

文章编号: 1005-5630(2020)02-0050-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2020.02.009

移动加热源法制备单层硒化镓晶体

徐 颖, 谷付星

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 为了解决硒化镓(GaSe)晶体制备困难、化学性能差的问题, 对 GaSe 晶体传统的化学汽相沉积制备方法进行了改进, 采用移动加热源法制备 GaSe 晶体。搭建了 GaSe 晶体的制备装置, 通过单片机精确调控制备晶体的高温炉的加热温度、移动位置等参数, 并采用光学显微镜和原子力显微镜对所制备的 GaSe 晶体进行辅助表征。研究表明, 利用移动加热源法可以制备出表面光滑且尺寸较大的单层二维 GaSe 晶体。由于对机电设备实现了自动精密移动, 可对单层二维 GaSe 晶体实现高质量大批量的制备, 有利于 GaSe 晶体在光电子学和纳电子学中的广泛应用。

关键词: 单层 GaSe; 化学汽相沉积法; 移动加热源; 机电设备; 自动精密移动

中图分类号: O 614.3 **文献标志码:** A

Fabrication of monolayer gallium selenide crystal by moving the heating source

XU Ying, GU Fuxing

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of
Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In order to solve the problem of difficulty in preparation of gallium selenide (GaSe) crystals and poor chemical properties, the traditional chemical vapor deposition (CVD) preparation method for GaSe crystal is improved, and the moving heating source method for preparing GaSe crystal is adopted. A movable device for preparing GaSe crystals is built, driven by a single-chip microcomputer. The parameters such as heating temperature and moving position of the high-temperature furnace for preparing crystals are precisely controlled, and the characterization of the prepared GaSe crystal is carried out by optical microscopy (OM) and atomic force microscopy (AFM). According to this research, the monolayer smooth-faced large two-dimensional GaSe crystal is obtained by moving the heating source method. Due to the automatic precision movement of the electromechanical equipment, the high-quality large-scale production of monolayer two-dimensional GaSe crystals is realized, which is conducive to the wide application of GaSe crystals in optoelectronics and nanoelectronics.

收稿日期: 2019-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(11674230)

作者简介: 徐 颖(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为微纳光子器件。E-mail: xuying5634@163.com

通信作者: 谷付星(1983—), 男, 副教授, 研究方向为纳米光子学。E-mail: gufuxing@163.com

Keywords: monolayer GaSe; chemical vapor deposition method; moving the heating source; electromechanical equipment; automatic precision movement

引 言

GaSe 相比于其他材料, 具有损耗低、带宽较宽、响应时间短、外量子效率高等优点, 在半导体薄膜^[1]以及光电探测器^[2-3]中有着重要的应用前景。GaSe 是一种具有极大的二阶非线性系数的光学晶体, 其体块材料的非线性系数比铌酸锂(LiNbO₃)大两个数量级, 常应用于非线性光学^[4-5]。

GaSe 是一种重要的层状 III-VI 族化合物, 其结构是由垂直堆叠连接的硒-镓-镓-硒层通过微弱的范德瓦耳斯力^[6]组成。当厚度从多层变化到单层时, GaSe 晶体从直接带隙变化为间接带隙^[7], 从而产生了新奇的特性。2015年, Zhou 等^[8]发现了单层 GaSe 二维材料在非谐振激发下产生了强二次谐波效应, 这一发现既实现了红外频率转换, 又在很大程度上推进了集成电路的微型化研究。因此, 如何制备高质量的单层二维 GaSe 晶体成为了研究的热点。

垂直布里奇曼生长法(VBT)是最传统的制备 GaSe 晶体的方法, 即在真空环境下, 将合成的多晶 GaSe 粉末密封在退火处理后的石英安瓿瓶里, 同时借助旋转系统使 GaSe 粉末在高温区内均匀融化, 然后石英安瓿瓶以一定速率轴向移动, 依次通过梯度区、低温区, 最终冷却析出单晶的 GaSe 晶体^[9]。在此基础上, Singh 等^[10]使用液封垂直布里奇曼法, 即通过设计密封的生长室, 插入隔热墙等措施, 制备出具有良好二次谐波转换系数的 GaSe 晶体。以上方法虽然操作简单, 但是 GaSe 在结构上有很强的裂解趋势, 使得制备非常困难, 而且布里奇曼生长法制备的是 GaSe 体块材料, 对于片状、层状的 GaSe 晶体的研究, 报道中多采用机械剥离法得到。此时, 气相传输法^[11]和单/双温区法^[12]解决了这一难题。Lei 等^[13]就应用气相质量运输法(VMT)制备出大量少层 GaSe 单晶。然而, 这种方法缺乏对 GaSe 晶体厚度和形貌的调控。

为了实现调控 GaSe 晶体厚度和形貌的目的, 本文在传统的化学气相沉积(CVD)法的基

础上, 研究了移动加热源法对 GaSe 晶体性能的影响。通过机电控制高温炉自动在行程为 300 mm 的直线运动平台(Daheng Optics GCD105300M)上移动^[14-15], 实现单层 GaSe 晶体的制备。

1 GaSe 晶体制备装置

图 1 是一套简易的移动高温炉装置的底盘图。图 1 左半部分是移动装置的机械部分, 其中直线运动平台是承载高温炉、带动其移动的主体, 高温炉的四个脚用 3D 打印的模块固定在滑轨上, 可实现手动平移高温炉。图 1 右半部分电路控制移动装置自动移动, 可避免人为因素造成的误差。

首先, 将直线运动平台的电控平移台部分通过 DB9 串口(YL-JM001-9F)转接到微步驱动器(AKT-2MD4850)的 2 相步进电机的 A、B 接口, 起到转接头的作用; 然后, 将驱动器通过一个上拉电阻与单片机(STM32F1)相连, 其中驱动器的控制信号脉冲口接单片机的 PC8 口, 驱动器的控制信号方向口接单片机 PC0 口; 最后, 由开关电源(XINMINGWEI S-120-24)将 220 V 交流电(VAC)转换为 24 V 直流电压(VDC)输出到驱动器, 即驱动器通过 VCC 口和 GND 口与开关电源的两个直流输出端口相连。

单片机控制程序采用 C 语言编制, 单片机通过 GP I/O(general purpose I/O)口将脉冲信号(PWM 波)传输到驱动器控制信号的脉冲口, 驱动器接收到该脉冲信号后, 由两相步进电机 A、B 接口通过串口 DB9 传输到电控平移台, 使步进电机驱动平移台移动, 最终带动高温炉沿导轨方向、按设想的距离移动。

2 GaSe 晶体制备实验

2.1 移动加热源法制备单层 GaSe

图 2 是由底盘和高温炉(图中虚线框)组成的制备 GaSe 的移动装置。采用外径为 5 cm 的

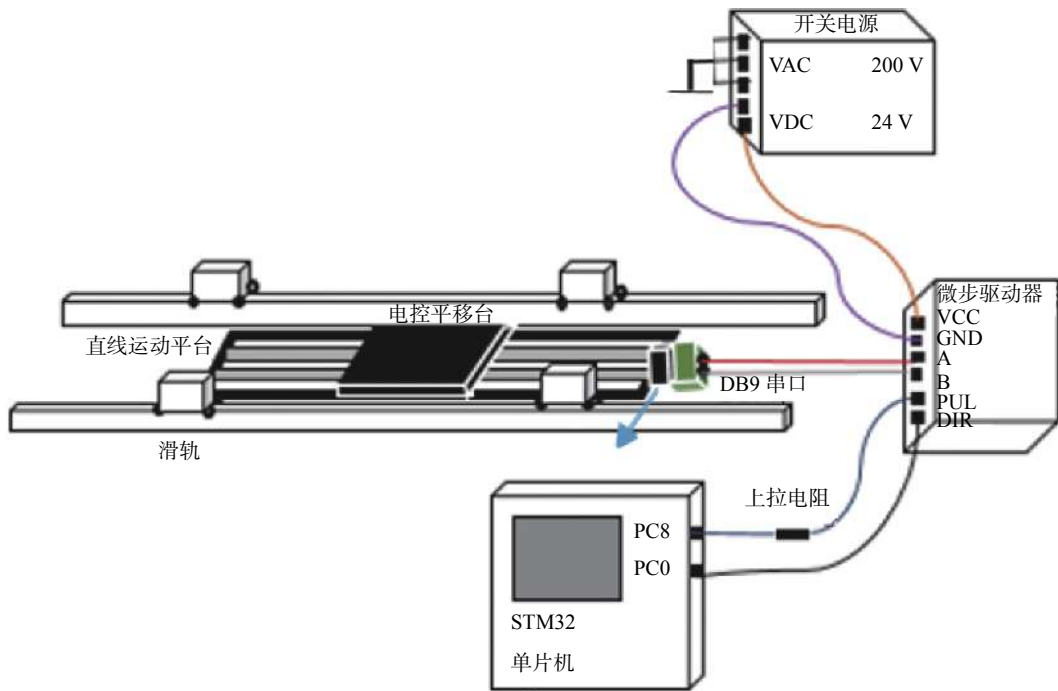


图 1 移动高温炉装置的底盘图

Fig. 1 Schematic chassis diagram of the movable tube furnace

石英管作为反应室，石英管内置一个耐高温的氧化铝坩埚和一片氧化铝板。将坩埚放置在高温炉上游边缘低温区，放入 10 mg 的 GaSe 粉末作为前驱体材料，SiO₂/Si 衬底放置在中部高温区的氧化铝板上。将石英管两端密封，打开下游电泵对石英管抽真空，然后打开上游氦气瓶对石英管通氦气，再对石英管抽真空及通入氦气，如此反复 3~4 次，确保反应环境良好。实验时气压保持在近真空状态，氦气流量为 70 mL/min，然后由单片机控制高温炉运行。先对炉温加热 15 min，使其从室温升到 200 °C，继续对其加热 35 min，使其升温到 925 °C 并维持 1 min，然后关闭高温炉，使其自然降温。

实验一：移动设备在单片机的控制下，使高温炉正确移动到以下三个位置：位置①，炉温升到 900 °C 前，GaSe 舟中心放置于上游边线(图 2 虚线处)，SiO₂/Si 衬底位于中央高温区；位置②，炉温到达 900 °C，高温炉往上游区移动，此时 GaSe 舟处于高温炉中央，SiO₂/Si 衬底置于下游边缘；位置③，炉温降到 900 °C，高温炉往下游区移动，此时 GaSe 舟中心回到上游边线，SiO₂/Si 衬底置于高温炉的中央位置。移动轨迹如图 2 左半部所示。

图 3 是实验一制备的 GaSe 晶体在显微镜下的图像，图 3(a)是截角三角形、图 3(c)是多层三角形。为了确定截角三角形 GaSe 的厚度，用原子力显微镜进行表征，如图 3(b)所示，截角三角形是厚度约为 0.73 nm 的单层，但其表面粗糙且有很多类似于核的小白点，可以归结为成核点或者是化学反应的中间产物，表明其化学性能差。为了进一步得到质量更高的二维 GaSe 晶体，改变降温时前驱体 GaSe 的位置，进行了实验二。

实验二：控制程序不变，高温炉的移动位置如下：位置①、位置②与实验一相同，位置③是高温炉降到 900 °C 时其正好向下游区移动至 GaSe 舟完全移出上游边线的位置，此时 SiO₂/Si 衬底置于高温炉的中央偏上游一点，移动轨迹如图 2 右半部所示。

实验二制备的 GaSe 晶体显微镜图像如图 4 所示。图 4(a)为 100 倍物镜下独立的 GaSe 的光学显微镜图像，其中插图是 50 倍物镜下的 GaSe 光学显微镜图像，其原子力显微镜表征结果如图 4(b)所示，厚度为 0.92 nm，为表面光滑的单层二维 GaSe。图 4(c)、图 4(d)为堆叠的多层圆形和多层三角形 GaSe。

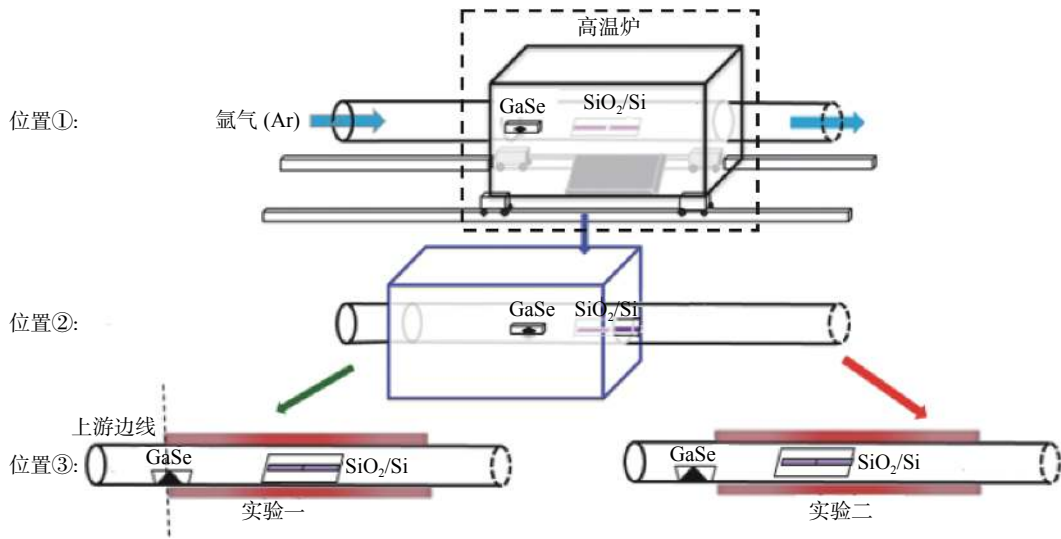
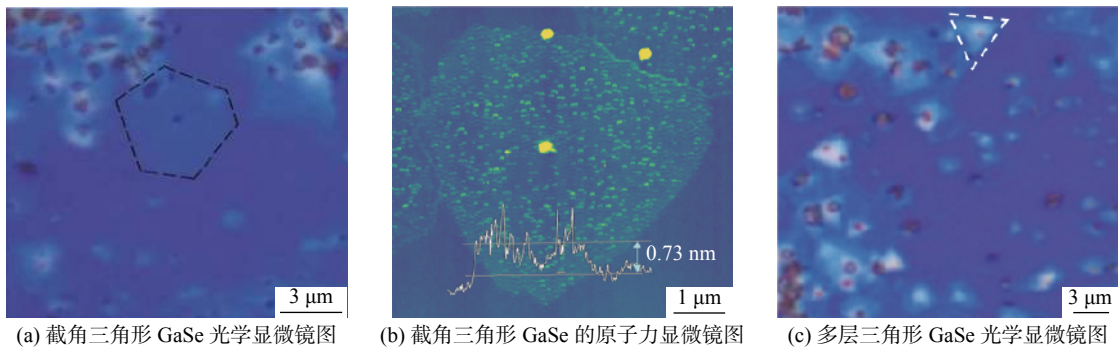


图 2 制备 GaSe 的移动设备装置图, 高温炉移动为①→②→③

Fig. 2 Schematic diagram of growing GaSe by a movable device, and the moving track of the furnace is ①→②→③



(a) 截角三角形 GaSe 光学显微镜图 (b) 截角三角形 GaSe 的原子力显微镜图 (c) 多层三角形 GaSe 光学显微镜图

图 3 移动法中实验一制备出的二维 GaSe 图

Fig. 3 Schematic diagram of growing GaSe by experiment 1 in the moving method

通过移动加热源法, 改变高温炉降温到 900 °C 时的位置, 可以大批量地制备出较为理想的表面光滑的单层二维 GaSe。

2.2 传统 CVD 法制备 GaSe

图 5 是传统 CVD(化学气相沉积)法制备 GaSe 晶体的实验装置图。第一步, 将装有前驱体材料 GaSe 的坩埚放置在高温炉中部, 氧化铝板放置在下游低温区, 上面排列着清洗干净的且覆有 300 nm SiO₂ 的长条 Si 衬底, 同时对石英管进行 3~4 次抽真空和通氩气的重复操作, 以确保石英管没有残留气体存在; 第二步, 设定管式高温炉的运行程序, 打开真空泵对石英管抽真空, 让其气压保持在近真空, 氩气流量为 100 mL/min, 然后开始运行高温炉, 高温炉加

热 25 min 后升温到 925 °C, 再保温 25 min, 最后使高温炉自然降温。

图 6 为用传统 CVD 法制得的 GaSe 图像。当 GaSe 粉末的量为 130 mg 时, 如图 6(a) 所示: 从宏观上看, 沿着气流方向, 衬底的颜色是从紫色到深灰色再到深橙色最后是带有金属光泽的灰色; 从微观上看, 沿着气流方向, 衬底从没有材料沉积到小且不规则的晶体颗粒再到稀疏的纳米线、纳米带, 其中区域④是弯曲折叠的纳米带, 形貌如图 6(b) 所示。增加或减少 GaSe 粉末的质量只能制备出 GaSe 纳米带或纳米线, 未能形成层状三角形 GaSe 晶体。

由于上述条件制备得到的均是纳米带、纳米线, 并没有层状二维材料, 故改变一些制备参数, 例如: 减少 GaSe 晶体生长时间, GaSe 粉

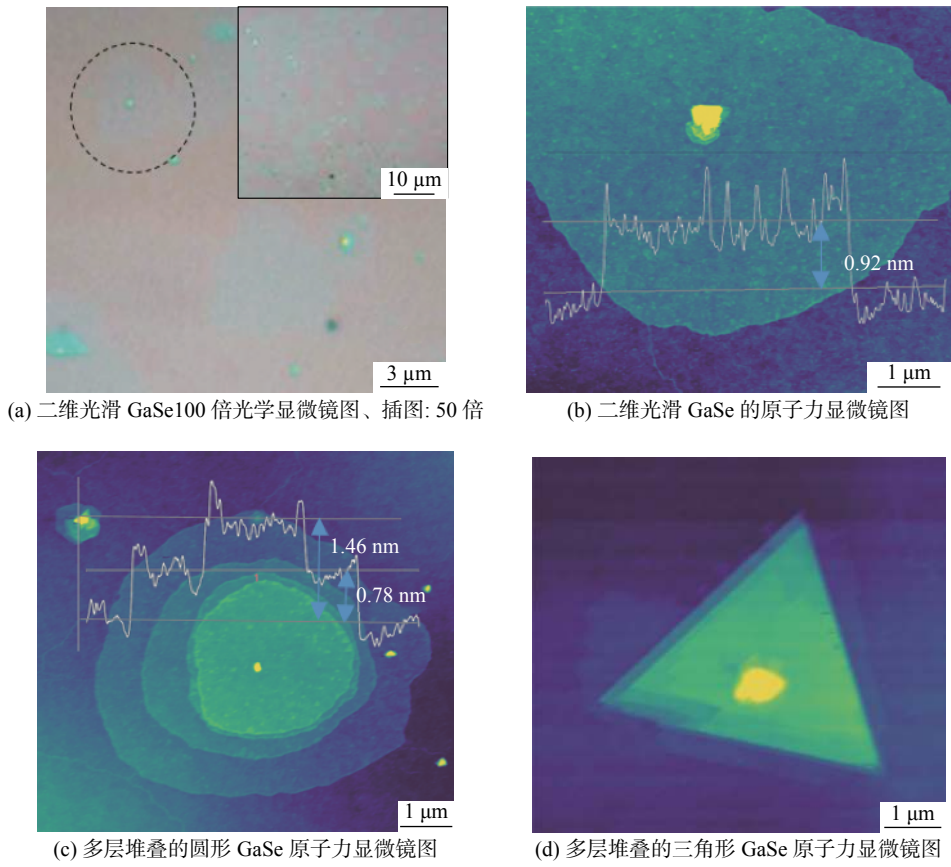


图 4 移动法中实验二制备出的二维 GaSe 图

Fig. 4 Schematic diagram of growing GaSe by the Experiment 2 in the moving method

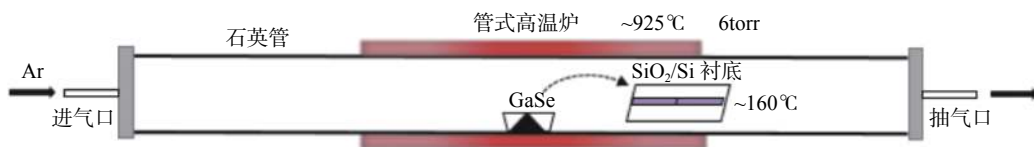
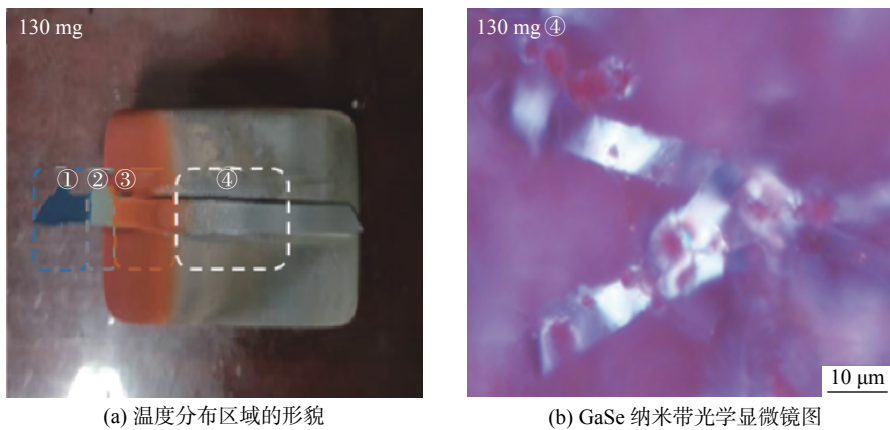


图 5 传统 CVD 法生长 GaSe 的装置图

Fig. 5 Schematic diagram of growth GaSe by a traditional CVD method



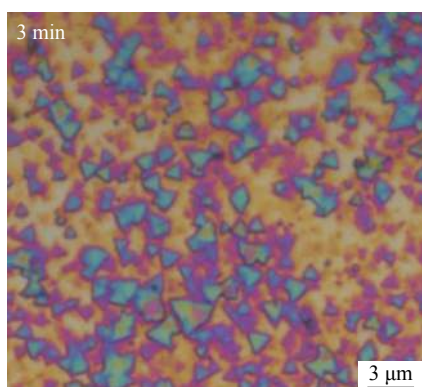
(a) 温度分布区域的形貌

(b) GaSe 纳米带光学显微镜图

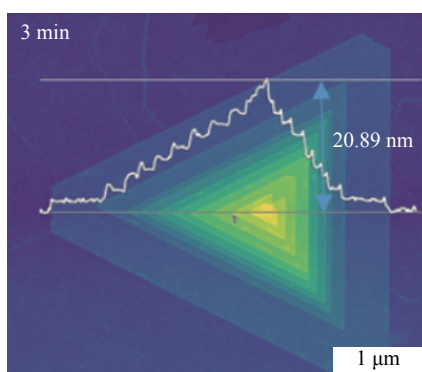
图 6 传统 CVD 法制备的 GaSe 图像

Fig. 6 Schematic optical diagram of growing GaSe by traditional CVD method

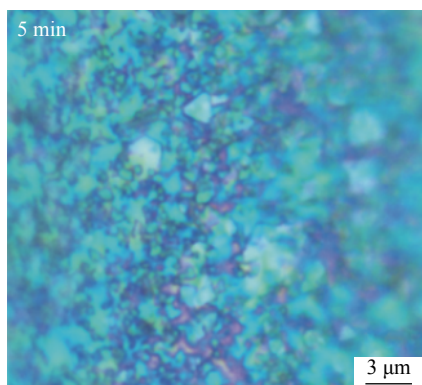
末质量改为 83 mg, 生长温度为 925 °C, 减少保温时间到 5 min, 经这些调整后得到的 GaSe 显微镜图像如图 7 所示。从宏观上看, 衬底的颜色未出现明显变化; 从微观上看, 衬底上出现图 7(c) 所示三角形的 GaSe 晶体, 呈现出的形貌较厚。继续减少保温时间到 3 min, 得到图 7(a) 的三角形 GaSe 晶体, 尺寸为 3 μm, 用原子力显微镜表征其厚度约为 20.89 nm, 如图 7(b)



(a) 多层三角形 GaSe 光学显微镜图



(b) 多层三角形 GaSe 原子力显微镜图



(c) 多层三角形 GaSe 光学显微镜图

图 7 改变 GaSe 生长时间制备图

Fig. 7 Schematic diagram of changing growth time of GaSe

所示。

图 7(a) 是采用传统 CVD 法制备的多层三角形 GaSe 晶体, 是经优化 GaSe 粉末质量和 GaSe 晶体生长时间后得到的最好结果。

2.3 实验结果

本文通过移动加热源法, 使用 10 mg 的 GaSe 粉末作为前驱体, 生长 1 min 成功制备出 0.73 nm 的单层三角形 GaSe 晶体, 但表面较粗糙, 尺寸相对较小。实验发现, 当炉温降到 900 °C 且 GaSe 小舟的位置完全移出上游边线, 最终能得到表面光滑、厚度为 0.92 nm、尺寸相对较大的单层三角形 GaSe 晶体, 其化学性能有了改善。对比于传统 CVD 法, 用改变 GaSe 粉末的质量、生长时间的改变参数法, 最好的制备结果仅为三角形多层的 GaSe 晶体。

在移动加热源法中, 前驱体 GaSe 粉末被快速升降温, 而衬底在整个过程中温度变化较小, 这同降低高温炉的温度梯度, 减小裂解趋势^[15-16], 从而得到高质量的二维 GaSe 晶体的理论相符。

3 结论

本文在 CVD 法制备 GaSe 晶体的装置上加入了移动底盘, 搭建了移动加热源法制备 GaSe 晶体的装置。通过单片机、电控平移台、微步驱动器相连, 利用单片机的程序控制高温炉移动, 制备出了单层及少层的二维 GaSe 晶体, 解决了制备 GaSe 晶体化学性能差的问题, 实现了大批量制备单层 GaSe 晶体的目的。为使 GaSe 晶体能更好地应用在光电器件中, 我们还可以继续通过优化单片机的程序, 调控移动速率、生长速率等, 对 GaSe 晶体制备工艺做进一步的研究, 从而得到大尺寸高质量的单层二维 GaSe 晶体。

参考文献:

- [1] LATE D J, LIU B, LUO J J, et al. GaS and GaSe ultrathin layer transistors[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(26): 3549 – 3554.
- [2] HU P A, WEN Z Z, WANG L F, et al. Synthesis of

- few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(7): 5988 – 5994.
- [3] KO P J, ABDERRAHMANE A, TAKAMURA T, et al. Thickness dependence on the optoelectronic properties of multilayered GaSe based photodetector[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(32): 325202.
- [4] LIAO F, WANG Y, PENG T, et al. Highly efficient nonlinear optical conversion in waveguiding GaSe nanoribbons with pump pulses down to a femto-joule level[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(5): 1701012.
- [5] FERRER-ROCA C, BOUVIER J, SEGURA A, et al. Light-induced transmission nonlinearities in gallium selenide[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(7): 3780 – 3785.
- [6] 陈伟. 二维范德瓦尔斯材料 [J]. *物理*, 2016, 45(9): 594 – 595.
- [7] SONG X F, HU J L, ZENG H B. Two-dimensional semiconductors: recent progress and future perspectives[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(17): 2952 – 2969.
- [8] ZHOU X, CHENG J X, ZHOU Y B, et al. Strong second-harmonic generation in atomic layered gase[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(25): 7994 – 7997.
- [9] ABDULLAH M M, BHAGAVANNARAYANA G, WAHAB M A. Growth and characterization of GaSe single crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(9): 1534 – 1537.
- [10] SINGH N B, NARAYANAN R, ZHAO A X, et al. Bridgman growth of GaSe crystals for nonlinear optical applications[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 1997, 49(3): 243 – 246.
- [11] ZHOU Y B, NIE Y F, LIU Y J, et al. Epitaxy and photoresponse of two-dimensional GaSe crystals on flexible transparent mica sheets[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1485 – 1490.
- [12] 张明. 硒化镓晶体的生长及电子结构研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [13] LEI S D, GE L H, LIU Z, et al. Synthesis and photoresponse of large GaSe atomic layers[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2777 – 2781.
- [14] 周聪, 谷付星. 基于 CO₂ 激光的微纳光纤熔接技术研究 [J]. *光学仪器*, 2019, 41(1): 24 – 28.
- [15] 汪雨, 吴志瀚, 谷付星. 带隙渐变纳米线的制备及其非线性光学效应研究 [J]. *上海理工大学学报*, 2018, 40(2): 145 – 149.
- [16] LIAO F, YU J X, GU Z Q, et al. Enhancing monolayer photoluminescence on optical micro/nanofibers for low-threshold lasing[J]. *Science Advances*, 2019, 5(11): 7398.

(编辑: 刘铁英)