

文章编号: 1000-7032(2023)06-0995-11

二维黑磷的光电特性及光电器件研究进展

李黎嘉, 丛春晓*

(复旦大学 信息科学与工程学院, 上海 200433)

摘要: 中波长红外(Mid-wavelength infrared, MWIR)光电器件可用于热成像、光通信和气体传感等多个领域。二维黑磷(Black phosphorus, BP)在中波长红外范围显示出独特的优点,其所有厚度下都具有直接带隙和高迁移率的特点使其在中红外光电器件应用方面具有很大的潜力。由于褶皱的晶格结构,黑磷有较强的面内各向异性,可应用于线偏振光电器件。此外,黑磷通过掺杂、应力调控和异质堆叠等多种方式可以实现室温下中红外波段范围内的各种功能性光电器件。本文综述了黑磷的晶体和能带结构及其各向异性的光学性质,并结合近年来在偏振方向敏感的光电探测器和光谱可调控等功能性光电器件方面的应用研究进展,总结了该材料在实际应用中的主要优势和面临的重要问题。最后对二维黑磷在中红外光电器件应用领域的发展趋势进行了展望。

关键词: 黑磷; 二维材料; 中波长红外; 光电器件

中图分类号: O482.31; TN214 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230015

Optoelectronic Properties and Photodetection of Two-dimensional Black Phosphorus

LI Lijia, CONG Chunxiao*

(School of Information Science and Technology, Fudan University, Shanghai 200433, China)

* Corresponding Author, E-mail: cxcong@fudan.edu.cn

Abstract: Mid-wavelength infrared (MWIR) optoelectronic devices can be used for various applications, including thermal imaging, optical communications, and gas sensing. Owing to the direct bandgap at all thicknesses and high carrier mobility, two-dimensional black phosphorus (BP) is promising for room-temperature mid-wavelength infrared optoelectronic applications. The intrinsic crystal anisotropy of such two-dimensional material also offers an exciting opportunity for the application in linear-polarization-sensitive photodetection. Furthermore, the electronic and optical properties of black phosphorus can be effectively modulated by doping, strain and fabrication of Van der Waals heterostructures, which is advantageous to meet the numerous demands for functional optoelectronic applications. Here we review the essential properties of two-dimensional black phosphorus and discuss the potential applications of black phosphorus in functional mid-wavelength infrared optoelectronic devices. Finally, some of the challenges and future outlooks of BP-based applications in mid-infrared optoelectronic devices are discussed and suggested.

Key words: black phosphorus; two-dimensional materials; mid-wavelength infrared; optoelectronic devices

收稿日期: 2023-01-30; 修订日期: 2023-02-16

基金项目: 上海市自然科学基金(20ZR1403200); 科技部重点研发计划(2018YFA0703700); 国家自然科学基金(61774040, 61774042); 海外高层次人才引进人才青年计划

Supported by Shanghai Municipal Natural Science Foundation (20ZR1403200); National Key R&D Program of China (2018YFA0703700); National Natural Science Foundation of China(61774040,61774042); National Young 1000 Talent Plan of China

1 引 言

中波长红外(Mid-wavelength infrared, MWIR)光电探测器在许多领域具有重要应用,例如热成像^[1]、光通信^[2]、健康监测^[3]和气体传感^[4]。光电探测器由可以吸收电磁辐射的光敏材料组成,通过光电效应将光子转换为可测量的电流。中波长红外(3~15 μm)对应大约 83~413 meV 的光子能量,只有少数窄带隙半导体适用。广泛使用的红外光电探测器由 III-V 和 II-VI 化合物半导体制成,如碲化镉汞^[5]。然而,生长这类化合物需要精细而昂贵的工艺,并且材料和衬底之间的晶格匹配问题进一步限制了它们的实用性。

在中红外范围内,二维黑磷(Black phosphorus, BP)具有独特的特性和优点,是一种有光电探测应用潜力的半导体材料^[6]。黑磷的一个显著优势是其直接带隙,大小随厚度变化约为 0.3~2.0 eV^[7-9],弥补了石墨烯和过渡金属硫族化合物(Transition metal dichalcogenide, TMD)之间的电磁频段^[10]。从块状到单层均为直接带隙促进了光-电子相互作用。此外,黑磷由于皱褶的晶格结构,表现出较强的面内各向异性^[11],可应用于线偏振敏感的光

电探测器。同时,黑磷显示出独特的应力响应,包括其对应力高度敏感的带隙^[12-13]、可调的范德瓦尔斯相互作用^[14]和压电效应^[15]等,可实现在室温下红外波段范围内的光谱波长可调控光电器件^[6]。

本文将阐述黑磷的晶体和能带结构及其各向异性的光学性质(吸收、光致发光、拉曼),并结合近年来在中红外光电探测方向应用的研究进展,总结该材料在实际应用中的主要优势和面临的重要问题。最后对黑磷在中红外光电探测领域的发展趋势进行了展望。

2 黑磷的光学特性

2.1 黑磷的晶体结构及能带结构

黑磷是一种类似于石墨的层状晶体,层内原子通过共价键结合,相邻的层间原子通过范德瓦尔斯力结合,如图 1 所示^[16]。在室温条件下,黑磷晶体具有侧心斜方结构^[16-18]。每个磷原子在 3p 轨道上有 5 个价电子,但在一个晶胞中,由于 sp^3 杂化,因此只与 3 个最近邻磷原子成键;3 种共价键具有不同的键角和键长,其中两个在面内,一个在面外^[18]。因此产生的不同方向的结构差异使得黑磷具有面内各向异性,两个不等效的面内方向分别称为锯齿形排列和扶手椅形排列^[16]。

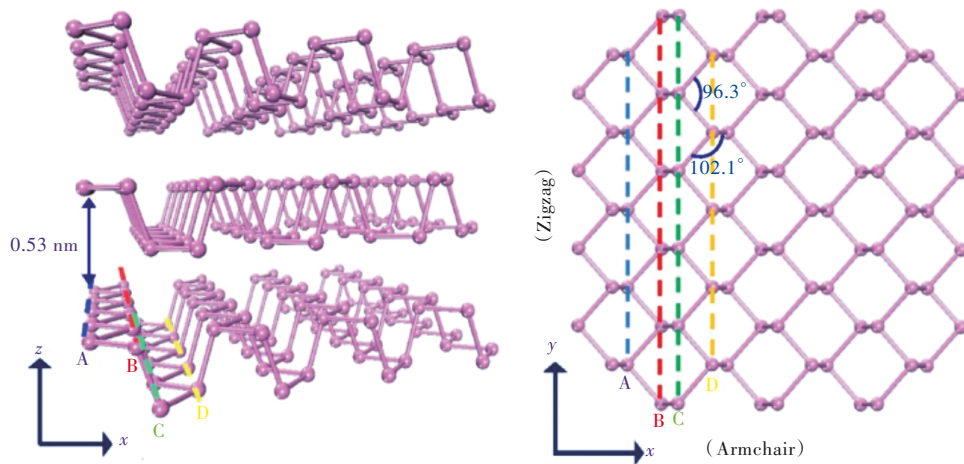


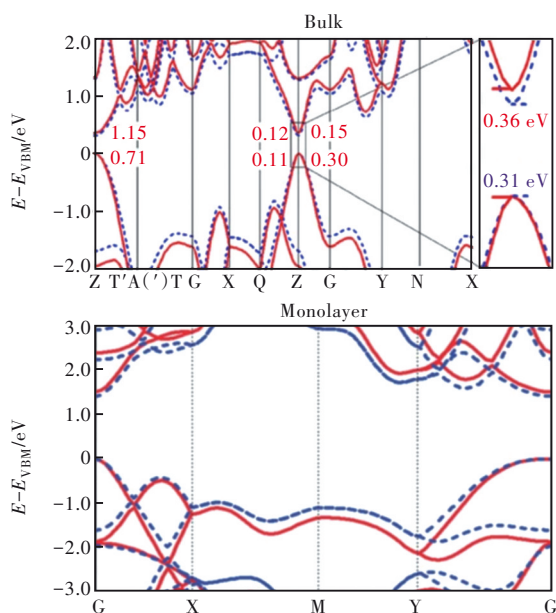
图 1 黑磷晶体结构的侧视图和俯视图^[16]

Fig.1 Side view and top view of the BP atomic structure^[16]

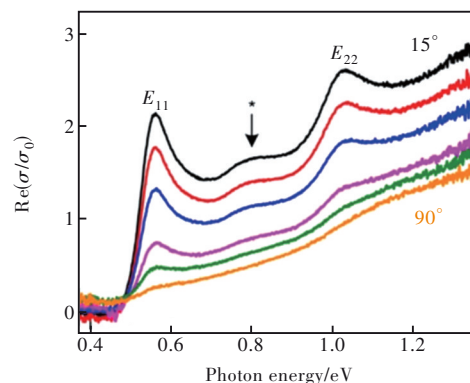
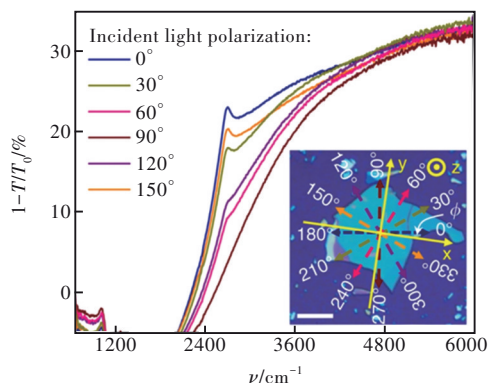
通过紧束缚方法计算黑磷电子能带结构可以得到黑磷具有直接带隙^[7]。如图 2 所示,自洽势法表明单层黑磷的直接带隙约为 2.0 eV,属于中红外波段,且价带最大值和导带最小值都位于 Z 点^[8-9]。随着黑磷厚度从块状减小到二维单层薄膜,其能带结构都保留了直接带隙的特征^[10]。需要注意的是,在单层黑磷中,价带顶略微偏离 Γ

点,但偏差小于 10 meV,因此单层黑磷仍然被认为是直接带隙半导体^[9]。理论上,忽略电子-电子相互作用和激子效应(电子-空穴相互作用),单层黑磷的带隙为 1.5~2.0 eV^[9]。

虽然理论计算没有考虑多体效应,但在二维黑磷(特别是单层黑磷)中,激子效应是显著的^[20]。通过扫描隧道显微镜可以测定单层黑磷的带隙约

图2 块状和单层黑磷晶体的电子能带结构^[9]Fig.2 Electronic structures of BP bulk and monolayer^[9]

为 2.05 eV^[21]。对于厚度超过一层的黑磷,层间相互作用会导致能带分裂缩小带隙。随着厚度不断

图3 偏振分辨的红外相对消光光谱(ϕ 为轻有效质量方向与参考方向的夹角)和光导率实部随偏振角度的变化关系^[24]Fig.3 Polarization-resolved infrared relative extinction spectra and real part of the optical conductivity σ with polarization angles of incident light^[24]

值得注意的是,衬底对整体结构的偏振光吸收特性有一定影响。氧化硅/硅衬底上黑磷薄膜的角度分辨傅里叶变换红外光谱显示消光曲线在 2 400 cm^{-1} 处急剧上升,对应带隙大小约为 0.3 eV^[23-24]。当入射光沿扶手椅方向偏振时,中红外区域的最大吸收值约为 28%。当入射光沿锯齿形方向偏振时,仍然存在明显的光学吸收,这可能是由于入射光和氧化硅/二氧化硅衬底之间的吸收所产生的。硫化锌衬底上黑磷薄膜的角度分辨傅里叶变换红外光谱在中红外波段显示出近乎完美的线性二向色性^[23]。这是因为硫化锌衬底对中红外波段的光几乎是透明的,中红外光和衬底之间

增加,层间相互作用进一步变强并促进能带分裂,导致较厚的黑磷中的带隙更小,因此,带隙单调减小最终在体积限制下达到约 0.3 eV。在具有强量子限域效应的少层黑磷中,由层间相互作用产生的价带和导带分裂可以通过光学方法辨别,得到类似量子阱的能带结构^[22]。

2.2 各向异性中红外光吸收

因为黑磷在中红外波段良好的光吸收特性,黑磷应用于中红外光电探测器可以具有较高的响应率。由于皱褶的晶格结构,黑磷的吸收光谱表现出较强的面内各向异性,如图 3 所示。Ling 等通过计算发现从单层到块状厚度沿扶手椅方向的吸收系数大于沿锯齿形方向的吸收系数^[11]。黑磷的这种由于电子-光子相互作用而产生的各向异性光吸收为晶体方向测定提供了一种有效的方法^[23-24]。少层黑磷各向异性的光吸收可以通过偏振分辨的相对消光光谱测定, x 方向偏振的光吸收达到最大值, y 方向偏振的光吸收几乎为零。

的相互作用可以忽略不计。黑磷在中红外波段良好的光吸收特性和其固有的各向异性光吸收特性使其可能应用于偏振敏感的光电探测器。

2.3 各向异性光致发光

少层黑磷的各向异性荧光光谱与其各向异性吸收光谱密切相关,二者具有相同的对称性^[25]。单层黑磷的偏振分辨荧光光谱具有近乎完美的线性二向色性^[26],如图 4 所示。由于屏蔽效应减弱以及较强的库仑相互作用,更小厚度的超薄黑磷具有显著的激子效应和较高的激子结合能。结合荧光发射光谱和荧光激发光谱的测量结果,可以得到单层黑磷的激子结合能约为 0.9 eV,与理论

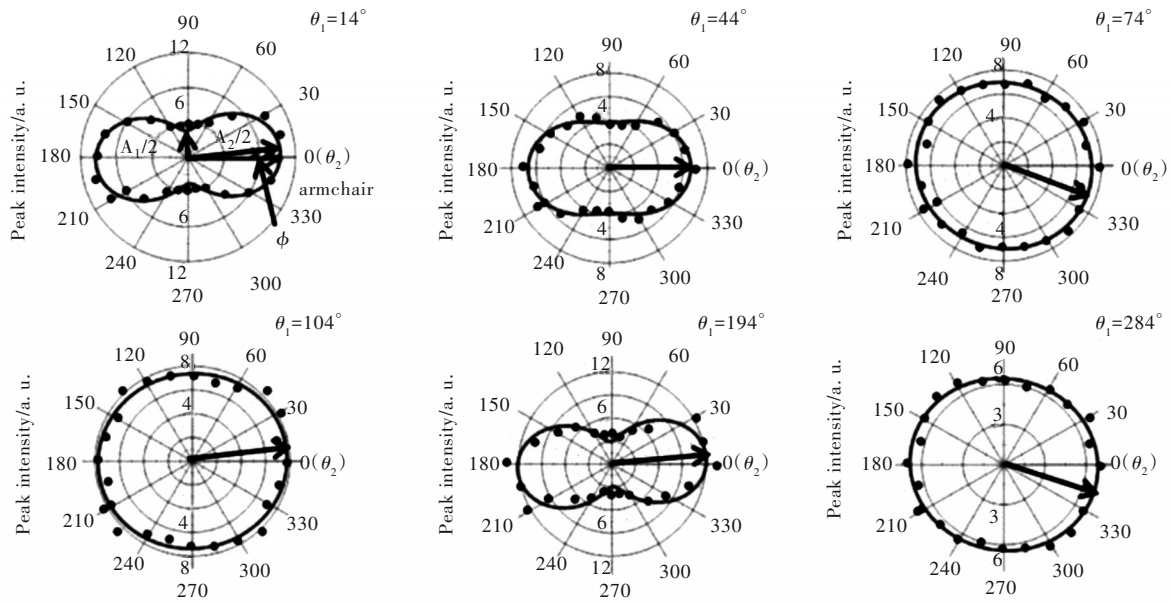


图 4 不同偏振方向激发光(14° 、 44° 、 74° 、 104° 、 194° 、 284°)下荧光发射峰强随偏振角度的关系(ϕ 为轻有效质量方向与参考方向的夹角)^[26]

Fig. 4 PL peak intensity as a function of θ_2 (polarization analyzer) for various excitation polarization angle θ_1 (14° , 44° , 74° , 104° , 194° , 284°)^[26]

值 0.8 eV 基本一致^[26]。无论激发光偏振方向如何改变,激子发射峰均表现出较强的线性二向色性。随着偏振角 θ 的变化,荧光峰强度遵循 $\cos 2\theta$ 规则,与单层黑磷各向异性的有效质量和强激子结合能相吻合。具体来说,由于有效质量较小电荷载流子沿 x 轴方向移动性更强,因此各向同性的库仑作用力对沿 y 轴方向的激子束缚能力更强,从而产生较强的偏振荧光发射。

2.4 各向异性的拉曼光谱

对于层状材料,拉曼模式可以分成两种类型:层内高频拉曼模式和层间低频拉曼模式^[27]。对于高频振动模式,振动单位为单个原子,振动主要是由于原子间共价键的恢复力,因此频率可以很高(通常高于 100 cm^{-1})。对于低频拉曼振动模式,振动是由二维材料中相邻层之间的相对运动产生,振动单元是整个原子层,恢复力是各层之间的范德瓦尔斯力。因此,这种层间振动模式的频率很低,通常低于 100 cm^{-1} 。层内高频拉曼振动模式和层间低频拉曼振动模式的数量分别取决于晶胞中的原子数和层数。对于层内高频振动模式,通过群论可以预测振动模态的数量和对称性。单层黑磷的基元晶胞是晶体晶胞的一半,包含 4 个原子,因此在 Γ 点有 12 个声子模式:

$$\Gamma_{\text{bulk}} = 2A_g + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + B_{3u}, \quad (1)$$

其中, A_g 、 B_{1g} 、 B_{2g} 、 B_{3g} 模式为拉曼活性, B_{1u} 、 B_{2u} 、 B_{3u} 模式为红外活性, A_u 模式在光学上处于非活性^[28]。在典型的背散射结构的拉曼测试中,在高频范围内可以观察到两个 A_g 和一个 B_{2g} 模式,理论计算得到的对应频率分别为 $360, 470, 440 \text{ cm}^{-1}$, 与实验观测结果一致。低频层间模式可以使用线性链模型进行预测。反映相邻层之间相对运动的两种基本模式是呼吸模式和剪切模式。

由于黑磷的各向异性,在拉曼测量过程中,如果入射光或散射光的偏振方向发生变化,拉曼模式的强度也会随之改变并显示出一定的周期性和对称性,如图 5 所示。值得一提的是,黑磷拉曼各向异性对激发波长、厚度、振动模式和应力具有依赖性^[11,29-31]。黑磷拉曼光谱与偏振角度有关,其拉曼强度随偏振角度变化可以通过拉曼张量来解释。通过 $Z(XY)\bar{Z}$ 偏振方向进行测量,入射激光的偏振方向(X)与散射光的偏振方向(Y)相差 90° ,所有拉曼振动模式都显示 90° 的周期, A_g (B_{2g}) 模式的峰强最小(最大)值沿扶手椅轴方向(锯齿形轴方向)。另一方面,当使用 $Z(XX)\bar{Z}$ 偏振进行测量时,即入射激光(X)的偏振方向与散射光(X)的偏振方向平行, A_g 模式的峰强周期为 180° ,最大强度沿扶手椅形轴或锯齿形轴。 B_{2g} 模式的峰强仍然具有 90° 周期,且同时在沿扶手椅形轴和锯齿形轴方向得到最小值。

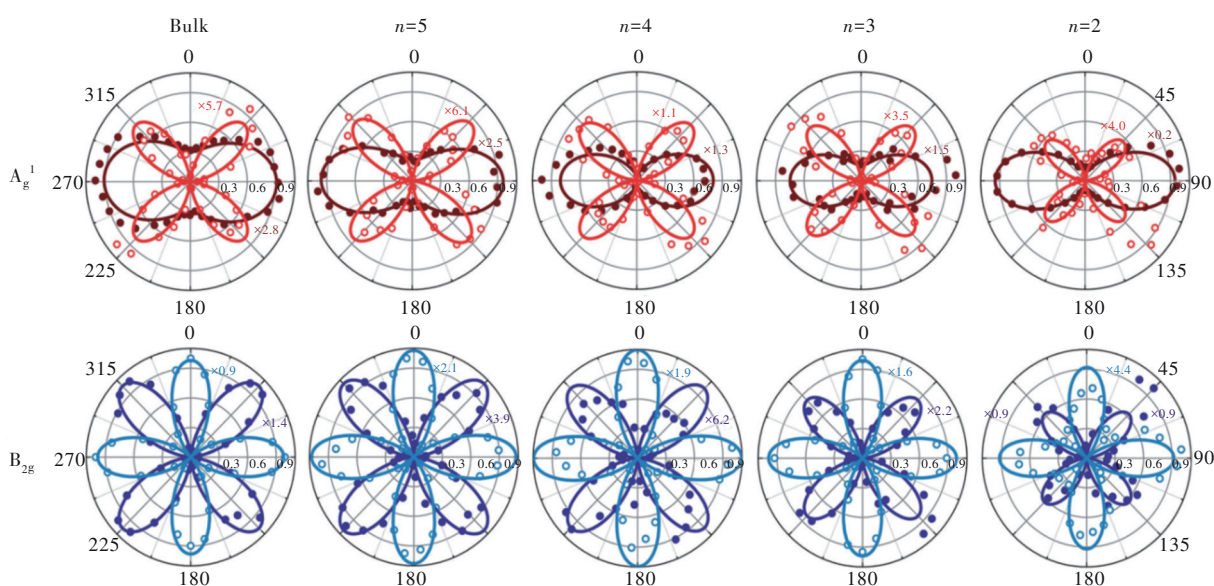


图5 2~5层和块状黑磷不同偏振激发下的偏振分辨拉曼光谱^[29]

Fig. 5 Polarization-resolved Raman scattering for $n = 2, 3, 4, 5$ 2D phosphane and bulk BP as a function of the polarization of the excitation^[29]

3 基于黑磷的光电器件

3.1 黑磷中红外光电晶体管

光电探测器可以将存储在光中的信息转换为可由标准电子设备处理的电信号。黑磷由于具有直接带隙和高载流子迁移率,有望应用于宽带光电晶体管实现光电探测和成像^[32-35]。Buscema等构造了基于二维黑磷(3~8 nm)的光电探测器,如

图6所示,该光电晶体管显示出 $4.8 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 的高光响应度以及上升和下降时间分别为1 ms和4 ms的快速时间响应^[32]。光响应从可见光区域延伸到近红外波段,说明了黑磷的宽波长光检测能力。Suess等利用光导效应实现了黑磷光电晶体管在1.56~3.75 μm 的宽波长范围内65 ps的快速上升时间^[33]。Xu等构造的黑磷光电晶体管实现了覆盖2.5~3.7 μm 波段的大于 $21 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 的光响应度^[34]。

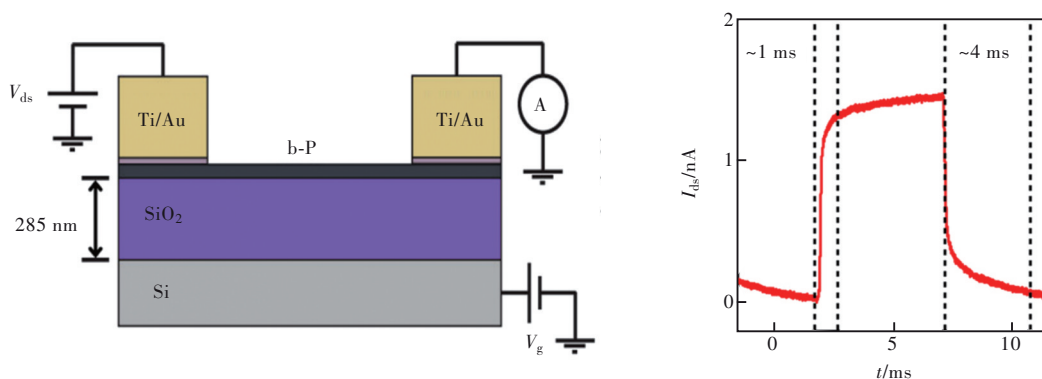


图6 黑磷中红外光电晶体管结构示意图及其单周期光电流强度响应^[32]

Fig. 6 Schematics of the BP based FET and the photocurrent measured in one period of modulation of the light intensity^[32]

3.2 黑磷PN同质结中红外光电探测器

由于二维黑磷的双极性,单个黑磷薄膜的不同部分可以分别进行不同的掺杂调控形成可以利用光电效应产生光电流的同质PN结。Buscema等采用两个分离的hBN为电介质的顶栅在少层黑磷中实现电子和空穴的局部掺杂,如图7所

示^[36]。栅极调控的PN结在光照下表现出整流 $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 特性和显著的光伏响应(短路电流/开路电压)。在532 nm激光激发下,响应度达到 $28 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$,同时光电效应的激发光波长可以扩展至940 nm的近红外波段。另一种垂直PN结结构通过双电层晶体管的内置电场选择性地将光生电子和空穴驱

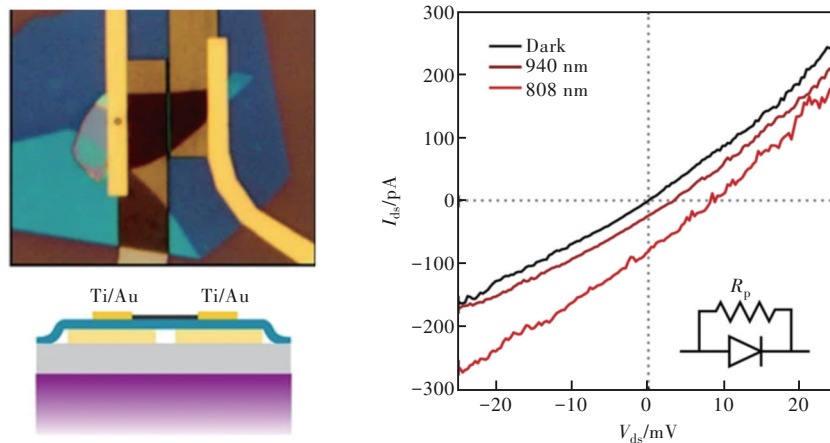


图 7 h-BN/黑磷PN结及其不同激发波长下的光电响应^[36]

Fig. 7 Structure of a h-BN/b-P PN junction and photodetection in the PN configuration as functions of different excitation illumination wavelength at fixed power^[36]

动到表面或块状层中从而实现电子和空穴的分离^[37]。这种垂直 p-n 结结构可以大幅提高线性二向色性光电探测器的效率。这种方法利用黑磷固有的宽带线性二向色性与高迁移率半导体特性实现了超越传统材料的新型集成光学和光电器件应用。

3.3 基于黑磷的偏振敏感中红外光电器件

线性二色性是少层二维材料的重要应用功能,可以用于探测平行或垂直于取向轴的不同偏振吸收光。它直接取决于材料/器件结构的构型和取向,即各向异性晶体结构中的固有取向或器件外在的各向异性几何结构^[38-39]。与其他二维材料(如石墨烯和二硫化钼)对入射光的线性偏振不

敏感的面内六边形对称晶格相比,层状黑磷晶体沿 x 和 y 方向具有高度各向异性的结构。因此,黑磷中的电子和光子可以在层内有高度各向异性的行为特征^[11,40],如图 8 所示。与传统的基于外在几何结构图案(例如线栅图案)的线性二色性光电探测器相比,黑磷仅在 y 方向上具有镜面对称性,为通过晶体的本征各向异性进行线性偏振敏感光电探测提供了可能^[41]。Yuan 等构建了一种基于黑磷晶体管的线性二向色性光电探测器,能够在 400~3 750 nm 的宽光谱范围内对沿两个面内晶体轴的偏振光实现不同的吸收^[42]。黑磷的光学选择规则允许在宽带范围实现 x 方向优先的偏振光吸收,从而为调控少层黑磷中的电子特性和光电特

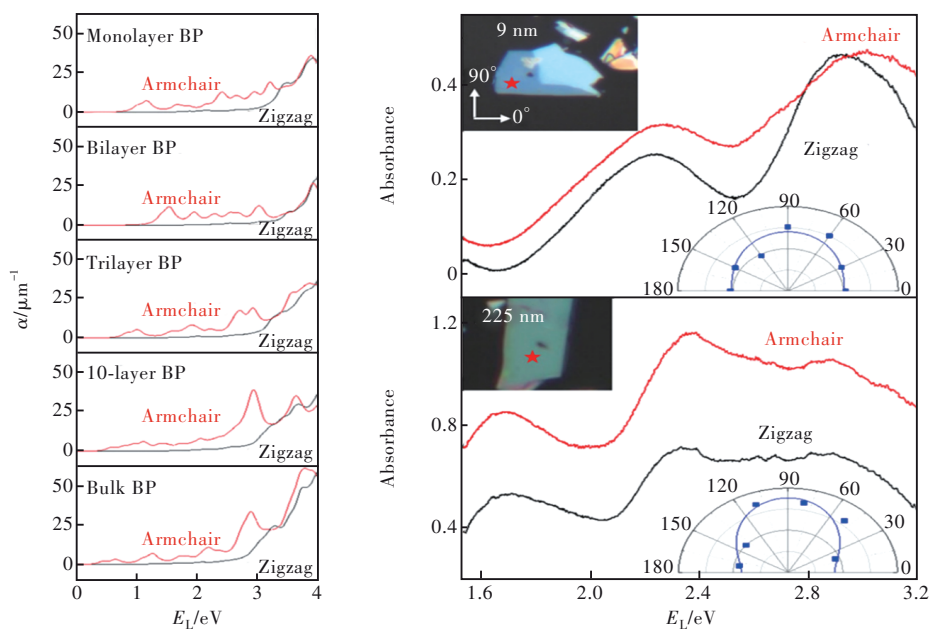


图 8 不同厚度黑磷偏振吸收特性^[11]

Fig. 8 Anisotropic absorption of BP flakes with different thicknesses^[11]

性提供了新的自由度。此外,通过离子凝胶诱导的垂直PN结晶体管在空间上分离光生电子-空穴对降低复合速率,可以进一步提高偏振敏感光电探测器的光响应度。

3.4 基于黑磷的应力调控宽带光电器件

应力调控是调节半导体的电子和光学特性的有效方式,可对材料带隙进行可逆可控的调节^[43-44]。如图 9 所示,对于块状晶体材料,只能在外部施加有限量的应力,而二维材料则可以承受更大的弹性应变,从而允许对其带隙进行更大范围的调控^[45]。由于皱褶的晶格结构,黑磷显示出独特的应力响应,包括其对应力高度敏感的带隙^[12-13]、带隙的异常应力响应^[46]、可调的范德瓦尔斯相互作用^[14]和压电效应^[15]。少层黑磷的带隙还覆盖了中红外波段区域的一部分,在光通信、热成

像、健康监测、光谱学和气体传感领域有广泛的应用。黑磷各种厚度下都具有的较低俄歇复合速率和直接带隙使得其在各种高效光电应用方向都具有较大潜力。Kim 等利用黑磷的应力可调带隙实现了在室温下红外波段范围内的光谱波长可调控光电器件^[6]。其带隙覆盖 2.3~5.5 μm ,应变-直接带隙调制率为 1.70 $\mu\text{m}/\%$,达到目前的最高值。这使得在不牺牲性能的情况下,可以宽光谱范围调控发光和光检测器件。该方法还可以实现在柔性基板上对中波长红外电致发光进行连续可逆的调控。同时,通过施加应力来扩展高响应黑磷光电探测器的检测范围,可以实现用单个红外光源检测多种气体(如 CO_2 、 CH_4 和 H_2O 等)。由于其可逆性和主动可调光谱的能力,该方法在室温下需要可调光谱的各个领域都具有巨大的应用潜力。

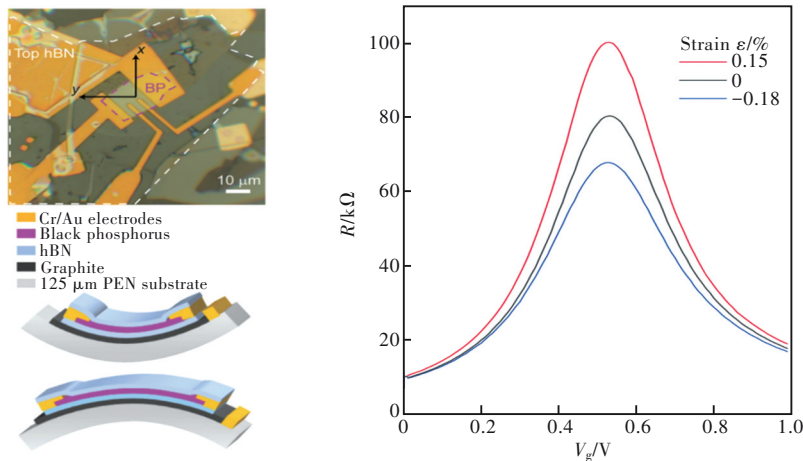


图 9 黑磷场效应晶体管器件结构及应变依赖的输运特性^[13]

Fig. 9 Device configuration and strain-dependent ambipolar transport in black phosphorus FET^[13]

3.5 基于黑磷的范德瓦尔斯异质结光电器件

二维层状晶体的主要优势之一是其面外范德

瓦尔斯力键合,这使得薄层不会受表面悬挂键等不利因素影响。这一优势在红外探测器中尤为重

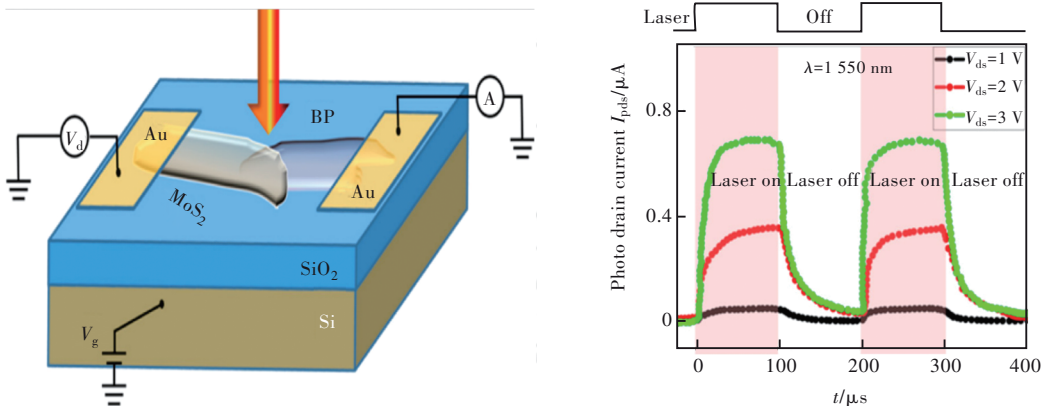


图 10 黑磷/二硫化钼异质结光电晶体管结构及其光电流响应^[47]

Fig. 10 Configuration of BP/MoS₂ heterojunction photodiode and photocurrent^[47]

要,薄层吸收体可以降低在传统半导体中由于表面复合带来的激子产生-复合的噪声。此外,这些材料中的范德瓦尔斯键合允许在不考虑晶格匹配或沉积温度等因素的情况下构建异质结,与传统三维材料相比具有显著优势。多项研究表明,黑磷可以有效地与过渡金属硫族化合物(如 MoS_2 ^[47]、 WSe_2 ^[48]和 ReS_2 ^[49])结合形成一系列功能性范德瓦尔斯异质结,如图 10 所示。一些初步研究表明黑磷/二硫化钼异质结有望应用在红外光电探测器中^[50-51]。Bullock 等利用黑磷/二硫化钼异质结构用于制造光电二极管,其进一步优化了用于室温下检测中红外光强度和偏振的器件,设计和制造了一个简单的光学结构,该结构利用相消干涉实现对中红外光窄带的有效耦合,从而构建了具有高量子效率的黑磷/二硫化钼异质结光电二极管^[51]。

4 结论与展望

薄膜黑磷因其直接带隙、高载流子迁移率、良好的光吸收性能、良好的机械性能、各向异性性能及易于与各种材料堆叠集成,在中红外光电探测应用领域具有巨大的潜力。此外,带隙可以通过引入掺杂、应力和异质结堆叠等多种方式进行调控。本文综述了二维黑磷在中红外波段的光学特性及其在线性二色性等光电探测领域的应用。探讨了通过晶体的本征各向异性实现线性偏振敏感光电探测。为了实现在室温下宽带可调控光电器件,利用应力调控材料的带隙达到 $1.70 \mu\text{m}/\%$ 的应变-直接带隙调制率。最后,探讨了通过异质堆叠以及相消干涉耦合,从而构建具有高量子效率的黑磷/过渡金属硫族化合物异质结光电二极管。

二维黑磷是一种具有巨大潜力的新型二维材料,但在实际应用中面临以下主要问题:

(1)稳定性问题:黑磷在空气中很容易氧化,导致其稳定性变差,降低了其在实际应用中的可靠性和长期稳定性。

(2)可控性问题:黑磷的生长和制备过程受到

许多因素的影响,包括温度、压力和化学反应条件等。这些因素会影响其结构和性能,因此难以实现对黑磷材料的精确控制和调节。

(3)缺陷问题:黑磷的生长和制备过程中难免会产生一些缺陷,如晶体缺陷、晶格畸变和杂质等。这些缺陷会影响其光电性能和机械性能,从而影响其应用。

(4)规模化应用问题:尽管黑磷具有许多优异的性质,但其生长和制备方法还不够成熟,难以实现大规模制备和商业化生产,这限制了其在实际场合中的广泛应用。

虽然已有多种优化二维黑磷在中红外光电器件方面应用的研究,但是要实现其在光电领域的实际应用仍然需要在许多方面进行深入研究,包括:

(1)通过不同掺杂方式调控黑磷同质 PN 结优化其光电响应度和光电效应的激发光波长波段范围。通过构建不同 PN 结结构提高光电探测器的效率,实现超越传统材料的新型集成光学和光电器件应用^[36]。

(2)利用黑磷的光学选择规则在宽带范围的偏振光吸收,调控二维黑磷的电子特性和光电特性。通过不同掺杂方式进一步提高偏振敏感光电探测器的光响应度^[41]。

(3)利用黑磷的应力响应,包括其对应力高度敏感的带隙、带隙的异常应力响应、可调的范德瓦尔斯相互作用和压电效应,探究其在光通信、热成像、健康监测、光谱学和气体传感等领域潜在的应用方向^[43]。

(4)通过改变黑磷与过渡金属硫族化合物堆叠的方式形成功能性的范德瓦尔斯异质结,设计和构建具有高量子效率的异质结光电二极管,优化用于室温下中红外光偏振的光电器件^[52-54]。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230015>.

参 考 文 献:

- [1] BAGAVATHIAPPAN S, LAHIRI B B, SARAVANAN T, *et al.* Infrared thermography for condition monitoring: a review [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2013, 60: 35-55.
- [2] KAHN J M, BARRY J R. Wireless infrared communications [J]. *Proc. IEEE*, 1997, 85(2): 265-298.
- [3] BAKER M J, TREVISAN J, BASSAN P, *et al.* Using Fourier transform IR spectroscopy to analyze biological materials

- [J]. *Nat. Protoc.*, 2014, 9(8): 1771-1791.
- [4] GIBSON D, MACGREGOR C. A novel solid state non-dispersive infrared CO₂ gas sensor compatible with wireless and portable deployment [J]. *Sensors*, 2013, 13(6): 7079-7103.
- [5] RAZEGHI M, NGUYEN B M. Advances in mid-infrared detection and imaging: a key issues review [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2014, 77(8): 082401-1-17.
- [6] KIM H, UDDIN S Z, LIEN D H, *et al.* Actively variable-spectrum optoelectronics with black phosphorus [J]. *Nature*, 2021, 596(7871): 232-237.
- [7] TAKAO Y, ASAHINA H, MORITA A. Electronic structure of black phosphorus in tight binding approach [J]. *J. Phys. Soc. Japan*, 1981, 50(10): 3362-3369.
- [8] ASAHINA H, MORITA A. Band structure and optical properties of black phosphorus [J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1984, 17(11): 1839-1852.
- [9] QIAO J S, KONG X H, HU Z X, *et al.* High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 4475-1-9.
- [10] LI L K, YU Y J, YE G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(5): 372-377.
- [11] LING X, HUANG S X, HASDEO E H, *et al.* Anisotropic electron-photon and electron-phonon interactions in black phosphorus [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(4): 2260-2267.
- [12] QUEREDA J, SAN-JOSE P, PARENTE V, *et al.* Strong modulation of optical properties in black phosphorus through strain-engineered rippling [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(5): 2931-2937.
- [13] ZHANG Z C, LI L K, HORNG J, *et al.* Strain-modulated bandgap and piezo-resistive effect in black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(10): 6097-6103.
- [14] HUANG S Y, ZHANG G W, FAN F R, *et al.* Strain-tunable van der Waals interactions in few-layer black phosphorus [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 2447-1-23.
- [15] MA W D, LU J F, WAN B S, *et al.* Piezoelectricity in multilayer black phosphorus for piezotronics and nanogenerators [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(7): 1905795-1-9.
- [16] LING X, WANG H, HUANG S X, *et al.* The renaissance of black phosphorus [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2015, 112(15): 4523-4530.
- [17] LIU H, NEAL A T, ZHU Z, *et al.* Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 4033-4041.
- [18] SORKIN V, CAI Y, ONG Z, *et al.* Recent advances in the study of phosphorene and its nanostructures [J]. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2017, 42(1): 1-82.
- [19] RODIN A S, CARVALHO A, CASTRO NETO A H. Strain-induced gap modification in black phosphorus [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112(17): 176801-1-5.
- [20] XU R J, ZHANG S, WANG F, *et al.* Extraordinarily bound quasi-one-dimensional trions in two-dimensional phosphorene atomic semiconductors [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2046-2053.
- [21] LIANG L B, WANG J, LIN W Z, *et al.* Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(11): 6400-6406.
- [22] LOW T, RODIN A S, CARVALHO A, *et al.* Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 90(7): 075434-1-5.
- [23] XIA F N, WANG H, JIA Y C. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 4458-1-6.
- [24] ZHANG G W, HUANG S Y, CHAVES A, *et al.* Infrared fingerprints of few-layer black phosphorus [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 14071-1-9.
- [25] ZHAO C, SEKHAR M C, LU W, *et al.* Anisotropic visible photoluminescence from thermally annealed few-layer black phosphorus [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(24): 245202-1-8.
- [26] WANG X M, JONES A M, SEYLER K L, *et al.* Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(6): 517-521.
- [27] LING X, LIANG L B, HUANG S X, *et al.* Low-frequency interlayer breathing modes in few-layer black phosphorus [J].

- Nano Lett.*, 2015, 15(6): 4080-4088.
- [28] SUGAI S, SHIROTANI I. Raman and infrared reflection spectroscopy in black phosphorus [J]. *Solid State Commun.*, 1985, 53(9): 753-755.
- [29] PHANEUF-L'HEUREUX A L, FAVRON A, GERMAIN J F, *et al.* Polarization-resolved raman study of bulk-like and davydov-induced vibrational modes of exfoliated black phosphorus [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(12): 7761-7767.
- [30] MAO N N, TANG J Y, XIE L M, *et al.* Optical anisotropy of black phosphorus in the visible regime [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(1): 300-305.
- [31] WANG Y L, CONG C X, FEI R X, *et al.* Remarkable anisotropic phonon response in uniaxially strained few-layer black phosphorus [J]. *Nano Res.*, 2015, 8(12): 3944-3953.
- [32] BUSCEMA M, GROENENDIJK D J, BLANTER S I, *et al.* Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(6): 3347-3352.
- [33] SUESS R J, LEONG E, GARRETT J L, *et al.* Mid-infrared time-resolved photoconduction in black phosphorus [J]. *2D Mater.*, 2016, 3(4): 041006-1-9.
- [34] XU M, GU Y Q, PENG R M, *et al.* Black phosphorus mid-infrared photodetectors [J]. *Appl. Phys. B*, 2017, 123(4): 130-1-5.
- [35] GUO Q S, POSPISCHIL A, BHUIYAN M, *et al.* Black phosphorus mid-infrared photodetectors with high gain [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(7): 4648-4655.
- [36] BUSCEMA M, GROENENDIJK D J, STEELE G A, *et al.* Photovoltaic effect in few-layer black phosphorus PN junctions defined by local electrostatic gating [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 4651-1-8.
- [37] WU S, CHEN, Y, WANG, X, *et al.* Ultra-sensitive polarization-resolved black phosphorus homojunction photodetector defined by ferroelectric domains [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13: 3198-1-8.
- [38] DRESSELHAUS G. Optical absorption band edge in anisotropic crystals [J]. *Phys. Rev.*, 1957, 105(1): 135-138.
- [39] BLAKEMORE J S, NOMURA K C. Intrinsic optical absorption in tellurium [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(4): 1024-1029.
- [40] WANG J F, GUDIJKSEN M S, DUAN X F, *et al.* Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires [J]. *Science*, 2001, 293(5534): 1455-1457.
- [41] HAN C Q, YAO M Y, BAI X X, *et al.* Electronic structure of black phosphorus studied by angle-resolved photoemission spectroscopy [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 90(8): 085101-1-5.
- [42] YUAN H T, LIU X G, AFSHINMANESH F, *et al.* Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus vertical p-n junction [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(8): 707-713.
- [43] CHEN Y M, LEI Y S, LI Y H, *et al.* Strain engineering and epitaxial stabilization of halide perovskites [J]. *Nature*, 2020, 577(7789): 209-215.
- [44] THOMPSON S E, ARMSTRONG M, AUTH C, *et al.* A 90-nm logic technology featuring strained-silicon [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2004, 51(11): 1790-1797.
- [45] LEE C, WEI X D, KY SAR J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [46] ÇAKIR D, SAHIN H, PEETERS F M. Tuning of the electronic and optical properties of single-layer black phosphorus by strain [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 90(20): 205421-1-7.
- [47] YE L, LI H, CHEN Z F, *et al.* Near-infrared photodetector based on MoS₂/black phosphorus heterojunction [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(4): 692-699.
- [48] CHEN P, ZHANG T T, ZHANG J, *et al.* Gate tunable WSe₂-BP van der Waals heterojunction devices [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(6): 3254-3258.
- [49] SHIM J, OH S, KANG D H, *et al.* Phosphorene/rhenium disulfide heterojunction-based negative differential resistance device for multi-valued logic [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 13413-1-8.
- [50] HUANG M Q, WANG M L, CHEN C, *et al.* Broadband black-phosphorus photodetectors with high responsivity [J]. *Adv. Mat.*, 2016, 28(18): 3481-3485.
- [51] BULLOCK J, AMANI M, CHO J, *et al.* Polarization-resolved black phosphorus/molybdenum disulfide mid-wave infrared photodiodes with high detectivity at room temperature [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(10): 601-607.

- [52] ZHU W K, WEI X, YAN F G, *et al.* Broadband polarized photodetector based on p-BP/n-ReS₂ heterojunction [J]. *J. Semicond.*, 2019, 40(9): 092001-1-8.
- [53] LV Q S, YAN F G, MORI N, *et al.* Interlayer band-to-band tunneling and negative differential resistance in van der Waals BP/InSe field-effect transistors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(15): 1910713-1-7.
- [54] YAN F G, WEI Z M, WEI X, *et al.* Toward high-performance photodetectors based on 2D materials: strategy on methods [J]. *Small Methods*, 2018, 2(5): 1700349.



李黎嘉(1996-),男,四川绵阳人,博士研究生,2021年于四川大学获得硕士学位,主要从事二维半导体材料的研究。

E-mail: lilj21@m.fudan.edu.cn



丛春晓(1981-),女,山东威海人,博士,教授,博士生导师,2012年于新加坡南洋理工大学获得博士学位,主要从事二维电子材料及其异质结构的基础物性表征调控与光电器件应用的研究。

E-mail: cxcong@fudan.edu.cn

青年编委介绍:

丛春晓,复旦大学信息科学与工程学院研究员,微纳系统中心主任,博士生导师,国家海外高层次青年人才。2012—2015年在新加坡南洋理工大学从事博士后研究工作,2015年9月加入复旦大学信息学院。迄今已在 *Nature Materials*, *Nature Communications*, *Advanced Materials* 等期刊上发表SCI论文140余篇,SCI他引7600余次,web of science H因子47。主持国家自然科学基金面上项目、上海市面上项目等,承担科技部国家重点研发计划等多项重大科研项目。获澳大利亚第四届二维材料与技术国际会议“青年科学家奖”、复旦大学“巾帼创新奖”、复旦大学“三八红旗手”、日本亚洲纳米会议“会议奖”等。担任《发光学报》青年编委、*Scientific Reports* 编委、*Frontiers in Chemistry* 副编辑。