

文章编号: 1005-5630(2020)04-0041-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2020.04.007

曲面上化学气相沉积的二维材料研究

张维薇, 曹元广, 于佳鑫

(上海理工大学上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093)

摘要: 过渡金属硫系化合物二维材料因其体积小、直接带隙发光等特点, 可作为微纳光学结构的优异介质材料而受到广泛关注。通过转移法得到的二维材料微纳光学结构, 如光学微腔、微纳传感器等, 容易引起材料污染和破损, 对结构的功能特性影响很大。通过化学气相沉积法(CVD), 将硒化钨直接沉积在 $6\ \mu\text{m}$ 直径的二氧化硅(SiO_2)微球上, 对微球上的材料进行成分表征, 证明在微球上生长出了二维材料硒化钨, 且证明了通过化学气相沉积法在曲面上沉积二维材料是可行的。这种化学气相沉积法直接生长的二维材料微纳球腔, 有望应用于高性能光学传感器和微纳光源器件中。

关键词: 化学气相沉积法; 二氧化硅微球; 硒化钨

中图分类号: O 484.1 **文献标志码:** A

Study of two-dimensional materials for chemical vapor deposition on curved surfaces

ZHANG Weiwei, CAO Yuanguang, YU Jiaxin

(Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Two-dimensional (2D) transition-metal dichalcogenides have attracted much attention because of its small size and direct band gap properties, which can be used as an excellent luminescent medium in micro-nano optical structures. The 2D materials based micro-nano structure, such as optical microcavity and micro-nano sensor, are always obtained by the transferring method. However, contaminations and damage to the materials are hard to be avoided during material transfer, which will greatly affect the functionality of the structure. Direct growth of the 2D material on the micro/nano structure can solve this problem. WSe_2 is deposited directly on the surface of $6\ \mu\text{m}$ -diameter SiO_2 sphere cavities by chemical vapor deposition (CVD) method, the compositional characterization of the materials on the microspheres proved that WSe_2 was grown on the microspheres, and it was proved that it is feasible to deposit two-dimensional materials on the curved surface by chemical vapor deposition. This 2D material based cavity is expected to be

收稿日期: 2019-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC11604210)

作者简介: 张维薇(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为纳米光子学。Email: 598329359@qq.com

通信作者: 于佳鑫(1986—), 女, 副教授, 研究方向为纳米光子学。Email: yujiaxin@usst.edu.cn

good candidates in high-performance optical sensors and light source devices. It also provides a basis for in-depth study of the exciton characteristics of two-dimensional materials in the high-strain condition induced by curved surface.

Keywords: chemical vapor deposition (CVD); Silica microspheres; WSe₂

引 言

二维材料近年来成为光电领域的研究热点之一,在这些材料当中,过渡金属二硫族化物(TMDCs)具有单层条件下的直接带隙特性,因而受到广泛关注。MX₂(M=Mo, W; X=S, Se)是最为常见的四种 TMDC 材料,其带隙宽度为 1.3~1.94 eV,覆盖大部分的可见光波段,同时其单层发光的特性,对于未来发光器件的小型化,具有重要的意义^[1]。MoS₂ 和 MoSe₂ 的合成相对容易,研究也较为成熟^[2]。但这两种材料荧光量子效率低,作为发光器件时能量转换效率不高。为此,研究者提出了诸多提高量子产率的方法,如超强酸处理、应力调制、分子吸附和缺陷工程等^[3-4]。与之相比,WS₂ 和 WSe₂ 具有发光效率更高的特点,更适合作为发光增益介质。研究表明,WSe₂ 在弯折曲面上带隙特性受到应力的调控,发光效率会进一步提高,使其不只局限于平面型器件的应用^[5]。因此,WSe₂ 在集成光学芯片、宽带饱和吸收器、超宽带光谱响应光电探测器、超小非相干和相干光源等领域,将具有更广阔的应用前景^[6]。

化学气相沉积(CVD)法是合成二维材料最常用的方法之一^[7]。相比于机械剥离法,CVD 法可以在如 SiO₂、AlN 等多种衬底上,生长出大尺寸、高品质的二维材料。TMDC 材料的生长方法对衬底要求较低,除最常见的平面 SiO₂ 衬底外,曲面衬底如硅光纤表面、不规则衬底、金属薄膜等,都可以成为二维 MoS₂、MoSe₂ 材料的生长媒介。虽然通过转移法也可以得到二维材料附着于曲面的效果,但转移过程中带来的材料污染等问题,会严重影响器件的使用性能和寿命。

曲面二维材料的生长对制备高质量的光学器件非常重要。在之前的工作中,我们报道了硅光

纤表面的 MoS₂ 的生长,并实现了高荧光效率、低激光阈值的回音壁型微纳激光发射。回音壁模式(WGMs)是由至少具有一个对称轴的介电结构边界处的全内反射引起的光被捕获而产生的光学共振^[8]。WGM 谐振器具有极高的品质因子(Q 因子),以及较小的模式体积,因此 WGM 谐振器在传感、量子电动力学(QED)和非线性光学等领域得到了广泛的应用^[9]。本文通过 CVD 法在微球腔上沉积硒化钨,该方法为产生 WGMs 提供了一个可行的基础。相较 MoS₂ 而言,WSe₂ 由于生长前驱体 Se 单质还原性更低,而产物 WSe₂ 的稳定性更差,生长条件更为苛刻,因此,曲面 WSe₂ 生长和器件应用研究也受到了限制。

本文采用化学气相沉积法,以工业生产的直径 6 μm 的 SiO₂ 微球作为二维材料 WSe₂ 的曲面衬底,生长出质量优异的 WSe₂ 二维材料。且 SiO₂ 微球是一种高 Q 因子的 WGM 微腔,其低成本、大批量的制造方法,也非常有利于实际应用。与机械剥落和转移方法相比,CVD 法对 WSe₂ 的尺寸、层数和覆盖范围的可控性强,更适合于应用^[10]。

1 实 验

1.1 硒化钨材料的制备

本文所用的 WSe₂ 二维材料是在单温区管式炉(Bayek, BTF-1200-C-S)中合成的,所使用的材料是 WO₃ 粉末(试剂级>99.5%)和 Se 粉(purum 级>99.5%)。通过控制前驱体的量、载气流量、生长和沉积温度、生长时间、炉内气压等,可以控制单层、少层或多层 WSe₂ 的大面积生长^[11]。此外,本文使用手推车控制衬底表面温度,使得材料可控性更高。其反应装置示意图如图 1 所示,反应主要在单温区管式炉中进行,额定温度

为 1 200 ℃, 石英管反应室长度为 1.2 m, 内径为 85 mm, 两端配有法兰盘、气压表和气体阀门用于密闭, 利用电子流量计控制气体流速。制备 WSe₂ 材料的具体步骤如下。



图 1 硒化钨材料 CVD 法制备装置图

Fig. 1 Equipment setup for preparation of WSe₂ by CVD method

首先, 取具有 300 nm 厚氧化层的硅片, 使用玻璃切割刀将硅片切成长约 30 mm, 宽约 8 mm 的矩形作为备用衬底, 使用酒精和无尘擦镜纸将切成的备用衬底清洗干净, 并在光学显微镜下观察无明显杂质, 再将 SiO₂ 微球转移至衬底上。随后将 WO₃ 粉 (0.2 mg) 分散放入石英舟底部, 同时将沾有 SiO₂ 微球的 300 nm SiO₂/Si 衬底倒扣于舟上, 将小舟连同衬底置于炉中央位置。小舟通过一个玻璃棒与炉外一个手推车相连, 外管壁上的磁铁控制小车产生联动 (见图 1)。之后将盛有 120 mg Se 粉的另一个石英舟放入炉上游端口位置, 在生长过程中, 当温度达到 900 ℃ 时, 此炉口位置的温度约为 300 ℃, 会使硒粉熔化并通过载气进入炉内。抽真空后, 通入高纯度 Ar 气 (标准状况下, 流量为 80 mL/min) 冲洗炉管, 调整阀门使管内气压保持恒定 (~0.012 5 Mpa), 开始加热待管式炉升温至 900 ℃ (升温速率为 25 ℃/min), 并保持 900 ℃ 生长 6 min, 以标准状况下 5 mL/min 的流量通入辅助还原气体 H₂, 随着 H₂ 运输到 WO₃ 粉末表面使其还原为 WO_{3-x} (0 < x < 1), WO_{3-x} 蒸发并沉积在衬底表面, 沉积于衬底表面的 WO_{3-x} 在还原性气体 H₂ 的作用下与 Se 蒸汽反应生成 WSe₂。管式炉开始冷却, 4 min 后温度下降到 800 ℃ 时, 迅速用磁铁控制臂杆小车, 将盛有 WO₃ 和衬底的小舟拉出至炉腔下游端口, 使衬底快速冷却。待炉内冷却至 300 ℃ 关闭 Ar 和 H₂, 待完全冷却后取出衬底。生长过程中, 温度是通过设置管式炉温度程序来控制的, 程序设置为: 由室温升温到 900 ℃ (约 35 min), 900 ℃ 保持 (6 min), 由 900 ℃ 降

温至 800 ℃ (4 min), 由 800 ℃ 降温至 300 ℃ (120 min), 最后自然降温。

1.2 实验结构的搭建

实验中使用的 SiO₂ 微球尺寸较小 (直径约为 6 μm), 宏观条件下不易操作, 需通过一系列的微纳操作来控制微球。实验中使用微纳光纤探针实现对 SiO₂ 微球的操作, 通过酒精灯加热纤芯裸露的普通单模光纤, 同时将光纤向两端拉断获得探针^[12]。控制加热的温度以及拉制时光纤的移动速度可以控制探针尖端的锥角大小。利用 SiO₂ 微球与拉锥后的光纤探针之间的静电吸附能力, 三维调节架来精确控制光纤探针来转移 SiO₂ 微球, 方便准确地将微球转移到 SiO₂/Si (300 nm) 衬底上。实验中所使用的光纤探针锥度要求不高, 因为当光纤探针尖端太细时, SiO₂ 微球与光纤探针之间的静电吸附能力也会很小, 不足以将 SiO₂ 微球吸附在拉锥光纤上进行转移。在材料生长前, 用拉锥光纤沾取少量工业生产的 SiO₂ 微球, 缓慢地接触 SiO₂/Si (300 nm) 衬底, 在衬底上便能得到散落均匀的微球, 用于后续材料制备的衬底。使用光学显微镜通过 100× 倍物镜得到的未沉积 WSe₂ 材料的 SiO₂ 小球的光学显微镜图像如图 2 所示, 小球表面光滑平整, 颜色均匀。

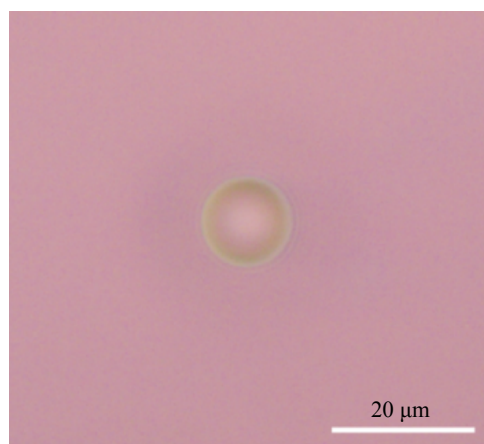


图 2 未沉积硒化钨的二氧化硅裸球光学显微镜图

Fig. 2 Optical micrograph of a silica sphere before WSe₂ deposition

2 实验结果与讨论

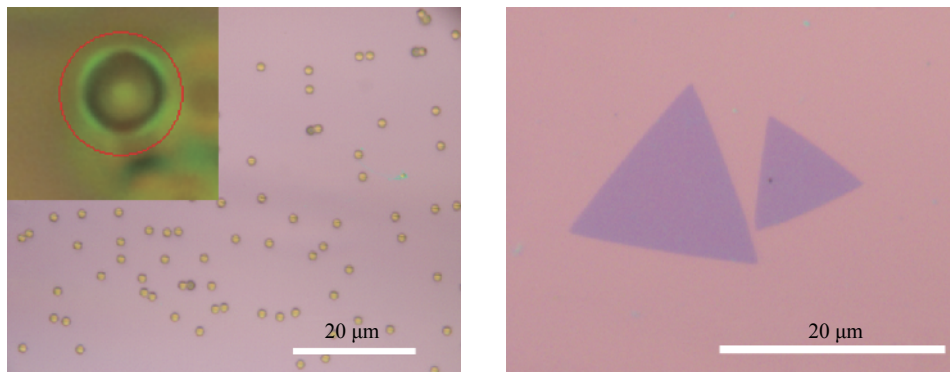
首先使用光学显微镜观察生长 WSe_2 后的 SiO_2 微球, 生长 WSe_2 后的 SiO_2 微球光学显微镜图像如图 3(a) 所示。图 3(a) 左上角小图是其中一个已沉积 WSe_2 的 SiO_2 小球的光学显微镜放大图, 在光学显微镜下可发现, 沉积有 WSe_2 材料的小球表面颜色比普通小球颜色暗淡, 这是因为 WSe_2 材料折射率较高, 且在可见光波段具有一定的吸收, 因此沉积在微球表面之后使 SiO_2 微球表面的透光性降低^[13]。由此可以初步判定在 SiO_2 微球上通过 CVD 法成功沉积了 WSe_2 二维材料。同时在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(300\text{ nm})$ 衬底上可观察到未沉积在 SiO_2 微球上的 WSe_2 , 如图 3(b) 所示。

使用 532 nm 的连续光激光器(长春新产业, MGL-III-532-200 mW)激发平面材料, 使用中性密度片衰减器来对激发光的激光功率进行调节。激发光通过 100×(Olympus, $NA=0.80$) 的物

镜聚焦到目标平面 WSe_2 二维材料上, 激发光的焦点光斑大小约为 10 μm 。发射的荧光信号通过相同的物镜, 反向收集到显微镜中, 经过半透半反镜, 一路信号光到达 CCD 进行图像采集, 另一路光被收集到光纤当中, 该光纤与海洋光谱仪(Ocean optics, QE65PRO)进行耦合, 对平面材料的光致发光(PL)光谱进行采集。在 CCD 和光谱收集位置之前放置长通滤光片(Semrock, StopLine Notch Filter 532)来阻挡激发光。得到的 PL 光谱图如图 3(c) 所示, 其发射峰的位置在 758.5 nm 左右, 这与之前报道的 WSe_2 的 PL 光谱发射峰的位置是一致的^[14]。通过平面材料的 PL 光谱发射峰的位置可以确定在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(300\text{ nm})$ 衬底沉积的材料是 WSe_2 。

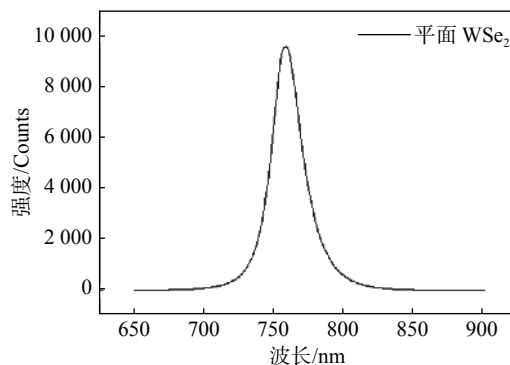
为了进一步确认通过 CVD 法在 SiO_2 微球上生长出了 WSe_2 二维材料, 同时使用 SEM(扫描电子显微镜)进行形貌表征和成分分析, 结果如图 4 所示。

图 4(a) 是经 CVD 生长之后的 SiO_2 微球(直



(a) 在微球上沉积硒化钨的光学显微镜图

(b) 在平面衬底上沉积硒化钨的光学显微镜图



(c) 平面衬底上硒化钨的光致发光光谱图

图 3 硒化钨沉积在二氧化硅小球和平面衬底上的光学显微镜图像以及平面材料的光谱图

Fig. 3 Optical microscopic images of WSe_2 deposited on silica microspheres and on flat substrates and spectrograms of flat materials

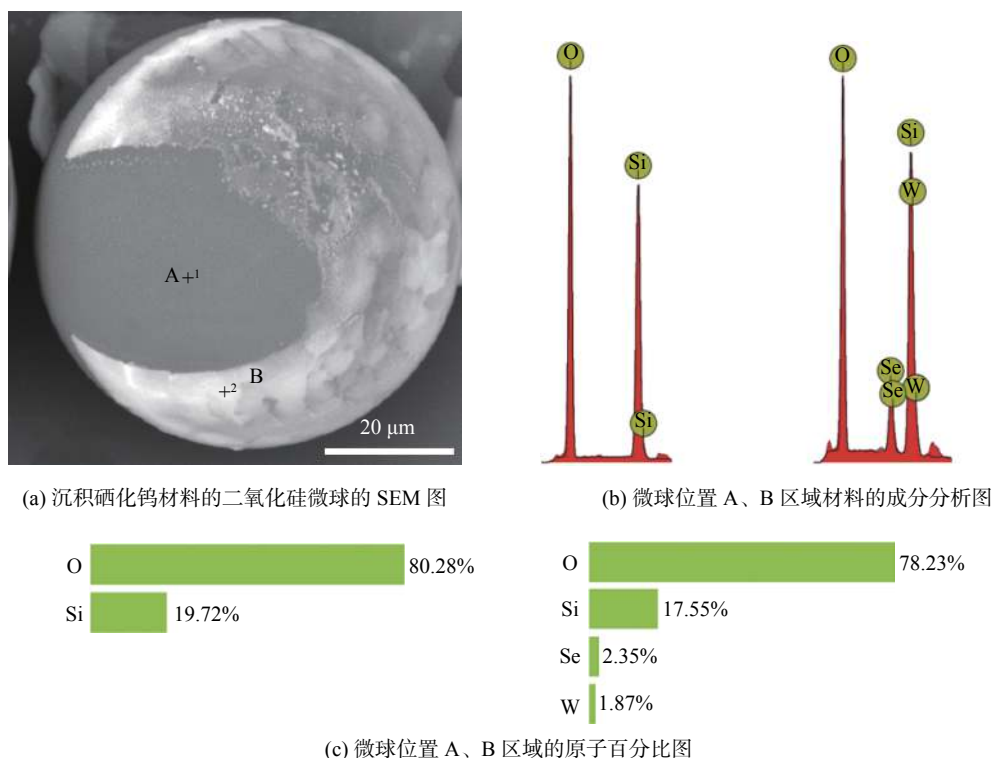


图 4 二氧化硅微球上沉积硒化钨的 SEM 图像、成分分析以及 A 和 B 区域的原子百分比

Fig. 4 SEM image. Composition analysis. Atomic percentage of A and B areas of the microsphere deposited with WSe₂

径为 6 μm) 的 SEM 图像, 由 SEM 图像观察到, 在微球的表面覆盖了一层薄膜, 薄膜大体呈三角形, 三角形的两个尖端可在 SEM 图中清晰分辨。对 SiO₂ 小球上的两个点 A、B 进行材料成分分析, 在图 4(b) 中左边是 A 区域材料分析的结果, 右边是 B 区域材料分析的结果。在 A 区域只有 Si 和 O 两种元素, B 区域成分当中含有 Si、O、Se、W 四种元素, Si 和 O 的元素来自于 SiO₂ 小球, Se 和 W 元素来自 WSe₂ 二维材料。图 4(c) 是 A 和 B 区域对应的各个元素的原子百分比, Se 和 W 的原子比低于 2, 一方面是因为在生长的 WSe₂ 材料当中 Se 的空位较多导致 Se 的含量偏低; 另一方面是因为相比于 SiO₂ 球体而言, 表面的 WSe₂ 材料占球体的总体积的比例极小, 而电子束对材料的穿透深度远远超过少层 WSe₂ 的厚度, 因此导致实际测量原子比的结果与理论值有所偏差^[15]。

3 结 论

本文通过化学气相沉积法在 SiO₂ 微球上直

接沉积了二维少层 WSe₂。通过光学显微镜以及 SEM 表征的方法证实, CVD 法可以成功地将 WSe₂ 沉积在二氧化硅微球曲面上。本文为研究原子级薄二维增益介质在曲面衬底生长条件下的激子特性提供了一种有效的方法, 也展现出了其在高性能光学传感器和光源器件中的应用前景。

参考文献:

- [1] LUNDT N, KLEMBT S, CHEROTCHENKO E, et al. Room-temperature Tamm-plasmon exciton-polaritons with a WSe₂ monolayer[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13328.
- [2] LIU K K, ZHANG W J, LEE Y H, et al. Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1538 – 1544.
- [3] TONGAY S, ZHOU J, ATACA C, et al. Broad-range modulation of light emission in two-dimensional semiconductors by molecular physisorption gating[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2831 – 2836.
- [4] MOURI S, MIYAUCHI Y, MATSUDA K. Tunable

- photoluminescence of monolayer MoS₂ via chemical doping[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12): 5944 – 5948.
- [5] ROLDÁN R, CASTELLANOS-GOMEZ A, CAPPELLUTI E, et al. Strain engineering in semiconducting two-dimensional crystals[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, 27(31): 313201.
- [6] WANG G, GLAZOV M M, ROBERT C, et al. Double resonant Raman scattering and valley coherence generation in monolayer WSe₂[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(11): 117401.
- [7] NAJMAEI S, LIU Z, ZHOU W, et al. Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(8): 754 – 759.
- [8] REYNOLDS T, RIESEN N, MELDRUM A, et al. Fluorescent and lasing whispering gallery mode microresonators for sensing applications[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(2): 1600265.
- [9] WARD J, BENSON O. WGM microresonators: sensing, lasing and fundamental optics with microspheres[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2011, 5(4): 553 – 570.
- [10] MI Y, ZHANG Z P, ZHAO L Y, et al. Tuning excitonic properties of monolayer MoS₂ with microsphere cavity by high-throughput chemical vapor deposition method[J]. *Small*, 2017, 13(42): 1701694.
- [11] BERKELBACH T C, HYBERTSEN M S, REICHMAN D R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides[J]. *Physical Review B*, 2013, 88(4): 045318.
- [12] XU C X, DAI J, ZHU G P, et al. Whispering-gallery mode lasing in ZnO microcavities[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(4): 469 – 494.
- [13] WANG Y Y, XU C X, LI J T, et al. Improved whispering-gallery mode lasing of ZnO microtubes assisted by the localized surface plasmon resonance of Au nanoparticles[J]. *Science of Advanced Materials*, 2015, 7(6): 1156 – 1162.
- [14] MA R M, OULTON R F. Applications of nanolasers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(1): 12 – 22.
- [15] WU S F, BUCKLEY S, SCHAIBLEY J R, et al. Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds[J]. *Nature*, 2015, 520(7545): 69 – 72.

(编辑: 张 磊)

(上接第 19 页)

- [7] WHITEHEAD L A. Uniform light extraction from light guide, independently of light guide length: CO, 5901266[P]. 1999-05-04.
- [8] SHECHTER R, AMITAI Y, FRIESEM A A. Compact beam expander with linear gratings[J]. *Applied Optics*, 2002, 41(7): 1236 – 1240.
- [9] 相广鑫, 郭岩, 李文强, 等. L 型全息波导构型设计 [J]. *电光与控制*, 2017, 24(3): 89 – 92.
- [10] 刘昇, 张宇宁, 沈忠文, 等. 全息波导显示系统的实现与优化 [J]. *光学学报*, 2017, 37(5): 0523003.
- [11] 李瑞华, 康明武, 高阳, 等. 单片式全息波导双色显示优化设计 [J]. *电光与控制*, 2019, 26(2): 89 – 92.
- [12] 张攀, 杨德兴, 徐健, 等. 全息波导显示中输出扩展光栅的衍射效率分布分析 [J]. *液晶与显示*, 2014, 29(5): 703 – 708.
- [13] 彭飞, 张攀, 杨德兴, 等. 全息波导显示系统中输出光栅的优化 [J]. *光子学报*, 2015, 44(2): 0209002.
- [14] 周亮, 康明武, 李晓霞, 等. 全息波导衍射特性与能量分布均匀性研究 [J]. *光学学报*, 2013, 33(增刊1): S109001

(编辑: 张 磊)