

文章编号: 1005-5630(2020)04-0088-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2020.04.014

推拉式小车法制备单层硒化钨薄膜

曹元广, 于佳鑫

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 为了提升单层硒化钨(WSe_2)薄膜的制备质量, 在传统化学气相沉积(CVD)法制备的基础上进行改进, 通过引入推拉式小车来制备单层 WSe_2 薄膜, 从而构造出可以调控沉积区域、精确控制生长时间, 并可实现快速降温的生长方式。采用光学显微镜和原子力显微镜来表征制备材料的尺寸、荧光强度、形貌结构等特性, 证明了利用推拉式小车法可成功制备出高质量的单层 WSe_2 薄膜。推拉式小车法可以稳定制备大面积、高质量、单层的 WSe_2 薄膜, 为其在信息、能源、生物等前沿领域的应用提供参考。

关键词: 单层 WSe_2 薄膜; 化学气相沉积法; 高质量; 推拉式小车

中图分类号: O 614.3 **文献标志码:** A

Preparation of monolayer tungsten selenide film by trolley based chemical vapor deposition method

CAO Yuanguang, YU Jiaxin

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

Abstract: In order to improve the preparation quality of monolayer (ML) tungsten selenide (WSe_2). We improve the traditional chemical vapor deposition (CVD) method. ML WSe_2 film is prepared by introducing a trolley to construct a growth method that can regulate the deposition area, precisely control the growth time, and achieve rapid temperature reduction. Optical microscope and atomic force microscope are used to characterize the size, fluorescence intensity and morphology of the prepared materials, which proved that a high-quality ML WSe_2 film is successfully prepared by the push-pull trolley method. The large-area, high-quality, single-layer WSe_2 film can be stably prepared by the trolley based method, which provides an important basis for its future application in the information, energy, and biology frontier fields.

Keywords: monolayer WSe_2 film; chemical vapor deposition; high quality; trolley

收稿日期: 2019-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC11604210)

作者简介: 曹元广(1993—), 男, 硕士研究生, 研究方向为二维材料。E-mail: 2394214855@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: yujiixin@usst.edu.cn

引言

自2004年, Novoselov等^[1]使用独特的方式分离石墨烯以后, 包括其在内的其他二维材料相继受到关注。过渡金属硫族化合物(TMDs)和石墨烯相类似, 因其独特的化学性能以及层状薄膜结构, TMDs被广泛应用在光电子学^[2]、生物医学^[3]、传感器^[4-5]、光电子器件^[6]等领域。WSe₂隶属TMDs, 因其具有直接带隙和可调的电荷传输特性而受到特别关注, 其适合于各种电子器件, 如光电子器件^[7]、场效应晶体管^[8]等, 又因为单层WSe₂容易被改变为双极性或者p型半导体, 科研人员利用这些特点研发出单层互补逻辑电路等各类光电子器件^[9]。

WSe₂单层单晶薄膜的可控制备是其应用于许多领域的前提, 但是制备质量较好的单层WSe₂材料仍然存在一定困难。目前, 制备二维材料方法可大致分为两大类, 即: “自上而下”与“自下而上”^[10]。“自上而下”是以物理方法制备单层二维材料, 例如机械法^[11]、液相法^[12]等, 这种制备方法简单、便捷, 通过胶带就可获得单层结构, 且制备的材料晶体结构较完美, 但是也存在一些微小的瑕疵, 即制备的WSe₂薄膜尺寸微小(一般指1~5 μm), 不适合大规模制备生产。“自下而上”主要是前驱体在加热炉通过化学反应制得WSe₂, Xu等^[14]通过直接气相升华WSe₂原材料生产了WSe₂单分子层, 这种气相生长的WSe₂具有与剥落样品相似的光学性能。Li等^[13]在以蓝宝石为衬底的基础上, 通过化学气相沉积(CVD)法使得WO₃前驱体与Se反应成功生长出单层WSe₂, 利用生长的

WSe₂研发出门控场效应晶体管, 从而实现双极性传输。运用低压气相沉积法制备得到的WSe₂, 尺寸较大(一般指20~50 μm), 荧光性较好, 形状规则, 但是也存在一点不足, 即在生长的过程中单层WSe₂的重复性不高。同时, 研究者尝试在前驱体里辅助加入NaCl盐, 这种方法通过降低WO₃的熔点, 大大提高了制备WSe₂的产率, 制备得到的WSe₂尺寸较大、数量较多, 重复性较高, 制备得到的WSe₂材料在空气中稳定性不足, 更易被腐蚀。以上的研究成果表明, 要制备出质量较好的单层WSe₂仍存在很多挑战。

本文通过改良传统CVD的试验方法, 研制出可控沉积区域, 实现快速降温的推拉式小车法用于制备单层WSe₂。在实验过程中, 我们发现通过调控推拉小车的距离, 推拉小车时间点内H₂的量, 可大大提高单层WSe₂材料的制备效率和质量, 生长的材料尺寸可达到20~50 μm。

1 实验设备及步骤

WSe₂单层单晶薄膜是在单温区管式炉(贝易克, BTF-1200-C-S)中通过推拉式小车法制得, 如图1所示。首先, 将准备好的小车放置在上游管口处; 然后将装有1 mg WO₃(99.5%)的刚玉小舟置于高温炉中心; 再将清洗干净的SiO₂/Si(300 nm)衬底倒扣在盛有WO₃粉末小舟的上面, Se粉末(0.12 g)置于上游炉口处。当生长温度达到900 °C时, 管口温度刚好使Se粉末熔化, 待真空抽完后, 通入载有80 sccm的高纯氩气(Ar), 使管内气压保持近常压(-0.012 5 MPa), 并保持25 °C/min的速率持续性加热; 当高温炉

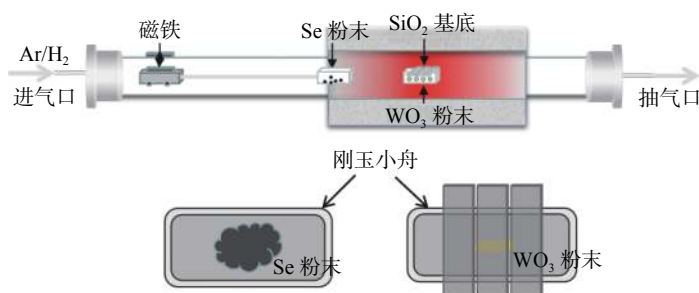


图1 实验装置图

Fig. 1 Schematic illustration for the experimental set-up

温度显示屏为 900 °C 时, 打开氢气并以标准状况下 5 mL/min 的流量通入, 此时管内载气流量比例为 Ar/H₂(80/5), 保持 900 °C 时间为 6 min; 然后开始自然降温, 4 min 后当温度降到 800 °C 时, 用磁铁控制带有臂杆的小车, 快速将两个石英舟一同往下游推出, 推动距离为 16.5 cm。此时, 载有衬底的石英舟刚好出高温炉下游端口, 与管口距离为 20.5 cm。与此同时, 关闭 Ar 和 H₂ 使石英管处于一个密封环境, 自然降到常温。

2 实验结果和讨论

推拉式小车法制备 WSe₂ 单层单晶薄膜的影响因素有很多。例如, 小车的推拉距离、推拉小车的的时间点, WSe₂ 的生长时间、前驱体的量、室内潮湿度、密封管的气密性及气压。在实验制备过程中, 发现影响单层 WSe₂ 的最主要参数是有无小车、小车的推拉距离、推拉小车的的时间点, 通过调控以上的参数并进行对照组实验来制

备高质量的单层 WSe₂ 薄膜。利用光学显微镜测量材料的规格, 利用拉曼光谱表征材料的属性, 再利用原子力显微镜(AFM)来观测其形貌及厚度。

2.1 调控小车的推拉距离对 WSe₂ 单层单晶薄膜的影响

为制备得到 WSe₂ 单层单晶薄膜, 本文通过调控小车的推拉距离来实现对 WSe₂ 沉积区域的选定。为了探讨小车的推拉距离对单层 WSe₂ 的影响, 实验方案如图 2 所示, 四组对照组实验中的 WO₃ 的质量均为 1 mg, 且都是当温度降到 800 °C 的时候快速推小车, 小车推拉的距离分别设置为: 0 cm(未推小车), 12.5 cm, 14 cm, 16.5 cm, 其中图 2(a)中小车被推的距离设定为 0 cm, 是为了验证小车有无的重要性, 通过光学显微镜可以看到, 衬底上没有 WSe₂ 材料, 只是些颗粒状物质在衬底表面, 表明 WSe₂ 的沉积区域不在这个位置。当小车被推拉到 12.5 cm 处, 如图 2(b)所示, 通过显微镜观测到衬底表

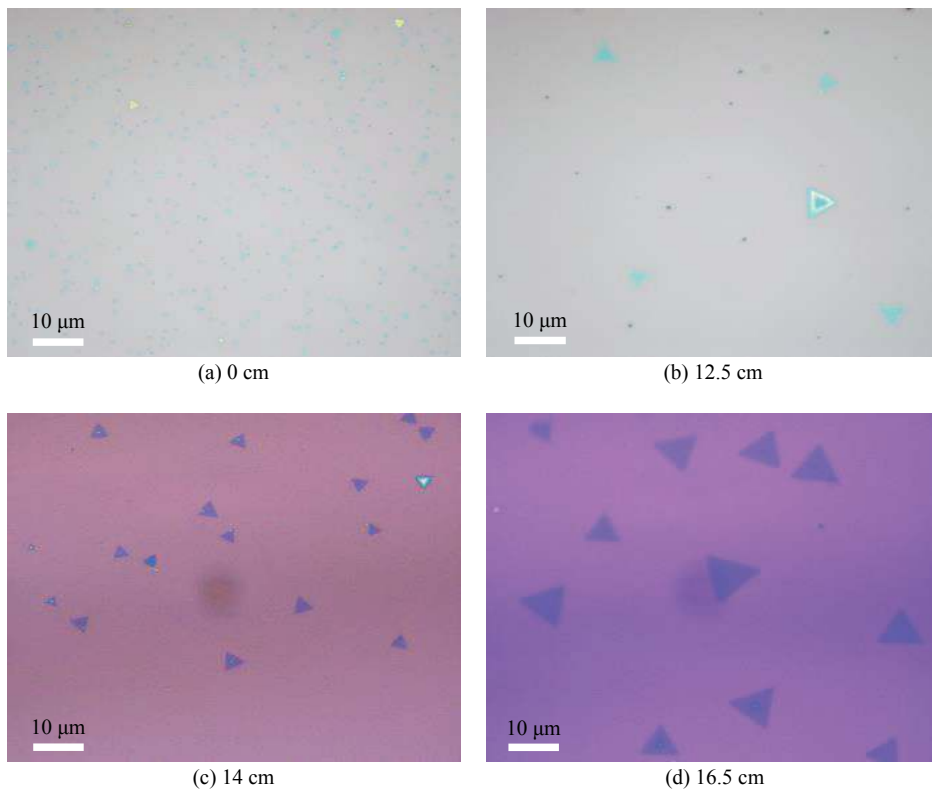


图 2 小车不同推拉的距离对 WSe₂ 生长影响的
光学显微镜图

Fig. 2 Optical micrographs of the WSe₂ grown at the positions with different pulling distances

面有少量、尺寸较小、规则的三角形, 表明已靠近沉积区域, 三角形边缘呈现白色, 通过光学对比表明该三角形边缘比较厚。随着推拉距离增加到 14 cm 时, 如图 2(c) 通过光学显微镜观测到三角形 WSe₂ 的数量增加, 三角形颜色由白色变成深蓝色, 也有少量的三角形呈浅蓝色, 说明其厚度在降低, 尺寸经测量最大达到 10 μm。当小车推拉距离为 16.5 cm 时, 如图 2(d) 所示, 光学显微镜下观测到三角形数量很多, 经测量尺寸达到 20~30 μm, 三角形颜色均为浅蓝色且形状规则, 通过荧光光谱、拉曼光谱实验以及原子力显微镜表征该材料是单层的 WSe₂。

通过对照组实验得出结论: 小车的有无, 决定是否可以长出 WSe₂ 材料; 而调控小车推拉的距离决定 WSe₂ 材料质量、二维材料 WSe₂ 的沉积区域。

2.2 调控推拉小车时间点内 H₂ 的量对 WSe₂ 单层单晶薄膜的影响

实验发现, 仅仅改变推拉小车的时间, 同时

不关闭 H₂ 无法长出 WSe₂ 材料, 因此推拉小车时间点与关闭 H₂ 需同步进行, 控制推拉小车的时间点, 即调控关闭 H₂ 时间点。为了探讨生长过程中通入 H₂ 的时间对 WSe₂ 材料的影响, 开展如图 3 的对照组实验。在实验过程中, 保持前驱体物质的质量不变, 即 Se 的质量为 120 mg、WO₃ 的质量为 1 mg, 生长时间均为 6 min, 推小车距离为 16.5 cm, 改变推拉小车的时间点, 即 900 °C (6 min)、850 °C (8 min)、800 °C (10 min)、750 °C (12 min) 时生长结束关闭 H₂ 推拉小车。当在 900 °C 生长结束时关闭 H₂ 并用磁铁将小车推到指定位置, 如图 3(a) 所示, 在光学显微镜观测到 SiO₂/Si 衬底表面很干净, 几乎没有 WSe₂ 沉积, 这就意味着通入 H₂ 时间太短, 导致前驱体之间在密封炉里几乎没有相互反应; 增加 H₂ 通入的时间为 8 min, 即在温度降到 850 °C 时关闭 H₂ 并用磁铁将小车推到指定位置, 如图 3(b) 所示, 在光学显微镜下观测到 SiO₂/Si 衬底表面有核形成, 以及稀疏三角形颗粒状生成, 尺寸较小, 表明随着增加通入 H₂ 的时间, 前驱体物质

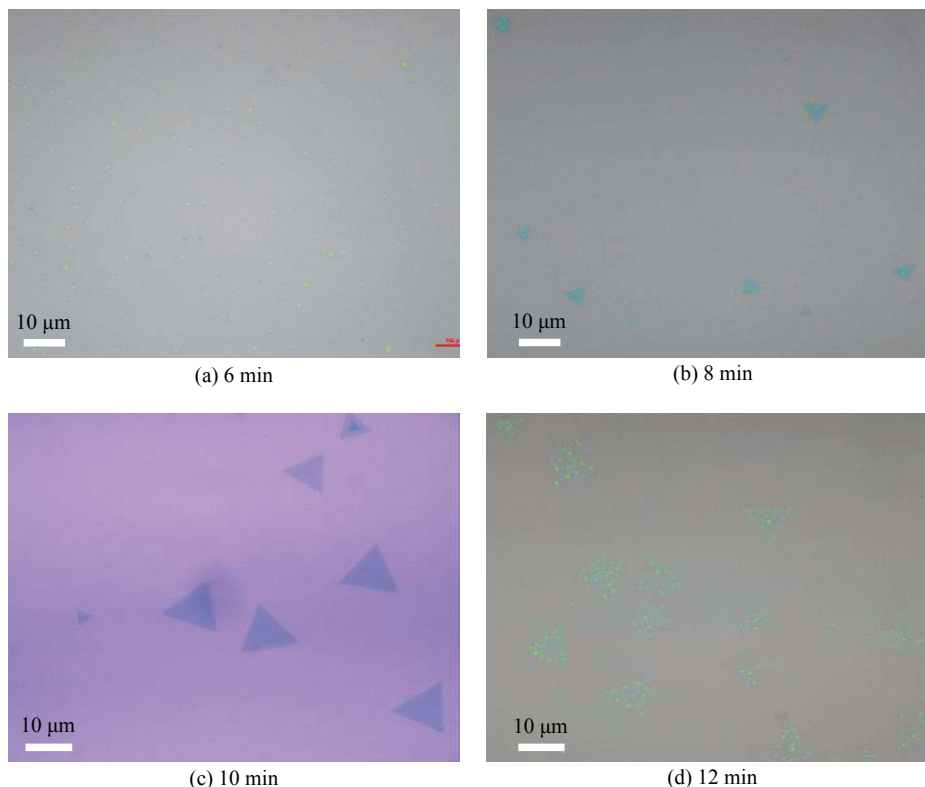


图 3 小车不同推拉时间点对 WSe₂ 生长影响的
光学显微镜图

Fig. 3 Optical micrographs of the WSe₂ pulled at different time points during the growth

Se 与 WO_3 在 H_2 氛围下得到充分的反应；当通入 H_2 被设置为 10 min 时，如图 3(c) 所示，在光学显微镜下观测到制备出高质量的三角形 WSe_2 长出，尺寸达到 25 μm 左右，在光学显微镜下 WSe_2 在 SiO_2/Si 衬底表面呈现浅蓝色，通过拉曼光谱测得其特征峰与单层 WSe_2 一致；当温度降到 750 $^\circ\text{C}$ 时关闭 H_2 ，即 H_2 通入的时间为 12 min，如图 3(d) 所示，在光学显微镜下观测到三角形数量减少，形状变得不规则，尺寸变小，三角形表面颜色变白。因此，如果通入 H_2 的时间过短，达不到反应过程中所需的量时，前驱体之间是不会反应的；由于 H_2 是还原性气体，而通入 H_2 的时间过长，会导致反应过程生长的 WSe_2 单层单晶薄膜会被还原掉(表面被腐蚀)。

2.3 研究单层 WSe_2 的氧化问题

为了研究推拉式小车法制备单层 WSe_2 的氧化问题，做了对比实验，分别选取三组不同时间段的 WSe_2 材料，即 2019 年 8 月、2019 年 9 月、2019 年 10 月制备的三组材料，并通过光学显微镜分别表征对应的荧光强度，再与 2020 年 1 月对应材料的荧光强度作对比，如果经过一定时间段后，其荧光强度变化不明显，则证明材料未发生氧化。选取一片 2019 年 8 月制备的 WSe_2 材

料，其在 2019 年 8 月和 2020 年 1 月对应光学图片如图 4(a)、4(b) 所示，其中插图表示放大的三角形。三组 WSe_2 对应的荧光强度经过 4 个月、3 个月、2 个月后，其对应强度未发生明显减弱如图 4(c)、4(d)、4(e)，则证明通过推拉式小车法制备的单层 WSe_2 没有发生明显氧化问题。

3 WSe_2 单层单晶薄膜的表征

3.1 单层 WSe_2 的荧光光谱表征

据文献报道，单层 WSe_2 材料在 532 nm 激发光照射下的荧光峰位置在 750 nm^[15] 附近，选取一片质量较好的 WSe_2 材料如图 5(a) 所示，并在图 5(a) 上用红蓝椭圆线标记一组三角形，分别用激光功率 400 μW 、光斑直径 2.5 μm 左右的 532 nm 激发光照射，对应的 PL 光谱图如图 5(b) 所示，可以看到单层 WSe_2 荧光峰位置在 750 nm 左右，和文献报道一致。而多层 WSe_2 相对单层而言，发生红移且强度大大降低，并选取了和图 5(a) 同一批次的三角形 WSe_2 ，通过 InVia RamanMicroscope 测了其整体的荧光强度分布如图 5(c) 所示，可以看出 WSe_2 的强度比较均匀。

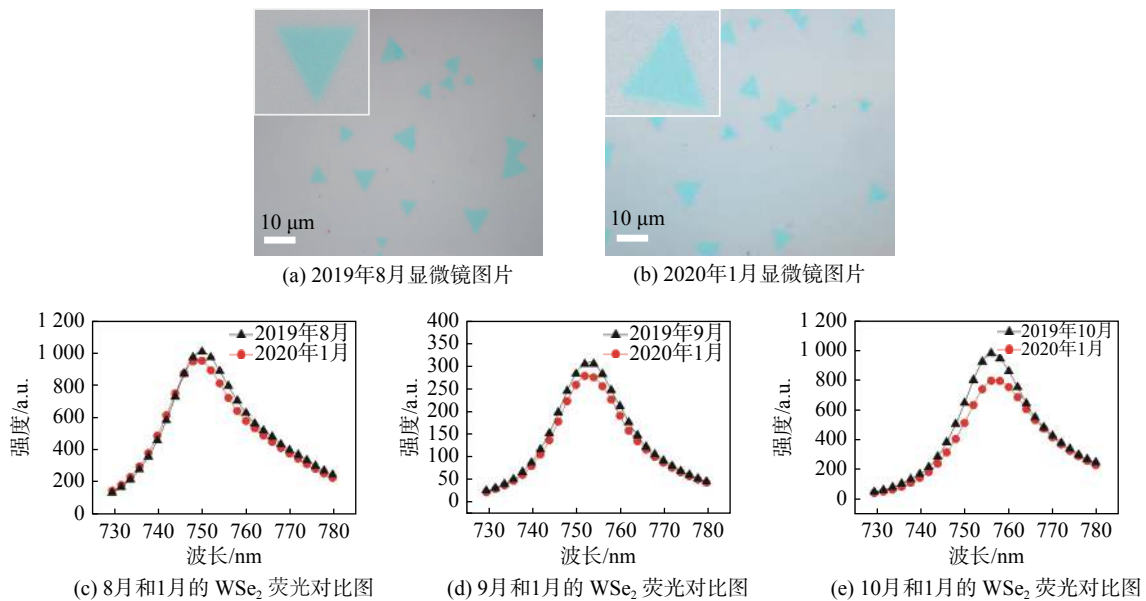
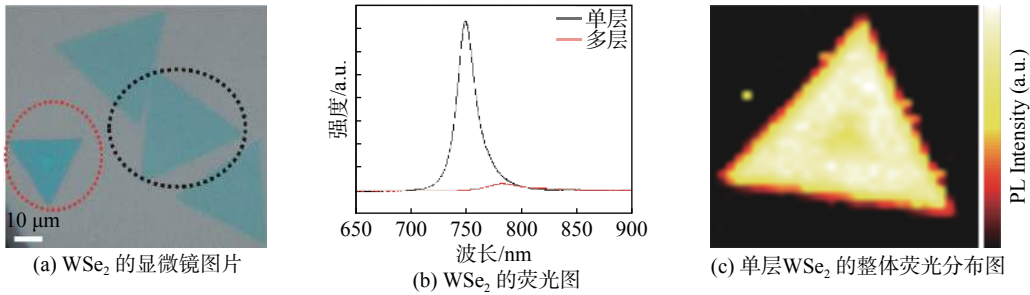


图 4 WSe_2 的光学显微镜图和荧光图

Fig. 4 Optical microscopic images and fluorescence images of WSe_2

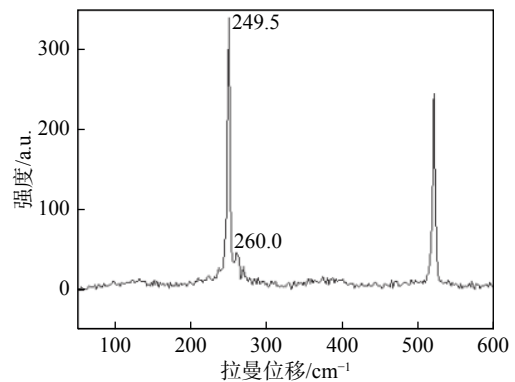
图5 WSe₂ 的光学显微镜图、WSe₂ 荧光图和荧光强度分布图Fig. 5 Optical microscopic image, fluorescence image and fluorescence intensity map of WSe₂

3.2 单层 WSe₂ 的拉曼光谱 (Raman) 表征

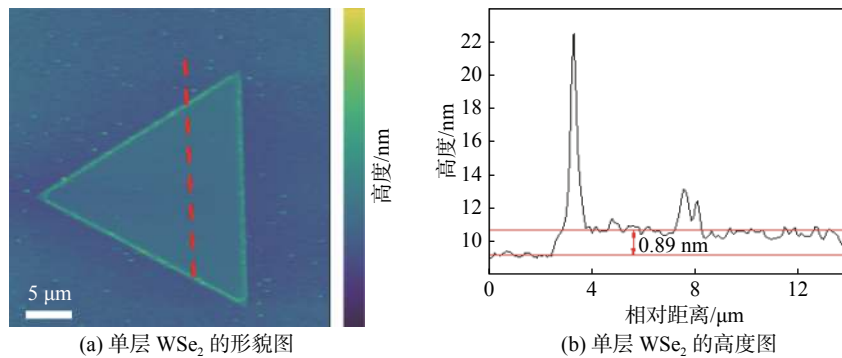
据文献报道, 单层 WSe₂ 的拉曼光谱在 249.5 cm⁻¹ 和 260 cm⁻¹ 附近有两个特征峰^[16-17]。如图 6 所示, 通过推拉式小车生长出 WSe₂ 材料, 在 250 cm⁻¹ 和 260 cm⁻¹ 附近有两个峰, 由此证明该材料是 WSe₂ 材料。

3.3 单层 WSe₂ 的原子力显微镜表征

据文献报道, WSe₂ 单层单晶薄膜在原子力显微镜下厚度在 0.8 nm 左右^[18]。如图 7(a) 所示, 选取一片通过推拉式小车制备的 WSe₂ 材料, 通过原子力显微镜观测到其形貌均匀、颗粒较少、表面光滑, 其原子力图像如 7(a) 所示,

图6 单层 WSe₂ 的 Raman 光谱Fig. 6 Raman spectrum of a monolayer WSe₂

红色虚线处的高度图如图 7(b) 所示, 表明其厚度在 0.89 nm, 与文献结果相仿。

图7 单层 WSe₂ 原子力显微镜形貌图及其高度图Fig. 7 Monolayer WSe₂ AFM topography and the height profile along the red path

4 结论

本文在常压 CVD 法基础上通过改良实验设备来制备 WSe₂, 即增加自制的推拉式小车成功制备出大面积、高质量 WSe₂ 单层单晶薄膜。在

实验过程中发现, 推拉小车的位置、推拉小车的时间点对 WSe₂ 质量影响巨大。通过改变推拉小车的距离成功找到 WSe₂ 的最佳沉积区域; 通过改变推拉小车时间点内 H₂ 的量来获取 WSe₂ 的最佳反应时间。在生长过程中, 发现室内环境对 WSe₂ 材料质量影响较明显。在未来, 可以在

原有设备基础上增加气压传感器,通过编写比例控制微分积分算法动态调控生长所需气压,保证气压稳定,从而进一步保证 WSe₂ 的生长质量,推动二维材料 WSe₂ 应用于光电子和柔性器件等领域。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666 – 669.
- [2] SUN Z H, CHANG H X. Graphene and graphene-like two-dimensional materials in photodetection: mechanisms and methodology[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4133 – 4156.
- [3] CHEN Y, TAN C L, ZHANG H, et al. Two-dimensional graphene analogues for biomedical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2681 – 2701.
- [4] CUI S M, PU H H, WELLS S A, et al. Ultrahigh sensitivity and layer-dependent sensing performance of phosphorene-based gas sensors[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8632.
- [5] PAK Y, LIM N, KUMARESAN Y, et al. Palladium nanoribbon array for fast hydrogen gas sensing with ultrahigh sensitivity[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6945 – 6952.
- [6] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 699 – 712.
- [7] KOPPENS F H L, MUELLER T, AVOURIS P, et al. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 780 – 793.
- [8] LEE Y H, ZHANG X Q, ZHANG W J, et al. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2320 – 2325.
- [9] LIU W, KANG J H, SARKAR D, et al. Role of metal contacts in designing high-performance monolayer n-type WSe₂ field effect transistors[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 1983 – 1990.
- [10] 李绍周, 黄晓, 张华. 有机或金属-有机二维纳米材料的制备与应用[J]. *化学学报*, 2015, 73(9): 913 – 923.
- [11] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183 – 191.
- [12] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568 – 571.
- [13] HUANG J K, PU J, HSU C L, et al. Large-area synthesis of highly crystalline WSe₂ monolayers and device applications[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 923 – 930.
- [14] CLARK G, WU S F, RIVERA P, et al. Vapor-transport growth of high optical quality WSe₂ monolayers[J]. *APL Materials*, 2014, 2(10): 101101.
- [15] ARORA A, NOGAJEWSKI K, MOLAS M, et al. Exciton band structure in layered MoSe₂: from a monolayer to the bulk limit[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(48): 20769 – 20775.
- [16] LI H, LU G, WANG Y L, et al. Mechanical exfoliation and characterization of single- and few-layer nanosheets of WSe₂, TaS₂, and TaSe₂[J]. *Small*, 2013, 9(11): 1974 – 1981.
- [17] SHTANSKY D V, SHEVEYKO A N, SOROKIN D I, et al. Structure and properties of multi-component and multilayer TiCrBN/WSe_x coatings deposited by sputtering of TiCrB and WSe₂ targets[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(24): 5953 – 5961.
- [18] FANG H, CHUANG S, CHANG T C, et al. High-performance single layered WSe₂ p-FETs with chemically doped contacts[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3788 – 3792.

(编辑: 张 磊)