

二维硒化锡的厚度调控和结构研究

周 亮

厦门大学物理科学与技术学院, 福建 厦门

收稿日期: 2024年4月23日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘 要

硒化锡是近年来备受关注的IV-VI族化合物半导体材料之一, 在热电和光电等领域具有广阔的应用前景。高质量二维硒化锡的可控制备和特性研究是发展其实际应用的必要条件。本文采用气相输运方法制备硒化锡二维晶片, 通过优化生长温度实现了对尺寸和厚度的调控, 并基于统计分析讨论其形成机理。进一步对所制备的不同厚度的硒化锡晶片进行拉曼表征, 观察到随着厚度的减小其面内振动模式发生红移, 这与原子间相互作用以及应力变化等因素有关。研究结果可为薄层硒化锡的生长以及理解其厚度依赖的结构特性提供参考。

关键词

硒化锡, 气相输运, 拉曼光谱

Thickness Control and Structural Characterization of Two-Dimensional Tin Selenide

Liang Zhou

College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen Fujian

Received: Apr. 23rd, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

Tin selenide is one of the IV-VI group compound semiconductors that has attracted considerable attention in recent years and exhibited promising applications in thermoelectrics and optoelectronics. The controllable growth and characterization of high-quality two-dimensional tin selenide are essential for the development of its practical applications. In this work, two-dimensional tin selenide flakes have been prepared by using the vapor transport method. It is found that the size

and thickness of the flakes can be controlled by the optimization of growth temperature. The formation mechanism has been discussed based on statistical analysis. Furthermore, Raman spectra obtained on tin selenide thin flakes with various thicknesses reveal a red shift for the in-plane vibration modes as the thickness decreases, which is related to the changes in atomic interaction and strain effects. The results provide a valuable reference for the growth of thin-layer tin selenide and the understanding of its thickness-dependent properties.

Keywords

Tin Selenide, Vapor Transport, Raman Spectra

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,二维层状材料如石墨烯、黑磷、金属硫族化合物等因其独特的结构特性,成为物理、化学、材料等多个学科领域的研究热点。这类材料具有层状结构,层内原子由共价键连接,层与层之间则有较弱的范德华力,使其可以通过机械剥离等方法获得薄层样品。随着其厚度减小至纳米量级,粒子间的相互作用被限制在二维平面内,由此产生与块体材料截然不同的性质,为基础物理和器件应用的发展提供了新的研究平台[1] [2] [3] [4]。硒化锡(Tin Selenide)是一种具有层状结构的 IV-VI 族窄带隙半导体材料,其晶体结构与黑磷类似,层与层之间通过范德华力连接,层间距约为 0.57 nm,层内是具有正交结构的锡-硒双原子层,展现出低晶格对称性和显著的各向异性[5] [6] [7]。理论计算表明,SnSe 的能带结构会随着厚度改变,其块体材料的禁带宽度约为 0.9 eV,而单层时带隙增加至 1.63 eV [8]。实验研究发现,SnSe 具有极低热导率和较高电导率,热电转换效率远远超越传统热电材料,在热电领域具有极大的应用价值[9]。此外,其吸收光谱覆盖了可见光到近红外范围,在光电探测和太阳能电池等领域也显示出了良好的应用潜力[10] [11]。

尽管 SnSe 的应用前景广阔,但实现其在工业和商业领域的应用需要解决一系列技术挑战,其中之一就是高质量 SnSe 的制备。相比于二硫化钼等过渡金属硫族化合物,SnSe 的层间距较小,从而具有较大的层间相互作用力,因而在实验上制备薄层材料更加困难。目前,二维 SnSe 的制备方法包括机械剥离、气相生长等,其中气相生长因具有较好的可控性和大面积制备的潜力而成为研究的热点[12] [13] [14]。如何控制生长参数以提高 SnSe 的结晶质量、实现对其尺寸和厚度的有效调控、分析材料的生长机理和结构特性,都是需要深入探讨的课题,对于推动其应用发展具有重要意义。本文通过物理气相输运方法进行 SnSe 的生长调控,利用光学显微镜、原子力显微镜以及拉曼光谱技术的表征分析,考察生长温度对 SnSe 晶片的尺寸、密度和厚度的影响,并基于不同厚度 SnSe 的拉曼光谱分析材料的结构和声子行为随层厚的变化规律。

2. 实验方法

本文采用气相输运方法生长薄层 SnSe,首先将 SnSe 颗粒以及新鲜解理的云母衬底分别放置于管式炉的两个温区中,将炉内抽至气压低于 12 Pa 后通入氩气反复吹扫并使气压升至常压,随后将氩气流速设置为 100 sccm。加热第一温区至 750℃使源材料蒸发,第二温区温度根据实验需要调整,优化后设置

在 380~480°C 范围内的某个目标值，记为生长温度。生长 15 分钟后关闭加热程序，打开炉盖进行快速降温。待炉内温度降至室温后关闭载气，取出样品。随后利用光学显微镜、原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)以及拉曼光谱(Raman)等对生长的样品进行表征分析。

3. 结果与讨论

图 1 显示了生长温度分别为 380°C、430°C、480°C 条件下所制备样品的光学显微图像。可以看到，衬底表面上形成了一些微米尺寸的晶片，其边缘清晰，大多呈现出近似于方形或者矩形的形状，这与 SnSe 所具有的正交晶体结构相符合。晶片较为分散，少有聚结或相互堆叠生长的情况，便于后续测量和分类统计。随着生长温度的升高，晶片的尺寸明显增大。通过对其横向尺寸的统计测量得到，在 380°C 的生长温度下，晶片平均尺寸为 3.7 μm ；而 430°C 和 480°C 时，平均尺寸分别增加至 10.5 μm 和 24.3 μm 。从图中还可以看到，在低温条件下所形成的晶片尺寸较小且分布较为密集，通过统计估算可得在 380°C 的生长温度下，晶片密度约为 $2.5 \times 10^3 \text{ mm}^{-2}$ 。随着温度的升高，晶片的数量明显减少，430°C 时，密度降低至约 $5 \times 10^2 \text{ mm}^{-2}$ ；到了 480°C，样品表面上的晶片更为稀疏，密度仅为 $\sim 89 \text{ mm}^{-2}$ 。可见，温度的升高促进了源材料在云母表面上的扩散，有助于提高生长速度，同时晶核的临界尺寸增大，所需的形核势垒增加，导致成核密度降低，在衬底上形成了更大尺寸的二维晶片。

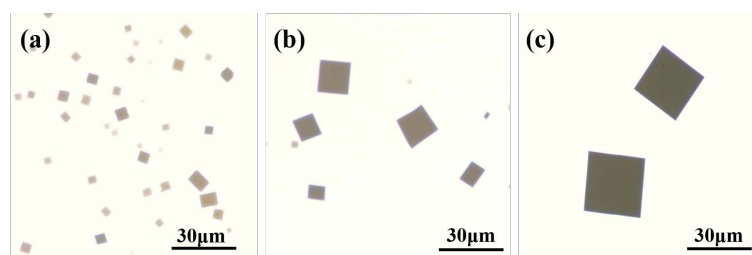


Figure 1. Optical images of the samples grown at different temperatures of (a) 380°C, (b) 430°C, and (c) 480°C

图 1. 生长温度为(a) 380°C、(b) 430°C、(c) 480°C 时所制备样品的光学显微图像

在光学显微镜下可以观察到，样品上所形成的晶片显示出不同的光学衬度，这是由于晶片较薄且具有不同的厚度造成的。一般来说，薄层样品颜色衬度较浅，而随着厚度增加，其光学衬度加深。我们选取三种不同光学衬度的晶片进行 AFM 表征，所得的形貌图及高度轮廓线如图 2 所示。从图中可以看到，晶片整体厚度均匀，边缘陡峭，表面上有一些几纳米高的小颗粒，这是由于在降温阶段有少量 SnSe 继续沉积而形成的团簇。通过高线测量分析可以得出晶片厚度，标注在相应的图像中，分别约为 10 nm、22 nm 和 68 nm。更多的 AFM 测量数据表明，生长的 SnSe 晶片厚度范围从几纳米到百纳米皆有分布，部分薄层样品的厚度达到 10 nm 以下。并且，晶片的厚度变化也与其光学衬度的差异相对应，这使得我们可以结合光学图像的大范围采样和 AFM 的精确测量对其厚度分布进行统计分析。

基于大量的 AFM 高线测量结合样品光学衬度的分类统计，我们得到各个样品中晶片厚度分布柱状图如图 3 所示。由统计图可以清晰地看到不同生长条件下晶片厚度分布的差异，对于 380°C 的生长温度下所制备的样品，SnSe 厚度分布在 5 nm~40 nm 范围；430°C 时，晶片厚度增加，主要分布在 40 nm~60 nm；当温度提高至 480°C，所形成的晶片厚度普遍达到了 90 nm 以上。温度是影响材料生长的关键参数之一，实验中可以通过温度的优化实现对产物结构和形貌的有效调控。结合前文的分析可知，随着生长温度的升高，源材料分子在衬底上迁移速率增加，加快了材料的生长，晶片的横向尺寸和厚度都有所增加。对

比 380~480°C 的统计结果，晶片的平均尺寸增大了 20.6 μm ，而厚度仅增加数十纳米，纵向生长的增长程度要远远小于横向尺寸的增大，表现出侧向优先生长的行为。

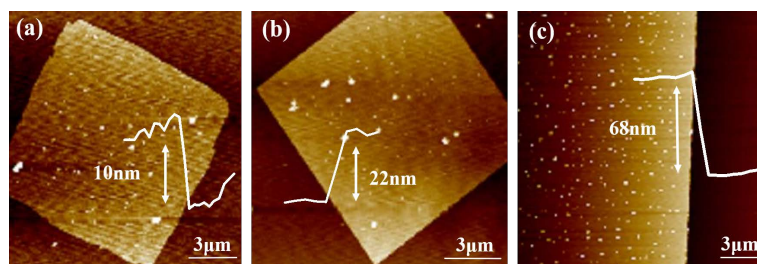


Figure 2. AFM images and the height profiles of SnSe flakes
图 2. SnSe 晶片的 AFM 图像及其厚度表征

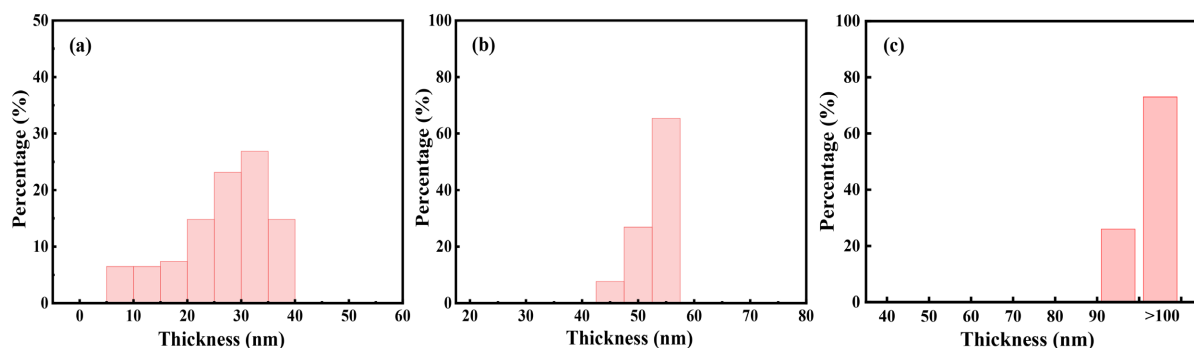


Figure 3. Histograms of the thickness of SnSe flakes prepared at temperatures of (a) 380°C, (b) 430°C, and (c) 480°C
图 3. 生长温度为(a) 380°C、(b) 430°C、(c) 480°C时所制备 SnSe 晶片的厚度统计

拉曼光谱是常见的材料表征方法之一，它准确快速、操作简单、对样品无损，并且对层数敏感，为研究二维材料晶体结构和振动性质提供了一种有效手段。我们基于所制备的不同厚度的 SnSe 晶片分别进行拉曼表征，所得的拉曼光谱如图 4 所示。SnSe 具有层状正交结构，其布里渊区中心(Γ 点)波矢群的声子模式可以表示为[15]：

$$\Gamma = 4A_g + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 2B_{3g} + 2A_u + 4B_{1u} + 2B_{2u} + 4B_{3u}$$

其中包括 12 种拉曼活性模式 $4A_g + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 2B_{3g}$ ，9 种红外活性模式 $2A_u + 3B_{1u} + B_{2u} + 3B_{3u}$ ，其余三种模式 $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ 为声学声子模[16]。实验所测得的拉曼谱线均可在 70 cm^{-1} 、 110 cm^{-1} 、 130 cm^{-1} 和 150 cm^{-1} 附近观察到四个明显的特征峰，分别对应于 SnSe 的 A_g^1 、 B_{3g} 、 A_g^2 以及 A_g^3 四个拉曼活性模，其中 A_g^1 和 A_g^3 模式属于面外振动， B_{3g} 和 A_g^2 模式属于面内振动，其峰位会受到厚度、温度和应力等因素影响而变化[16] [17] [18] [19]。为了讨论厚度对其拉曼特性的影响，图中比较了在三种不同厚度的晶片上测得的拉曼谱线。可以看到 A_g^1 、 B_{3g} 、 A_g^2 、 A_g^3 四个特征峰都清晰可见，对于厚度为 40 nm 的晶片，其谱峰分别位于 70.0 cm^{-1} 、 108.3 cm^{-1} 、 130.6 cm^{-1} 和 150.1 cm^{-1} 处，25 nm 厚的样品特征峰的位置没有明显变化。当厚度减小至 15nm 时，谱线中 A_g^1 和 A_g^3 的峰位仍然基本保持不变，但 B_{3g} 和 A_g^2 峰分别往低频方向移动了 2.2 cm^{-1} 和 2.1 cm^{-1} ，出现在 106.1 cm^{-1} 和 128.5 cm^{-1} 处。并且随着厚度的减小，谱峰略有展宽，对比厚度为 40 nm 和 15 nm 的两个样品， B_{3g} 峰的半高宽由 8.2 cm^{-1} 增加至 10.7 cm^{-1} ，而 A_g^2 模式的半高宽由 9.6 cm^{-1} 增加至 12.1 cm^{-1} 。

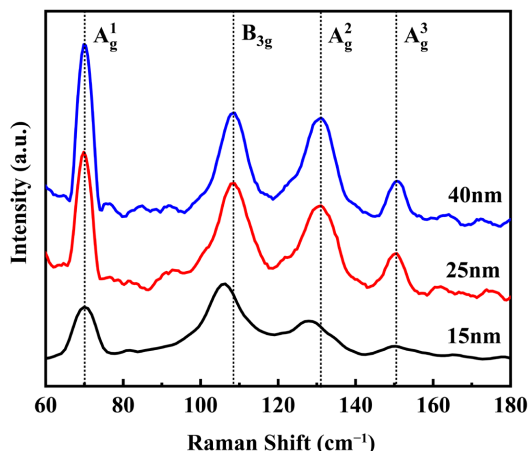


Figure 4. Raman spectra obtained on the SnSe flakes with different thicknesses

图 4. 不同厚度 SnSe 晶片的拉曼光谱

SnSe 厚度变化导致拉曼峰位的移动和峰形变化主要与原子间相互作用变化以及应力效应等因素有关。由于 SnSe 结构的各向异性，Sn 和 Se 原子沿着平面内 b 轴和 c 轴的振动，分别表现为 B_{3g} 和 A_g^2 两种模式。随着厚度的减小，层间范德华相互作用减弱，导致晶格略微松弛，面内原子间力常数减弱[20]，从而导致振动模式的能量降低，使得拉曼峰位向低频方向移动。这种层间相互作用的差异，也会引起层内原子间应力和应变状态的改变，进而导致拉曼活性模式能量的降低。薄层样品更容易受到制备过程中或由于外部环境变化引起的应力和应变的影响，使得声子模式的能量分布变宽，表现为拉曼峰形的展宽。此外，随着厚度的减小，表面和边缘的原子占总原子数的比例增加，这些区域中的原子因缺少邻近原子使其振动状态与体相中的原子不同，并且更易受到缺陷和表面杂质的影响，引起局部晶格畸变，增加了声子模式的非均匀展宽。厚度的变化还会引起材料电子结构的改变，从而影响电子与晶格振动之间的相互作用，造成拉曼峰位和峰形的变化。在薄层样品中，由于量子限制效应使得电子-声子耦合作用增强，影响声子的寿命，导致拉曼峰宽度增加。这些因素的综合作用使得 SnSe 表现出厚度依赖的拉曼特性，反映了材料在微观层面上的复杂物理过程。文中通过拉曼光谱分析提供了关于材料晶格动力学和电子-声子相互作用的直接信息，这对于理解材料的物理性质至关重要。

4. 总结

本文采用物理气相输运方法制备得到了高质量的 SnSe 晶片，并基于实验对比和统计分析阐明其二维生长机制。实验发现晶片的尺寸和厚度可以通过优化生长温度进行调控，温度的升高有利于促进源材料在衬底表面上的扩散，使得晶片的尺寸和厚度均有所增加，且表现出侧向优先生长的行为。进一步利用拉曼光谱分析不同厚度 SnSe 晶片的结构特性，发现随着厚度的减小，谱线中 B_{3g} 和 A_g^2 模式发生红移，并且峰形略有展宽，分析表明这主要是由于其层间相互作用、应力应变以及电子-声子耦合等因素变化造成的。本文的研究为薄层 SnSe 的生长提供了参考，并基于拉曼光谱深入分析材料结构和振动模式随厚度的变化，有助于更好地理解二维层状材料厚度依赖的物理性质。

参考文献

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/doi:10.1126/science.1102896>

- [2] Hsu, Y.-T., Vaezi, A., Fischer, M.H. and Kim, E.-A. (2017) Topological Superconductivity in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Communications*, **8**, Article No. 14985. <https://doi.org/10.1038/ncomms14985>
- [3] Rivera, P., Yu, H., Seyler, K.L., Wilson, N.P., Yao, W. and Xu, X. (2018) Interlayer Valley Excitons in Heterobilayers of Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, **13**, 1004-1015. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0193-0>
- [4] Geim, A.K. and Grigorieva, I.V. (2013) Van der Waals Heterostructures. *Nature*, **499**, 419-425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>
- [5] Yang, S., Liu, Y., Wu, M., Zhao, L.-D., Lin, Z., Cheng, H.-C., Wang, Y., Jiang, C., Wei, S.-H., Huang, L., Huang, Y. and Duan, X. (2018) Highly-Anisotropic Optical and Electrical Properties in Layered SnSe. *Nano Research*, **11**, 554-564. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1712-2>
- [6] Li, X. Z., Xia, J., Wang, L., Gu, Y.Y., Cheng, H.Q. and Meng, X.M. (2017) Layered SnSe Nanoplates with Excellent In-Plane Anisotropic Properties of Raman Spectrum and Photoresponse. *Nanoscale*, **9**, 14558-14564. <https://doi.org/10.1039/c7nr05047j>
- [7] Qin, G., Qin, Z., Fang, W.Z., Zhang, L.C., Yue, S.Y., Yan, Q.B., Hu, M. and Su, G. (2016) Diverse Anisotropy of Phonon Transport in Two-Dimensional Group IV-VI Compounds: A Comparative Study. *Nanoscale*, **8**, 11306-11319. <https://doi.org/10.1039/c6nr01349j>
- [8] Shi, G. and Kioupakis, E. (2015) Anisotropic Spin Transport and Strong Visible-Light Absorbance in Few-Layer SnSe and GeSe. *Nano Letters*, **15**, 6926-6931. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02861>
- [9] Zhao, L.-D., Lo, S.-H., Zhang, Y., Sun, H., Tan, G., Uher, C., Wolverton, C., Dravid, V.P. and Kanatzidis, M.G. (2014) Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals. *Nature*, **508**, 373-377. <https://doi.org/10.1038/nature13184>
- [10] Wang, H., Zhang, S., Zhang, T., Liu, J., Zhang, Z., Yuan, G., Liang, Y., Tan, J., Ren, Y. and Lei, W. (2021) SnSe Nanoplates for Photodetectors with a High Signal/Noise Ratio. *ACS Applied Nano Materials*, **4**, 13071-13078. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02595>
- [11] Shi, W., Gao, M., Wei, J., Gao, J., Fan, C., Ashalley, E., Li, H. and Wang, Z. (2018) Tin Selenide (SnSe): Growth, Properties, and Applications. *Advanced Science*, **5**, Article ID: 1700602. <https://doi.org/10.1002/advs.201700602>
- [12] Li, F., Wang, H., Huang, R., Chen, W. and Zhang, H. (2022) Recent Advances in SnSe Nanostructures Beyond Thermoelectricity. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2200516. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202200516>
- [13] Chiu, M.H., Ji, X., Zhang, T.Y., Mao, N.N., Luo, Y., Shi, C.Q., Zheng, X.D., Liu, H.W., Han, Y.M., Wilson, W.L., Luo, Z.T., Tung, V.C. and Kong, J. (2023) Growth of Large-Sized 2D Ultrathin SnSe Crystals with In-Plane Ferroelectricity. *Advanced Electronic Materials*, **9**, Article ID: 2201031. <https://doi.org/10.1002/aelm.202201031>
- [14] Hao, L., Du, Y., Wang, Z., Wu, Y., Xu, H., Dong, S., Liu, H., Liu, Y., Xue, Q., Han, Z., Yan, K. and Dong, M. (2020) Wafer-Size Growth of 2D Layered SnSe Films for UV-Visible-NIR Photodetector Arrays with High Responsivity. *Nanoscale*, **12**, 7358-7365. <https://doi.org/10.1039/d0nr00319k>
- [15] Chandrasekhar, H.R., Humphreys, R.G., Zwick, U. and Cardona, M. (1977) Infrared and Raman Spectra of the IV-VI Compounds SnS and SnSe. *Physical Review B*, **15**, 2177-2183. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2177>
- [16] Gong, X., Wu, H., Yang, D., Zhang, B., Peng, K., Zou, H., Guo, L., Lu, X., Chai, Y., Wang, G. and Zhou, X. (2020) Temperature Dependence of Raman Scattering in Single Crystal SnSe. *Vibrational Spectroscopy*, **107**, Article ID: 103034. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103034>
- [17] Liu, S., Huo, N., Gan, S., Li, Y., Wei, Z., Huang, B., Liu, J., Li, J. and Chen, H. (2015) Thickness-Dependent Raman Spectra, Transport Properties and Infrared Photoresponse of Few-Layer Black Phosphorus. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 10974-10980. <https://doi.org/10.1039/C5TC01809A>
- [18] Ren, X., Qi, X., Shen, Y., Xu, G., Li, J., Li, Z., Huang, Z. and Zhong, J. (2016) Synthesis of SnSe Nanosheets by Hydrothermal Intercalation and Exfoliation Route and Their Photoresponse Properties. *Materials Science and Engineering: B*, **214**, 46-50. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.09.001>
- [19] Zhang, J., Zhu, H., Wu, X., Cui, H., Li, D., Jiang, J., Gao, C., Wang, Q. and Cui, Q. (2015) Plasma-Assisted Synthesis and Pressure-Induced Structural Transition of Single-Crystalline SnSe Nanosheets. *Nanoscale*, **7**, 10807-10816. <https://doi.org/10.1039/C5NR02131F>
- [20] Park, M., Choi, J.S., Yang, L. and Lee, H. (2019) Raman Spectra Shift of Few-Layer IV-VI 2D Materials. *Scientific Reports*, **9**, Article No. 19826. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55577-x>