

# 分子束外延生长单层到双层的TiSe<sub>2</sub>

王孟玮

天津理工大学理学院, 天津

收稿日期: 2026年3月20日; 录用日期: 2026年4月14日; 发布日期: 2026年4月23日

## 摘要

TiSe<sub>2</sub>中电荷密度波的起源因其复杂的能带结构和多体相互作用而长期存在争议, 层间耦合效应的干扰使得本征机制难以厘清。本文采用了一种结合衬底工程、分子束外延生长与原位表征的研究策略: 首先通过闪烧碳化硅技术成功实现了6H-SiC衬底上双层石墨烯的外延生长, 利用扫描隧道显微镜确认了石墨烯的平整度与层数均匀性, 获得理想的惰性衬底; 随后在该石墨烯衬底上利用分子束外延可控生长了高质量的单层及双层TiSe<sub>2</sub>薄膜, 并通过扫描隧道显微镜对其生长形貌和电子态进行了原位表征。这一制备路线构建了研究TiSe<sub>2</sub>电荷密度波起源的理想二维平台。

## 关键词

分子束外延, 扫描隧道显微镜, 双层石墨烯, TiSe<sub>2</sub>

# Molecular Beam Epitaxy Growth of Monolayer to Bilayer TiSe<sub>2</sub>

Mengwei Wang

School of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin

Received: March 20, 2026; accepted: April 14, 2026; published: April 23, 2026

## Abstract

The origin of charge density wave in TiSe<sub>2</sub> has long been controversial due to its complex band structure and many-body interaction. The interference of interlayer coupling effect makes it difficult to clarify the intrinsic mechanism. In this paper, a research strategy combining substrate engineering, molecular beam epitaxy growth and in-situ characterization is adopted. Firstly, the epitaxial growth of double-layer graphene on 6H-SiC substrate was successfully realized by flash-fired silicon carbide technology. The flatness and layer uniformity of graphene were confirmed by scanning tunneling microscopy, and the ideal inert substrate was obtained. Subsequently, high-quality single-layer

and double-layer TiSe<sub>2</sub> films were grown on the graphene substrate by molecular beam epitaxy, and their growth morphology and electronic state were characterized in situ by scanning tunneling microscopy. This preparation route constructs an ideal two-dimensional platform for studying the origin of charge density wave in TiSe<sub>2</sub>.

## Keywords

Molecular Beam Epitaxy, Scanning Tunneling Microscope, Double-Layer Graphene, TiSe<sub>2</sub>

Copyright © 2026 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

TiSe<sub>2</sub> 中电荷密度波的起源因其复杂的能带结构和多体相互作用而成为凝聚态物理领域长期存在争议的核心问题之一。作为一种典型的过渡金属硫族化合物, TiSe<sub>2</sub> 在临界温度以下会发生(2 × 2)的超晶格畸变, 伴随电荷序的形成。然而, 其微观驱动机理至今尚未厘清: 是源于激子凝聚导致的电子空穴对关联, 还是归因于电子-声子耦合驱动的 Jahn-Teller 型或 Peierls 型失稳, 抑或是两者的协同效应。理论模型与实验结果之间仍存在显著分歧[1]-[3]。

块体 TiSe<sub>2</sub> 研究面临的核心困难在于其三维能带结构的复杂性。块体 TiSe<sub>2</sub> 材料中垂直于层面的电子动量(kz)在角分辨光电子能谱测量中难以精确守恒, 导致电荷密度波能隙在布里渊区中的位置不易准确确定。更重要的是, 层间耦合效应的存在使得面内相互作用与三维效应的贡献相互交织, 难以区分电荷密度波序的本征起源究竟源于单层内的物理过程还是层间耦合的调制作用。理论计算所预言的价带与导带之间的杂化能隙, 在实验能带结构中往往并不明晰, 进一步加剧了阐释的困境。

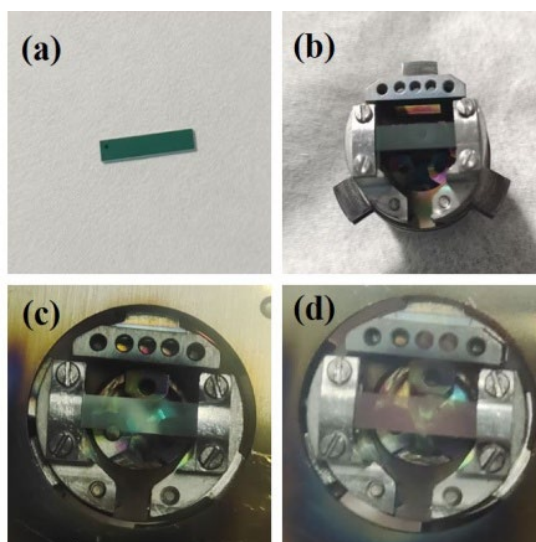
相比之下, 单层和双层 TiSe<sub>2</sub> 为破解这一争议提供了理想的二维研究平台, 单层 TiSe<sub>2</sub> 具有纯粹的二维电子结构, 完全消除了 kz 方向的色散和层间耦合的干扰。双层体系的引入则能够揭示层间耦合如何调制电荷密度波序。

## 2. 6H-SiC 衬底

### 2.1. 6H-SiC 衬底的除气

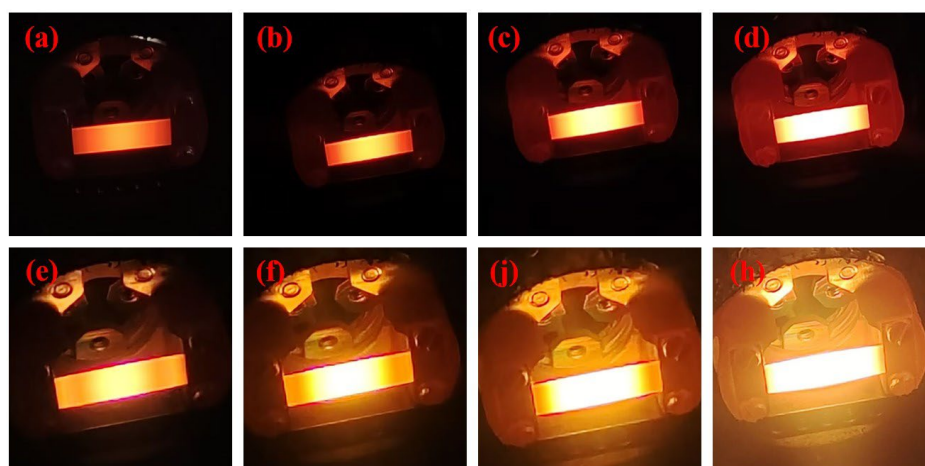
6H-SiC 衬底在送入生长腔前, 需先进行除气处理。如图 1(a)所示, 实验所用 6H-SiC 被切割为 15 × 3 × 0.33 mm 的墨绿色长方体晶体, 晶向为 <0001>, 表面被抛光为 2 sp。首先将衬底依次在丙酮、无水乙醇和去离子水中各超声清洗 3 次, 超声频率设定为 80 kHz 以上的频率, 以减少对晶体的损伤。其中, 丙酮溶液与无水乙醇可有效去除 6H-SiC 表面的有机污染物, 去离子水则用于洗去残留的丙酮和无水乙醇。如图 1(b)所示, 将清洗后的 6H-SiC 衬底安装在钨制直流加热架上, 固定样品的 4 颗螺钉使用扭矩螺丝刀均匀锁紧, 保证受力一致。装配完成后, 使用万用电表检测样品导电性, 两表笔分别接加热架两侧的螺丝和盖片, 测得电阻约为 0.522 KΩ, 多组测量差值不超过 100 Ω。如图 1(c)所示, 将装好样品的加热架传入 Unisoku USM1400-LL-STM-MBE 系统的进样腔, 依次开启机械泵(一级泵)和分子泵(二级泵), 将腔室真空抽至 1 × 10<sup>-7</sup> Torr 以下。达到目标真空度后开始加热除气, 以 0.05 A 为步长缓慢增大电流, 真空度会随着温度的升高逐渐变差, 待真空度稳定并逐步回升后, 再继续提升电流。当衬底加热功率约为 10 W (施加电流 × 施加电压), 温度稳定在 580 °C 时, 6H-SiC 表面呈现暗红色(图 1(d))。在此温度下保温除

气约 12 h，以充分脱附 6H-SiC 表面的杂质。待系统真空度降优于  $3 \times 10^{-8}$  Torr 后，缓慢停止加热，完成除气流程。



**Figure 1.** (a~b) SiC cleaning and installation; (c~d) degassing of SiC  
**图 1.** (a~b) SiC 的清洗与安装; (c~d) SiC 的除气

## 2.2. 6H-SiC 衬底的闪烧



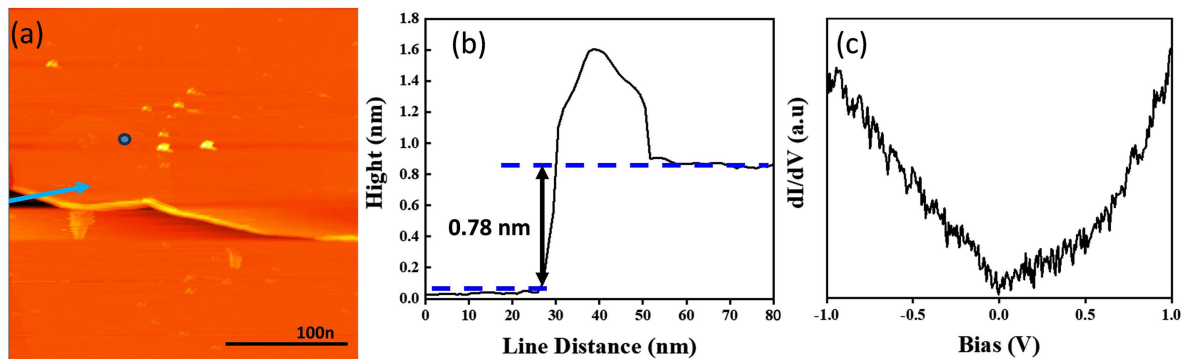
**Figure 2.** The whole process of SiC flash sintering  
**图 2.** SiC 闪烧全过程

将完成除气的 6H-SiC 衬底从进样腔转移至生长腔的加热架上，进行闪烧处理。首先给 6H-SiC 施加电流和电压进行加热，将加热功率调至 21~24 W。如图 2(a)所示，6H-SiC 衬底中心区域率先升至 800°C~900°C，亮度最高；随着加热时间延长，中心两侧区域依次达到该温度范围，如图 2(b)~(d)所示。约 10 min 后，中心至两侧整体温度均稳定在 800°C~900°C，区域间温差不超过 30°C。随后将功率提升至 43~47 W，衬底中心位置温度率先达到 1200°C~1300°C，(图 2(e))，并逐步向两侧均匀扩展(图 2(f)~(h))。约 13 min 后，中心与两侧的温度都达到 1200°C~1300°C，中心与两侧温差不超过 50°C。在此基础上实施闪烧循环：将功率降至 21~24 W 并保持 30 s，再提升至 43~47 W 保持 30 s，重复上述加热循环 20 次。最后

缓慢减小电流、停止加热，完成 6H-SiC 的闪烧过程。

### 2.3. 外延双层石墨烯的表征

闪烧处理后的 6H-SiC 衬底从生长腔传入观察腔，其微观形貌如图 3(a)所示。在扫描隧道显微镜偏压  $V_b = 3$  V、隧穿电流  $I_t = 20$  pA 的测试条件下，可以清晰观测到双层石墨烯的台阶结构，且样品表面具有原子级平整度。如图 3(b)所示，对双层石墨烯的台阶高度进行测量，结果约为 0.78 nm。单层石墨烯的理论层间台阶高度约为 0.335 nm，测量的双层石墨烯厚度略高于理论值，该结果与已有文献报道一致[4]-[6]。图 3(c)为关闭 STM 反馈控制回路后，采用锁相技术，(锁相参数为：30 mV, 978 Hz)，测试图 3(a)中蓝色点处的扫描隧道谱。该谱线呈现典型 V 形特征，带隙宽度近乎于零。结合台阶高度与扫描隧道谱分析可证实，通过 6H-SiC 闪烧法成功制备处高质量双层石墨烯。



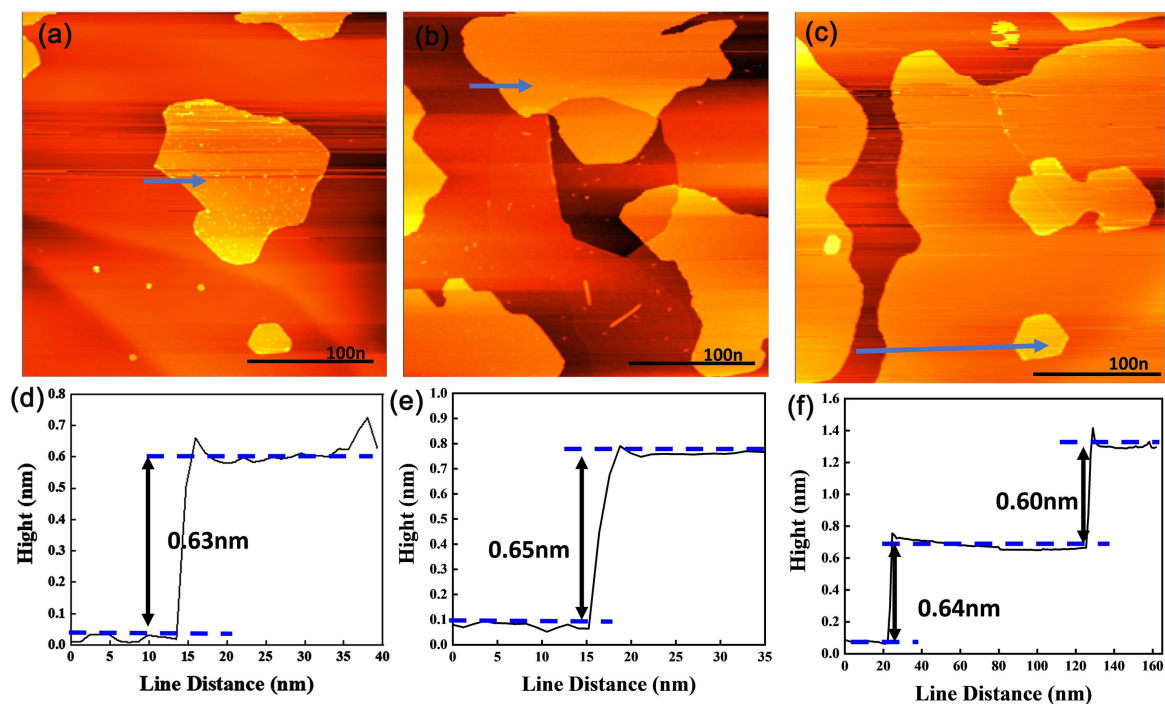
**Figure 3.** STM characterization of epitaxial bilayer graphene on SiC: (a) morphology of graphene (scanning parameters: bias voltage  $V_b = 3$  V, tunneling current  $I_t = 10$  pA); (b) Double-layer graphene step height profile; (c) STS energy spectrum of bilayer graphene surface

**图 3.** SiC 上外延双层石墨烯的 STM 表征: (a) 石墨烯的形貌图(扫描参数: 偏压  $V_b = 3$  V, 隧穿电流  $I_t = 10$  pA); (b) 双层石墨烯台阶高度剖面图; (c) 双层石墨烯表面 STS 能谱

## 3. TiSe<sub>2</sub> 的层状生长和表征

### 3.1. TiSe<sub>2</sub> 的层状生长

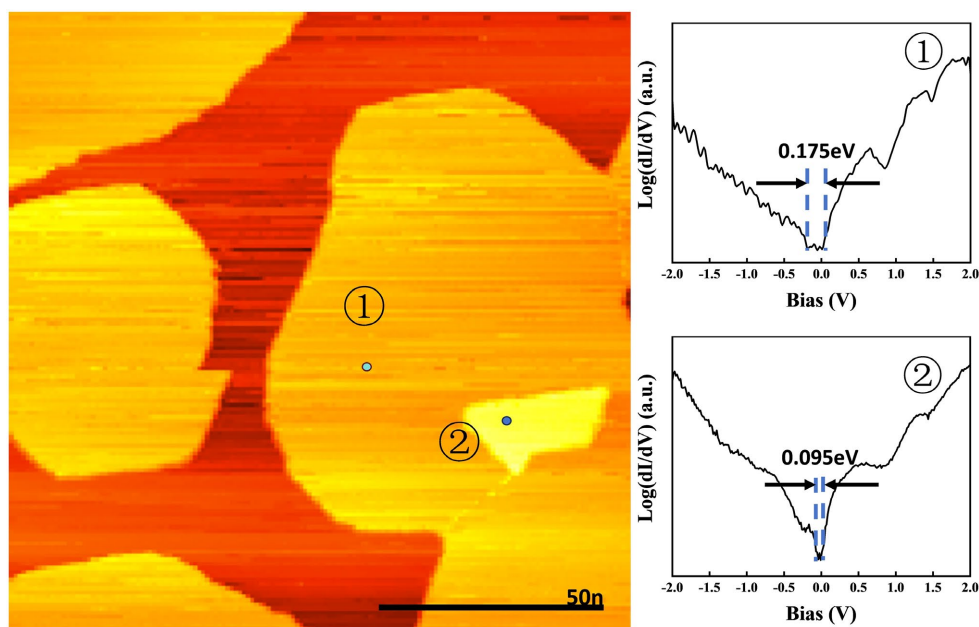
影响 TiSe<sub>2</sub> 分子束外延生长主要因素为衬底温度、生长时间和原材料的束流强度。本实验选取 TiSe<sub>2</sub> 的生长温度为 330℃。对闪烧后形成双层石墨烯的 SiC 衬底施加电流和电压，当施加的功率为 5.35 W 时，衬底的温度约为 330℃。待衬底温度稳定后，打开 Se 源挡板阀，进行 Se 预沉积，预沉积时间约为 10 min。通过调节合适的高压和环流来控制 Ti 源束流，将 Ti 源束流稳定在 0.5 nA，待束流稳定后，打开 Ti 源挡板阀开始 TiSe<sub>2</sub> 生长。设置生长时间分别为 15 min, 25 min, 35 min。图 4(a)为生长 15 min 的 TiSe<sub>2</sub> 样品，其形状为不规则多边形，单层 TiSe<sub>2</sub> 的覆盖率约为 30%。该样品生长后未进行退火处理，表面可明显观察到大量未反应的 Se 颗粒，这表明，即便 TiSe<sub>2</sub> 生长速率较快，未退火样品表面仍会存在较多 Se 颗粒吸附。图 4(b)为生长 25 min 的 TiSe<sub>2</sub> 样品，其覆盖率进一步提升，单层覆盖率约为 70%。与图 4(a)不同，该样品生长结束后进行退火处理，退火温度为 330℃，退火时间为 40 min。退火后的单层 TiSe<sub>2</sub> 表面几乎没有 Se 颗粒残留。图 4(c)为生长 35 min 后的 TiSe<sub>2</sub> 样品，其单层占比约为 90%，在第一层生长的同时，开始出现第二层，第二层覆盖率约占第一层的 30%。在图 4(d)和图 4(e)分别为图 4(a)、图 4(b)中单层 TiSe<sub>2</sub> 的高度剖面图。通过测量，单层 TiSe<sub>2</sub> 的厚度约为 0.65 nm，这与文献报道的单层 TiSe<sub>2</sub> 厚度相符[7]-[11]。在图 4(f)中，测得从衬底到双层 TiSe<sub>2</sub> 的总厚度约为 1.24 nm，其中第二层的厚度约为 0.6 nm，略低于单层 TiSe<sub>2</sub> 的厚度。



**Figure 4.** (a~c) STM images of TiSe<sub>2</sub> under different growth conditions (scanning parameters: bias voltage  $V_b = 3$  V, tunneling current  $I_t = 10$  pA); (d~f) are the height profiles along the (a~c) blue lines, respectively

**图 4.** (a~c) 不同生长条件下 TiSe<sub>2</sub> 的 STM 形貌图(扫描参数: 偏压  $V_b = 3$  V, 隧穿电流  $I_t = 10$  pA); (d~f) 分别为沿着 (a~c) 蓝色线条方向的高度剖面图

### 3.2. TiSe<sub>2</sub> 的 STS 表征



**Figure 5.** (a) STM morphology of layered double-layer TiSe<sub>2</sub> (scanning parameter bias  $V_b = 2.5$  V, tunneling current  $I_t = 30$  pA); (b) is the STS energy spectrum monolayer TiSe<sub>2</sub> in (a); (c) is the STS spectrum of double-layer of TiSe<sub>2</sub> in (a)

**图 5.** (a) 层状双层 TiSe<sub>2</sub> 的 STM 形貌图(扫描参数偏压  $V_b = 2.5$  V, 隧穿电流  $I_t = 30$  pA); (b)为(a)中单层 TiSe<sub>2</sub> 的 STS 能谱; (c)为(a)中双层 TiSe<sub>2</sub> 的 STS 能谱

图 5(a)中为层状生长的双层 TiSe<sub>2</sub>。分别在单层绿色点和双层蓝色点的位置取 STS 点谱线，设置偏压的范围为-2 V~2 V，调制电压为 20 mV，调制频率为 978 Hz。图 5(b)为单层 TiSe<sub>2</sub> 的 STS 点谱线，价带顶位于-0.155 eV，导带底大约位于 0.020 eV，其带隙宽度约为 0.175 eV。这与文献中，通过角分辨光电子能谱测得的单层 TiSe<sub>2</sub> 的带隙宽度 0.155 eV 相符[2] [12]-[14]。图 5(c)对应的是双层 TiSe<sub>2</sub> 的 STS 点谱线，其价带顶部位于-0.075 eV，导带底大约位于 0.020 eV，总的带隙宽度约为 0.095 eV。与文献中角分辨光电子能谱测得的双层 TiSe<sub>2</sub> 的带隙宽度 0.085 eV 相符[15]。通过 STS 点谱线，观测到 TiSe<sub>2</sub> 的带隙宽度也随着层数的增加而减小。

#### 4. 结论

(1) 通过闪烧处理 6H-SiC，在其 Si 面实现了双层石墨烯的外延生长；利用扫描隧道显微镜对样品进行表征，分析其台阶高度并采集扫描隧道谱，证实闪烧法可在 6H-SiC 上制备出高质量的外延双层石墨烯。

(2) 在双层石墨烯上，通过调控衬底温度、束流强度及生长时间，实现了 TiSe<sub>2</sub> 从单层到双层的可控生长。利用扫描隧道显微镜对其进行表征，结合单层与双层的台阶高度测量以及扫描隧道谱的带隙宽度分析，证实采用分子束外延可高质量制备从单层到双层的 TiSe<sub>2</sub> 薄膜。

#### 参考文献

- [1] Fragkos, S., Orío, H., Giroto Erhardt, N., Javed, A., Sasi, S., Courtade, Q., *et al.* (2026) Electron-Phonon-Dominated Charge-Density-Wave Fluctuations in TiSe<sub>2</sub> Accessed by Ultrafast Nonequilibrium Dynamics. *Communications Physics*, **9**, Article No. 86. <https://doi.org/10.1038/s42005-026-02521-x>
- [2] Chen, P., Chan, Y.H., Fang, X.Y., *et al.* (2015) Charge Density Wave Transition in Single-Layer Titanium Diselenide. *Nature Communications*, **6**, Article No. 8943. <https://doi.org/10.1038/ncomms9943>
- [3] Cercellier, H., Monney, C., Clerc, F., *et al.* (2007) Evidence for an Excitonic Insulator Phase in 1T-TiSe<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, **99**, Article 146403. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.99.146403>
- [4] Huang, H., Chen, W., Chen, S. and Wee, A.T.S. (2008) Bottom-up Growth of Epitaxial Graphene on 6H-SiC(0001). *ACS Nano*, **2**, 2513-2518. <https://doi.org/10.1021/nm800711v>
- [5] Wong, S.L., Huang, H., Chen, W. and Wee, A.T.S. (2012) STM Studies of Epitaxial Graphene. *MRS Bulletin*, **37**, 1195-1202. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.204>
- [6] Rubio-Verdú, C., Sáenz-Arce, G., Martínez-Asencio, J., Milan, D.C., Moaied, M., Palacios, J.J., *et al.* (2017) Graphene Flakes Obtained by Local Electro-Exfoliation of Graphite with a STM Tip. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**, 8061-8068. <https://doi.org/10.1039/c6cp07236d>
- [7] Akber, H., Shan, H., Mao, Y., Yao, J., Zhai, X. and Zhao, A. (2024) Nonreciprocal Charge-Density-Wave Proximity Effect in a Lateral Heterojunction of NbSe<sub>2</sub>/TiSe<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, **124**, Article 071602. <https://doi.org/10.1063/5.0190698>
- [8] Kidd, T.E., Gamb, B.I., Skirtachenko, P.I. and Strauss, L.H. (2010) Dopant Enhanced Etching of TiSe<sub>2</sub> by Scanning Tunneling Microscopy. *Langmuir*, **26**, 10980-10984. <https://doi.org/10.1021/la1015803>
- [9] Wang, J., Zheng, H., Xu, G., Sun, L., Hu, D., Lu, Z., *et al.* (2016) Controlled Synthesis of Two-Dimensional 1T-TiSe<sub>2</sub> with Charge Density Wave Transition by Chemical Vapor Transport. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 16216-16219. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10414>
- [10] Zheng, H., Valtierra, S., Ofori-Opoku, N., Chen, C., Sun, L., Yuan, S., *et al.* (2018) Electrical Stressing Induced Monolayer Vacancy Island Growth on TiSe<sub>2</sub>. *Nano Letters*, **18**, 2179-2185. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00515>
- [11] Sugawara, K., Nakata, Y., Shimizu, R., Han, P., Hitosugi, T., Sato, T., *et al.* (2016) Unconventional Charge-Density-Wave Transition in Monolayer 1T-TiSe<sub>2</sub>. *ACS Nano*, **10**, 1341-1345. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b06727>
- [12] Antonelli, T., Rajan, A., Watson, M.D., Soltani, S., Houghton, J., Siemann, G., *et al.* (2023) Controlling the Charge Density Wave Transition in Single-Layer TiTe<sub>2</sub>Se<sub>2(1-x)</sub> Alloys by Band Gap Engineering. *Nano Letters*, **24**, 215-221. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c03776>
- [13] Adam, M.L., Zhu, H., Liu, Z., Cui, S., Zhang, P., Liu, Y., *et al.* (2022) Charge Density Wave Phase Suppression in 1T-TiSe<sub>2</sub> through Sn Intercalation. *Nano Research*, **15**, 2643-2649. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3859-0>

- 
- [14] Watson, M.D., Rajan, A., Antonelli, T., Underwood, K., Marković, I., Mazzola, F., *et al.* (2021) Strong-Coupling Charge Density Wave in Monolayer TiSe<sub>2</sub>. *2D Materials*, **8**, Article 015004. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/abafec>
- [15] Chen, P., Chan, Y.H., Wong, M.H., *et al.* (2016) Dimensional Effects on the Charge Density Waves in Ultrathin Films of TiSe<sub>2</sub>. *Nano Letters*, **16**, 6331-6336. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02710>