二维相纯 InSe 的晶圆级生长

Seunguk Song[1], Sungho Jeon[2], Mahfujur Rahaman[1], Jason Lynch[1], Pawan Kumar[1,2], SrikrishnaChakravarthi[1], Gwangwoo Kim[1], Xingyu Du[1], Eric Blanton[3], Kim Kisslinger[4], Michael Snure[3],Nicholas R. Glavin[3], Eric A. Stach[2], Troy Olsson[1], 和 Deep Jariwala[1,*]美国宾夕法尼亚州费城 *19104*，宾夕法尼亚大学电气与系统工程系[2]美国宾夕法尼亚州费城 *19104*，宾夕法尼亚大学材料科学与工程系[3]美国俄亥俄州费尔伯恩 *45433*，赖特-帕特森空军基地，空军研究实验室材料与制造局[4]美国纽约州厄普顿 *11973*，布鲁克海文国家实验室功能纳米材料中心

[*]通信联系请联系。电子邮件：dmj@seas.upenn.edu（D.J.）

摘要

二维单硒化铟（InSe）作为一种 III-VI族二维半导体（2D），兼具 III-V族半导体和范德华二维过渡金属二硫属化物的诸多优良特性，因此备受关注。然而，由于 In-Se 二元体系复杂，且横向生长难以促进，大面积合成相纯二维 InSe 仍未实现。在此，我们报道了首次利用金属有机化学气相沉积（MOCVD）在 2 英寸蓝宝石晶圆上实现外延二维 InSe 的多晶型选择性合成。通过动态脉冲控制 Se/In通量比，我们在 c 面蓝宝石上实现了厚度可控的 InSe 逐层外延生长。逐层生长使晶圆尺度上的厚度控制成为可能，且光学性质可调，并与块体晶体相当。最后，栅极可调电输运表明，MOCVD生长的 InSe 有望成为逻辑晶体管后端集成的沟道材料，其场效应迁移率可与单晶薄片相媲美。

引言

二维半导体（如硒化铟（InSe））具有出色的静电控制能力和高迁移率，是用于下一代范德华集成电子器件的理想材料[1]。InSe 尤其有望成为逻辑器件的沟道材料，因为它具有较高的霍尔迁移率（室温下为 >1,000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$）、较小的电子有效质量（~0.14mo），以及较低的电子与空穴有效质量不对称性（m_h/m_e~2）[2,3]。与高度 p 型掺杂的 Si 结合时，InSe 还可用于隧穿场效应晶体管（FETs），实现陡峭的亚阈值摆幅，并获得创纪录的高导通态电流密度（I_{on}）和开关电流比（I_{on}/I_{off}）[4]。此外，对 InSe层进行掺杂或施加应变可产生面外和面内铁电性，为新型存储器件带来潜在应用[5,6]。此外，铟是一种低熔点金属[7]，预计可实现低温（< 400 摄氏度）生长高质量二维半导体，从而在硅逻辑电路上方垂直异质集成功能层。然而，缺乏大面积生长技术仍是 InSe 发挥其作为后硅沟道或兼容后端制程（BEOL）的沟道材料潜力的一大挑战。

由于 In-Se相图[8,9]复杂，生长高质量二维 InSe 层一直十分困难。不同于二维第 VI 族过渡金属硫族化合物或 III-V族化合物半导体（如氮化镓、砷化镓、磷化铟等），后者仅有一种稳定的多晶型，而 In-Se 二元体系在室温下至少有四种不同的稳定结构（即 InSe、In_2Se_3, In_6Se_7, 或 In_4Se_3），因此难以实现纯相合成[9]。要获得纯相且符合化学计量比的 InSe，必须精细平衡 In 与 Se 的蒸气通量。例如，富硒环境会促进 In_2Se_3 而非 InSe 的形成，而富铟气氛则可能提高获得 InSe 相的概率。另一方面，InSe成核所需的低硫属元素与金属比可能会促使形成类三维岛状生长模式，而非二维逐层生长[10]。合成过程中 In 通量过高也会带来问题，因为这会形成类三维 In液滴；在铟基氮化物[11,12] 和硫族化合物[13,14] 中，这种现象十分常见。然而，在传统化学气相沉积（CVD）中，很难平衡 In 与 Se 之间的通量比，以实现二维 InSe 的逐层生长。此外，在传统 CVD 中使用粉末基前驱体，会导致源通量随

生长时间而降低。垂直金属有机化学气相沉积（MOCVD）有望更好地控制前驱体，并满足大面积应用的大规模生产需求[10,15]。然而，尽管取向良好的多畴有望改善结构和电子性质，绝缘衬底上的 InSe 外延生长仍未得到探索。

在本研究中，我们提出了一种有效方法，通过垂直冷壁金属有机化学气相沉积（MOCVD）生长多晶型选择性、高质量且厚度可控的二维InSe薄膜。在MOCVD过程中周期性地中断硒源供给，可形成有利于InSe而非In_2Se_3成核的缺硒环境。这种脉冲式硒前驱体供给还能抑制富铟液滴形成，并促进InSe在较低生长温度（360–500 摄氏度）下横向生长，使我们能够在c面取向的2英寸蓝宝石上制备出化学计量比高度准确的晶态薄膜。这些生长温度也适用于尖端硅微电子的后道工艺（BEOL）集成，进一步提升了本研究成果的应用价值。所得单晶InSe畴沿基底的晶体结构定向排列，且InSe的厚度可通过生长时间调控。我们还展示了少层InSe晶体管，其开关电流比（I_{on}/I_{off} 比 $\approx 10^4$-10^5）较高，两端场效应迁移率为（$\mu_{FE} \approx 2.8\ cm^2V^{-1}s^{-1}$），与机械剥离单晶的性能相当。本研究为在晶圆尺度上制备相纯二维InSe薄膜迈出了有希望的一步，而且该方法还可推广至含有多种多晶型的其他材料体系。

结果与讨论

为合成二维 InSe 层，我们在冷壁垂直反应器中进行金属有机化学气相沉积，采用气相三甲基铟 [TMIn; $(CH_3)_3In$] 和二甲基硒 [DMSe; $(CH_3)_2Se$]分别作为铟源和硒源（**图1**a）。独立的压力控制器和质量流量控制器能够精确调控各前驱体的分子流量，这对In-Se二元体系中最终形成的多晶型晶体有显著影响（图1b和图S1）。例如，当硒的分子流量高于铟（即Se/In比高）时，通常会生长出In_2Se_3晶体（图1b，上图），因为与InSe晶体相比，In_2Se_3 在两个In-Se层之间多出一个硒原子层（图1b，下图）。该系统中，前驱体从淋浴头垂直输送至旋转衬底（图1a），也有助于二维晶体在整个2英寸晶圆上均匀成核和生长（图1c）；与卧式化学气相沉积[16]相比，这是一个显著优势。有关前驱体、反应器和生长的更多细节，请参阅方法部分。正如后文所述，由于蓝宝石与InSe的六方晶格对称性匹配，*c*面蓝宝石可作为范德华外延的基底。

更重要的是，为拓宽 InSe 生长窗口，我们按照图1d所示，改变 DMSe 的流量，使其随生长时间 (t) 变化。我们观察到，脉冲式DMSe流会促进 InSe 成核，而非 In_2Se_3，这是因为生长环境中会瞬时出现硒缺乏。图1e展示了生长相图，其中合成所得的 InSe 和 In_2Se_3 强烈依赖于 Se/In 比的最大值，以及 DMSe 单位输送时间 (t_d) 占总脉冲时间 (t_i+t_d) 的比例（即最大 Se/In 比与 $t_d/(t_i+t_d)$ 的值）。当 DMSe 流量保持恒定（$t_d/(t_i+t_d) = 1$，且 $t_d = 0$）时，InSe 的生长窗口很窄；例如，只有当 Se/In 比低于 ~2 时，才会形成 InSe岛（图 S2），这是由富硒条件所致。此外，在恒定DMSe流下，Se/In 比较低（~2 ）时生长的 InSe 呈液滴状（而非二维）形貌，这是由于金属有机化学气相沉积过程中存在过量铟通量（图 S2b），从而形成金属铟或富铟InSe岛。另一方面，DMSe脉冲输送（即 $t_d/(t_i+t_d) < 1$）会拓宽 InSe 的生长窗口，因为周期性形成的富铟生长环境有利于 InSe成核。此外，我们观察到，即使在脉冲模式 ($t_d/(t_i+t_d) < 1$) 下，Se/In 比高达 ~11 ，仍能合成原子级薄InSe层（图S3）。此外，

前驱体的脉冲式注入会促进晶核熟化及其横向生长，使其合并形成连续、高质量的二维 InSe，这与此前关于过渡金属硫族化合物的报道[17,18]相似。为进一步证实这一点，我们表征了晶体质量和生长形貌（例如二维或三维生长模式以及富铟液滴的形成）随t_d 和t_i 值的变化（见补充说明 1和图 S4）。

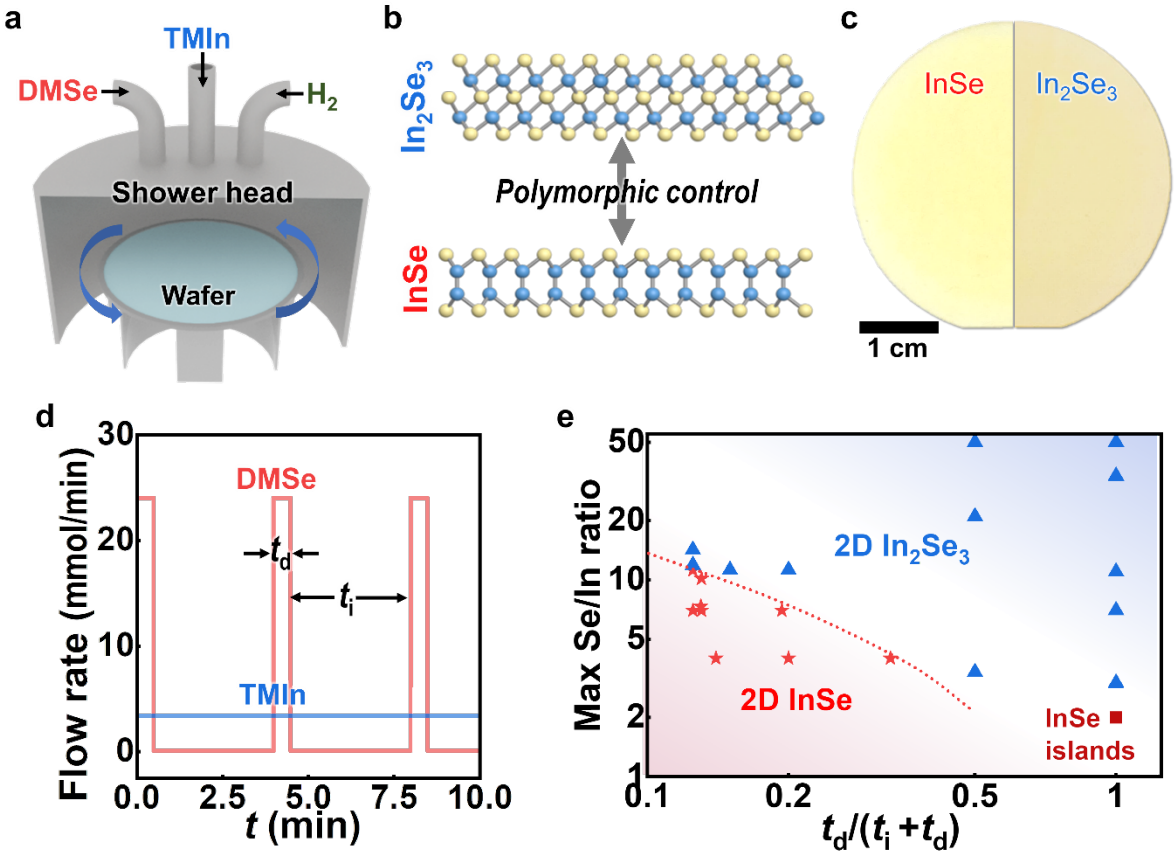


图 1. 硒化铟多晶型的大规模金属有机化学气相沉积（MOCVD）。(a) 本研究所用立式 MOCVD 的示意图。二甲基硒 [DMSe; $(CH_3)_2Se$]和三甲基铟 [TMIn; $(CH_3)_3In$] 分别用作 Se 和 In 前驱体，并通过鼓泡系统输送。(b) 硒化铟多晶型的原子结构，例如 β-相 In_2Se_3 （上）和 InSe（下）。(c) 沉积在 2 英寸 c 面蓝宝石上的单层 InSe（左）和 In_2Se_3 （右）的照片。(d) 生长温度为 500 °C 时，DMSe（红色）和 TMIn（蓝色）前驱体的分子流速随生长时间 (t) 的变化。一个脉冲周期内 DMSe 的输送时间和中断时间分别标记为 t_d 和 t_i。(e) 生长温度为 500 °C 时，β-In_2Se_3 和 InSe 结构随 Se/In 比及 $t_d/(t_i+t_d)$ 值变化的相图。DMSe 持续流动 ($t_d = 0$) 时，$t_d/(t_i+t_d)$ 值为 1。

我们通过拉曼光谱鉴定所得的二维多晶型，因为如**图2**a所示，InSe（红色）和 In_2Se_3（蓝色）的代表性信号各不相同。不同晶体呈现的峰有所不同：β-相 In_2Se_3有三个A_1振动模式，而 InSe 有两个A_{1g} 和E_{2g} 模式。β-In_2Se_3 在 ~108.5 cm^{-1} 处的第一个A_1 峰半峰全宽（FWHM）略大，为 ~11cm^{-1}，这是由两个混合的纵向（LO）和横向分量（TO）所致，而非晶体质量不佳[19]。我们还对采用脉冲式DMSe输送生长的 InSe 薄膜进行了拉曼映射（图S3c-f），结果显示薄膜大面积范围内均匀。大面积区域（~100 μm）内均可观察到 InSe 特征峰位、均匀强度和半峰全宽（FWHM），没有任何 In_2Se_3 的迹象（图S3c、f）。在2英寸蓝宝石上生长的单层 InSe 薄膜具有大面积均匀性，这也体现于照片（图1c）和对应光学显微图像（图S3）中的均匀对比度。

基于X射线光电子能谱（XPS）对In 3*d*和Se 3*d*扫描结果的分析同样表明，合成的是纯相InSe，而非In_2Se_3（图2b、c）。与In_2Se_3 相比，InSe的In 3$d_{3/2}$ 和In 3$d_{5/2}$芯能级位于较低的结合能处，这是由于这些化合物具有更高的正氧化态（图2b）。另一方面，In_2Se_3 的Se 3$d_{3/2}$ 和3$d_{5/2}$ 位于比InSe更低的能级处，这是由于Se原子失去了价电子[20]（图2c）。在 ~58.6 eV处不存在Se-O键[21]，表明MOCVD能够生成高质量InSe或In_2Se_3，且不含氧化物杂质。由XPS测得的生长态薄膜中Se与In的原子比（即Se/In的原子百分比）为~1.03，这与InSe的理想化学计量比（即1.00）相近。相比之下，生长态In_2Se_3 薄膜的Se/In原子百分比更高，为~1.30。

研究发现，采用前驱体间歇式金属有机化学气相沉积生长相纯 InSe 具有普适性，因为 InSe 和 In_2Se_3 的成核在很大程度上取决于流量控制（如图1e所示）。具体而言，无论目标衬底为何（即非晶 SiO_2/Si、AlO_x/Si 和蓝宝石），均可采用优化工艺（见方法）合成 InSe；拉曼光谱（图S5a-c）和 X 射线衍射（XRD）图谱（图S5d-f）证实了这一点。X 射线衍射图谱显示，晶体的（002*l*）峰与 InSe 的 JCPDS数据库（卡片

号：34-1431）相符，其中*a*和*c*分别为 4.005 Å 和 16.640 Å），这表明在任意衬底上生长的 InSe 均沿*c*面取向（图S5）。在较低温度~360 或 400 摄氏度下，也可合成具有（002*l*）织构的 InSe（图 S6），这表明该方法可扩展至在与互补金属氧化物半导体（CMOS）后端工艺兼容的温度下，直接集成到各种电子元件中。

通过调节生长时间，可大面积控制二维 InSe 薄膜的厚度，这得益于其逐层生长模式（图 2d–g）。具体而言，较小的总流量（< 22 标准立方厘米每分钟）对应较低的生长速率，使 InSe 的生长特征能够随生长时间（*t*）变化而呈现（图 2d–g）。生长时间 *t* 为 ~35 分钟（≈0.8t_0）时生长的薄膜中，可在原子力显微镜图像中观察到小块单层InSe畴（图 2d）。当生长时间为 ~45 分钟（= 1.0t_0, , 且t_0 表示形成连续单层薄膜时的时间*t*；图 2e）时，可获得完全拼接的单层 InSe 薄膜。生长时间达到 1.2t_0 时，预先形成的单层 InSe 薄膜上会进一步成核形成 InSe 畴（图 2f）。生长时间延长至 ~1.9t_0 后，则会合成出额外的 InSe 多层膜，其中单个畴的边缘趋于沿同一方向排列（图 2g 和图 S7a、b）。这表明新形成的晶体层以明确的取向相干合成，且其取向相对于下方衬底（即*c*面蓝宝石）确定，这是外延生长的重要证据。估算生长时间分别为 1.9t_0 和 2.7t_0 的薄膜厚度为~5-6 和 ~11 纳米（即 ~6-7 和 ~13-14 层），对应的垂直生长速率估计为 ~0.133 ± 0.002 纳米 / 分钟（根据图 2h 中线性拟合的斜率得出为 ~8 纳米/小时），显著快于其他采用金属有机化学气相沉积法生长的第VI族二维硫化物[22,23]。

采用不同生长时间合成的二维 InSe，对不同厚度的晶体进行光学表征；图2f、g所示的代表性拉曼和光致发光（PL）光谱展示了表征结果。生长时间为2.7t_0的 InSe（厚度为 ~11 纳米）拉曼光谱显示了A^1_{1g}、E_{2g}和A^2_{1g} 拉曼振动模式，其峰位分别为~112.9、176.7和 224.9 cm^{-1}。随着生长时间及相应厚度的减小，面外振动模式（A^1_{1g} 和A^2_{1g}）之间的峰位差增大（图2i和图S8a、b），这是层间作用力变化所致，与文献报道一致[24]。正如预期[24,25], , 单层（生长时间为1.0t_0）中的拉曼强度大幅下降，

拉曼映射（图S3c）表明薄膜具有均匀性。将不同生长时间制备的 InSe 薄膜的 PL 光谱按峰值强度归一化后，也显示出厚度依赖性（图2j）。由于厚度低于~7 层的 InSe 薄膜具有间接带隙[26],，生长时间为1.0–1.9t_0 的薄膜，其光致发光强度远低于生长时间为2.7t_0 的薄膜（~11 纳米）（图S8c）。此外，由于厚度依赖的量子限域效应[25,26]，不同生长时间制备的各层，其激子跃迁能量也各不相同（图2g和图S8d）。刚生长的 InSe 薄膜的光致发光表明，制备所得晶体没有明显的无序或带隙态。对于刚生长的 InSe单层，由于其间接跃迁、空气诱导氧化，或光子能量过高（~2.0 eV），无法使用633激光器检测到明显的光致发光信号。然而，反射光谱和椭偏仪测得的复折射率（$\eta = n + ik$）均显示，刚生长的InSe单层中存在明显的带间跃迁，表明其具有高质量二维结构的特征能带结构（图S9）。

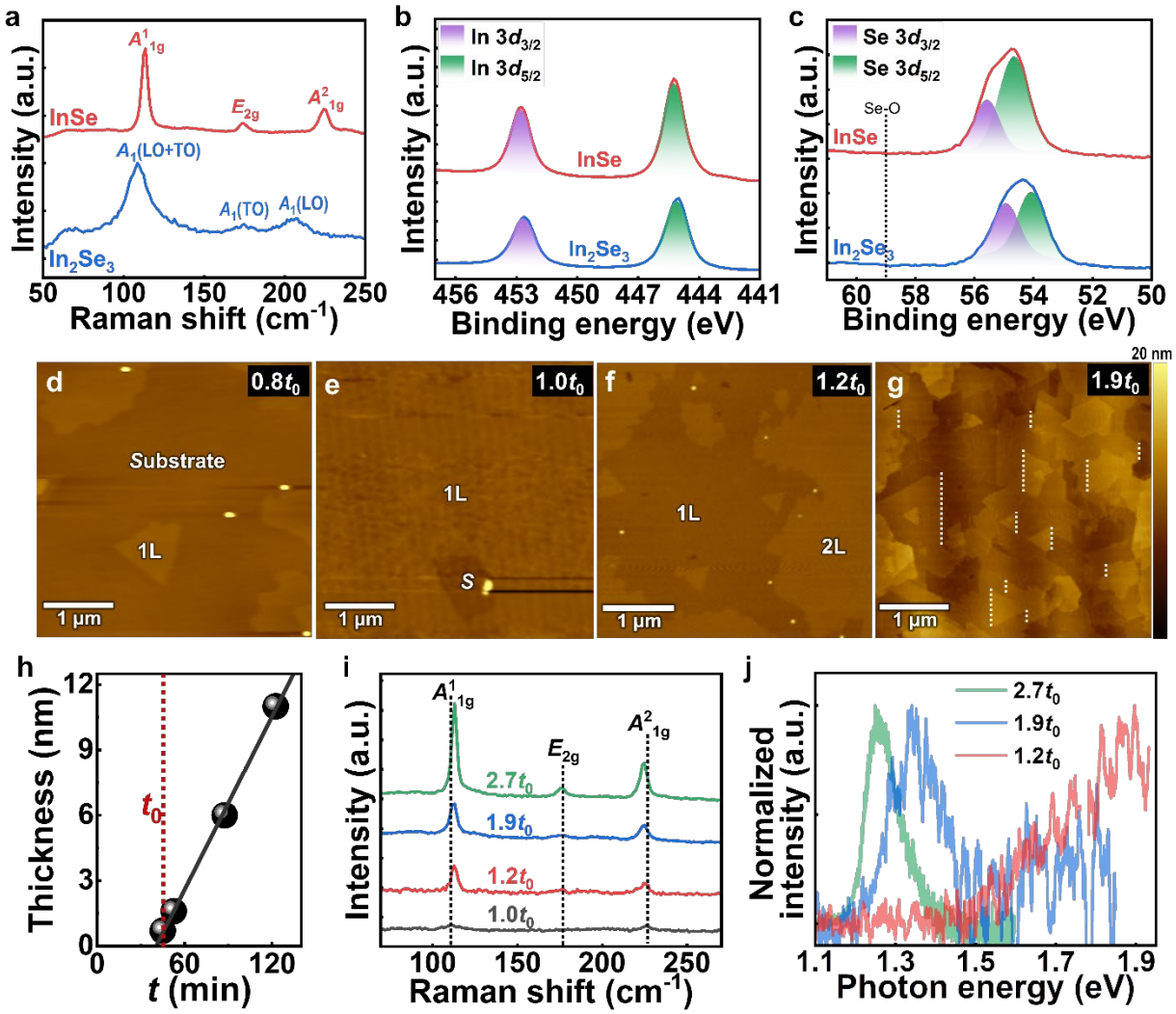


图 2. InSe层的多晶型选择性逐层合成。(a) 本研究制备的 InSe（红色）和 In_2Se_3 （蓝色）的代表性拉曼光谱。(b、c) InSe（红色）和 In_2Se_3 （蓝色）的 X射线光电子能谱（XPS）分析，分别对应 (a) In 3d扫描和 (b) Se 3d扫描。(d-g) 不同生长时间 t 下生长的 InSe 薄膜的原子力显微镜图像；(d) 0.8t_0, 、(e) 1.0t_0, 、(f) 1.2t_0, 和 (g) 1.9t_0, ，其中 t_0 表示在蓝宝石上生长出完全拼接的 InSe单层所需的时间。(g) 中的虚线标示了 InSe 畴的一条边缘，展示了排列后的晶体取向。(h) InSe厚度 (H) 随生长时间 (t) 变化的汇总。线性拟合的斜率表示垂直生长速率，~0.133 ± 0纳米/分钟。(i) 原位生长的InSe薄膜在不同生长时间 t 下的拉曼光谱；例如，1.0t_0, 1、2t_0, 1、9 t_0, 和 2.7t_0。虚线标示了生长时间为 1.0t_0 的 InSe单层的 A^1_{1g}、E_{2g} 和 A^2_{1g} 模式。(j) 采用金属有机化学气相沉积（MOCVD）合成的 InSe薄膜在不同 t 下的光致发光（PL）光谱。扣除蓝宝石衬底的背景噪声后，将光谱归一化至其最大峰值。

通过反复中断 DMSe 气流，制备少层 InSe，并采用扫描透射电子显微镜（STEM）观察其晶体结构（**图3**）。首先在图3a-c中，对沿锯齿方向（$[112\overline{0}]_{InSe}$）切割的 InSe 横截面进行结构表征。图3a中的高角环形暗场（HAADF）STEM 图像显示了 InSe 的逐层结构，范德华间隙清晰可见。沿 [0001] 方向的层间距测得为 ~0.83 纳米，与单层的 AFM 测量结果（图2d-g 和图 S3b）以及此前关于 InSe 的报道[3]一致。STEM 分辨出的 Se-In-In-Se 原子构型（图3a 插图和图3c）表明，InSe 为 ~5-6 层，而非 In_2Se_3。图3b中的相应选区电子衍射（SAED）图表明，在蓝宝石（0001）上生长的 InSe 具有单晶特性，同时揭示了外延关系：$(0001)_{InSe}//(0001)_{Al_2O_3}$ 和 $(101\overline{0})_{InSe}//(112\overline{0})_{Al_2O_3}$。从图3c、d（以及图 S10a、c）的原子分辨率 STEM 图像中提取的 $(101\overline{0})_{InSe}$ 和 $(112\overline{0})_{InSe}$ 层间距分别为 ~0.35 纳米和 ~0.20 纳米，与此前报道的二维 InSe 结构[27,28]中的数值吻合良好。俯视 STEM 图像（图3e 和图 S11）及相应的傅里叶变换图样（图 S11a 插图）也表明，二维 InSe 具有高结晶度，并沿[0001] 带轴呈现三重对称性。透射电子显微镜能量色散 X 射线能谱（EDS）（图 S12）和拉曼光谱（图 S13）也进一步证实了 InSe 的高质量，结果显示其具有近乎完美的化学计量特性，且不存在碳相关杂质。

结合选区电子衍射（图3b），从原子分辨扫描透射电子显微镜图像（图3c–e）中提取的 Al_2O_3 晶面原子间距以及 InSe 配位结构表明，InSe 的锯齿方向垂直于蓝宝石的 $[101\overline{0}]$ 带轴（图3c），而扶手椅方向平行于 $<101\overline{0}>_{Al_2O_3}$（图3d）（更多扫描透射电子显微镜图像以及关于 $(112\overline{0})_{InSe}//(101\overline{0})_{Al_2O_3}$ 关系的详细信息见图 S10）。在 c 面蓝宝石上实现取向控制的 InSe，表明可以遵循图3f、g 截面和顶视原子示意图所示的对应关系进行外延生长。因此，外延生长的 InSe 晶粒可在金属有机化学气相沉积过程中相互并合，形成小角度晶界（晶界）或近乎单晶；原子力显微镜图像中观察到了定向排列的 InSe 畴（图2g 和图 S7）。此外，在沿截面方向

对沿锯齿方向的 InSe 进行扫描透射电子显微镜分析，成像范围长达数个 μm。InSe 的外延生长模式还表明，未来有望使用沿不同晶体学取向切割的各种蓝宝石晶圆，获得单向InSe单晶。

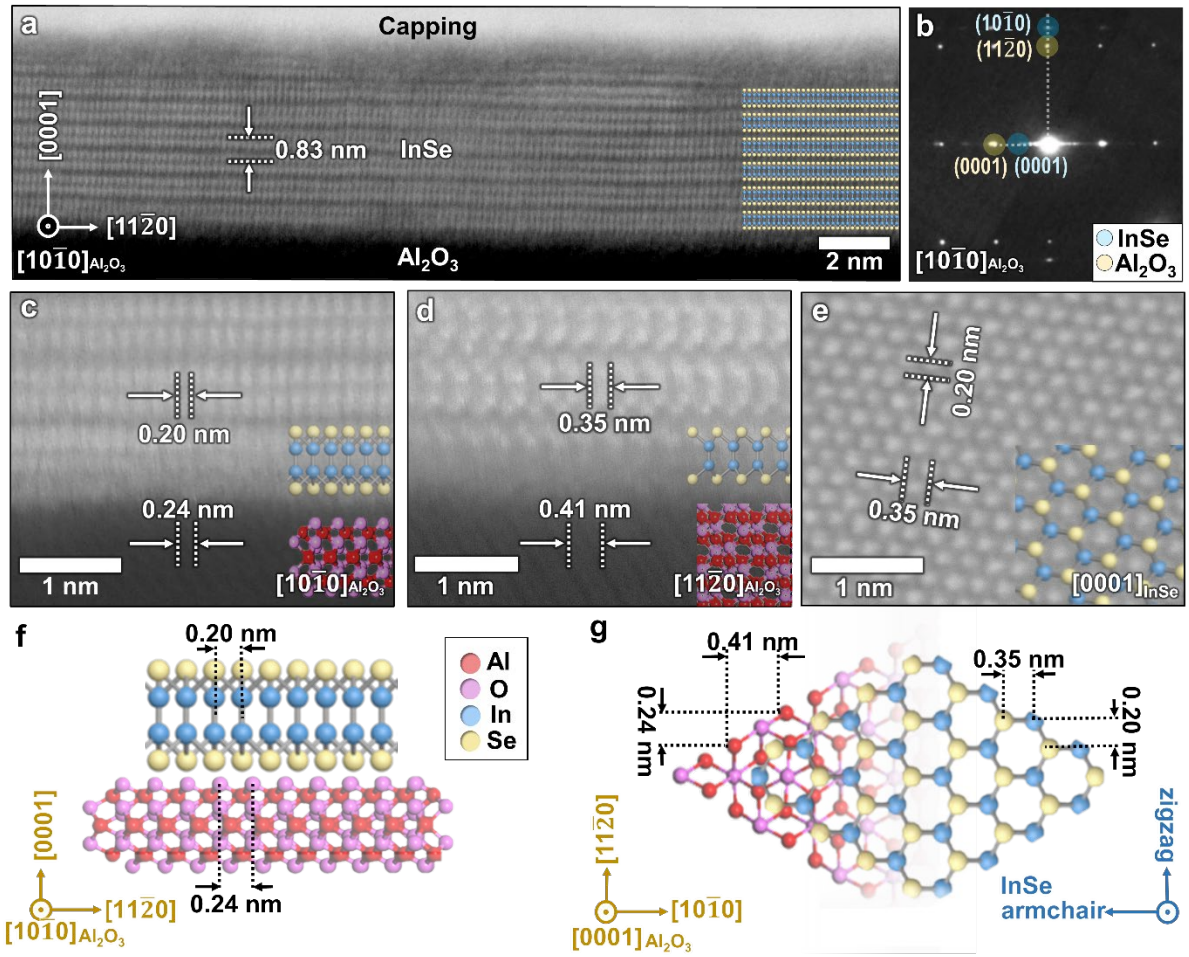


图3. 合成 InSe 与蓝宝石（0001）衬底之间的外延关系。(**a**) 少层 InSe 的截面扫描透射电子显微镜（STEM）图像。为尽量避免截面制备过程中造成意外损伤，沉积了一层金属铱作为封盖层。(**b**) (a) 中异质界面对应的选区衍射图样，显示了沿 [101$\bar{0}$]$_{Al_2O_3}$ 带轴方向，InSe 在 Al_2O_3 上的外延关系。(**c-e**) 沿以下带轴方向拍摄的 InSe 原子分辨率STEM图像：(**c**) [101$\bar{0}$]$_{Al_2O_3}$、(**d**) [11$\bar{2}$0]$_{Al_2O_3}$，和 (**e**) [0001]$_{InSe}$。(c-e) 中的原子示意图分别展示了 InSe 和 Al_2O_3 晶面。(e) 中的示意图揭示了单层 InSe 的原子结构。(**f**) 蓝宝石（0001）表面上 InSe 外延关系的原子结构示意图的侧视图，以及 (**g**) 俯视图。

在室温下，采用双端FET器件表征生长所得 InSe 薄膜的电输运特性（图 4）。器件采用顶栅结构，并使用高介电常数介电层（即 Sb_2O_3/HfO_2）[29]，以避免湿法转移工艺；该工艺可能因严重氧化而使沟道降解[3]（图 4a 和图 S14a）。基于少层 InSe（生长 $1.9t_0$）制备的场效应晶体管表现出栅极调制电导，其代表性转移曲线和输出曲线对此有所体现（图 4b、c 和图 S14b）。栅长为 ~2 μm 的场效应晶体管实现了 I_{on}/I_{off} 值~10^4-10^5，为已报道的合成InSe基FET中最高[30-33]。此外，我们的少层 InSe 器件的最佳双端μ_{FE} 接近~2.8 $cm^2V^{-1}s^{-1}$（图 S14c 中 10 多个器件的平均值为~1.0 ± 0.8 $cm^2V^{-1}s^{-1}$），高于文献中大多数关于厚度低于 10 nm 的剥离或直接生长 InSe[34,35] [31,32] 的数值（~0.2-3.0 $cm^2V^{-1}s^{-1}$），如图 4d （及表 S2 ）所汇总。值得注意的是，我们还发现单层 InSe 场效应晶体管表现出 μ_{FE}（~0.01 $cm^2V^{-1}s^{-1}$）和 I_{on}/I_{off} 比值（~10^2）（图 S15），其性质与机械剥离的单晶单层[3]相似。我们的少层和单层 InSe 具有较高的 μ_{FE}，这表明载流子晶界散射可以忽略不计，这可能得益于外延生长InSe中取向良好的多晶畴及其小角度晶界。与少层 InSe 相比，单层 InSe 的电学性质显著退化，原因在于其空气稳定性较差，且衬底界面处的载流子散射更严重[3,34,35]。

我们进一步指出，与块体InSe相比，MOCVD生长的原子级薄InSe更容易受到空气降解的严重影响，这表明通过使用钝化层进行封装[3]，有望进一步改善器件性能。此外，优化InSe上的接触电极将有助于实现更高的 μ_{FE}，因为金属-半导体结处的肖特基势垒高度和接触电阻会显著影响器件运行[36]。例如，在我们的实验中，In/Au接触电极的输运性能优于Ti/Au或金电极（图 S14c- f），这表明进一步研究接触界面有助于实现高效的载流子注入。因此，结合其在各种衬底上的集成可扩展性（图 S6），MOCVD生长的范德华InSe所展现出的电子质量表明，我们的合成工艺

有望用于制造基于III-VI族化合物半导体的高性能电子器件，从而为未来高性能微电子学中的异质集成奠定基础。

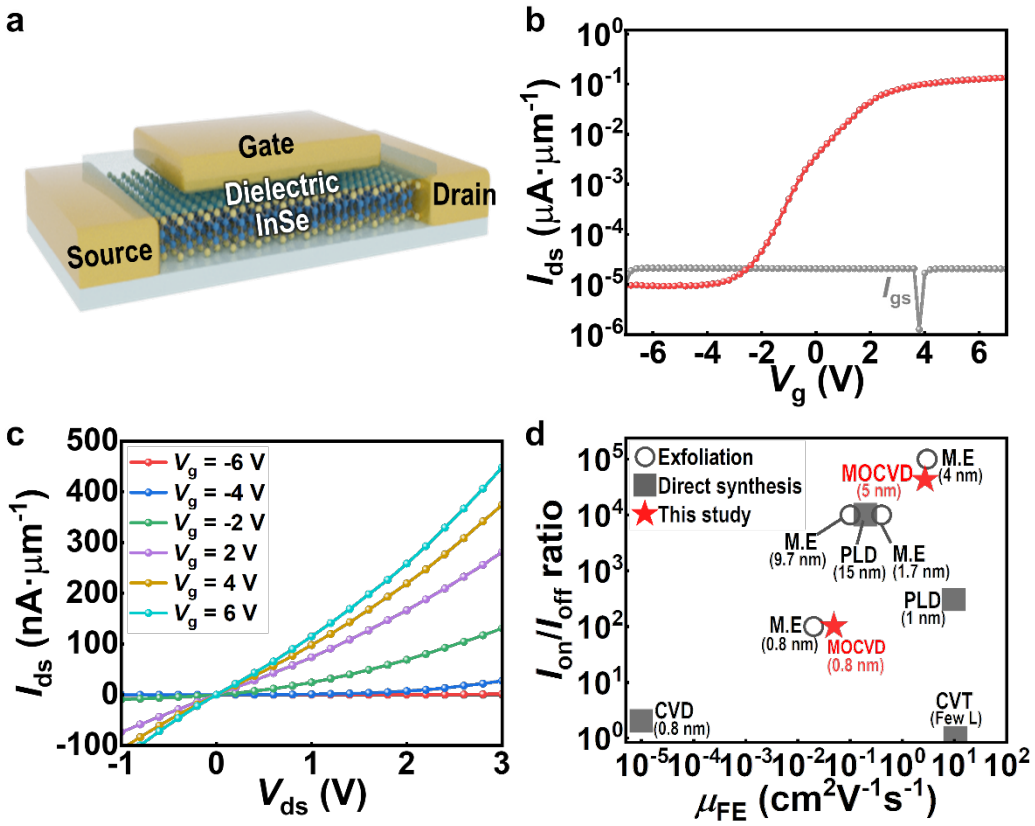


图 4. 少层 InSe 场效应晶体管（FET）的室温电学性质。（**a**）所制备的基于二维 InSe、采用顶栅结构的场效应晶体管示意图。（**b**）基于少层（~5-6 纳米）InSe 的场效应晶体管的漏极电流-栅极电压（I_{ds}-V_g）曲线，测量时施加了 1 V 的漏源电压（V_{ds}）。（**c**）基于少层 InSe薄膜的场效应晶体管在不同V_g下的输出（I_{ds}-V_{ds}）特性。（**d**）比较本研究两端式InSe场效应晶体管的场效应迁移率（μ_{FE}）和开关电流（I_{on}/I_{off}）比，以及此前报道的采用机械剥离（M.E）[3,34] 和直接合成制备的器件（即脉冲激光沉积后退火（PLD）[30,31], 、化学气相输运（CVT）[32]和化学气相沉积（CVD）[33]）的对应数值。为确保比较公平，此处比较的均为采用固相介电层制备的场效应晶体管。参考文献[3, 30-34] 中沟道的厚度标注在各括号内，且大多低于 10 纳米。更多比较详情见表 S1。

结论

总之，我们展示了通过金属有机化学气相沉积，采用脉冲式注入硒前驱体 DMSe，实现厚度可控的相纯 InSe 原子层生长。研究发现，脉冲式注入 DMSe 可为二维 InSe 成核及其横向生长创造适宜的生长条件。通过结构和光学表征，证实了高质量、高化学计量比 InSe 薄膜在*c*面蓝宝石上的外延生长。此外，研究发现，使用少层 InSe 制备的双端场效应晶体管验证了较高的 I_{on}/I_{off}，其 ~10^4-10^5 为 μ_{FE}，~2为 0.8 $cm^2V^{-1}s^{-1}$；这一性能与厚度相近的机械剥离单晶薄片相当。此外，生长所得 InSe 的光学性质与化学气相传输法生长的块体晶体相当。本研究首次展示了 InSe 的相纯外延生长，并为多晶型复杂二元二维硫属化物体系的气相生长提供了新的见解。我们预计，本研究将为低温（360-500 摄氏度）下晶圆级电子级二维 III-VI族化合物半导体的生产开辟新方向。

方法

InSe 和 In_2Se_3的金属有机化学气相沉积生长 InSe 是在图 1a 所示的喷淋头式金属有机化学气相沉积反应器中生长的。气相 TMIn 和 DMSe 分别用作 In 和 Se 前驱体，并以 H_2 作为载气输送至反应室。生长主要在 ~500 摄氏度下进行，因为 TMIn 和 DMSe 源分别在高于 480 摄氏度[37]和 450–500 摄氏度[38], 时能够有效热解。优化生长实验采用了 100 torr 的总压强。对于反复中断 DMSe 前驱体供给的生长，设定 $t_d/(t_i+t_d)$ 值为 ~0.14，最大 Se/In 比为 ~10 （如图 1d 所示）。生长期间，持续向反应室通入流量为 10 标准立方厘米每分钟的 H_2。InSe 的厚度随总 t 而变化，但总 t 为 ~45 分钟时，可获得完全拼接的单层薄膜。生长 In_2Se_3 时，采用 Se/In 比为 10 的恒定 DMSe 流量。整个研究中主要使用 2 英寸 Al_2O_3(0001)（UniversityWafer）作为生长衬底，因为其表面平整且具有与 InSe 面内结构相匹配的六方晶体结构

；不过，也可以在任意基底上合成二维 InSe（图 S7）。

结构表征。拉曼光谱、光致发光和反射光谱在空气环境下使用 Horiba LabRam HR Evolution 共聚焦显微镜测量，配备 100× 物镜（奥林巴斯）和功率为 ~5.5 × 10^8 $mW{\cdot}cm^{-2}$ 、光斑尺寸为 ~0.5 μm 的 633 纳米激光器。由于所用的 633 纳米激光器导致非共振拉曼过程[25]，因此在我们的 InSe 测量中未观察到位于 ~200 cm^{-1} 处的共振A_2"-LO 拉曼峰。使用原子力显微镜（OmegaScope-R (AIST-NT)）表征 InSe 的形貌。使用像差校正扫描透射电子显微镜（JEOL NEOARM）采集扫描透射电子显微镜图像和扫描透射电子显微镜-能量色散X射线光谱。使用 4 cm 的相机长度和 6C 探针尺寸，并配备 40 μm 聚光镜光阑，探针电流约为 62.5 pA，收敛角约为 27 mrad。使用配有 OneView 相机的 JEOL JEM-F200 采集透射电子显微镜图像和选区电子衍射图样。两台透射电子显微镜均在 200 kV 下运行。使用 Xe^+ 等离子体聚焦离子束系统（TESCAN S8000X 聚焦离子束/扫描电子显微镜）制备截面样品。使用 SSI 光谱仪在高真空（~10^{-9} torr）下，通过单色化 Al K_a 辐射（1486.6 eV）进行 X射线光电子能谱表征，并使用碳信号校正数据。

电学器件的制备与测量。电学器件采用电子束光刻（Elionix ELS-7500EX）制备。使用聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）作为电子束抗蚀剂。通过热蒸发镀膜仪（Kurt J. Lesker Nano-36）沉积铟/金（10/40 纳米）金属接触。Sb_2O_3 (10 纳米) 和 HfO_x (10 纳米) 栅介电层分别通过热蒸发和原子层沉积制备[29]，随后使用电子束蒸发镀膜仪（Kurt J. Lesker PVD-75）沉积栅电极（钛/金（10/40 纳米））。电学测量在室温下进行，使用探针台（Lake Shore）和半导体分析仪（Keithley 4200）。

作者信息

贡献。 S.S.在S.J.、M.R.、J.L.、S.C.和G.K.的协助下完成了大部分实验；S.J.、P.K.、K. K.和E. S.对样品进行了高分辨率透射电子显微成像；

X. D.和T. O.进行了X 射线衍射表征；E. B.和K. K.进行了X射线光电子能谱测量；S.S.和D.J.撰写了稿件；所有作者均对稿件进行了修订并提出意见；D.J.构思、规划并监督了该项目。所有作者均参与了稿件撰写和数据解读。

通信作者。 通信联系 Deep Jariwala。

致谢。 D.J. 和 R.H.O 感谢美国国防高级研究计划局 TWEED计划（HR0011-21-9-0055）提供的主要资助。 S.S. 的主要资助来自韩国国家研究基金会（NRF）通过教育部资助的基础科学研究计划（项目编号：2021R1A6A3A14038492）。(S)TEM 数据和图像采集于宾夕法尼亚大学辛格纳米技术中心。该中心由太阳能转化为液体燃料混合方法中心（CHASE）提供支持；CHASE 是由美国能源部科学办公室基础能源科学办公室通过项目编号 DE-SC0021173 资助的能源创新中心。

补充信息

图 S1–15、表 S1 和注 S1。

参考文献

1 Sucharitakul, S. 等 多层 InSe场效应晶体管中本征电子迁移率超过 103 cm2/(V s)。《纳米快报》 **15**，4（2015）。2 Gao, A. 等 在纳米尺度垂直 InSe/BP异质结构中观察到弹道雪崩现象。**14**，217-222，doi:10.1038/s41565-018-0348-z（2019）。3 Bandurin, D. A. 等 原子级薄InSe中的高电子迁移率、量子霍尔效应和反常光学响应。《自然·纳米技术》 **12**，4，doi:10.1038/nnano.2016.242（2017）。4 Miao, J. 等 基于二维金属硒化物和三维硅的异质结隧道三极管。《自然·电子学》，doi:10.1038/s41928-022-00849-0（2022）。

5 Hu, H. 等。β-InSe 纳米薄片的室温面外和面内铁电性。《应用物理快报》114，252903（2019）。6 Sui, F. 等。范德华层状γ-InSe半导体中的滑移铁电性。《自然·通讯》14，36，doi:10.1038/s41467-022-35490-0（2023）。7 Geiger, F.、Busse, C. A. 和 Loehrke, R. I. 铟、银、镓、铜、锡和金在 0 至 8 bar 范围内的蒸气压。《国际热物理学杂志》- doi: . /BF（1987）。8 Si, M. 等。非对称金属/α-In2Se3/Si 交叉条铁电半导体结。《应用物理评论》7，doi:10.1021/acsnano.1c00968（2020）。9 Bergeron, H. 等。通过受控相演变制备大面积光电级 InSe 薄膜。《应用物理评论》，doi:APR20-AR-00576（2020）。10 Zhang, X. 等。通过金属有机化学气相沉积外延生长少层 β-In2Se3薄膜。《晶体生长杂志》533，125471，doi:https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125471（2020）。11 Azadmand, M. 等。氮化物半导体分子束外延中的液滴控制生长动力学。《科学报告》8，11278，doi:10.1038/s41598-018-28984-9（2018）。12 Chen, H. J.-Y.、Yang, D.-L.、Huang, T.-W. 和 Yu, I.-S. 通过液滴外延技术利用等离子体辅助分子束外延制备 InN纳米点及其温度效应。《Nanoscale Research Letters》11，241，doi:10.1186/s11671-016-1455-0（2016）。13 Wang, J. 等。通过气-液-固法生长用于析氢的非二维范德华InSe半球阵列。《Chinese Chemical Letters》，107826，doi:https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.107826（2022）。14 Wisotzki, E.、Klein, A. 和 Jaegermann, W. ZnSe 在层状硫属化物 InSe 和 GaSe 上的准范德华外延。《薄固体薄膜》380，263-265，doi:https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01520-0（2000）。15 Jin, G. 等。通过晶圆级生长制备范德华半导体的原子级薄三维膜。《科学进展》5，eaaw3180，doi:doi:10.1126/sciadv.aaw3180（2019）。16 Tang, L. 等。高度均匀的二维过渡金属二硫属化物的垂直化学气相沉积生长。《ACS 纳米》14，4646-4653，doi:10.1021/acsnano.0c00296（2020）。17 Zhang, X. 等。蓝宝石上大面积合并WSe2单层的扩散控制外延。《纳米快报》18，1049-1056，doi:10.1021/acs.nanolett.7b04521（2018）。

18 Seol, M. 等. 通过垂直奥斯特瓦尔德熟化实现晶圆级过渡金属二硫族化物单层的高通量生长. 《Advanced Materials》32, 2003542, doi:https://doi.org/10.1002/adma.202003542 (2020年). 19 Igo, J. 等. 单晶半导体及类金属范德华 In2Se3 中的非谐声子耦合. 《物理化学杂志 C》122, 22849-22855, doi:10.1021/acs.jpcc.8b06247 (2018年). 20 Nascimento, V. B. 等. 硒化铋的 XPS 和电子能量损失谱研究. 《电子能谱学及相关现象》104, 99-107, doi:https://doi.org/10.1016/S0368-2048(99)00012-2 (1999). 21 Miyake, I., Tanpo, T. 和 Tatsuyama, C. InSe氧化的 XPS 研究. 《日本应用物理学杂志》23, 172, doi:10.1143/JJAP.23.172 (1984). 22 Chubarov, M. 等. 在蓝宝石上晶圆级外延生长单向 WS2 单层. 《ACS 纳米》15, 2532-2541, doi:10.1021/acsnano.0c06750 (2021年). 23 Kang, K. 等. 具有晶圆级均匀性的高迁移率三原子层厚半导体薄膜. 《自然》520, 656-660, doi:10.1038/nature14417 (2015). 24 Molas, M. R. 等. GaSe 和 InSe 后过渡金属硫属化物层的拉曼光谱. 《法拉第讨论》227, 163-170, doi:10.1039/D0FD00007H (2021年). 25 Lei, S. 等. InSe 原子层的电子能带结构演变与高效光探测. 《ACS 纳米》8, 1263-1272, doi:10.1021/nn405036u (2014). 26 Rahaman, M., Aslam, M. A., He, L., Madeira, T. I. 和 Zahn, D. R. T. 等离激元热电子诱导的 InSe 层依赖反常弗勒利希相互作用. 《通讯物理》4, 172, doi:10.1038/s42005-021-00674-5 (2021年). 27 Dai, M. 等. 由表面等离激元共振和非对称肖特基结增强的高性能双波段多层 InSe 自供电光电探测器. 《ACS 纳米》12, 8739-8747, doi:10.1021/acsnano.8b04931 (2018年). 28 Arora, H. 和 Erbe, A. InSe 和 GaSe 的接触、迁移率及封装工程最新进展. InfoMat 3, 662-693, doi:https://doi.org/10.1002/inf2.12160 (2021年). 29 Yongshan Xu 等. 在具有范德华界面的二维半导体上可扩展集成混合高-κ 介电材料. ResearchSquare 预印本，见 Research Square [https://doi.org/10.21203/rs.21203.rs-1967308/v1967301] (2022). 30 Yang, Z. 等. 具有宽带光响应的高质量半导体二维层状 InSe 晶圆级合成. 《ACS 纳米》11, 4225-4236, doi:10.1021/acsnano.7b01168 (2017年)。

31 Bergeron, H. 等. 通过受控相演变制备大面积光电级 InSe 薄膜. 《应用物理评论》7, 041402, doi:10.1063/5.0023080 (2020年). 32 Hu, Y. 等. 用于光电器件的少层 β-InSe 和 α-In2Se3 单晶的温度依赖生长. 《半导体科学与技术》33, 125002, doi:10.1088/1361-6641/aae629 (2018年). 33 Chang, H.-C. 等. 通过化学气相沉积合成大面积 InSe 单层. 《Small》14, 1802351, doi:https://doi.org/10.1002/smll.201802351 (2018年). 34 Hu, S. 等. 通过范德华集成实现可重构 InSe 电子学. 《Advanced Electronic Materials》8, 2101176, doi:https://doi.org/10.1002/aelm.202101176 (2022). 35 Tamalampudi, S. R. 等. 具有宽光谱响应的高性能可弯曲少层 InSe 光电探测器. 《纳米快报》14, 2800-2806, doi:10.1021/nl500817g (2014). 36 Song, S. 等. 基于具有亚 1 纳米传输长度无缝横向金属-半导体结的原子晶体管. 《自然·通讯》13, 4916, doi:10.1038/s41467- 022-32582-9 (2022). 37 Park, C., Jung, W.-S., Huang, Z. 和 Anderson, T. J. OMVPE 反应器中三甲基铟热解的原位拉曼光谱研究. 《材料化学杂志》12, 356- 360, doi:10.1039/B107586A (2002). 38 Giani, A., Al Bayaz, A., Foucaran, A., Pascal-Delannoy, F. 和 Boyer, A. 通过金属有机化学气相沉积制备 Bi2Se3. 《晶体生长杂志》236, 217- 220, doi:https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02095-4 (2002).

补充信息：

W片尺度二维相纯 InSe 的生长

Seunguk Song[1], Sungho Jeon[2], Mahfujur Rahaman[1], Jason Lynch[1], Pawan Kumar[1,2], Srikrishna Chakravarthi[1], Gwangwoo Kim[1], Xingyu Du[1], Eric Blanton[3], Kim Kisslinger[4], Michael Snure[3],Nicholas R. Glavin[3], Eric A. Stach[2], Troy Olsson[1], 和 Deep Jariwala，[1]

[1]宾夕法尼亚大学电气与系统工程系，美国宾夕法尼亚州费城 *19104*[2]宾夕法尼亚大学材料科学与工程系，美国宾夕法尼亚州费城 *19104*[3]美国空军研究实验室材料与制造局，赖特-帕特森空军基地，俄亥俄州费尔伯恩 *45433*[4]美国布鲁克海文国家实验室功能纳米材料中心，纽约州厄普顿 *11973*

[*]通信联系请发送邮件至：dmj@seas.upenn.edu（D.J.）

- 图 S1-S15 -

表 S1 - 参考文献 1-22

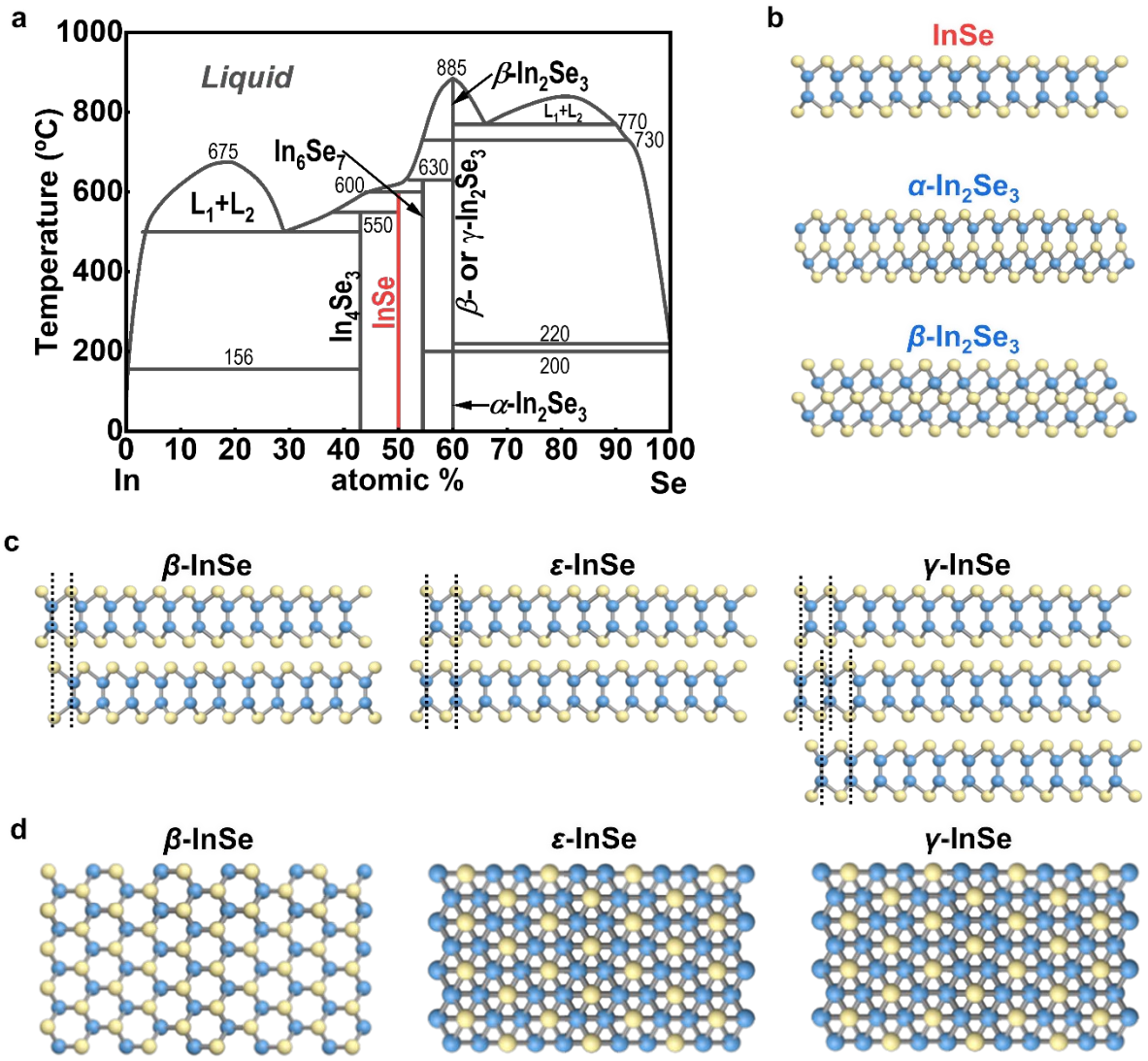


图 S1. InSe 和 In_2Se_3的多晶型晶体结构。（**a**）In-Se二元相图[1]。（**b**）二维 InSe 以及具有α 和β 相的 In_2Se_3 单层的原子示意图。（**c**）剖面原子示意图和（**d**）顶视原子示意图，展示了不同相的少层 InSe 中堆垛顺序的差异。

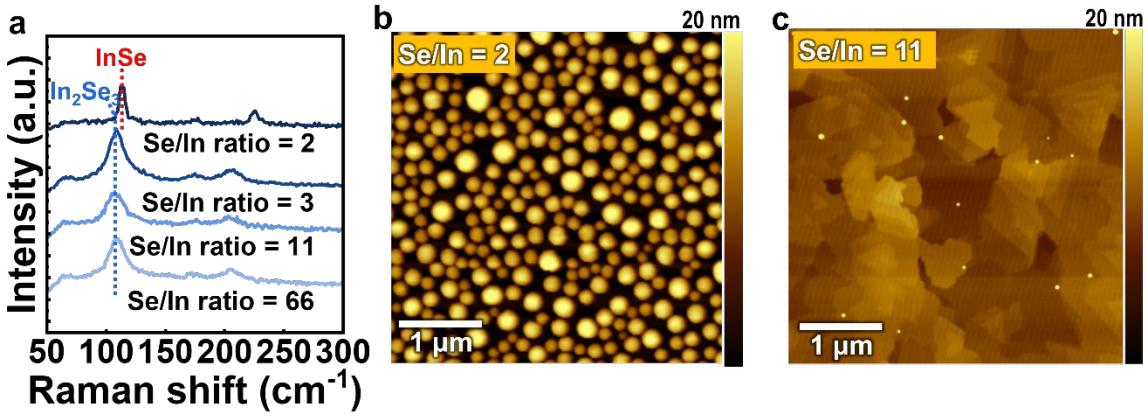
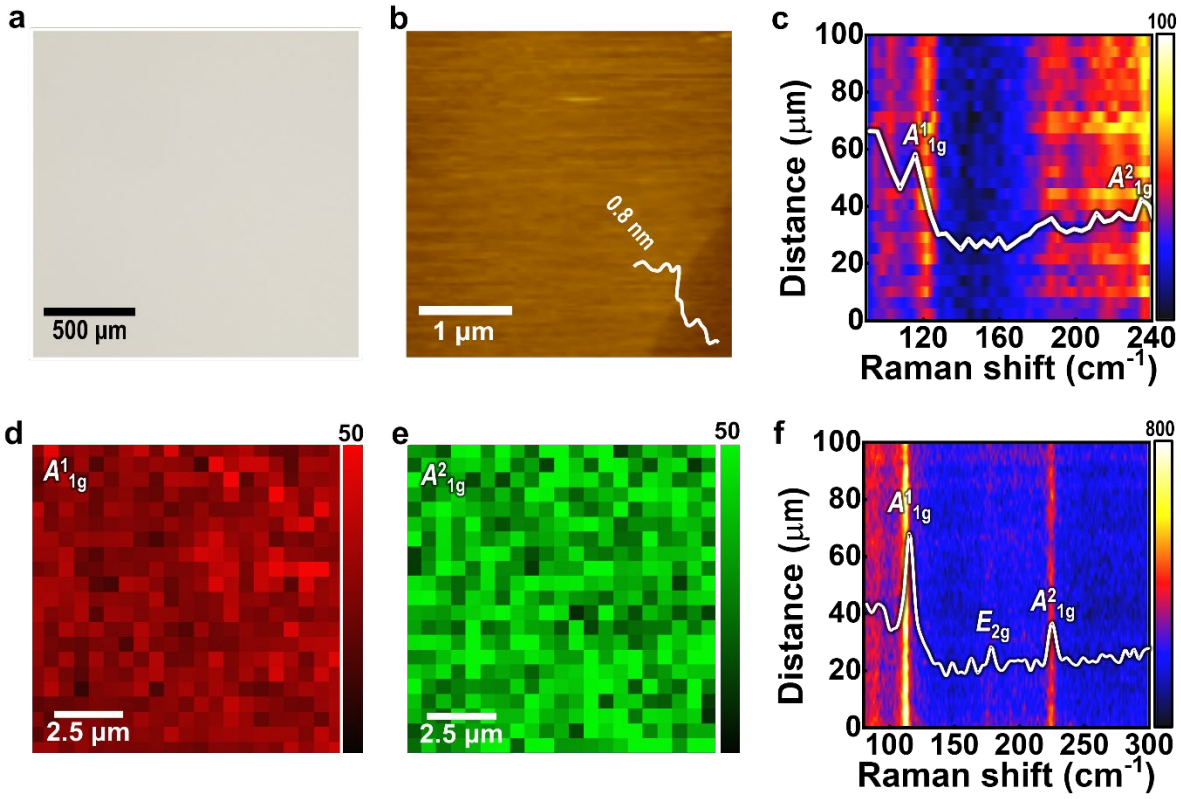


图 S2. 在 DMSe 恒定流量下生长的 InSe 和 In_2Se_3 晶体的表征。（**b**）在 DMSe 恒定流量下，InSe 的拉曼光谱随 Se/In 比（~2-66）的变化（图1c中的$t_1 = 1$ ）。（**c**、**d**）Se/In 比为（**b**）2 和（**c**）11 时制备的纳米结构的原子力显微镜图像。Se/In 比大于 2 时，生长得到的是 In_2Se_3，而非 InSe。详情请参见补充说明 1。



图S3. InSe单层和双层薄膜的均匀性。 **(a)** 单层薄膜的代表性光学显微镜（OM）图像。**(b)** 二维 InSe 的原子力显微镜（AFM）图像，显示该单层的厚度为 ~0.8 纳米。**(c-e)** 生长时间为 1.0t_0 的单层InSe薄膜的代表性拉曼特性。**(c)** 空间分辨拉曼光谱的伪彩色图。数据采集自 100 个位置，间隔为2 μ米。**(d, e)** InSe单层的拉曼映射图像，分别对应**(c)** A^1_{1g} 峰和 **(d)** A^2_{1g}峰。注：由于在空气中测量时 InSe 会实时氧化，因此难以实现大面积 InSe 单层映射。**(f)** 双层 InSe 薄膜的拉曼映射图像。数据采集自 100 个位置，间隔为 1 μ米。插图显示了相应 InSe 结构的代表性拉曼光谱。

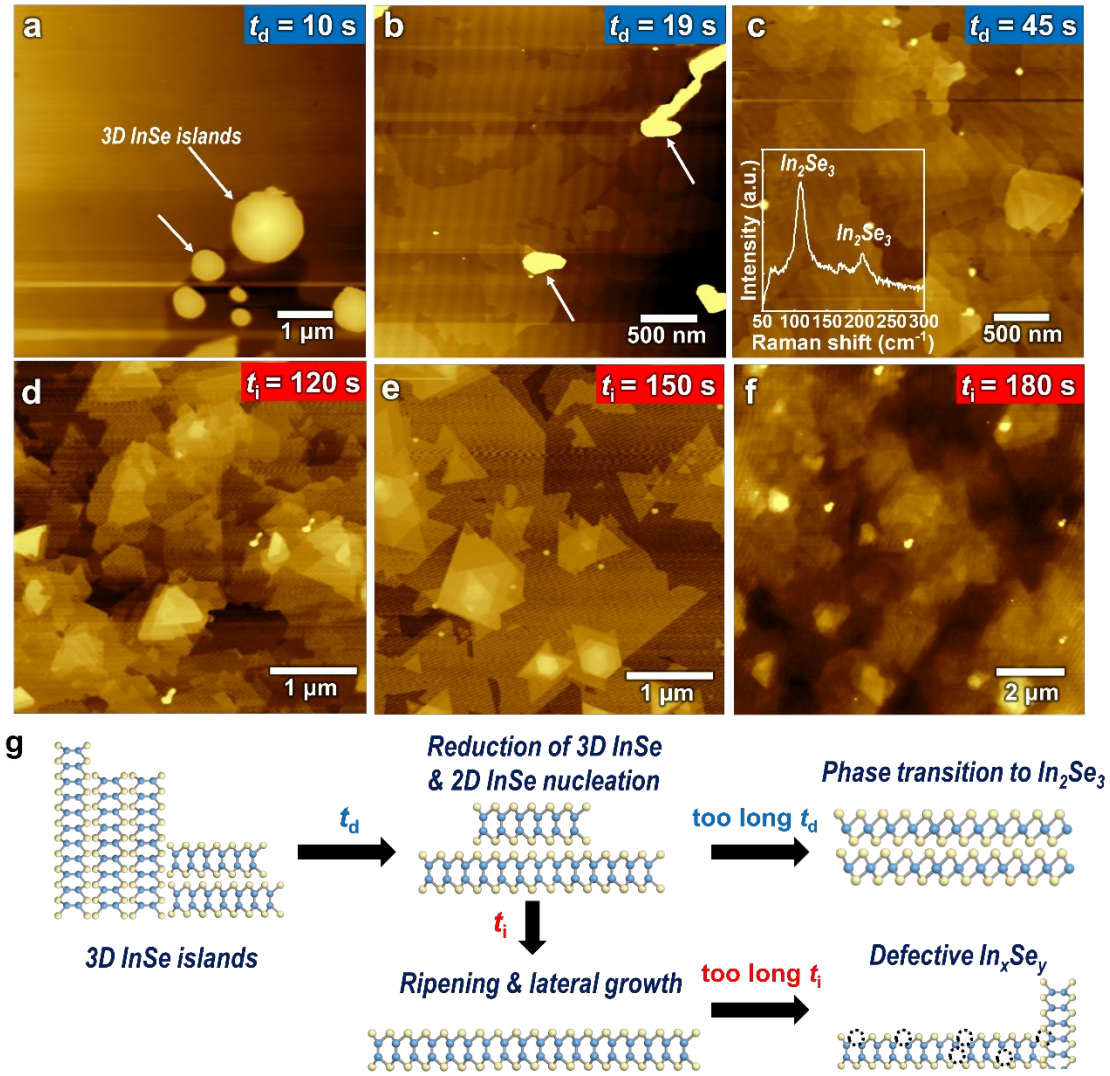


图 S4. DMSe 输送（t_d）和中断时间（t_i）对二维 InSe 生长的影响。(a) 不同t_d 条件下生长样品的代表性原子力显微镜图像：**(a)** 10、**(b)** 19 和 **(c)** 45 s；固定t_i 为 150 sec。(a) 和 (b) 中的箭头指示三维 InSe 岛。(c) 中的插图显示相应薄膜的拉曼光谱，表明生长的是 In_2Se_3，而非 InSe。**(d-f)** 当t_d 施加 30 s 时，InSe 形貌随t_i 而变化的原子力显微镜表征：**(d)** 120、**(e)** 150 和 **(f)** 180 s。(a-f) 中的研究均重复脉冲注入 55 次。**(g)** 示意图描绘了二维 InSe 的横向生长如何取决于t_d 和t_i。有关生长特性的更多说明，请参见补充说明 1。

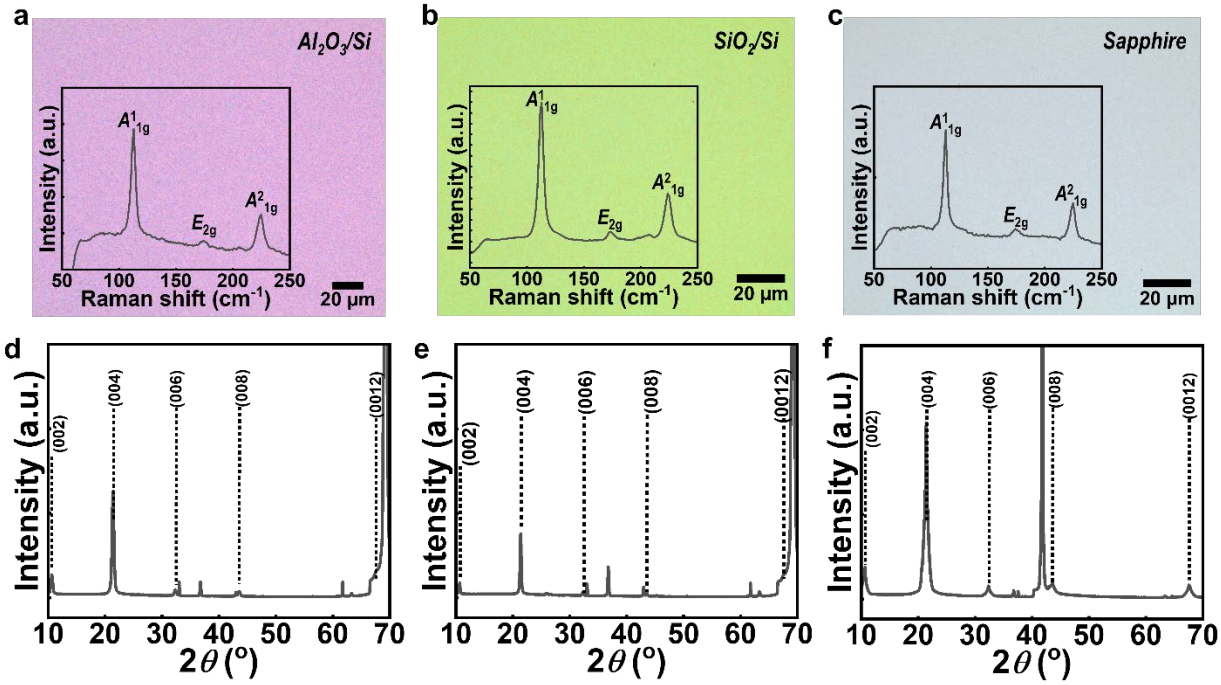


图 S5. 在任意衬底上合成具有 (002*l*) 择优取向的 InSe。**(a-c)** 生长于 **(a)** AlO_x/Si、**(b)** SiO_2/Si 和 **(c)** *c* 面蓝宝石上的 InSe薄膜的光学显微图像。每张图中的插图展示了 InSe 的代表性拉曼光谱。**(d-f)** 采用金属有机化学气相沉积法在相应基底上制备的 InSe 的 XRD图谱；**(d)** AlO_x/Si、**(e)** SiO_2/Si 和 **(f)** *c* 面蓝宝石。InSe 的各个 (002*l*) 晶面以虚线标示。除 InSe 外，所有衍射峰均来自其基底。

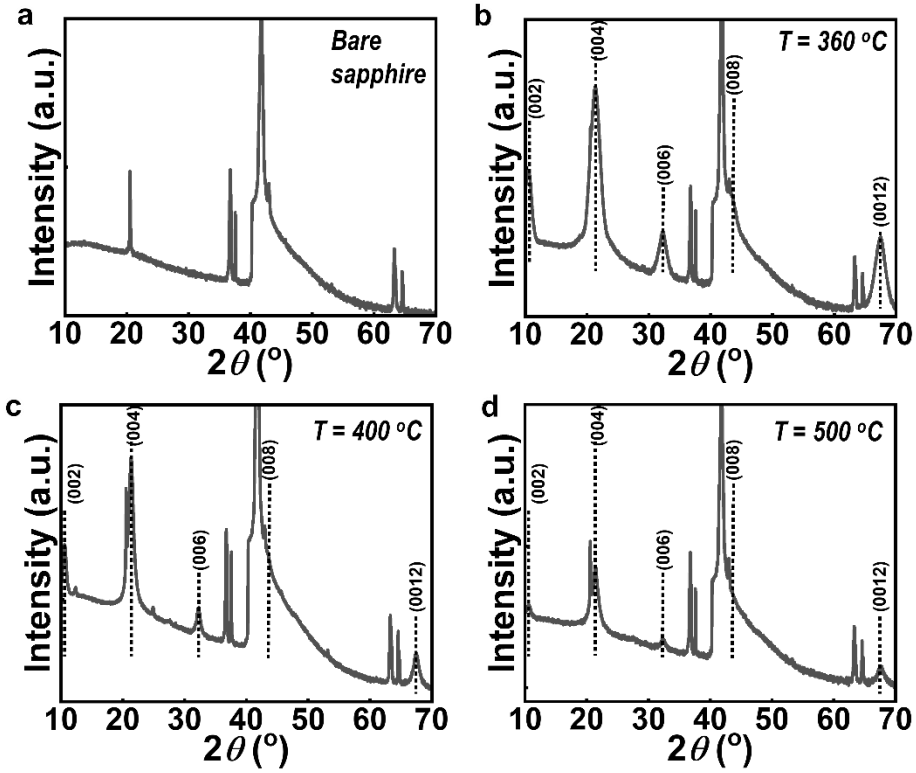


图 S6. 不同*T*下在蓝宝石上生长的 InSe薄膜的 X 射线衍射表征，采用对数刻度绘制。(a) 裸露的*c*面蓝宝石的 X 射线衍射图谱。**(b-d)** 在*T* 为**(b)** 360、**(c)** 400 和**(c)** 500 摄氏度时生长的 InSe 的 XRD图谱，虚线处显示 (002*l*) 峰。

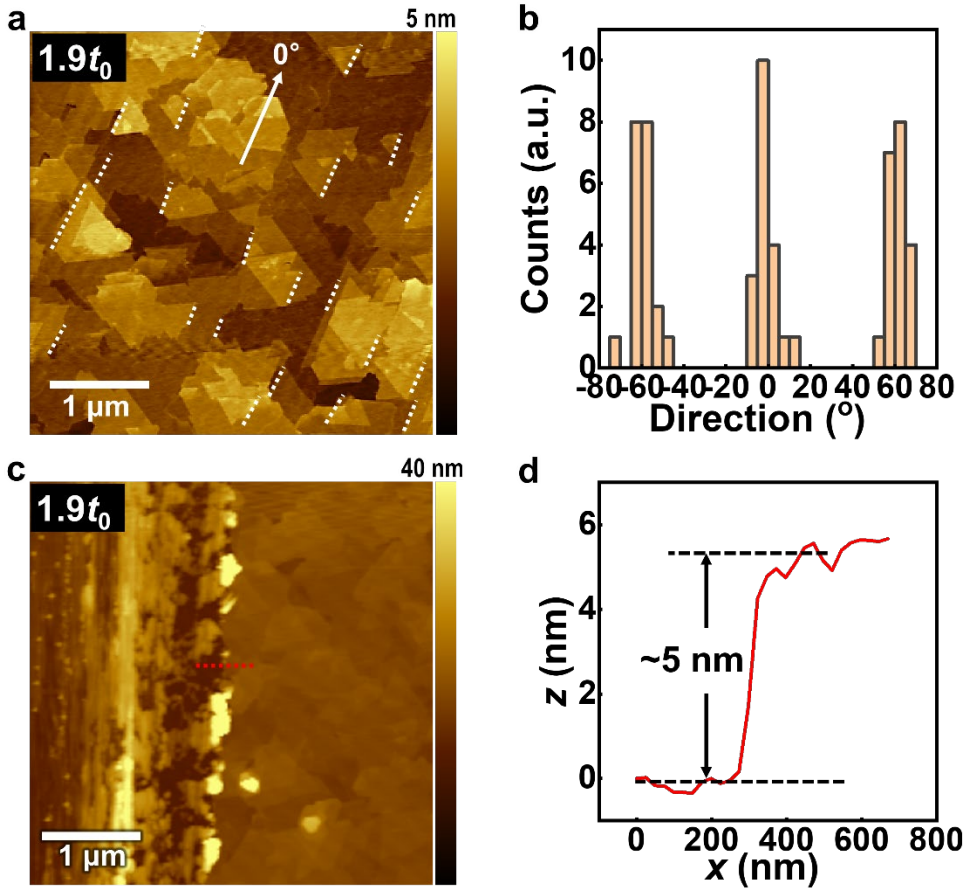


图 S7. 生长 1.9t_0. (a) InSe 生长后的代表性原子力显微镜形貌图，显示了方向排列整齐的 InSe 畴。**(b)** 三角形 InSe 畴三个边缘取向分布的对应直方图。对随机选取的 20 个单独畴进行计数；例如，InSe 晶粒的一个边缘沿 0° 方向排列，在 (a) 中以虚线表示。**(c, d)** 对生长 1.9t_0, InSe 薄膜厚度的原子力显微镜分析：**(c)** 原子力显微镜图像，以及 **(d)** 沿 (b) 中虚线的强度剖面。

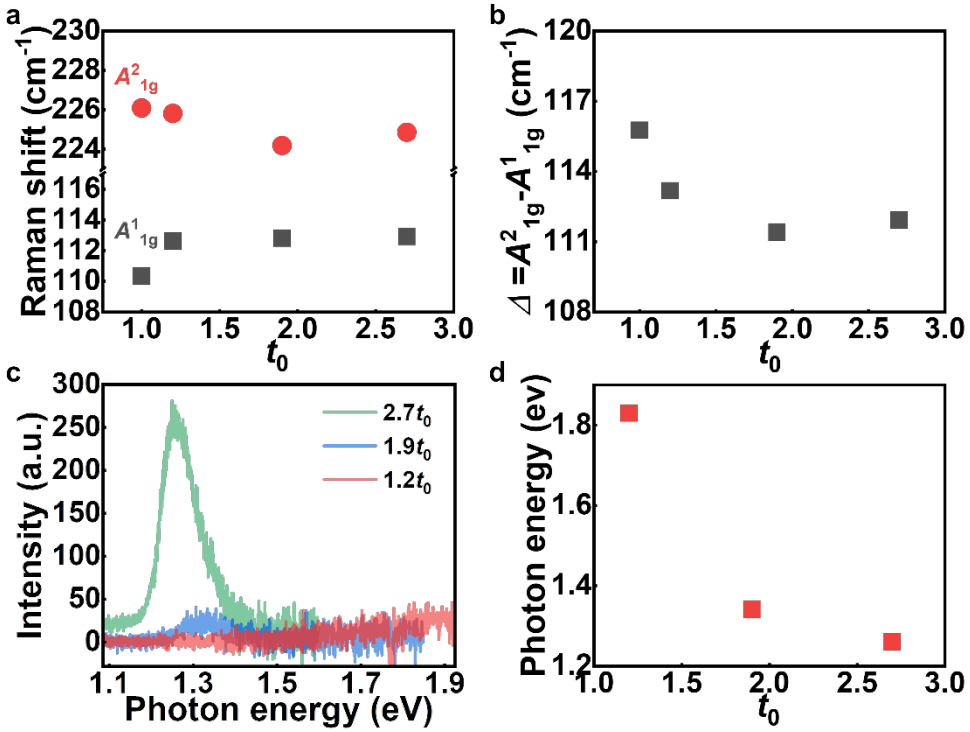


图 S8. 不同*t*条件下生长的 InSe 的拉曼和光致发光分析。(a) InSe 薄膜拉曼 A^2_{1g} 和 A^1_{1g} 振动模的提取峰位。**(b)** 两个 A_{1g} 峰位置之差随 t 的变化；例如，$0.9t_0$, $1.2t_0$, $1.9t_0$, 和 $2.7t_0$。**(c)** 不同 t 下 InSe 薄膜的代表性光致发光光谱。已从每条曲线中扣除了蓝宝石衬底的信号。**(d)** 根据生长*t*，计算每个 InSe 薄膜发射的光子能量。通过高斯拟合进行提取。

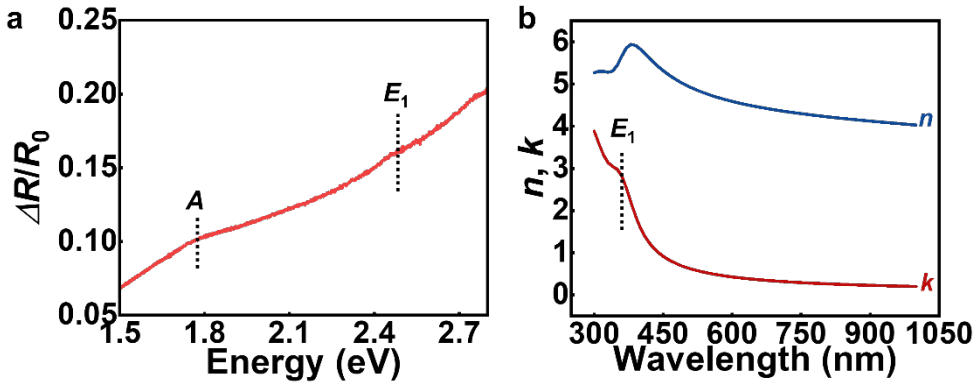


图 S9. 单层 InSe 薄膜的光学表征。（**a**）单层 InSe/蓝宝石薄膜的差分反射率（$\Delta R/R_0$）光谱。（**b**）折射率的实部和虚部；$\eta = n + ik$，其中n与传播和功率局域直接相关，而k与吸收率/消光有关。~3.1 eV 处的体相跃迁标记为E_1, ，其位置与文献报道相当[2]。使用 Woollam RC2 椭偏仪，在 55°、65° 和 75° 入射角下对生长态薄膜进行了光谱椭偏法（SE）测量。随后使用 Woollam VASE 椭偏仪，以 65° 入射角对裸蓝宝石表面进行了 SE 测量。通过 CompleteEASE 程序，使用洛伦兹振子拟合原始 Psi-Delta 数据，从中提取复介电常数。

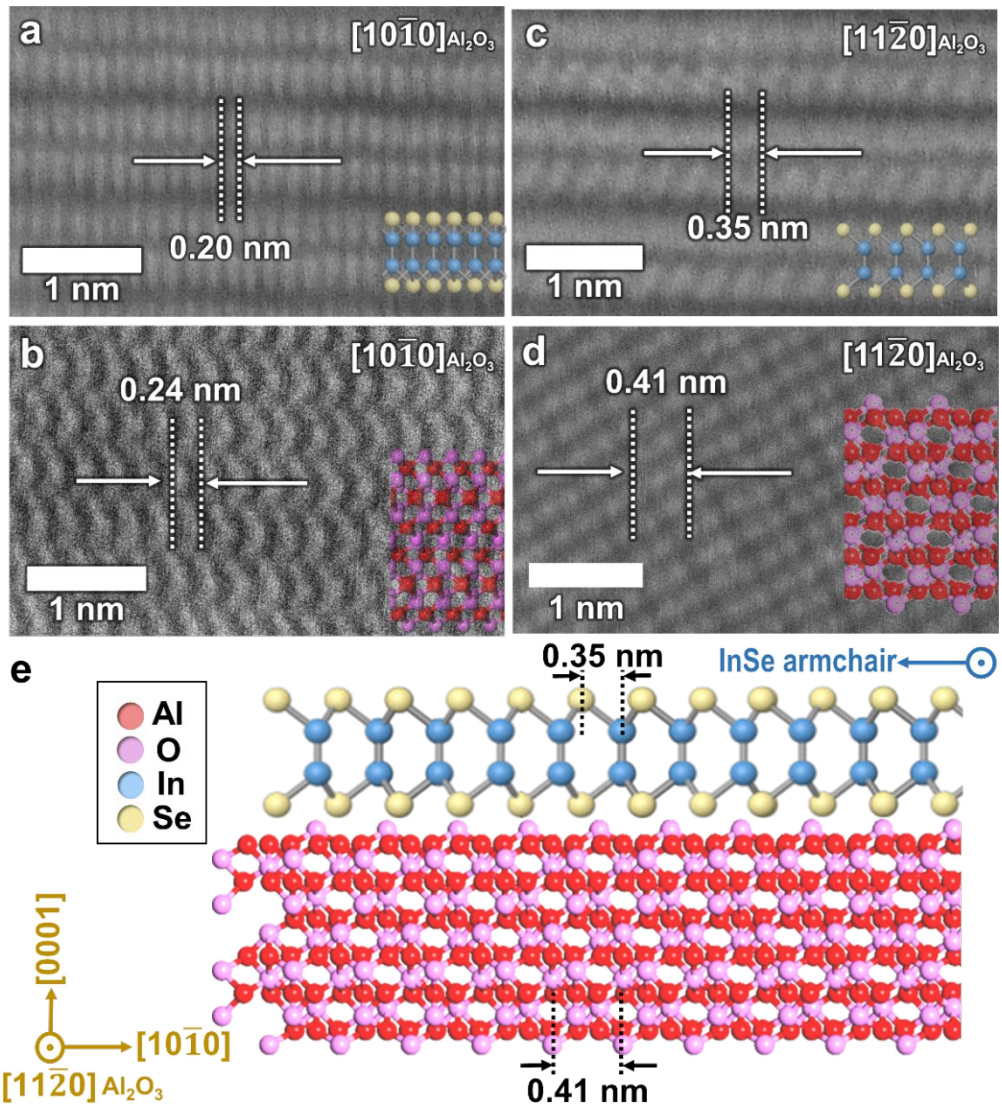


图 S10. 蓝宝石 *c* 面上生长的少层 InSe 截面的结构表征。(a-d) InSe/蓝宝石的扫描透射电子显微镜图像，展示沿（**a-b**）锯齿方向和（**c-d**）扶手椅方向截取的 InSe 面。图3c、d 中，分别聚焦于 InSe 和 Al_2O_3 表面后拍摄了（a、c）和（b、d）中的扫描透射电子显微镜图像。沿扶手椅方向拍摄的 InSe 展现出其特征性原子结构，具有破缺的镜面对称性（图 S10c）。（**e**）InSe 单层及其原子排列示意图，同时展示了（0001）$_{InSe}$//(0001)$_{Al_2O_3}$ 和（$112^{-}0$)$_{InSe}$ //($101^{-}0$)$_{Al_2O_3}$ 的外延关系。

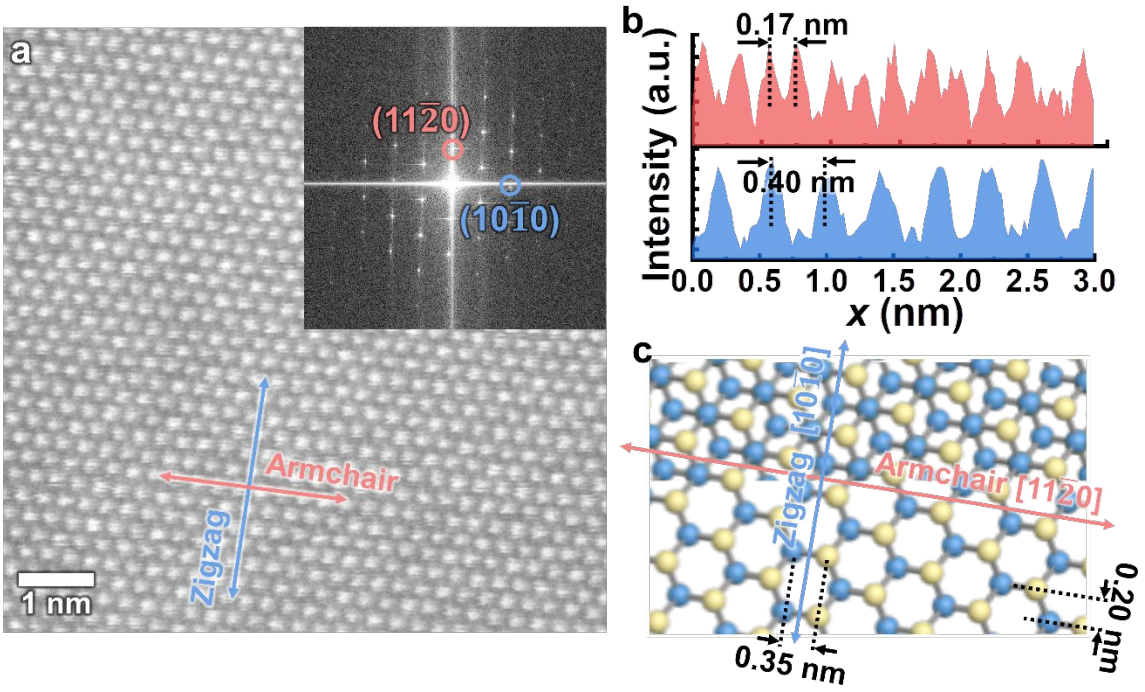


图 S11. InSe的顶视扫描透射电子显微镜分析。(a) 少层 InSe的原子分辨率扫描透射电子显微镜图像。右上角插图为对应的衍射图，显示晶面呈三重对称排列。**(b)** 沿(a)中的扶手椅方向和锯齿方向取得的强度线剖面。**(c)** InSe单层（下）和少层（上）的原子结构示意图。沿锯齿方向和扶手椅方向的线剖面强度相同（图 S11b），这表明 InSe层采用AB 堆垛而非AA 堆垛[3]，，这表明InSe的ε 或γ 相（图 S1c、d及图 S11c）。

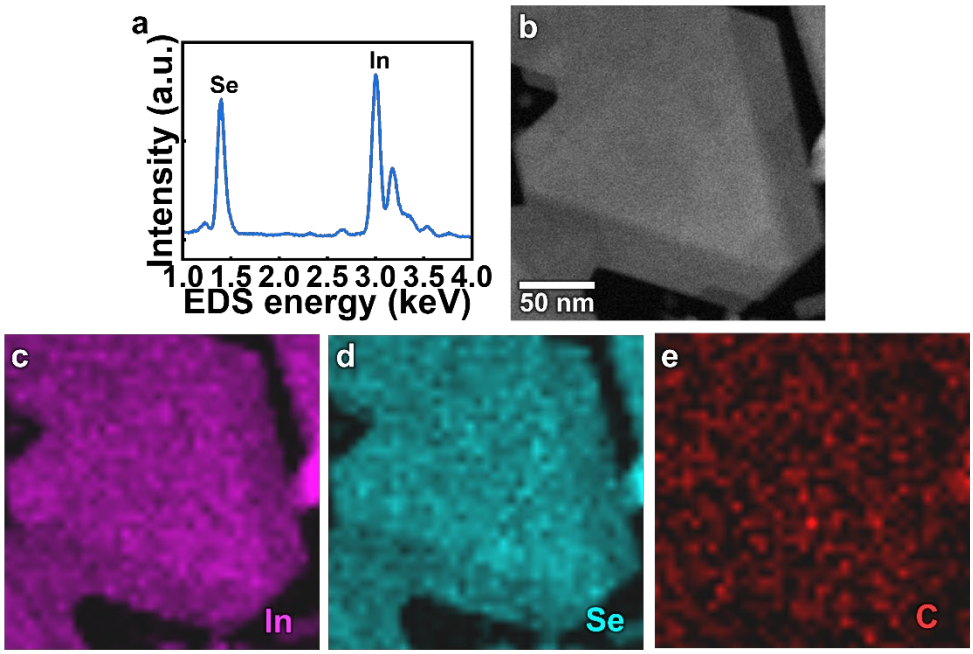


图 S12. InSe晶体的TEM-EDS分析。（**a**）代表性能量色散X射线光谱（EDS）谱，表明为化学计量比InSe，估算的 Se/In 原子比为 ~1.00。**(b)** InSe的高角环形暗场TEM图像及其对应的元素映射图像，分别为 **(c)** In *L*、**(d)** Se *L* 和 **(e)** C *K* 信号。结果表明，晶体中 In 和 Se 原子分布均匀，而与环境相比，InSe 中的 C 杂质并不显著。

TEM-EDS研究表明生长出了高质量InSe，因为从TEM-EDS谱估算得到的InSe中 Se/In 的原子百分比（~1.00）与理想值一致。在TEM-EDS元素映射图像中，In 和 Se 原子沿少层InSe晶体均匀分布，碳信号不显著。同样，拉曼光谱未检测到与非晶碳（非晶碳）相关的特征（图 S13）。非晶碳的缺失可归因于在通入 H_2，的过程中反复中断前驱体供应，从而去除了未反应的碳分子[4,5]。

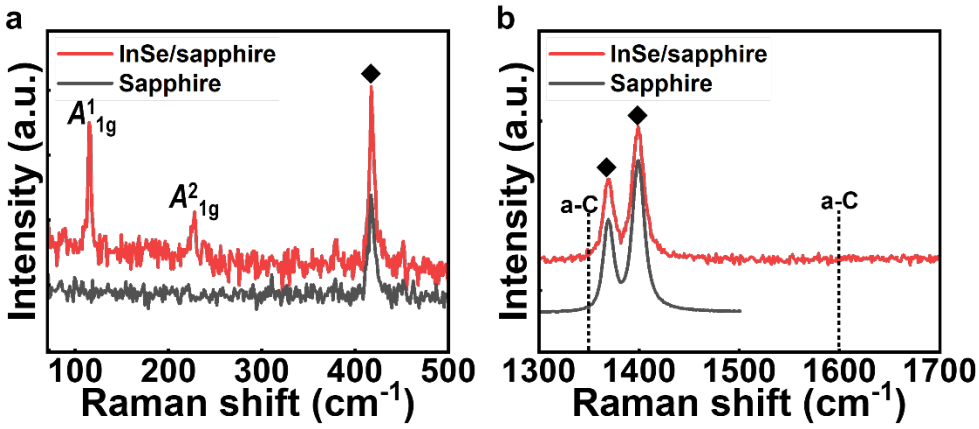


图 S13. 制备的 InSe 中不存在非晶碳 (a-C)。InSe/蓝宝石（红色）与裸蓝宝石（黑色）的拉曼光谱，展示了（**a**）低频区和（**b**）高频区。图中还列出了蓝宝石（菱形）和非晶碳（虚线）的拉曼峰以供比较。

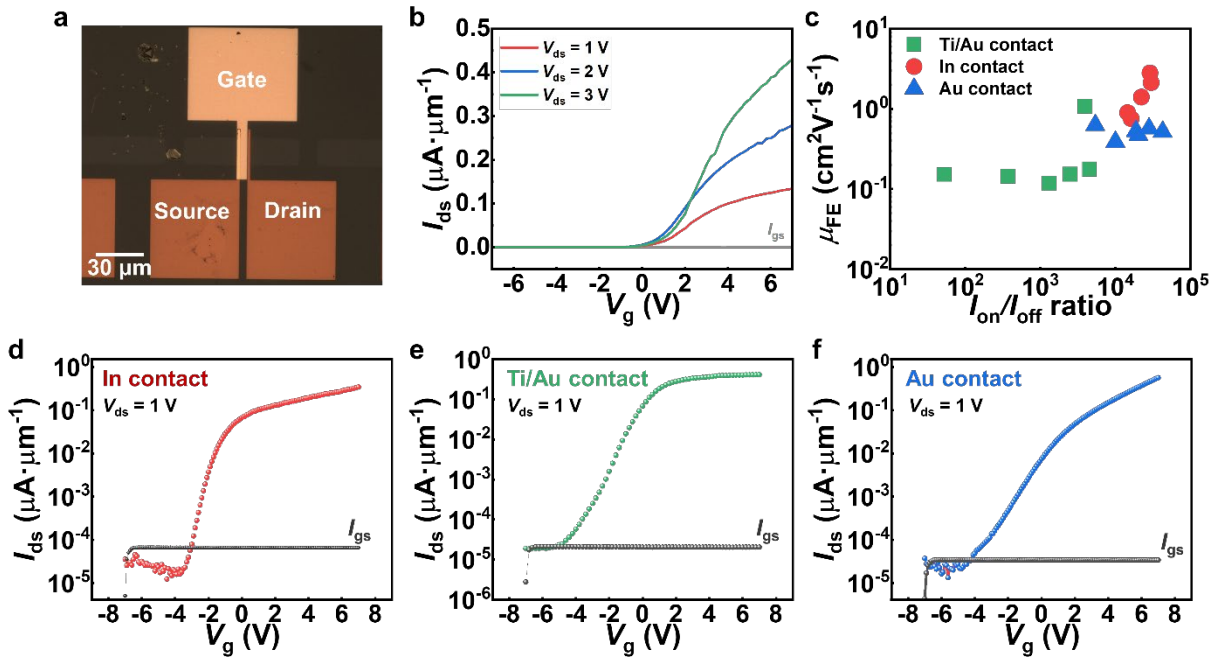


图 S14. 基于少层 InSe（~5 纳米）的场效应晶体管的电学性质。(a)带有顶栅介电层和电极的场效应晶体管的光学显微图像。(b) 不同V_{ds} 为 1-3 V 时 InSe场效应晶体管的代表性输运曲线。**(c)**不同接触电极的 InSe场效应晶体管的 μ_{FE} 和I_{on}/I_{off} 比值对比。**(d-f)**在V_{ds} 为 1 V 时测得的、分别采用 **(d)** 铟/金、**(e)** 钛/金和 **(f)** 金电极接触的器件的代表性转移曲线。

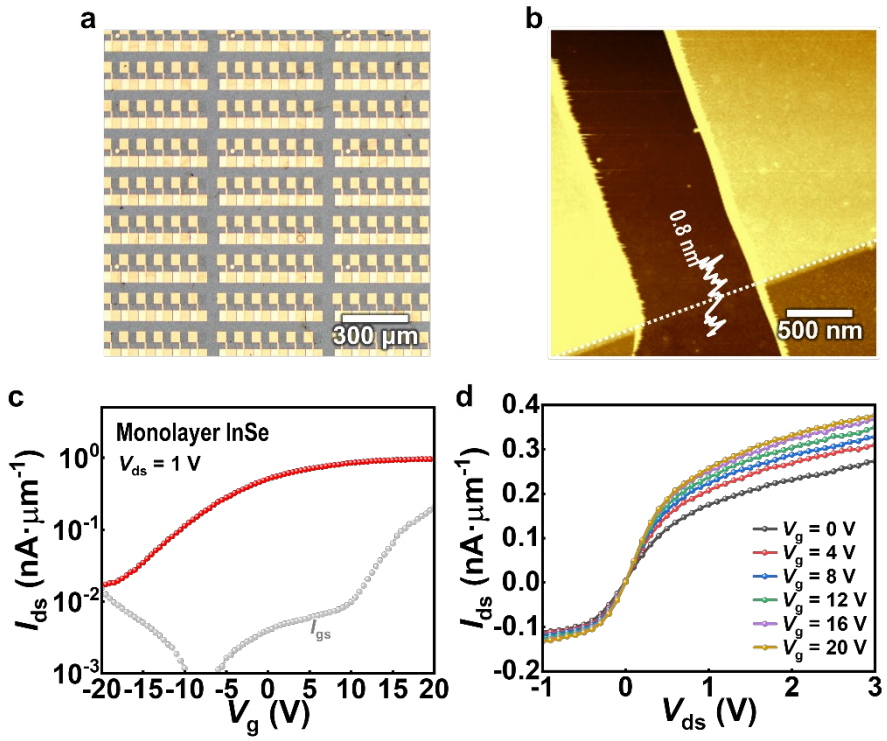


图 S15. 单层 InSe 场效应晶体管的电学表征。（**a**）制备的场效应晶体管的光学显微图像。（**b**）器件的原子力显微镜图像，显示单层 InSe 沟道的厚度（比例尺：500 纳米）。该图像是在沉积栅介质和栅电极之前拍摄的。（**c**）在施加 1 V 漏极电压（V_{ds}）时，基于单层 InSe 的场效应晶体管的代表性转移曲线。（**d**）单层 InSe 场效应晶体管的输出特性。

对厚度为 ~0.8 纳米的已定义 InSe 沟道进行原子力显微镜成像，显示成功制备了单层器件（图 S15b）。图 S12c 展示了单层 InSe 器件的漏极-源极电流（I_{ds}）随栅极电压（V_g）的变化情况，其中漏极电压（V_{ds}）固定为 1 V。单层场效应晶体管的两端 μ_{FE} 达到 ~0.005-0.010 $cm^2V^{-1}s^{-1}$，同时显示出 ~10^2 的 I_{on}/I_{off} 比值；这一数值与此前关于基于剥离[6] 和化学气相沉积生长[7] 的 InSe 单层薄片制备的场效应晶体管的报道相当，甚至更高。由于单层材料的输运性能会因衬底陷阱密度以及器件制造过程中的氧化而严重劣化，因此其性能逊于较厚的 InSe[6,7]。因此，即使在电流饱和后，单层 InSe 的输出特性（I_{ds}-V_{ds}）仍随 V_g 变化而表现出适度的 I_{ds} 差异（图 S15d）。

表 S1. 少层 InSe 的制备方法比较及其通过带介电层的双端场效应晶体管表征的电学性质。厚度中的“1L”表示硒化铟单层。

InSe 制备方法		**厚度**	**横向尺寸的制备的 InSe**	**μ_{FE}（厘米²伏⁻¹特⁻¹秒⁻¹）**	**I_{on}/I_{off} 比值**	**接触金属**	**介电层**	**参考**
Direct synthesis	**金属有机化学气相沉积**	**1L**	**5.08 cm (2 英寸)**	**0.01**	**10^2**	**铟/金**	**30纳米 AlO_x**	**This 研究**
		5 nm		**2.81（平均值：1.0 ± 0.8）**	**10^4-10^5**		**10 纳米 Sb_2O_3 + 10 纳米 HfO_x**	
	CVD	1L	少量 μ米	$3*10^{-5}$	$10^{0.3}$	Au	SiO_2	7
		3-100 纳米		N/A				8
	脉冲激光沉积和后退火	1 nm	1 cm	10	$3*10^2$	Au	300纳米 SiO_2	9
		15 纳米		0.2	~10^4	Au	3 nm AlO_x + 20 纳米 HfO_x	10
	CVT	少层	少μ米	10.8	$10^{0.84}$	铬/金	300纳米 SiO_2	11
	PVD	少层		N/A	~10^3		285 纳米 SiO_2	12
Exfoliation	机械剥离	1L	少 μ米	0.02	~10^2	铬/金	hBN/SiO_2	6
		6L		N/A	~10^5			
		2L		0.4	~10^4	Au (vdW 接触)	hBN/SiO_2	13
		5L		3	~10^5			
		9L		20	~10^6			
		12纳米		0.1	~10^4	铬/金	300纳米 SiO_2	14
	化学剥离	30纳米		2	~10^4	钛/金	SiO_2	15

补充说明 1. DMSe 间断对二维 InSe 生长的作用

为探究反复中断/输送 DMSe 对生长方面的影响，我们在恒定或不同的 DMSe 流量下，以不同的 Se/In 比进行金属有机化学气相沉积（图 S2 和 S4，分别对应恒定和不同流量）。

我们根据恒定输送 DMSe 时的 Se/In 比，采用拉曼光谱和原子力显微镜研究了生长所得 InSe 和 In_2Se_3 晶体的结构特性（图 S2）。本研究中的总流量几乎保持恒定（~50 标准立方厘米每分钟）。Se/In 比从 ~3 增加至 66 会促进 β-In_2Se_3, 的生长，而 Se/In 比为 ~2 时则会生成 InSe，这一点已由拉曼光谱证实（图 S2a ）。考虑到 In-Se 二元体系（图 S1 ），在缺硒环境中生长 InSe 是意料之中的，因为其在热力学上稳定。然而，所得 InSe 结构呈球形岛状，而非原子级平坦的二维形貌（图 S2b）。较高的 In 通量会增加 In 在基底上吸附的可能性，导致液态 In 液滴在生长温度（~500 摄氏度）下聚并，同时与 Se 反应生成 InSe。[16,17] 在较低 V/III 比的作用下，III 族氮化物的金属有机化学气相沉积[18] 和分子束外延[16] 过程中也常会形成 In 或 Ga 液滴。

相比之下，较高的 Se/In 比（最高可达 ~11 ）会促使 In_2Se_3 薄片逐层生长，因为原子力显微镜图像中观察到了三角形畴，其单层厚度为 ~1.0 纳米（图 S2c）。在较高的硫属元素与金属比下，金属有机化学气相沉积过程中可触发逐层生长，同时增大畴尺寸；此前对二维 In_2Se_3[19]或二维第 VI 族过渡金属硫族化合物[20], 的研究也有相关发现，这是因为表面上充足的 Se 原子可防止形成单质金属团簇和发生三维生长。这表明，仅通过改变 Se/In 比来制备畴尺寸更大的二维 InSe 层极具挑战性。

另一方面，采用 DMSe 脉冲模式（即 $t_d/(t_i+t_d) < 1$），即使 Se/In比达到最高值 ~11 ，也能实现二维 InSe 的逐层生长（图1e）。此外，图2d-f中的原子力显微镜图像显示，成功生长出了厚度为 ~0.8 纳米、呈三角形或类六边形的 InSe 畴，表明生长得到的结构为二维单层。通过 X 射线衍射图谱确认了沿*c*面取向的 InSe 薄膜，该图谱也

支持逐层生长（图 S5 和图 S6）。为研究反复进行 DMSe 输送和中断如何影响二维 InSe 的生长，我们改变了每次周期性流动的时长，即t_d 和t_i，并通过原子力显微镜考察生长所得结构的形貌，如图 S4 所示。当固定t_i 为 120 s 时，将t_d 从 10 s 增至 45 s，会降低三维InSe的密度；然而，当t_d 超过 45 s 时，合成的晶体为 In_2Se_3，而非 InSe；较长t_d 带来的更高 Se通量可能导致了这一相变（图 S4a-c）。另一方面，当t_d 保持不变（30 s）时，将t_i 从 120 s 增至 150 s 会形成尺寸更大且具有锐利边缘的畴，而t_i 延长至 ~180 s 则会导致结构降解（图 S4d-f）。

根据图 S4a-f中的生长结果，提出二维 InSe 层可能的生长机制如下：当停止输送 DMSe 气流时（引入t_i），相对贫硒的气氛有利于 InSe 而非 In_2Se_3成核。在此期间，由于吸附在基底上的 In_xSe_y 团簇扩散增强，晶核也会发生熟化和横向生长[21,22]。另一方面，引入 Se通量（增加t_d）可抑制富In团簇或In液滴的形成，从而获得纯二维 InSe 层，而非 InSe岛。因此，通过调节 DMSe 源而反复改变气氛，不仅能使 InSe 成核，还能促进晶畴熟化和横向生长。过长的t_d 和t_i 可能导致 InSe 相变为 In_2Se_3（高 Se/In比所致），或使晶体降解（低 Se/In比所致）；因此，强烈建议优化t_i、t_d和 Se/In比，以获得结晶度高的二维 InSe 原子层。

补充参考文献

1 Okamoto, H. & Cenzual, K. 栏目编辑；httpwww1. asminternational. orgAsmEnterpriseAPD。ASM International，俄亥俄州材料园（2006年）。2 Rahaman, M., Aslam, M. A., He, L., Madeira, T. I. & Zahn, D. R. T. 等离激元热电子诱导的 InSe 层依赖反常弗勒利希相互作用。《通讯物理》4，172，doi:10.1038/s42005-021-00674-5（2021年）。3 Arora, H. & Erbe, A. InSe 和 GaSe 接触、迁移率及封装工程的最新进展。InfoMat 3，662-693，doi:https://doi.org/10.1002/inf2.12160（2021年）。4 Caban, P. A. 等。氢在MOCVD生长的薄层氮化硼中碳掺入和表面粗糙度方面的作用。《晶体生长杂志》498，71-76，doi:https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.06.001（2018年）。5 Cohen, A. 等。二硫化钨原子层的生长-刻蚀金属有机化学气相沉积方法。《ACS 纳米》15，526-538，doi:10.1021/acsnano.0c05394（2021年）。6 Bandurin, D. A. 等。原子级薄InSe中的高电子迁移率、量子霍尔效应和反常光学响应。《自然·纳米技术》12，223-227，doi:10.1038/nnano.2016.242（2017年）。7 Chang, H.-C. 等。通过化学气相沉积合成大面积硒化铟单层。《Small》14，1802351，doi:https://doi.org/10.1002/smll.201802351（2018年）。8 Huang, W., Gan, L., Li, H., Ma, Y. & Zhai, T. 通过化学气相沉积实现超薄硒化铟薄片的相工程生长，以实现高效二次谐波产生。《化学：欧洲期刊》24，15678-15684，doi:https://doi.org/10.1002/chem.201803634（2018年）。9 Yang, Z. 等。具有宽带光响应的高质量半导体二维层状 InSe 晶圆级合成。《ACS 纳米》11，4225-4236，doi:10.1021/acsnano.7b01168（2017年）。10 Bergeron, H. 等。通过受控相演变制备大面积光电级 InSe 薄膜。《应用物理评论》7，041402，doi:10.1063/5.0023080（2020年）。11 Hu, Y. 等。温度依赖生长少层 β-InSe 和 α-In2Se3 单晶，用于光电器件。《半导体科学与技术》33，125002，doi:10.1088/1361-6641/aae629（2018年）。

12 Zhou, J. 等. InSe单层：合成、结构与超高二次谐波产生。《2D Materials》5, 025019, doi:10.1088/2053-1583/aab390（2018年）。13 Hu, S. 等. 通过范德华集成实现可重构 InSe 电子学。《Advanced Electronic Materials》8, 2101176, doi:https://doi.org/10.1002/aelm.202101176（2022）。14 Tamalampudi, S. R. 等. 具有宽光谱响应的高性能可弯曲少层 InSe 光电探测器。《纳米快报》14, 2800-2806, doi:10.1021/nl500817g（2014）。15 Hao, Q. 等. 表面改性超薄InSe纳米片：增强稳定性和光致发光，实现高性能光电子学。《ACS 纳米》14, 11373-11382, doi:10.1021/acsnano.0c03556（2020年）。16 Chen, H. J.-Y.、Yang, D.-L.、Huang, T.-W. 和 Yu, I.-S. 通过液滴外延技术利用等离子体辅助分子束外延形成 InN纳米点及其温度效应。《Nanoscale Research Letters》11, 241, doi:10.1186/s11671-016-1455-0（2016）。17 Wang, J. 等. 通过气-液-固法生长的非二维范德华InSe半球阵列，用于析氢。《Chinese Chemical Letters》，107826, doi:https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.107826（2022）。18 Chen, Y.-S.、Liao, C.-H.、Kuo, C.-T.、Tsiang, R. C.-C. 和 Wang, H.-C. 通过金属有机化学气相沉积制备的单异质结和双异质结 InGaN薄膜中的铟液滴形成。《Nanoscale Research Letters》9, 334, doi:10.1186/1556-276X-9-334（2014）。19 Zhang, X. 等. 通过金属有机化学气相沉积外延生长少层 β-In2Se3 薄膜。《晶体生长杂志》533, 125471, doi:https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125471（2020年）。20 Lee, D. H.、Sim, Y.、Wang, J. 和 Kwon, S.-Y. 二维范德华材料的金属有机化学气相沉积——挑战与广阔的未来机遇。《APL Materials》8, 030901, doi:10.1063/1.5142601（2020年）。21 Zhang, X. 等. 蓝宝石上大面积合并WSe2单层的扩散控制外延。《纳米快报》18, 1049-1056, doi:10.1021/acs.nanolett.7b04521（2018年）。22 Seol, M. 等. 通过垂直奥斯特瓦尔德熟化实现晶圆级过渡金属二硫族化物单层的高通量生长。《Advanced Materials》32, 2003542, doi:https://doi.org/10.1002/adma.202003542（2020年）。