

激光照射对 InSe 结构及光电性质的作用研究

刘丽银^{1,2}, 杨慕紫¹, 龚力¹, 傅其山³, 陈建^{1,3*}

(1. 中山大学 测试中心, 广东 广州 510275; 2. 中山大学 化学学院, 广东 广州 510275; 3. 中山大学 材料科学与工程
学院, 广东 广州 510275)



摘 要: InSe 具有高载流子迁移率, 在光电探测和场效应器件应用上具有非常好的前景。但 InSe 易于氧化, 特别是在一定光和热激发下会氧化成 In_2O_3 。在 InSe 的研究中, 拉曼光谱、荧光光谱等手段均需采用激光进行激发, 目前激光照射测试过程对测试结果的影响并不清楚。通过采用拉曼光谱、原子力显微镜和开尔文探针显微镜, 详细研究了激光照射过程对 InSe 拉曼光谱测试、表面形貌和表面电势的影响。结果表明: 在激光功率为 0.20 mW、曝光时间 10 s 的条件下, 激光照射对材料基本没有影响; 随着激光照射功率增强, 激光诱导表面氧化而产生结构形变, 拉曼光谱峰强下降, 表面电势升高; 随着高激光功率照射时间增长, 表面的氧化程度迅速增加, 但拉曼强度呈现先下降后增长再下降的变化, 其原因来自于氧化层形态的变化。光谱测试对 InSe 材料产生不可忽略的影响, 在材料分析中需要给予重视。

关键词: 二维材料; InSe; In_2O_3 ; 激光; 光电性质

中图分类号: O472

文献标识码: A

引文格式: 刘丽银, 杨慕紫, 龚力, 等. 激光照射对 InSe 结构及光电性质的作用研究[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(5): 448-453.

LIU Liyin, YANG Muzi, GONG Li, et al. Effect of laser irradiation on the structure and optoelectrical properties of InSe[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(5): 448-453.

自 2004 年从石墨中剥离石墨烯后, 二维层状材料由于其独特的光学、电子、机械性能在过去十年中引起了广泛的关注^[1-2], 已经开发了许多不同的二维半导体, III-VI 族单硫属元素化合物家族是新兴类别, 其中一个突出的成员是硒化铟(InSe)。InSe 有着优异的性能: 有高载流子迁移率, 室温下可达 $1000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[3]; 厚度可调的带隙, 从本体中直接带隙 1.25 eV 到单层样品中的间接带隙 2.9 eV^[4]。InSe 光电探测器可以获得约 $1 \times 10^4 \text{ A/W}$ 的极高光响应性和超快响应速度, 有从紫外到近红外的超宽光电

检测范围^[5]。但 InSe 的环境稳定性有限^[6], 在空气中其表面的硒空位可直接与空气中的水和氧反应, 并且能激活面上相邻的 In—Se 键以进一步氧化成 In_2O_3 和元素 Se^[7], 导致 InSe 及其器件性能严重退化^[8], 这对 InSe 的存放和实验提出了要求。目前已经开发的如 h-BN 和 PMMA 等材料封装的钝化技术^[9]可避免 InSe 的氧化, 或者利用表面快速氧化形成异质结。

InSe 有限的环境稳定性使其易于被热退火^[10]及等离子体^[11]等方式氧化, 然而这些方式耗时长、作

收稿日期: 2021-10-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51973244)

作者简介: 刘丽银(1996-), 女, 广东揭阳, 在读研究生, 主要研究方向为二维材料的改性及器件制作

通讯作者: 陈建(1969-), 男, 研究员, 主要研究方向为材料的分子光谱和电子能谱分析、材料表面和界面性能研究

用面积大,不利于氧化层的快速、定域形成. 部分研究显示激光能加速 In_2Se_3 的氧化^[12],而激光氧化的快速、可扩展式的氧化面积的优点更有利于器件的灵活改性. 宽带隙的氧化层 In_2O_3 和窄带隙的 InSe 如果形成异质结,也可以在更宽的光谱范围内实现光电耦合,可应用于实现高密度、超薄光电子器件^[13]. 但与此同时发现,在 InSe 材料分析中,拉曼光谱/荧光光谱等均用到激光光源. 在这些测试中,激光对于分析的 InSe 材料是否产生额外的作用,进而影响材料分析的准确性目前并没有研究. 因此,将详细研究在拉曼光谱测试中激光光源对 InSe 材料的作用,研究光强和光照时间对材料影响的规律,以期对材料分析的准确性给予指导.

1 实验部分

原材料为南京牧科纳米科技生产的 InSe,通过 Scotch 胶布和 PDMS 胶取样并转移至二氧化硅片上. 通过 Renishaw Invia Qontor 拉曼光谱仪获取 InSe 的拉曼光谱,其中激光波长为 532 nm、激光光斑直径约为 $1\text{ }\mu\text{m}$,光斑面积约为 $0.785\text{ }\mu\text{m}^2$. 研究不同激光功率下,激光照射过程对 InSe 材料的拉曼光谱、表面形貌、表面电势的影响. 为了比对结构和电学性质变化,采用 Bruker Fastscan 扫描探针显微镜获取样品的形貌,采用开尔文探针模式获取表面电势.

2 结果与讨论

2.1 无损测量条件探究

图 1 为 γ -InSe 的晶格结构图. 从图 1 可见:每层由四个原子面 Se-In-In-Se 组成并排成六边形的原子晶格,每层之间的作用力为范德华力^[14];晶胞

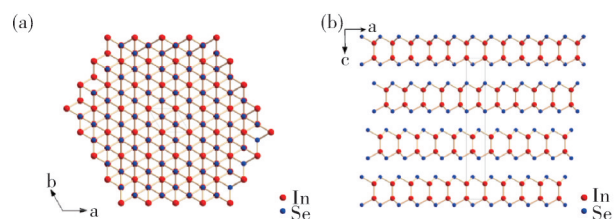


图 1 γ -InSe 的晶格结构 a 和 b 平面(a)及 a 和 c 平面(b)
Fig. 1 Crystal structure of γ -InSe along the a-b plane (a) and along the a-c plane (b)

延伸三层,包括 12 个原子^[15],由 ABCABC 顺序堆叠而成^[16],单层 InSe 的厚度约为 0.83 nm ^[17]. 所研究的 InSe 样品的厚度分别约为 206.3 和 169.8 nm .

图 2 为 γ -InSe 的拉曼图谱. 从图 2 可见, γ -InSe 的拉曼图谱有三个主峰,分别为 114.6 , 176.9 和 227.1 cm^{-1} . 根据文献[18]可知,除三个主峰外,从厚到薄,还可检测到 198 和 214 cm^{-1} 两个峰. 其中 114.6 , 227.1 和 198 cm^{-1} 三个峰分别对应 $A'_1(1)$, $A'_1(2)$ 和 $A'_2(1)$,属于面外声子模式;而 176.9 和 214 cm^{-1} 两个峰分别对应于 E' 和 E'' ,属于面内声子模式^[18].

拉曼光谱是材料的指纹式表征手段,如何保证测量过程不对材料造成额外影响,对材料的深入研究具有重要的意义. 从图 2 还可见,随着激光功率的增加,InSe 主峰信号增强,信噪比好. 但功率强会导致样品氧化.

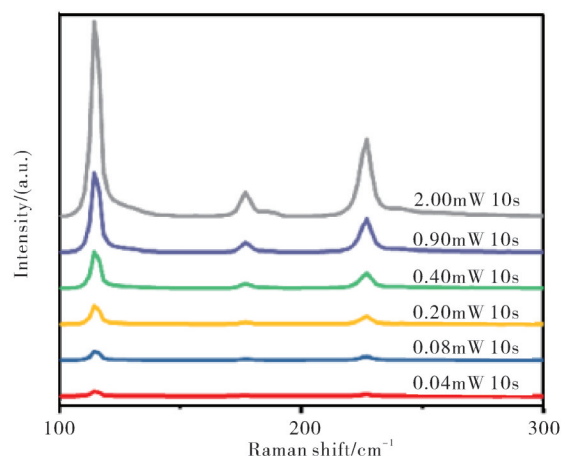


图 2 不同条件获取的样品的拉曼图谱

Fig. 2 Raman spectra of sample in different conditions

为验证表面的变化,采用开尔文探针显微镜对表面电势进行成像. 图 3 为经 5 次同条件激光照射后的各位点的电势. 从图 3 可见,每一个位点均经历 5 次同条件的激光照射后,激光功率为 0.40 , 0.90 和 2.00 mW 的位点处的电势较表面电势已经发生了变化,说明激光照射已经一定程度改变了样品. 因此,激光测试功率不宜超过 0.40 mW . 进一步观察了 0.20 mW 功率下拉曼光谱的变化情况(图 3 (b))发现,在激光功率为 0.20 mW 、照射时间 10 s 的条件下,连续 5 次扫描情况下拉曼图谱几乎完全重叠,其中位于 114.6 cm^{-1} 的主峰强度变化较大,波

动小于300个计数,变化幅度小于10%。因此,在不损伤样品的前提下,选择比较合适的测试条件为激

光功率0.20 mW、曝光时间10 s。

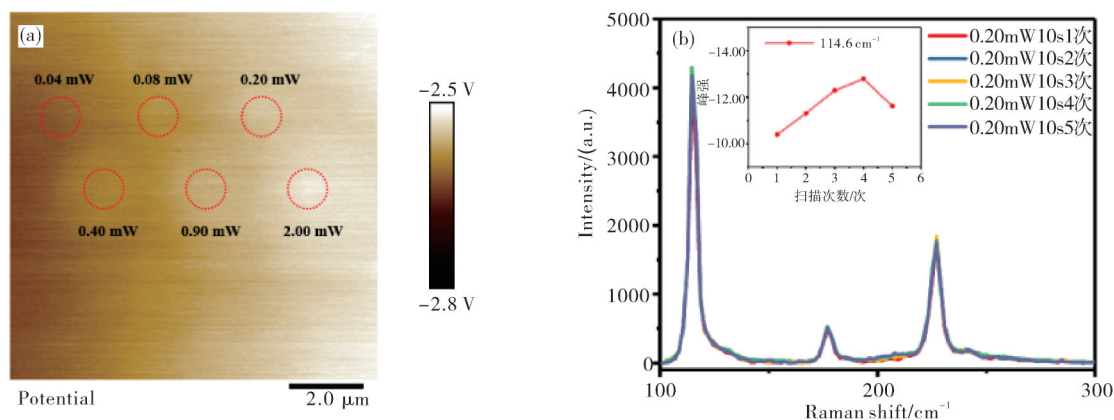


图3 经5次同条件激光照射后的各位点的电势(a)及激光功率0.20 mW的拉曼图谱(b)

Fig. 3 Electric potential of each point after 5 times laser irradiation in the same condition (a) and raman spectra in 0.20 mW laser power (b)

2.2 激光强度影响探究

为研究激光照射对材料的影响,在上述研究的基础上进一步提升激光功率。选用功率分别为2.0、3.4、4.0、5.8和7.1 mW的激光依次递进的强光照射同一样品的不同位置,曝光时间为1 s。图4为样品1经不同强度激光照射后的形貌、电势及拉曼图。从图4(a)和图4(b)可见:当激光功率小于7.1 mW时,样品表面的形貌没有变化,而对应的表面电势也没有变化;当激光功率达到了7.1 mW时,样品表面产生较明显的形变,与此同时该位置的电势明显增强。从图4(c)可见,在功率由2.0 mW增加到5.8 mW的过程中,114.6 cm⁻¹处具有代表性的主峰强度变化不明显,但是当光强度达到7.1 mW后有了明显的下降,说明材料结构发生了变化,这一现象与上述形貌和电势的变化相一致。上述的

变化与InSe的氧化相关,当激光照射时InSe局部被加热,随着温度的升高InSe氧化加剧,导致InSe信号强度下降。与此同时,氧化后产生的局部应力使得表面发生膨胀,形貌发生改变。拉曼光谱测试中还发现,在150 cm⁻¹(标记为*)和210 cm⁻¹(标记为#)处分别出现了小峰包。根据研究,在较薄的样品中,InSe在214 cm⁻¹处会有拉曼信号^[18]。因此,推测210 cm⁻¹处出现的小峰包应该与氧化程度相关。当表层InSe被氧化后,InSe的厚度减少,因此出现该峰。而150 cm⁻¹处小峰包未见报道,猜测该峰可能与局部产生的InO_x及局部的应力相关。与此同时也发现,样品的厚度及初始状态影响非常明显,厚度越薄的样品能够承受的功率越大,这可能与衬底的导热能力相关,上述随光强的变化规律在同一样品上是一致的。

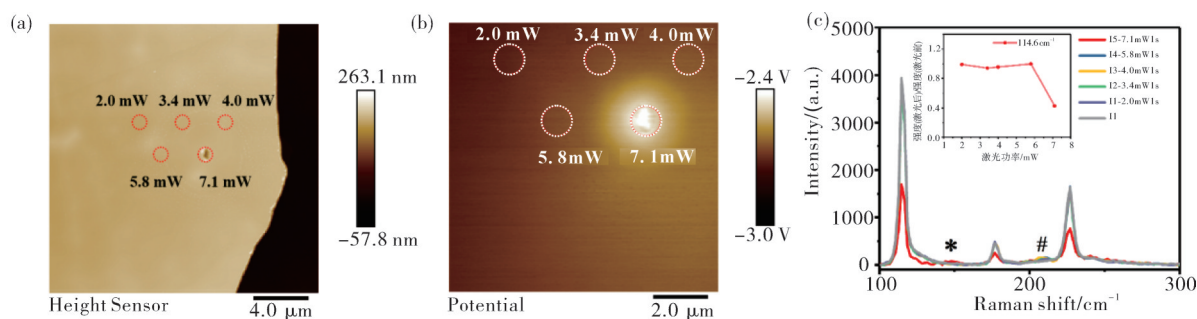


图4 样品1经不同强度的激光照射后的形貌图(a)、电势图(b)及拉曼图(c)

Fig. 4 The morphology (a), electric potential (b) and raman spectra (c) of sample 1 after laser irradiation in different power

2.3 光照时间影响探究

当激光功率为7.1 mW时会使样品产生明显形变,故选用4.0,5.8 mW的功率做时间变量探究,照射时间分别为1,10,20,30和40 s. 从图5(a)可见,激光功率4.0 mW时对样品损伤较小,其中114.6 cm^{-1} 处的主峰强度在照射后与照射前的比例基本都在0.95以上,并随着曝光时间的增加而逐渐减小. 从图5(b)可见,当功率为5.8 mW时,114.6

cm^{-1} 处的主峰强度在1~20 s内的变化都与功率4.0 mW的规律相一致呈大致减小趋势,但在30 s时忽然增大,然后在40 s时急剧下降. 这是因为:随着激光照射时间增加(1~20 s),表层InSe开始氧化,对InSe的探测形成阻挡;随着照射时间的进一步加长(30 s),表面的氧化层增加到一定程度后逐渐破碎,使得对InSe的探测阻挡减少,因此InSe的信号重新增强;但是时间继续增长(40 s),里层继续氧化,因此InSe信号持续减少.

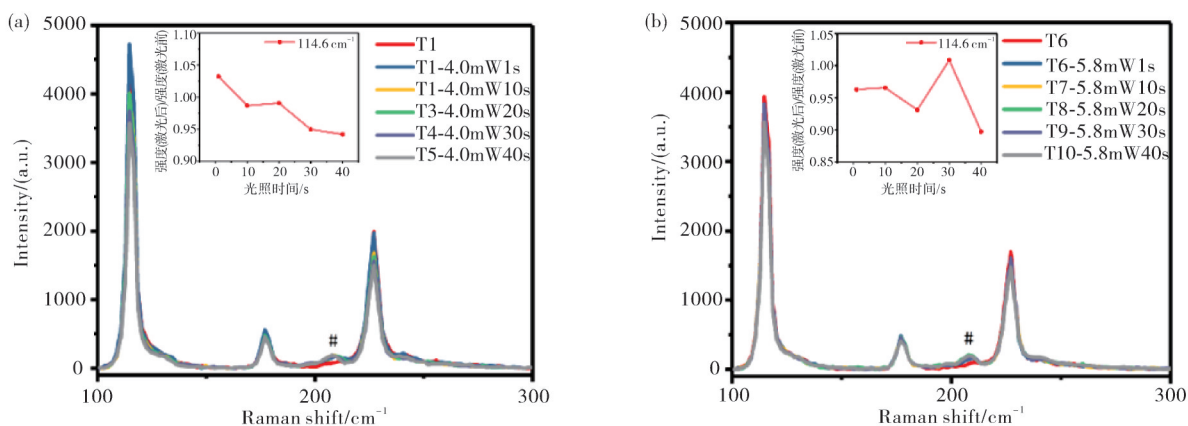


图5 样品1在4.0 mW(a)和5.8 mW(b)强度的激光经不同时间照射后的拉曼谱图

Fig. 5 Raman spectra of sample 1 after laser irradiation in 4.0 mW (a) and 5.8 mW (b) power at different time

为了验证上述推测,在样品2上采用功率2.8 mW进行更系统的研究. 从图6(a)可见:在功率2.8 mW下照射时间为1 s时,样品2的表面就有可见的变化,其表面出现一个直径约240 nm的凸起;当时间增加到10 s时,发现凸起的区域增大,与此同时凸起区域逐渐向外围扩展;当时间增加到30 s时,变化的区域继续增大,外围产生的凸起越发明显;但

是随着时间的增加到60 s时,除了凸起继续增大外,外围的凸起反而不甚明显;继续增加时间到120 s直至240 s时,此时的外围逐渐重新凸起. 此时观察图6(b)的拉曼光谱发现,在1~30 s时其拉曼相对强度降低,在30~60 s时其拉曼相对强度重新增加到一个极值,随后拉曼相对强度持续下降. 样品2表面形貌的变化与拉曼光谱的变化趋势相一致,说明拉曼

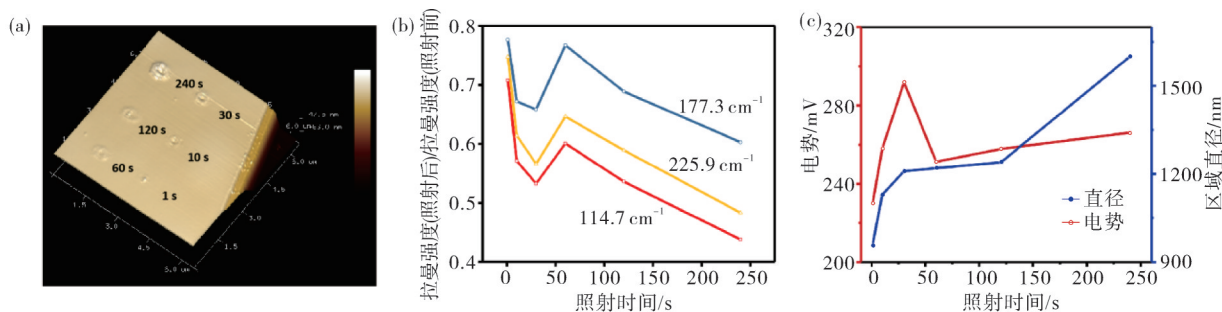


图6 样品2在2.8 mW强度激光下经不同时间照射后的形貌图(a)、拉曼图(b)及电势及其变化区域直径图(c)

Fig. 6 The morphology (a), raman spectra (b) and electric potential as well as regional diameter(c) of sample 2 after laser irradiation in 2.8 mW power at different time

光谱确实受到表面氧化的影响。在照射的初期阶段(1~30 s),表面 InSe 被氧化形成氧化层,由于体积膨胀而形成凸起且随着氧化的程度持续产生,在内应力作用下逐步向周边膨胀而形成一层阻挡层,导致拉曼信号减弱。在第二个过程(30~60 s),氧化的应力积累到一定程度后导致周边的结构明显断裂,应力被释放而使结构膨胀减弱,阻挡层厚度降低而拉曼信号有所增强。在第三阶段(120~240 s),氧化层继续增加,因此 InSe 的信号又再次降低。与此同时,测量了样品 2 的表面电势变化(图 6(c))情况发现,在 1 s 时表面电势就增加了约 230 mV,随着时间的增加表面电势变化趋势与形貌、拉曼光谱的变化趋势相符,但变化幅度小于 60 mV,而电势变化的区域范围却明显增加了,由此推测表面电势的变化主要由表面的氧化程度决定。当氧化过程较慢时,可以观察到电势随功率的变化。但是当光强增加后,试样表面中心区域迅速并完全被氧化,此时其中心即达到峰值电势,随后中心氧化程度不变,而外围的氧化程度逐步增强。

3 结 论

探索激光照射对 InSe 的影响。首先确定了在激光功率 0.20 mW、曝光时间 10 s 的条件下基本不会对 InSe 产生损伤,该条件可以作为 InSe 拉曼光谱的测试条件。随后进一步揭示了激光功率增强及激光照射时间的增长均会对 InSe 造成明显的氧化作用,引起拉曼光谱、结构形态及电学性质的明显改变,并对氧化过程给出了解释。表明,拉曼光谱测试中激光照射条件对材料分析结果有显著的影响,正确的测量需要详细考虑激光对样品的作用,避免其副作用。

参考文献:

- [1] ZHANG H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. ACS Nano, 2015, 9(10): 9451-69.
- [2] 黄莉丽, 唐仁衡, 王英, 等. 层状 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$) 的制备[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(3): 227-230.
- [3] WU M, SHI J J, ZHANG M, et al. Enhancement of photoluminescence and hole mobility in 1- to 5-layer InSe due to the top valence-band inversion: Strain effect [J]. Nanoscale, 2018, 10(24): 11441-11451.
- [4] BANDURIN D A, TYURNINA A V, GELIANG L Y, et al. High electron mobility, quantum hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe [J]. Nature nanotechnology, 2017, 12(3): 223-227.
- [5] YANG Z, HAO J. Recent progress in 2D layered III-VI semiconductors and their heterostructures for optoelectronic device applications [J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 8(4): 1900108.
- [6] SHI L, ZHOU Q, ZHAO Y, et al. Oxidation mechanism and protection strategy of ultrathin indium selenide: Insight from theory [J]. J Phys Chem Lett, 2017, 8(18): 4368-4373.
- [7] HO P H, CHANG Y R, CHU Y C, et al. High-mobility inSe transistors: The role of surface oxides [J]. ACS Nano, 2017, 11(7): 7362-7370.
- [8] FENG W, ZHENG W, CHEN X, et al. Gate modulation of threshold voltage instability in multilayer inSe field effect transistors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(48): 26691-26695.
- [9] LIANG G, WANG Y, HAN L, et al. Improved performance of InSe field-effect transistors by channel encapsulation [J]. Semiconductor Science and Technology, 2018, 33(6): 06LT01.
- [10] BALAKRISHNAN N, KUDRYNSKYI Z R, SMITH E F, et al. Engineering p-n junctions and bandgap tuning of InSe nanolayers by controlled oxidation [J]. 2D Materials, 2017, 4(2): 025043.
- [11] LU Y Y, PENG Y T, HUANG Y T, et al. Engineering an indium selenide van der waals interface for multilevel charge storage [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(3): 4618-4625.
- [12] MUKHERJEE S, DUTTA D, MOHAPATRA P K, et al. Scalable integration of coplanar heterojunction monolithic devices on two-dimensional In_2Se_3 [J]. ACS Nano, 2020, 14(12): 17543-17553.
- [13] WANG X, XIA F. Stacked 2D materials shed light [J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 264-265.
- [14] IKARI T, SHIGETOMI S, HASHIMOTO K. Crystal structure and Raman spectra of InSe [J]. Physica Status Solidi (b), 1982, 111(2): 477-481.
- [15] MOLAS M R, TYURNINA A V, ZOLYOMI V, et al. Raman spectroscopy of GaSe and InSe post-transition metal chalcogenides layers [J]. Faraday

- Discuss, 2021, 227: 163-170.
- [16] GRIMALDI I, GERACE T, PIPITA M M, et al. Structural investigation of InSe layered semiconductors [J]. Solid State Communications, 2020, 311:113855.
- [17] ZHENG T, WU Z T, NAN H Y, et al. Layer-number dependent and structural defect related optical properties of InSe [J]. RSC Advances, 2017, 87 (7): 54964-54968.
- [18] OSIEKOWICZ M, STASZCZUK D, OLKOWSKA-PUCKO K, et al. Resonance and antiresonance in Raman scattering in GaSe and InSe crystals [J]. Sci Rep, 2021, 11(1): 924.

Effect of laser irradiation on the structure and optoelectrical properties of InSe

LIU Liyin^{1,2}, YANG Muzi¹, GONG Li¹, FU Qishan³, CHEN Jian^{1,3*}

(1. Instrumentation Analysis and Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: InSe shows high carrier mobility that is attracted in the application of photoelectric detection and field effect transistors. However, InSe is easy to oxide, especially under certain light and thermal excitation, it will oxidize to In_2O_3 . In the research of InSe, Raman spectroscopy and fluorescence spectroscopy are conventional analytical methods that required laser excitation. At present, the influence of laser irradiation on the test results is not clear. In this study, the effects of laser irradiation on the Raman spectrum, surface morphology and surface potential of InSe were studied in detail by using Raman spectroscopy, atomic force microscope and Kelvin probe force microscope. It is found that laser irradiation has little effect on the material when the laser power is under 0.20 mW and exposure time of 10 s. With the increase of laser irradiation power, laser-induced surface oxidation induces structural deformation, decrease of Raman peak intensity and increase of surface potential. With the increase irradiation time of high laser power, the oxidation degree of the surface increases rapidly, but the Raman intensity decreases first, then increases, and then decreases again, which is due to the change of oxidation morphology. This research shows that spectral testing may have a non-negligible impact on InSe materials, which should be paid attention to in material analysis.

Key words: two-dimensional materials; InSe; In_2O_3 ; Laser; optoelectrical properties