界面调控二维六方氮化硼单晶外延生长取得新进展

吴克辉

中国科学院物理研究所, 表面物理国家重点实验室, 北京 100190

E-mail: khwu@iphy.ac.cn

New progress of the epitaxy of two dimensional single-crystal hexagonal boron nitride by interface regulation

Kehui Wu

State Key Laboratory of Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

E-mail: khwu@iphy.ac.cn

doi: 10.1360/TB-2019-0194

近年来,随着芯片内元器件尺寸的不断减小,短沟道效应、热效应等日趋明显,开发全新的二维量子材料体系以实现变革性的器件应用已成为当前的研究热点. 高端器件的规模化应用必须基于大面积、高品质的单晶材料,因此二维单晶材料的制备研究具有重要的科学意义和技术价值. 2019年5月22日, *Nature*在线发表了题为“Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper”的文章,报道了北京大学物理学院刘开辉研究组及其合作者^[1],利用表面中心反演对称性破缺的单晶铜衬底实现了分米级单晶六方氮化硼的外延制备. 该项研究成果受到学术界和工业界的广泛关注.

硅基半导体器件的出现推动了现代信息化社会的发展. 近年来,随着晶圆制造及微纳加工工艺的不断完善,芯片中元器件的集成度越来越高. 在芯片性能飞速提升的同时,线宽变小所带来的短沟道效应、热效应也严重阻碍了芯片性能进一步发展. 然而,从另一个角度来看,小尺度下显著的量子效应,也为全新量子器件的研制打开了一扇新的大门. 作为量子材料中的典型代表,二维材料具有原子级的厚度、完美的表界面以及优异的理化性质,并且体系丰富,含导体(石墨烯、硼烯)^[2,3]、半导体(过渡金属硫族化合物、黑磷、硅烯等)^[4-6]、绝缘体(六方氮化硼)^[7]等. 因此,全二维材料量子器件有望替代传统硅基器件,在微电子领域实现革命性突破.

规模化的器件应用需要大尺寸、高质量的单晶作为基础. 二维单晶的制备方法与生长机理一直以来都是相关领域研究的热点. 现有研究表明,采用化学气相沉积法在单晶衬底上外延得到的单晶二维材料可以较好地兼顾品质

与尺寸. 2017年,王恩哥、俞大鹏、刘开辉课题组^[8]利用单晶Cu(111)铜箔退火技术和石墨烯超快外延生长技术成功在世界上首次实现了米级单晶石墨烯的制备,将二维导体石墨烯单晶推向了规模化应用的尺度. 遗憾的是,传统的外延生长方法并不适用于六方氮化硼单晶薄膜的生长. 主要原因是六方氮化硼是二元化合物,与石墨烯不同,其六角形晶格不具有中心反演对称性,在大多数表面具有中心反演对称性的常规衬底上外延生长时会出现两个对称(间隔180°转角)的等价优势取向(图1(a), (b)). 这两种取向的晶畴在拼接的过程中会形成孪晶晶界,进而形成多晶薄膜^[9].

解决这一难题的关键在于衬底对称性的调控. 北京大学刘开辉团队及其合作者^[1]设计出了一种具有特殊台阶方向的晶面. 通过台阶与六方氮化硼不同晶格方向匹配的能量差异,打破衬底表面的中心反演对称性,进而打破两个优势取向的能量简并,从而实现了六方氮化硼晶畴的单取向生长,并且无缝拼接为整片单晶(图1(c)).

具体来讲,他们首先利用接近熔点的温度退火使得铜箔表面预熔,以提高Cu(110)晶面成核的概率;然后再利用温度梯度驱动使得Cu(110)晶面长大,最终得到(10×10) cm²的单晶铜箔. 轻微氧化后可发现Cu(110)的区域颜色较深,作为参照Cu(111)的区域颜色比较亮(图2(a)),这是由不同晶面指数铜箔的氧化势垒不同所导致的. 在得到的Cu(110)单晶铜箔上生长六方氮化硼,可以发现所有的六方氮化硼晶畴都是取向一致的(图2(b)). 低能电子衍射的结果可以确认,在单晶Cu(110)上六方氮化硼晶格取向也是一致的(图2(c), (d)). 为了深入了解Cu(110)晶面上台阶调控六方氮化硼生长的机理,他们还利用扫描探针显微技

术发现六方氮化硼晶畴的长边(对应晶格的zigzag方向)与台阶边缘平行(图2(e), (f)). 结合低能电子衍射结果(图2(c), (d))分析可知, 六方氮化硼晶格的zigzag边与Cu(110)晶面上 $\langle 211 \rangle$ 台阶方向平行(图2(g)). 通过第一性原理的计算结

果发现, 六方氮化硼晶畴中B-zigzag($\gamma = \pm 60^\circ$)和N-zigzag($\gamma = 0^\circ$)与Cu $\langle 211 \rangle$ 台阶耦合的形成能存在较大的差异, 打破了沿台阶成核过程中正向与反向(180° 转角)晶畴的能量简并, 进而实现了晶畴同取向生长并无缝拼接为大面积、

图 1 (网络版彩色)利用对称性破缺衬底外延单晶的设计思路. (a) 在中心反演对称性衬底上外延中心反演对称性材料, 所有晶畴取向一致; (b) 在中心反演对称性衬底上外延非中心反演对称性材料, 晶畴存在两个间隔 180° 的取向; (c) 在非中心反演对称性衬底上外延非中心反演对称性材料, 所有晶畴取向一致

Figure 1 (Color online) Design of the epitaxy on the symmetry broken substrate. (a) Unidirectionally aligned epitaxy of the material with inversion symmetry on the substrate with inversion symmetry; (b) epitaxy of the material without inversion symmetry on the substrate of inversion symmetry, which brings two domain orientations with rotation angle of 180° ; (c) unidirectionally aligned epitaxy of the material without inversion symmetry on the substrate of inversion asymmetry

图 2 (网络版彩色)单晶六方氮化硼的生长、表征及生长动力学研究. (a) 单晶铜箔的光学照片; (b) 取向一致的六方氮化硼晶畴的扫描电子显微镜照片; (c) 单晶Cu(110)的低能电子衍射图案; (d) 单晶六方氮化硼的低能电子衍射图案; (e) Cu(110)上六方氮化硼晶畴的原子力显微镜扫描; (f) Cu(110)上六方氮化硼晶畴的扫描隧道显微镜照片; (g) 氮化硼晶格和Cu(110)晶面上 $\langle 211 \rangle$ 方向台阶构型的示意图; (h) 不同氮截止锯齿边与Cu $\langle 211 \rangle$ 夹角情况下台阶调控六方氮化硼生长的形成能

Figure 2 (Color online) Epitaxy, characterization and growth kinetics of single-crystal hexagonal boron nitride. (a) Image of single-crystal copper foil; (b) scanning electron microscope image of as-grown unidirectionally aligned hexagonal boron nitride domains; (c) low energy electron diffraction pattern of single-crystal Cu(110) foil; (d) low energy electron diffraction pattern of single-crystal hexagonal boron nitride; (e) atomic force microscope scan of hexagonal boron nitride on Cu(110); (f) scanning tunneling microscope image of hexagonal boron nitride on Cu(110); (g) schematic diagrams of the configuration of the hBN lattice and the atomic step along with $\langle 211 \rangle$ direction on Cu(110); (h) formation energies of edge-guided growth of hexagonal boron nitride with respect to different rotation angle between N-zigzag and Cu $\langle 211 \rangle$ direction

高质量的六方氮化硼单晶薄膜。

事实上,相当多数的二维材料晶格都是非中心反演对称性的,它们的单晶尺寸是限制二维材料器件从实验室走向大规模工业化应用的瓶颈难题。刘开辉研究组与合作

者提出了利用对称性破缺衬底实现二维单晶生长的新思路,具有广泛的借鉴意义,可推广至其他二维材料的大尺寸单晶制备。该工作为后续二维量子器件的研究奠定了坚实的材料基础,有望推进和带动相关产业的发展。

参考文献

- 1 Wang L, Xu X, Zhang L, et al. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper. *Nature*, 2019, 570: 91–95
- 2 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 3 Feng B, Zhang J, Zhong Q, et al. Experimental realization of two-dimensional boron sheets. *Nat Chem*, 2016, 8: 563–568
- 4 Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 699–712
- 5 Takao Y, Asahina H, Morita A. Electronic structure of black phosphorus: Tight binding approach. *J Phys Soc Jpn*, 1981, 50: 3362–3369
- 6 Liu C C, Jiang H, Yao Y. Low-energy effective Hamiltonian involving spin-orbit coupling in silicene and two-dimensional germanium and tin. *Phys Rev B*, 2011, 84: 195430
- 7 Kubota Y, Watanabe K, Tsuda O, et al. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Science*, 2007, 317: 932–934
- 8 Xu X, Zhang Z, Dong J, et al. Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil. *Sci Bull*, 2017, 62: 1074–1080
- 9 Song X, Gao J, Nie Y, et al. Chemical vapor deposition growth of large-scale hexagonal boron nitride with controllable orientation. *Nano Res*, 2015, 8: 3164–3176