



黑磷各向异性拉曼光谱表征及电学特性

丁燕 钟粤华 郭俊青 卢毅 罗昊宇 沈云 邓晓华

Anisotropic Raman characterization and electrical properties of black phosphorus

Ding Yan Zhong Yue-Hua Guo Jun-Qing Lu Yi Luo Hao-Yu Shen Yun Deng Xiao-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 037801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201271

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201271>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

黑磷纳米通道内压力驱动流体流动特性

Pressure-driven fluid flow characteristics in black phosphorus nanochannels

物理学报. 2019, 68(17): 170202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190531>

黑磷的多声子共振拉曼散射

Resonant Multi-phonon Raman scattering of black phosphorus

物理学报. 2020, 69(16): 167803 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200696>

基于石墨烯-钙钛矿量子点场效应晶体管的光电探测器

Field effect transistor photodetector based on graphene and perovskite quantum dots

物理学报. 2018, 67(11): 118502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180129>

金属光栅异常透射增强黑磷烯法拉第旋转的理论研究

Enhancement of Faraday rotation of black phosphorus by extraordinary optical transmission of the metal grating

物理学报. 2020, 69(23): 237802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201056>

短沟道金属-氧化物半导体场效应晶体管的散粒噪声模型

Shot noise model of the short channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

物理学报. 2020, 69(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200497>

离子凝胶薄膜栅介石墨烯场效应管

Graphene-based field effect transistor with ion-gel film gate

物理学报. 2019, 68(9): 097301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190058>

黑磷各向异性拉曼光谱表征及电学特性*

丁燕¹⁾ 钟粤华¹⁾ 郭俊青¹⁾ 卢毅¹⁾ 罗昊宇¹⁾ 沈云^{2)3)†} 邓晓华^{3)‡}

1) (南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330031)

2) (南昌大学物理系, 南昌 330031)

3) (南昌大学空间科学与技术研究院, 南昌 330031)

(2020年8月5日收到; 2020年9月2日收到修改稿)

采用机械剥离法制备出层状黑磷, 通过微纳加工制备 0° — 360° 四对对称电极并以黑磷作为沟道材料的背栅型场效应晶体管, 对层状黑磷的拉曼光谱及其场效应晶体管的电学输运特性进行了研究. 偏振拉曼图谱结果表明, 黑磷的3个特征峰强度随偏振角改变呈现 180° 周期变化; 不同角度电极源漏电流表明, 黑磷在 0° (180°) 扶手椅方向附近呈现最大源漏电流, 均表现出黑磷各向异性特性. 另外, 不同电极角度栅压-源漏电流转移特性曲线表明其在 45° (225°) 和 90° (270°) 方向呈现微弱双极性, 在 0° (180°) 和 135° (315°) 方向呈现空穴型输运特性.

关键词: 黑磷, 各向异性, 拉曼光谱, 场效应晶体管

PACS: 78.30.-j, 78.20.-e, 85.30.-z

DOI: 10.7498/aps.70.20201271

1 引言

黑磷 (black phosphorus, BP) 因其晶体结构在锯齿形 (zigzag, ZZ) 和扶手椅形 (armchair, AC) 方向原子间共价键键长与键角不同, 在光、电、热和机械等方面^[1-7] 具有强的各向异性特性, 表现出与石墨烯^[8]、过渡金属硫化物^[9] 等其他二维材料不同的特性. 自2014年黑磷场效应晶体管 (black phosphorous-field effect transistors, BP-FETs)^[10] 首次被成功制备, 相关的研究^[11-13] 迅速展开. 如, Qiao等^[14] 于2014年研究了少层BP的各向异性高迁移运输和线性二色性; 2017年, Zhang等^[15] 研究了基于柔性基底BP-FET在应力下的带隙调控与压阻效应, 2018年, Zhu等^[16] 利用角分辨拉曼研究了在应力下各向异性光子-电子的相互作用. 目前, 更深入的研究仍需亟待继续展开, 尤其是

BP各向异性特性方面细致深入的研究, 将对BP结构机制和物理特性的理解, 以及基于BP相关效应的光学及电学器件实际应用的发展有重要意义.

本文采用机械剥离法制备出层状BP, 通过微纳加工制备 0° — 360° 四对对称电极BP-FET, 对BP的偏振拉曼光谱和不同角度电极源漏电流特性及栅压-源漏电流转移特性进行研究, 相关结果表征了BP的各向异性特性. 结果表明, 其输运特性在不同方向呈现不同的双极性或空穴型性质. 研究结果对BP结构机制和物理特性的深入理解以及BP光学和电学器件实际应用发展提供了重要参考.

2 实验

2.1 样品的制备

单层BP晶体结构如图1(a)所示. 采用机械剥离法得到的BP样品如图1(b)所示, 其制备过

* 国家自然科学基金 (批准号: 61865009, 61927813) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shenyun@ncu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: Dengxiaohua0@gmail.com

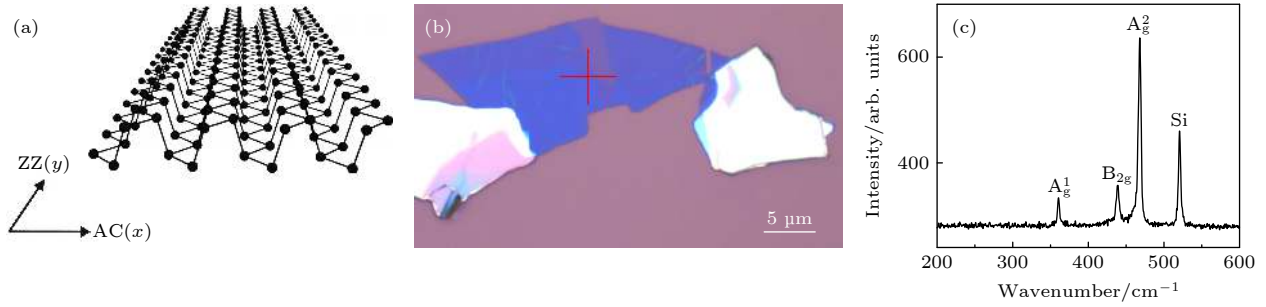


图 1 黑磷 (a) 晶体结构; (b) 光学显微图; (c) 拉曼图谱

Fig. 1. Black phosphorus: (a) Crystal structure; (b) microscopic image; (c) Raman spectrum.

程如下: 先在蓝膜胶带上获得多层 BP, 然后转移到 PDMS 固态胶上, 放于显微镜平台, 通过观察薄膜的透明度来寻找所需的薄层 BP, 并采用定位干法转移, 将其转移到预先准备好的 SiO₂/Si 的基底上. 实验中所用 SiO₂ 厚度为 300 nm, Si 厚度为 500 μm. 图 1(b) 样品紫色部分为 SiO₂, 其余部分为 BP, 其中蓝色部分为薄层 BP.

为避免 BP 的重复污染, 预先制备出场效应晶体管源漏电极, 再将 BP 转移到源漏电极沟道上. 实验中先将硅片基底清洗干净, 然后进行光刻. 光刻步骤为: 4000 r/min 旋涂光刻胶、前烘 60 s、紫外曝光 20 s、后烘 90 s、显影、氮气吹干, 完成电极图案的光刻. 随后, 依次进行电子束蒸镀电极金属 Cr (10 nm) 和 Cu (50 nm); 蒸镀后的电极样品浸泡于丙酮中, 并进行超声清洗及氮气吹干; 最后, 在显微镜下将预先准备好的层状 BP 转移到制备好的电极沟道上. 全过程尽量在半小时内完成以防止 BP 氧化影响性能^[17–19].

2.2 测量与表征

拉曼光谱采用德国 WITec 公司生产的 Alpha 300R 激光共焦拉曼光谱仪进行采集, 激光波长为 532 nm, 物镜 50×. 为避免样品被激光损伤, 控制样品表面的激光功率低于 1 mW, 信号采集时间为 3–10 s, 测试在室温真空下进行, 扫描范围为 200–600 cm⁻¹, 测试精度为 1 cm⁻¹. 偏振拉曼测量通过改变起偏器和检偏器的角度来实现 Z(XX)Z̄ 及 Z(XY)Z̄ 构型对 BP 进行表征.

BP-FETs 电学输运性能测试采用 Lake Shore CRX-6.5k 探针台及 PDA FS380 半导体器件电性能参数测试仪进行测量. 将样品放入探针台的真空腔内, 抽真空到 10⁻¹ Pa, 在配套的显微镜辅助下将探针移动到电极上并接触, 测量转移特性曲线和输

出特性曲线.

3 结果与讨论

拉曼光谱表征时入射激光垂直照射于图 1(b) 样品上, 得到图谱结果如图 1(c) 所示, 在 200–600 cm⁻¹ 波数范围内有 4 个分别位于 361, 439, 467 和 523.7 cm⁻¹ 波数的特征峰, 分别对应 A_g¹, B_{2g}, A_g² 和硅的振动模式.

众所周知, 拉曼模式 A_g¹, B_{2g} 和 A_g² 分别对应于平面外 Z 方向振动、ZZ 方向振动和 AC 方向振动^[20,21], 通过对图 1(b) 样品进行角度依赖的拉曼光谱表征, 提取各个角度中 3 个特征峰的强度, 即得到如图 2 所示的极化图. 其中, 黑点为实验结果, 红线为拟合曲线, 拟合公式^[22,23]为: $I = a + b\{\cos[\pi(x+c)/180]\}^2$, 其中 I 为拉曼强度, a , b , c 为拟合参数, x 为角度, 该公式用于直接显示材料的各向异性.

当入射光沿不同的偏振角度照射样品时, BP A_g¹, B_{2g} 和 A_g² 三个特征峰的位置几乎没有变化, B_{2g} 和 A_g² 模式强度对偏振角度具有高度依赖性, 而 A_g¹ 的强度对偏振角并不依赖. 从图 2(a)–(c) 可以看出如果使用平行的 Z(XX)Z̄ 构型, 即入射激光 (X) 的偏振角平行于散射光 (X), 所有高频振动模式为 180° 的周期, 并且 A_g 的拉曼强度最大值是沿着 AC 方向, 而 B_{2g} 的拉曼强度最大值是沿着 ZZ 方向. 图 2(d)–(f) 采用的是入射光 (X) 的偏振角与散射光 (Y) 有一个 90° 的差值的 Z(XY)Z̄ 构型, 可以看出其与 Z(XX)Z̄ 构型测量的结果类似.

为进一步研究 BP 的各向异性电学输运特性, 设计并通过微纳加工工艺制备了四对对称电极的 BP-FETs 结构. 结构设计及单组电路如图 3(a) 所示, 相邻电极之间夹角为 45°, 电极伸出的臂长

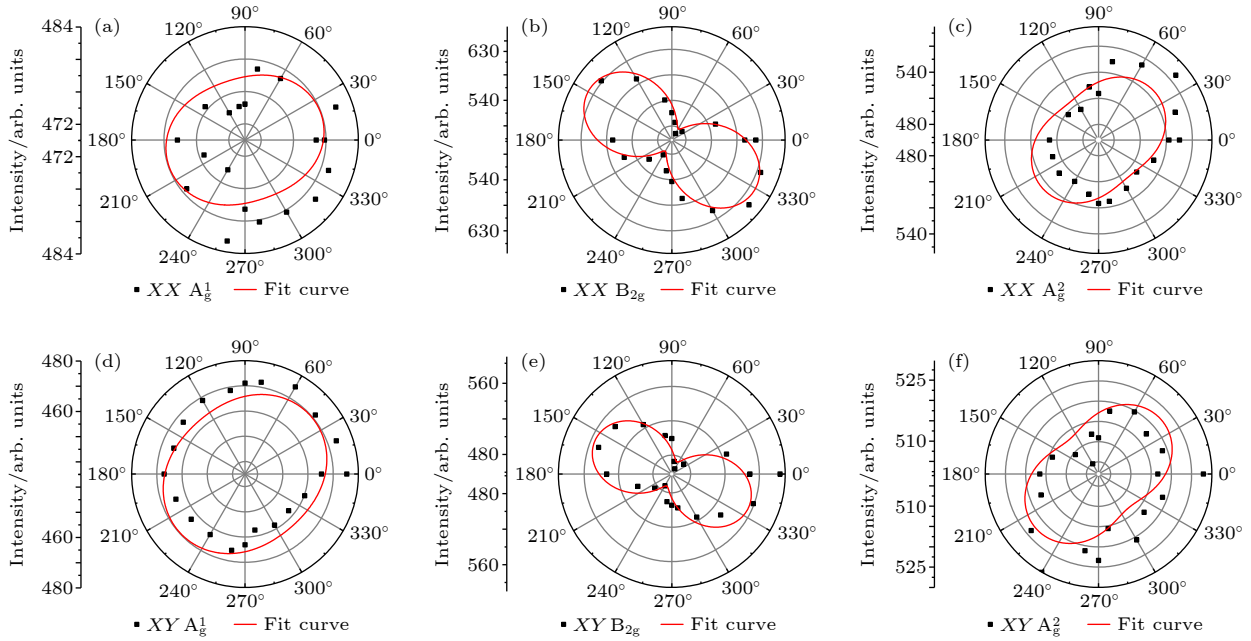


图 2 在平行 (XX) 和垂直 (XY) 极化配置下, 黑磷 A_g^1 , B_{2g} 和 A_g^2 拉曼模的偏振特性 (点为实验数据, 红色曲线对应数据的拟合)
 Fig. 2. Polarization characteristics of Raman modes A_g^1 , B_{2g} , and A_g^2 in parallel (XX) and vertical (XY) polarization configurations. Dots and red curves correspond to experiment and fitting data, respectively.

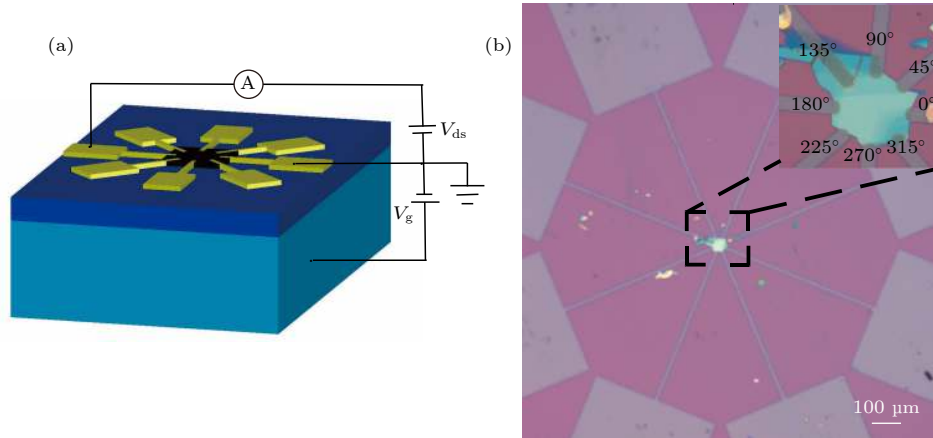


图 3 BP-FETs (a) 结构示意图; (b) 光学显微图
 Fig. 3. (a) Schematic and (b) microscopic image of BP-FET.

为 $500\ \mu\text{m}$, 臂长宽度为 $8\ \mu\text{m}$, 臂长的尾部连接一个 $400\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$ 的长方形电极, 对称电极之间的距离为 $40\ \mu\text{m}$. 图 3(b) 为图 3(a) 对应的实验器件光学显微图, 其中虚线框出的部分是它的局部放大图, 在图中标明了它所对应的角度方向.

对图 3(a) 所示的器件进行电学测量, 提取各个角度下最大的源漏电流, 得到如图 4(a) 角度依赖性源漏电流图谱, 红色曲线为拟合曲线; 图 4(b) 为图 4(a) 对应位置测量并进行归一化处理的 A_g^2 振动模式偏振拉曼图谱, 对比可以看出, 两者具有一致的变化规律, 当 A_g^2 振动模式强度在 0° (180°) 最

大时, 其对应角度附近源漏电流也为最大. 这是由于 A_g^2 振动模式强度最大的方向对应着 BP 的 AC 方向, 而研究 [24] 表明一般情况下 BP 在 AC 方向的迁移率最大. 从图 4(a) 可以看出, 实验数据点与拟合曲线存在一定的误差, 这可能是由于在制备过程中接触空气, 造成 BP 表面发生氧化.

图 5 为对图 3 器件进行电学测量获得的不同电极角度下的栅压-源漏电流转移特性曲线, 其表明, 在 45° (225°) 和 90° (270°) 方向为微弱的双极性输运行为, 0° (180°) 和 135° (315°) 为空穴型输运行为, 即, 主要以空穴电导为主. 双极性行为可

以理解如下: 栅压具有调控载流子浓度和迁移速度的能力, 在施加负栅压时, 栅压为器件提供更多的空穴载流子, 负方向的栅压越大, 提供的空穴也就越多, 电流也就越大; 当施加正栅压时, 由于 BP 自身含有空穴载流子, 在施加小的正栅压时, 电子会与 BP 自身的空穴复合, 导致电流随栅压的增大而减小. 当更多的电子注入时, 器件又成为以电子导电为主, 电流随栅压的增大而增大.

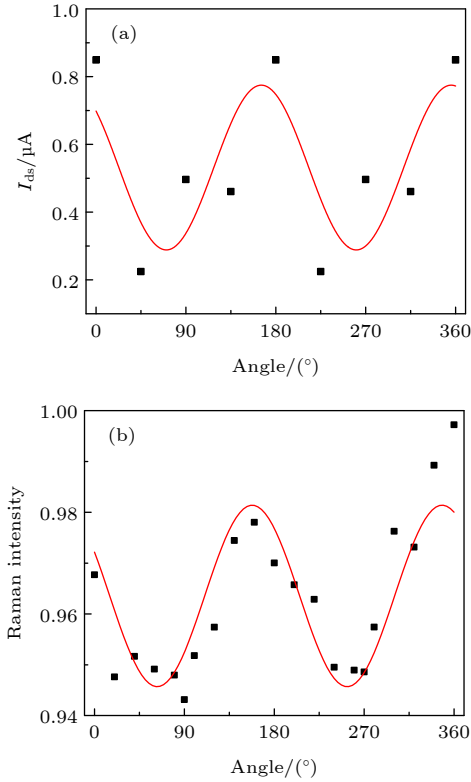


图 4 (a) 角度依赖性的源漏电流; (b) 角度依赖性的 A_g^2 振动模式拉曼强度
Fig. 4. Dependence of (a) source-drain current and (b) A_g^2 Raman intensity on angular, respectively.

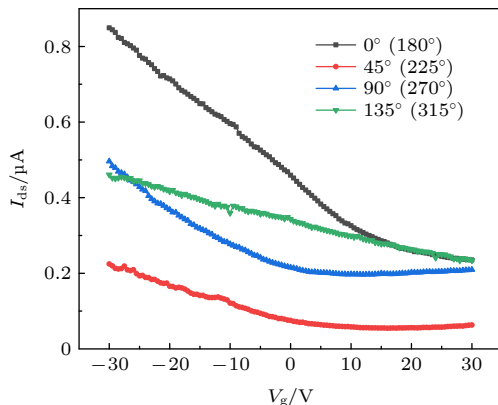


图 5 不同角度下的转移特性曲线
Fig. 5. Transfer curves at different degrees.

4 结 论

本文采用机械剥离法获得层状 BP, 并进行了偏振拉曼表征及电学特性研究. 不同构型的偏振拉曼光谱表明, BP 由于结构上 AC 和 ZZ 方向上的差异, 导致其光谱显示出与结构相对应的各向异性, 并且呈现出 180° 的周期. BP-FETs 电学输运测量结果与拉曼光谱结果一致, 并进一步细致地表明了 BP 的各向异性特性. 另外, 不同电极角度栅压-源漏电流转移特性曲线表明其输运特性在不同方向呈现不同的双极性或空穴型性质. 研究结果对 BP 结构机制和物理特性的深入理解以及 BP 光学和电学器件实际应用发展提供了参考.

参考文献

- [1] Zhang J, Liu H J, Cheng L, Wei J, Liang J H, Fan D D, Shi J, Tang X F, Zhang Q J 2014 *Sci. Rep.* **4** 6452
- [2] Qin G, Yan Q, Qin Z, Yue S, Cui H, Zheng Q, Su G 2014 *Sci. Rep.* **4** 6946
- [3] Fei R X, Yang L 2014 *Nano Lett.* **14** 2884
- [4] Suvansinpan N, Hussain F, Zhang G, Chiu C H, Cai Y Q, Zhang Y W 2016 *Nanotechnology* **27** 065708
- [5] Tran V, Soklaski R, Liang Y F, Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235319
- [6] Warschauer D 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 1853
- [7] Mao N, Tang J, Xie L, Wu J X, Han B, Lin J J, Deng S B, Ji W, Xu H, Liu K H, Tong L M, Zhang J 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 300
- [8] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [9] Wang H, Yu L L, Lee Y H, Shi Y M, Hsu A, Chiu M L, Li L J, Dubey M, Kong J, Palacios T 2012 *Nano Lett.* **12** 4674
- [10] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q D, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [11] Mittendorff M, Suess R J, Leong E, Murphy T E 2017 *Nano Lett.* **17** 5811
- [12] Zhang G, Huang S, Chaves A, Song C, Ozcelik V O, Low T, Yan H 2017 *Nat. Commun.* **8** 14071
- [13] Guo Q, Pospischil A, Bhuiyan M, Jiang H, Tian H, Farmer D, Deng B C, Li C, Han S, Wang H, Xia Q F, Ma T P, Mueller T, Xia F N 2016 *Nano Lett.* **16** 4648
- [14] Qiao J, Kong X, Hu Z, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [15] Zhang Z, Li L, Horng J, Wang N Z, Yang F, Yu Y, Zhang Y, Chen G, Watanabe K, Taniguchi T, Chen X H, Wang F, Zhang Y 2017 *Nano Lett.* **17** 6097
- [16] Zhu W, Liang L, Roberts R H, Lin J, Akinwande D 2018 *ACS Nano* **12** 12512
- [17] Li L, Kim J, Jin C, Ye G J, Qiu D Y, Jornada F H D, Shi Z, Chen L, Zhang Z, Yang F, Watanabe K, Taniguchi T, Ren W, Louie S G, Chen X H, Zhang Y, Wang F 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 21
- [18] Koenig S P, Doganov R A, Schmidt H, Neto A H C, Ozyilmaz B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103106
- [19] Island J O, Steele G A, Zant H S J, Castellanosgomez A 2014

- 2D Mater.* **2** 011002
- [20] Huang S, Ling X 2017 *Small* **13** 1700823
- [21] Meng D, Cong X, Len Y Z, Lin M L, Wang J H, Yu B L, Liu X F, Yu X F, Tan P H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 167803 (in Chinese) [孟达, 从鑫, 冷宇辰, 林妙玲, 王佳宏, 喻彬璐, 刘雪璐, 喻学锋, 谭平恒 2020 物理学报 **69** 167803]
- [22] Pant A, Torun E, Chen B, Bhat S, Fan X, Wu K, Wright D P, Peeters F M, Soignard E, Sahin H, Tongav S 2016 *Nanoscale* **8** 16259
- [23] Wang X, Jones A M, Seyler K L, Vv T, Jia Y, Zhao H, Wang H, Yang L, Xu X, Xia F 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 517
- [24] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tomanek D, Ye P D 2014 *ACS nano* **8** 4033

Anisotropic Raman characterization and electrical properties of black phosphorus*

Ding Yan¹⁾ Zhong Yue-Hua¹⁾ Guo Jun-Qing¹⁾ Lu Yi¹⁾
Luo Hao-Yu¹⁾ Shen Yun^{2)3)†} Deng Xiao-Hua^{3)‡}

1) (School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

2) (Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

3) (Institute of Space Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(Received 5 August 2020; revised manuscript received 2 September 2020)

Abstract

As a new family member of two-dimensional materials, black phosphorus has attracted much attention due to its infrared band gap and strongly anisotropic properties, bringing new concepts and applications in different fields. In characterizing black phosphorus, optical method and electrical method are typically used to obtain structural information and fundamental properties in terms of behaviors of electrons. So far, more studies are still needed to understand in depth the physical principle and facilitate applications. In this paper, multilayered black phosphorus flakes are synthesized via mechanical exfoliation from the bulk crystal, and field-effect transistors based on few-layer black phosphorus are fabricated by micro-nano fabrication technology, which owns 0° – 360° four pairs of symmetrical electrodes. We experimentally obtain the characteristics of Raman modes A_g^1 , B_{2g} , and A_g^2 in parallel (XX) and vertical (XY) polarization configuration. Furthermore, the angle-dependent source-drain current angle is measured through a BP field-effect transistor. The Raman spectrum results demonstrate that three characteristic peaks are located at 361 , 439 and 467 cm^{-1} in a range of 200 – 500 cm^{-1} , corresponding to the vibration modes of A_g^1 , B_{2g} , and A_g^2 , respectively. The fitting experimental data of polarization-dependent Raman spectra also show that the intensity for each of the three characteristic peaks has a 180° periodic variation in a parallel polarization configuration and also in a vertical polarization configuration. The maximum Raman intensity of A_g is along the AC direction, while that of B_{2g} is along the ZZ direction. On the other hand, the electric transport curves illustrate that the largest source leakage current can be obtained near 0° (180°) armchair direction. Such results indicate the anisotropy of black phosphorus. Furthermore, transfer curves with different electrode angles show that the weak bipolarity of black phosphorus at 45° (225°), 90° (270°), and p-type performance at 0° (180°), 135° (315°) can be offered, respectively. This work is conducive to studying the properties and practical applications of devices based on black phosphorus.

Keywords: black phosphorus, anisotropy, Raman spectra, field effect transistor

PACS: 78.30.-j, 78.20.-e, 85.30.-z

DOI: 10.7498/aps.70.20201271

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61865009, 61927813).

† Corresponding author. E-mail: shenyun@ncu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: Dengxiaohua0@gmail.com