

# 硅衬底上生长高结晶性黑磷薄膜研究取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/8763.html>

**本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！**

近期，中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所研究员张凯与湖南大学教授潘安练、深圳大学教授张晗合作，在《自然-通讯》（Nature Communications）上发表题为Epitaxial nucleation and lateral growth of high-crystalline black phosphorus films on silicon 的研究论文，报道了一种在硅等介质基底上生长高结晶性黑磷薄膜的方法。

黑磷是一种具有高载流子迁移率、0.3~1.5 eV随厚度可调直接带隙以及各向异性等优异性质的二维层状半导体材料，在新型电子和光电子器件等领域，如高迁移率场效应晶体管、室温宽波段红外探测器及多光谱高分辨成像等方面具有独特的应用优势，受到广泛关注。然而，黑磷的大规模应用开发迄今仍受限于大面积、高质量薄膜的制备。传统上，黑磷可以通过高温高压、汞催化或从铋溶液中重结晶等方法来制备。通过矿化剂辅助气相输运法（CVT）则可进一步提高其产率和结晶度。但是，这些方法仅可获得黑磷晶体块材，很难直接在衬底上生长黑磷薄膜。最近，也有研究人员通过脉冲激光沉积或借鉴高温高压法尝试在介质衬底上直接生长黑磷薄膜。然而，获得的薄膜多为非晶态，晶粒尺寸小、迁移率等电学性能不理想，离实际应用需求相距甚远。尽管很多研究都做出了巨大努力，包括张凯团队前期在黑磷生长、掺杂、复合所做出的持续性工作尝试（Small 2016, 12, 5000; Adv. Funct. Mater. 27, 1702211, 2017; Nature Commun. 9, 4573, 2018），但如何在基底上实现黑磷成核进而高结晶性薄膜的可控生长依然是一大挑战。

作者在这项工作中，开发了一种新的生长策略，引入缓冲层 $\text{Au}_3\text{SnP}_7$ 作为成核点，诱导黑磷在介质基底上的成核生长。在以往报道的CVT方法中，以Au或AuSn作为前驱体生长黑磷晶体时， $\text{Au}_3\text{SnP}_7$ 是其中重要的中间产物之一。作者考虑以 $\text{Au}_3\text{SnP}_7$ 来诱导黑磷成核，主要是注意到两点：一是 $\text{Au}_3\text{SnP}_7$ 在黑磷生长过程中可以非常稳定地存在；二是其（010）面的磷原子排布与黑磷（100）面具有匹配的原子结构。基于此，作者通过在衬底上生成 $\text{Au}_3\text{SnP}_7$ 来控制黑磷的成核和生长。其中 $\text{Au}_3\text{SnP}_7$ 的形成是将沉积了Au薄膜的硅衬底与红磷、Sn、 $\text{SnI}_4$ 前驱体一起在真空封管中加热获得，其形貌通常为分散在硅衬底上的规则形状晶体，尺寸数百纳米。在随后的保温过程中，发生 $\text{P}_4$ 相向黑磷相的转变并在 $\text{Au}_3\text{SnP}_7$ 缓冲层上外延成核。这一假定可以

---

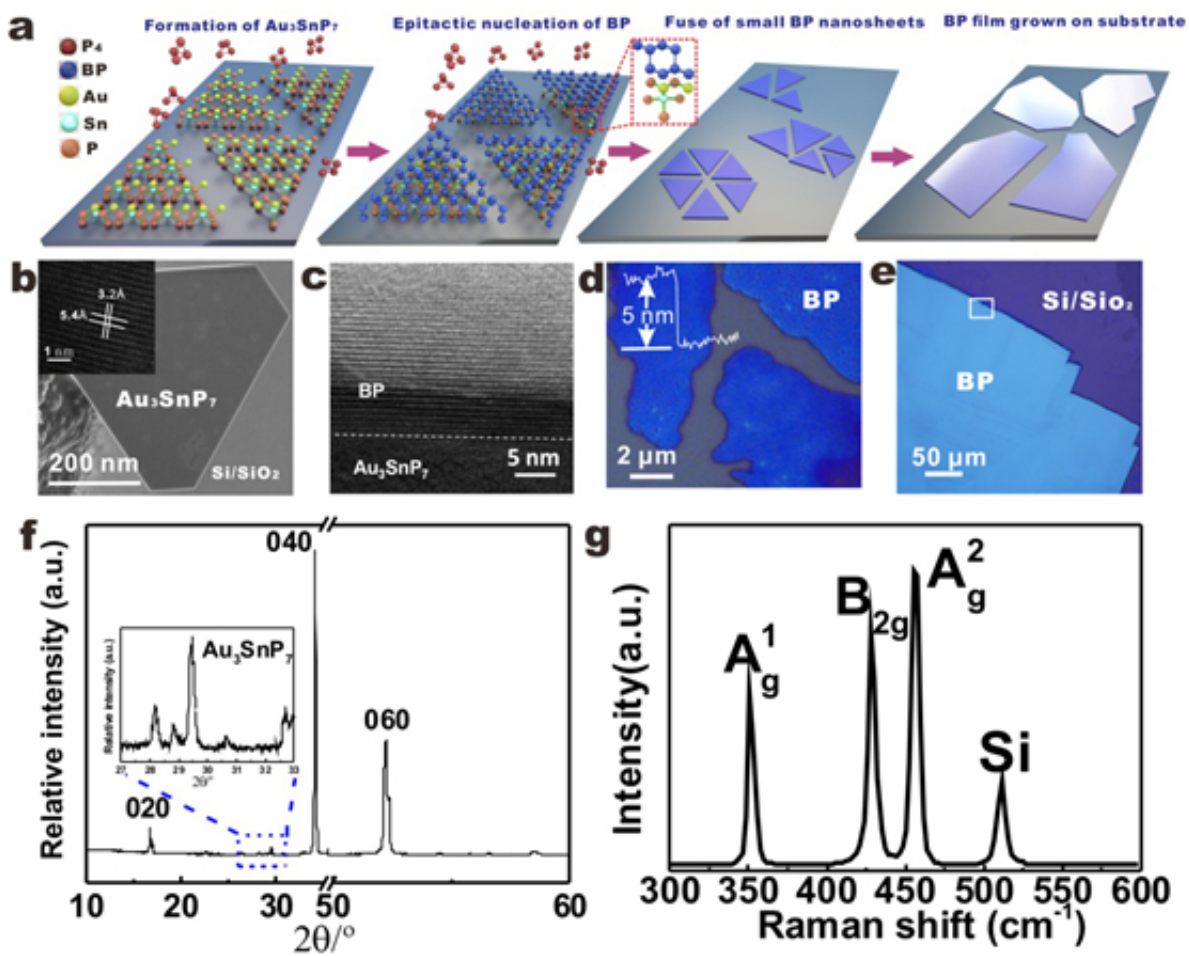
从高分辨截面TEM图像得到印证，可以清晰看到黑磷与 $\text{Au}_3\text{SnP}_7$ 有序共存以及它们之间原子级平滑的界面。随后，在持续的磷源供给及降温过程中，会观察到过渡态黑磷纳米片产物及其在硅衬底上的生长、融合，最终获得表面平整洁净的连续黑磷薄膜。

在生长过程中， $\text{P}_4$ 蒸气的过快输运不利于黑磷薄膜形貌、厚度的控制。为了实现可控的黑磷薄膜生长，作者设计了几种方法来减少参与相变转化的 $\text{P}_4$ 源。

其一，将红磷置于低温侧，而黑磷薄膜的生长置于远端的高温侧。由此，升华而成的 $\text{P}_4$ 分子需经历逆温度梯度的热动力学输运到生长的衬底端，其输运速度及参与反应的量得以有效控制。此外，将多片镀有Au膜的硅衬底叠放，利用衬底之间非常狭小的间隙来限制扩散进入衬底间、在 $\text{Au}_3\text{SnP}_7$ 缓冲层上实际参与生长的 $\text{P}_4$ 分子的量。通过这些策略，可以在硅衬底上生长出厚度从几纳米到几百纳米可调的黑磷薄膜。随着厚度的增加，可获得的薄膜尺寸也相应越大。当厚度约为100 nm或以上时，很容易生长出几百微米至亚毫米大小的黑磷薄膜。

所生长的黑磷薄膜具有良好的结晶性及优异的电学性质，室温下的场效应迁移率和霍尔迁移率分别超过 $1200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $1400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，开关比高达 $10^6$ ，与从黑磷晶体中机械剥离的纳米片相当。此外，比较有趣的是，生长的黑磷薄膜还显示出独特的层状微观结构，由几纳米厚（~5-10 nm）的黑磷层作为单元有序堆叠构成，单元之间保持大致等量纳米级的微小间隙。这样特异的微结构，使得生长的黑磷薄膜相比于常规层间致密堆叠结构黑磷薄膜还表现出优异的光学性能，在红外波段具有增强的红外吸收和光致发光等特性。

这项工作为大面积、高质量黑磷薄膜的可控制备提供了新途径，也进一步推进了黑磷在高通量器件集成以及新型光电子器件开发等方面的广泛应用。相关研究成果发表在《自然-通讯》期刊上（Nature Communications，DOI:10.1038/s41467-020-14902-z）。该工作获得国家优秀青年科学基金（61922082）等的经费支持，以及苏州纳米所纳米真空互联实验站（Nano-X）在表征测试上的大力帮助。



硅衬底上高结晶性黑磷薄膜成核与生长过程示意图及相应形貌、结构表征

研究团队单位：苏州纳米技术与纳米仿生研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发