材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.02.019

$ReSe_2$ 薄膜的盐助生长及其光电特性研究

余佳俊，钱叶铮，丁凯旋，李大庆，肖少庆*

（江南大学 物联网工程学院 电子工程系，江苏 无锡 214122）

摘　要： 二硒化铼($ReSe_2$)因具有较好的红外光响应和各向异性特性而成为近年来的研究热点。采用盐辅助化学气相沉积技术，在 SiO_2/Si 衬底上成功合成了大面积的单层 $ReSe_2$ 薄膜，其尺寸达到 80 μm。采用拉曼光谱(Raman)、光致发光光谱(PL)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段对制备的 $ReSe_2$ 薄膜样品进行了形貌、光谱、厚度和元素成分的表征，结果表明所制备的 $ReSe_2$ 薄膜晶体质量高。基于单层 $ReSe_2$ 薄膜构筑了场效应晶体管，系统研究了其光电特性，结果显示器件的响应时间达毫秒级。

关键词： $ReSe_2$ 薄膜；化学气相沉积；二维材料；光电特性

中图分类号： TN304　**文章编号：** 1001－5868(2021)02－0259－05

Salt Assisted Growth and Photoelectric Properties of $ReSe_2$ Thin Films

YU Jiajun, QIAN Yezheng, DING Kaixuan, LI Daqing, XIAO Shaoqing

(Department of Electronic Engineering, Internet of Things Engineering Institute, Jiangnan University, Wuxi 214122, CHN)

Abstract: Recently, rhenium disselenide ($ReSe_2$) has become a research hotspot due to its good infrared light response and anisotropic properties. Through the salt-assisted chemical vapor deposition technology, large-area monolayer $ReSe_2$ films with a size of 80 microns were successfully synthesized on SiO_2/Si substrates. The morphology, spectrum, thickness and element composition of $ReSe_2$ films samples were analyzed by means of Raman spectroscopy (Raman), photoluminescence spectroscopy (PL), atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), revealing that the as-prepared $ReSe_2$ films have high crystal quality. Field-effect transistor photodetectors were fabricated based on the monolayer $ReSe_2$ films and their photoelectric properties were systematically investigated, and the response time of millisecond level is achieved.

Key words: $ReSe_2$ film; chemical vapor deposition; two-dimensional material; photoelectric properties

0　引言

二维过渡金属硫化物(TMDs)具有类似石墨烯的层状结构，并且拥有 1.0～2.5 eV 的可调带隙，弥补了石墨烯带隙为 0 的巨大缺陷，在电化学[1-2]、光电子学[3]和催化[4]等领域有着广阔的应用前景。二硒化铼($ReSe_2$)作为Ⅶ族 TMDs 材料的一员，因具有不依赖于厚度的间接带隙(约为 1.30 eV)[5]，而对近红外光具有良好的光响应性能。此外，$ReSe_2$ 扭曲的 1T 结构和层间去耦特性形成的各向异性电学性质[6-7]，使其在偏振光电探测器领域具有巨大的应用潜力[8-11]。尽管 $ReSe_2$ 材料拥有众多优异特性，但目前该材料的高质量可控制备仍是一大挑战。$ReSe_2$ 薄膜的制备方法主要分为机械剥离法[12]和化学气相沉积法(CVD)[13-15]。机械剥离法制备的薄膜的形貌和厚度均不可控，难以制备出原子层级的 $ReSe_2$ 薄膜。化学气相沉积法虽然已被用于制备大多数二维 TMDs 薄膜，但 $ReSe_2$ 特殊的 1T 结构

收稿日期：2020－11－30.

基金项目：国家自然科学基金项目(11704159)；江苏省自然科学基金项目(BK20170167)；中央高校基础研究基金项目(JUSRP51726B).

* **通信作者：**肖少庆　**E-mail：** xiaosq@jiangnan.edu.cn

和较弱的层间耦合作用，导致其易发生反对称生长，也很难得到高质量的单层 $ReSe_2$ 薄膜。

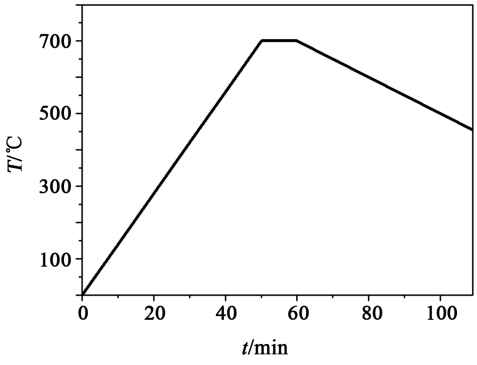
本文采用盐(NaCl)辅助 CVD 生长法，成功在 SiO_2/Si 衬底上合成了高质量、大面积的单层 $ReSe_2$ 薄膜，通过拉曼光谱(Raman)、光致发光光谱(PL)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱分析(XPS)证明所合成样品具有良好的晶体质量。采用角分度极化拉曼光谱表征获得了所制备薄膜的光学各向异性，并基于单层 $ReSe_2$ 薄膜构筑了光电探测器，获得了毫秒级的光响应。

1 实验

本文采用的盐辅助化学气相沉积方法中使用双温区管式炉，以 300 nm 厚的 SiO_2/Si 作为生长衬底。实验开始前，将衬底放入丙酮中浸泡 5 min 以去除表面杂质，然后取出并放入无水乙醇中浸泡 3 min 以中和表面残余丙酮，最后取出衬底用去离子水清洗，自然风干备用。

图 1(a)所示为 CVD 实验装置示意图。管式炉中有两个加热温区，左温区放置硒粉(Se，99%，分析纯)作为硒源，右温区放置高铼酸铵(NH_4ReO_4，99.99%，分析纯)作为铼源，采用 Ar/H_2 混合气体(H_2 含量为 20%)作为载气。在实验开始之前，先向管式炉中通入 3 min Ar/H_2 混合气体以排除管制炉中的空气。左温区和右温区的温度分别设置为 400 和 700 ℃，并同时加热，加热时间为50min，达到预设温度后保持 10 min，之后自然冷却至室温。CVD 生长过程中 Ar/H_2 混合气体的载气流量为 80 cm^3/min。图 1(b)所示为铼源温区加热过程中的温控曲线。

(a) CVD 实验装置示意图



(b) 生长温控曲线

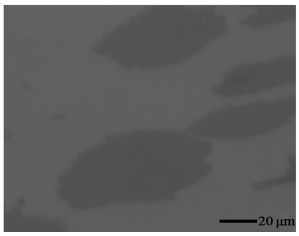
图 1 $ReSe_2$ 单层薄膜的 CVD 实验装置示意图和生长温控曲线

对合成的单层 $ReSe_2$ 薄膜样品进行形貌、厚度、光谱和元素成分表征。首先用莱卡 4200 光学显微镜观察并拍摄样品表面的光学图像，之后用雷尼绍拉曼光谱仪表征单层 $ReSe_2$ 薄膜的拉曼光谱和光致发光光谱，并用原子力显微镜(AFM)测定样品与衬底的高度差，最后用 X 射线衍射光谱(XPS)测定样品的元素组成和比例。

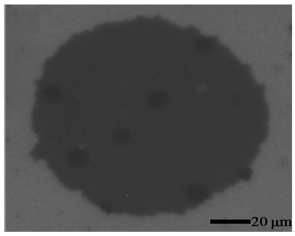
在成功合成单层 $ReSe_2$ 薄膜的基础上，通过器件构造工艺将其制作成光电探测器，分别测量了单层 $ReSe_2$ 薄膜器件的输出特性曲线、光响应曲线和光响应速度曲线。

2 结果与讨论

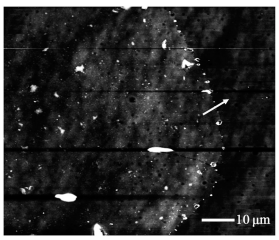
图 2(a)和(b)分别是条形和圆形单层 $ReSe_2$ 薄膜的显微照片，从图中可知 $ReSe_2$ 薄膜尺寸可达 80 μm。用原子力显微镜(AFM)分析薄膜样品的厚度，结果如图 2(c)所示，从图中能明显看到单层 $ReSe_2$ 薄膜在衬底上的轮廓。沿着图 2(c)中箭头方向测得 $ReSe_2$ 样品与衬底之间的高度差约为 1 nm，如图 2(f)所示，说明 $ReSe_2$ 薄膜为单层薄膜。图 2(d)是单层 $ReSe_2$ 薄膜的拉曼(Raman)光谱，光谱特征峰集中在 100～300 cm^{-1}，其主要特征峰在 124，161 和 174 cm^{-1} 附近，在 124 cm^{-1} 处的特征拉曼峰对应面内振动模式，在 161 和 174 cm^{-1} 处的特征拉曼峰对应面外振动模式，这与机械剥离获得的



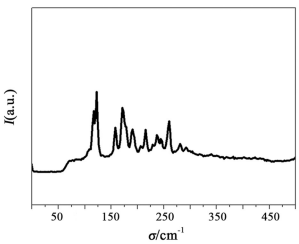
(a) 条形 ReS_2 显微照片



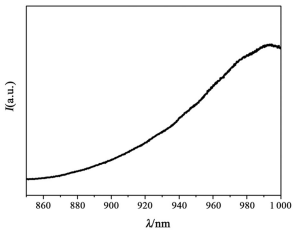
(b) 圆形 ReS_2 显微照片



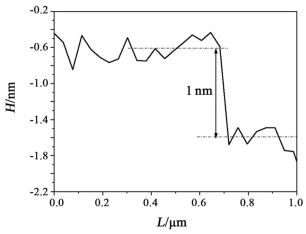
(c) $ReSe_2$ 的 AFM 图像



(d) $ReSe_2$ 的 Raman 光谱



（e）　ReSe$_2$ 荧光光谱

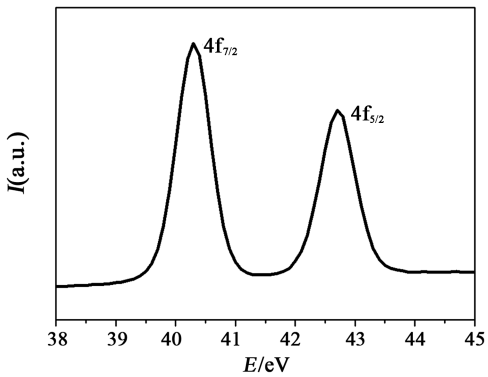


（f）　图(c)中指定位置高度差

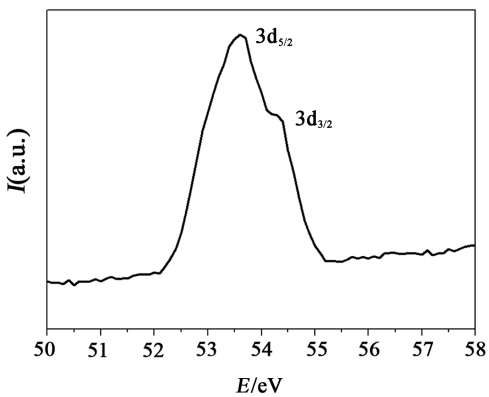
图 2　ReS$_2$ 单分子层样品的性能表征

ReSe$_2$ 薄膜样品的拉曼光谱十分吻合[12]。图 2(e)是单层 ReSe$_2$ 薄膜样品的光致发光光谱，其峰值在 993 nm 处，与文献[15]报道的结果相比，荧光峰位有些许蓝移，这可能是 CVD 生长的样品存在一定的缺陷所致。

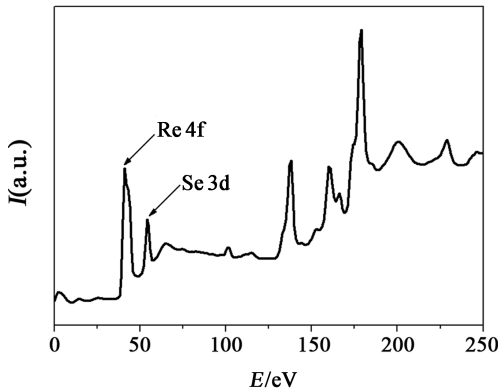
通过 X 射线光电子能谱(XPS)对单层 ReSe$_2$ 薄膜的元素组成和元素比例进行分析。图 3(a)是 Re 元素的 4f$_{7/2}$ 和 4f$_{5/2}$ 的轨道结合能，峰位分别位于 40.31 和 42.70 eV 处。图 3(b)是 Se 元素的 3d$_{5/2}$ 和 3d$_{3/2}$ 的轨道结合能，峰位分别位于 53.57 和 54.35 eV 处，与文献报道的基本一致[12-15]。图 3(c)是 ReSe$_2$ 的 XPS 全谱分析结果，计算出 Re 和 Se 的原子含量比是 1∶2.11，接近 ReSe$_2$ 的化学计量比。以上分析说明 CVD 制备的材料为高纯度的 ReSe$_2$ 晶体。



（a）　Re 的 4f 轨道结合能



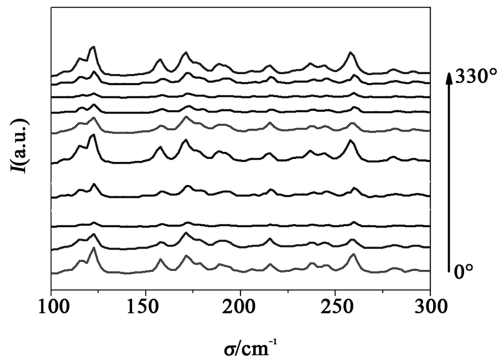
（b）　Se 的 3d 轨道结合能



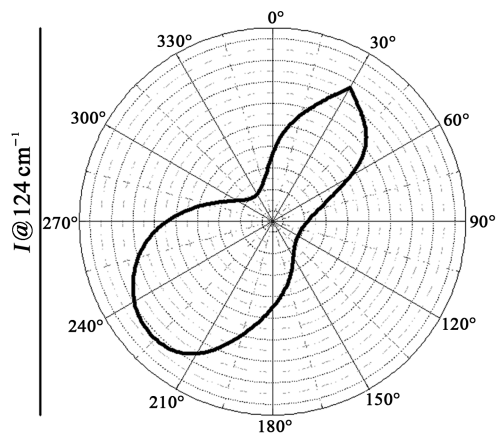
（c）　ReSe$_2$ 的 XPS 全谱分析结果

图 3　ReS$_2$ 单分子层的 XPS 及全谱分析结果

ReSe$_2$ 的光学性质与其晶格取向密切相关，其拉曼光谱表现出很强的各向异性，本文通过角分度极化拉曼对单层 ReSe$_2$ 薄膜的拉曼各向异性进行了研究。实验中采用 532 cm^{-1} 波长的激光，将入射偏振光的方向从 0°改变到 330°，测得不同入射光偏振角度下的拉曼光谱，如图 4(a)所示。从图中可以看出，随着入射光角度的改变，单层 ReSe$_2$ 薄膜的拉曼光谱峰强度发生了周期性变化。图 4(b)所示



（a）　ReSe$_2$ 角分度极化拉曼光谱

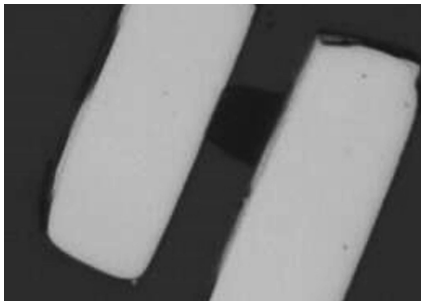


（b）　124 cm^{-1} 处的拉曼强度极化图

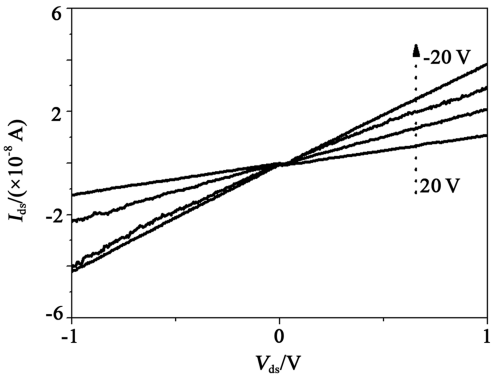
图 4　ReS$_2$ 单分子层的各向异性拉曼光谱及对应极坐标

是单层 $ReSe_2$ 薄膜在 124 cm^{-1} 处的拉曼特征峰强度随入射光角度变化的极化图，更加直观地表现出在不同的入射光角度下，拉曼强度发生周期性变化。

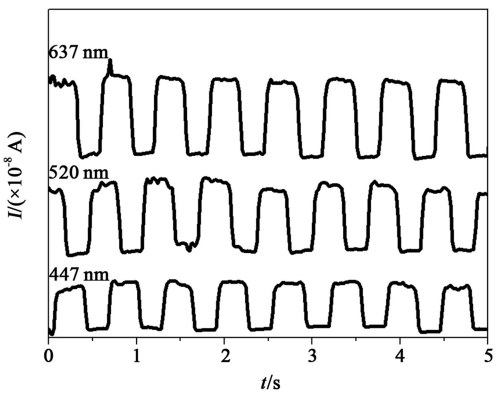
为了评估单层 $ReSe_2$ 薄膜的电学和光电特性，通过器件构筑工艺将单层 $ReSe_2$ 薄膜制作成光电探测器件。图 5(a)是单层 $ReSe_2$ 薄膜光电探测器的实物图，该器件由两个 50 nm 厚的 Au 构成源漏电极，Si 作为背栅，SiO_2 作为介电层，单层 $ReSe_2$ 薄膜作为沟道材料。图 5(b)是单层 $ReSe_2$ 薄膜器件在不同栅压下的输出特性曲线，图中 I_{ds} 和 V_{ds} 有很好的线性依赖关系，说明电极和沟道材料之间有着良好的欧姆接触。图 5(c)是单层 $ReSe_2$ 光电探测器在 447，520 和 637 nm 波长激光照射下的光响应曲线，随着激光波长逐渐增大，光生载流子增多，相应



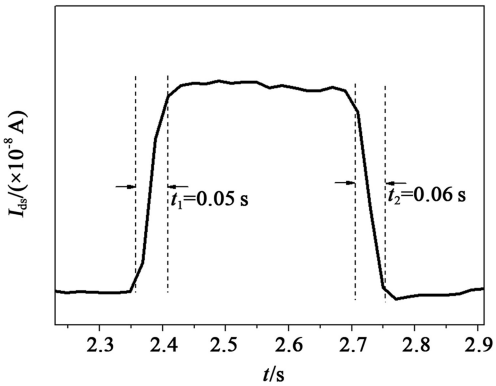
(a) 光电探测器的器件实物图



(b) 在－20～20 V 栅压下的输出特性曲线



(c) 不同波长激光照射下的光响应特性曲线



(d) 520 nm 波长激光照射下的光响应特性曲线(t_1 与 t_2 分别是上升时间和下降时间)

图 5 ReS_2 探测器性能测试结果

的光电流增大。对光响应弛豫时间进行分析，如图 5(d)所示，在 532 nm 激光照射下光响应的上升时间和下降时间分别为 50 和 60 ms，弛豫时间皆为毫秒级。

3 结论

本文采用盐辅助 CVD 生长法，在 SiO_2/Si 衬底上合成了厚度均匀、大面积和高质量的单层 $ReSe_2$ 薄膜。通过拉曼光谱、光致发光光谱、原子力显微镜和 X 射线衍射能谱对所得单层样品进行表征分析，同时用角分度极化拉曼光谱证实 CVD 法合成的 $ReSe_2$ 薄膜具有光学各向异性。基于单层 $ReSe_2$ 薄膜所制作的器件表现出欧姆接触特性，其光响应的上升时间和下降时间分别为 50 和 60 ms，具有较好的光响应性能。

参考文献：

[1] Li M Y, Shi Y, Cheng C C, et al. Epitaxial growth of a monolayer WSe_2-MoS_2 lateral p-n junction with an atomically sharp interface[J]. Science, 2015, 349(6247): 524-528.

[2] Wang Feng, Wang Zhenxing, Yin Lei, et al. 2D library beyond graphene and transition metal dichalcogenides: a focus on photodetection[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(16): 6296-6341.

[3] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. Nature Chemistry, 2013, 5(4): 263-275.

[4] Wolverson D, Crampin S, Kazemi A S, et al. Raman spectra of monolayer, few-layer, and bulk $ReSe_2$: An anisotropic layered semiconductor[J]. ACS Nano, 2014, 8(11): 11154-11164.

[5] Lorchat E, Froehlicher G, Berciaud S. Splitting of interlayer shear modes and photon energy dependent anisotropic Raman

response in N-layer $ReSe_2$ and ReS_2[J]. ACS Nano，2016，10(2)：2752-2760.

[6] Hong Min，Zhou Xiebo，Gao Nan. Identifying the non-identical outermost selenium atoms and invariable band gaps across the grain boundary of anisotropic rhenium diselenide[J]. ACS Nano，2018，12(10)：10095-10103.

[7] Ashish A，Jonathan N，Matthias D，et al. Highly anisotropic in-plane excitons in atomically thin and bulklike 1T′-$ReSe_2$[J]. Nano Lett.，2017，17(5)：3202-3207.

[8] Zhang L，Liu K，Wong A B，et al. Three-dimensional spirals of atomic layered MoS_2[J]. Nano Lett.，2014，14(11)：6418-6423.

[9] Wu J，Mao N，Xie L，et al. Identifying the crystalline orientation of black phosphorus using angle-resolved polarized Raman spectroscopy[J]. Angewandte Chemie，2015，54(8)：2366-2369.

[10] Wang X，Jones A M，Seyler K L，et al. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus[J]. Nature Nanotechnol.，2015，10(6)：517-521.

[11] Liu E，Fu Y，Wang Y，et al. Integrated digital inverters based on two-dimensional anisotropic ReS_2 field-effect transistors[J]. Nature Commun.，2015(6)：6991.

[12] Zhao H，Wu J B，Zhong H X，et al. Interlayer interactions in anisotropic atomically thin rhenium diselenide[J]. Nano Research，2015，8(11)：3651-3661.

[13] Xie C，Jiang S，Zou X，et al. Space-confined growth of monolayer $ReSe_2$ under a graphene layer on Au foils[J]. Nano Research，2019，12(1)：149-157.

[14] Cui F，Li X，Feng Q，et al. Epitaxial growth of large-area and highly crystalline anisotropic $ReSe_2$ atomic layer[J]. Nano Research，2017，10(8)：2732-2742.

[15] Jiang S，Yang J，Shi Y，et al. Salt-assisted growth and ultrafast photocarrier dynamics of large-sized monolayer $ReSe_2$[J]. Nano Research，2020，13(3)：667-675.

作者简介：

余佳俊(1996—)，男，安徽六安人，硕士生，从事二维半导体材料研究；

肖少庆(1980—)，男，广东人，博士，教授，从事半导体材料的制备和光电器件的研究。

(上接第 239 页)

[13] Liu Z C，Zhao L，Yang X X，et al. Long persistent luminescence properties of $NaBaScSi_2O_7$：Tb^{3+} and it is applications above room temperature[J]. Chem. of Egn. J.，2020，401(12)：126119.

[14] Xie F Y，Xu D K，Wu Z C，et al. Improving thermal stability of novel single-component white-light emitting phosphor $Ca_8MgLu(PO_4)_7$：Tm^{3+}，Dy^{3+} by back-energy-transfer[J]. J. of Limin.，2020，227(11)：117516.

[15] Gao X Y，Li C R，Li S F，et al. Intense green/blue light emission of Zn_2GeO_4 nanophosphors doped Tb^{3+} ions under 265 nm excitation[J]. J. of Lumin.，2017，190(10)：457-461.

[16] Mahala V K，Sahani R M，Vaijapurkar S G. Study of radiophotoluminescence of Eu doped $CaSO_4$ phosphor for Gamma dosimetric applications[J]. Defence Sci. J.，2020，170(5)：557-563.

[17] Hussen M K，Dejene F B. Influence of annealing temperature on material properties of red emitting $ZnGa_2O_4$：Cr^{3+} nanostructures[J]. J. of Sol-Gel Sci. Technol.，2018，88(10)：454-464.

[18] Mhlongo R，Koao L，Kroon R E，et al. Effects of annealing period on the structure and photoluminescence of the mixed phases $ZnAl_2O_4/ZnO/SrAl_2O_4/Sr_3Al_2O_6$：0.025% Tb^{3+} nanophosphor synthesized by sol-gel technique[J]. J. of Mol. Struct.，2019，184(5)：92-101.

[19] Muenchausen R E，Jacobsohn L G，Bennett B L，et al. Effects of Tb doping on the photoluminescence of Y_2O_3：Tb nanophosphors[J]. J. of Lumin.，2007，126(2)：838-842.

[20] 李成仁，宋世德，李建勇，等. 镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜激光退火研究[J]. 光学学报，2007，27(7)：1322-1326.
Li Chengren，Song Shide，Li Jianyong，et al. Investigation of laser anneal on Yb-Er co-doped Al_2O_3 films[J]. Acta Optica Sinica，2007，27(7)：1322-1326.

作者简介：

李成仁(1962—)，男，博士，教授，主要研究方向为发光材料制备和应用。