

准一维层状半导体 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的面内光学各向异性*

程秋振¹⁾²⁾ 黄引²⁾³⁾ 李玉辉²⁾³⁾ 张凯²⁾ 冼国裕²⁾³⁾ 刘鹤元²⁾³⁾
 车冰玉²⁾³⁾ 潘禄禄²⁾ 韩焯超³⁾ 祝轲²⁾³⁾ 齐琦²⁾³⁾ 谢耀锋²⁾³⁾
 潘金波²⁾³⁾ 陈海龙²⁾³⁾ 李永峰^{1)†} 郭辉^{2)3)‡} 杨海涛²⁾³⁾⁴⁾ 高鸿钧²⁾³⁾⁴⁾

1) (中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

3) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100190)

4) (东莞松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2023年9月20日收到; 2023年10月17日收到修改稿)

过渡金属磷硫化合物 MPS (M 为过渡金属)是一类新型二维范德瓦耳斯材料,因其独特的磁学、光学和光电性能而得到广泛关注.其中, $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 是具有准一维链状结构的层状材料,其各向异性的光学性质等物性仍缺乏深入研究.本文主要通过偏振 Raman 光谱和角度依赖的飞秒瞬态吸收光谱对 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的光学各向异性进行研究, $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的偏振 Raman 光谱表明在平行和垂直极化构型下, 202 cm^{-1} 处的 Raman 振动峰强度均表现出二重对称性,而 489 cm^{-1} 处的 Raman 振动峰强度均表现出四重对称性.而超快载流子动力学研究表明在平行极化构型下, $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶在光激发后的热载流子数目和弛豫速率均表现出各向异性.这些结果有助于理解 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的面内各向异性光学性质,并将进一步促进其在角度关联的低维光电子器件中的应用.

关键词: $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$, 偏振 Raman, 超快载流子动力学, 光学各向异性

PACS: 81.10.Bk, 33.20.Fb, 78.20.-e, 78.47.jb

DOI: 10.7498/aps.72.20231539

1 引言

过渡金属磷硫化合物 MPS ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Nb}$ 等)作为一类新型低维范德瓦耳斯半导体材料^[1-5],相对于二硫属范德瓦耳斯材料,其结构中引入了 P-P 二聚体和 $(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ 双金字塔单元^[6],使其层间距增大,带隙范围扩大 ($1.2\text{--}3.5\text{ eV}$),理论预测其具有更高的工作温度和更大的工作电压、

因而近年来引起了广泛关注^[7-10].目前,已在这类材料中观察到特殊的光学、磁性、铁电和光电性能^[11-14],例如,在二维反铁磁 MnPS_3 中观察到范德瓦耳斯层状材料中罕见的线性磁电相^[15],高压作用下 FePS_3 可同时发生二阶结构相变和金属绝缘体转变^[16,17], CuInP_2S_6 表现出随温度和厚度变化的室温铁电特性^[18,19], PdPS 具有优异的光电性能和空气稳定性^[20].

过渡金属 Nb 可与磷、硫形成 Nb 基磷硫范德

* 中国科学院战略性先导科技专项(批准号: XDB33030100)、国家重点研发计划(批准号: 2022YFA1204104)和国家自然科学基金(批准号: 61888102, 22238012, 22178384)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yfli@cup.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: guohui@iphy.ac.cn

瓦耳斯材料, 这一系列材料大多具有准一维的链状结构, 该链状结构是由 NbS 八面体单元通过共面的 PS 单元相连而成^[21]. 近年来, 实验上已制备出 K, Na, Ag, Au 等元素插层的 $\text{ANb}_2\text{PS}_{10}$ (A 表示碱金属或贵金属) 单晶^[22–25], 插层离子打破了一 S—S—桥键而填充到链与链之间, 由于母体基元中过渡金属原子存在未完全填充的 d 轨道, 电子易于从阳离子转移到母体基元, 在二次电池领域具有较大的应用前景^[26]. 最近, 研究报道了基于 $[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$ 链通过 S_3^{2-} 连接堆垛而成的准一维范德瓦耳斯层状材料 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$, 其在可见光光电器件和 NO_2 气体传感器等器件表现出较好的性能^[27]. 与 Sb_2S_3 ^[28] 和 NiPS_3 ^[29] 类似, $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的准一维链状结构会导致较强的各向异性光学、光电特性, 因此 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的单晶和低维材料在新型偏振分束器、偏振控制器、偏振敏感的光电探测器等方面极具应用潜力. 但目前对高质量 Nb 基磷硫范德瓦耳斯单晶的各向异性光学性能研究仍然非常缺乏.

本文采用化学气相传输方法 (CVT) 成功制备出毫米级棒状 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶, 并通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 对其化学成份、晶体结构进行了表征, 结果显示其具有良好的结晶性. 吸收光谱的结果表明 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的光学带隙为 1.8 eV. $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶可用机械剥离的方法得到少层材料, Raman 光谱显示块体和少层 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的 Raman 振动峰仅有微弱的偏移, 表明层间相互作用较弱. 平行和垂直极化的偏振 Raman 光谱揭示了 202 cm^{-1} 处的振动峰强度均表现出二重对称性, 而 489 cm^{-1} 处的振动峰强度均表现出四重对称性. 进一步研究了 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的超快载流子动力学过程, 飞秒瞬态吸收光谱表明光激发后热载流子的弛豫行为具有较强的各向异性. 该工作研究结果为理解具有准一维链状结构的 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶中面内光学各向异性提供了新的思路, 对该材料在光电器件中的进一步应用具有重要意义.

2 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的制备与表征

2.1 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的制备

采用 CVT 法制备 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶, 首先将高纯铌粉、磷块和硫粉按摩尔比 4:2:21 加入一端封口的石英管内, 并加入 20 mg 的碘粒, 在 10^{-1} Pa 真

空下密封石英管. 将密封后的石英管放入双温区管式炉中, 源区和生长区分别缓慢升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 5 天后缓慢冷却至室温, 在生长区可见棕红色棒状晶体.

2.2 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的表征与理论计算方法

通过配备 X 射线能谱仪 (EDS, 布鲁克 Quantax XFlash 6160) 的 SEM (日立 SU-5000) 对样品成分进行表征; 利用 XRD (日本理学 SmartLab SE, 铜靶) 测定样品的晶相; 通过 TEM (日本电子 JEM-2100 Plus, 加速电压为 200 kV) 采集 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像和选区电子衍射 (SAED) 图像; 采用紫外可见近红外分光光度计 (UV-VIS-NIR, 安捷伦 Cary 7000) 对样品的光学带隙进行表征; 利用原子力显微镜 (AFM, 牛津 Cypher S) 得到薄层 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 纳米片的表面形貌图; 通过高分辨 Raman 光谱仪 (LaBRAM HR Evolution, 入射光为 532 nm) 测试样品的偏振 Raman 信号, 分别在入射光与散射光垂直极化构型和平行极化构型下, 将 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶从 0° 旋转到 360° , 每 5° 采集一条 Raman 光谱, 分析 Raman 峰强度随角度的变化规律; 利用飞秒瞬态吸收光谱研究 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的超快载流子动力学过程, 该测试系统利用飞秒激光器 (Spitfire Ace, Spectra-Physics) 输出的脉宽为 35 fs、重复频率为 5 kHz 的飞秒脉冲产生泵浦光 (波长为 400 nm, 能量密度为 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$) 和探测光 (波长范围为 500—700 nm 的超连续白光), 可见光范围的探测光利用光纤光谱仪 (AvaSpecULS2048 CL-EVO, Avantes) 探测, 通过记录透过样品的探测光强度的瞬态变化来实现飞秒时间分辨的瞬态吸收光谱测试. 利用 Vienna *ab initio* 模拟软件包实现基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算, 采用投影追加平面波赝势 (PAW) 和广义梯度交换关联泛函 (PBE), 层间范德瓦耳斯相互作用的考虑采用 DFT-D3 方法, 介电常数和声子的计算采用密度泛函扰动理论, 利用 Phonopy 软件包, 获取声子振动模的不可约表示.

3 结果与讨论

3.1 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的基本表征

图 1(a) 展示了 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的原子结构模型沿 b 轴方向和 c 轴方向的投影结构, $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 具有单斜结构, 点群为 $C2$, 其 $[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$ 链在 ac 面内

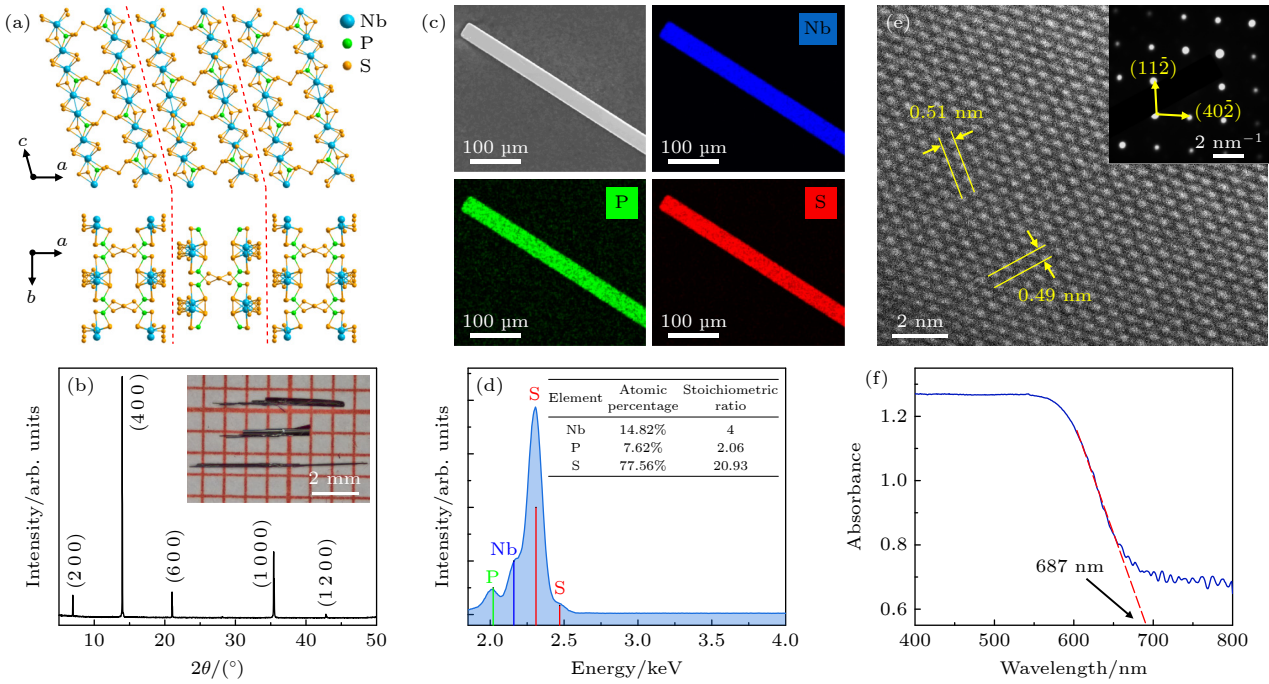


图 1 (a) $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 晶体的原子结构模型; (b) $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的 XRD 谱和光学照片; (c), (d) $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的 SEM 图像和 EDS 成分分析; (e) $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的高分辨透射电子显微镜图像和选区电子衍射图; (f) $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的紫外-可见-近红外吸收光谱

Fig. 1. (a) Atomic schematic of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ crystalline structure; (b) the X-ray diffraction pattern of the $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal and the photo of typical $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystals (inset); (c), (d) the SEM image and EDS results of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal; (e) the HRTEM image and selected area electron diffraction pattern of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal; (f) the UV-VIS-NIR absorption spectrum of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal.

沿 c 轴方向平行排列, 两个 $[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$ 链通过少量的 $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$ 键沿 a 轴方向连接, 在 ab 面内, 每四个平行的 $[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$ 链通过中间四个 $-\text{S}-\text{S}-$ 键连接形成一个基本结构单元^[30], 这些结构单元沿 b 轴方向连接形成一层, 从而在 a 轴方向堆垛形成范德瓦耳斯层状材料, 沿 b 方向和 c 方向的成键与结构具有明显差异, 因而 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 晶体被认为是具有准一维链状结构的范德瓦耳斯层状材料. $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的光学照片显示其为棕红色棒状晶体 (图 1(b) 插图), 长度可达 8 mm, 直径约为 0.3 mm. $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的 XRD 谱 (图 1(b)) 仅出现 $(2n, 0, 0)$ 一族峰, 峰位完全符合其标准卡片 (PDF No. 1541820) 所对应的衍射峰, 表明所制备的晶体具有良好的结晶性. $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的 SEM 图像及 EDS 面分布结果如图 1(c) 所示, 该单晶表面光滑, Nb, P 和 S 元素分布均匀, Nb, P 和 S 的元素分析比例为 4:2.06:20.93, 非常接近 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的化学计量比, 元素分析谱中未检测到其他杂质 (图 1(d)), 表明所制备的单晶纯度非常高. 从 HRTEM 图像和 SAED 图 (图 1(e)) 分析可得到 $(11\bar{2})$ 面和 $(40\bar{2})$ 面的晶面间距分别为 0.51 nm 和 0.49 nm, 与 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单

晶的标准卡片 (PDF No. 1541820) 中相应的晶面间距完全一致, 同时, SAED 图中衍射点锐利且排列整齐, 同样表明 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶无其他杂相, 具有良好的结晶性. 同时, $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的吸收光谱 (图 1(f)) 表明 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶在近紫外和可见光范围内具有一定的光吸收性能, 通过吸收边切线与 x 轴交点确定其光学带隙为 1.8 eV. 根据第一性原理计算, 对电子和离子贡献的介电常数取平均值, 得到 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的介电常数为 6.6.

3.2 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 厚度依赖的 Raman 光谱

$\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶可采用机械剥离法制备出少层 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 纳米片. 图 2(a) 为典型的少层 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 纳米片的光学照片, 其颜色随层数减少呈现出由浅蓝到深蓝的变化. 同样在 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 纳米片的 AFM 图像中可观察到明显的台阶, AFM 厚度测量表明该机械剥离的样品包含 4 层、5 层和 6 层的 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 纳米片.

对 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶和不同厚度的 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 纳米片 (基底为 SiO_2/Si) 分别进行 Raman 光谱表征 (图 2(c)), 块体 Raman 光谱的峰位和峰强与文献^[30]

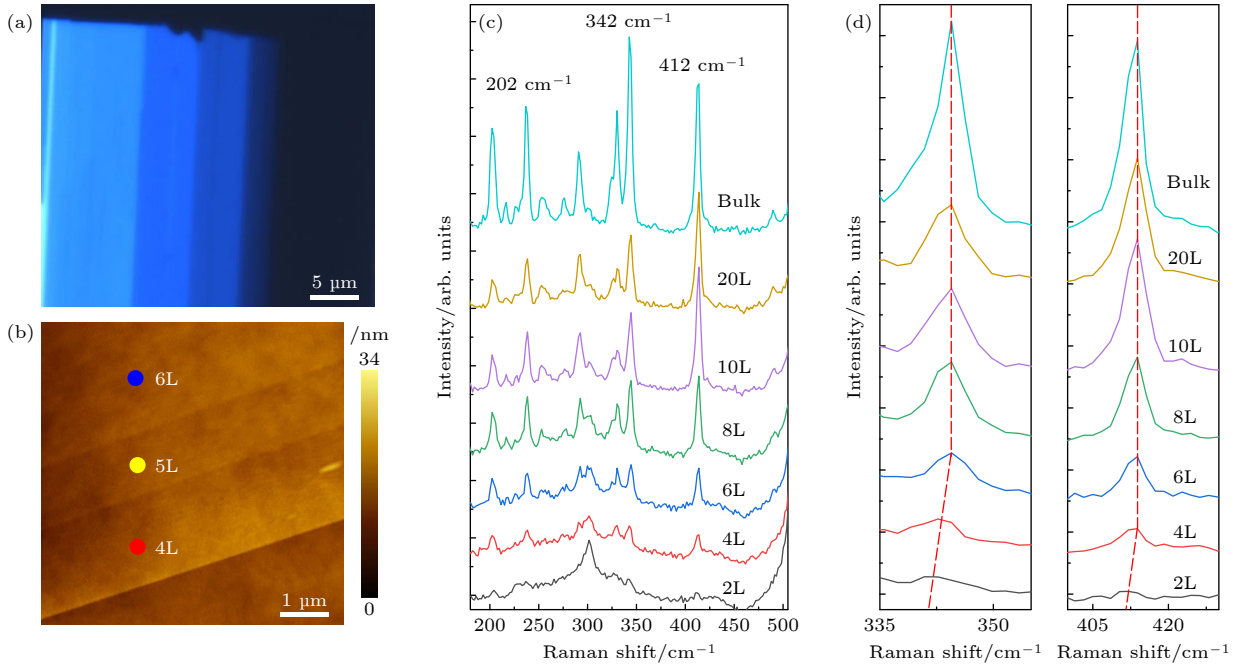


图 2 (a) $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 纳米片的光学照片; (b) $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 纳米片的 AFM 形貌图; (c) $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶和不同层数纳米片的 Raman 光谱; (d) 波数为 342 cm^{-1} 和 412 cm^{-1} 的 Raman 振动峰随层数的变化

Fig. 2. (a) Optical image of the mechanically exfoliated $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ nanosheets; (b) the AFM image of the $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ nanosheets with different layers; (c) the thickness-dependent Raman spectrum of the $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal and nanosheets with different layers; (d) the evolution of Raman peaks located at 342 cm^{-1} and 412 cm^{-1} with different layers of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ nanosheets.

完全吻合. 为了更好地理解 Raman 光谱中的峰位对应的振动模式, 通过 DFT 计算了 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的声子谱, 对几个主要特征峰的振动模式进行分析, 如 202 cm^{-1} 处的振动峰对应于 $[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$ 链内 Nb—S 键的伸缩振动; 342 cm^{-1} 处的 Raman 振动峰对应于 $[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$ 链内 S—S 键的摇摆振动; 412 cm^{-1} 处的 Raman 振动峰对应于 $[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$ 链内 P—S 键伸缩振动与 $[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$ 链间 S—S 键伸缩振动的耦合; 489 cm^{-1} 处的 Raman 振动峰对应于 $[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$ 链内 P—S 键摇摆振动与 $[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$ 链间 S—S 键摇摆振动的耦合. 随着纳米片层数减少, 样品的 Raman 峰强度均减弱, 主要是由于样品厚度降低, 单位面积的样品量减少, 则 Raman 峰强度减弱, 而位于 301 cm^{-1} 处的振动峰为基底的 Raman 峰, 随着覆盖样品的厚度降低其强度反而有一定增强.

当层数降至 4 层时, 342 cm^{-1} 处的 Raman 峰开始发生蓝移 (图 2(d)), 层数降至 2 层时, 该 Ra-

man 峰蓝移的波数约为 3 cm^{-1} . 而 412 cm^{-1} 处的 Raman 峰仅在层数降至 2 层时, 发生约 2 cm^{-1} 的蓝移. 其他 Raman 峰随层数变化没有明显的峰位偏移, 说明 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的层间耦合相对较弱 [31].

3.3 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的偏振 Raman 光谱

为进一步研究 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的晶格对称性及光学各向异性, 对 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的偏振 Raman 光谱进行测试. Raman 散射强度具有以下关系:

$$I_S \propto \omega^4 |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2,$$

其中, ω 表示散射光的角频率, \mathbf{e}_i 和 \mathbf{e}_s 分别为散射和入射光的单位向量, \mathbf{R} 为二阶 Raman 张量 [32]. 对于点群为 C_2 的准一维层状半导体 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶, 其 C_2 轴沿 b 轴方向, 所以 Raman 张量 \mathbf{R} (振动模式的对称性) 可做如下描述:

$$A_1 \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} A_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} B_1 \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} B_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix},$$

其中, A, B 表示对称性; a, b, c, d, e, f 表示与振动模式相关的系数. 为了更好地理解 Raman 散射光强度的演变规律 (由晶体的结构各向异性导致), Raman 张量 \mathbf{R} 的形式需要根据实验中的 XYZ 坐标重新定义. 在实验过程中, Z 轴与 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \cos\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

其中, α 为 Raman 张量的分量, φ 为样品旋转角度, 中间矩阵为对应于 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的 Raman 张量, 用于描述上述 4 种 Raman 振动模式. 因此, 实验中的 Raman 张量可以进一步写成如下公式:

$$\begin{aligned} \alpha_{XX} &= \alpha_{xx}\cos^2\varphi + 2\alpha_{xy}\sin\varphi\cos\varphi + \alpha_{yy}\sin^2\varphi, \\ \alpha_{XY} &= -\alpha_{xx}\sin\varphi\cos\varphi + \alpha_{xy}(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) \\ &\quad + \alpha_{yy}\sin\varphi\cos\varphi. \end{aligned}$$

平行构型下 Raman 散射强度符合 $I_S \propto |\alpha_{XX}|^2$, 而垂直构型下 Raman 散射强度符合 $I_S \propto |\alpha_{XY}|^2$. 在不同 Raman 构型下, 不同 Raman 振动峰的峰强随角度的变化关系总结于表 1^[33].

表 1 垂直和平行构型下 Raman 振动峰强随角度的变化

Table 1. Relationship between Raman peak intensity and angle in vertical and parallel configurations.

Raman 振动模式	角度依赖的 Raman 强度	
	平行构型 ($\mathbf{e}_i // \mathbf{e}_S$)	垂直构型 ($\mathbf{e}_i \perp \mathbf{e}_S$)
A1	$ \alpha\cos^2\varphi + c\sin^2\varphi ^2$	$ -a\sin\varphi\cos\varphi + c\sin\varphi\cos\varphi ^2$
A2	0	0
B1	$ e\cos 2\varphi ^2$	$ \sin 2\varphi ^2$
B2	0	0

分别在平行和垂直构型下旋转样品, 采集 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶 (200) 晶面随旋转角度变化的 Raman 峰的强度, 结果如图 3 所示. 图 3(a), (b) 分别为平行和垂直构型下样品从 0° 旋转到 360° 时 Raman 峰的强度等高线彩图. 在平行构型下, 多数 Raman 峰在 $0^\circ(360^\circ)$ 和 180° 信号最强, 峰的强度演变周期为 π . 而位于 412 cm^{-1} 的 Raman 峰强度随角度变化并不明显, 位于 489 cm^{-1} (—S—S—键) 的 Raman 峰强度分别在 $45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$ 和 315° 下信号最强, 峰的强度演变周期为 $\pi/2$. 在

的 a 轴平行, X, Y 轴分别平行和垂直于 b 轴, 入射光在整个实验过程中均沿 Z 轴方向并沿 X 轴方向极化. 散射光经偏振片过滤后, 仅收集平行于 X 轴或 Y 轴的散射光, 即对应于实验中的平行构型和垂直构型. 因此, 实验中的 Raman 张量 \mathbf{R} 可以描述为

垂直构型下, 几乎所有 Raman 峰在 135° 和 315° 下信号最强, 在 45° 和 225° 下信号次强, 峰的强度演变周期为 π , 而位于 489 cm^{-1} (—S—S—键) 的 Raman 峰的强度分别在 $45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$ 和 315° 下信号最强, 峰的强度演变周期为 $\pi/2$. 另外, 图 3(c)—(f) 分别展示了位于 202 cm^{-1} 和 489 cm^{-1} (—S—S—键) 的 Raman 峰在平行和垂直构型下的极图. 位于 202 cm^{-1} 的 Raman 峰在平行和垂直构型下, 均表现为二重对称性 (图 2(c), (d)), 采用表 1 中 A1 模式的强度拟合公式得到的角度依赖的强度曲线与偏振实验结果吻合, 表明位于 202 cm^{-1} 的 Raman 峰为 A1 振动模式. 但在垂直构型下, 在 135° 和 315° 的 Raman 振动峰强度稍大于在 45° 和 225° 的 Raman 振动峰强度. 该峰的强度差异可能源于其对应的振动模式具有低对称性, 在单斜晶系 $C2$ 点群的 $1T'$ - MoTe_2 纳米片中也观察到类似行为^[34]. 而位于 489 cm^{-1} 的 Raman 峰 (对应于 —S—S—键) 均表现为四重对称性, 采用表 1 中 B1 模式的强度拟合公式得到的角度依赖的峰强曲线与偏振实验结果吻合, 表明位于 489 cm^{-1} 的 Raman 峰为 B1 振动模式.

3.4 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的超快载流子动力学

飞秒瞬态吸收光谱可用来观测材料在光激发后光生载流子的超快动力学过程, 有助于研究材料的超快光响应、非平衡态物性. 而半导体的光生载流子的超快动力学过程可简单描述为: 在一束光子能量大于半导体带隙的激光辐照后, 价带上的电子会被激发到导带上, 形成光生载流子, 在经过电子-电子散射和电子-声子散射后, 热载流子会弛豫到带边, 随后发生电子-空穴的复合过程. 为研究半导体 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的热载流子弛豫行为是否具有

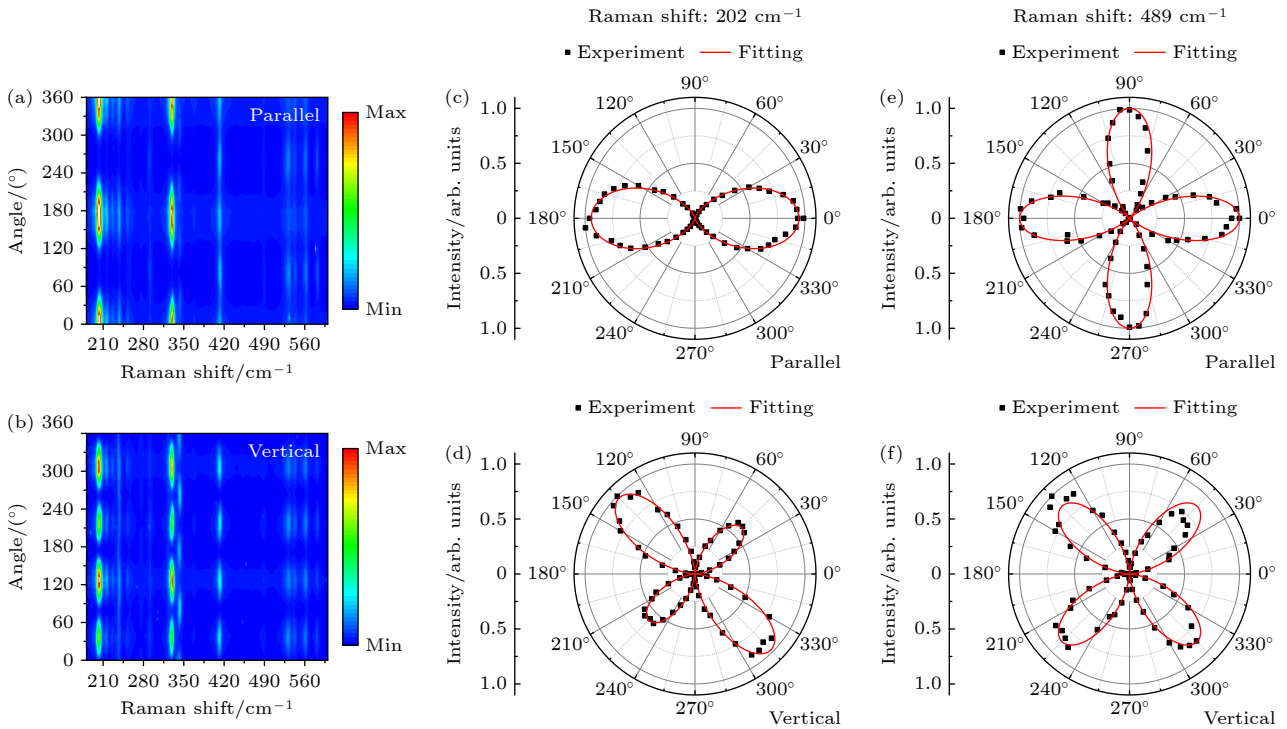


图 3 (a), (b) 平行和垂直构型下, $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶随角度变化的偏振 Raman 峰强度的等高彩图. (c), (d) 平行和垂直构型下, 202 cm^{-1} 处的偏振 Raman 峰强度的极图. (e), (f) 平行和垂直构型下, 489 cm^{-1} 处的偏振 Raman 峰强度的极图

Fig. 3. (a), (b) Contour colour map of polarization Raman intensities under the parallel and vertical configurations; (c), (d) polar plots of the intensity of polarization Raman peak at 202 cm^{-1} with the rotation angle; (e), (f) polar plots of the intensity of polarization Raman peak at 489 cm^{-1} with the rotation angle.

各向异性, 对其进行了角度分辨的飞秒瞬态吸收光谱测试. 图 4(a) 为飞秒瞬态吸收光谱的测试示意图, 测试时使用两束飞秒激光分别作为泵浦光和探测光, 泵浦光和探测光之间的时间延迟 ($\Delta\tau$) 通过电控延迟线实现. $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶样品放置在泵浦光和探测光空间重合的位置, 泵浦光和探测光的线偏振方向保持平行, 通过面内旋转样品, 实现测试面内各向异性的超快光响应. $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 样品的面内旋转角度用 θ 表示, θ 为 0° 和 90° 表示探测光的线偏振方向分别平行于样品的 b 轴和 a 轴方向 (图 4(a)).

图 4(b) 为 $\theta = 0^\circ$ 时, $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 样品在激光脉冲激发后不同时间延迟 ($\Delta\tau$) 下的瞬态吸收光谱. 在 $500\text{--}700\text{ nm}$ 探测范围内, $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 样品具有正值的瞬态吸收信号, 该正信号可以持续几纳秒, 主要来源于激发态载流子的光吸收, 而在 550 和 680 nm 的探测波长附近, 瞬态吸收信号的强度更高. 图 4(c) 为 $\theta = 90^\circ$ 时不同时间延迟 ($\Delta\tau$) 下的瞬态吸收光谱, 相较于 $\theta = 0^\circ$, 其信号强度降低很多. 图 4(d) 为光激发后的 $\Delta\tau = 440\text{ fs}$ 时, $\theta = 0^\circ$

和 $\theta = 90^\circ$ 时的瞬态吸收光谱, 二者的信号强度明显存在差异, 即在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 时, 样品中光生载流子的数目存在明显差异, 表明 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 具有各向异性的光吸收. 为进一步研究 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 样品的各向异性超快光响应过程, 在不同旋转角度下进行了瞬态吸收光谱测试. 当 $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 70^\circ, 90^\circ$ 时, 分别在 680 nm 探测波长下测试了超快载流子动力学曲线 (图 4(e)) 和 440 fs 时的瞬态吸收信号强度 (图 4(f)). 对不同角度的超快载流子动力学曲线分析发现, 在光激发的几个皮秒内, $\theta = 0^\circ$ 时的光生载流子弛豫速率最快, $\theta = 90^\circ$ 时的载流子弛豫速率最慢, 表明几个皮秒内的光生载流子的弛豫过程与 θ 角密切相关; 而对于几百皮秒后的载流子弛豫过程, 其速率与 θ 角基本无关. 440 fs 时的瞬态吸收信号强度测试发现, 随着 θ 角的逐渐增大, 瞬态吸收信号强度逐渐降低, 表明 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 样品中光生载流子数目也与 θ 角密切相关. 因此, 角度依赖的飞秒瞬态吸收光谱结果表明 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 样品在超快光吸收、超快热载流子弛豫过程中具有明显的各向异性.

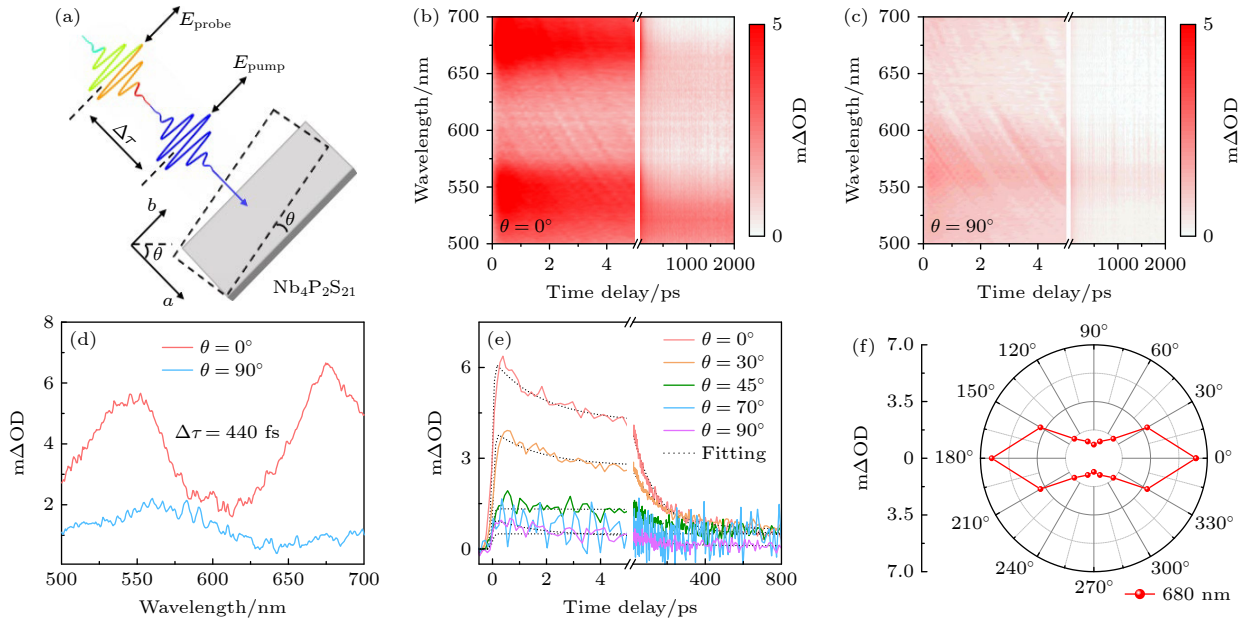


图 4 (a) 飞秒瞬态吸收光谱测试示意图, θ 表示 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的面内旋转角; (b), (c) $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 时, 400 nm 光激发后 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 在不同时间延迟 ($\Delta\tau$) 下的瞬态吸收光谱, ΔOD 表示泵浦导致的光密度变化 ($m\Delta\text{OD} = 10^{-3} \Delta\text{OD}$); (d) 光激发后 $\Delta\tau = 440$ fs, $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 时的瞬态吸收光谱; (e) $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 70^\circ, 90^\circ$ 时, 680 nm 探测波长下的载流子动力学曲线; (f) $\Delta\tau = 440$ fs 时, 不同角度瞬态吸收信号强度的极图

Fig. 4. (a) Schematic illustration of the femtosecond transient absorption (TA) spectroscopy measurement. θ is the in-plane rotation angle of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$; (b), (c) time delay dependent TA spectra of the $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ after 400 nm excitation at the rotation angle of 0° and 90° . ΔOD is the change of optical density due to pumping ($m\Delta\text{OD} = 10^{-3} \Delta\text{OD}$); (d) TA spectra at the time delay $\Delta\tau$ of 440 fs after photoexcitation at the rotation angle of 0° and 90° ; (e) TA dynamics probed at 680 nm at the sample rotation angle of $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 70^\circ$ and 90° ; (f) the pole plot of the absorption intensity of the different angle after photoexcitation at the time delay $\Delta\tau$ of 440 fs

4 结 论

本文采用 CVT 法制备了准一维层状半导体 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶, EDS 结果表明元素分布均匀且元素比例接近化学计量比, XRD 和 HRTEM 结果显示其具有较高的结晶质量. 随着层数减少, 少层 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 纳米片的 Raman 峰存在相对强度的变化, 但峰位随层数减少偏移很小, 说明 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 的层间相互作用较弱. 偏振 Raman 结果表明 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶存在明显的光学各向异性, 在平行和垂直构型下, 202 cm^{-1} 处振动峰的强度均表现出二重对称性, 而 489 cm^{-1} 处振动峰的强度均表现出四重对称性. 角度依赖的飞秒瞬态吸收光谱结果揭示出 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 材料在超快光吸收、超快热载流子弛豫行为方面均具有明显的各向异性. 本文结果发现准一维层状半导体 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 材料具有较强的光学各向异性, 其在新型低维偏振分束器、偏振敏感的光电探测器等领域具有极大地应用潜力.

参考文献

[1] Matsuoka T, Rao R, Susner M A, Conner B S, Zhang D,

Mandrus D 2023 *Phys. Rev. B* **107** 165125

- [2] Liu Q Y, Wang L, Fu Y, Zhang X, Huang L L, Su H M, Lin J H, Chen X B, Yu D P, Cui X D, Mei J W, Dai J F 2021 *Phys. Rev. B* **103** 235411
- [3] Mi M J, Zheng X W, Wang S L, Zhou Y, Yu L X, Xiao H, Song H N, Shen B, Li F S, Bai L H, Chen Y X, Wang S P, Liu X H, Wang Y L 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2112750
- [4] Li P Y, Zhang J T, Zhu C, Shen W F, Hu C G, Fu W, Yan L, Zhou L J, Zheng L, Lei H X, Liu Z, Zhao W N, Gao P Q, Yu P, Yang G W 2021 *Adv. Mater.* **33** 2102541
- [5] Tan J N, Hu H M, Cai B, Xu D G, Ouyang G 2022 *Phys. Rev. B* **106** 195424
- [6] Wang F, Sendeku M G 2022 *Nanostructured Materials for Sustainable Energy: Design, Evaluation, and Applications* (Washington, DC: American Chemical Society) pp1–25
- [7] Feringa F, Vink J M, van Wees B J 2022 *Phys. Rev. B* **106** 224409
- [8] Storm A, Köster J, Ghorbani-Asl M, Kretschmer S, Gorelik T E, Kinyanjui M K, Krasheninnikov A V, Kaiser U 2023 *ACS Nano* **17** 4250
- [9] Xiao Z, Dai X Y, Jiang D T, Xie H G, Liu X P, Wu M L, Liu D M, Li Y, Qian Z F, Wang R H 2023 *Adv. Funct. Mater.* DOI: 10.1002/adfm.202304766
- [10] Oliveira F M, Paštika J, Plutnarová I, Mazánek V, Strutyński K, Melle-Franco M, Sofer Z, Gusmão R 2023 *Small Methods* **7** 2201358
- [11] Chen Q, Ding Q Y, Wang Y T, Xu Y H, Wang J L 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 12075
- [12] Samal R, Sanyal G, Chakraborty B, Rout C S 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 2560

- [13] Sen D, Saha-Dasgupta T 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 064008
- [14] Peng J, Yang X Y, Lu Z Y, Huang L, Chen X Y, He M, Shen J D, Xing Y, Liu M F, Qu Z, Wang Z C, Li L L, Dong S, Liu J M 2023 *Adv. Quantum Technol.* **6** 2200105
- [15] Chu H, Roh C J, Island J O, Li C, Lee S, Chen J, Park J G, Young A F, Lee J S, Hsieh D 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 027601
- [16] Haines C R S, Coak M J, Wildes A R, Lampronti G I, Liu C, Nahai-Williamson P, Hamidov H, Daisenberger D, Saxena S S 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 266801
- [17] Xia B Q, He B W, Zhang J J, Li L Q, Zhang Y Z, Yu J G, Ran J R, Qiao S Z 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2201449
- [18] Li Y, Fu J, Mao X Y, Chen C, Liu H, Gong M, Zeng H L 2021 *Nat. Commun.* **12** 5896
- [19] Chen C, Liu H, Lai Q L, Mao X Y, Fu J, Fu Z M, Zeng H L 2022 *Nano Lett.* **22** 3275
- [20] Wang X G, Xiong T, Zhao K, Zhou Z Q, Xin K Y, Deng H X, Kang J, Yang J H, Liu Y Y, Wei Z M 2022 *Adv. Mater.* **34** 2107206
- [21] Sun J, Heo J, Yun H 2015 *Acta Cryst.* **71** 278
- [22] Goh E Y, Kim S J, Jung D 2002 *J. Solid State Chem.* **168** 119
- [23] Camerel F, Gabriel J C P, Batail P, Davidson P, Lemaire B, Schmutz M, Gulik-Krzywicki T, Bourgaux C 2002 *Nano Lett.* **2** 403
- [24] Yu J, Yun H 2011 *Acta Cryst.* **67** i24
- [25] Lee Y, Yoon W, Yun H 2014 *Acta Cryst.* **70** i8
- [26] Xu X Q, Yang L, Zheng W, Zhang H, Wu F S, Tian Z H, Zhang P G, Sun Z M 2022 *Mater. Rep. Energy* **2** 100080
- [27] Choi K H, Oh S, Chae S, Jeong B J, Kim B J, Jeon J, Lee S H, Yoon S O, Woo C, Dong X, Ghulam A, Lim C, Liu Z, Wang C, Junaid A, Lee J H, Yu H K, Choi J Y 2021 *J. Alloys Compd.* **864** 158811
- [28] Zhao K, Yang J H, Zhong M Z, Gao Q, Wang Y, Wang X T, Shen W F, Hu C G, Wang K Y, Shen G Z, Li M, Wang J L, Hu W D, Wei Z M 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2006601
- [29] Kim K, Lim S Y, Lee J U, Lee S, Kim T Y, Park K, Jeon G S, Park C H, Park J G, Cheong H 2019 *Nat. Commun.* **10** 345
- [30] Bang H, Kim Y, Kim S, Kim S J 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 1798
- [31] Wang R J, Cui Q L, Zhu W, Niu Y J, Liu Z F, Zhang L, Wu X J, Chen S M, Song L 2022 *Chin. Phys. B* **31** 096802
- [32] Chen H P, Li Y, Wu H B, Peng Y, Fang Y, Chen C Z, Xie S P, Song L 2019 *Solid State Commun.* **289** 56
- [33] Shojaei I A, Pournia S, Le C, Ortiz B R, Jnawali G, Zhang F C, Wilson S D, Jackson H E, Smith L M 2021 *Sci. Rep.* **11** 8155
- [34] Pimenta M A, Resende G C, Ribeiro H B, Carvalho B R 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 27103

In-plane optical anisotropy of quasi-one-dimensional layered semiconductor $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal*

Cheng Qiu-Zhen¹⁾²⁾ Huang Yin²⁾³⁾ Li Yu-Hui²⁾³⁾ Zhang Kai²⁾
 Xian Guo-Yu²⁾³⁾ Liu He-Yuan²⁾³⁾ Che Bing-Yu²⁾³⁾ Pan Lu-Lu²⁾
 Han Ye-Chao³⁾ Zhu Ke²⁾³⁾ Qi Qi²⁾³⁾ Xie Yao-Feng²⁾³⁾
 Pan Jin-Bo²⁾³⁾ Chen Hai-Long²⁾³⁾ Li Yong-Feng^{1)†}
 Guo Hui^{2)3)‡} Yang Hai-Tao²⁾³⁾⁴⁾ Gao Hong-Jun²⁾³⁾⁴⁾

1) (*State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China*)

2) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

3) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

4) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 20 September 2023; revised manuscript received 17 October 2023)

Abstract

Transition-metal phosphorous chalcogenide MPS ($M =$ transition metal), an emerging type of two-dimensional (2D) van der Waals material with the unique optical and opto-electronic properties, has received much attention. The quasi-one-dimensional chain structure of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ will possess the strong anisotropic optical and photoelectric properties. Therefore, the single crystal and low-dimensional materials of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ have potential applications in new polarization controllers, polarization-sensitive photoelectric detectors, etc. However, there is still a lack of research on the anisotropic optical properties of the high-quality $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystals. Herein, the millimeter-sized $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystals are successfully prepared by the chemical vapor transport method. The chemical composition, the crystal structure and the anisotropic optical properties of the $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystals are carefully analyzed. The energy dispersive X-ray spectroscopy results show that the element distribution is uniform and the element ratio is close to the stoichiometric ratio. The X-ray diffraction and the transmission electron microscopy results show a good crystallinity. The absorption spectra shows that the optical band gap of the $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal is 1.8 eV. Interestingly, the $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal can be mechanically exfoliated to obtain few-layer material. The thickness-dependent Raman spectra show that the Raman vibration peaks of bulk and few-layer $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ each have only a weak shift, indicating a weak interlayer interaction in the $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal. In order to make an in-depth study of the optical properties of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystals, the polarized-dependent Raman spectra and the femtosecond transient absorption (TA) spectra by using pump pulses and probe pulses with a wavelength of 400 nm and a wavelength range of 500–700 nm are recorded. Importantly, the polarized-dependent Raman scattering spectra with the angle-dependent measurements reveal that the intensity of Raman peak at 202 cm^{-1} and at 489 cm^{-1} show a 2-fold symmetry and a 4-fold symmetry in the parallel and vertical polarization configurations, respectively. Moreover, the results of ultrafast carrier dynamics with the in-plane rotation angles of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystals in the parallel polarization configurations, clearly indicate that both the hot carrier number and the relaxation rate after photoexcitation have the in-plane anisotropic properties. These results are useful in understanding the in-plane anisotropic optical properties of $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal, which can further promote their applications in the low-dimensional angle-dependent optoelectronics.

Keywords: $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$, polarization Raman, ultrafast carrier dynamics, optical anisotropy

PACS: 81.10.Bk, 33.20.Fb, 78.20.-e, 78.47.jb

DOI: 10.7498/aps.72.20231539

* Project supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB33030100), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1204104), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61888102, 22238012, 22178384).

† Corresponding author. E-mail: yfli@cup.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: guohui@iphy.ac.cn



准一维层状半导体 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 单晶的面内光学各向异性

程秋振 黄引 李玉辉 张凯 冼国裕 刘鹤元 车冰玉 潘禄禄 韩焯超 祝轲 齐琦 谢耀锋 潘金波 陈海龙 李永峰 郭辉 杨海涛 高鸿钧

In-plane optical anisotropy of quasi-one-dimensional layered semiconductor $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ single crystal

Cheng Qiu-Zhen Huang Yin Li Yu-Hui Zhang Kai Xian Guo-Yu Liu He-Yuan Che Bing-Yu Pan Lu-Lu Han Ye-Chao Zhu Ke Qi Qi Xie Yao-Feng Pan Jin-Bo Chen Hai-Long Li Yong-Feng Guo Hui Yang Hai-Tao Gao Hong-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 218102 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231539

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231539>

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>

GeSe_2 中强各向异性偏振相关的非线性光学响应

Polarization-dependent nonlinear optical response in GeSe_2

物理学报. 2020, 69(18): 184212 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200443>

二维 Nb_2SiTe_4 基化合物稳定性、电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of stability, electronic and optical properties of two-dimensional Nb_2SiTe_4 -based materials

物理学报. 2020, 69(19): 197102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200848>

Sb_2Se_3 薄膜表面和界面超快载流子动力学的瞬态反射光谱分析

Ultrafast carrier kinetics at surface and interface of Sb_2Se_3 film by transient reflectance

物理学报. 2022, 71(6): 066402 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211714>

强磁场在 ZnCr_2Se_4 中诱导的各向异性太赫兹共振吸收

Anisotropic resonance absorptions induced by high magnetic field in ZnCr_2Se_4

物理学报. 2020, 69(20): 207501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201507>

Rh XIII—Cd XVI离子 $4s^24p^3-4s4p^4$ 能级与跃迁的理论计算

Theoretical study of energy levels and transitions $4s^24p^34s4p^4$ for ions Rh XIII to Cd XVI

物理学报. 2019, 68(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181976>