

中频感应液相法生长六方氮化硼及表征

陈霖云, 赵瑀, 高翔元, 张克雄, 梁红伟

(大连理工大学集成电路学院, 辽宁大连 116620)

摘要: h-BN 由于具有较大的带隙能量、原子级平坦度、良好的热稳定性和化学稳定性而在二维材料衬底、深紫外光子学与量子信息科学领域有广泛的应用。制备大尺寸、高质量的体单晶是 h-BN 在器件应用领域亟待解决的主要困难之一。然而, 水平管式炉液相法生长 h-BN 产量低、热场不均、温控稳定性差及结晶质量不理想。本文采用中频感应单晶炉进行氮化硼单晶生长, 并对这两种方法温场、流场进行模拟对比, 通过对样品的光学、电学参数进行表征, 为合成高质量的六方氮化硼单晶提供了思路。

关键词: 六方氮化硼; 晶体生长; 液相法; 单晶炉; 管式炉

中图分类号: TN304

Growth and Characterization of Hexagonal Boron Nitride by Medium Frequency Induction Liquid Phase Method

Chen Jiyun, Zhao Yu, Gao Xiangyuan, Zhang Kexiong, Liang Hongwei

(School of Integrated Circuits, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116620, China)

Abstract: h-BN has extensive applications in 2D material substrates, deep ultraviolet photonics, and quantum information science owing to its large bandgap energy, atomic-level flatness, and excellent thermal and chemical stability. However, producing large-scale, high-quality bulk single crystals is one of primary challenges in device applications. Conventional liquid-phase growth in horizontal tubular furnaces has been plagued by low yield, uneven thermal field distribution, poor temperature control stability, and suboptimal crystalline quality. In his study, the medium frequency induction furnace is used to grow boron nitride single crystal. Through comparative simulations of thermal and flow fields between the two methods, along with characterization of Growth and CharGrowth and Characterization of Hexagonal Boron Nitride by Medium Frequency Induction Liquid Phase Method, optical and electrical parameters, the research provides valuable insights for synthesizing high-quality hexagonal boron nitride single crystals.

Key words: hexagonal boron nitride; crystal growth; liquid phase method; single crystal furnace; tubular furnace

0 引言

氮化硼(BN)是由硼和氮原子组成的 III-V 族化合物半导体, 在周期表中占据第一周期^[1]。长期以来, 人们已经发现了四种不同的氮化硼结构: 立方氮化硼(c-BN)、纤锌矿氮化硼(w-BN)、六方氮化硼(h-BN)和菱方氮化硼(r-BN)。六方氮化硼因其独特且优异的性质而具有强抗氧化、抗腐蚀的化学稳定性; 高击穿场强、低介质常数、优良导热的热电性质; 高润滑性、高耐热性的物理性质, 在二维材料、高温陶瓷、电子封装、储氢、高温抗氧化涂层、航空航天等领域具有广泛应用^[2-6]。此外, 氮化硼器件可以在高功率、高频以及极端特殊环境

作者简介: 陈霖云 (1999-), 男, 宽禁带半导体材料及器件

通信联系人: 梁红伟 (1978-), 教授、博士生导师, 主要研究方向为第三代半导体生物传感器、发光器件 (紫外、蓝光、绿光及黄光 LED)、电力电子器件 (HEMT 器件) 及耐高温、耐辐照探测器件 (粒子探测器件及 X 射线探测器)。E-mail: hwliang@dlut.edu.cn

下应用,例如在清洁能源汽车、车载充电器、城市轨道交通、城市输电等领域已经得到应用,并显示出良好的特征^[7]。因此可以预见在未来, h-BN 将在很多领域都有着不可或缺的作用。

45 在六方氮化硼(h-BN)的制备中,分子束外延(MBE)、化学气相沉积(CVD)及金属有机化学气相沉积(MOCVD)是生长连续单层与多层薄膜的主要方法^[8]。这些方法多在常压或真空环境下进行,所得薄膜尺寸主要取决于衬底大小,通常在约 750-1450 °C条件下可制备大面积、高均匀性的 h-BN 薄膜^[9-10]。尽管 MOCVD 法以及氢化物气相外延(HVPE)有利于大面积、高均匀性薄膜的制备,其常用硼源高温分解及膜膜与衬底之间热扩散易引入碳、氧、铝等杂质损害其结晶质量,同时生长动力学上难以精确调控成核密度与层数以获得大面积单晶,且
50 高密度点缺陷会显著劣化材料的光电性能^[11-15]。

近年来发展起来的水平管式炉液相法被广泛用于制备大面积、几乎无晶界、高纯的单层 h-BN 单晶^[16-18]。该方法一般以硼粉为原料,将其在氮气环境中溶解于高硼、氮溶解度的金属助熔剂中,通过缓慢冷却使 h-BN 晶体在金属表面析出。然而,利用水平管式炉进行液相
55 法合成 h-BN 仅适用于实验室小批量样品制备,其原因是电阻加热热惯性大、热效率低、升温缓慢,且气密性一般,难以去除物料中的杂质。此外,其温场控制精度有限,升降温速率较慢,生长过程在液相停留时间过长,会导致结晶质量变差,易产生缺陷。本研究尝试采用中频感应炉替代水平管式炉。中频感应炉基于电磁感应原理直接在坩埚内部产生热量,热效率高、升温快,且该设备密闭性较好,同时可以通过调节电流与频率实现对物料温度的快速、
60 精准控制,有利于制备大尺寸单晶、提升结晶质量并抑制缺陷形成。

1 实验部分

1.1 实验材料

纯镍粉末(75 μm 左右,纯度 99.95%, AR, 中诺新材料科技有限公司);纯铬粉末(45 μm 左右,纯度 99.95%, AR, 中诺新材料科技有限公司);纯镍金属球(直径 6 mm 左右,纯度 99.95%, AR, 中诺新材料科技有限公司);氮化硼坩埚(底部尺寸为内径 7.62 cm,深度 13.5 cm 的圆柱体坩埚);机械剥离胶带;Gelpak 机械剥离专用 PF 凝胶膜(PDMS)。

1.2 实验方法

1.2.1 合成 h-BN

中频感应炉内部结构如图 1 所示,在采用液相法合成 h-BN 过程中,首先将 84 g 的 Ni-Cr 混合粉末(m(Ni):m(Cr)=1:1)取 42 g 放入底部为圆柱体的 h-BN 坩埚中,将坩埚中粉末压实。再取 Ni 金属球 126 g,使用无尘布蘸取无水乙醇擦拭 Ni 金属球表面,放入坩埚中 Ni-Cr 混合粉末上。最后将剩余粉末放入坩埚并压实,使最终原料满足 m(Ni):m(Cr)=4:1,作为该实验的反应物条件。将坩埚放入单晶炉的石墨加热桶中,盖好保温毡,关闭炉盖并抽真空至 10⁻⁴ Pa,以降低炉子中的残余氧气。

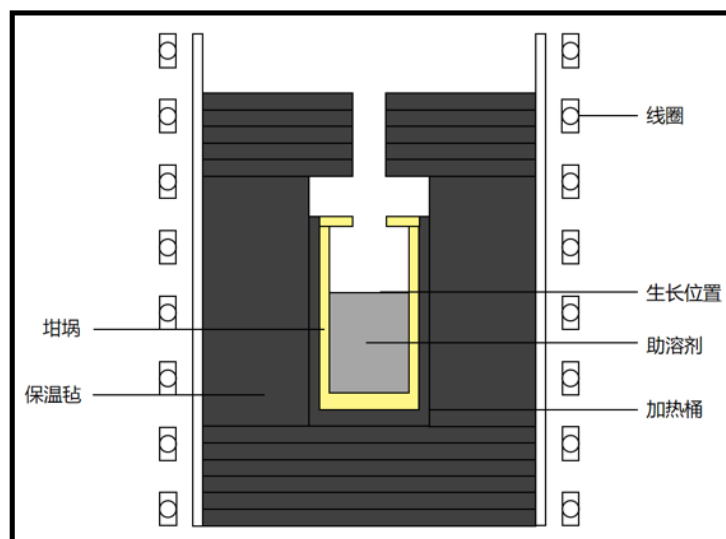


图 1 中频感应炉内部结构图

Fig. 1 Internal structure diagram of medium frequency induction furnace

加热过程按一定的功率升温至 800 °C，通入 N₂ 至 5×10⁴ Pa，将红外测温装置对准至金属液面上。继续升温至 1200 °C 并保温 2h，随后继续提升功率升温，使温度维持在 1550 °C 并稳定，保温一段时间。降温过程以 2 °C/h 对坩埚进行降温，使六方氮化硼单晶缓慢在金属助溶剂表面析出并形成成核点并逐渐结晶。以 50 °C/h 的降温速率降温至 1300 °C，以防止降温过快导致坩埚炸裂，随后降温至室温冷却后取出产物，整个温度曲线如图 2 所示。

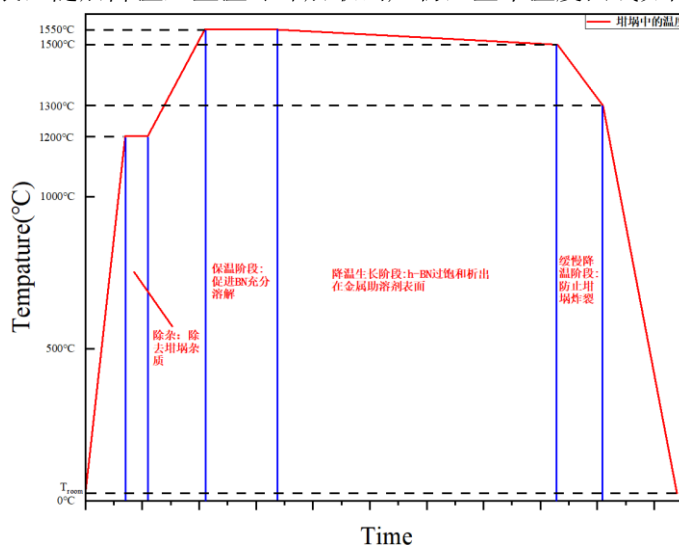


图 2 中频感应炉 h-BN 生长温度曲线图

Fig. 2 Growth temperature curve of h-BN in medium frequency induction furnace

1.2.2 h-BN 样品剥离

实验结束后，六方氮化硼单晶会覆盖在金属助溶剂的表面。如果需要进一步对六方氮化硼单晶进行表征以及器件制备方面的应用，必须将单晶从金属助溶剂表面剥离下来。由于六方氮化硼单晶是二维材料，其各层之间的结合力主要是范德瓦耳兹力，这种结合方式相对于化合键的结合方式弱很多，因此可以采用机械剥离。首先将坩埚放置在平坦的桌面上，用镊子从金属助溶剂表面取下一小片样品，将其置于机械剥离胶带一侧。折叠胶带使样品两侧粘附，压紧后撕开，通过反复粘贴与撕开使样品逐渐变薄，直至无法继续减薄。随后将 PDMS 胶带剪成约 5 mm 见方的小块，用软胶一侧轻放于样品上方，再次折叠机械剥离胶带并压紧，

撕开后取下粘有样品的 PDMS 胶带，放置在玻璃片上，置于显微镜下观察。

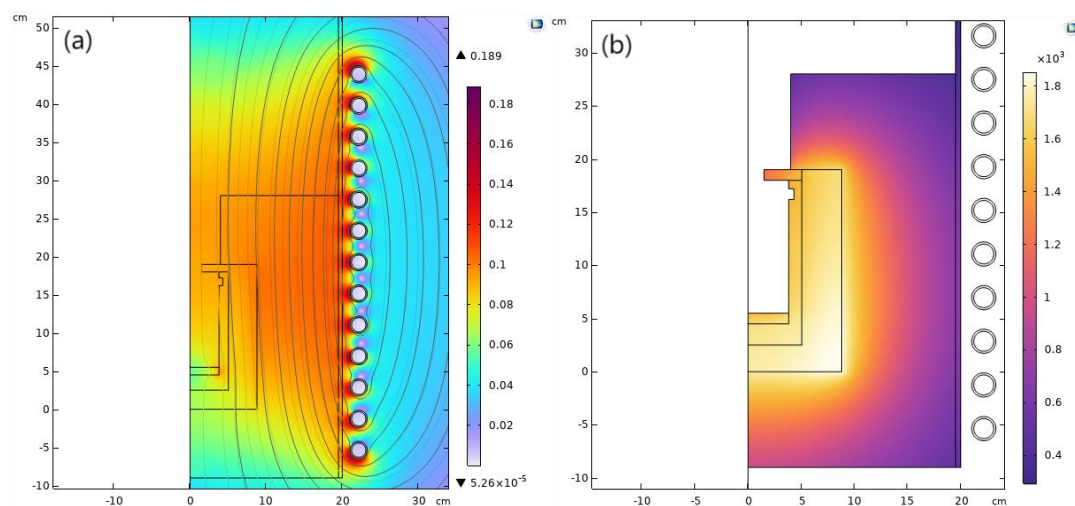
95 1.3 测试与表征方法

XRD 测试：测试条件为室温，管电压 40 kV，2 %min 的速率，测试范围在 5 ~90°，岛津 XRD-6100 X-射线衍射仪。PL 测试：采用 325 nm He-Cd 激光器作为激发光源，室温下测试，光谱范围 300~1000 nm，HORIBA Scientific iHR320 光致发光光谱仪。透射吸收谱测试：采用积分球附件，测试波长范围 180~800 nm，室温条件下测量吸收与发射光谱，岛津 UV3600 紫外-可见-近红外分光光度计。XPS 测试：赛默飞世尔 ESCALAB Xi+ X 射线光电子能谱仪。SEM 表征：加速电压 5 kV/30 kV，配合 EDS 能谱仪进行元素分析，国仪量子 SEM5000 扫描电子显微镜。TEM 表征：赛默飞世尔 Talos F200X 冷场场发射透射电镜。

2 结果与讨论

2.1 温场、流场仿真数据

105 使用 Comsol 物理场仿真软件，模拟了生长过程中中频感应炉内部反应界面磁通密度、温度场以及氮化硼坩埚中金属助溶剂的流动速度强度分布情况，其模拟的磁通密度模如图 3(a)所示。结果显示，由中频感应线圈产生的磁通密度主要分布于线圈中央，使位于中央的石墨加热桶产生感应电流，从而对加热桶进行加热。模拟的温度场如图 3(b)所示，通过温度分布情况也可以得出中频感应线圈主要对加热桶进行加热，并将热量传导到氮化硼坩埚以及金属助溶剂中，位于加热桶外围的石墨毡主要起保温作用。对于坩埚中的金属助溶剂，其受加热的主要位置位于坩埚底部以及一部分坩埚侧壁。模拟的金属助溶剂流场如图 3(c)所示，金属助溶剂在坩埚底部受热密度减小，同时在坩埚受加热侧壁的影响下沿侧壁一侧向顶部流动，同时位于顶部的金属助溶剂由于温度较低，密度较大，通过坩埚中心向底部流动填补底部金属助溶剂向顶部流动的空隙。同时，由坩埚底部向顶部的流动速度大于由坩埚顶部向底部的流动速度，但前者流动截面小于后者。



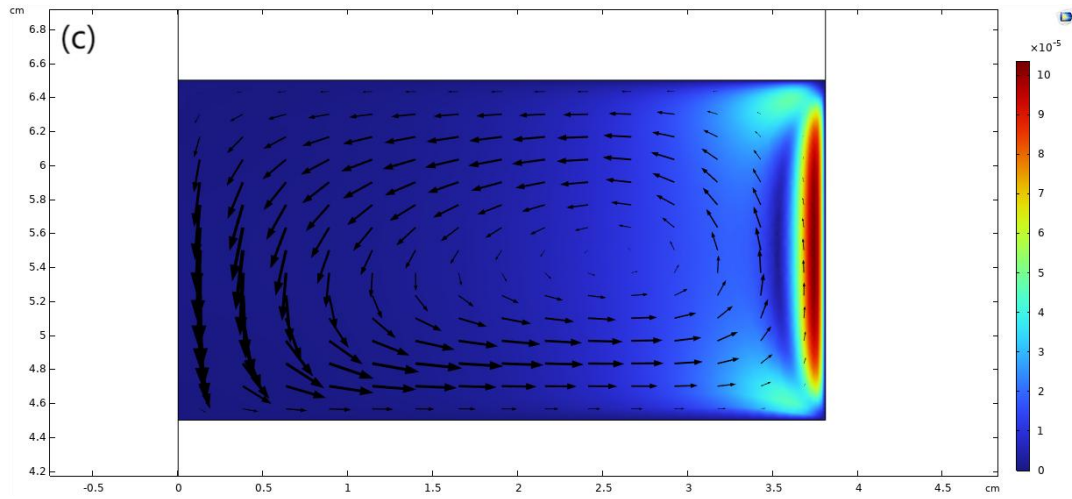


图3 单晶炉液相法磁通量、温场及流场仿真图

Fig. 3 Simulation of magnetic flux, temperature field and flow field of liquid phase method in medium frequency induction furnace

120

本实验同样模拟了生长过程中管式炉内部反应界面温度场、管式炉中气体流动的气流场以及氮化硼坩埚中金属助溶剂的流动速度强度分布情况，整个管式炉中通入速度为 100 ml/min 的氮气，其模拟的温度场如图 4(a)所示。结果显示，管式炉中温度在通入氮气的情况下变得不均匀，这对晶体生长造成了不利影响。模拟的管式炉中气体流动的气流场以及金属助溶剂流场分别如图 4(b)、图 4(c)所示，可见坩埚中助溶剂的流场不均匀，不利于 h-BN 晶体的生长。通过对比图 3(a)、(b)、(c)及图 4(a)、(b)、(c)，可以得出由于管式炉采用电阻加热，与中频感应炉方法相比，温场控制精度有限，升降温速率较慢，生长过程在液相停留时间过长，结晶质量变差，易产生缺陷。

125

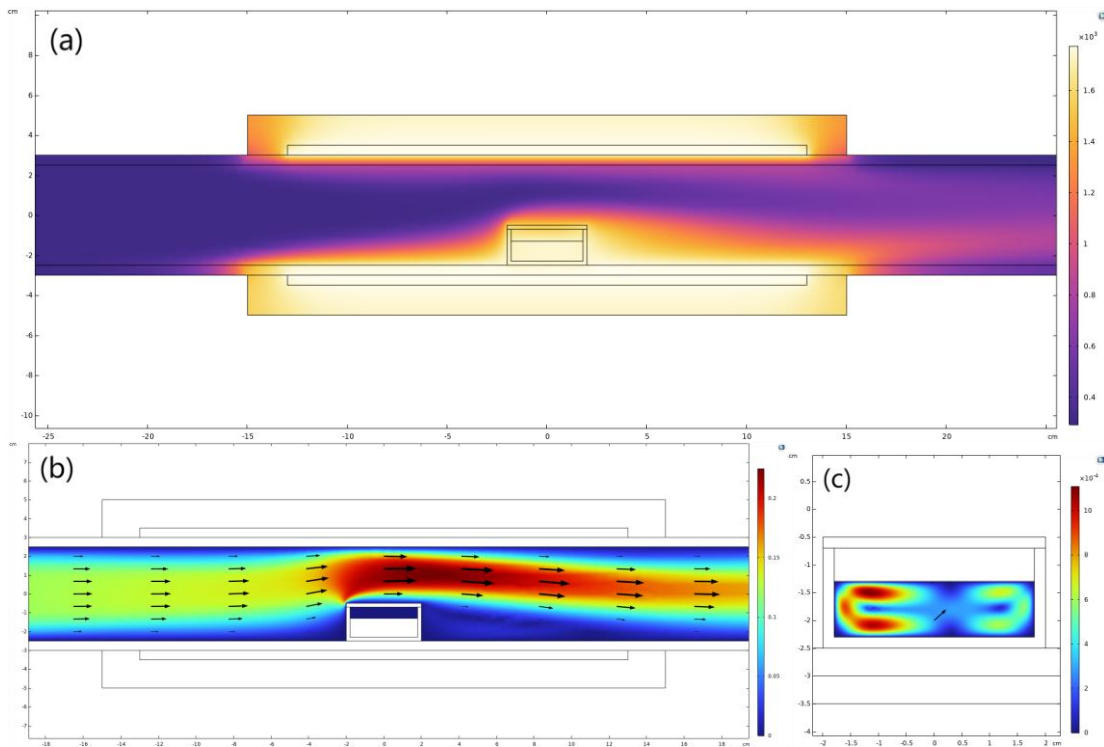


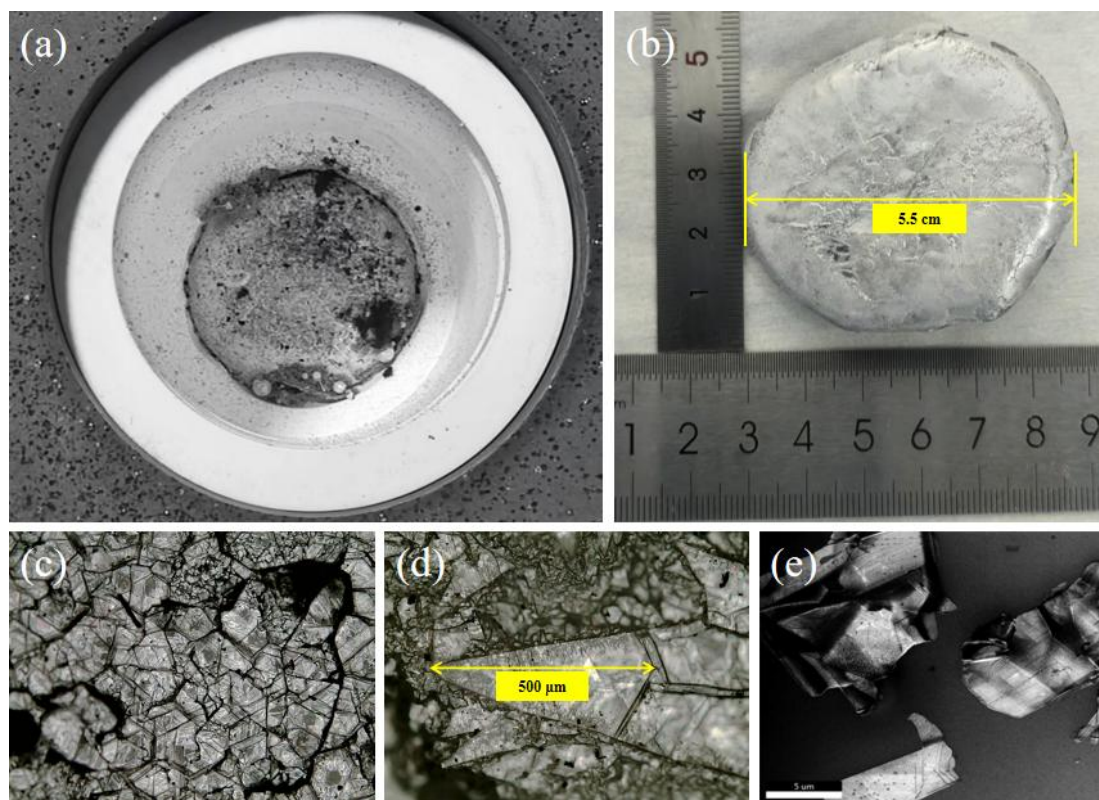
图4 管式炉液相法温场及流场仿真图

Fig. 4 Simulation of temperature and flow field of liquid phase process in tube furnace

130

2.2 h-BN 样品表征

135 图 5(a)显示了生长完成后坩埚中的六方氮化硼样品形貌, 如图所示在金属助溶剂表面析出了大面积、连续性的 h-BN 薄膜。同时, 图 5(a)所示的坩埚内存在一定量的石墨纤维, 其来源可能是在取放保温毡的过程中脱落并落到坩埚中的石墨纤维。图 5(b)显示了金属铸锭的具体尺寸, 金属铸锭直径约 5.5 cm, 厚度约 1.9 cm。图 5(c)、(d)展示了本次液相法生长金属助溶剂合金铸锭表面的六方氮化硼单晶光学显微镜图像。通过显微镜观察可知, 在图中可以
140 明显看到尺寸约为 500 μm 的单晶畴, 呈现多边形几何区域。对于单晶畴的连续性不高的问题, 原因可能是气体释放以及热膨胀系数的不同, 在表面生长的 h-BN 产生应力, 造成单晶的破裂。使用台阶仪测量样品厚度, 其结果表明样品厚度为 100-300 μm 不等。说明生长厚度不均匀, 同时样品的卷曲会对测量结果造成一定影响。



145 图 5 液相法制备的 h-BN 单晶图像: (a)坩埚中的样品形貌; (b)金属铸锭的尺寸; (c)、(d)实验后的光学显微镜的图像; (e)液相法制备的 h-BN 单晶 SEM 形貌

Fig. 5 Images of h-BN single crystals prepared by liquid-phase method: (a) Morphology of the sample in the crucible; (b) Dimensions of the metal ingot; (c), (d) Optical microscope images after the experiment; (e) SEM morphology of h-BN single crystals prepared by liquid-phase method

150 图 6 显示的是 h-BN 样品 EDS 分析, 由于 B 元素的原子序数小, SEM 设备中的 EDS 谱未显示 B 元素的信号。C 和 N 有一定的含量, 同时可以看到样品轮廓, 证明样品表面存在这两种元素。O 的含量相当高, 同时广泛分布于硅片和样品上, 推测硅片上的 O 来自于 SiO₂ 氧化层, 同时由于 30 kV 的电压相对 O 元素过高, 可能击穿样品将样品下方衬底的 O 元素也表征出来, 在 5 kV 的电压下可以发现 O 在样品表面的含量相对于硅片低很多, 可以证明
155 之前的推测可能是正确的。Cr 的含量相对于 Ni 要大很多, 同时 30 kV 的电压相对 Ni、Cr 元素适合, 不会样品测到下方硅片上的元素。

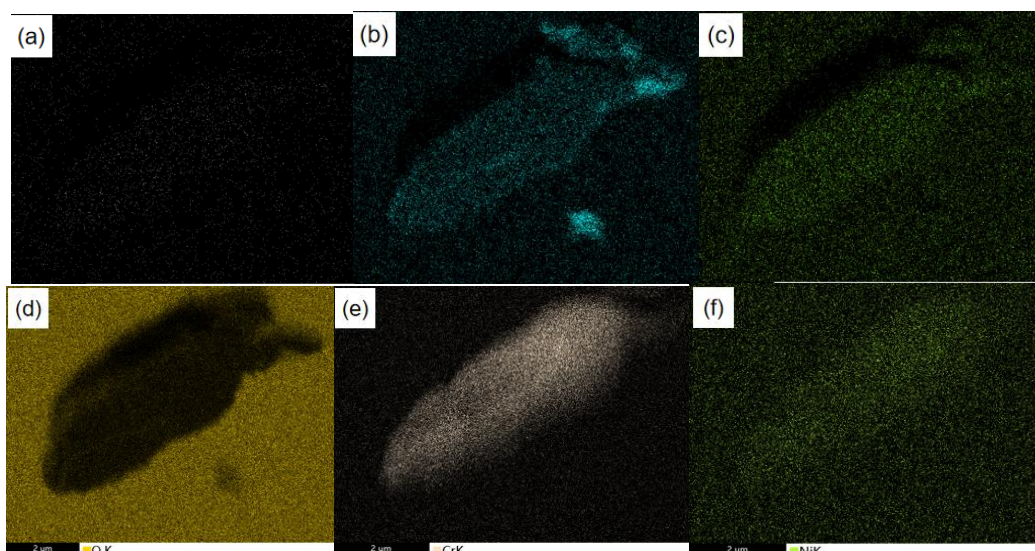


图 6 液相法制备的 h-BN 单晶 SEM 的 EDS 分析: (a)硼; (b)碳; (c)氮; (d)氧; (e)镍; (f)铬
 Fig. 6 EDS analysis of SEM images of h-BN single crystals grown by liquid phase method:(a) Boron ;(b) Carbon; (c) Nitrogen ;(d) Oxygen; (e) Nickel; (f) Chromium

160

165

170

本实验采用 X 射线衍射仪检测液相法生长的六方氮化硼样品的晶体结构, 结果如图 7 所示, 本样品具有 3 个很强的衍射峰, 与标准 h-BN 的衍射峰相比存在右移, 说明晶面间距变小。这种现象的产生可能与降温过程中金属助溶剂内气体的释放有关, 气体的释放对 h-BN 晶体产生一个拉应力作用, 使晶面间距变小。这也可以解释, 单晶表面存在很多裂痕的现象。六方氮化硼在(002)、(004)和(006)晶面处呈现出强而窄的衍射峰, 这些峰对应沿 c 轴方向、垂直于样品表面的层状堆叠结构。样品的 X 射线衍射峰(002)半峰宽为 0.23°, 单晶质量较好。除此之外, 我们还观察到了一些微弱的峰, 如(102)和(104), 这些峰可能来自破碎的晶体。在样品中没有检测出杂质相。同时我们也在室温下测量得到的六方氮化硼样品的光致发光光谱, 通过测试样品的 PL 光谱发现, 在 300-1000 nm 波长范围内, 几乎不存在缺陷发光。说明生长的单晶中, 缺陷是很少的, 表明本次试验生长的是高纯度、高质量的 h-BN 晶体。

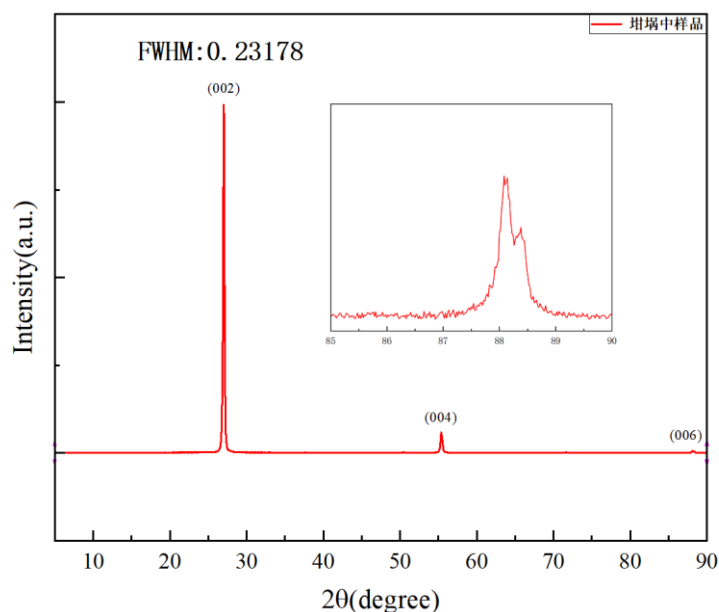


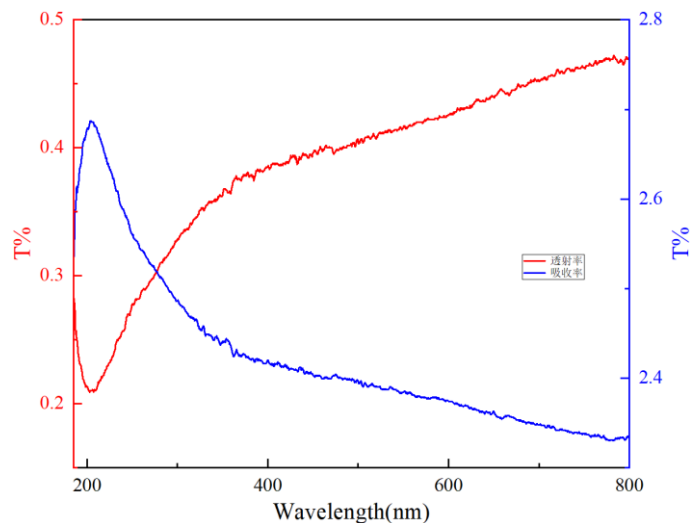
图 7 液相法制备的 h-BN 单晶 X 射线衍射图

Fig. 7 X-ray Diffraction Patterns of h-BN Monocrystalline Prepared by Liquid Phase Method

175

图 8 展示了六方氮化硼样品的透射吸收谱。如图所示, 在紫外区域, 吸收谱在约 220 nm

处呈现一个陡峭的吸收边，对应于材料的本征带隙吸收。同时，在 215 nm (5.77 eV) 处观察到一个尖锐的吸收峰，这是由于六方氮化硼的直接激子共振吸收^[19]。该测量结果与标准 h-BN 具有约 6 eV 直接带隙的结论相符，表明本方法所制备的样品具有较高的晶体质量。

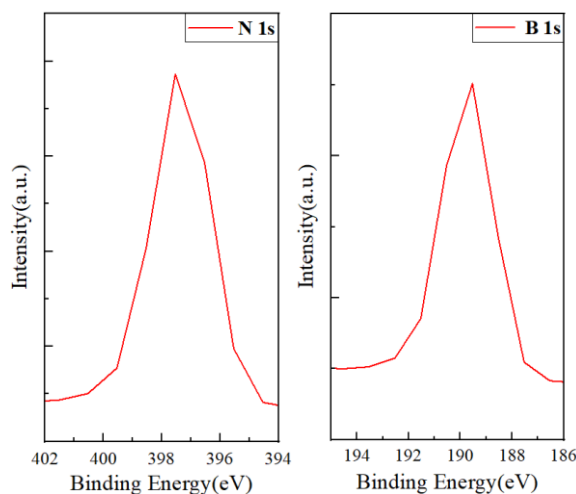


180

图 8 液相法制备的 h-BN 单晶透射吸收谱图

Fig. 8 Transmission Absorption Spectra of h-BN Single Crystals Prepared by Liquid Phase Method

我们用 X 射线光电子能谱仪检测液相法生长的六方氮化硼样品中的化学成键。图 9 展示了由镍铬金属助熔剂液相法生长 h-BN 晶体的 N 1s 和 B 1s 峰的 XPS 谱。N 1s 和 B 1s 在 h-BN 晶体中的结合能分别为 397.5 eV 和 189.5 eV，与标准 h-BN 的 XPS 谱较为符合^[20]。



185

图 9 液相法制备的 h-BN 单晶 X 射线光电子能谱

Fig. 9 X-ray Photoelectron Spectroscopy of h-BN Single Crystal Prepared by Liquid Phase Method

图 10 显示的是 h-BN 样品 TEM 图像，从图 10(a)中我们可以观察到 h-BN 样品的晶格条纹，通过对该图像进行 FFT 变换可得到图 10(b)，我们可以清晰的看到 h-BN 晶格的六边形结构，说明生长出的样品纯净度高，同时晶格结构比较整齐，多晶度较低。

190

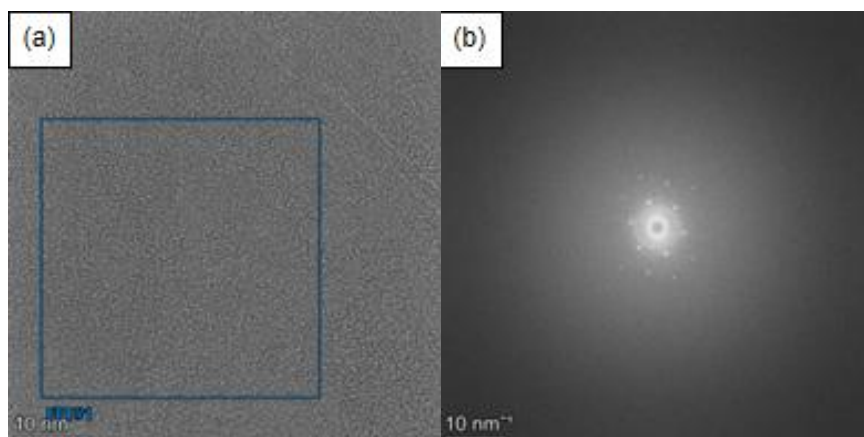


图 10 液相法制备的 h-BN 单晶 TEM 图: (a) 晶格条纹; (b) FFT 变换图

Fig. 10 TEM images of h-BN single crystals prepared by liquid-phase method: (a) lattice fringes; (b) FFT transform images

195

图 11 显示的是 h-BN 样品 EDS 分析, 与 SEM 的 EDS 分析相比, TEM 的 EDS 分析可以比较清楚的看到 B 元素的含量及分布。同时 Ni、Cr 的含量相对较低, 说明在样品中 h-BN 单层比较纯净, 可能在层间存在一部分金属助溶剂。

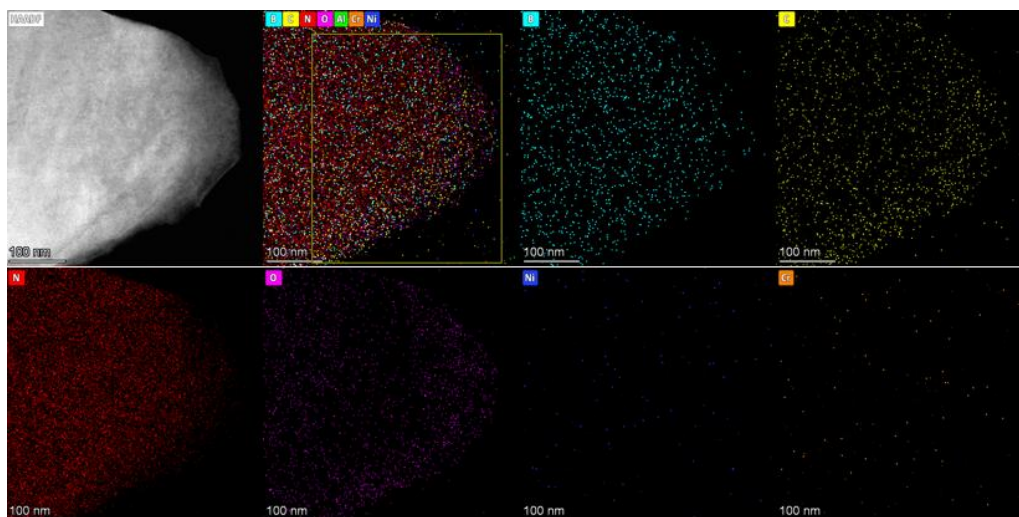


图 11 液相法制备的 h-BN 单晶 TEM 的 EDS 分析

Fig. 11 EDS Analysis of h-BN Single Crystal Prepared by Liquid Phase Method

200

3 结论

205

本研究以中频感应单晶炉为实验设备, 在常压条件下通过液相法成功制备出高质量六方氮化硼单晶, 实验采用以 Ni-Cr(m(Ni) : m(Cr)=4 : 1)为金属助溶剂、氮化硼坩埚为反应环境及反应物来源、在 1550 °C 下以 2 °C/h 速率降温 25 h 的生长条件。表征结果表明, 所获晶体结构完整、缺陷少、光学性能优异, XRD 显示其层状结构有序性高, PL 与吸收谱证实其带隙特性与标准 h-BN 一致, 表明该方法在常压环境下可实现高质量六方氮化硼单晶的有效生长, 为其在各种器件领域的应用提供了可靠的材料基础。

[参考文献] (References)

- 210 [1] WANG J, XU T, WANG W, et al. Miracle in
[2] NACLERIO A E, KIDAMBI P R. A Review of Scalable Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Synthesis for Present and Future Applications[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35: 2207374.
[3] YUAN W T, WANG T T, WANG C B. Analysis of the influence of impurity gas on the hydrogen storage performance of Ti/2C-BN[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(97): 38389-38399.
- 215 [4] TAHERINIA Z, GHORBANI-CHOGHAMARANI A, NAGHIPOUR A. Catalytic performance of hexagonal boron nitride APTS-SO₃H as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production[J]. *Fuel*, 2024, 374: 132410.
[5] SHU H B. Functionalized hexagonal boron nitride bilayers: desirable electro-optical properties for optoelectronic applications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(29): 20059-20067.
[6] SOFIAH A G N, RAJAMONY R K, SAMYKANO M, et al. Assessment on thermophysical properties of nano enhanced heat transfer fluid with hexagonal boron nitride nanoparticles for thermal management of photovoltaic thermal (PVT) system[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 189: 1087-1102.
- 220 [7] 蔡蔚, 孙东阳, 周铭浩, 等. 第三代宽禁带功率半导体及应用发展现状[J]. *科技导报*, 2021, 39(14): 42-55.
CAI W, SUN D Y, ZHOU M H, et al. Third generation wide bandgap power semiconductors and their applications[J]. *Science & Technology Review*, 2021, 39(14): 42-55. (in Chinese)
[8] Auw äter W. Hexagonal boron nitride monolayers on metal supports: Versatile templates for atoms[J]. *Surface Science Reports*, 2019, 74(1): 1-95.
- 225 [9] TIAN H, HE Y, DAS P, et al. Growth dynamics of millimeter-sized single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on secondary recrystallized Ni (100) substrates[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6: 1901198.
[10] LEE J S, et al. Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride film via self-collimated grain formation[J]. *Science*, 2018, 362: 817-821.
- 230 [11] NAKAMURA K. Preparation and properties of boron nitride films by metal organic chemical vapor deposition[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1986, 133(6): 1120.
[12] MAJETY S, LI J, ZHAO W P, et al. Hexagonal boron nitride and 6H-SiC heterostructures[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(21): 213505.
- 235 [13] WANG L, XU X, ZHANG L, et al. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper[J]. *Nature*, 2019, 570: 91-95.
[14] 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.
[15] LI J, TINGSUWATIT A, ALEMOUSH Z, et al. Ultrawide bandgap semiconductor h-BN for direct detection of fast neutrons[J]. *APL Materials*, 2025, 13(1): 011101.
- 240 [16] WU Y, DUAN J, MA W, et al. Manipulating polaritons at the extreme scale in van der Waals materials[J]. *Nature Reviews Physics*, 2022, 4: 578-594.
[17] GENG D, ZHAO X, ZHOU K, et al. CVD growth of large-area and high-quality H-BN film[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6: 1801493.
- 245 [18] HAN R, KHAN M H, ANGELOSKI A, et al. Hexagonal boron nitride nanosheets grown via chemical vapor deposition for silver protection[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(5): 2830-2835.
[19] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal[J]. *Nature Materials*, 2004, 3: 404-409.
[20] Goriachko A, He Y, Knapp M, et al. Self-Assembly of a Hexagonal Boron Nitride Nanomesh on Ru(0001)[J]. *Langmuir*, 2020, 36: 6070.
- 250