

# 二维半导体硒化钨的多相可控生长和二次谐波增强

王广\*, 姚博文, 吕志权

国防科技大学理学院, 湖南长沙 410073

**摘要** 采用化学气相沉积方法和逆向气流策略,成功地可控合成了均匀、平整、结晶良好的单层、2H相、3R相以及螺旋结构硒化钨( $WSe_2$ )单晶,利用光学显微镜、原子力显微镜、拉曼和光致发光光谱等表征进行测试分析,证实了 $WSe_2$ 具有优异的晶体质量。通过精确控制炉腔温度分布实现了不同原子层堆垛方式的生长调控,利用过饱和度理论分析推测出螺旋堆垛及位错臂的数量与不同过饱和度分布之间的关系,在螺旋的 $WSe_2$ 结构中观测到了两个数量级的二次谐波产生(SHG)增强,通过SHG偏振特性表征螺旋结构的偏转角度,揭示了层间耦合作用和内部应变对螺旋堆垛的影响,有助于推动二维半导体多相可控生长和光电物性调控研究。

**关键词** 材料; 过渡金属硫族化合物; 逆向气流化学气相沉积; 螺旋堆垛; 二次谐波产生

**中图分类号** O436 **文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/AOS231624

## 1 引言

过渡金属硫族化合物(TMDCs)结构独特、物相丰富,并且具有优异的电子和光学特性,可作为二维半导体优选材料并广泛应用于电子学、光电子学、谷电子学和非线性光学(NLO)等领域<sup>[1-3]</sup>。这些材料往往具有很强的晶格对称性依赖特征,例如由于单层的TMDCs不具备中心反演对称性,因此具有较强的二次谐波产生(SHG)响应,为新兴的二维非线性光学器件应用奠定了基础<sup>[4-6]</sup>。对于多层TMDCs,有关其层数依赖特征及规律的研究已经相对完善,具备中心反演对称性的2H相TMDCs具有AB堆叠结构、直接带隙、高柔性、高载流子迁移率和强光-物质相互作用等特性,其中金属原子与相邻层中的硫原子精确地交替重叠排列<sup>[1,7-8]</sup>。相比于单层TMDCs,2H相TMDCs更厚,因此可以改善光-物质相互作用。但由于范德华间隙的存在,原子层之间的耦合作用较弱,并且存在反演对称性,因此SHG信号较弱<sup>[9-10]</sup>。相比之下,具有AA堆叠结构的3R相TMDCs具备非中心对称性,其中第二和第三原子层取向相同,但在平面上发生了移位,带来了很大的有效二阶非线性磁化率 $\chi^{(2)}$ 和原子相位匹配的SHG<sup>[11]</sup>。近年来,随着魔角石墨烯的出现,除了原来的3R相和2H相的转角堆垛,二维材料的结构堆垛出现了新的旋转调控维度,在TMDCs相关研

究中涌现出类似的摩尔异质结,该结构受到了极大的关注<sup>[12-13]</sup>。

沿袭这一思路,出现一种类3R相小角度螺旋堆垛结构。每次相较于上一层旋转小角度,在生长过程中以螺旋形式形成层状结构,且这一角度一般是一个螺旋结构的内禀属性,并以相同角度进行晶格位错,这种堆垛表现为类3R相TMDCs。由于其堆垛方式和本身 $D_{3h}$ 产生的对称性破缺增强了SHG,因此其同样具有激子共振、压电性和能谷极化等特性,但也会出现摩尔晶格等有趣的新现象<sup>[14-15]</sup>。因此,如果研究者可以对TMDCs螺旋结构的生长结构和机制进行控制、解释,那么TMDCs将成为研究SHG增强机制的优质对象。近期,人们开展了螺旋结构控制和机制等方面研究,报告表明,螺旋TMDCs的生长是由晶体生长过程中晶粒的抬升引起的螺旋位错而引发的<sup>[16]</sup>;Zhao等<sup>[17]</sup>通过人工干预生长表面,诱导了螺旋位错缺陷的产生,并结合生长结果从几何学角度给出了生长模式的数学形式,还原了螺旋结构沿着螺旋位错缺陷同时在台阶和外延方向生长的螺旋生长模式;除了表面诱导,前驱体在螺旋结构中也至关重要,Zhang等<sup>[15]</sup>首次报道了利用金属氧化物( $MoO_3$ )和硫粉末前驱体,通过螺旋位错驱动(SDD)的途径,化学气相沉积(CVD)生长 $MoS_2$ 螺旋结构,得到了相对于单层 $MoS_2$ 的SHG强度提高了近2个数量级的 $MoS_2$ 螺旋结构;Zhang等<sup>[18]</sup>进

收稿日期: 2023-10-08; 修回日期: 2023-10-27; 录用日期: 2023-11-30; 网络首发日期: 2023-12-12

基金项目: 湖南省杰出青年科学基金(2022JJ10060)

通信作者: \*wangguang@nudt.edu.cn

一步拓展这些工作,用水辅助形成中间态用以辅助前驱体的传输以生长得到了 SHG 增强的  $\text{MoSe}_2$  螺旋结构;Fan 等<sup>[19]</sup>报道了利用化合物前驱体( $\text{WS}_2$ )通过温度影响前驱体浓度来实现  $\text{WS}_2$  的可控生长和机制的还原,其中前驱体浓度为物质的量浓度。这些研究均表明螺旋结构是以螺旋位错臂为基础诱导生长,并且与前驱体的浓度和生长温度等因素密切相关。

在本文中,首先,采用单片衬底、 $\text{WSe}_2$  化合物作为前驱体的逆向气流化学气相沉积方法,通过精确控制前驱体元素浓度比和生长时间,引入过饱和度生长理论,统一温度分布和前驱体浓度两项参数,通过测量生长区域位置和温度,绘制了生长实验中的温度分布示意图。通过人为制造温度梯度,形成不同的过饱和度分布,从而实现同一衬底上的单层、2H 相、3R 相  $\text{WSe}_2$  的一步式生长,对生长结果进行分析,并结合过饱和度生长理论证实不同堆垛形式的可控生长。然后,进一步改变腔体的温度梯度,针对不同的螺旋堆垛方式,采用过饱和度生长理论分析其过饱和度分布,推测出螺旋复杂程度及位错臂的数量与过饱和度的关系,并通过光谱学的测试分析对其生长模式进行还原。最后,在螺旋结构  $\text{WSe}_2$  样品中观察到了 2 个数量级的 SHG 增强,并通过 SHG 的偏振特性表征了螺旋结构的偏转角度,印证了层间耦合变化和内部应变对螺旋堆垛的影响。综上所述,目前螺旋结构的可控生长主要是通过螺旋位错的人工植入和引入沉积过程的中间反应来实现的,本质上是对过饱和度的一种调控,本文展示了生长分布结果并通过改变温度分布实现了可控生长。可以看出,未来的工作可以在理论基础之上以仿真模拟的方式实现对过饱和度与实验参数的关联,进而指导实验。在实现了螺旋结构 TMDCs 的可控生长后,螺旋 TMDCs 将成为研究扭转、应变二维材料的理想材料,也可以利用螺旋 TMDCs 在压电、光电领域的优良性质推进其在器件、传感方面的应用。另外,关于  $\text{WSe}_2$  各种物相的可控生长已有相应的理论分析和计算模拟方法,但大都是针对单一物相生长结果的解释。本文主要通过精准控制温度梯度影响过饱和度,在同一衬底上的不同温度分布下实现了  $\text{WSe}_2$  多种物相的同时可控生长。通过改变温度分布影响过饱和度分布,实现了晶体从层状堆垛生长模式到螺旋位错生长模式的转变,成功制备了螺旋堆垛的  $\text{WSe}_2$ ,并展示了过饱和度分布对螺旋位错臂数目的影响。在螺旋结构  $\text{WSe}_2$  样品中观察到了 2 个数量级的 SHG 增强,使其在激光倍频器件方面展现了良好的应用前景。可以看出,对  $\text{WSe}_2$  不同垂直堆垛结构实现可控生长,本质上是对过饱和度的一种调控,可进一步通过仿真来实现对过饱和度与实验参数的关联进而指导实验,解决局域过饱和度、局域前驱体浓度等参数在实验过程中难以测量的问题。螺旋堆垛的 TMDCs 将成为研究扭转、应变、压电二维材料优异物性的理想材料,极大地

促进二维半导体材料在光电器件领域的重要应用。

## 2 实验原理与仪器

### 2.1 实验原理及方法

实验采用逆向气流化学气相沉积方法生长  $\text{WSe}_2$ ,以  $\text{WSe}_2$  粉末为前驱体,300 nm  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  作为生长衬底。大量研究表明,300 nm  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  是 TMDC 材料生长的理想衬底,并且与硅基半导体器件工艺兼容。在该衬底上通过色彩的光学对比度判断二维材料层厚度的经验被研究者们广泛认可。化学气相沉积生长使用的管式炉系统示意图如图 1(a)所示,使用探入式热电偶测温计,在炉心温度稳定在设定值后开始测量,一次探入 2 cm,测量四次并记录结果,再将探头降温后重复测量并计算平均值,得到温度的大致分布情况。把衬底放置于固定位置,从而在单次生长中形成温度由低到高的多温区,实现生长位置和温度的对应关系。为了更好地研究气流对生长结果的调控作用,在实验中使用双输入和双输出的法兰嵌套在石英管两端,以实现气路和石英管的接通,并在每个输入和输出端增设一个阀门以控制气流开关,实现调节逆向气流的效果。后续也可以在不改变任何生长参数的情况下,只在石英管周围填充石英棉进行隔热保温,阻塞热交换,以改变温度分布从而进一步改变过饱和度分布。

化学气相沉积方法的基本原理是将被加热蒸发的惰性气体从炉腔上游带入炉腔下游进行结核生长。在这一过程中,样品会在温度达到目标温度前开始生长,这不但会影响生长的最终结果,也会影响温度、生长时间这些生长参数。如图 1(a)~(b)所示,采用逆向气流策略可以避免在生长过程中出现随机成核现象,也能够实现生长过程各参数的精确控制。简要实验步骤如下:

1) 用天平取 1 g  $\text{WSe}_2$  (纯度为 99.999%) 粉末置于尺寸为 20 mm × 50 mm 的石英舟上,并将石英舟放置于石英管中间位置。将衬底放置在尺寸为 15 mm × 100 mm 的石英舟对应具体温度的区域,并将石英舟放入石英管。

2) 通过法兰将气路与管式炉连接,开启氩气气流开关,将流量控制器打开至冲洗档位,设置正向气流和逆向气流各冲洗气路 5 min,以全面去除管内空气。冲洗结束后,将气流方向设置为逆向气流方向,体积流量设置为 100 sccm( $\text{cm}^3/\text{min}$ )。

3) 设置温度变化程序,使管式炉由常温均匀升温至生长温度(1180 °C)的时间为 60 min,再调节气流方向为正向气流,设置生长时间(3 min),生长结束后调节气流方向为逆向气流,并关闭程序。采用滑炉方案将衬底所在石英管移动至管式炉腔外部,生长系统开始快速降温。

### 2.2 实验仪器

在实验和表征中使用了如下仪器: Olympus

BX51M 光学显微镜,对样品形貌和光学对比度进行观测;Hitachi S-4800 扫描电子显微镜 (SEM),对样品表面形貌和结构进行表征;NT-MDT 原子力显微镜 (AFM),对样品层厚和表面形貌进行表征;共聚焦显

微平台 WITec Alpha 300R 对样品进行详细的光谱学表征测试,包括拉曼光谱、光致发光 (PL) 光谱、SHG,其中 PL 和拉曼光谱采用 532 nm 激发光源,SHG 采用 1064 nm 激发光源。

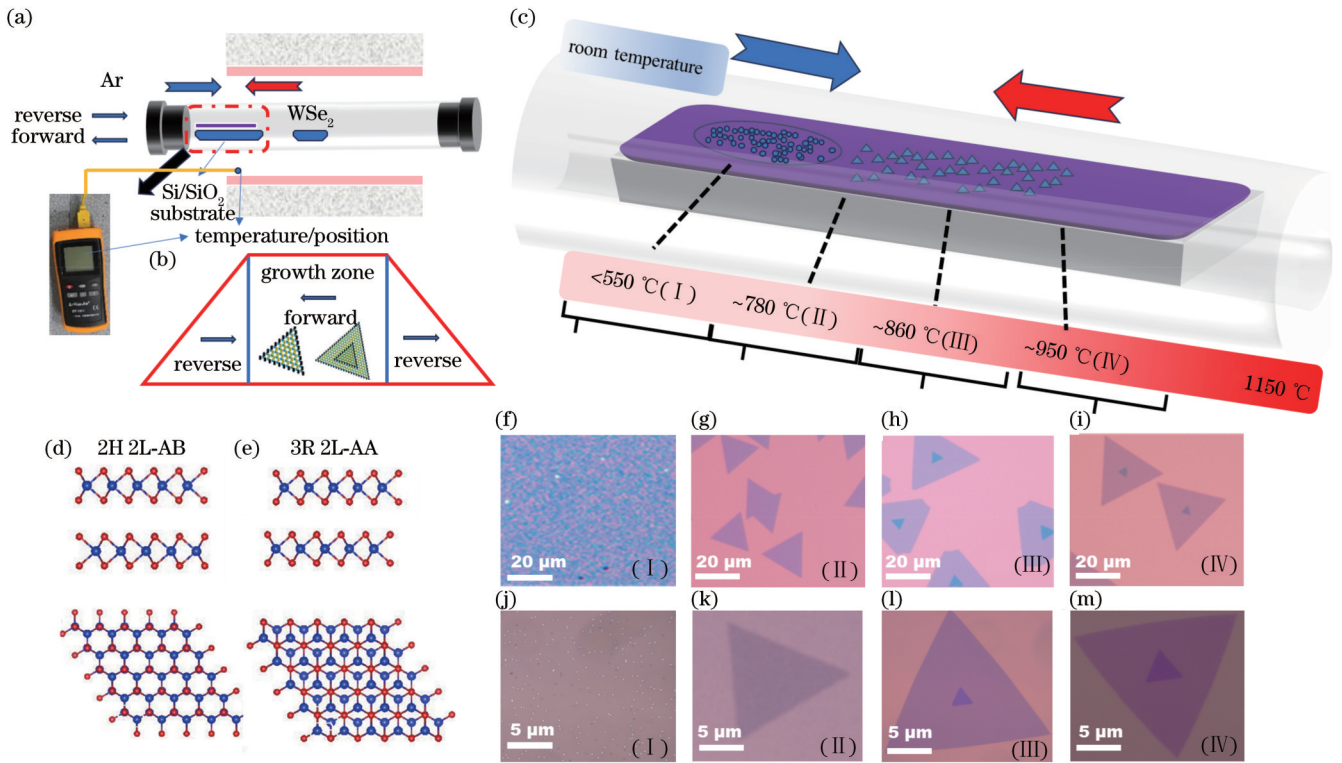


图 1 实验装置和生长样品。(a) 炉腔设置示意图; (b) 逆向气流生长方法的示意图; (c) 生长区域示意图; (d) 2H 相 WSe<sub>2</sub> 结构示意图; (e) 3R 相 WSe<sub>2</sub> 结构示意图; 生长样品 (f) 区域 I、(g) 区域 II、(h) 区域 III、(i) 区域 IV 的光学显微镜图; 生长样品 (j) 区域 I、(k) 区域 II、(l) 区域 III、(m) 区域 IV 的局部放大图

Fig. 1 Experimental setup and growth samples. (a) Schematic diagram of stove cavity; (b) schematic diagram of reverse airflow growth method; (c) schematic diagram of growth region; (d) structure diagram of 2H-phase WSe<sub>2</sub>; (e) structure diagram of 3R-phase WSe<sub>2</sub>; optical microscopy of growth sample of (f) region I, (g) region II, (h) region III, (i) region IV; local magnification of growth sample of (j) region I, (k) region II, (l) region III, (m) region IV

### 3 结果与讨论

#### 3.1 过饱和度和控制的 WSe<sub>2</sub> 薄膜的多相生长

采用过饱和度生长理论对 WSe<sub>2</sub> 薄膜多相生长过程进行分析。过饱和度的定义为  $\sigma = \ln(c/c_0)$ , 其中  $\sigma$  为过饱和度,  $c$  和  $c_0$  分别为局部前驱体浓度和平衡前驱体浓度, 均受炉膛温度分布的影响。具体来说,  $c_0$  是由沉积反应的热力学平衡所决定的, 而沉积反应的平衡常数本质上是由局部温度所决定的。在给定的局部温度、压力和体积流量下,  $c$  主要受生长区域之前沉积的前驱体消耗量所影响, 即由炉的温度梯度所决定。因此, 建立温度分布与材料生长的强相关关系, 并通过温区的控制实现多种堆垛的 WSe<sub>2</sub> 的可控生长<sup>[19-20]</sup>。

将炉腔中心温度设置为 1180 °C, 气流体积流量控制在 100 sccm。如图 1(c) 所示, 通过多次重复实验可以得到相似的统计结果, 并将生长衬底根据温度分布和生长结果分别设置为 I ~ IV 四个区域, 每个区域对

应其在衬底上的温度和位置。这种明显变化的温度分布一般发生在变温区, 在大量实验中, 可以发现所有的外延生长过程都发生在这一区域。相比于改变炉心温度, 可以通过制造炉腔与室温部分接触从低温到高温的温度梯度来体现过饱和度对材料外延生长的影响。图 1(d)、(e) 是 WSe<sub>2</sub> 的两种典型相, 图 1(d) 是 AB 堆垛 2H 相 WSe<sub>2</sub> [2L-AB WSe<sub>2</sub> (2H)] 的侧视图和俯视图, 其中 W 原子和 Se 原子的交叠形成一种中心反演对称的结构, 图 1(e) 是 AA 堆垛 3R 相 WSe<sub>2</sub> [2L-AA WSe<sub>2</sub> (3R)] 的侧视图和俯视图, 是一种反演对称性破缺的结构。图 1(f)、(j) 为区域 I 的生长情况, 通过拍摄样品的光学照片对其形貌和生长情况进行展示, 由于温度过低 (<550 °C) 从而导致过饱和度也过低, WSe<sub>2</sub> 在该区域中主要以结核点的形式成片出现, 其中下图 1(j) 为图 1(f) 的局部放大图。图 1(g)、(k) 为区域 II 的生长情况, 温度约为 780 °C, WSe<sub>2</sub> 单层薄膜较为均匀地分布在衬底表面, 成核密度适中, 少见多层 WSe<sub>2</sub> 或多

晶畴,其中图 1(k)为图 1(g)的局部放大图。图 1(h)、(l)为区域 III 的生长情况,其中图 1(l)为图 1(h)的局部放大图,当衬底温度上升至 860 °C 时,由于过饱和度的升高,单层 WSe<sub>2</sub> 的比例大幅度下降,平面内外延变得缓慢,材料开始向平面外生长,堆垛的 WSe<sub>2</sub> 最主要的是 3R 相。如图 1(i)、(m)所示,当衬底温度进一步升高至 950 °C 时,在区域 IV 中可以观察到 2H 相 WSe<sub>2</sub> 占主导地位。在区域 IV 外的衬底靠近炉心,由于前驱体过饱和度过高,晶体大都呈现多边形并以多层平面外生长为主。

为了验证光学显微镜结果的可靠性,对上述的各类样品进行进一步的研究。由图 2(a)中的单层 WSe<sub>2</sub> 中样品的原子力显微镜的高度图和轮廓线可知,单层 WSe<sub>2</sub> 的厚度为 0.9 nm,且样品均匀平整。在图 2(b)、(c)中,2H 与 3R 相的样品中的第一层 WSe<sub>2</sub> 测试结果与单层 WSe<sub>2</sub> 相符,第二层 WSe<sub>2</sub> 有 0.5 nm 的高度差,这与材料和衬底之间范德华力有关。进一步对样品进行光谱学研究,图 2(d)显示了 2L-AB WSe<sub>2</sub> (2H) 与其单层区域的拉曼光谱,在单层区域 WSe<sub>2</sub> E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 模特征拉曼峰位于 249 cm<sup>-1</sup> 处,在 309 cm<sup>-1</sup> 处未见 WSe<sub>2</sub> 平面外的 B<sub>2g</sub> 模对应的特征拉曼峰,证实了 WSe<sub>2</sub> 单层薄膜的性质<sup>[17, 21]</sup>。由于层间耦合,双层 WSe<sub>2</sub> 的 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 峰比单层 WSe<sub>2</sub> 的 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 特征峰有轻微的红移。2L-AA (3R) 和 2L-AB (2H) WSe<sub>2</sub> E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 峰与代表 WSe<sub>2</sub> 平面外振动的 B<sub>2g</sub> 特征峰的位置相同,说明两种双层 WSe<sub>2</sub> 之间具有非常相似的范德华相互作用。图 2(e)为 2L-AA WSe<sub>2</sub> (3R) 与其单层区域的拉曼光谱,相对于 2H 相 WSe<sub>2</sub>, 3R 相 WSe<sub>2</sub> 具有不同的堆垛方式以及不同的层间耦合和电子结构, 2L-AB WSe<sub>2</sub> (2H) 的 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 模的峰值随着层数的增加而增加,而 2L-AA WSe<sub>2</sub> (3R) 则是逐渐减小的趋势<sup>[22]</sup>。为了进一步研究材料的能带信息,对样品进行了 PL 光谱的测试。如图 2(f)所示,PL 光谱表明单层、2L-AB (2H) 堆叠和 2L-AA (3R) 堆叠结构分别在 755、780、780 nm 处显示出优势峰。与单层 WSe<sub>2</sub> 相比, 2L-AA WSe<sub>2</sub> (3R) 和 2L-AB WSe<sub>2</sub> (2H) 的发光强度峰均表现出明显红移,且由于不同堆叠诱导的层间耦合, 2H 相 WSe<sub>2</sub> 相较于 3R 相 WSe<sub>2</sub> 的发光强度也出现了明显的降低,这与在拉曼光谱中得到的结果相呼应。在单层和双层的 PL 光谱中,直接带隙向间接带隙转变的原因是层间电子发生耦合。在 PL 过程中,跃迁的能量反映电子结构的稳定性和层间耦合的强度,跃迁能量越低代表电子结构越稳定,层间耦合越强。因此, 3R 相 WSe<sub>2</sub> 原子层的红移间接带隙跃迁表明, 2H 相 WSe<sub>2</sub> 具有更强的层间耦合<sup>[23]</sup>。将上述的光谱学结果进行伪色成像,成像结果越亮表示光谱越强,其中图 2(g)~(j)为 3R 相 WSe<sub>2</sub> 光谱成像结果,图 2(k)~(n)为 2H 相 WSe<sub>2</sub> 光谱成像结果。首先对峰中心位于 760 nm 处[图 2(f)阴影区域]的结果进行积分成像,成像结果如图 2(g)、(k)所示,可以观察到双层堆垛区域

明显的强度减弱、源于跃迁的峰位产生红移,以及直接带隙向间接带隙的转换过程。如图 2(h)、(l)所示,对 3R 相和 2H 相的 WSe<sub>2</sub> 拉曼光谱在拉曼位移 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 峰进行积分成像,通过对比成像结果,可以看出 3R 相 WSe<sub>2</sub> 的强度逐渐减小,而 2H 相 WSe<sub>2</sub> 的强度则明显增大,这是由于 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 模式是由平面内声子振动产生的,随着层间耦合的增加,远距离库仑层间相互作用引起的介电屏蔽效应源于两种不同层间耦合,从而对晶格振动产生影响。这些关于不同堆垛的双层 WSe<sub>2</sub> 的拉曼和 PL 光谱的规律符合之前所报道的第一性原理的计算结果,本质上是不同能带结构带来了不同的光学性质<sup>[24-25]</sup>。而在图 2(i)、(m)中,将平面外特征峰 B<sub>2g</sub> 的成像用以显示第二层生长的边界。

2H 相 WSe<sub>2</sub> 与 3R 相 WSe<sub>2</sub> 具有不同的反演对称性,其中,由于局域波函数抑制层间跃迁相互作用,从而使具有反演对称性破缺的 3R 相 WSe<sub>2</sub> 的 PL 和拉曼光谱出现与 2H 相 WSe<sub>2</sub> 不同的跃迁现象和拉曼位移,因此其非对称性的评估结果也成为重要标准之一<sup>[26]</sup>。在非线性光学中,SHG 的强度对材料的反演对称性十分敏感,利用 1064 nm 激光对材料进行激发,对其 SHG 光谱强度分布进行积分成像,如图 2(j)、(n)所示。单层 WSe<sub>2</sub> 属于非中心对称的 D<sub>3h</sub> 空间群,因此具有 SHG 信号。对于 2H 相 WSe<sub>2</sub> 薄膜,顶层与底层的面内 W—Se 成键方向相反,因此属于中心反演对称结构,SHG 信号被抑制。相比之下, 3R 相 WSe<sub>2</sub> 薄膜的面内 W—Se 成键方向相同,并不具备中心反演对称性,将会展现出非常强的 SHG 信号。如图 2(j)和图 2(n)所示,可以发现堆垛的第二层大幅增强了 SHG 的信号强度,而 2H 中心堆垛区域强度基本为零,这符合之前的报道和关于 TMDCs SHG 的一般规律,进一步证明所提方法成功地实现均匀、平整、良好结晶的单层、2H 相、3R 相 WSe<sub>2</sub> 薄膜的可控合成。综上所述,通过控制温度分布来调节过饱和度,以实现层状堆垛的生长模式<sup>[27]</sup>,在同一衬底不同温度梯度分布下实现了 WSe<sub>2</sub> 多种物相的同时可控生长。

### 3.2 过饱和度控制的螺旋结构 WSe<sub>2</sub> 生长

如图 3(a)所示,设置与生长单层、3R 相、2H 相、WSe<sub>2</sub> 薄膜相同的逆向气流生长系统,但是在相同的衬底放置区域塞满石英棉,用以阻隔热交换。图 3(b)为衬底区域的放大图,引入的石英棉在炉腔加热过程中会大量吸热,起到绝热保温的作用,并使得整个生长区域的温度分布更加均匀。而温度分布进一步影响着过饱和度的分布与材料的生长。如图 3(c)所示,与图 3(b)圆圈示意的位置相对应,在温度较高的区域过饱和度也过高,导致该区域生长的材料大面积成膜伴有晶核点,其局部放大图如图 3(d)所示。从图 3(d)可以看出,这一区域已经出现了其螺旋生长的迹象及出现螺旋位错臂,但是由于过饱和度相对稳定且温度较高,主要表现为外延生长,并在很大范围内连结成多晶薄

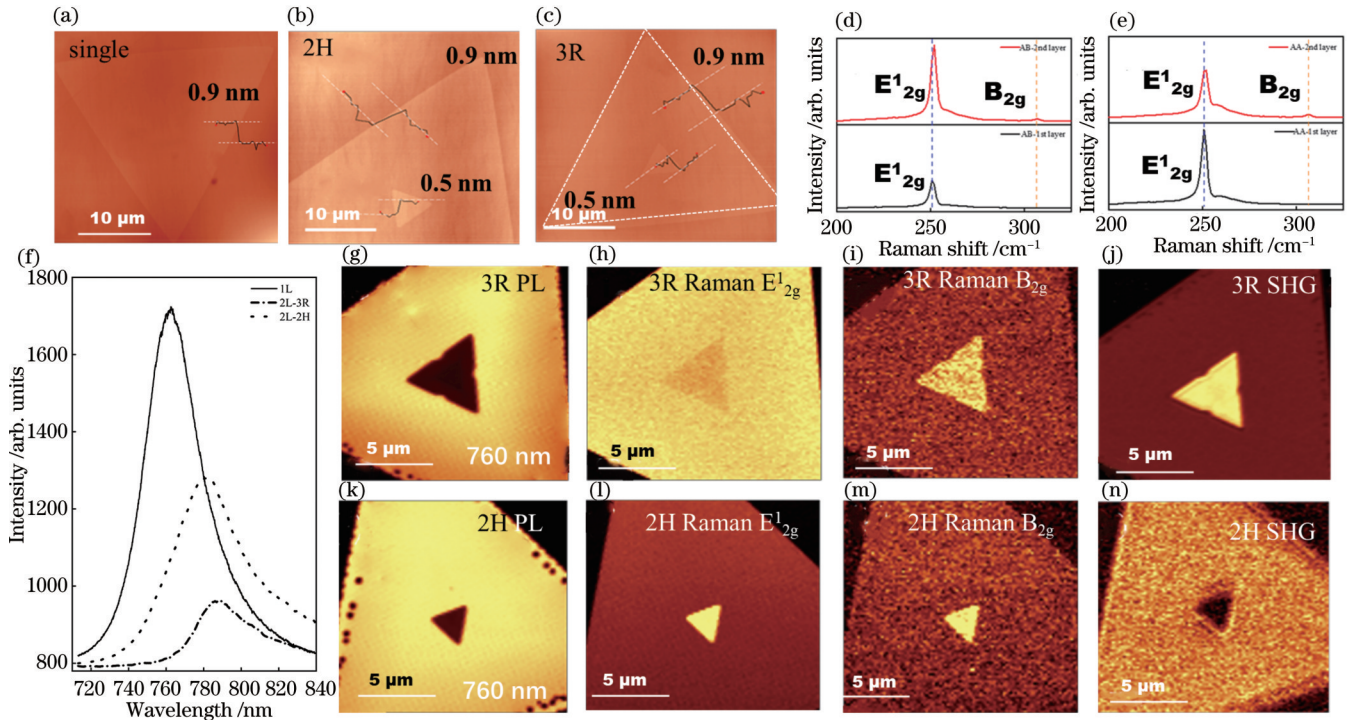


图 2 单层、2H 相、3R 相 WSe<sub>2</sub> 的形貌和光谱表征。(a) 单层、(b) 2H 相和 (c) 3R 相 WSe<sub>2</sub> 的原子力显微镜表征；(d) 2H 相 (AB 堆垛) WSe<sub>2</sub> 在单层区域 (下图) 和双层区域 (上图) 的拉曼单谱图；(e) 3R 相 (AA 堆垛) WSe<sub>2</sub> 在单层区域 (下图) 和双层区域 (上图) 的拉曼单谱图；(f) 单层、2H 相和 3R 相 WSe<sub>2</sub> 的 PL 谱；3R 相 WSe<sub>2</sub> 在 760 nm 的 (g) PL 成像图、(h) E<sub>12g</sub> 特征峰拉曼光谱成像图、(i) B<sub>2g</sub> 特征峰拉曼光谱成像图、(j) SHG 光谱成像图；2H 相 WSe<sub>2</sub> 在 760 nm 的 (k) PL 成像图、(l) E<sub>12g</sub> 特征峰拉曼光谱成像图、(m) B<sub>2g</sub> 特征峰拉曼光谱成像图、(n) SHG 光谱成像图

Fig. 2 Morphological and spectral characterization of monolayer, 2H-phase, and 3R-phase WSe<sub>2</sub>. Atomic force microscope characterization of (a) monolayer, (b) 2H-phase and (c) 3R-phase WSe<sub>2</sub>; (d) Raman spectrogram of 2H-phase (AB-stacked) WSe<sub>2</sub> in monolayer region (lower panel) and bilayer region (upper panel); (e) Raman spectrogram of 3R-phase (AA-stacked) WSe<sub>2</sub> in monolayer region (lower panel) and bilayer region (upper panel); (f) PL spectra of monolayer, 2H-phase, and 3R-phase WSe<sub>2</sub>; (g) PL imaging maps, (h) E<sub>12g</sub> eigenpeak Raman spectroscopy, (i) B<sub>2g</sub> eigenpeak Raman spectroscopy, and (j) SHG spectroscopy of 3R-phase WSe<sub>2</sub> at 760 nm; (k) PL imaging map, (l) E<sub>12g</sub> eigenpeak Raman spectroscopy, (m) B<sub>2g</sub> eigenpeak Raman spectroscopy, and (n) SHG spectroscopy of 2H-phase WSe<sub>2</sub> at 760 nm

膜 (1 cm 左右)。随着过饱和度的不断降低 (位置远离炉子中心), 在衬底上先出现了如图 3(e) 所示的单臂螺旋结构。而在不断降低过饱和度的过程中, 如图 3(f)、(g) 所示, 相继出现了双臂螺旋和三相螺旋结构, 这些螺旋臂在单层外延区域交叠产生了清晰的对比度, 这表明过饱和度更低也容易产生更加复杂的螺旋。从图 3(b) 可以看出, 右侧区域为过饱和度稳定的区域, 这一区域同时拥有均匀的温度分布以及相对较高的前驱体浓度, 最终表现为过饱和度的均匀分布, 而随着前驱体浓度和温度的同时下降, 过饱和度逐渐降低, 从而为产生大量的螺旋位错核心奠定环境基础。

为了探究其生长动力学, 对其中双臂螺旋的 WSe<sub>2</sub> 进行了进一步的表征, 首先通过扫描电子显微镜, 可以观察到其清晰的平面外结构。如图 3(h) 所示, 从核心出发的两个螺旋臂相互交叠, 并向外延生长并在扶手椅方向进行转向和继续外延, 如图 3(h) 中箭头所示, 并且在光学测量中, 这个螺旋旋转角角度为 4°。如图 3(h) 插图所示, 进一步增加放大倍数, 在中心位置可以

观察到两个错位的螺旋中心。如图 3(i) 所示, 通过原子力显微镜可以更加直观地观察到表面情况, 右侧边缘单层 WSe<sub>2</sub> 的高度为 0.9 nm, 且可以清楚地观察到交叠和螺旋情况, 这暗示螺旋位错的核心存在于底层并向上螺旋生长, 同时向外部进行外延, 从底部开始并到中心区域终止。这种生长方式和 BCF (Burton-Cabrera-Frank) 生长理论中过饱和度较低的情况相符。其中, 较低的过饱和度产生螺旋位错, 并在位错核心和外延边缘拥有不同的生长速率, 导致在平面内和平面外同时生长从而产生螺旋结构<sup>[27]</sup>。

### 3.3 螺旋结构 WSe<sub>2</sub> 的光谱测试和 SHG 增强效应

为了还原螺旋 WSe<sub>2</sub> 的生长机制, 针对双臂螺旋结构进一步开展光谱学测试, 首先对其拉曼光谱的 E<sub>12g</sub> 模特征拉曼峰进行积分成像。如图 4(a) 所示, 在中心位置层数较高的部分, 拉曼强度随着厚度的增加而降低, 作为在 3R 相、2H 相 WSe<sub>2</sub> 在拉曼减弱规律的延伸, 同样符合之前的报道以及前文关于层间耦合以及电子结构变化的解释<sup>[28]</sup>。如图 4(b) 所示, 沿着扶手椅方向

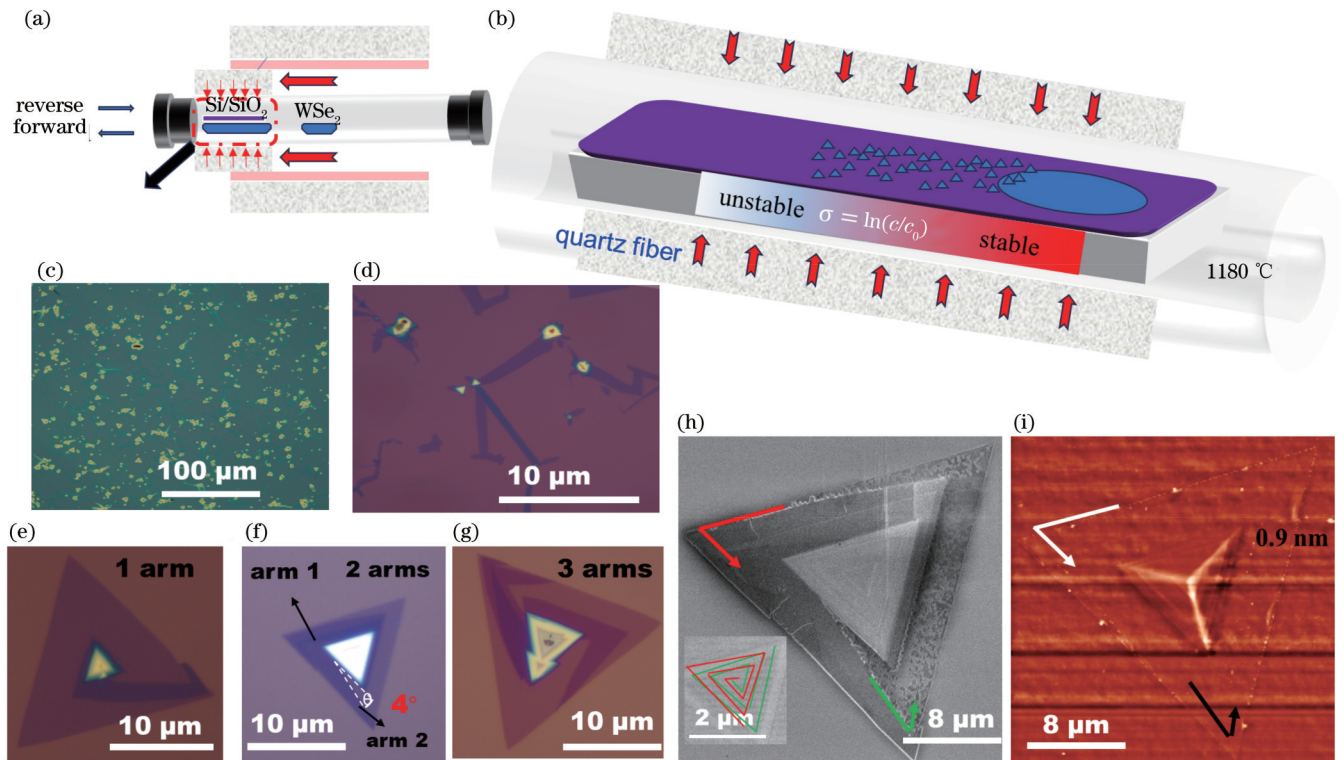


图 3 螺旋结构  $\text{WSe}_2$  的形貌表征。(a)用以生长螺旋结构  $\text{WSe}_2$  的炉腔示意图;(b)生长情况以及过饱和度分布示意图;(c)(d)图 3 (b)中圆圈区域大面积外延的光学显微镜图;(e)单臂、(f)双臂、(g)三臂螺旋结构的光学显微镜图;(h)双臂螺旋  $\text{WSe}_2$  的扫描电子显微镜图;(i)双臂螺旋  $\text{WSe}_2$  的原子力显微镜表征

Fig. 3 Morphological characterization of spiral structure  $\text{WSe}_2$ . (a) Schematic of furnace cavity used to grow spiral structure  $\text{WSe}_2$ ; (b) schematic of growth and distribution of supersaturation; (c) (d) optical microscope images of epitaxial area of circled region in fig. 3 (b); optical micrographs of (e) single-armed, (f) double-armed, and (g) triple-armed spiral structures, respectively; (h) scanning electron micrograph of double-armed spiral  $\text{WSe}_2$ ; (i) atomic force microscopy characterization of double-armed spiral  $\text{WSe}_2$ .

进行 PL 单谱采点,可以得到双臂螺旋  $\text{WSe}_2$  的 PL 谱,仅在螺旋  $\text{WSe}_2$  的边缘区域观察到 760 nm 处的强激子 PL 峰,这一峰随着层数的增加(向螺旋中心靠近)逐渐红移,且强度逐渐降低,这一过程很好地展示了在层间耦合减弱作用下,直接带隙向间接带隙转移的过程,用图 4(b)右上角插图的展示中心位置的 PL 强度。但在层间耦合作用下,当层数发生变化时会发生直接带隙到间接带隙的突变,而所提方法得到了更加线性的变化趋势(如图中长虚线箭头所示),这可能是由螺旋位错生长过程中的内部应变作用造成的<sup>[29-30]</sup>。如图 4(i)所示,将这些 PL 谱采用等高线的方式投影至二维平面。可以更加直观地看出,随着厚度的增加,PL 峰从 750 nm 逐渐向 800 nm 迁移并且强度逐渐降低。这说明了在螺旋  $\text{WSe}_2$  中,依旧适用之前的层间耦合理论。利用层间耦合与直接带隙向间接带隙转变的规律,尝试用 PL 成像还原螺旋生长的规律。如图 4(c)~(h)所示,对 PL 强度进行积分成像,并对 PL 峰中心从 750 nm 迁移到 800 nm 的过程进行分析。从图 4(c)、(d)可以看出,前期亮度较高的部分主要分布在边缘,说明两个螺旋核心的底层向外延生长产生的单层区域

主要分布在 750~760 nm 区域。因此通过成像来判定单层的边缘位置,从而推断其以螺旋位错核心为起点向外延生长的基本模式。如图 4(e)、(f)中的箭头所示,在 770~780 nm 区域可以清晰地观察到双臂螺旋的两个不同的方向。这说明出现了两个不同的外延方向以及螺旋位错核心,且螺旋臂的延展是通过这两种螺旋生长重叠来实现的。而在 790 nm 的成像结果中可以看到观察到这种重叠。最后,由于 800 nm 处谱线强度过低,在积分形式中信号反映较差。通过上述分析,可以推断螺旋相  $\text{WSe}_2$  的构建方式就是从中间核心开始,随着时间的延,螺旋位错臂从底层向上生长,通过螺旋位错驱动形成扭曲的类 3R 螺旋。综上所述,通过改变局域过饱和度分布,就可以实现生长模式从层状堆垛生长到螺旋位错生长的改变,进一步影响螺旋的复杂程度,这与过饱和度控制晶体生长理论是相符的。理论计算表明扭结成核模式有着较低的势垒,因此较低且稳定的过饱和度是螺旋位错生长的关键<sup>[31]</sup>。

通过分析,基本重构了螺旋生长的过程,而螺旋位错臂的取向问题和双臂堆垛方式的对称性问题也随之

出现,在上述研究中提到这种类 3R 螺旋本身作为 SHG 的强响应平台,可以在螺旋结构的 WSe<sub>2</sub> 中观测到很强的 SHG 响应。如图 4(j) 所示,取扶手椅方向对样品进行 SHG 单谱采点。如图 4(j) 中的虚线圈和插图所示,由于堆垛结构复杂,可以观察到在相对薄层与强度较低的区域(右侧边缘)SHG 强度仅在 800~2000 范围内,这属于 WSe<sub>2</sub> 自身非反演对称的内禀属性。而随着螺旋的步进可以在中心位置发现最高强度为两个数量级的可观增强,这源于几何和电子结构的协同作用<sup>[18]</sup>,为类 3R 螺旋应用于 SHG 倍频器件奠定了基础。如图 4(k) 所示,为了更加直观地构建其堆垛方式,对其进行 SHG 成像,成像结果展示了双臂螺旋的存在,其中亮度高的区域为双臂螺旋的生长方向,而亮度更高的区域则是两个臂的交叠区域,这种交叠是由双臂核心位错导致的,这种小角度的类 3R 堆垛带来了很强的反演对称性破缺,在图 4(k) 的插图中用两根螺旋线来表示这种堆垛方式。另外,还可以观察到各个位置的夹角  $\theta$  都为 4°,这与前文生长模式的重构和其他人

的报道相符<sup>[16]</sup>,将通过偏振的 SHG 光谱对这种光学对比度领域的意义进行印证。如图 4(i) 所示,将不同偏振方向的 SHG 强度积分表示在极坐标上,可以观察到这种来自 D<sub>3h</sub> 点群的六重对称性以及类 3R 的堆垛方式。与光学对比度领域上观察到的几何夹角相同,六重对称的花瓣图相对于扶手椅方向偏转了 4°。由 SHG 的偏振特性可知,螺旋位错以 4° 为起始进行外延生长,这与之前的判断相符。除了夹角吻合,还可以看出六重对称性的畸变,这些畸变部分的程度反映了双螺旋同轴的步进方式,这可能与螺旋结构复杂的内部应变有关,这与前文在 PL 光谱中所观察到的现象相符,也从侧面说明了螺旋位错生长的螺旋 WSe<sub>2</sub> 有较强的 SHG 增强效果,这些应变和电子结构变化带来的对称性破缺产生了 SHG 的增强。这些成像结果和光谱测试表明了 SHG 在复杂堆垛结构的材料中具有对称的高敏感性,从而对堆垛晶界实现高分辨率成像,再辅以偏振的 SHG 光谱对偏转角度和应变进行表征,从而实现复杂堆垛样品的立体分析<sup>[32]</sup>。

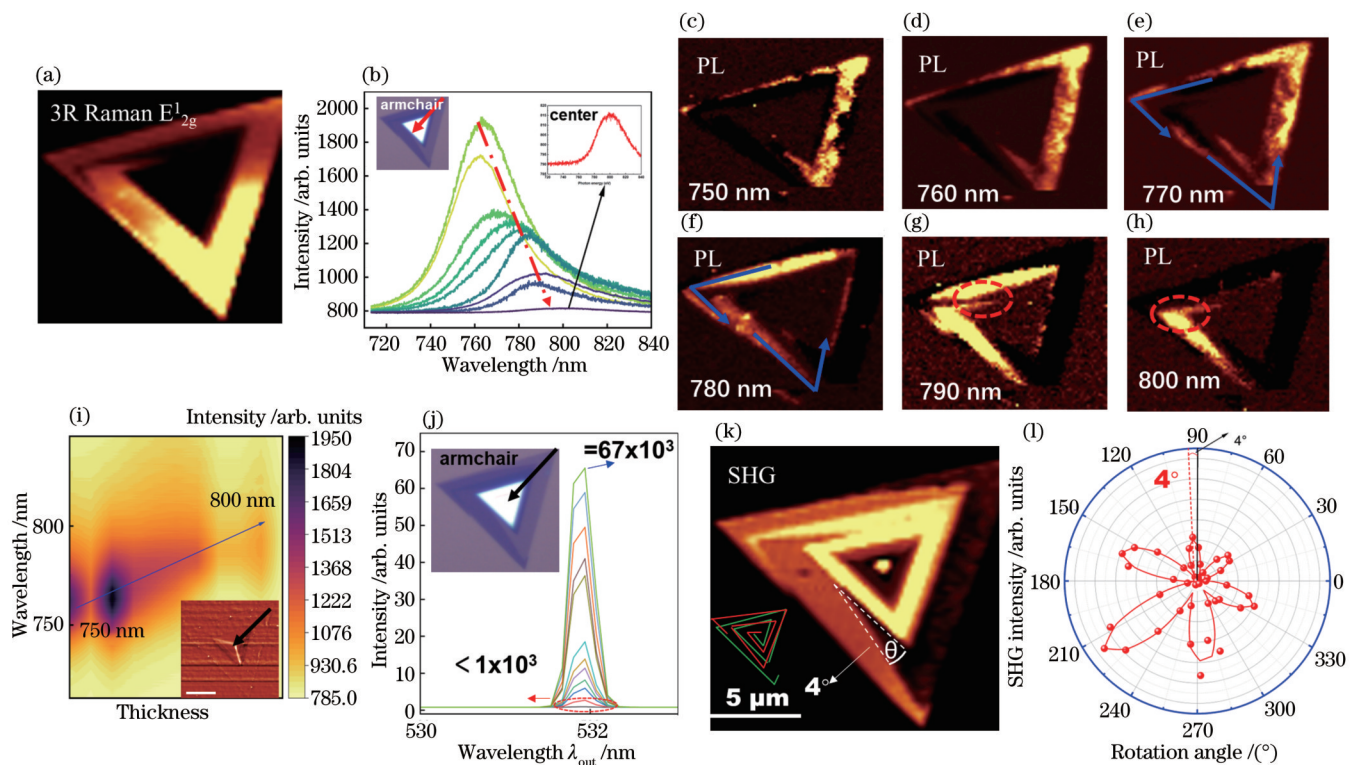


图 4 双臂螺旋结构 WSe<sub>2</sub> 的光谱学表征。(a) E<sub>12g</sub> 模拉曼成像图;(b)在扶手椅方向轴线上的 PL 光谱图;(c)~(h)积分中心为 750~800 nm 的 PL 成像图;(i)PL 光谱等高线映射图;(j)在扶手椅方向轴线上的 SHG 成像图;(k)SHG 成像图;(l)转动  $\lambda/2$  波片的偏振 SHG 极坐标图

Fig. 4 Spectroscopic characterization of double-armed spiral structure WSe<sub>2</sub>. (a) Raman mapping of E<sub>12g</sub> mode; (b) PL spectrograms at axis along direction of armchair; (c)~(h) PL imaging maps of integral center from 750 nm to 800 nm, respectively; (i) contour line mapping of PL spectrum; (j) SHG mapping at axis along direction of armchair; (k) SHG imaging map; (l) rotating half wave plate  $\lambda/2$  polarization SHG polar coordinate diagram

## 4 结 论

通过设计逆向气流化学气相沉积,精确控制生长

温度梯度分布,实现了均匀、平整、良好结晶的单层、2H 相、3R 相以及螺旋结构 WSe<sub>2</sub> 的可控生长。利用光学显微镜、原子力显微镜、拉曼和 PL 光谱等手段对生

长样品进行了详细表征和测试分析,证实了  $\text{WSe}_2$  具有优异的晶体质量和均匀性。利用过饱和理论推测出螺旋堆垛及位错臂的数量与不同过饱和度分布之间的关系,在螺旋堆垛的  $\text{WSe}_2$  结构中观测到了两个数量级的 SHG 增强,通过 SHG 偏振特性表征螺旋结构的偏转角度,揭示了层间耦合作用和内部应变对螺旋堆垛的影响,为二维半导体多相可控生长、结构设计、物性调控和光电器件应用等领域发展奠定了基础。

## 参 考 文 献

- [1] Duan X D, Wang C, Pan A L, et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(24): 8859-8876.
- [2] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, et al. Electronics based on two-dimensional materials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 768-779.
- [3] Mak K F, Lee C G, Hone J, et al. Atomically thin  $\text{MoS}_2$ : a new direct-gap semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [4] Wen X L, Gong Z B, Li D H. Nonlinear optics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *InfoMat*, 2019, 1(3): 317-337.
- [5] Zhang J T, Zhao W N, Yu P, et al. Second harmonic generation in 2D layered materials[J]. *2D Materials*, 2020, 7(4): 042002.
- [6] 郭雅文, 李源, 马宗伟. 基于二次谐波产生技术的  $\text{BaTiO}_3$  薄膜对称性研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(6): 0619001.  
Guo Y W, Li Y, Ma Z W. Research on symmetry of  $\text{BaTiO}_3$  film based on second-harmonic generation technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(6): 0619001.
- [7] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 263-275.
- [8] 张佩茹, 刘欢, 胡加兴, 等. 单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的合成及  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}(x=0.25)$  场效应晶体管的光电特性[J]. *光学学报*, 2022, 42(16): 1616001.  
Zhang P R, Liu H, Hu J X, et al. Synthesis of monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy and photoelectric properties of  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}(x=0.25)$  field-effect transistor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(16): 1616001.
- [9] Wang G, Marie X, Gerber I, et al. Giant enhancement of the optical second-harmonic emission of  $\text{WSe}_2$  monolayers by laser excitation at exciton resonances[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(9): 097403.
- [10] Yin X B, Ye Z L, Chenet D A, et al. Edge nonlinear optics on a  $\text{MoS}_2$  atomic monolayer[J]. *Science*, 2014, 344(6183): 488-490.
- [11] Shi J, Yu P, Liu F C, et al. 3R  $\text{MoS}_2$  with broken inversion symmetry: a promising ultrathin nonlinear optical device[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(30): 1701486.
- [12] An L H, Cai X B, Pei D, et al. Interaction effects and superconductivity signatures in twisted double-bilayer  $\text{WSe}_2$ [J]. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5(9): 1309-1316.
- [13] Cao Y, Fatemi V, Fang S A, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 43-50.
- [14] Shearer M J, Samad L, Zhang Y, et al. Complex and noncentrosymmetric stacking of layered metal dichalcogenide materials created by screw dislocations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(9): 3496-3504.
- [15] Zhang L M, Liu K H, Wong A B, et al. Three-dimensional spirals of atomic layered  $\text{MoS}_2$ [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6418-6423.
- [16] Chen L A, Liu B L, Abbas A N, et al. Screw-dislocation-driven growth of two-dimensional few-layer and pyramid-like  $\text{WSe}_2$  by sulfur-assisted chemical vapor deposition[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(11): 11543-11551.
- [17] Zhao Y Z, Zhang C Y, Kohler D D, et al. Supertwisted spirals of layered materials enabled by growth on non-Euclidean surfaces[J]. *Science*, 2020, 370(6515): 442-445.
- [18] Wang X Z, Shang Q Y, Zhang F, et al. Water-assisted growth of twisted 3R-stacked  $\text{MoSe}_2$  spirals and its dramatically enhanced second harmonic generations[J]. *Small*, 2023, 19(34): 2301828.
- [19] Fan X P, Zhao Y Z, Zheng W H, et al. Controllable growth and formation mechanisms of dislocated  $\text{WS}_2$  spirals[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(6): 3885-3892.
- [20] Meng F, Morin S A, Forticaux A, et al. Screw dislocation driven growth of nanomaterials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(7): 1616-1626.
- [21] Terrones H, Del Corro E, Feng S, et al. New first order raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4215.
- [22] Lee D M, Song J W, Lee Y J, et al. Control of circularly polarized electroluminescence in induced twist structure of conjugate polymer[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(29): 1700907.
- [23] Zeng H L, Liu G B, Dai J F, et al. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1608.
- [24] McCreary K M, Phillips M, Chuang H J, et al. Stacking-dependent optical properties in bilayer  $\text{WSe}_2$ [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(1): 147-156.
- [25] Li Z J, Förste J, Watanabe K, et al. Stacking-dependent exciton multiplicity in  $\text{WSe}_2$  bilayers[J]. *Physical Review B*, 2022, 106(4): 045411.
- [26] Molina-Sánchez A, Sangalli D, Hummer K, et al. Effect of spin-orbit interaction on the optical spectra of single-layer, double-layer, and bulk  $\text{MoS}_2$ [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(4): 045412.
- [27] Morin S A, Forticaux A, Bierman M J, et al. Screw dislocation-driven growth of two-dimensional nanoplates[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4449-4455.
- [28] Zeng Z, Sun X X, Zhang D L, et al. Controlled vapor growth and nonlinear optical applications of large-area 3R phase  $\text{WS}_2$  and  $\text{WSe}_2$  atomic layers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(11): 1806874.
- [29] Kapfer M, Jessen B S, Eisele M E, et al. Programming twist angle and strain profiles in 2D materials[J]. *Science*, 2023, 381(6658): 677-681.
- [30] Xie X, Ding J N, Wu B, et al. Pressure-induced dynamic tuning of interlayer coupling in twisted  $\text{WSe}_2/\text{WSe}_2$  homobilayers[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(19): 8833-8841.
- [31] Chen S, Gao J F, Srinivasan B M, et al. Origin of ultrafast growth of monolayer  $\text{WSe}_2$  via chemical vapor deposition[J]. *NPJ Computational Materials*, 2019, 5: 28.
- [32] Liang J, Zhang J, Li Z Z, et al. Monitoring local strain vector in atomic-layered  $\text{MoSe}_2$  by second-harmonic generation[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(12): 7539-7543.



# Multiphase Controllable Growth and Second Harmonic Enhancement of Two-Dimensional Semiconductor WSe<sub>2</sub>

Wang Guang\*, Yao Bowen, Lü Zhiqian

*College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, Hunan, China*

## Abstract

**Objective** In recent years, there have been many studies on the preparation of high-quality transition-metal dichalcogenides (TMDCs), which have a variety of applications including optoelectronics, spin-tronics, and valleytronics. The most attractive properties of TMDCs as candidates for such diverse applications are layer and phase dependence. Therefore, the controlled growth of various phases of TMDCs and the stacking of distinct layers have emerged as popular research realms. In previous research, people have summarized the theory of supersaturation-dependent crystal growth by continuously refining the classical BCF (Burton-Cabrera-Frank) theory. However, on the one hand, supersaturation-dependent growth theory is often employed to provide a theoretical interpretation for preparing a certain phase that lacks systematicity, and on the other hand, the parameter control involved in such theories is difficult to measure and regulate experimentally. Our study focuses on controlling the temperature distribution to affect the supersaturation degree and achieve the one-step controllable growth of three phases of WSe<sub>2</sub> (single layer, 3R, and 2H) directly on the different regions at the substrate under a temperature gradient. By regulating the temperature distribution, we can change the supersaturation distribution and successfully prepare spiral plates of WSe<sub>2</sub> by screw-dislocation-driven (SDD) growth mode, transitioning from layer-by-layer (LBL) growth mode, where we observe two orders of magnitude of second harmonic generation (SHG) signal enhancement in the spiral-stacked region. These different vertically stacked TMDCs materials will offer diverse candidates for probing the physical properties of layered materials and exploring new applications in functional electronic and optoelectronic devices.

**Methods** Our experiments adopt the reverse flow method to control the growth time and growth temperature in the growth process and shorten the cooling time by a rapid cooling method. With the help of the supersaturation-dependent crystal growth theory and our experimental methods, we establish a connection between the temperature distribution, supersaturation distribution, and growth result distribution (Figs. 1 and 3). By the morphological characterization (Figs. 1 and 3) such as optic microscope (OM), atomic force microscopy (AFM), and scanning electron micrographs (SEM), we analyze the stacking mode of samples. Meanwhile, we further analyze the optical properties of the samples and demonstrate the growth of spiral structures by the spectroscopic (Figs. 2 and 4) characterization such as the Raman spectrum, photo luminescence (PL) spectrum, SHG spectrum, and spectrum mapping.

**Results and Discussions** We successfully prepare monolayer, 2H-phase, and 3R-phase of WSe<sub>2</sub> in our supersaturation-controlled growth experiments and demonstrate their distributions [Fig. 1 (c)]. Due to the different atomic structures of the two stacking phases [Figs. 1 (d) and (e)], they exhibit different morphologies under OM, and AFM [Figs. 1 (f)–(m), Figs. 2 (a)–(c)]. Different atomic structures in different stacks will produce different electronic structures to affect the optical properties of the material. To reveal different-induced interlayer coupling in the 3R-phase and 2H-phase WSe<sub>2</sub>, we perform PL and Raman spectroscopy on both stacking and single layer regions. The Raman spectrum of the two phases reveals different trends with increasing stacking layers, generated by different interlayer coupling [Figs. 2 (d) and (e)]. The indirect bandgap transition can be observed in the stacking area [Fig. 2 (f)], which originates from the interlayer electronic coupling. The indirect transition energy reflects the stability of the electronic structure and the strength of interlayer coupling: the lower transition energy means more stable electronic structure and stronger interlayer coupling, which is also reflected in our growth results. We show the above conclusions more vividly by spectrum mapping [Figs. 2 (g)–(i) and Figs. 2 (k)–(m)]. Symmetry also affects interlayer coupling, which will be displayed by SHG mapping. According to the supersaturation-dependent crystal growth theory, the growth mode transition from LBL to SDD is attributed to the changing supersaturation distribution. The different saturation distributions will also affect the complexity in SDD mode, which is demonstrated by OM and AFM (Fig. 3). After observing the emergence of the spiral structure, we investigate it by spectroscopy method. Similar to the Raman spectrum of 3R-phase WSe<sub>2</sub> under the interlayer coupling, the Raman signal of the spiral WSe<sub>2</sub> is also manifested as the weakened trends with the increasing number of stacking layers [Fig. 4 (a)]. In addition to interlayer coupling, the strain also has a significant influence on the optical properties of the spiral WSe<sub>2</sub>, which is evidenced by the continuum changes of the PL spectral and aberrations in the polarization SHG [Figs. 4 (b), (i), and (l)]. According to the spectroscopic law of stacked WSe<sub>2</sub> discussed previously, we demonstrate the growth

kinetics of the two-armed spiral structure by PL and SHG mapping [Figs. 4 (c)–(h) and Fig. 4 (k)]. Towards the armchair direction, we find two orders of magnitude SHG enhancement in the center position [Fig. 4 (j)].

**Conclusions** By adopting the reverse flow chemical vapor deposition strategy, we accurately control the gradient distribution of the growth temperature, which determines the supersaturation distribution. The controllable growth of single layer, 2H-phase, 3R-phase, and spiral structure WSe<sub>2</sub> is realized. Additionally, we demonstrate the growth process of the spiral structure and elucidate the effect of interlayer coupling and strain on the optical properties of stacked WSe<sub>2</sub> via morphological and spectroscopic characterization. The supersaturation-dependent crystal growth theory is utilized to analyze the relationship between the number of screw-dislocation arms of spiral WSe<sub>2</sub> and different supersaturation distributions. Meanwhile, we find two orders of magnitude in the center of spiral WSe<sub>2</sub>, and our study paves the way for two-dimensional semiconductor multi-phase controlling growth, structural design, stacked optical properties regulation, and optoelectronic devices.

**Key words** materials; transition metal dichalcogenides; reverse flow chemical vapor deposition; spiral stacking; second harmonic generation