

文章编号: 1000-7032(2025)10-1798-21

六方氮化硼的外延生长与器件应用

董婧楠^{1,2}, 多亦威^{1,2}, 羊建坤^{1,2}, 王军喜^{1,2*}, 魏同波^{1,2*}

(1. 中国科学院半导体研究所 宽禁带半导体研发中心, 北京 100083;

2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 六方氮化硼(h-BN)是一种具有代表性的宽禁带二维层状材料,其表面原子级平整并且没有悬挂键和带电杂质,拥有优异的机械稳定性、热稳定性和化学惰性。因为它在光电子学、量子光学和电子学领域表现出非凡的特性,目前已成为各种应用场景的低维衬底材料载体。本文首先系统地介绍了h-BN的基本结构以及光电、机械、热学等材料性能;然后阐述了h-BN的最新制备方法,包括剥离、化学和物理气相沉积、分子束外延,其中详细介绍了使用化学气相沉积在过渡金属衬底和介质衬底上生长h-BN薄膜的现状,并分析了其独特优势。接着,从转移介质、FET栅介质层、DUV光电器件、单光子源以及中子探测等多维度介绍了基于h-BN器件应用的最新研究进展。最后,基于h-BN的研究现状和关键问题,分析了其所面临的一些挑战和瓶颈,并对未来的发展方向提出展望。

关键词: 二维材料; 六方氮化硼; 制备方法; 光电应用

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250128

CSTR: 32170.14.CJL.20250128

Epitaxial Growth of Hexagonal Boron Nitride and Device Application

DONG Jingnan^{1,2}, DUO Yiwei^{1,2}, YANG Jiankun^{1,2}, WANG Junxi^{1,2*}, WEI Tongbo^{1,2*}

(1. Research and Development Center for Wide Bandgap Semiconductors, Institute of Semiconductors,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Authors, E-mail: jxwang@semi.ac.cn; tbwei@semi.ac.cn

Abstract: Hexagonal boron nitride (h-BN) is a representative wide-bandgap two-dimensional layered material with an atomically complete surface and no dangling bonds and charged impurities, and has excellent mechanical stability, thermal stability and chemical inertness. Because it exhibits extraordinary properties in the fields of optoelectronics, quantum optics and electronics, it has become a low-dimensional substrate material carrier for various application scenarios. In this paper, the basic structure of h-BN and the properties of optoelectrical, mechanical, thermal and other aspects are systematically introduced, and then the latest preparation methods of h-BN are described, including exfoliation, chemical and physical vapor deposition, and molecular beam epitaxy. Then, the latest research progress of h-BN device applications is introduced from multiple dimensions, such as transfer medium, FET gate dielectric layer, DUV optoelectronic device, single photon source and neutron detection. Finally, based on the research status and key problems of h-BN, some challenges and bottlenecks are analyzed, and the future development direction is proposed.

Key words: two-dimensional materials; hexagonal boron nitride; preparation methods; optoelectronic applications

收稿日期: 2025-04-26; 修订日期: 2025-05-11

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3605003); 国家自然科学基金(52192614, 62175228)

Supported by National Key R&D Program of China (2022YFB3605003); National Natural Science Foundation of China (52192614, 62175228)

1 引言

2004 年, 单层石墨烯从石墨中成功剥离, 其单原子层突破了传统材料的三维限制, 具有优异的光学、电学、力学特性。这一突破揭示了单层材料体系中独特的量子局域效应与表面主导的物理化学行为, 如超高的电导率、强度和柔性, 为材料功能化设计开辟了全新维度, 并激发了对其他二维材料的探索。随着合成技术和表征方法的不断进步, 研究人员发现了多种新型二维材料, 如 $\text{MoS}_2^{[1]}$ 、黑磷^[2]和六方氮化硼^[3] (Hexagonal boron nitride, h-BN), 每种材料都具备不同的特性, 推动了其在电子器件、传感器、生物医学及环境修复等多个领域的应用。

h-BN 作为一种新兴的二维材料, 其卓越的性能源于类石墨烯的层状结构, 在众多应用中展现出不可替代的优势。h-BN 具有优异的电绝缘性能^[4], 其原子级平整的表面可以有效抑制界面电荷散射, 能够有效降低漏电流, 从而提高器件的稳定性和效率。此外, h-BN 的高热导率使其在热管理方面成为理想材料, 尤其是对于功率电子器件及其在高温环境下的应用, 能够辅助散热并提升器件性能^[5]。在高温、高压^[6]条件下, h-BN 因其惰性依然能够保持良好的性能, 拓展了其在极端条件下

的应用潜力, h-BN 宽带隙及良好的光学透明性使其在光电器件中也具有广泛的应用前景。

总之, h-BN 因其独特的性质和多样化的应用潜力, 正逐渐成为现代材料科学研究的热点之一。未来, 随着合成技术和工程应用的不断进步, h-BN 的应用范围将会进一步扩大, 为后摩尔时代的技术变革注入新的活力。

2 h-BN 基本性质

2.1 材料结构

氮化硼具有多种晶体构型, 文献中报道了几种稳定的 BN 构型^[7], 如图 1(a) 所示: 立方氮化硼 (Cubic boron nitride, c-BN)、六方氮化硼、纤锌矿氮化硼 (Wurtzite boron nitride, w-BN)、菱方氮化硼 (Rhombohedral boron nitride, r-BN)。c-BN 具有由 B 原子和 N 原子组成 fcc 立方晶格的“闪锌矿”型晶体结构, 构型与金刚石相似。w-BN 是 BN 另一种 sp^3 杂化相, 但纤锌矿结构由一个六角形晶格组成, 每个环都呈船形构型。h-BN 由 B 原子和 N 原子排列成 sp^2 杂化的蜂窝状层状结构 ($a=b=0.2505\text{ nm}$, $c=0.6653\text{ nm}$), 属于 $P6_3/mmc$ 空间群, 原子层之间通过范德华相互作用 (Van der waals, vdW) 保持在一起 (h-BN 中 B—N 键长为 0.145 nm , 层间距为 0.334 nm), 结构类似石墨, 因此也被称为“白石

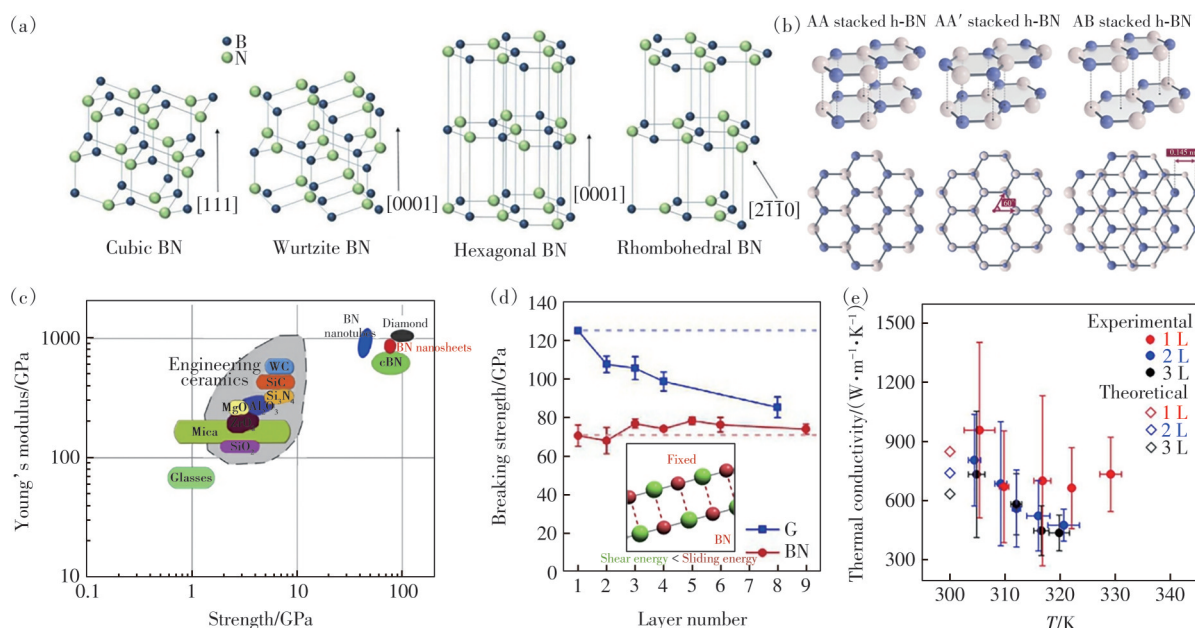


图 1 (a) c-BN、w-BN、h-BN、r-BN 晶体结构^[7]; (b) h-BN 堆叠构型^[8]; (c) 不同材料的机械强度^[10]; (d) 不同厚度的石墨烯和 h-BN 的断裂强度^[10] (插图为 h-BN 层间滑动示意图); (e) 不同层数 h-BN 的面内热导率与温度的关系^[12]

Fig.1 (a) Crystal structures of c-BN, w-BN, h-BN, r-BN^[7]. (b) h-BN stacking configuration^[8]. (c) Mechanical strength of different materials^[10]. (d) Fracture strength of graphene and h-BN with different thicknesses^[10] (inset shows the schematic of h-BN interlayer sliding). (e) In-plane thermal conductivity versus temperature of h-BN with different number of layers^[12]

墨烯”。

层状 h-BN 也具有几种不同的层间堆叠序列,如图 1(b)所示^[8],AA 堆叠序列由单分子层沿 c 轴周期性排列而不平移或旋转组成,AA' 堆叠序列中的相邻层则以 B 原子和 N 原子沿 c 轴交替排列的方式排列。在 AB 堆叠序列中,AA 堆叠中的一层被移动了约 0.145 nm 的原子间距离,使得一半的 B 原子与相邻层的一半 N 原子对齐,其余一半原子与相邻层的空六边形中心对齐。其中,AA' 堆叠顺序的 h-BN 由于其热力学稳定性,已经被认为是制备深紫外(Deep ultraviolet, DUV)光电器件、光子器件和电子器件的有前途的宽带隙半导体^[9]。

2.2 材料性质

h-BN 中 B 和 N 之间具有很强的面内极性共价键,原子之间的强键合使得 h-BN 表现出优异的机械稳定性和热稳定性。通过密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)预测单层 h-BN 的杨氏模量为 0.716~0.977 TPa($E_{2D}=279.2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) (如图 1(c)),在现有的诸如 SiC、金刚石、MgO、Mica、Si₃N₄ 等坚固材料中是最高的^[10]。Santiago 等^[11]使用化学气相沉积(Cheical vapor deposition, CVD)生长的悬浮单层 h-BN,经过 AFM 纳米压痕进行静态力学测试,其张力和杨氏模量分别为 $48 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 936 GPa。Falin 等^[10]发现,随着层数从 1 层增加到 8 层,石墨烯的机械强度下降超过 30%,但 BN 的机械强度变化较小(如图 1(d))。他们将这种差异归因于不同的层间相互作用,在大的平面应变和压缩下, h-BN 具有大的正滑移能,抑制了层间的滑动。他们同样发现,在室温下,单原子厚的 h-BN 的面内热导率(κ)为 $751 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,但图 1(e)显示了 2 层和 3 层 BN 的热导率分别下降到 $646 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $602 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,这是因为少层 BN 中有更多的声子分支(ZA)易于发生 Umklapp 散射^[12]。

h-BN 具有约 6 eV 的禁带宽度,通过第一性原理计算,单层 h-BN 具有 6.1 eV 的直接带隙,多层则是间接带隙(5.95 eV),这是由于布里渊区中 M 点导带最小值的移动。h-BN 的宽带隙可用于各种基于紫外的纳米光电子学应用,包括紫外激光、光子发射和 DUV 探测器等。作为一种介电材料,2D h-BN 也具有优异的抗氧化性,即使在高温下也具有稳定的介电特性,因此被广泛用作晶体管的栅介质层。h-BN 中硼(V_B)和氮的空位(V_N)或

杂质等缺陷相互结合,可以创建稳定的中隙态,从而可在可见光至紫外较宽波段范围内产生高效的单光子发射器(Single photon emitters, SPEs)^[13]。其含有的 ¹⁰B 同位素具有高的中子吸收截面,能够通过核反应直接探测中子,因而 h-BN 也成为一种理想的中子探测材料^[14]。

3 h-BN 制备

3.1 剥离

2004 年,Geim 等^[15]用胶带在石墨上反复剥离获得单层石墨烯,为探索不同层状材料的单层性质开辟了道路。随后,2008 年 Pacilé 等^[16]研究了通过机械剥离并转移在 SiO₂ 以及 TEM 网格上的少层 h-BN 的晶体质量,由于是从粉末中提取,获得的 h-BN 的尺寸只有几微米。虽然尺寸有限,但早期的机械剥离 h-BN 的工作为研究原子排列、结构缺陷和缺陷动力学提供了手段。Zhang 等^[17]开发的中间辅助研磨剥离(Intermediate-assisted grinding exfoliation, iIMAGE)技术,通过使用微粒作为力的中间介质,将施加的压缩力分解为众多小的剪切力,从而实现层状材料的高效剥离。他们得到的 2D h-BN 平均横向尺寸为 1.2 μm ,平均厚度为 4 nm,并且达到 67% 的剥离产率。Han 等^[18]首次展示了使用溶剂辅助超声处理技术对 h-BN 进行化学液相剥离,得到了 h-BN 纳米片(Boron nitride nanoplates, BNNS)。选择剥离 h-BN 的溶剂原则是选择表面能足够高的溶剂,以克服层间的范德华力。目前,广泛用于化学剥离的溶剂包括有机、无机极性和非极性溶剂,比如, N, N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡啶酮、异丙醇、十八烷基胺、聚乙二醇、离子表面活性剂和熔融氢氧化物(包括纯水),可用于 h-BN 的化学剥离^[19-22]。Wang 等^[23]报道了一种新型的基于双极电化学剥离 h-BN 的方法,他们通过在 0.5 mol·L⁻¹ 硫酸钠溶液中对分散的块体 h-BN 颗粒施加 10 V 的恒定直流电位,促使 h-BN 颗粒极化并在两端发生相反的氧化还原反应,从而实现剥离。这为非导电层状材料的剥离提供了一种新的可扩展方法,在电化学剥离领域实现了一个突破。

这些“自上而下”的方法快速而简单,提供了扩大产量的可能性。然而,与“自下而上”的方法相比,这些方法在样品质量、控制层厚度和域面积大小方面受到限制。

3.2 化学气相沉积(CVD)

化学气相沉积是一种基于气相反应在衬底表面定向合成固态薄膜材料的“自下而上”技术,其核心在于通过精确控制反应条件实现原子级材料生长。该技术通过将气态前驱体导入高温反应腔室,使其在加热的衬底表面发生化学反应,最终生成均匀致密的薄膜。目前,h-BN用于外延生长的常用衬底主要包括有催化活性的过渡金属衬底、蓝宝石介质衬底、半导体衬底等,下文将介绍不同衬底上外延h-BN薄膜的生长机理及特点。

3.2.1 铜(Cu)衬底

2010年,在Li等^[24]使用化学气相沉积在多晶铜箔上制备了大面积、高质量的单层石墨烯薄膜后,早期研究者通常在多晶Cu箔衬底上生长多晶h-BN^[25-26],h-BN畴的SEM图像如图2(a)所示。晶界的存在会大大降低h-BN作为介电层的性能,单晶h-BN的生长至关重要,但目前扩大单晶h-BN的尺寸仍然具有挑战性。Song等^[27]通过使用折叠的多晶铜箔围成的封闭空间来有效降低前驱体的供

给速率,从而显著减小成核密度,实现了大尺寸单晶畴(72 μm)的生长。Wang等^[28]系统地绘制了各种Cu晶面上h-BN晶畴的取向偏好,统计极图如图2(b)所示,发现大多数Cu晶面含有多个h-BN排列,而一些Cu晶面则呈现出单一方向的h-BN晶畴取向。单晶Cu(111)表面具有六重对称性,而h-BN(001)具有三重对称性,在高对称性表面,h-BN的两个能量最低的构型具有几乎相同的结合能,这导致理论上在Cu(111)表面实现h-BN的单向生长是不可能的。Chen等^[29]通过在蓝宝石上沉积Cu薄膜并退火形成Cu(111)衬底,引入的Cu(111)台阶增强了h-BN的外延生长,得到h-BN的单晶薄膜(如图2(c))。此外,与Cu(111)表面相比,Cu(110)表面具有更低的对称性,这使得它能够作为h-BN的合适模版。Wang等^[30]通过高温退火制备单晶Cu(110)衬底,在此基础上实现了100 cm^2 单晶h-BN的生长。第一性原理表明,Cu<211>台阶边缘与h-BN锯齿形边缘的耦合作用实现了h-BN单晶的生长,结构示意图如图2(d)所示。

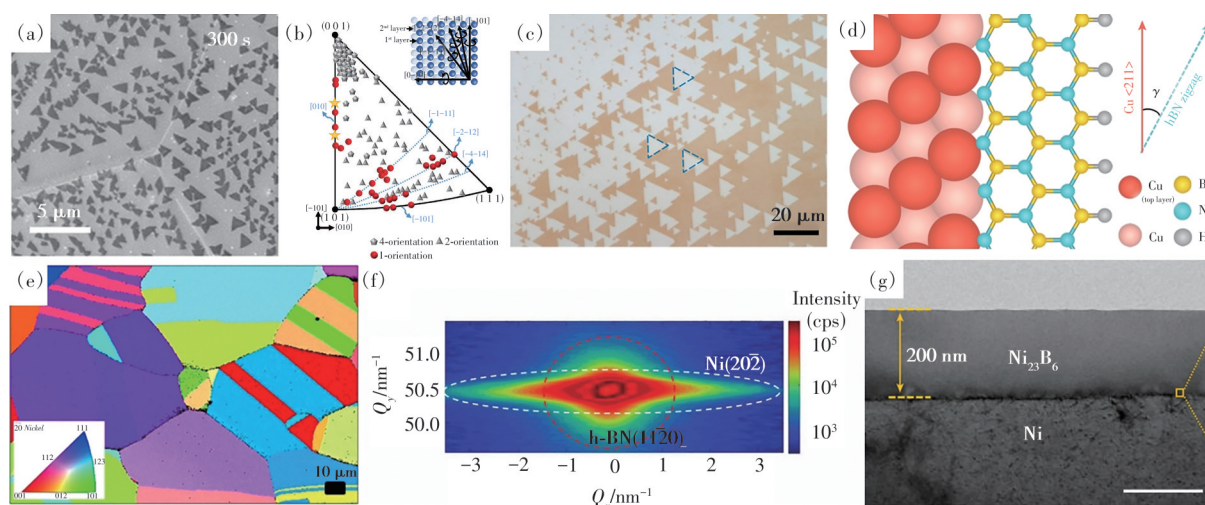


图2 (a)多晶Cu箔衬底上h-BN畴SEM图像^[25]; (b)用于生长h-BN的不同Cu晶面的统计极图^[28]; (c)单晶Cu(111)薄膜上的h-BN畴^[29]; (d)h-BN晶格和Cu(110)面原子台阶匹配结构示意图^[30]; (e)多晶Ni箔的EBSD面扫描^[31]; (f)Ni(111)衬底上h-BN的(11-20)和Ni(20-2)衍射峰附近的倒空间映射图^[33]; (g)Ni₂₃B₆/Ni界面的TEM图像^[34](比例尺为200 nm)

Fig.2 (a) SEM images of h-BN domains on polycrystalline Cu foil substrate^[25]. (b) Statistical polar plots of different Cu facets used for the growth of h-BN^[28]. (c) h-BN domains on single-crystalline Cu(111) thin film^[29]. (d) Schematic diagram of the h-BN lattice and the atomic step-matching structure of the Cu(110) facets^[30]. (e) EBSD facet scans of polycrystalline Ni foil^[31]. (f) RSM images near the (11-20) and (20-2) diffraction peaks of h-BN on Ni(111) substrates^[33]. (g) TEM image of Ni₂₃B₆/Ni interface^[34] (scale bar 200 nm)

3.2.2 镍(Ni)衬底

由于Ni(111)表面($a=0.249$ nm)和h-BN基面($a=0.250$ nm)之间的晶格参数非常相似,因此Ni也是作为h-BN生长的常用金属衬底,使得h-BN

可以最小的应变进行近外延生长。同Cu衬底一样,早期的研究通常使用多晶Ni衬底并得到大小取向不同的三角形畴^[31-32](如图2(e))。Oh等^[33]在Ni(111)单晶衬底上通过常压化学气相沉积

(Atmospheric pressure chemical vapor deposition, APCVD)生长出厘米级尺寸的h-BN薄膜,他们得到的倒易空间映射(Reciprocal space mapping, RSM)HK-mesh轮廓图如图2(f)所示,说明h-BN(11-20)∥Ni(202)这种外延关系是由于Ni(111)表面的应变、h-BN(11-20)被压缩形成的。Ma等^[34]在大尺寸单晶Ni(111)衬底上通过LPCVD生长出几乎完全单一取向的h-BN,在生长过程中,h-BN核岛均匀排列并最终合并成连续的单晶薄膜,且在h-BN薄膜和Ni衬底之间形成了 Ni_{23}B_6 中间层,界面TEM图像如图2(g)所示。

3.2.3 金(Au)和铂(Pt)衬底

Lee等^[35]利用液态Au在高温下的有限溶解度特性,促进了硼(B)和氮(N)原子在液Au表面的高扩散,从而诱发形成圆形的h-BN晶畴。这

些晶畴通过B和N边缘之间的静电相互作用自我校直,最终形成没有晶界的单晶h-BN薄膜,外延示意图如图3(a)所示。20世纪90年代初,Paffett等^[36]首次报道了高真空条件下h-BN在Pt(111)单晶上的生长。Nagashima等^[37]研究了Pt(111)上h-BN的电子结构,发现其电子结构不受Pt衬底的影响,表明h-BN膜类似于物理吸附在Pt表面的独立晶体。由于h-BN与Pt(111)之间存在的弱相互作用^[38-39],Kim等^[40]通过电化学鼓泡转移方法实现了h-BN无Pt残留的快速转移以及Pt箔的重复利用,转移后的照片如图3(b)所示。为减小电解液对Pt衬底的损伤,Wang等^[41]通过在Pt与h-BN界面中引入氧插入层,旋涂聚乙烯醇作为载体层,将h-BN剥离并转移至其他衬底上(如图3(c))。

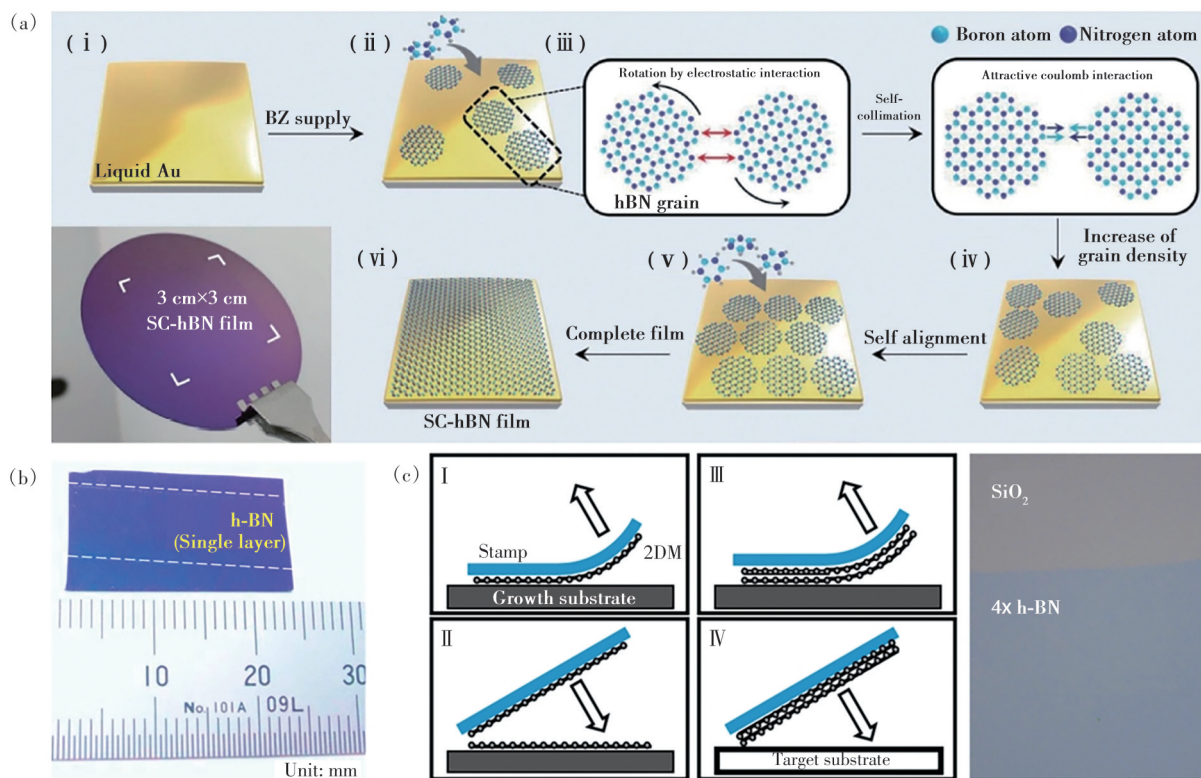


图3 (a)利用自准直的圆形畴生长单晶h-BN薄膜示意图^[35]; (b)h-BN层从Pt箔转移到 SiO_2/Si 衬底的图像^[40]; (c)左图为Pt衬底上h-BN薄膜转移流程图,右图为h-BN转移至 SiO_2 上的图像^[41]

Fig.3 (a) Schematic of single crystal h-BN film growth using self-aligned circular domains^[35]. (b) Image of h-BN layer transfer from Pt foil to SiO_2/Si substrate^[40]. (c) Left image shows the flow chart of h-BN film transfer on Pt substrate, and the right image shows the h-BN transfer to SiO_2 ^[41]

3.2.4 蓝宝石衬底

早期在蓝宝石衬底上生长的h-BN多为多晶薄膜^[42],由于蓝宝石衬底的惰性性质和较差的催化活性,在蓝宝石上生长高质量的h-BN需要更高的温度($>1\,200\,^\circ\text{C}$)。Jang等^[43]在 $1\,400\,^\circ\text{C}$ 下通过低压化

学气相沉积(Low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)实现了蓝宝石衬底上h-BN的晶圆级生长,低能电子衍射(Low-energy electron diffraction, LEED)成像显示出与h-BN和蓝宝石晶体结构相对应的径向排列的衍射斑点(如图4(a)),TEM截

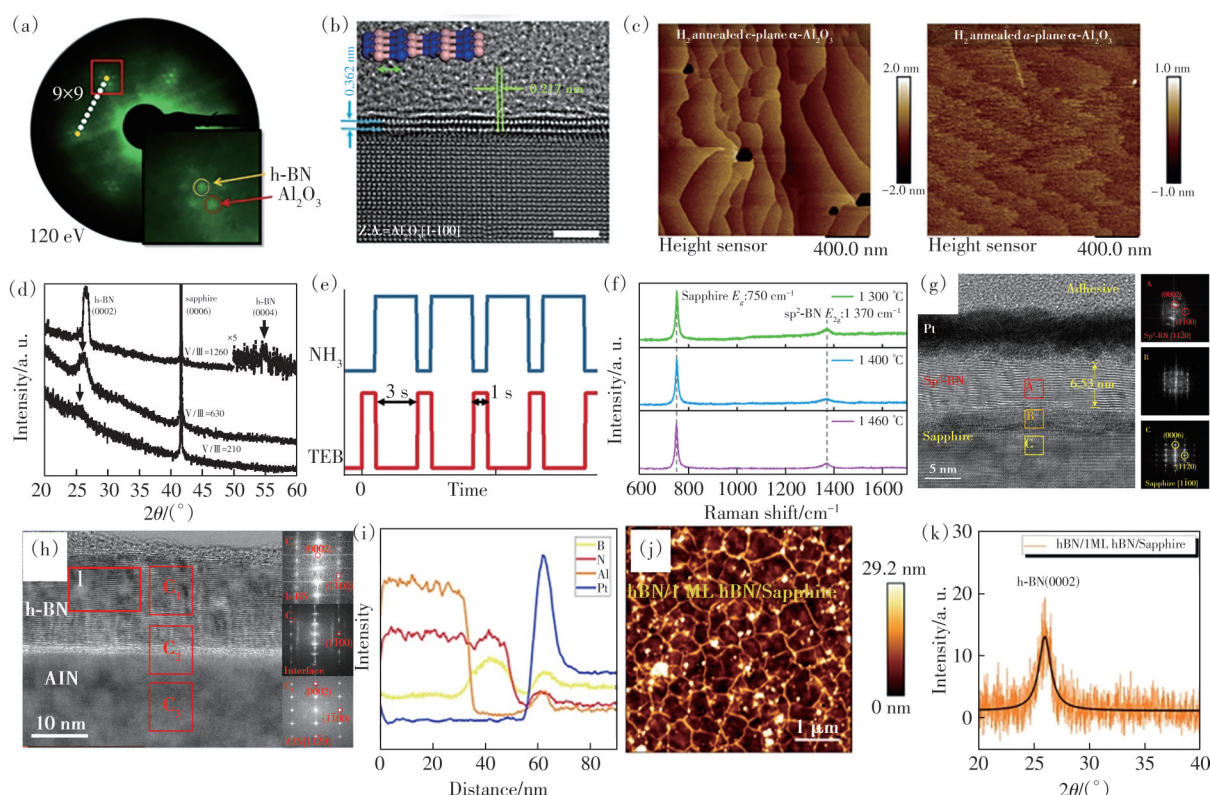


图4 (a)使用LPCVD在蓝宝石衬底上外延h-BN的低能电子衍射图谱^[43]; (b)截面TEM图像^[43]; (c)在蓝宝石c面(左)、a面(右)上生长h-BN的AFM图像^[44]; (d)使用MOCVD不同前驱体比例生长h-BN的XRD图谱^[45]; (e)流量调制使用的前驱体流速示意图^[46]; (f)三种温度下生长sp²-BN的拉曼光谱^[51]; (g)sp²-BN与蓝宝石层间外延关系TEM图像^[51]; (h)在AlN上使用两步法生长h-BN的层间TEM图像^[53]; (i)STEM-EDX元素分析图谱^[53]; (j)准同质外延h-BN的AFM图像^[54]; (k)准同质外延h-BN的XRD图谱^[54]

Fig.4 (a) Low-energy electron diffraction pattern of h-BN grown on sapphire substrate using LPCVD^[43]. (b) Cross-sectional TEM image^[43]. (c) AFM image of h-BN grown on sapphire c-side (left) and a-side (right)^[44]. (d) XRD pattern of h-BN grown using different precursor ratios of MOCVD^[45]. (e) Schematic diagram of the flow sequence of the precursors used for the flux modulation^[46]. (f) Raman spectra of sp²-BN grown at three temperatures^[51]. (g) TEM image of the epitaxial relationship between sp²-BN and sapphire^[51]. (h) Interlaminar TEM image of h-BN grown using a two-step method on AlN^[53]. (i) STEM-EDX elemental analysis maps^[53]. (j) AFM images of quasi-homogeneous epitaxial h-BN^[54]. (k) XRD pattern of quasi-homogeneous epitaxial h-BN^[54]

面图(如图4(b))分析表明h-BN与衬底之间存在潜在的外延关系,即Al₂O₃ [1120] (0001) || h-BN [1010] (0001)。Bansal等^[44]通过研究发现,在h-BN生长所需的高温(>1 200 °C)和氢气环境中,蓝宝石c面化学性质发生显著变化,表面粗糙度增加,使h-BN薄膜中残余应力分布不均匀。AFM图像如图4(c)所示,相比之下,a面在相同条件下变化不大,为高质量h-BN的生长提供了一个更稳定衬底。

金属有机气相外延(Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)是一种可精确调节薄膜厚度的技术,其过程基于气态前驱体在高温衬底表面的热分解与反应,允许通过独立控制金属有机化合物和载气流量来精确控制生长速率和薄膜组

成,能够通过调节N/B比例避免常规CVD中出现的化学计量比偏移的问题。硼和氮的前驱体通常使用三乙基硼(TEB)和NH₃,载气通常使用H₂。Kobayashi等^[45]展示了V/Ⅲ(NH₃与TEB的量比)对h-BN薄膜结构的影响,从图4(d)的XRD图谱中可以发现,在高V/Ⅲ比下生长薄膜表现出单晶h-BN的特征,而低V/Ⅲ比则呈现涡轮层状结构(Turbostratic boron nitride, t-BN)。然而,由于较强的B—N键,B原子的表面迁移率较差,导致TEB与NH₃之间的寄生反应剧烈,样品表面出现白色颗粒。Chugh等^[46]为了避免由于寄生反应产生的白色颗粒^[47-48],使用流量调制(Flow modulation, FM),以脉冲方式通入TEB、NH₃,示意图如图

4(e)。结果表明,采用FM方案可以显著减少前驱体的副反应,从而可获得更平滑的h-BN薄膜。优化脉冲生长模式下硼源、氮气的流量可获得更高质量的h-BN薄膜,Yang等^[49]比较了在1 330 °C生长温度下不同氨气量、脉冲模式和传统连续生长BN外延层的生长速率。结果表明,当NH₃供应量足够将TEB完全转化为h-BN时,生长条件最佳。传统的连续生长产生的外延层相纯度最低,而使用高NH₃流量有利于获得相纯度更高的h-BN外延层。不仅如此,NH₃能够诱导预氮化的发生,提供高密度的成核位点,得到表面平滑的h-BN薄膜。早期的研究表明^[50],在950~1 100 °C的温度范围内,当控制V/Ⅲ比在20~70时,可以获得无色透明的h-BN薄膜,同时发现h-BN(0002)峰的 c 晶格常数和FWHM随生长温度的升高而降低。这表明,高温生长条件对于在蓝宝石上获得大面积、高晶体质量的BN是必要的。最近,中国科学院半导体研究所优化FM生长条件,成功实现了晶圆级厚sp²-BN薄膜的高质量生长^[51]。该工作在 $t(\text{NH}_3)/t(\text{TEB}) = 2 \text{ s}/1 \text{ s}$ 脉冲比例及1 460 °C高温条件下,制备的薄膜表面呈现出均匀的褶皱形态,粗糙度仅为1.6 nm,拉曼光谱如图4(f)所示,半高宽低至31.18 cm⁻¹,高分辨率透射电子显微镜照片如图4(g)所示,揭示了sp²-BN具有有序的层状结构。同时还发现随着薄膜厚度的增加,sp²-BN薄膜的机械剥离难度逐渐降低,这种特性为后续Ⅲ族氮化物半导体的稳定外延生长提供了高质量缓冲层,并为柔性器件和异质集成的应用提供了新的可能性。基于蓝宝石衬底生长的h-BN薄膜由于与衬底间的热膨胀系数差异以及晶格失配将产生应变,目前,研究者在蓝宝石衬底和生长的h-BN之间添加缓冲层以减轻生长薄膜上的应变^[52]。该团队也使用AlN作为生长h-BN的模版,采用两步生长方法,首先在1 300 °C下生长一层约2 nm的h-BN缓冲层,然后迅速升温至1 460 °C继续生长获得高质量的h-BN薄膜^[53]。相比直接生长法,可以看到h-BN层与AlN模板之间形成了清晰的层状排列(如图4(h)),且没有明显的元素扩散(如图4(i))。结果表明,两步生长法能够有效减少界面缺陷,提高h-BN的晶体质量,并实现h-BN与AlN模板之间的良好结合。厦门大学蔡端俊教授团队与中国科学院半导体研究所合作,提出一种利用单层h-BN作为插入层的准同质外延的

方法以提高h-BN的晶体质量^[54]。研究者使用LP-CVD在铜箔上生长出大面积单层h-BN,并通过PMMA将其转移到蓝宝石衬底上。然后,使用MOCVD方法在单层h-BN修饰的蓝宝石基底上进行h-BN外延生长。结果表明,与直接在蓝宝石基底上生长的h-BN相比,准同质外延生长的h-BN薄膜具有更光滑的表面,图4(j)的AFM图像证明了更低的表面粗糙度,图4(k)的XRD图谱表明了更高的生长速率和更好的晶体质量。这种方法不仅有助于推动异质基底上h-BN的制备,并且对与Ⅲ族氮化物产业化工业化应用和进一步探索二维材料领域具有重要意义。

化学气相沉积制备h-BN可实现大面积均匀、高结晶度且层数可控的薄膜。设备虽需高温与气体精密调控,但标准化反应腔体设计降低了操作复杂度,CVD生长前驱体原料成本低廉且可批量生长,经济性优于小规模剥离工艺。虽然金属催化衬底仍是主流选择,但通过范德华外延技术可在非催化绝缘基底上实现异质外延生长,配合成熟的湿法或干法转移工艺,可突破衬底材料限制,灵活适配不同应用场景的界面匹配需求。这种多维度优势的集成,使CVD成为支撑h-BN在高性能电子封装、量子器件隔离层等尖端领域规模化应用的核心技术路径。

3.3 物理气相沉积(PVD)

物理气相沉积(Physical vapor deposition, PVD)是在真空环境中,通过物理手段将固态或液态材料转化为气态原子、分子或部分电离的离子,这些气态物质被传输到一个衬底表面,凝结并重新结合形成一层薄膜的技术。离子束溅射沉积(Ion beam sputtering deposition, IBSD)是一种常用的PVD技术,可以更好地控制沉积速率,通过减少生长参数降低制造复杂性,可以实现h-BN厚度的可调性。Sutter等^[55]在超高真空(Ultrahigh vacuum, UHV)和高纯Ar/N₂气氛下对B靶通过反应性射频(Radio frequency, RF)磁控溅射,示意图如图5(a)所示。在Ru(0001)衬底上得到高质量h-BN膜,如图5(b)所示。在常规条件下生长的h-BN含有过量的硼元素,导致大量的氮空位缺陷和较差的晶体质量。中国科学院半导体研究所^[56]使用IBSD溅射N⁺弥补N的不足,从而通过表面氮化和N⁺溅射的结合直接在蓝宝石衬底上生长出无褶皱、高质量的二维h-BN层,截面如图5(c)所示。同

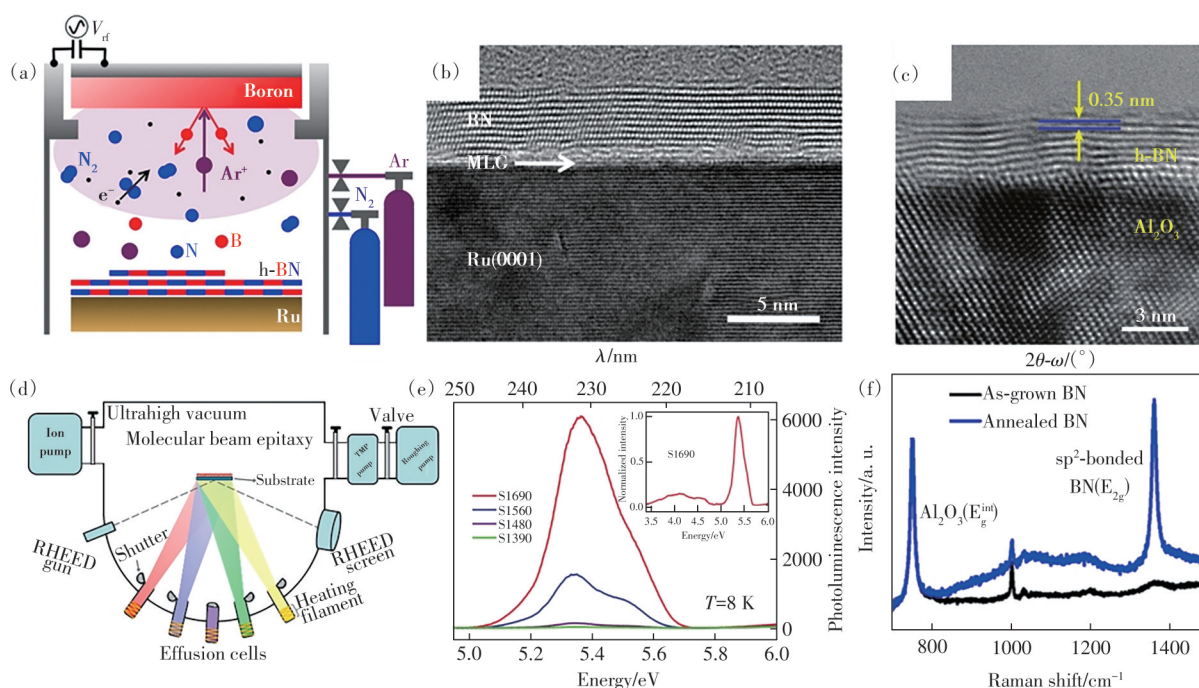


图 5 (a)磁控溅射生长 h-BN 示意图^[55]; (b) Ru(0001) 上生长 h-BN 截面的 HRTEM 图像^[55]; (c) 蓝宝石衬底上生长 h-BN 截面的 HRTEM 图像^[56]; (d) 分子束外延设备示意图^[58]; (e) 蓝宝石衬底上生长 h-BN 的 PL 光谱^[59]; (f) h-BN 退火前后的拉曼光谱^[60]

Fig.5 (a) Schematic diagram of magnetron sputtering growth of h-BN^[55]. (b) HRTEM image of h-BN cross-section grown on Ru(0001)^[55]. (c) HRTEM image of h-BN cross-section grown on sapphire substrate^[56]. (d) Schematic diagram of molecular beam epitaxy equipment^[58]. (e) PL spectra of h-BN grown on sapphire substrate^[59]. (f) Raman spectra before and after h-BN annealing^[60]

时,该团队也在生长腔室内引入 NH₃,在 700 °C 低温下通过离子束辐照分解 NH₃ 产生丰富的活性 N,最终改善了 h-BN 的化学计量比和晶体质量^[57]。

PVD 的技术特点源于物理粒子传输的本质属性,可在较低温度下生长高纯度薄膜,避免了化学气相沉积中前驱体分解可能引入的杂质污染;同时,溅射工艺的离子轰击效应能增强薄膜与衬底的界面结合强度,提升膜层致密性。PVD 系统无需复杂的气相反应控制单元,适用于多材料共沉积的复合工艺需求,同时对衬底的催化活性无严格要求。这种低温、广适性沉积能力使其在柔性电子封装、辐射防护涂层等新兴领域具有不可替代的工艺价值。

3.4 分子束外延(MBE)

分子束外延(Molecular beam epitaxy, MBE)原理示意图如图 5(d) 所示^[58],能够以精确的通量和生长速率生长材料,避免了前驱体蒸发的不稳定性并减少寄生反应。Vuong 等^[59]研究了高温等离子体辅助 MBE 生长 h-BN 的光电特性,当温度升至 1 690 °C 时,虽然热分解导致厚度减小,但晶体质量提升, h-BN 的光致发光谱(Photolumines-

cence, PL) 在 5.36 eV 能量处表现出最强烈的 PL 信号(如图 5(e))。Liu 等^[60]研究了高温退火(High temperature annealing, HTA)对蓝宝石衬底生长的 h-BN 薄膜晶体质量的影响。前期研究表明,在生长温度低于 1 250 °C 时 h-BN 结构质量和光学性能会快速退化^[61],他们在 1 700 °C 的温度下退火, h-BN 薄膜的拉曼光谱中 E_{2g} 峰强度显著增加(如图 5(f)),并且其半高宽值减小到约 13.0 cm⁻¹,说明退火后 h-BN 晶体质量明显改善。

MBE 通过超高真空环境与原子级束流精准调控,制备薄膜的缺陷密度显著低于常规沉积方法。其设备复杂度高,依赖超高真空系统和多源蒸发腔的精密配合,操作维护成本较高,但对复杂异质结的外延控制具有不可替代性。

这些“自下而上”的生长方式相较“自上而下”的制备方法,其核心优势在于精准控制材料结构与实现规模化的潜力。通过衬底选择与生长参数调控,可制备大尺寸、层数均一的高结晶薄膜,避免剥离导致的尺寸碎片化及层间污染,同时实现原子级清洁界面,能够满足电子器件及集成的严苛要求。

4 h-BN 的应用

4.1 转移介质

在柔性电子和光电子领域,特别是在柔性可穿戴显示器、传感器和生物医学设备等方面的快速发展下,Ⅲ氮化物器件与柔性衬底的结合备受关注^[62]。由于柔性非晶衬底表面原子的无定形排列,这不利于高温(通常为 $>1\ 000\ ^\circ\text{C}$)下生长Ⅲ氮化物材料的稳定性^[63]。因此,柔性衬底通常不能直接用于氮化物的外延生长,寻找能够使外延层从衬底剥离并转移到柔性衬底的合适缓冲层是制备氮化物基柔性器件所必需的。

由于二维结构层间较弱的范德华结合力,h-BN可以用作氮化物薄膜转移的介质层,这种介质层使器件可以从衬底上机械分离并转移到外部衬底上,并推动柔性器件的制备。2012年,Kobayashi等^[64]通过在外延层和蓝宝石衬底之间插入h-BN层,制造了可转移的GaN基LED,h-BN层被用作缓冲层以提高GaN薄膜的质量,并作为释放层,以实现GaN基器件的机械转移。X射线衍射结果如图6(a)显示,转移后多量子阱(Multiple quantum wells, MQWs)的卫星峰没有发生变化,说明转移后的MQWs结构仍然保持了原有的晶体质量。转移LED的EL光谱如图6(b)所示,观察到发光

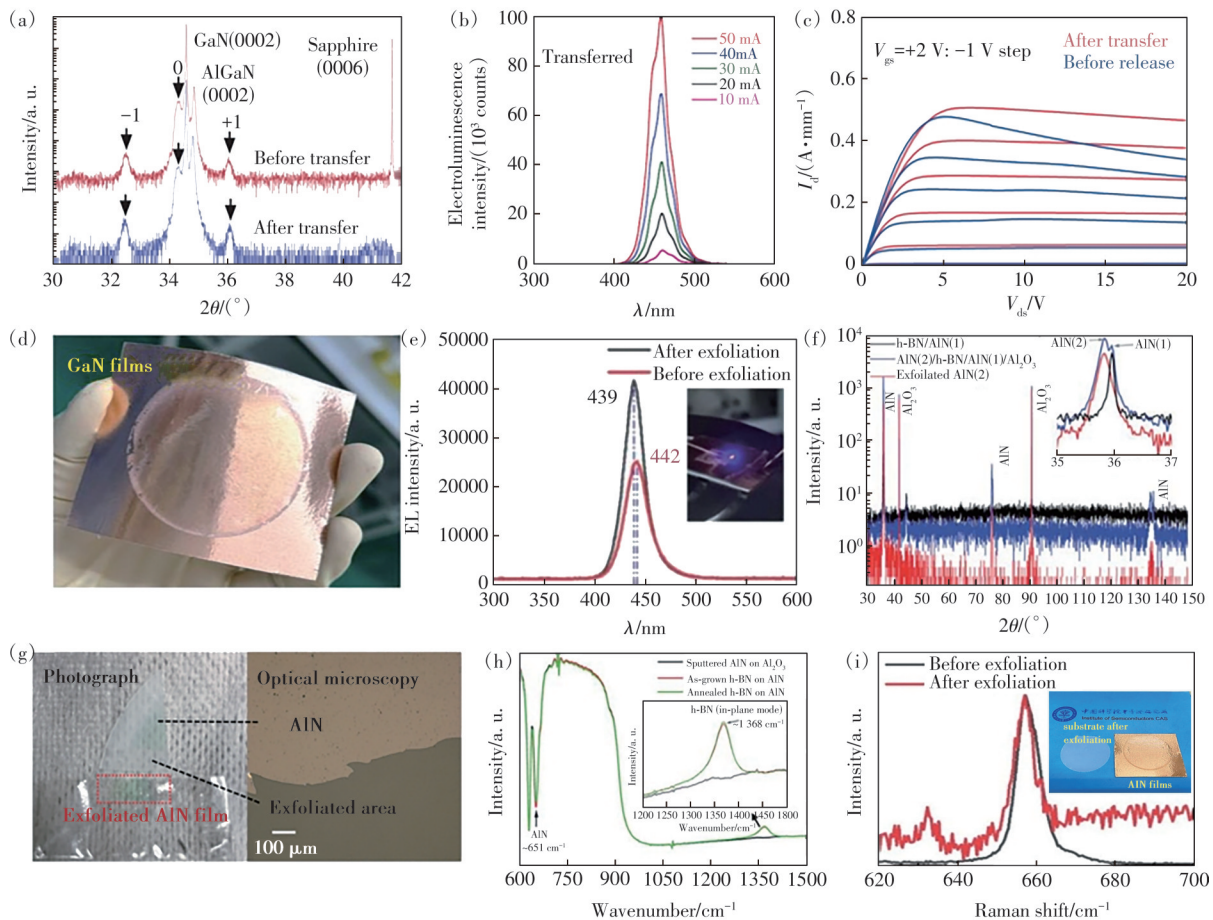


图6 (a)转移前后InGaN/GaN MQW X射线衍射图谱^[64]; (b)转移LED的EL光谱^[64]; (c)AlGaIn/GaN HEMT转移前后 I - V 特性曲线^[65]; (d)晶圆级GaIn剥离照片^[66]; (e)剥离前后在h-BN/蓝宝石上生长LED的EL光谱^[66]; (f)剥离前后AlN层X射线衍射图谱^[67]; (g)AlN剥离与未剥离界面照片和光学显微镜图像^[67]; (h)AlN上生长和退火的h-BN的FTIR光谱^[67]; (i)转移前后AlN的拉曼光谱^[68](插图为晶圆级转移后的AlN薄膜)

Fig.6 (a) InGaN/GaN MQW X-ray diffraction pattern before and after transfer^[64]. (b) EL spectra of the transferred LED^[64]. (c) I - V characteristic curves before and after AlGaIn/GaN HEMT transfer^[65]. (d) Wafer-level GaIn stripping photos^[66]. (e) EL spectra of LEDs grown on h-BN/sapphire before and after peeling^[66]. (f) X-ray diffraction patterns of AlN layers before and after peeling^[67]. (g) AlN-peeled and unpeeled interface photographs and light microscope images^[67]. (h) FTIR spectra of h-BN grown and annealed on AlN^[67]. (i) Raman spectra of AlN before and after transfer^[68] (inset shows AlN film after wafer-level transfer)

强度都随着电流的增加而增加,但在相同电流下,转移 LED 的强度高于或接近传统 LED。2014 年, Hiroki 等^[65]在蓝宝石衬底上制备了 GaN 基 HEMT, 并利用 h-BN 将其转移到 Cu 板上。 I - V 特性如图 6(c) 所示,在 $V_{gs}=2$ V 时,随着 V_{ds} 增加到 20 V,器件的 I_d 降低了 30%;而对于经过转移的 HEMT, I_d 中的衰减仅为 8%,这主要是由于转移后散热增强。最近,中国科学院半导体研究所^[66]在 h-BN 上实现了无应力 GaN 薄膜的晶圆级生长和机械剥离,并展示了其在柔性 LED 中的应用。研究团队采用 AlN/h-BN 复合缓冲层,在快速合并过程中引入足够张应力以补偿异质外延产生的压缩应力,并通过机械剥离破坏多层 h-BN 间的弱相互作用,成功实现了晶圆级单晶 GaN 薄膜的剥离。转移照片如图 6(d) 所示,转移后的柔性垂直薄膜 LED 的 EL 光谱如图 6(e) 所示,发光强度增加约 66%,且具有良好的可靠性。这项作为高质量、低缺陷密度 GaN 薄膜的生长以及柔性 III 族氮化物光电器件的发展提供了重要技术路径,有望推动相关领域在柔性显示、可穿戴设备等方面的应用进程。

2021 年, Park 等^[67]发现在 AlN 上生长的 h-BN 层具有优异的稳定性,他们实现了在 h-BN/AlN (如图 6(f)) 和 h-BN/ Al_2O_3 (如图 6(g)) 表面生长的 AlN 层的剥离。傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 显示,无论是否退火, h-BN 都显示出约 $1\,368\text{ cm}^{-1}$ 的清晰振动模式 (如图 6(h)), 这表明 h-BN 在高温退火过程中保持稳定,与 AlN 上的石墨烯不同,并且有望成为石墨烯的理想替代者。2024 年,中国科学院半导体研究所^[68]实现了 h-BN 辅助下具有更高晶体质量的无应力 AlN 薄膜生长,并展示了晶圆级单晶 AlN 薄膜的机械剥离。研究发现,使用 O^{2-} 等离子体处理的 h-BN 可以有效促进 AlN 形成核岛,上层 AlN 的残余应力从 1.06 GPa 降低至 0.08 GPa, h-BN 插入层有助于释放双轴应力并降低外延层中的位错密度。剥离前后 AlN 薄膜的拉曼光谱如图 6(i), 峰值半宽高度一致,证明了 AlN 薄膜的完整转移。这项作为 III 组氮化物薄膜的质量改进提供了新思路,并为垂直结构和柔性深紫外光电器件的发展奠定了基础。

在蓝宝石衬底上生长的传统侧向接触 LED 存在串联电阻高、散热差和顶表面发射有限的问题。Karrakchou 等^[69]利用 2D h-BN 辅助机械剥离

技术 (Mechanical lift-off technique) 在大面积独立薄膜上制造了垂直 InGaN 基 LED。他们在 LED 结构的顶部沉积了一层厚电镀铜层,这种电镀铜层为结构提供了刚性以防止开裂,提高散热并能使 LED 结构在热处理过程中自剥离,从 h-BN/蓝宝石中一步转移。为了调控二维 h-BN 器件的机械剥离, Vuong 等^[70]发现, AlN 在 h-BN 上的高生长温度 ($\sim 1\,280\text{ }^\circ\text{C}$) 可能会导致 Al 扩散到 h-BN 中,从而增强表面和界面悬垂键,当 Al 含量超过 17% 时,层状 AlN 无法剥离。该结果扩展了对 2D/3D 异质外延的控制,并使 h-BN 能够更接近光电子学的工业应用。使用 h-BN 作为氮化物外延缓冲层以及释放层是一种制造柔性和可转移氮化物器件的可靠方法,同时也能通过反复生长和剥离实现衬底的可重复使用并降低成本。

4.2 FET 栅层

场效应晶体管是现代 CMOS 技术的基本组成部分^[71-72],传统的场效应晶体管是基于传统的 3D 块体材料 (包括硅、氧化物和氮化物等) 制成的,但随着设备尺寸不断缩小,这些材料面临着一些挑战。例如,随着栅氧化层厚度减小,栅层亚阈值泄漏加剧,沟道载流子迁移率严重降低。作为具有代表性的二维介质材料, h-BN 有望取代传统的氧化物和氮化物,克服 CMOS 面临的挑战。h-BN 原子级平滑且无悬挂键的表面可以改善栅极介电层的性能^[73],并且由于 h-BN 能够有效屏蔽声子和带电杂质的影响,栅极下方沟道载流子迁移率得以增加。此外,在半导体和金属电极之间插入 h-BN 也可以通过调制肖特基势垒来降低源极/漏极的接触电阻。因此,围绕着将 h-BN 应用于新型晶体管的研究已经展开。

纳米线场效应晶体管 (Nanowire field-effect transistors, NWFET) 是一种新兴的以半导体纳米线作为沟道的 FET 器件。对于 NWFET, 纳米线沟道内电流可以通过纳米线周围的栅极介电层进行有效地调制。Dasika 等^[74]报道了使用 Te 纳米线作为通道的双栅极结型场效应晶体管。如图 7(a) 所示,他们通过干法转移将 15 nm 的 h-BN 转移到纳米线上,且 Te 纳米线沟道与 h-BN 栅介质层形成了理想的悬垂无键界面,制备的 FET 实现了高达 $570\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率,并且在低温下可提升至 $1\,390\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (如图 7(b))。由于 Te 的电子亲和能 (约为 4 eV) 且带隙较小,在金属接触

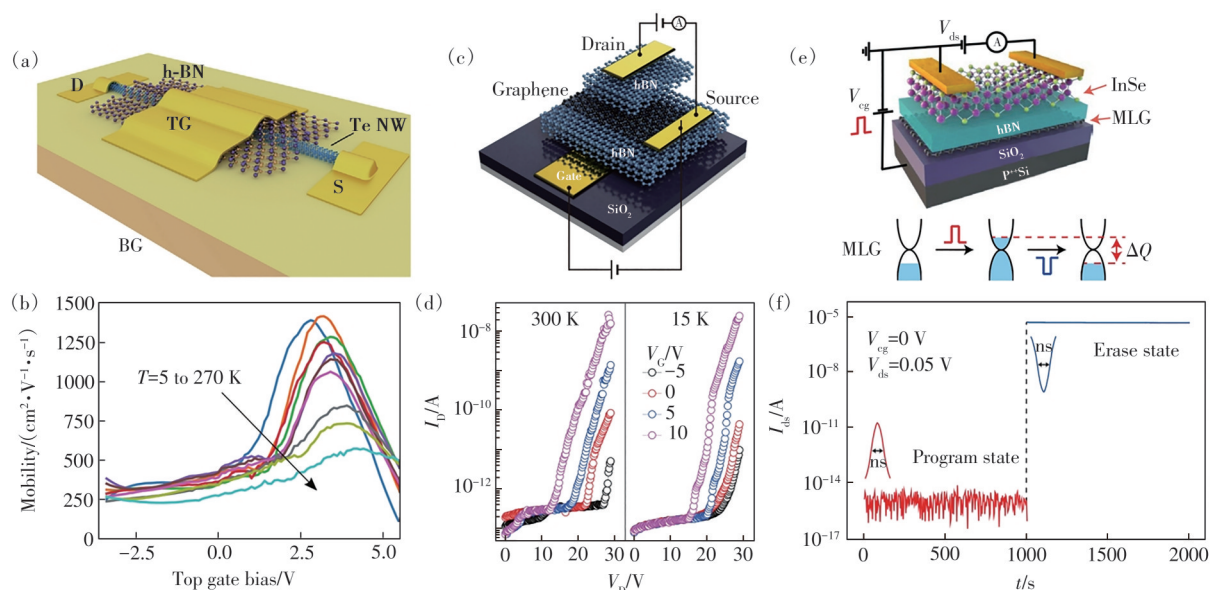


图 7 (a)双栅控制纳米线 FET 示意图^[74]; (b)在不同温度下空穴迁移率与 VTG 的关系特性^[74]; (c)h-BN/石墨烯/h-BN 垂直异质结构的无半导体 TFET 示意图^[75]; (d)无半导体 TFET 在 300 K 和 15 K 下的输出特性^[75]; (e)基于 FGFET 的超快非易失性存储器示意图^[76]; (f)FGFET 的编程和擦除操作^[76]

Fig.7 (a) Schematic of a dual-gate controlled nanowire FET^[74]. (b) Characteristics of hole mobility *versus* VTG at different temperatures^[74]. (c) Schematic of semiconductor-free TFETs with h-BN/graphene/h-BN vertical heterostructures^[75]. (d) Output characteristics of semiconductor-free TFETs at 300 K and 15 K^[75]. (e) Schematic of FGFET-based ultra-fast nonvolatile memory^[76]. (f) Programming and erasing operations of FGFETs^[76]

界面处实现了零肖特基势垒高度,并减小了高集成晶体管的接触电阻。利用这些特性,结合双栅调控,最终实现了高达 $216 \mu\text{A} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 的高驱动电流,达到超过 2×10^4 的开关比。

隧穿场效应晶体管(Tunnel field-effect transistors, TFET)与传统 FET 不同,是通过隧穿现象进行开关的 FET。由于宽带隙和较高的电子亲和能, h-BN 展现出优异的电学性能,包括高击穿场强和良好的电绝缘性,这使得 h-BN 可以作为高效的隧穿势垒,对于 TFET 来说是实现低功耗和高性能的关键因素。Lee 等^[75]报道了基于金属/h-BN/石墨烯/h-BN/金属垂直异质结构的无半导体 TFET,结构如图 7(c)所示。h-BN/石墨烯异质结界面形成平滑的界面,能够实现均匀高效的隧穿,该器件的开关行为基于两种隧穿机制,即场发射(Field emission, FE)和直接隧穿(Direct tunneling, DT)。栅极电压(V_G)和漏极电压(V_D)通过调制石墨烯的费米能级和隧穿势垒高度 Φ_B ,达到两种机制的转换来控制沟道电流。当石墨烯的费米能级位于 h-BN 隧穿势垒的能级时,隧穿机制以 FE 为主,FE 电流与 Φ_B 呈指数关系;而当石墨烯的费米能级降低且 Φ_B 增加时, FET 则表现出 DT 电流。该器件在 $V_D=14 \text{ V}$ 时表现出明显的开关行为,随

着 V_D 的增加,电流从 DT 态转变为 FE 态,电流开关比接近 10^6 。此外,由于 FE 隧穿与温度无关,沟道电流 I_D 在 300 K 和 15 K 时都表现出类似的输出特性(如图 7(d)), TFET 实现了在极宽温度范围内(15~400 K)的电流稳定性。浮栅场效应晶体管(Floating-gate field-effect transistors, FGFET)被认为是非易失性存储器不可缺少的组成部分,其中浮栅充当存储电荷的存储单元。h-BN 是一种很有前途的隧穿介质材料,可以代替传统用于 FGFET 的氧化物。Wu 等^[76]展示了基于 InSe/h-BN/多层石墨烯(MLG)异质结构的 FGFET 的超快非易失性存储器, InSe、h-BN 和 MLG 层分别作为通道、隧穿电介质和浮栅,结构如图 7(e)所示。他们利用原子级平滑的界面和增强的界面耦合,通过在石墨烯浮栅上积累或释放电子来调节沟道的导电性,实现数据存储。在编程操作中,正电压脉冲使电子从沟道隧穿到石墨烯浮栅;而在擦除操作中,负电压脉冲使电子从浮栅返回到沟道,从而实现高消光比和超快速的存储操作。该器件实现了纳秒级写入和读取时间($\sim 20 \text{ ns}$)(如图 7(f))、高达 10^{10} 的极高消光比以及长达 10 年的存储时间,这一成果代表了对现有存储器件技术瓶颈的突破,并为未来存储技术的发展提供了新的方向。

4.3 DUV 发光器件

波长范围在 100~280 nm 之间的电磁波被称为 DUV 深紫外光, DUV 光源主要应用于食品加工、医疗器械等领域的灭菌、空气水体的消毒^[77-78]。基于 AlGaIn 的 DUV 发光二极管 (Light emitting diode, LED) 具有体积小、寿命长、环保、低功耗等特点, 是传统 DUV 应用中汞灯的优秀替代者。然而, 由于 Mg 受主高活化能导致低内量子效率^[79] (Internal quantum efficiency, IQE), 各向异性 TM 偏振发射导致低的光提取效率 (Light extraction efficiency, LEE), AlGaIn 基 DUV LED 的外量子效率 (External quantum efficiency, EQE) 受到限制, 这些

问题将随着 AlGaIn 中 Al 含量的增加而变得更加严重, 所以需要一种新的 DUV 光源材料平台^[80-81]。h-BN 由于激子-声子相互作用强、激子结合能高、辐射寿命短, 已经成为能够克服 AlGaIn 基 LED 限制的 DUV 发光的材料体系, 虽然具有间接带隙性质, 但少层和块体 h-BN 具有高 IQE 的明亮 DUV 发射。Schuë 等^[82]通过阴极荧光发光光谱 (Cathodoluminescence spectroscopy, CL) 分析了 h-BN 中的激子发光效率, 并与 ZnO 和金刚石单晶进行比较, 图 8(a) CL 光谱证实了 h-BN 的高 IQE。在 10 K 时, h-BN 的 IQE 值高达约 50%, 与直接带隙半导体 ZnO 相当, 并且 215 nm (~5.77 eV) 处的发射在室

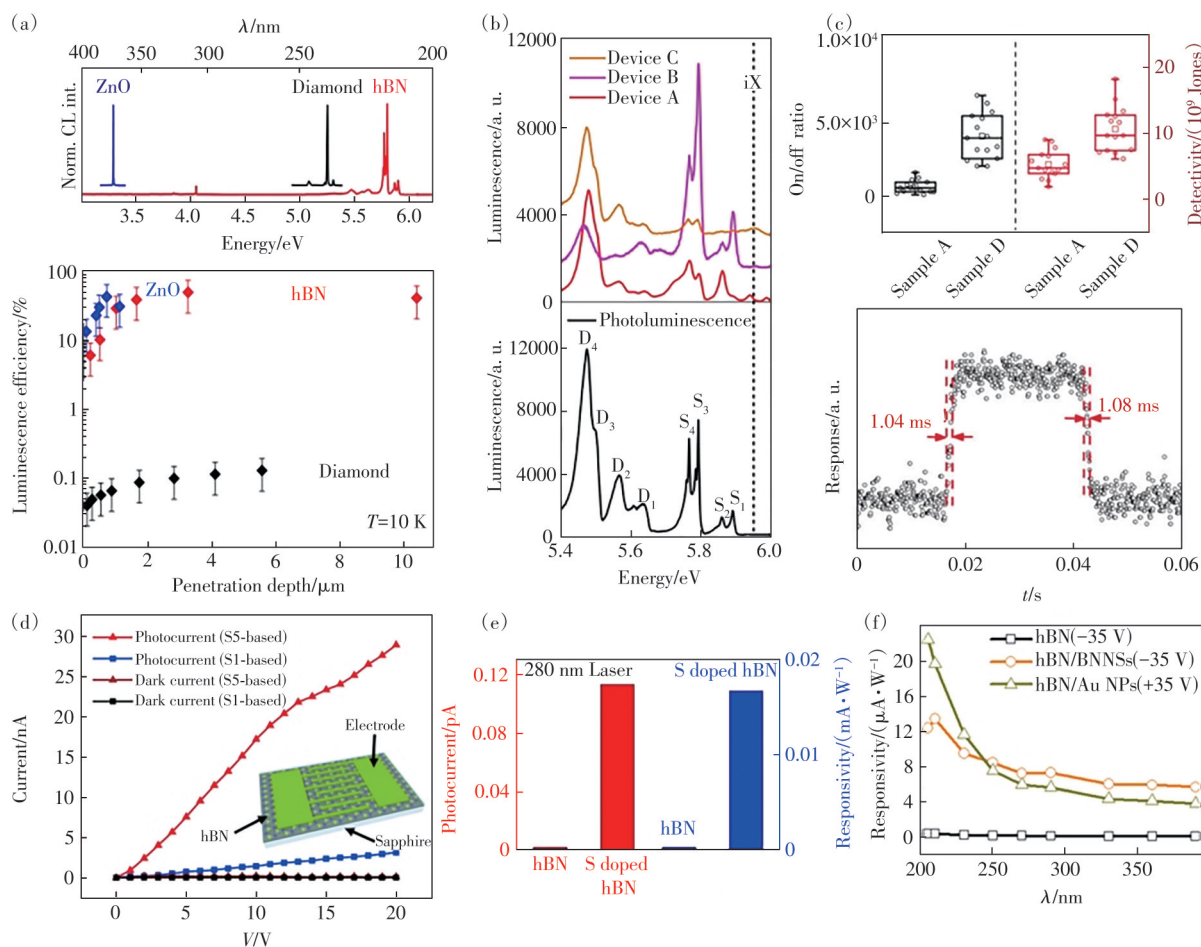


图 8 (a) 10 K 下的 ZnO、h-BN 和金刚石的 CL 光谱 (上) 和发光效率 (下)^[82]; (b) 器件在 10 K 下的 EL 光谱 (上) 和 PL 光谱 (下)^[85]; (c) 光电探测器的开/关比和探测率的统计数据 (上) 与归一化高分辨率光响应度 (下)^[56]; (d) 光电探测器对外加电压的光电流和暗电流^[89]; (e) h-BN 和 S 掺杂 h-BN 光电探测器的光电流和光响应度^[91]; (f) 探测器的光响应度与入射波长的函数关系^[92]

图 8 (a) CL spectra (top) and luminescence efficiencies (bottom) of ZnO, h-BN, and diamond at 10 K^[82]. (b) EL spectra (top) and PL spectra (bottom) of the devices at 10 K^[85]. (c) Statistical data of the photodetector's on/off ratios and detectivity (top) versus normalised high-resolution photoresponsivity (bottom)^[56]. (d) Photocurrent and dark current of the photodetectors in response to an applied voltage^[89]. (e) Photocurrent and photoresponsivity of h-BN and S-doped h-BN photodetectors^[91]. (f) Photoresponsivity of the detector as a function of incident wavelength^[92]

温下仍然能够保持稳定。虽然 h-BN 具有良好光学性质,但目前在 DUV 发射器的研究还处于起步阶段。2009 年,Watanabe 等^[83]使用 h-BN 粉末荧光屏制成了远紫外(Far ultraviolet, FUV)平面发射器件。h-BN 由施加在阳极上高压(5 kV)加速的电子激发,发出峰位在 220 nm(5.64 eV)处的 FUV 荧光,尽管该便携式 FUV CL 发射器具有长寿命、低功耗的近带边发射特性,但其效率较低(~0.6%)。电致发光(Electroluminescent, EL)器件只需要几个电压就能够使载流子注入有源区,具有低功耗效率高等优点, Lee 等^[84]报道了一种五周期 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ 多重异质结构的 EL 发射器。 Al_2O_3 层作为势垒能够有效地限制注入 h-BN 势阱中的载流子,增强了辐射复合的概率,同时抑制了通过 h-BN 层中缺陷态的隧穿过程避免电击穿。Song 等^[85]将剥离的 h-BN 层置于单层石墨烯电极之间首次产生了 h-BN 有源区带边 EL 和光电流。图 8(b)展示了器件在 10 K 下的 EL 光谱和 PL 光谱, S 系谱线 5.89 eV(S_1 线)、5.86 eV(S_2 线)、5.79 eV(S_3 线)和 5.76 eV(S_4 线)分别表示 TA、LA、TO 和 LO 声子在 T 点的发射。在 5.7 eV 以下,除了尖锐的带边发射线,还观察到由 h-BN 中缺陷产生的宽谱线(D 系谱线)。虽然在室温下表现出较低的 EQE,但该工作极大地显示了 h-BN 基光电器件在 DUV 波长范围内的发展潜力。

4.4 DUV 光电探测器

近年来,由于在远程控制、化学监测、辐射探测、导弹预警系统和空间通信等领域的重要应用,日盲 DUV(200~280 nm)光探测的发展受到人们的关注^[86]。硅基光电二极管目前已经广泛用于日盲波段的探测,但是由于硅的带隙宽度窄,需要额外的光学设备和高功率操作来确保日盲范围内的高选择性。

由于 h-BN 的扁平电子带,吸收 DUV 光的过程中有较高局域态密度的电子参与,这使得尽管它具有间接带隙的性质但仍能表现出优秀的光-物质相互作用特性。根据 Zunger 等^[87]的首次估算,室温下 h-BN 的带边吸收系数约为 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。不仅如此, h-BN 短吸收尾能够使带边处的吸收强度显著提高,因此, h-BN 凭借独特的光学特性为高性能日盲探测器的研究注入新的活力。2012 年, Li 等^[88]通过 MOCVD 合成 h-BN 并制备了一种金属-半导体-金属型光电探测器。他们

发现 h-BN 的介电强度($4.4 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$)超过了 AlN ($4.1 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$),带边吸收系数($7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)是 AlN 的 3 倍以上, DUV 探测器显示了约 230 nm 的锐利截止波长,与带边光致发光发射峰相吻合;并且在长波长范围内几乎没有响应,但 $R_{\text{UV}}/R_{\text{visible}}$ 比 AlN 探测器低 2~3 个数量级。为了提升 h-BN DUV 光电探测器的整体性能,研究者已经做了各种尝试。

据报道,通过引入生长后处理可以有效改善 h-BN 晶体质量,从而提高探测器性能。Gao 等^[56]通过表面氮化处理和氮离子束溅射相结合的方法,成功地在蓝宝石基底上生长出高质量的 h-BN 薄层。此外,如图 8(c)所示,制备的 h-BN 基深紫外光电探测器在晶圆尺度上具有 6 800 的开关比, 1 ms 的响应时间。Chen 等^[89]通过后退火处理减少了 h-BN 薄膜中的缺陷,并促进 h-BN 晶粒的生长减少晶界。在 N_2 气氛、1 700 °C 退火 10 min 的条件下,获得了最佳的晶体质量,经过退火处理的 h-BN DUV 探测器性能显著提高,光电响应度比未经过处理的器件提高了 9 倍(如图 8(d))。Wang 等^[90]报道了 C 掺杂可以通过窄带隙和亚带隙吸收来提高 h-BN 光电探测器性能,研究发现,当 C 掺杂浓度达到 7.5% 时,基于 C 掺杂 h-BN 的光电探测器展现出最佳的性能,其光响应度达到了 $9.2 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$,显著高于无掺杂 h-BN 器件($1.7 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$)。Tan 等^[91]通过在 CVD 生长过程中,用 S 替代掺杂来增强探测器的光电性能。S 更倾向于替代 h-BN 中的 N 位点, S 的 3p 轨道与 B 的 2p 轨道杂化,形成了新的导带边缘,从而缩小了带隙。掺杂 S 后,由于 h-BN 的电导率提高了 1.5 倍且光吸收增强,其光电流和响应度比纯净 h-BN 提高了 50 倍,掺杂前后对比如图 8(e)所示。通过在探测器上引入金属纳米结构来激发等离子共振效应,能够使光载流子注入量大大增加,有效地提高器件的光电性能。Zhu 等^[92]通过在 h-BN 探测器中引入 h-BN 纳米片或金纳米颗粒显著改善了光响应度。通过垂直电荷转移与等离子体纳米阵列的集成,含有金纳米颗粒的器件在 205 nm 光照下的光电流得到了显著增强,达到了 7~9 倍的提升。并且,由于局部等离子体共振引起的低暗电流和大光电增益,有 h-BN 纳米片和金纳米颗粒的探测器在 205 nm 紫外波长下的响应度分别提高了 32 倍和 57 倍(如图 8(f))。

4.5 单光子源

单光子源 SPEs 因其独特的量子效应成为量子计算^[93]、量子通信^[94]、量子传感^[95]、量子成像^[96]等基础科学领域中重要的组成部分。迄今为止,在低温下的半导体量子点、金刚石和 SiC 色心中都发现了单光子发射,与这些块体材料相比,基于二维材料色心缺陷的 SPEs 拥有更高的发射效率,并且由于二维材料独特结构 SPEs 更容易与光子器件集成。目前的报道中,过渡金属二硫化物 2D 材料^[97],如 WSe_2 ^[98]、 MoSe_2 ^[99]、 WS_2 ^[100]、 GaSe ^[101]在低温 ($\sim 10\text{ K}$) 下得到了明亮的量子光源。自从 h-BN 中室温下稳定的单光子发射被报道以来^[102],基于 h-BN 材料体系的单光子源成为研究重点。相比之下, h-BN 单光子源在室温和高于 800 K 的温度下都能表现出明亮稳定的量子发射,有望成为下一代单光子源的优势材料^[103]。

h-BN 的色心缺陷包括天然缺陷和人工缺陷, Wu 等^[104]报道, h-BN 中由于缺陷结构产生的 PL 覆盖了从紫外光到可见光。h-BN 中的天然缺陷可能是由于在合成过程中杂质原子进入材料晶格而产生的,如氮原子取代氧原子 (O_N) 或碳原子 (C_N),以及氮原子或硼原子的空位 (V_N , V_B)。但是,它们通常密度较低,并且主要分布在膜边缘和褶皱区域,因此 h-BN 单光子源的确定性生产一直为人们所追

求。Proscia 等^[105]成功地将 CVD 生长的多层 h-BN 膜 ($\sim 20\text{ nm}$) 转移到 SiO_2 柱上,通过控制柱子的形状,证明了最小的柱子 (直径为 75 nm) 平均有 2 个 SPEs。由于在转移过程中 h-BN 不可避免地出现的裂纹和褶皱会使薄膜的质量恶化,所以进一步开发可靠的无转移技术将为从二维材料中制备高效高质量的量子光源奠定基础。Li 等^[106]在 SiO_2 纳米柱上自下而上生长 h-BN 薄膜,并形成了相应的发射阵列,示意图如图 9(a) 所示。通过统计分析发现,约 250 nm 直径的纳米柱能够产生大约 80% 的 SPEs 产率,零声子线 (Zero-phonon lines, ZPL) 范围在 559~639 nm 之间,且大多数单光子源稳定明亮无闪烁现象。虽然使用纳米柱阵列能够获得室温下的单光子发射,但其牺牲了 h-BN 的柔性优势。Xu 等^[107]通过原子力显微镜纳米压印技术制备位置确定性 SPEs,然后在 1 000 °C 的氩气中退火激活 SPEs,示意图如图 9(b) 所示。他们通过调整悬臂的位移,可以获得不同尺寸的压痕,且在 400 nm 左右的压痕尺寸下实现了最高 36% 的 SPE 产率。这种方法无需光刻或其他图案化步骤,避免了因制造过程引入的荧光污染。Gan 等^[108]报道了一种使用飞秒激光单脉冲照射 h-BN,制备大规模、高产量、高亮度和高纯度 SPEs 的方法。他们在 3.0 μm 缺陷结构中以 42.9% 的产率制备 SPE 阵列,最低 $g^2(0)=$

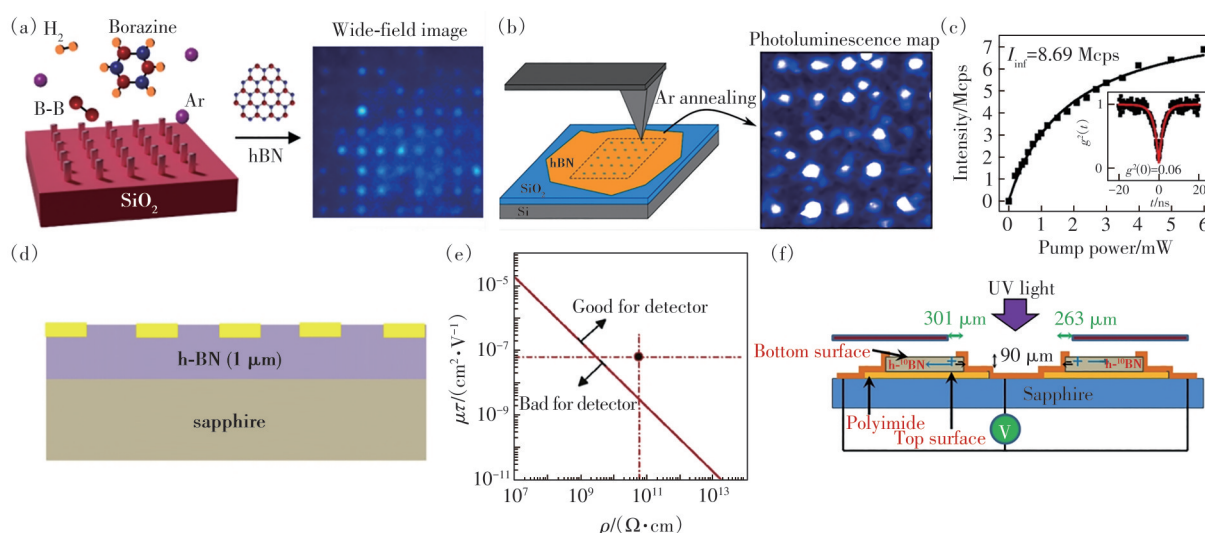


图 9 (a) SiO_2 纳米柱制备 h-BN 单光子源^[106]; (b) AFM 探针纳米压印法制备 h-BN 单光子源^[107]; (c) 激光直写制备 h-BN 单光子源的发射速率^[108]; (d) h-BN 微带 MSM 中子探测器示意图^[115]; (e) h-BN 最小迁移率-寿命与电阻率乘积的关系图^[116]; (f) 横向 MSM 结构 h-BN 探测器示意图^[119]

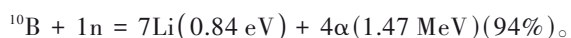
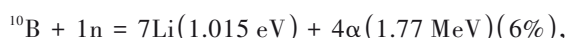
Fig.9 (a) SiO_2 nanopillar preparation of h-BN single-photon source^[106]. (b) AFM probe nanoimprinting method for h-BN single-photon source^[107]. (c) Emission rate of laser direct-write preparation of h-BN single-photon source^[108]. (d) Schematic diagram of the h-BN microstrip MSM neutron detector^[115]. (e) Plot of the product of the minimum mobility-lifetime and resistivity of h-BN^[116]. (f) Schematic diagram of the h-BN detector with transverse MSM structure^[119]

0.06±0.03,并且实现了7.15 Mcps最高亮度(如图9(c))。高能粒子轰击是在h-BN表面产生SPEs的另一种有效方法,高能粒子轰击可直接在h-BN表面产生光学活性缺陷,这些晶格缺陷在h-BN能带中产生额外的带隙内能级。Kumar等^[109]利用扫描电子显微镜下的电子束辐照技术,成功制备了发射峰为575 nm的黄光波段SPEs阵列。通过密度泛函理论计算表明,黄光单光子源可能来源于C_BC_NC_BC_N和C_NV_N两种碳相关缺陷。Ziegler等^[110]使用聚焦镱离子束在h-BN薄膜上得到阵列的图案化铣孔。通过优化参数,将单光子产率提升至31%,接近泊松极限。Liu等^[111]使用聚焦氦离子束并结合氧气氛围下的热退火,成功制备出定位精度小于50 nm、产率高于35%、发光亮度达每秒3×10⁵个光子的SPEs。Zhang等^[112]将利用CVD制备的h-BN(~4.9 nm)转移到有孔洞的SiO₂衬底表面,并用不同剂量的中子(~1.2 MeV)处理。实验结果表明,在适当的剂量范围内,中子辐照产生的量子点数量与辐照剂量成正比,产生的SPEs具有良好的单色性,其发射光谱集中在~580 nm附近。这些研究为在h-BN薄膜中实现高质量SPEs的可控制备提供了可能。

4.6 中子探测器

高效中子探测器对于石油井眼测井、中子取证、裂变材料传感等各种应用至关重要^[113]。当中子与物质相互作用时,会发生弹性散射、非弹性散射和辐射吸收三种情况,高能快中子(~1~2 MeV,弹性散射)和低能热中子(~0.025 eV,辐射吸收)与物质的相互作用是目前开发中子探测器的重要研究课题。热中子通常采用具有高微观中子吸收截面的中子吸收同位素作为转换介质做间接探测。半导体中子探测器具有高探测效率、高能量分辨率和体积小的优点,但是目前涂覆式半导体探测器仍具有探测效率低,填充式微结构半导体中子探测器具有漏电流大、存在自吸收效应的限制,半导体中子探测器的发展受到制约。¹⁰B拥有大的热中子俘获截面(3 840 barn),同时h-BN能够直接在层中俘获中子并产生载流子,避免了中子探测器中存在的自吸收效应,提升了探测效率和能量分辨率,h-BN中子探测器受到广泛关注^[114]。

¹⁰B与中子反应的反应式为:



2011年,Li等^[115]首次将h-BN用于中子探测器

的制作,他们通过MOCVD生长h-BN外延层,使用电子束蒸发在刻蚀的条带状微结构上沉积5 μm/5 μm的Ni/Au双层电极,制备出金属-半导体-金属探测器(Metal-semiconductor-metal, MSM),结构示意图如图9(d)所示。测量结果表明,天然h-BN外延层具有0.003 61 μm⁻¹的热中子吸收系数,277 μm的吸收长度。这些h-BN探测器在连续热中子束照射下产生了明显的电流响应,表明其有效转换效率接近80%。2014年,Doan等^[116]测量并拟合了μτ优值,μτ乘积代表了载流子在半导体材料中的平均漂移距离,即在载流子复合或被捕获之前在电场作用下能够移动的平均距离。他们报道了在暗电流I=10 pA、横截面积A=1.5×10⁻⁶ m²、电极距离L=12 μm条件下,满足探测器性能要求的μτ最小值,如图9(e)所示。2016年,Maity等^[117]将生长的h-¹⁰B_N剥离下来并在薄膜两侧沉积Ni/Au(10/20 nm)电极,得到了MSM垂直探测器。测量发现,μ_eτ_e=8.3×10⁻⁷ cm²·V⁻¹,μ_hτ_h=2.2×10⁻⁵ cm²·V⁻¹,这表明在未掺杂的h-¹⁰B_N中,空穴(电子)表现为多数(少数)载流子,即薄膜表现为p型。2018年,Maity等^[118]探究了不同金属电极与氧杂质对探测器性能的影响。实验发现,使用Ni/Au双层电极且顶部表面负偏置的探测器性能最佳,其热中子探测效率达到58%。h-BN外延层底部表面由于生长温度高和时间长,氧杂质浓度高于顶部表面,载流子在传输过程中容易被缺陷复合,导致顶部表面进行辐照的器件的探测效率优于底部。2019年,Maity等^[119]制备了29 mm²的横向热中子探测器,结构如图9(f),其检测效率达到了50%。这种横向探测器结构利用h-BN在平面内的高载流子迁移率,并且由于与h-BN材料接触的的金属面积减小,减少了与金属接触相关的表面复合和器件电容的不利影响,从而提高了载流子收集效率和信噪比。2022年,Mballo等^[120]报道了基于自然B和富集¹⁰B,制备了基于Ti/Au和Ni/Au共面结构的MSM探测器。在0 V偏压下,自然B和¹⁰B富集h-BN探测器分别展现了0.7 pA和1.2 pA的相应电流以及233%和367%的探测器灵敏度,并且在3×10⁴ n·cm⁻²·s⁻¹的中子通量下,200 V偏压下分别达到6 pA和25 pA的响应电流以及316%和1192%的灵敏度。随着进一步研究,h-BN中子探测器将在核检测、国防安全、地质勘探等领域获得广泛应用。

5 总结与展望

h-BN 因其独特的性质、广泛的应用而成为二维类中最有前景的材料之一。之前已对其进行了广泛的探索, 本文主要对 h-BN 的材料结构特性、生长方法以及相关应用等方面进行了综述。

h-BN 因其独特能带结构、优异的电绝缘性、高热导率以及化学稳定性, 成为新型电子器件和光电子器件的关键材料。此外, h-BN 的制备方法也在不断发展, 从溶液法到机械剥离、化学气相沉积、物理气相沉积等, 都为其大规模应用提供了可能性, 但大面积单晶 h-BN 的生长仍然面临重大挑战。目前, 用于生长 h-BN 的衬底一般是 Cu、Ni、Pt、Au、Fe 等金属或者合金, 这无疑增加了材料制备的成本。因此, 在保持高质量的同时, 实现经济高效的大面积 h-BN 薄膜制备是目前亟需解决的问题。h-BN 由于其宽带隙特性, 能够在紫外光的发射中展现出良好的量子效率和发光亮度, 但当前 h-BN 的发光强度仍较低, 目前对于 h-BN 的缺陷和掺杂的调控已经成为提升发光性能的一个重要研究方向。h-BN 在 DUV 光电探测器中显示出高灵敏度, 但当前基于 h-BN 的高性能探测器件研制仍处于起步阶段, 在器件性能包括探测器的实际应用中, 响应速度和长期稳定性以及可靠性方面还有很大的提升空间, 研究者们需要进一步改进薄膜制备工艺和器件设计, 以实现更高的性能和

更广泛的应用。通过引入缺陷或量子点, h-BN 能够产生单光子, 这对于量子计算和量子通信领域的发展具有重要意义, 但其不可分辨性尚未实现, 同时光子发射效率的提高也是需要解决的问题。如何通过优化设计提高单光子发射性能并达到符合实际应用所需的耦合效率是未来研究的重点。h-BN 中子探测器已经在探测性能、制作成本、适用范围方面表现出了独特的优势, 具有巨大的发展潜力, 但对薄膜质量提高、制造工艺和器件结构的优化还需进一步改进。未来, 通过对 h-BN 的缺陷工程、优化薄膜制备工艺的深入探索以及增强其与其他材料的复合技术, 将有望提升其中子探测器中的性能, 从而推动该领域的新应用和发展。

综上所述, 尽管 h-BN 在各个领域的应用研究取得了显著进展, 但仍面临若干挑战与不足。从制备方法的改进、器件性能的提升到应用的广泛性, h-BN 的未来研究方向应更加注重跨学科的合作与创新。尤其在材料的优化、缺陷工程以及大规模生产技术上, 需要更深入的探索和技术突破。随着研究的不断深入, h-BN 的实际应用潜力将充分发挥, 推动新一代电子器件、光电子设备等领域的快速发展。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250128>

参 考 文 献:

- [1] LOPEZ-SANCHEZ O, LEMBKE D, KAYCI M, *et al.* Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂ [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2013, 8(7): 497-501.
- [2] XIA F N, WANG H, JIA Y C. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5(1): 4458.
- [3] YAMANAKA A, OKADA S. Energetics and electronic structure of h-BN nanoflakes [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1): 30653.
- [4] ZHANG K L, FENG Y L, WANG F, *et al.* Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(46): 11992-12022.
- [5] ZHENG J C, ZHANG L, KRETININ A V, *et al.* High thermal conductivity of hexagonal boron nitride laminates [J]. *2D Mater.*, 2016, 3(1): 011004.
- [6] PHAM V T, FANG T H. Mechanical and thermal characterizations of nanoporous two-dimensional boron nitride membranes [J]. *Sci. Rep.*, 2022, 12(1): 6306.
- [7] IZYUMSKAYA N, DEMCHENKO D O, DAS S, *et al.* Recent development of boron nitride towards electronic applications [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2017, 3(5): 1600485.
- [8] MOON S, KIM J, PARK J, *et al.* Hexagonal boron nitride for next-generation photonics and electronics [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(4): 2204161.
- [9] GILBERT S M, PHAM T, DOGAN M, *et al.* Alternative stacking sequences in hexagonal boron nitride [J]. *2D Mater.*,

- 2019, 6(2): 021006.
- [10] FALIN A, CAI Q R, SANTOS E J G, *et al.* Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 15815.
- [11] CARTAMIL-BUENO S J, CAVALIERI M, WANG R Z, *et al.* Mechanical characterization and cleaning of CVD single-layer h-BN resonators [J]. *npj 2D Mater. Appl.*, 2017, 1(1): 16.
- [12] CAI Q R, SCULLION D, GAN W, *et al.* High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion [J]. *Sci. Adv.*, 2019, 5(6): eaav0129.
- [13] SHAIK A B D A J W I, PALLA P. Optical quantum technologies with hexagonal boron nitride single photon sources [J]. *Sci. Rep.*, 2021, 11(1): 12285.
- [14] ROY S, ZHANG X, PUTHIRATH A B, *et al.* Structure, properties and applications of two-dimensional hexagonal boron nitride [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(44): 2101589.
- [15] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [16] PACILÉ D, MEYER J C, GIRIT Ç Ö, *et al.* The two-dimensional phase of boron nitride: few-atomic-layer sheets and suspended membranes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(13): 133107.
- [17] ZHANG C, TAN J Y, PAN Y K, *et al.* Mass production of 2D materials by intermediate-assisted grinding exfoliation [J]. *Natl. Sci. Rev.*, 2020, 7(2): 324-332.
- [18] HAN W Q, WU L J, ZHU Y M, *et al.* Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(22): 223103.
- [19] WANG N, YANG G, WANG H X, *et al.* A universal method for large-yield and high-concentration exfoliation of two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheets [J]. *Mater. Today*, 2019, 27: 33-42.
- [20] LIN Y, WILLIAMS T V, CONNELL J W. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1(1): 277-283.
- [21] KHAN A F, BROWNSON D A C, FOSTER C W, *et al.* Surfactant exfoliated 2D hexagonal Boron Nitride (2D-hBN) explored as a potential electrochemical sensor for dopamine: surfactants significantly influence sensor capabilities [J]. *Analyst*, 2017, 142(10): 1756-1764.
- [22] LI X L, HAO X P, ZHAO M W, *et al.* Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(15): 2200-2204.
- [23] WANG Y, MAYORGA-MARTINEZ C C, CHIA X, *et al.* Nonconductive layered hexagonal boron nitride exfoliation by bipolar electrochemistry [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(15): 7298-7303.
- [24] LI X S, CAI W W, AN J, *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [25] KIDAMBI P R, BLUME R, KLING J, *et al.* *In situ* observations during chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride on polycrystalline copper [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(22): 6380-6392.
- [26] SONG L, CI L, LU H, *et al.* Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(8): 3209-3215.
- [27] SONG X J, GAO J F, NIE Y F, *et al.* Chemical vapor deposition growth of large-scale hexagonal boron nitride with controllable orientation [J]. *Nano Res.*, 2015, 8(10): 3164-3176.
- [28] WANG S N, DEARLE A E, MARUYAMA M, *et al.* Catalyst-selective growth of single-orientation hexagonal boron nitride toward high-performance atomically thin electric barriers [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(24): 1900880.
- [29] CHEN T A, CHUU C P, TSENG C C, *et al.* Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on Cu(111) [J]. *Nature*, 2020, 579(7798): 219-223.
- [30] WANG L, XU X Z, ZHANG L N, *et al.* Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper [J]. *Nature*, 2019, 570(7759): 91-95.
- [31] CHO H, PARK S, WON D I, *et al.* Growth kinetics of white graphene (h-BN) on a planarised Ni foil surface [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5(1): 11985.
- [32] WANG H L, ZHANG X W, LIU H, *et al.* Synthesis of large-sized single-crystal hexagonal boron nitride domains on nickel foils by ion beam sputtering deposition [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(48): 8109-8115.
- [33] OH H, JO J, TCHOE Y, *et al.* Centimeter-sized epitaxial h-BN films [J]. *NPG Asia Mater.*, 2016, 8(11): e330.

- [34] MA K Y, ZHANG L, JIN S, *et al.* Epitaxial single-crystal hexagonal boron nitride multilayers on Ni (111) [J]. *Nature*, 2022, 606(7912): 88-93.
- [35] LEE J S, CHOI S H, YUN S J, *et al.* Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride film *via* self-collimated grain formation [J]. *Science*, 2018, 362(6416): 817-821.
- [36] PAFFETT M T, SIMONSON R J, PAPIN P, *et al.* Borazine adsorption and decomposition at Pt(111) and Ru(001) surfaces [J]. *Surf. Sci.*, 1990, 232(3): 286-296.
- [37] NAGASHIMA A, TEJIMA N, GAMOU Y, *et al.* Electronic states of monolayer hexagonal boron nitride formed on the metal surfaces [J]. *Surf. Sci.*, 1996, 357-358: 307-311.
- [38] ZHANG Y H, WENG X F, LI H, *et al.* Hexagonal boron nitride cover on Pt(111): a new route to tune molecule-metal interaction and metal-catalyzed reactions [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(5): 3616-3623.
- [39] ČAVAR E, WESTERSTRÖM R, MIKKELSEN A, *et al.* A single h-BN layer on Pt(111) [J]. *Surf. Sci.*, 2008, 602(9): 1722-1726.
- [40] KIM G, JANG A R, JEONG H Y, *et al.* Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil [J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(4): 1834-1839.
- [41] WANG R Z, PURDIE D G, FAN Y, *et al.* A peeling approach for integrated manufacturing of large monolayer h-BN crystals [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2114-2126.
- [42] PADUANO Q S, SNURE M, BONDY J, *et al.* Self-terminating growth in hexagonal boron nitride by metal organic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Express*, 2014, 7(7): 071004.
- [43] 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 [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(5): 3360-3366.
- [44] BANSAL A, HILSE M, HUET B, *et al.* Substrate modification during chemical vapor deposition of hBN on sapphire [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(45): 54516-54526.
- [45] KOBAYASHI Y, AKASAKA T. Hexagonal BN epitaxial growth on (0001) sapphire substrate by MOVPE [J]. *J. Cryst. Growth*, 2008, 310(23): 5044-5047.
- [46] CHUGH D, WONG-LEUNG J, LI L, *et al.* Flow modulation epitaxy of hexagonal boron nitride [J]. *2D Mater.*, 2018, 5(4): 045018.
- [47] DĄBROWSKA A K, TOKARCZYK M, KOWALSKI G, *et al.* Two stage epitaxial growth of wafer-size multilayer h-BN by metal-organic vapor phase epitaxy-a homoepitaxial approach [J]. *2D Mater.*, 2020, 8(1): 015017.
- [48] LI X, SUNDARAM S, GMILI YEL, *et al.* Large-area two-dimensional layered hexagonal boron nitride grown on sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2016, 16(6): 3409-3415.
- [49] YANG X, NITTA S, NAGAMATSU K, *et al.* Growth of hexagonal boron nitride on sapphire substrate by pulsed-mode metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2018, 482: 1-8.
- [50] NAKAMURA K. Preparation and properties of boron nitride films by metal organic chemical vapor deposition [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133(6): 1120-1123.
- [51] DUO Y W, YANG Q C, WANG L L, *et al.* Flow modulation epitaxy of thick boron nitride epilayers and wafer-level exfoliation [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2024, 24(2): 843-850.
- [52] SNURE M, PADUANO Q, KIEFER A. Effect of surface nitridation on the epitaxial growth of few-layer sp^2 BN [J]. *J. Cryst. Growth*, 2016, 436: 16-22.
- [53] YANG Q C, LIU J X, DUO Y W, *et al.* Highly oriented and wafer-scale exfoliation of h-BN grown on AlN by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2025, 126(13): 132103.
- [54] SHEN P, YANG M W, DUO Y W, *et al.* Quasi-homoepitaxy of hexagonal boron nitride on its own interfacial insertion monolayer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2025, 126(7): 072104.
- [55] SUTTER P, LAHIRI J, ZAHL P, *et al.* Scalable synthesis of uniform few-layer hexagonal boron nitride dielectric films [J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(1): 276-281.
- [56] GAO M L, MENG J H, CHEN Y N, *et al.* Catalyst-free growth of two-dimensional hexagonal boron nitride few-layers on sapphire for deep ultraviolet photodetectors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(47): 14999-15006.
- [57] CHEN J R, WANG G K, MENG J H, *et al.* Low-temperature direct growth of few-layer hexagonal boron nitride on catalyst-free sapphire substrates [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(5): 7004-7011.
- [58] 李培根, 张济海, 陶野, 等. 二维磁性过渡金属卤化物的分子束外延制备及物性调控 [J]. *物理学报*, 2022,

- 71(12): 127505.
- LI P G, ZHANG J H, TAO Y, *et al.* Two-dimensional magnetic transition metal halides: molecular beam epitaxy growth and physical property modulation [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2022, 71(12): 127505. (in Chinese)
- [59] VUONG T Q P, CASSABOIS G, VALVIN P, *et al.* Deep ultraviolet emission in hexagonal boron nitride grown by high-temperature molecular beam epitaxy [J]. *2D Mater.*, 2017, 4(2): 021023.
- [60] LIU F, RONG X, YU Y, *et al.* Thermally annealed wafer-scale h-BN films grown on sapphire substrate by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116(14): 142104.
- [61] YOO D, LEE K, TCHOE Y, *et al.* Dimension- and position-controlled growth of GaN microstructure arrays on graphene films for flexible device applications [J]. *Sci. Rep.*, 2021, 11(1): 17524.
- [62] CHEN R F, SONG Y J, HE R, *et al.* III-nitride semiconductor membrane electronics and optoelectronics for heterogeneous integration [J]. *Prog. Quantum Electron.*, 2024, 98: 100536.
- [63] CHENG T S, SUMMERFIELD A, MELLOR C J, *et al.* High-temperature molecular beam epitaxy of hexagonal boron nitride layers [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2018, 36(2): 02D103.
- [64] KOBAYASHI Y, KUMAKURA K, AKASAKA T, *et al.* Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices [J]. *Nature*, 2012, 484(7393): 223-227.
- [65] HIROKI M, KUMAKURA K, KOBAYASHI Y, *et al.* Suppression of self-heating effect in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors by substrate-transfer technology using h-BN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105(19): 193509.
- [66] WANG L L, YANG S Y, ZHOU F, *et al.* Wafer-scale transferrable GaN enabled by hexagonal boron nitride for flexible light-emitting diode [J]. *Small*, 2024, 20(7): 2306132.
- [67] PARK J H, YANG X, LEE J Y, *et al.* The stability of graphene and boron nitride for III-nitride epitaxy and post-growth exfoliation [J]. *Chem. Sci.*, 2021, 12(22): 7713-7719.
- [68] WANG L L, DUO Y W, SONG Y J, *et al.* Controlled exfoliation of wafer-scale single-crystalline AlN film on MOCVD-grown layered h-BN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2024, 124(18): 181602.
- [69] KARRAKCHOU S, SUNDARAM S, GUJRATI R, *et al.* Monolithic free-standing large-area vertical III-N light-emitting diode arrays by one-step h-BN-based thermomechanical self-lift-off and transfer [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, 3(6): 2614-2621.
- [70] VUONG P, SUNDARAM S, MBALLO A, *et al.* Control of the mechanical adhesion of III-V materials grown on layered h-BN [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(49): 55460-55466.
- [71] CAO W, BU H M, VINET M, *et al.* The future transistors [J]. *Nature*, 2023, 620(7974): 501-515.
- [72] SONG Y J, HE R, RAN J X, *et al.* III-nitride-based monolithic integration: from electronics to photonics [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2025, 12(2): 021301.
- [73] LATURIA A, VAN DE PUT M L, VANDENBERGHE W G. Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk [J]. *npj 2D Mater. Appl.*, 2018, 2(1): 6.
- [74] DASIKA P, SAMANTARAY D, MURALI K, *et al.* Contact-barrier free, high mobility, dual-gated junctionless transistor using tellurium nanowire [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(13): 2006278.
- [75] LEE J H, SHIN D H, YANG H, *et al.* Semiconductor-less vertical transistor with I_{ON}/I_{OFF} of 10^6 [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 1000.
- [76] WU L M, WANG A W, SHI J N, *et al.* Atomically sharp interface enabled ultrahigh-speed non-volatile memory devices [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2021, 16(8): 882-887.
- [77] BHATTARAI T, EBONG A, RAJA M Y A. A review of light-emitting diodes and ultraviolet light-emitting diodes and their applications [J]. *Photonics*, 2024, 11(6): 491.
- [78] 吴郁, 蓝习瑜, 张梓睿, 等. AlGaIn基深紫外LED光源灭活柯萨奇病毒研究 [J]. *发光学报*, 2024, 45(8): 1391-1397.
- WU Y, LAN X Y, ZHANG Z R, *et al.* AlGaIn based deep ultraviolet LED for inactivating coxsackie virus [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(8): 1391-1397. (in Chinese)
- [79] NAM K B, NAKARMI M L, LI J, *et al.* Mg acceptor level in AlN probed by deep ultraviolet photoluminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(5): 878-880.
- [80] NORTHROP J E, CHUA C L, YANG Z, *et al.* Effect of strain and barrier composition on the polarization of light emission from AlGaIn/AlN quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(2): 021101.
- [81] WANG J M, XU F J, ZHANG L S, *et al.* Progress in efficient doping of Al-rich AlGaIn [J]. *J. Semicond.*, 2024,

- 45(2): 021501.
- [82] SCHUÉ L, SPONZA L, PLAUD A, *et al.* Bright luminescence from indirect and strongly bound excitons in h-BN [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 122(6): 067401.
- [83] WATANABE K, TANIGUCHI T, NIIYAMA T, *et al.* Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride [J]. *Nat. Photonics*, 2009, 3(10): 591-594.
- [84] LEE S H, JEONG H, KIM D Y, *et al.* Electroluminescence from h-BN by using $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ multiple heterostructure [J]. *Opt. Express*, 2019, 27(14): 19692-19701.
- [85] SONG S B, YOON S, KIM S Y, *et al.* Deep-ultraviolet electroluminescence and photocurrent generation in graphene/hBN/graphene heterostructures [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 7134.
- [86] XIE C, LU X T, TONG X W, *et al.* Recent progress in solar-blind deep-ultraviolet photodetectors based on inorganic ultrawide bandgap semiconductors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(9): 1806006.
- [87] ZUNGER A, KATZIR A, HALPERIN A. Optical properties of hexagonal boron nitride [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, 13(12): 5560-5573.
- [88] LI J, MAJETY S, DAHAL R, *et al.* Dielectric strength, optical absorption, and deep ultraviolet detectors of hexagonal boron nitride epilayers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(17): 171112.
- [89] CHEN X, SUN H H, ZHANG W B, *et al.* The effects of post-annealing technology on crystalline quality and properties of hexagonal boron nitride films deposited on sapphire substrates [J]. *Vacuum*, 2022, 199: 110935.
- [90] WANG Y, MENG J H, TIAN Y, *et al.* Deep ultraviolet photodetectors based on carbon-doped two-dimensional hexagonal boron nitride [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(24): 27361-27367.
- [91] TAN B Y, WU Y, GAO F, *et al.* Engineering the optoelectronic properties of 2D hexagonal boron nitride monolayer films by sulfur substitutional doping [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(14): 16453-16461.
- [92] ZHU X R, CHEN L, TANG X M, *et al.* Plasmonic enhancement in deep ultraviolet photoresponse of hexagonal boron nitride thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, 120(9): 091109.
- [93] VOGL T, KNOPF H, WEISSFLOG M, *et al.* Sensitive single-photon test of extended quantum theory with two-dimensional hexagonal boron nitride [J]. *Phys. Rev. Res.*, 2021, 3(1): 013296.
- [94] JIANG L J, LI D D, FANG Y Q, *et al.* Countermeasure against blinding attack for single-photon detectors in quantum key distribution [J]. *J. Semicond.*, 2024, 45(4): 042702.
- [95] BRADAC C. High-resolution optical imaging and sensing using quantum emitters in hexagonal boron-nitride [J]. *Front. Phys.*, 2021, 9: 641341.
- [96] BORETTI A, BLACKLEDGE J, CASTELLETTO S. Advancing hexagonal boron nitride single photon sources: a strategic roadmap for quantum applications [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2025, 185: 108932.
- [97] 王云坤, 李耀龙, 高宇南. 二维过渡金属硫族化合物中的缺陷和相关载流子动力学的研究进展 [J]. *中国光学*, 2021, 14(1): 18-42.
- WANG Y K, LI Y L, GAO Y N, *et al.* Progress on defect and related carrier dynamics in two-dimensional transition metal chalcogenides [J]. *Chin. Opt.*, 2021, 14(1): 18-42. (in Chinese)
- [98] KOPERSKI M, NOGAJEWSKI K, ARORA A, *et al.* Single photon emitters in exfoliated WSe_2 structures [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(6): 503-506.
- [99] BRANNY A, WANG G, KUMAR S, *et al.* Discrete quantum dot like emitters in monolayer MoSe_2 : spatial mapping, magneto-optics, and charge tuning [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108(14): 142101.
- [100] HILL H M, RIGOSI A F, ROQUELET C, *et al.* Observation of excitonic rydberg states in monolayer MoS_2 and WS_2 by photoluminescence excitation spectroscopy [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(5): 2992-2997.
- [101] LUO W J, PURETZKY A, LAWRIE B, *et al.* Improving strain-localized GaSe single photon emitters with electrical doping [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(21): 9740-9747.
- [102] TRAN T T, BRAY K, FORD M J, *et al.* Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(1): 37-41.
- [103] 吴欣瑜, 刘冠麟, 景鹏涛, 等. 基于六方氮化硼的确定性量子光源研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(9): 1488-1502.
- WU X Y, LIU G L, JING P T, *et al.* Research progress of deterministic quantum light source based on hexagonal boron nitride [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(9): 1488-1502. (in Chinese)

- [104] WU J Q, HAN W Q, WALUKIEWICZ W, *et al.* Raman spectroscopy and time-resolved photoluminescence of BN and $B_xC_yN_z$ nanotubes [J]. *Nano Lett.*, 2004, 4(4): 647-650.
- [105] PROSCIA N V, SHOTAN Z, JAYAKUMAR H, *et al.* Near-deterministic activation of room-temperature quantum emitters in hexagonal boron nitride [J]. *Optica*, 2018, 5(9): 1128.
- [106] LI C, MENDELSON N, RITIKA R, *et al.* Scalable and deterministic fabrication of quantum emitter arrays from hexagonal boron nitride [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(8): 3626-3632.
- [107] XU X H, MARTIN Z O, SYCHEV D, *et al.* Creating quantum emitters in hexagonal boron nitride deterministically on chip-compatible substrates [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(19): 8182-8189.
- [108] GAN L, ZHANG D Y, ZHANG R L, *et al.* Large-scale, high-yield laser fabrication of bright and pure single-photon emitters at room temperature in hexagonal boron nitride [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14254-14261.
- [109] KUMAR A, CHOLSUK C, ZAND A, *et al.* Localized creation of yellow single photon emitting carbon complexes in hexagonal boron nitride [J]. *APL Mater.*, 2023, 11(7): 071108.
- [110] ZIEGLER J, KLAISS R, BLAIKIE A, *et al.* Deterministic quantum emitter formation in hexagonal boron nitride *via* controlled edge creation [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(3): 2121-2127.
- [111] LIU G L, WU X Y, JING P T, *et al.* Single photon emitters in hexagonal boron nitride fabricated by focused helium ion beam [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(9): 2302083.
- [112] ZHANG H, LAN M, TANG G, *et al.* Discrete color centers in two-dimensional hexagonal boron nitride induced by fast neutron irradiation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(39): 12211-12216.
- [113] LIU L Y, OUYANG X, GAO R L, *et al.* Latest developments in room-temperature semiconductor neutron detectors: prospects and challenges [J]. *Sci. China: Phys., Mech. Astron.*, 2023, 66(3): 232001.
- [114] HASAN S, AHMAD I. Progress in hexagonal boron nitride (h-BN)-based solid-state neutron detector [J]. *Electron. Mater.*, 2022, 3(3): 235-251.
- [115] LI J, DAHAL R, MAJETY S, *et al.* Hexagonal boron nitride epitaxial layers as neutron detector materials [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2011, 654(1): 417-420.
- [116] DOAN T C, MAJETY S, GRENADIER S, *et al.* Fabrication and characterization of solid-state thermal neutron detectors based on hexagonal boron nitride epilayers [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2014, 748: 84-90.
- [117] MAITY A, DOAN T C, LI J, *et al.* Realization of highly efficient hexagonal boron nitride neutron detectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 109(7): 072101.
- [118] MAITY A, GRENADIER S J, LI J, *et al.* Hexagonal boron nitride neutron detectors with high detection efficiencies [J]. *J. Appl. Phys.*, 2018, 123(4): 044501.
- [119] MAITY A, GRENADIER S J, LI J, *et al.* High sensitivity hexagonal boron nitride lateral neutron detectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 114(22): 222102.
- [120] MBALLO A, AHAITOUF A, SUNDARAM S, *et al.* Natural boron and ^{10}B -enriched hexagonal boron nitride for high-sensitivity self-biased metal-semiconductor-metal neutron detectors [J]. *ACS Omega*, 2021, 7(1): 804-809.



董婧楠(2001-),女,山西长治人,硕士研究生,2023年于太原理工大学获得学士学位,主要从事氮化物材料生长和器件制备的研究。

E-mail: dongjingnan@semi.ac.cn



魏同波(1978-),男,山东潍坊人,博士,研究员,2007年于中国科学院半导体研究所获得博士学位,主要从事宽禁带半导体材料生长及器件制备的研究。

E-mail: tbwei@semi.ac.cn



王军喜(1975-),男,陕西西安人,博士,研究员,2003年于中国科学院半导体研究所获得博士学位,主要从事Ⅲ族氮化物发光材料与器件的研究。

E-mail: jxwang@semi.ac.cn