

人造铁电氮化硼晶体*

王理¹ 刘开辉² 白雪冬^{1,†}

(1 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(2 北京大学物理学院 北京 100871)

2024-05-31 收到

† email: xdbai@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20240606

具有 sp^2 杂化键的层状氮化硼(BN)以其卓越的化学稳定性、高热导率以及无悬挂键的原子级平整度,成为宽带隙二维绝缘体的优选材料^[1-3]。同时,作为新一代电介质材料,其低介电常数和低介电损耗的特性,也为提升器件速度和降低器件功耗提供了物理基础^[4]。长期以来,多层BN薄膜的研究主要集中在常见的六方氮化硼(hBN)上,其层间堆垛方式为AA'A型^[5,6]。然而,近年来,菱方氮化硼(rBN)因其特殊的ABC堆垛而备受瞩目^[7,8]。rBN不仅延续了hBN几乎所有的优异特性,更因其非中心对称的晶格结构,展现出卓越的非线性光学特性和显著的层间滑移铁电性^[9-13]。

这些特性使rBN薄膜成为极具潜力的多功能二维介质材料,并预示了其在集成光子电路、铁电场效应晶体管以及存储计算一体化等前沿科技领域的广阔应用前景。

为了充分发挥rBN材料的潜力,需要制备出纯相rBN单晶薄膜。当前,二维材料制备技术的发展主要体现在晶格取向控制方面。例如,在液态金表面自对齐的hBN晶畴^[14],或在平行原子级台阶衬底表面生长的取向一致hBN晶畴,均可以得到晶圆级别的单层hBN单晶薄膜^[15,16]。目前多层hBN单晶生长已经取得了突破^[17],但精确控制堆垛生长多层rBN单晶仍极具挑战。这是由于BN

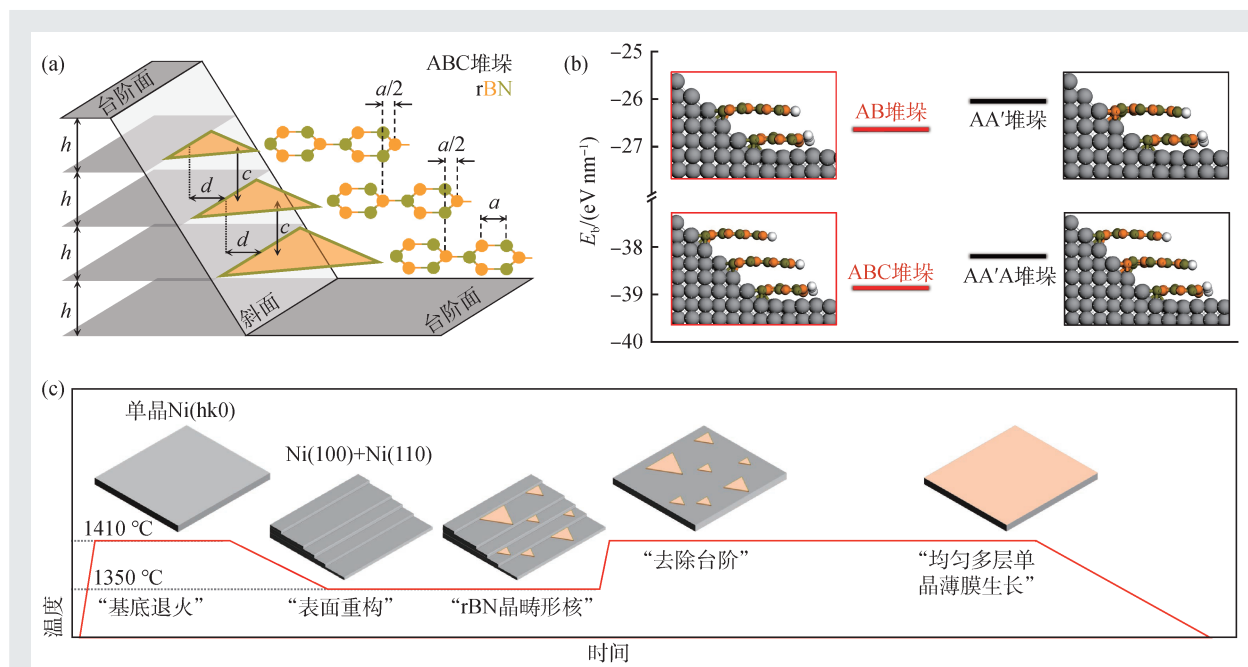


图1 斜面台阶调控rBN生长 (a)斜面台阶设计方案。其中, a 和 c 分别表示rBN晶格中B-N键长和层间间距, h 和 d 分别表示台阶面的层间间距和斜面上相邻台阶面在水平方向的距离; (b)多层BN在Ni(110)斜面上形核的结合能; (c)厚度均匀的单晶rBN多层膜生长过程的流程图

* 国家自然科学基金(批准号: 52025023; 51991344; 12334001; 52272173)、国家重点研发计划(批准号: 2021YFA1400204; 2023YFB4603603; 2022YFA1403500)资助项目, 中国科学院战略性先导科技专项B(批准号: XDB33030200)

晶格中硼(B)和氮(N)原子间的电负性差异,同一层中的B(N)原子倾向于与相邻层的N(B)原子直接对齐。因此,相较于自然界中稳定存在的hBN, rBN属于亚稳相,其在传统生长过程中的形核阶段并不占据优势^[18, 19]。

原则上,成功生长多层rBN薄膜需要满足两个核心条件:一是打破界面间B和N原子耦合的能量优势,确保每层BN晶格取向一致;二是精确控制每层BN晶格沿扶手椅方向以B-N键长的恒定半整数倍进行滑移,以实现纯相的ABC堆垛结构。为此,设计具有特殊表面结构的生长衬底显得尤为重要,其关键在于尽可能减少与rBN晶格的晶格失配。考虑到需要高生长温度并提高催化活性,我们选择了高熔点的Ni作为衬底材料;通过计算,发

现以Ni(100)晶面为台阶面, Ni(110)晶面为台阶斜面(侧面)的结构,最能匹配rBN的层间距和滑移需求,从而有效引导rBN晶畴的形核生长(图1(a), (b))。

为了制备大尺寸多层rBN单晶,5个典型阶段的生长流程(图1(c))包括:(1)“基底退火”阶段:通过退火处理,制备出大尺寸的单晶Ni(hk0)箔;(2)“表面重构”阶段:在退火后的基底上引入平行的台阶结构,通过表面重构形成台阶Ni(100)和斜面Ni(110);(3)“rBN晶畴形核”阶段:实现取向一致的rBN晶畴的形核,同时,利用rBN覆盖下的Ni原子扩散显著提高台阶面和斜面的面积;(4)“去除台阶”阶段:通过提升温度至接近Ni的熔点,使衬底表面预熔并消除表面结构;(5)“均匀多层单晶薄膜生长”阶段:经过长期的高温生长后,再进行蚀刻处理,以消除尚未拼接成膜的冗余层数,最终实现大尺寸均匀多层rBN单晶薄膜的制备。

遵循这一流程,制备出面积为4×4 cm²的Ni

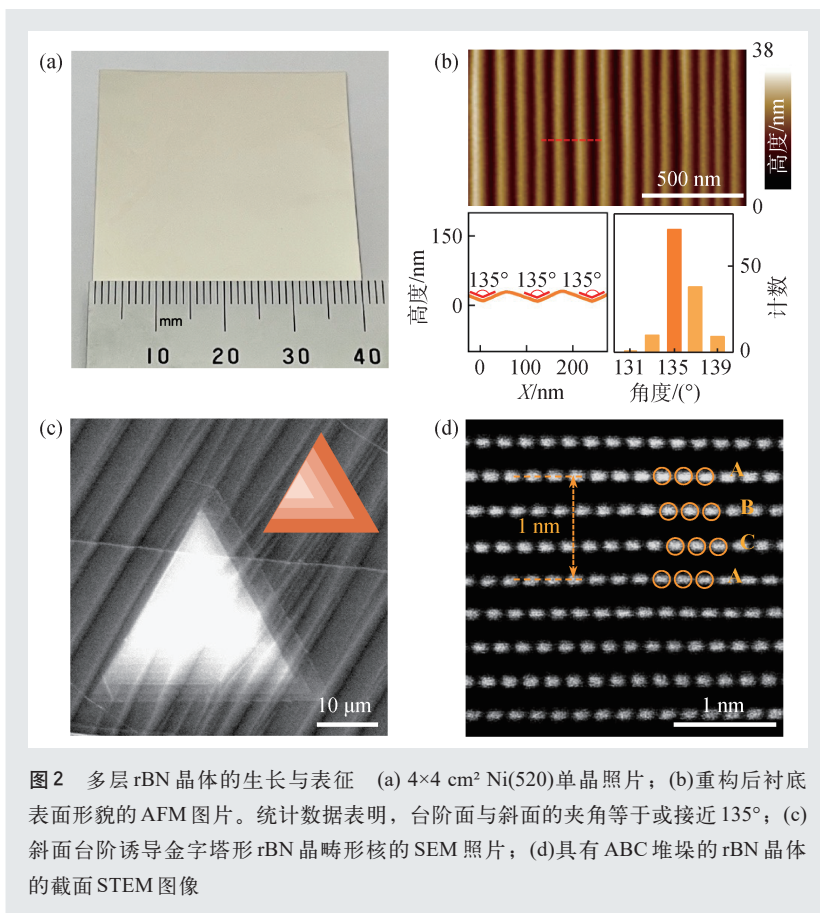


图2 多层rBN晶体的生长与表征 (a) 4×4 cm² Ni(520)单晶照片; (b) 重构后衬底表面形貌的AFM图片。统计数据表明,台阶面与斜面的夹角等于或接近135°; (c) 斜面台阶诱导金字塔形rBN晶畴形核的SEM照片; (d) 具有ABC堆垛的rBN晶体的截面STEM图像

(520)单晶衬底(图2(a)),利用X射线衍射(XRD)、电子背散射衍射(EBSD)等技术予以表征确认。使用原子力显微镜(AFM)直接观测了“重构”后的衬底表面,清晰地发现了夹角约为135°的平行台阶结构,其台阶边沿是平行的(图2(b))。此外,借助扫描电子显微镜(SEM),我们观察到衬底表面生长有类似“金字塔”形状的多层BN晶畴,且各层具有统一的取向(图2(c))。为了进一步确认晶相,采用扫描透射电子显微镜(STEM)等高分辨表征技术,最终确认了这些晶畴为ABC堆垛的rBN晶畴(图2(d))。

我们发现,这些rBN晶畴在大范围内的取向都是一致的。为了实现这些晶畴的持续长大以及逐层无缝拼接,将生长温度设置为1410 °C,该温度接近Ni的熔点。这样不仅可以使衬底表面更加平整,还能进一步提升rBN晶畴的生长速度。经过SEM和STEM的证据确认,证实了同取向的rBN晶畴的确能通过逐层地无缝拼接,形成整片的多层BN单晶薄膜。在高温还原性气氛刻蚀后,

薄膜的厚度展现出高度的均匀性，这一结论得到了偏振二次谐波(pSHG)强度扫描数据的支持。为全面评估所生长 rBN 薄膜的质量，采用了低能电子衍射(LEED)、紫外—可见吸收光谱(UV-vis)、拉曼光谱(Raman)以及 X 射线光电子能谱(XPS)等多种技术进行综合表征。这些结果共同证实了 rBN 薄膜的单晶性和高质量。

理论计算明确指出，rBN 由于非中心对称的堆垛结构，会在其层间累积面外方向的电极化矢量，表现出铁电性。为了验证这一理论预测，利用压电响应力显微镜(PFM)技术对具有连续层数变化的 rBN 样品进行了测量。结果显示，各层在偏压作用下均展现出稳定的回滞现象，直接证明了 rBN 具有稳定的铁电性，并不受层数影响。通常情况下，具有 ABA 堆叠的多层 BN 中会存在明显的奇偶层效应，其相邻层数的极化强度存在显著差异。为进一步验证 rBN 铁电极化随层数的积累效益，我们利用原位开尔文探针显微镜(KPFM)联合原子力显微镜(AFM)在 rBN 晶畴连续层数变化区域进行测量。结果表明，rBN 的表面电势确

实随层数增加而呈现阶梯式增长，且每层增长约为 60 mV。这一发现与文献报道的同取向双层 hBN 样品测试结果是一致的(图 3(a), (b))。

通过原位 KPFM 与导电原子力显微镜(CAFM)的联合测量，获得了 rBN 在实际器件应用中关键的“安全厚度”，约为 2 nm。也就是说，当 rBN 层厚度小于 2 nm 时，其铁电性可能因击穿现象而在极化翻转前就失效。进一步，通过交流和直流偏压下的压电力显微镜(PFM)响应演变分析，确认了 rBN 的铁电信号源于其本征特性，而非离子迁移或电荷积累等外部干扰。尤为引人注意的是，rBN 层在 450 K 的温度下仍展现出清晰显著的铁电响应(图 3(c))，表明其是一种高温铁电材料。相比之下，对多层 AA'A 堆垛 hBN 薄膜层的类似研究，无论是理论模拟还是实验测量，均未发现铁电行为。

二维铁电材料在非易失性数据存储领域极具潜力。相较于传统磁性存储，它展现出快速读写、低能耗和耐久性等优势^[20, 21]。实现这一应用的关键在于能否对 rBN 铁电畴实施有效操纵。我们利用

PFM 探针技术，实现了 rBN 铁电畴区的反复擦写操作(图 3(d))。进一步通过 STEM 对翻转前后 rBN 截面晶格的原位观测可以确认 rBN 基于层间滑移的翻转机制(图 3(e-g))。理论上，这种大规模的层间滑移是需要克服特定势垒的。通过模拟计算分析，我们发现：(i)沿最佳路径滑移至相反堆垛所需克服的势垒仅为几个 meV/atom；(ii)形成宽约 10 nm 的畴壁所需克服的势垒大约也是几个 meV/atom；(iii)新畴的成核过程需克服稍大一些的势垒，约为 10 meV/atom。但随着晶核的扩大，该势垒呈明显下降的趋势。这些结果表明，只要外部提供充足的驱动力，在 rBN 中实现极化翻转，甚至构建一个全新的铁电畴是完全可行的。

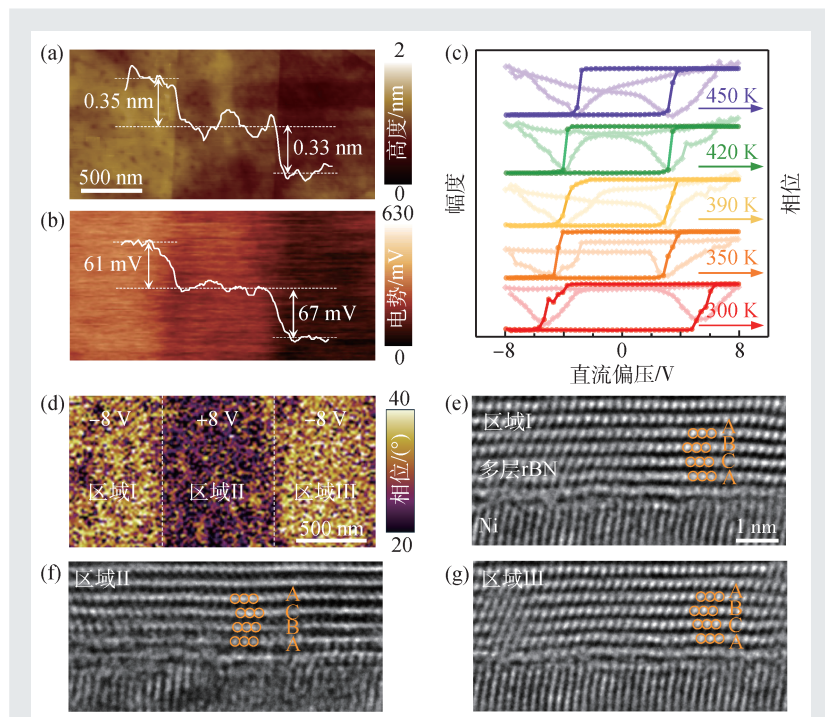


图3 rBN 晶体的滑移铁电性 (a, b)具有连续层数变化的 rBN 晶体表面的形貌与表面电势；(c)多层 rBN 薄膜的铁电性与温度的关系；(d)利用相反偏压写入的 rBN 铁电畴；(e-g)相应畴区的 rBN 晶体的截面 HRTEM 图像

该工作提出了一种表面外延生长新方法，通过构造特殊的斜面台阶结构，精准排列三维空间中的B、N原子，制造出具有稳定、可翻转、高居里温度的铁电性rBN晶体。该方法获得的rBN介质材料具有新颖的存储功能，为新架构下存算一体器件的研发提供全新的材料基础。相关研究成果以“Bevel-edge epitaxy of ferroelectric rhom-

bohedral boron nitride single crystal”为题，近期发表在*Nature*杂志上^[22]。

致谢 感谢西湖大学郑小睿研究员、深圳先进技术研究院丁峰教授、上海科技大学王竹君教授和北京大学王恩哥院士等对研究工作的贡献。

参考文献

- [1] Dean C R, Young A F, Meric I *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5: 722
- [2] Liu Z, Gong Y J, Zhou W *et al.* *Nat. Commun.*, 2013, 4: 2541
- [3] Cai Q R, Scullion D, Gan W *et al.* *Sci. Adv.*, 2019, 5: eaav0129
- [4] Shi Y, Liang X, Yuan B *et al.* *Nat. Electron.*, 2018, 1: 458
- [5] Fukamachi S, Solís-Fernández P, Kawahara K *et al.* *Nat. Electron.*, 2023, 6: 126
- [6] Zhu K, Pazos S, Aguirre F *et al.* *Nature*, 2023, 618: 57
- [7] Qi J, Ma C, Guo Q *et al.* *Adv. Mater.*, 2023, 36: 2303122
- [8] Hong H, Huang C, Ma C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2023, 131: 233801
- [9] Li Y L, Rao Y, Mak K F *et al.* *Nano Lett.*, 2013, 13: 3329
- [10] Kim C J, Brown L, Graham M W *et al.* *Nano Lett.*, 2013, 13: 5660
- [11] Li L, Wu M. *ACS Nano*, 2017, 11: 6382
- [12] Yasuda K, Wang X, Watanabe K *et al.* *Science*, 2021, 372: 1458
- [13] Vizner S M, Waschitz Y, Cao W *et al.* *Science*, 2021, 372: 1462
- [14] Lee J S, Choi S H, Yun S J *et al.* *Science*, 2018, 362: 817
- [15] Wang L, Xu X Z, Zhang L N *et al.* *Nature*, 2019, 570: 91
- [16] Chen T A, Chuu C P, Tseng C C *et al.* *Nature*, 2020, 579: 219
- [17] Ma K Y, Zhang L, Jin S *et al.* *Nature*, 2022, 606: 88
- [18] Constantinescu G, Kuc A, Heine T. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 111: 036104
- [19] Cazorla C, Gould T. *Sci. Adv.*, 2019, 5: eaau5832
- [20] Wang S, Liu L, Gan L *et al.* *Nat. Commun.*, 2021, 12: 53
- [21] Wang X, Zhu C, Deng Y *et al.* *Nat. Commun.*, 2021, 12: 1109
- [22] Wang L, Qi J, Wei W *et al.* *Nature*, 2024, 629: 74

新书推荐

超快激光通常是指脉冲宽度在皮秒(10^{-12} 秒)、飞秒(10^{-15} 秒)以及阿秒(10^{-18} 秒)或更短量级的脉冲激光，具有峰值功率高、持续时间短、覆盖光谱宽等独特特性。从1981年碰撞脉冲锁模技术首次将激光脉冲持续时间推进到小于100飞秒以来，超快激光就像一把神奇的钥匙，为科学家不断打开新的研究领域，尤其是1990年克尔透镜锁模钛宝石飞秒激光的成功实现，点燃了超快激光的开挂发展和跨学科应用。从20世纪末迄今三十年的时间里，堪称超快激光的黄金岁月，其相关技术及应用接连获得了四次诺贝尔奖：1999年的化学奖，奖给了化学家利用飞秒激光脉冲作为时间探针，首次看到化学反应中分子键断裂动力学过程的工作；2005年的飞秒光学

频率梳技术，引发了飞秒激光在频标和精密光谱学领域的革命性进展；2018年的啁啾脉冲放大技术，开拓了飞秒激光峰值功率不断攀升之路，促进了强场、高能、核物理等基础研究领域的重大突破；2023年的阿秒光脉冲产生实验技术，再次让科学家看到了研究原子内部电子动力学世界的希望之光。

鉴于超快激光技术的快速发展及应用领域的不断扩展，非常有必要出版一本系统介绍超快激光产生原理及各种放大、光谱展宽、脉宽压缩等相关技术的书籍，《超快激光原理与技术》正是在这样的背景下推出的。本书内容较为全面地覆盖了超快激光原理、技术及应用的相关内容，取材上不仅参考了国内外研究的大量文献和重要进展，也结

合了作者及团队20多年来的研究工作和成果，可读性强，是超快激光研究不可多得的辅助参考书籍。



作者：魏志义、韩海年
出版社：科学出版社
出版时间：2023年6月
定价：199.00元
页码：459