减慢, 氢气退火的样品上明显出现了多层和更多的h-BN, 证明其中一部分h-BN是在降温过程中生成, 而且样品已经不是十分标准的三角形了. 造成这些现象的原因可能是因为铁原来是以体心立方的形式存在的 α -铁, 而经过预氢气退火后, 铁箔就转变成了面心立方的 γ -铁, 并且一直持续到反应结束. 随后的反应中, 引入的硼氮苯可能与铁形成了铁的硼化合物, 类似Fe₂B或FeB, 导致了催化相从 γ -铁转化为 α -铁. 在氢气预退火的情况下, 最初也是从 α -铁转化为 γ -铁, 然而不同的是, 铁会与氨气中的氮形成 ϵ -Fe₃N, 导致反应过程中铁催化相维持为 γ -铁. 最后, 降温过程中, γ -铁会转变为 α -铁. 这些相变解释了解释了两种生长体系的不同结果.

2.5 非金属基底

石墨烯与h-BN之间形成的二维堆叠结构在电子学上的应用具有一定的前景. Ajayan课题组^[44]首先采用正己烷蒸汽在铜基底上于950 °C生长石墨烯, 之后再将石墨烯/铜的结构转移至CVD系统中, 以此为基底生长h-BN. 作者也使用了一系列参照基底(如高定向热解石墨(HOPG)、机械剥离石墨烯和铜基底), 在类似的生长条件下进行生长比较. 为了使h-BN能成功在石墨烯基底上生长, 硼氮源(硼烷氨络合物)的加热温度为130 °C, 远高于硼烷氨络合物的脱氢温度. 结果表明, 除了生成层状h-BN(拉曼位移为1372 cm⁻¹)外, 也有一些纳米球形态h-BN(拉曼位移为1369 cm⁻¹)沉积在石墨烯上. 样品的拉曼光谱结果表明, 生长了h-BN的石墨烯上, 石墨烯的D峰和h-BN的特

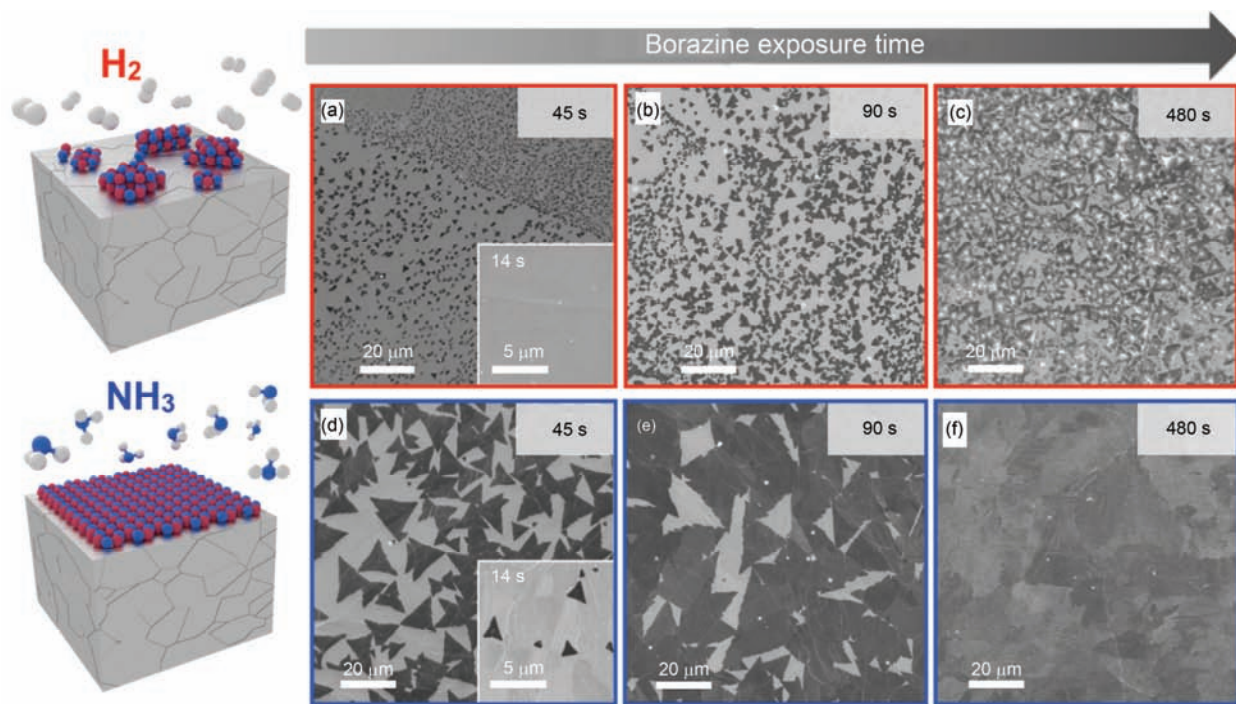


图6 (网络版彩色)h-BN晶畴在 $\sim 900^\circ\text{C}$ 和 6×10^{-4} mbar(1 mbar=100 Pa)的硼氮苯气氛下的SEM图. 用氢气((a)~(c))或氨气((d)~(f))进入预退火的铁片上, 分别暴露在硼氮苯气氛中生长 45, 90 和 480 s, 预退火压强均为 4 mbar(1 mbar=100 Pa). (a), (d)的插图是暴露在硼氮苯气氛中 14 s 的图像, 表明使用氢气预退火样品, h-BN成核的过程较为缓慢^[42]

Figure 6 (Color online) SEM images of h-BN domains grown at $\sim 900^\circ\text{C}$ and 6×10^{-4} mbar borazine exposure on H_2 -preannealed ((a)–(c)) or NH_3 -preannealed ((d)–(f)) Fe foil for 45, 90, and 480 s borazine exposure time, respectively. The preannealing pressure in both H_2 and NH_3 is 4 mbar for all of the above growths. The insets in (a), (d) correspond to 14 s exposures and illustrate the longer incubation time preceding nucleation of h-BN on the H_2 -preannealed sample^[42]

征峰产生了某种形式的共振, 因此特征峰为 1356 cm^{-1} , 介于石墨烯的D峰(1350 cm^{-1})和h-BN的 1370 cm^{-1} 之间. 如果该薄膜是硼碳氮薄膜, 其拉曼位移应该为 1360 cm^{-1} ^[45].

除此之外, Shin课题组^[46]在蓝宝石基底上合成了晶圆级、无褶皱的单向的多层h-BN. 与介电层上制备h-BN薄膜的工作相比^[47], 该研究提供了电子衍射数据, 证实了所获得的薄膜为h-BN的晶型, 同时也通过TEM结果证明了所获得的薄膜为多层薄膜(图7). 在生长机制方面, Suib课题组^[48]证明了在温度高达 $1170\sim 1500^\circ\text{C}$ 时, 即使没有催化剂也可以从多聚胺基硼烷制备得到h-BN, 该工作采用了低压和高达 1400°C 的反应温度制备材料. 因为蓝宝石基底与h-BN的作用力较弱, 需要更多的前驱物成核, 所以硼烷氨络合物加热温度设为较高的 130°C . 进一步通过旋涂PMMA、再刻蚀蓝宝石基底的方法, 将h-BN转移到二氧化硅上, 并将石墨烯与转移的h-BN/二氧化硅做成器件, 测得石墨烯的电子和空穴迁移率分别为 14175

和 $8670\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, 表明制备了质量较高的h-BN.

3 h-BN生长及形貌变化

h-BN的动力学生长刻蚀过程、边界结构调控是一个重要的科学问题. 本课题组^[49]的研究发现, 在纯氢气气氛下, 单层h-BN的刻蚀模式符合各向异性刻蚀规则. 通过改变氨气/氢气的流速比例, 可以造成单层h-BN复杂的分形刻蚀(图8). 同时, 不同h-BN片的生长受相互之间的距离影响. 另一方面, h-BN的晶畴形貌可以通过硼烷氨络合物的加热温度来调控, 导致三角形的边向内或向外弯曲(图9)^[49]. 通过将表面扩散生长机制应用于此生长和刻蚀体系解释了观察到的现象. 例如, 在低浓度前驱物情况下, 生长过程是扩散限制过程, 导致了支链或者分形(向内凹陷的边缘)结构. 另一方面, 在过高的浓度条件下, 吸附原子按均一的浓度分布于h-BN的成核点, 导致了各项同性的生长. 生长过程的逆过程——刻蚀也可以通过扩散机制来理解. 在低压或常压下, h-BN的刻蚀

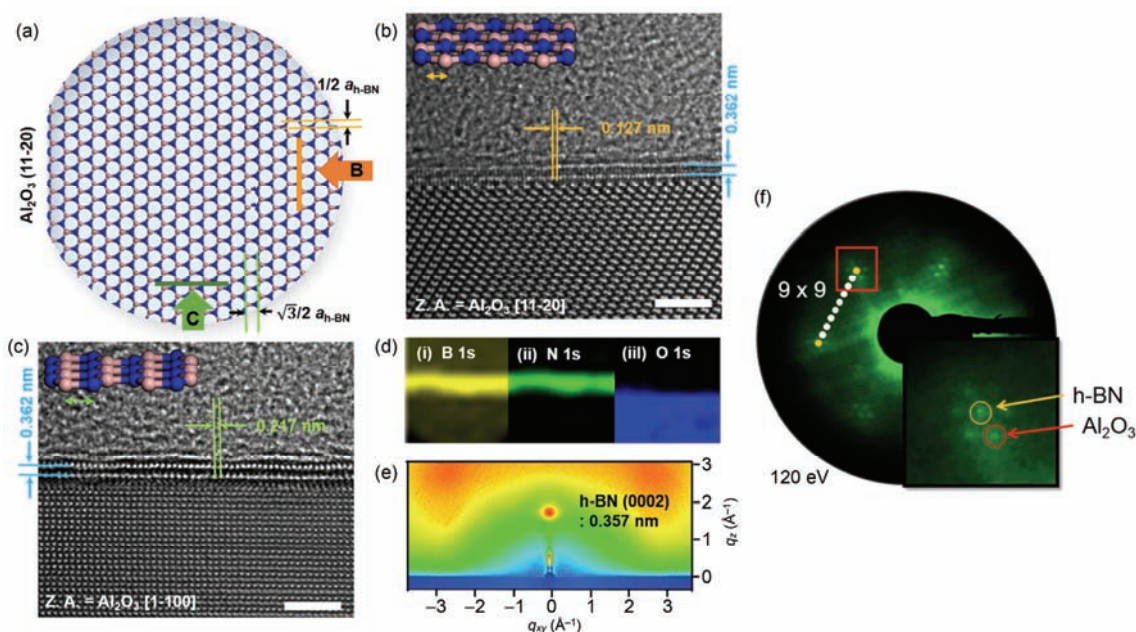


图7 (网络版彩色)外延生长h-BN的TEM和同步辐射掠入射线衍射(GI-WAXD)分析。(a) 在蓝宝石基底上外延生长h-BN示意图。多层六方氮化硼分别生长在垂直于(b)和平行于(c) Al_2O_3 (11-20)的高分辨TEM(HR-TEM)图像, 标尺为2 nm。(d) B, N, O的1s轨道能量过滤TEM(EF-TEM)图。(e) h-BN在蓝宝石基底上的GI-WAXD结果。(f) 单取向生长在蓝宝石基底上的h-BN的低能电子衍射(LEED)图

Figure 7 (Color online) TEM and GI-WAXD analysis of EM-h-BN. (a) Schematic illustration of epitaxial grown h-BN on sapphire substrate. An HR-TEM image of multilayer h-BN grown perpendicular (b) and parallel (c) to Al_2O_3 (11-20). The scale bars are 2 nm. (d) EF-TEM images for B, N, and O 1s. (e) GI-WAXD result of h-BN on sapphire substrate. (f) LEED pattern of single-oriented h-BN grown on sapphire substrate at 120 eV

模式随着氩气/氢气比例的不同而变化; 氩气含量的增加使刻蚀模式从各项异性向分形刻蚀发展。

Yakobson课题组^[50]报道了基于晶体生长理论的h-BN的原子级生长机理。首先设定了边界结构并且计算了所有边界取向的能量, 用于确定h-BN形状。通常来讲, h-BN的形状是由B的化学势来确定的, 在真实实验里常见的是三角或六方结构。该计算与之前不同的是, 它是基于h-BN边界的生长动力学而非热力学过程的。原子排布的成核势能的计算结果可以评估不同边界取向的生长速度, 揭示生长动力学上的各项异性, 使h-BN的形状转化为N封边的三角结构。随着B化学势的增加, h-BN的形状转化为切去顶角的三角结构或者六方结构。然而在Ni上, 通过研究边界非平衡动力学, 发现在边界处确定的原子序列的排布不仅抑制着缺陷的生成, 而且表现出较强的生长动力学各向异性。同时, h-BN生长动力学可以通过调整B和N的化学平衡来调控。富N的情况下, 锯齿状的N边界生长需要克服持续的成核能垒, 使所有边界取向能量最低。富B的情况下, 在Cu上BN的形状变化为B封边的、切去顶角的三角结构或六方结

构; 同时在Ni上表现出的是B封边的三角结构。

这些对h-BN生长进行的理论和实验研究拓宽了人们对于h-BN生长的认识, 进一步迈向了可控制备特定形状和尺寸h-BN的道路。

4 结语和展望

h-BN作为一种二维材料, 因为其晶格匹配度与石墨烯相近, 原子级光滑的平面使石墨烯/h-BN异质结结构在电子学上具有广阔的潜在应用。本文介绍了利用化CVD法制备h-BN的一系列工作, 对反应前驱体和基底的选择做了详细的介绍和讨论。在制备h-BN的过程中, 目前通用的反应前驱体仍然存在或多或少的不足。例如, 硼烷氨络合物分解产生多聚物副产物, 原料不能百分百利用, 分解速度在微观上并不可控; 液态的硼氮苯不稳定, 具有毒性, 反应速率较快, 用于大尺寸单晶生长时, 更多依赖于基底的改善。因此, 新的稳定无毒、可控分解的反应前驱体的挖掘与发现, 也是h-BN生长较大幅度优化的一种可能性。同时, 不同金属基底制备h-BN具有不同的优缺点。目前来看, 制备大尺寸单晶h-BN在铜及铜基

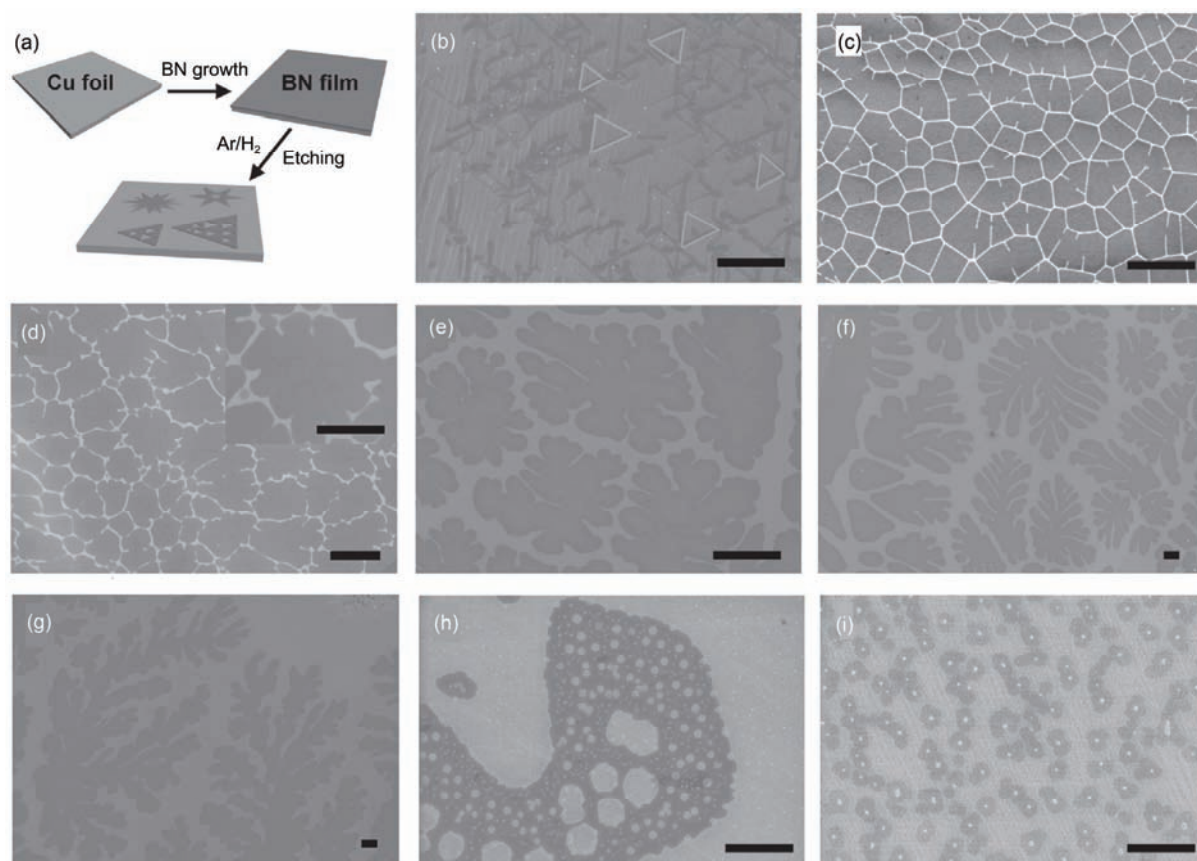


图 8 (a) h-BN在铜表面, 不同氩气/氢气比例下的生长和刻蚀过程示意图. (b)~(g) 一系列随着不同氩气/氢气流速比例下, 具有不同形状刻蚀形貌的h-BN SEM图像. (h), (i) 单层h-BN上, 30~40 Pa的低压下, 分别使用纯氢气和氩气刻蚀的孔洞. 标尺均为 10 μm ^[49]

Figure 8 (a) Schematic showing the process of h-BN growth on Cu surface and subsequent etching using different Ar/H₂ flow rate ratios. (b)–(g) Typical SEM images of a series of etched h-BN patterns with different shapes using various increased Ar/H₂ flow rate ratios. (h), (i) Well- and poorly-defined etched holes on monolayer h-BN using pure H₂ and Ar gas at a low pressure of 30–40 Pa, respectively. All the scale bars are 10 μm ^[49]

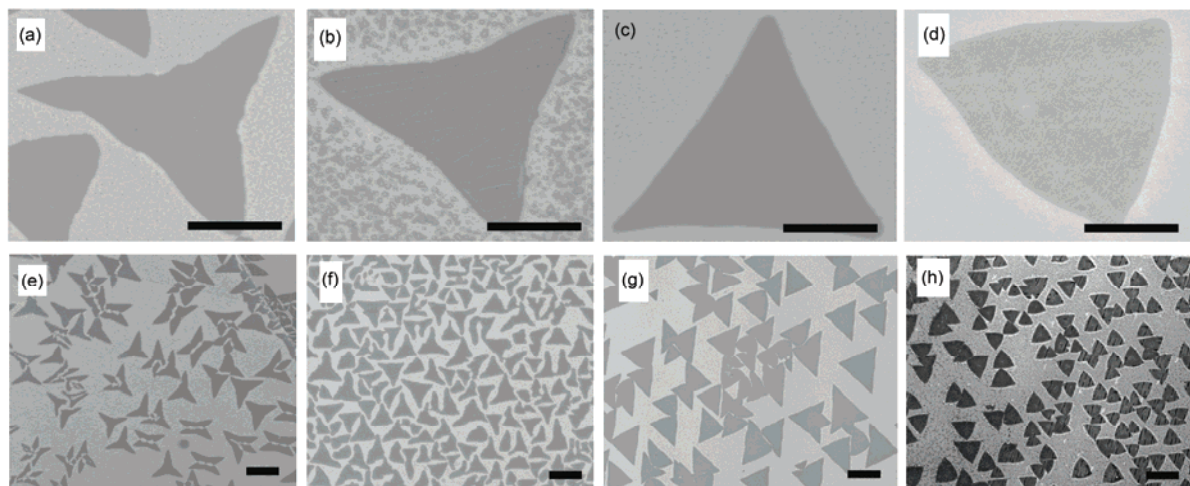


图 9 不同形状的h-BN晶畴在退火铜箔上生长, 硼氮源加热温度为 50°C(a), 70°C(b), 90°C(c)和110°C(d), 标尺为 5 μm . (e)~(h) 具有不同形貌、分布均匀的h-BN薄片对应的大范围SEM图像, 标尺为 10 μm ^[49]

Figure 9 (a)–(d) SEM images of various-shaped h-BN domains grown on annealed Cu foil surface under different belt heating temperature of 50°C (a), 70°C (b), 90°C (c) and 110°C (d), respectively. The scale bars are 5 μm . (e)–(h) The corresponding large scale SEM images of well-dispersed h-BN flakes with different morphologies. The scale bars are 10 μm ^[49]

基底上更易被实现。在Ni和Fe箔上制备的多层h-BN, 可以利用h-BN的化学惰性和耐高温性质作为二维材料和金属薄膜的惰性保护层。多层h-BN作为介电层和基底时, 需要多层h-BN具有较大面积、高质量和均匀性, 现有的制备方法仍需进一步改善, 如开发新的合金基底, 从而最终实现上述要求。最后, 从h-BN材料的基础研究和大规模应用角度来说, 其可控制备

仍存在巨大的研究空间。如何优化生长工艺、进一步深刻认识生长机制, 实现大单晶、层数可控的h-BN薄膜是未来需要解决的问题。只有h-BN的制备成熟, 作为基底和保护层的作用才能被真正体现出来, 才有可能拥有与其他二维材料器件相似的性能, 才能制备出大面积范德华堆叠的多层异质结结构, 从而走进人们的日常生活, 为科学进步做出应有的贡献。

参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Novoselov K S A, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 438: 197–200
- Liu K K, Zhang W, Lee Y H, et al. Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates. *Nano Lett*, 2012, 12: 1538–1544
- Song L, Ci L, Lu H, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Lett*, 2010, 10: 3209–3215
- Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 372–377
- Banhart F, Zwanger M, Muhr H J. The formation of curled concentric-shell clusters in boron nitride under electron irradiation. *Chem Phys Lett*, 1994, 231: 98–104
- Corso M, Auwärter W, Muntwiler M, et al. Boron nitride nanomesh. *Science*, 2004, 303: 217–220
- Zhou H, Zhu J, Liu Z, et al. High thermal conductivity of suspended few-layer hexagonal boron nitride sheets. *Nano Res*, 2014, 7: 1232–1240
- Liu Z, Gong Y, Zhou W, et al. Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride. *Nat Commun*, 2013, 4: 2541
- Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H. Direct-band gap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nat Mater*, 2004, 3: 404–409
- Kumbhakar P, Kole A K, Tiwary C S, et al. Nonlinear optical properties and temperature-dependent UV-Vis absorption and photoluminescence emission in 2D hexagonal boron nitride nanosheets. *Adv Opt Mater*, 2015, 3: 828–835
- Dean C R, Wang L, Maher P, et al. Hofstadter's butterfly and the fractal quantum Hall effect in moire superlattices. *Nature*, 2013, 497: 598–602
- Ando T. Screening effect and impurity scattering in monolayer graphene. *J Phys Soc Jpn*, 2006, 75: 074716
- Chen J H, Jang C, Xiao S, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 206–209
- Dean C R, Young A F, Meric I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 722–726
- Banszerus L, Schmitz M, Engels S, et al. Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500222
- Chen X, Wu Y, Wu Z, et al. High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations. *Nat Commun*, 2015, 6: 7315
- Lee G H, Yu Y J, Cui X, et al. Flexible and transparent MoS₂ field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures. *ACS Nano*, 2013, 7: 7931–7936
- Pacile D, Meyer J C, Girit C O, et al. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 133107
- Li L H, Chen Y, Behan G, et al. Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling. *J Mater Chem*, 2011, 21: 11862–11866
- Rand M J, Roberts J F. Preparation and properties of thin film boron nitride. *J Electrochem Soc*, 1968, 115: 423–429
- Takahashi T, Itoh H, Kuroda M. Structure and properties of CVD-BN thick film prepared on carbon steel substrate. *J Cryst Growth*, 1981, 53: 418–422
- Pierson H O. Boron nitride composites by chemical vapor deposition. *J Compos Mater*, 1975, 9: 228–240
- Ismach A, Chou H, Ferrer D A, et al. Toward the controlled synthesis of hexagonal boron nitride films. *ACS Nano*, 2012, 6: 6378–6385
- Kim K K, Hsu A, Jia X, et al. Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2011, 12: 161–166
- Tay R Y, Li H, Tsang S H, et al. Trimethylamine borane: A new single-source precursor for monolayer h-BN single crystals and h-BCN thin films. *Chem Mater*, 2016, 28: 2180–2190

- 27 Shi Y, Hamsen C, Jia X, et al. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2010, 10: 4134–4139
- 28 Kim G, Jang A R, Jeong H Y, et al. Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil. *Nano Lett*, 2013, 13: 1834–1839
- 29 Müller F, Hüfner S, Sachdev H, et al. Epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ag(111). *Phys Rev B*, 2010, 82: 113406
- 30 Preobrajenski A B, Vinogradov A S, Mårtensson N. Monolayer of h-BN chemisorbed on Cu(111) and Ni(111): The role of the transition metal 3D states. *Surface Sci*, 2005, 582: 21–30
- 31 Lee K H, Shin H J, Lee J, et al. Large-scale synthesis of high-quality hexagonal boron nitride nanosheets for large-area graphene electronics. *Nano Lett*, 2012, 12: 714–718
- 32 Wang L F, Wu B, Chen J S, et al. Monolayer hexagonal boron nitride films with large domain size and clean interface for enhancing the mobility of graphene-based field-effect transistors. *Adv Mater*, 2014, 26: 1559–1564
- 33 Tay R Y, Griep M H, Mallick G, et al. Growth of large single-crystalline two-dimensional boron nitride hexagons on electropolished copper. *Nano Lett*, 2014, 14: 839–846
- 34 Lu G, Wu T, Yuan Q, et al. Synthesis of large single-crystal hexagonal boron nitride grains on Cu-Ni alloy. *Nat Commun*, 2015, 6: 6160
- 35 Li J, Li Y, Yin J, et al. Growth of polar hexagonal boron nitride monolayer on nonpolar copper with unique orientation. *Small*, 2016, 12: 3645–3650
- 36 Yin J, Liu X, Lu W, et al. Aligned growth of hexagonal boron nitride monolayer on germanium. *Small*, 2015, 11: 5375–5380
- 37 Lee Y H, Liu K K, Lu A Y, et al. Growth selectivity of hexagonal-boron nitride layers on Ni with various crystal orientations. *RSC Adv*, 2011, 2: 111–115
- 38 Müller F, Stöwe K, Sachdev H. Symmetry versus commensurability: Epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Pt(111) from B-trichloroborazine (ClBNH)₃. *Chem Mater*, 2005, 17: 3464–3467
- 39 Gao Y, Ren W, Ma T, et al. Repeated and controlled growth of monolayer, bilayer and few-layer hexagonal boron nitride on Pt foils. *ACS Nano*, 2013, 7: 5199–5206
- 40 Park J H, Park J C, Yun S J, et al. Large-area monolayer hexagonal boron nitride on Pt foil. *ACS Nano*, 2014, 8: 8520–8528
- 41 Caneva S, Weatherup R S, Bayer B C, et al. Nucleation control for large, single crystalline domains of monolayer hexagonal boron nitride via Si-doped Fe catalysts. *Nano Lett*, 2015, 15: 1867–1875
- 42 Caneva S, Weatherup R S, Bayer B C, et al. Controlling catalyst bulk reservoir effects for monolayer hexagonal boron nitride CVD. *Nano Lett*, 2016, 16: 1250–1261
- 43 Kim S M, Hsu A, Park M H, et al. Synthesis of large-area multilayer hexagonal boron nitride for high material performance. *Nat Commun*, 2015, 6: 9662
- 44 Liu Z, Song L, Zhao S, et al. Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers. *Nano Lett*, 2011, 11: 2032–2037
- 45 Ci L, Song L, Jin C, et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nat Mater*, 2010, 9: 430–435
- 46 Jang A R, Hong S, Hyun C, et al. Wafer-scale and wrinkle-free epitaxial growth of single-orientated multilayer hexagonal boron nitride on sapphire. *Nano Lett*, 2016, 16: 3360–3366
- 47 Behura S, Nguyen P, Che S, et al. Large-area, transfer-free, oxide-assisted synthesis of hexagonal boron nitride films and their heterostructures with MoS₂ and WS₂. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13060–13065
- 48 Frueh S, Kellett R, Mallery C, et al. Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride. *Inorg Chem*, 2010, 50: 783–792
- 49 Wang L, Wu B, Jiang L, et al. Growth and etching of monolayer hexagonal boron nitride. *Adv Mater*, 2015, 27: 4858–4864
- 50 Zhang Z, Liu Y, Yang Y, et al. Growth mechanism and morphology of hexagonal boron nitride. *Nano Lett*, 2016, 16: 1398–1403
- 51 Kubota Y, Watanabe K, Tsuda O, et al. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Science*, 2007, 317: 932–934
- 52 Suzuki S, Pallares R M, Hibino H. Growth of atomically thin hexagonal boron nitride films by diffusion through a metal film and precipitation. *J Phys D Appl Phys*, 2012, 45: 385304
- 53 Zhang C, Fu L, Zhao S, et al. Controllable Co-segregation synthesis of wafer-scale hexagonal boron nitride thin films. *Adv Mater*, 2014, 26: 1776–1781
- 54 Wang H, Zhang X, Meng J, et al. Controlled growth of few-layer hexagonal boron nitride on copper foils using ion beam sputtering deposition. *Small*, 2015, 11: 1542–1547
- 55 Wang H, Zhang X, Liu H, et al. Synthesis of large-sized single-crystal hexagonal boron nitride domains on nickel foils by ion beam sputtering deposition. *Adv Mater*, 2015, 27: 8109–8115
- 56 Sutter P, Lahiri J, Zahl P, et al. Scalable synthesis of uniform few-layer hexagonal boron nitride dielectric films. *Nano Lett*, 2012, 13: 276–281

Summary for “化学气相沉积法制备 h-BN”

The synthesis of hexagonal boron nitride via chemical vapor deposition

YANG YunChang, WU Bin^{*}, WANG LiFeng & LIU YunQi^{*}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: wubin@iccas.ac.cn; liuyq@iccas.ac.cn

Hexagonal boron nitride, a two dimensional wide bandgap insulator material which has a similar structure with graphene, has many excellent physical properties. For instance, hexagonal boron nitride has super mechanical properties, chemical and thermal stabilities, resulting in its wide potential applications in the areas of non-linear optics, ultraviolet laser and protection layers. In addition, due to its atomically smooth surface that is free of trapped charge and dangling bonds, hexagonal boron nitride is a super dielectric material for graphene electrical devices. Moreover, hexagonal boron nitride can be fabricated into planar or vertical hetero-structures with other two dimensional materials, which show unique properties and potential applications in novel electronic devices. How to synthesize large scale and high quality hexagonal boron nitride is currently key scientific issue. Up to now, many strategies, including mechanical exfoliation, deposition by ion beam sputtering, co-segregation, chemical vapor deposition and so on, have been developed for growing this material. Among these methods, chemical vapor deposition provides a versatile platform for modulating the growth and etching process of this material and producing a large scale material with high quality.

This review summarizes a series of work regarding the synthesis of hexagonal boron nitride by chemical vapor deposition method, in which most recent work is also presented, and discusses the choices of reaction precursors and substrates in details. The use of solid borane ammonia complex leads to better controls over the properties of hexagonal boron nitride such as layer numbers and uniformity compared with the use of mixed B and N compounds as precursors. On the other hand, the types, surface structures and properties of the supporting substrates are critical for the growth of hexagonal boron nitride. For example, Cu substrate has advantages for growing single layered hexagonal boron nitride crystal or film, while the use of Ni or Fe substrates usually leads to multi-layered materials that are applicable to different applications. This difference largely results from two different growth mechanisms in two typical systems, i.e., surface diffusion and co-segregation mechanism. Moreover, owing to the nature of complex systems of chemical vapor deposition, kinetic controls over the growth and etching of hexagonal boron nitride can result in a more precise controls over size, shape and edge structures of this material, and the related progresses are presented. Finally, the key challenge and future directions are also presented. From the basic scientific research and large-scale application points of view, there are still plenty room for further studies of controllable synthesis of hexagonal boron nitride. How to optimize the growth process, further understand the growth mechanism, and realize the large sized layer number controlled growth of single crystal hexagonal boron nitride are important issues required to be solved in future. Further explorations of a better substrate such as an alloy possibly leads to combined advantages of components in an alloy, overcoming the difficulties associated with uniform production of high quality hexagonal boron nitride crystal or film. In addition, searching better reaction precursors also deserves attention, and working on this may be rewarding.

hexagonal boron nitride, chemical vapor deposition, controllable growth, reaction precursor, substrate

doi: 10.1360/N972016-01381