

Growth and Structure of Large-Scale Two-Dimensional SnSe₂ Crystals

Tao Zheng, Gaoxiang Lin, Yinghui Zhou*

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen Fujian
Email: *yzhouxm@foxmail.com

Received: Apr. 24th, 2020; accepted: May 11th, 2020; published: May 18th, 2020

Abstract

Two-dimensional SnSe₂, a newly emerging layered semiconductor material, has attracted increasing attention recently due to its outstanding photoelectric and thermoelectric properties as well as potential applications in optoelectronic and energy storage devices. So far the preparation of high-quality and large-scale SnSe₂ two-dimensional crystals is still a challenge. In the present work, we demonstrate the successful fabrication of large-scale SnSe₂ flakes by chemical vapor deposition. The effects of substrate temperature and carrier gas on the growth of SnSe₂ have been investigated, and the optimized growth conditions have been obtained. The as-grown SnSe₂ flakes have been characterized by using optical microscopy, atomic force microscopy and Raman spectroscopy. The results provide a valuable reference for the controllable preparation of high-quality SnSe₂ two-dimensional crystals.

Keywords

SnSe₂, Two-Dimensional Crystal, Chemical Vapor Deposition

大尺寸二硒化锡二维晶体的生长和结构研究

郑 韬, 林高翔, 周颖慧*

厦门大学物理系, 福建 厦门
Email: *yzhouxm@foxmail.com

收稿日期: 2020年4月24日; 录用日期: 2020年5月11日; 发布日期: 2020年5月18日

摘 要

二维二硒化锡是一种新兴的层状半导体材料, 因其优异的光电特性和热电性能, 吸引了越来越多的关注, *通讯作者。

而且在光电器件和能源存储等领域彰显出广阔的应用前景。目前, 高质量薄层和大尺寸二硒化锡二维晶体的可控制备仍然存在较大挑战。本文工作中, 我们采用化学气相沉积法制备二硒化锡, 考察了衬底温度和载气流量等条件对生长的影响, 获得了优化的生长条件和大尺寸的二硒化锡晶片, 进一步结合光学显微镜、原子力显微镜以及拉曼光谱等表征手段, 分析了所制备的几种典型晶片的结构特性, 实验结果为高质量二硒化锡二维晶体的可控制备提供了参考。

关键词

二硒化锡, 二维晶体, 化学气相沉积

Copyright © 2020 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, 二维金属硫族化合物因其独特的光学、电学以及谷电子学等物理特性, 成为了科学研究关注的热点[1] [2] [3] [4]。二硒化锡(SnSe_2)是一种由 IV-VI 主族元素构成的具有层状结构的半导体材料, 相比于过渡金属硫族化合物, 其元素在自然界的储量丰富且对环境友好[5] [6]。二硒化锡的结构与二硫化钼相似, 其单层是由六角排布的 Sn 和 Se 以共价键的方式形成 Se-Sn-Se 三明治结构, 晶格常数为 0.38 nm, 每个 SnSe_2 层之间依靠范德瓦尔斯力维系, 层与层之间的距离为 0.62 nm [7]。理论计算表明, 二硒化锡是一种间接带隙半导体, 其带隙随着层厚的减少而增大, 体材料带隙约为 1.07 eV, 单层带隙在 1.69 eV 左右[7] [8]。近年来, 关于二硒化锡二维结构材料的实验研究证实了 SnSe_2 具有较高的载流子迁移率和光电响应率, 以及优异的热电转换效率, 这些特性使得它在光电子学领域和新能源领域拥有很高的研究价值和广阔的应用前景[9]-[14]。为了获得二硒化锡二维材料, 实验上可以通过机械剥离、液相生长、气相生长等方法来实现[14] [15] [16] [17] [18]。目前, 二硒化锡二维晶体的制备控制仍然是科学研究中亟需解决的关键问题, 这对于材料结构特性的深入研究和后续的器件应用有着重要的意义。在本文工作中, 我们采用化学气相沉积的生长方法, 结合光学显微镜、原子力显微镜和拉曼光谱等表征手段, 考察衬底温度和载气流量等实验参数对材料生长的影响, 进一步优化生长条件, 制备得到了高质量大尺寸的二硒化锡二维晶体。

2. 实验方法

本论文中二硒化锡的制备是利用自行搭建的三温区化学气相沉积生长系统进行的, 其中第一温区由加热带单独控制, 第二和第三温区由管式炉的加热炉膛控制。在实验中, 我们采用 Se 粉(99+%, Alfa Aesar)和 SnCl_2 粉末(98%, Alfa Aesar)作为前驱体, 云母作为生长衬底。首先, 将装有 Se 粉的陶瓷舟放置于石英管上游区域的第一温区; 将 5 mg SnCl_2 和 50 mg Se 粉末混合, 装在石英舟内并放置于第二温区; 将云母衬底解理清洁后放置于第三温区, 与前述石英舟相距约 12 cm。随后, 将石英管密封, 利用机械泵抽出管中的空气, 直至管内真空低于 5 Pa, 再通入高纯氩气恢复管内压强至常压, 开启旁路出气口, 以氩气作为载流气体。启动加热单元, 将第一温区加热至 300°C 以提供生长系统内的 Se 氛围; 第二温区加热至 300°C 并维持 10 分钟, 使得 Se 和 SnCl_2 充分熔融渗透, 然后升高温度至 750°C, 并开始计算生长时间; 第三温区加热至目标衬底温度并保持直至生长结束。设定生长过程为 15 分钟, 随后关闭加热单元并进行

快速冷却，利用机械泵对排出管内气体后通入大气，取出样品。进一步地，我们利用光学显微镜、共聚焦显微拉曼光谱仪和原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)对所制备样品的结构性质进行表征分析。

3. 结果与分析

图 1(a)~(e)显示了在不同衬底温度条件下所制备的样品表面的光学显微图像，此组实验中保持载气流量为 100 sccm。从图中可以看到，当衬底温度为 420°C 时，样品表面上分散地形成了边界圆缓的小晶片，有些呈现三角形或六边形，同时也能观察到一些没有特定边界形状的薄片结构，以较低的衬度在光学图像中出现，如图 1(a)中箭头所示。随着衬底温度升高到 450°C，样品表面上所形成的晶片呈现出具有规则边界的六边形、三角形或截角三角形，而且其尺寸比 420°C 条件时明显增大。同时我们发现一些晶片上方形成了衬度不同的小晶片，如图 1(b)中虚线区域所示。当衬底温度为 480°C 时，表面上的晶片大多数以六边形的形状呈现，相互堆叠且尺寸继续增长。当衬底温度提升至 510°C，晶片尺寸进一步增大，但晶片数量和堆叠情况明显减少，如图 1(d)所示。部分晶片仍保持六边形的规则形状，也有一些晶片的边缘变得圆缓，且呈现出较小的光学衬度。当衬底温度进一步升高至 550°C 时，样品表面上不再形成六边形或圆形的晶片，而是散布着一些小尺寸的方形晶体，如图 1(e)所示。

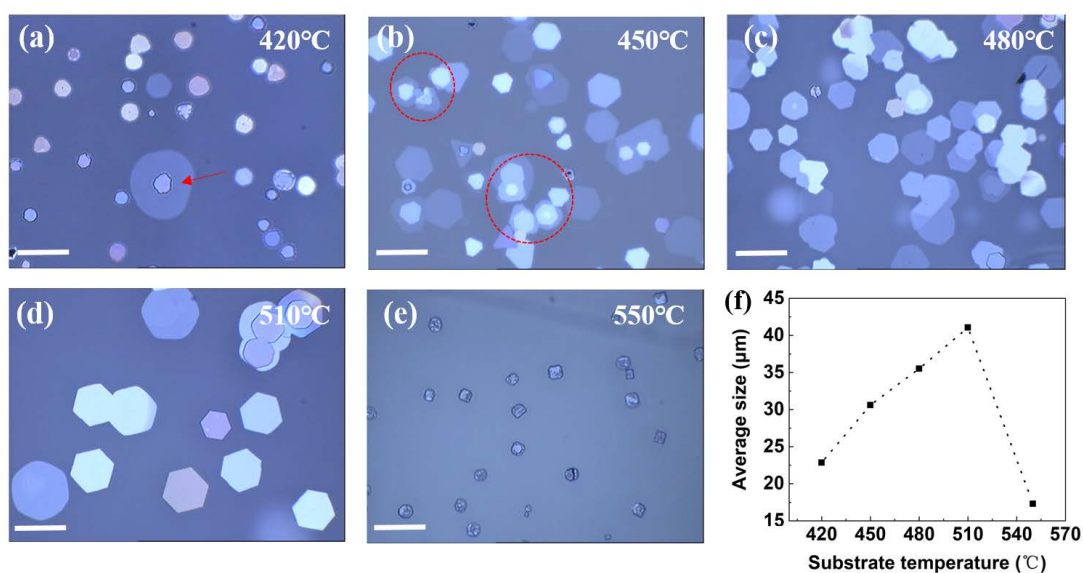


Figure 1. (a)~(e) Optical images of the samples grown at different substrate temperatures. The scale bar is 60 μm. (f) The scatter plot of average flake size versus substrate temperature

图 1. (a)~(e) 不同衬底温度下所制备样品的光学图像，图中标尺为 60 μm；(f) 晶片平均尺寸随衬底温度的变化关系

我们对这五个不同衬底温度下所生长的晶体尺寸进行测量统计分析，并将其平均尺寸绘制成图线如图 1(f)。从图中可以看到，当衬底温度在 420°C~510°C 范围时，随着衬底温度的升高，其表面上所形成的晶片尺寸稳步增长，平均尺寸从 22.8 μm 增加至 40.1 μm。光学图像显示了在这些条件下所形成的晶片大多以六边形或近似的形状呈现，这与二硒化锡晶体结构相符合。可见，衬底温度的提高使得原子在衬底表面的扩散和反应增强，有助于形成大尺寸的二硒化锡晶片。然而，当衬底温度达到 550°C，表面上所形成的晶体形状发生了明显的变化，而且尺寸急剧减小，平均尺寸仅为 17.3 μm，表明此时材料已经偏离二硒化锡的晶体结构，倾向于形成正交晶系的硒化锡。从整体来看，随着衬底温度的升高，晶体的平均

尺寸呈现先增大后减小的趋势。当衬底温度为 510°C 左右时，二硒化锡可以在衬底表面上稳定存在并形成较大尺寸的二维晶体。

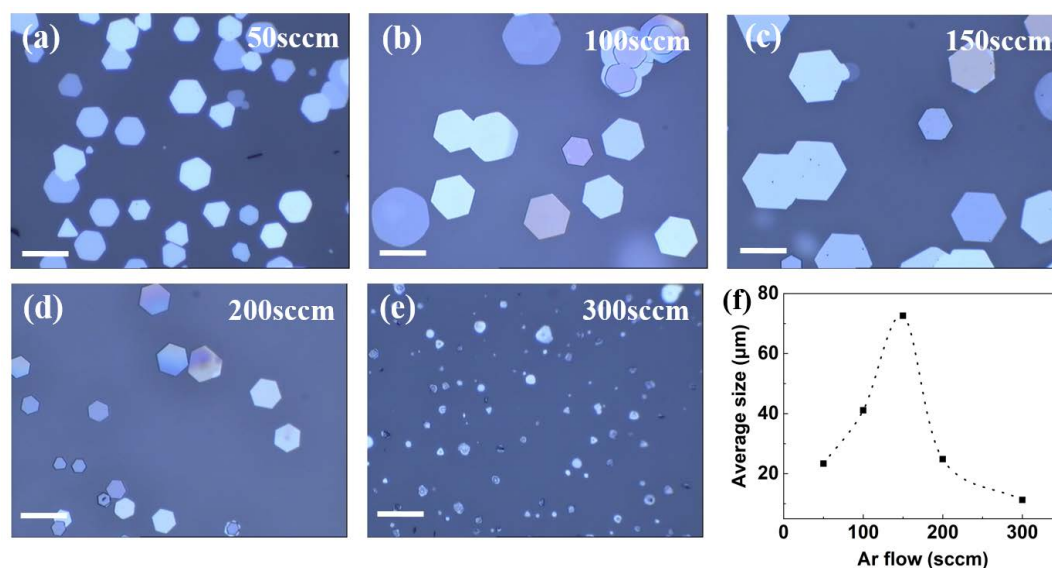


Figure 2. (a)~(e) Optical images of the samples prepared with different Ar flow. The scale bar is 60 μm . (f) The scatter plot of average flake size versus Ar flow

图 2. (a)~(e) 不同氩气流量下所制备样品的光学图像，图中标尺为 60 μm ；(f) 晶片平均尺寸随氩气流量的变化关系

载气的控制在化学气相沉积生长过程中有着重要的作用。为了探究载气流量对二硒化锡晶体生长的影响，我们保持衬底温度为 510°C，改变 Ar 载气流量从 50 sccm 到 300 sccm 变化，观察衬底表面上二硒化锡晶片的生长情况。图 2(a)~(e) 显示了不同载气流量条件下所得样品表面的光学图像。可以看到，当载气流量在 50~200 sccm 范围内时，样品上所形成的晶片基本以六边形或截角三角形的规则形状呈现，并且在 150 sccm 条件时表现出更为一致的六边形，如图 2(c) 所示。而当载气流量超过 300 sccm 时，衬底表面上的晶片尺寸急剧减小，甚至不再具有规则的结晶结构，如图 2(e) 所示，可见此时载气对反应物的运载速度过快，不利于二硒化锡的稳定生长。我们对每个条件下晶片的尺寸进行测量统计，并绘制其平均尺寸随氩气流量的变化关系曲线，如图 2(f) 所示。可以清楚地看到，随着 Ar 载气流量的增加，样品表面上晶片的平均尺寸呈现先增大后减小的趋势，并在氩气流量为 150 sccm 时达到最大，此时晶片的平均尺寸达到 72.6 μm ，这个尺寸相比较于文献里报道的结果要大得多 [15] [16] [17]。

在光学显微图像中，我们观察到衬底表面上所形成的晶片表现出不同的颜色和衬度，这与晶片的厚度有关 [2]。为了考察晶片的衬度与厚度的关系，我们选取具有不同衬度和颜色的晶片利用原子力显微镜对其进行表征，如图 3 所示，并在 AFM 图像中标示出晶片的高度轮廓线。图 3(a) 中，晶体薄片的厚度约为 3.6 nm，此时它与云母衬底的光学衬度差别很小，在光学图像中只能隐约地看到它的轮廓。随着厚度的增加，晶片与衬底之间的光学衬度差距变大，通过光学显微镜可以较容易地进行观察。如图 3(b)，测量晶片高度约为 10.5 nm，在光学显微镜中晶片显得清晰明亮。当晶片的厚度继续增大，在光学图像中会呈现出不同的颜色。如图 3(c)~(d)，AFM 测量显示晶片的厚度分别为 49.1 nm 和 261.5 nm，它们在光学图像中分别呈现出黄色和紫色。这是因为入射光在晶片处发生了薄膜干涉，不同厚度的晶片对于不同波长的光表现出干涉增强的效果，因而可以观察到不同的颜色呈现。同时我们发现，随着晶片厚度的增加，晶片的边缘倾向于由圆润变得锐利，在云母衬底上呈现出具有清晰棱角的几何形状。

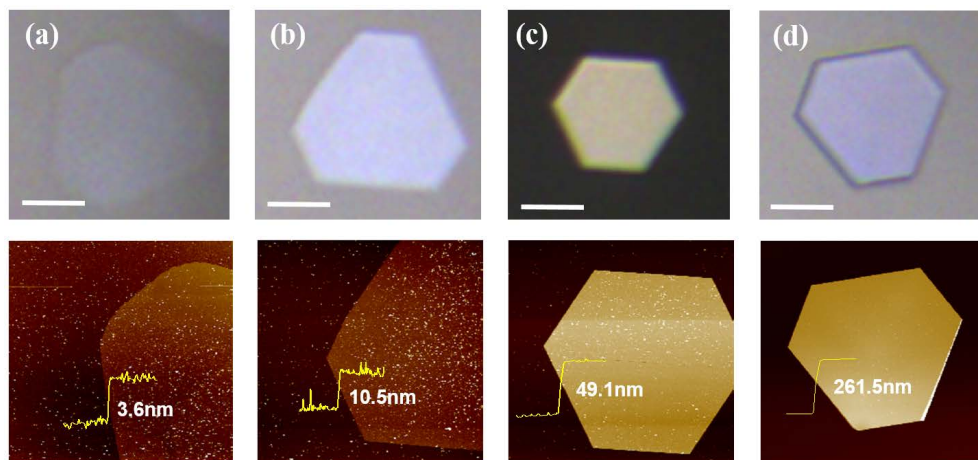


Figure 3. Optical images and AFM images of SnSe₂ flakes with different thickness. The scale bar is 20 μm

图 3. 不同厚度二硒化锡晶片的光学图像及其 AFM 图像，图中标尺为 20 μm

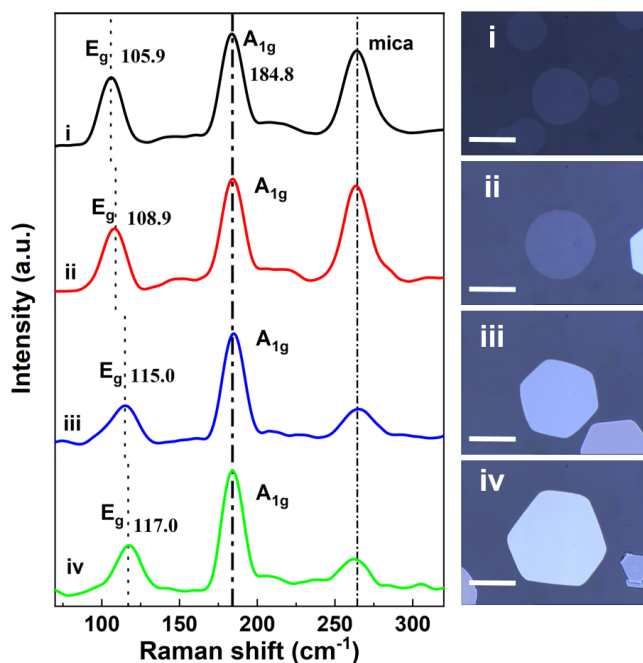


Figure 4. Raman spectra and optical images of SnSe₂ flakes with different thickness. The scale bar is 20 μm

图 4. 不同厚度二硒化锡晶片的拉曼光谱及其光学图像，图中标尺为 20 μm

进一步地，我们选取了四个具有不同形状和厚度的典型晶片，利用共聚焦显微拉曼光谱仪进行表征分析，测得的拉曼谱线与对应的光学图像如图 4 所示。在图中可以看到，四条谱线均在 110 cm^{-1} 、 185 cm^{-1} 和 265 cm^{-1} 附近出现明显的拉曼特征峰。其中位于 265 cm^{-1} 的拉曼峰来自云母衬底，其峰值强度随着所生长的二硒化锡晶片厚度的增大而减小。而 110 cm^{-1} 和 185 cm^{-1} 附近的两个拉曼峰对应于二硒化锡的面内振动模式 E_g 和面外振动模式 A_{1g} 的峰位[16] [17] [18] [19] [20]。对比图 4 中的 i~iv 四个晶片的拉曼谱线可以发现，其 A_{1g} 的峰位无明显变化，均出现在 184.8 cm^{-1} ，而 E_g 峰的位置和强度可以看到明显的差异，

反映出晶片具有不同的晶体结构。其中, i 和 ii 谱线中 E_g 峰分别出现在 105.9 cm^{-1} 和 108.9 cm^{-1} , 这与 6H-SnSe_2 的特征峰接近[19]。而 iii 和 iv 谱线中 E_g 峰出现在 115 cm^{-1} 和 117 cm^{-1} , 表明对应的六边形晶片是具有 1T 结构相的二硒化锡[17]。同时, 由于表面效应和层间耦合作用的影响, 不同厚度晶片的 E_g 振动模也表现出了峰位和强度上的差异[20]。除此之外, 谱线中没有出现硒化亚锡等其它结构的特征峰, 表明我们所制备的二硒化锡晶片具有较高的结晶质量。

4. 总结

我们采用化学气相沉积方法在云母衬底上生长二硒化锡, 实验发现, 衬底温度过高或载气流量过大均不利于二硒化锡的稳定生长。通过对实验条件的优化, 总结得到了衬底温度和载气流量等生长参数的优选窗口, 并成功合成了大尺寸的二硒化锡晶片。进一步利用光学显微镜、原子力显微镜和拉曼光谱对样品进行表征分析, 比较了几种不同形状和厚度晶片的结构性质, 实验结果为高质量二硒化锡二维晶体的可控制备提供了参考。

参考文献

- [1] Wang, Q.H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J.N. and Strano, M.S. (2012) Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, **7**, 699-712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
- [2] Huang, X., Zeng, Y.Z. and Zhang, H. (2013) Metal Dichalcogenide Nanosheets: Preparation, Properties and Applications. *Chemical Society Reviews*, **42**, 1934-1946. <https://doi.org/10.1039/c2cs35387c>
- [3] Buscema, M., Island, J.O., Groenendijk, D.J., Blanter, S.I., Steele, G.A., Van DerZant, H.S.J. and Castellanos-Gomez, A. (2015) Photocurrent Generation with Two-Dimensional van der Waals Semiconductors. *Chemical Society Reviews*, **44**, 3691-3718. <https://doi.org/10.1039/C5CS00106D>
- [4] Fu, Q., Yang, L., Wang, W.H., Han, A., Huang, J., Du, P.W., Fan, Z.Y., Zhang, J.Y. and Xiang, B. (2015) Synthesis and Enhanced Electrochemical Catalytic Performance of Monolayer $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ with a Tunable Band Gap. *Advanced Materials*, **27**, 4732-4738. <https://doi.org/10.1002/adma.201500368>
- [5] Zhang, Y., Zhou, Q., Zhu, J., Yan, Q., Dou, S.X. and Sun, W. (2017) Nanostructured Metal Chalcogenides for Energy Storage and Electrocatalysis. *Advanced Functional Materials*, **27**, Article ID: 1702317. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702317>
- [6] Yang, J.-H., Yuan, N.Q., Deng, H., Wei, S.-H. and Jakobson, B.I. (2017) Earth-Abundant and Non-Toxic SiX ($X = \text{S}, \text{Se}$) Monolayers as Highly Efficient Thermoelectric Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 123-128. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10163>
- [7] Hien, N.D., Cuong, N.Q., Bui, L.M., Dinh, P.C., Nguyen, C.V., Phuc, H.V., Hieu, N.V., Jappor, H.R., Phuong, L.T.T., Hoi, B.D., Nhan, L.C. and Hieu, N.N. (2019) First Principles Study of Single-Layer SnSe_2 under Biaxial Strain and Electric Field: Modulation of Electronic Properties. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **111**, 201-205. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.03.025>
- [8] Gonzalez, J.M. and Oleynik, I.I. (2016) Layer-Dependent Properties of SnS_2 , SnSe_2 and Two-Dimensional Materials. *Physical Review B*, **94**, Article ID: 125443. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.125443>
- [9] Sun, B.Z., Ma, Z., He, C. and Wu, K. (2015) Anisotropic Thermoelectric Properties of Layered Compounds in SnX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$): A Promising Thermoelectric Material. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 29844-29853. <https://doi.org/10.1039/C5CP03700J>
- [10] Yu, P., Yu, X., Lu, W., Lin, H., Sun, L., Du, K., Liu, F., Fu, W., Zeng, Q. and Shen, Z.J. (2016) Fast Photoresponse from 1T Tin Diselenide Atomic Layers. *Advanced Functional Materials*, **26**, 137-145. <https://doi.org/10.1002/adfm.201503789>
- [11] Rai, R.K., Islam, S., Roy, A., Agrawal, G., Singh, A.K. and Ghosh, A.N.R. (2019) Morphology Controlled Synthesis of Low Bandgap SnSe_2 with High Photodetectivity. *Nanoscale*, **11**, 870-877. <https://doi.org/10.1039/C8NR08138G>
- [12] Jia, B., Liu, S., Li, G., Liu, S., Zhou, Y. and Wang, Q. (2019) Study on Thermoelectric Properties of Co-Evaporated Sn-Se Films with Different Phase Formations. *Thin Solid Films*, **672**, 133-137. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.017>
- [13] Li, G., Ding, G. and Gao, G. (2017) Thermoelectric Properties of SnSe_2 Monolayer. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29**, Article ID: 015001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/29/1/015001>

-
- [14] Su, Y., Ebrish, M.A., Olson, E.J. and Koester, S.J. (2013) SnSe₂ Field-Effect Transistors with High Drive Current. *Applied Physics Letters*, **103**, Article ID: 263104. <https://doi.org/10.1063/1.4857495>
- [15] Huang, L., Yu, Y., Li, C. and Cao, L. (2013) Substrate Mediation in Vapor Deposition Growth of Layered Chalcogenide Nanoplates: A Case Study of SnSe₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 6469-6475. <https://doi.org/10.1021/jp400274a>
- [16] Huang, Y., Xu, K., Wang, Z., Shifa, T.A., Wang, Q., Wang, F., Jiang, C. and He, J. (2015) Designing the Shape Evolution of SnSe₂ nanosheets and Their Optoelectronic Properties. *Nanoscale*, **7**, 17375-17380. <https://doi.org/10.1039/C5NR05989E>
- [17] Wu, J., Hu, Z., Jin, Z., Lei, S., Guo, H., Chatterjee, K., Zhang, J., Yang, Y., Li, B., Liu, Y., Lai, J., Vajtai, R., Yakobson, B., Tang, M., Lou, J. and Ajayan, P.M. (2016) Spiral Growth of SnSe₂ Crystals by Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials Interfaces*, **3**, Article ID: 1600383. <https://doi.org/10.1002/admi.201600383>
- [18] Shao, Z., Fu, Z.-G., Li, S., Cao, Y., Bian, Q., Sun, H., Zhang, Z., Gedeon, H., Zhang, X., Liu, L., Cheng, Z., Zheng, F., Zhang, P. and Pan, M. (2019) Strongly Compressed Few-Layered SnSe₂ Films Grown on a SrTiO₃ Substrate: The Coexistence of Charge Ordering and Enhanced Interfacial Superconductivity. *Nano Letters*, **19**, 5304-5312. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01766>
- [19] Zhang, X., Tan, Q.-H., Wu, J.-B., Shi, W. and Tan, P.-H. (2016) Review on the Raman Spectroscopy of Different Types of Layered Materials. *Nanoscale*, **8**, 6435-6450. <https://doi.org/10.1039/C5NR07205K>
- [20] Zhou, W., Yu, Z., Song, H., Fang, R., Wu, Z., Li, L., Ni, Z., Ren, W., Wang, L. and Ruan, S. (2017) Lattice Dynamics in Monolayer and Few-Layer SnSe₂. *Physical Review B*, **96**, Article ID: 035401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.035401>