

文章编号: 1000-7032(2025)09-1694-09

电场驱动少层黑磷激子近红外发光器件

梁雅宁^{1,2}, 张君蓉², 王思源², 王相懿², 姚允²,
邢娟娟^{1*}, 王俊勇^{2*}, 张凯^{2*}

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444;

2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 创新实验室, 江苏 苏州 215123)

摘要: 二维半导体具有原子层极限厚度和范德华集成特性, 发光在室温下由激子主导, 是微纳光电子器件的前沿研究材料。其中, 电激发的激子发光器件是研究其新奇发光物理和推进微纳光电器件集成应用的关键。当前, 二维半导体激子发光器件主要集中于可见光波段, 近红外通讯波段电致发光器件的构筑还存在挑战。本研究基于双层和三层黑磷的激子近红外荧光特性, 利用横向电场对其激子发光进行调控, 并进一步构筑了电场驱动的非注入型激子近红外发光器件, 工作波长分别为 1 150 nm 和 1 500 nm 附近。利用少层黑磷激子构筑的近红外电驱动发光器件拓展了二维材料电致发光器件的波段, 为近红外微纳发光器件提供了新的材料与路径。

关键词: 二维材料; 黑磷; 激子; 近红外; 发光二极管

中图分类号: TN312.8 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250099 CSTR: 32170.14.CJL.20250099

Electric Field-driven Near-infrared Light-emitting Diodes from
Excitons in Few-layer Black PhosphorusLIANG Yaning^{1,2}, ZHANG Junrong², WANG Siyuan², WANG Xiangyi², YAO Yun²,
XING Juanjuan^{1*}, WANG Junyong^{2*}, ZHANG Kai^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. i-Lab, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics (SINANO), Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China.)

* Corresponding Authors, E-mail: xingjuanjuan@shu.edu.cn; jwyang2022@sinano.ac.cn; kzhang2015@sinano.ac.cn

Abstract: Two-dimensional (2D) semiconductors, characterized by atomic-layer thickness and van der Waals integration capability, exhibit exciton-dominated luminescence at room temperature, making them frontier materials for micro/nano optoelectronic devices. Electrically driven exciton light-emitting devices are crucial for exploring novel luminescent physics and advancing integrated optoelectronics applications. Currently, exciton-based light-emitting devices in 2D semiconductors primarily focus on the visible spectrum, while the fabrication of near-infrared (communication band) electroluminescent devices remains challenging. This study demonstrates electric-field-modulated excitonic near-infrared emission in bilayer and trilayer black phosphorus, and constructs injection-free exciton light-emitting devices driven by lateral electric fields. These devices operate at wavelengths around 1 150 nm and 1 500 nm, respectively. The realization of electrically driven near-infrared exciton devices using few-layer black phosphorus expands the spectral range of 2D material-based electroluminescent devices, providing new materials and pathways for near-infrared light-emitting devices.

Key words: two-dimensional materials; black phosphorus; exciton; near-infrared; light-emitting diodes

收稿日期: 2025-03-26; 修订日期: 2025-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(62274175, T2325025); 国家重点研发计划(2021YFA1200804); 江苏省重点研发计划(BE2023009-5); 江苏省自然科学基金省市联合资助项目(BK20232044); 苏州基础研究项目(SJC2023004); 姑苏领军人才项目(ZXL2023166)
Supported by National Natural Science Foundation of China(62274175, T2325025); National Key R&D Program of China (2021YFA1200804); Jiangsu Province Key R&D Program(BE2023009-5); Basic Research Program of Jiangsu(BK20232044); Suzhou Basic Research Program (SJC2023004); Gusu Leading Talents Program (ZXL2023166)

1 引言

光电集成芯片的发展对光电器件的小型化与集成兼容性提出了新的需求。二维半导体具有原子级的平整度且表面无悬挂键,易与其他材料异质集成而不存在晶格失配问题,具有微型化、可控、易于集成等特性,近年来受到了广泛关注^[1-4]。由于维度降低产生的量子限制效应与减弱的介电屏蔽,二维材料的激子效应得到增强,激子结合能可高达数百毫电子伏特,表现出强光与物质相互作用,展现出独特的激子发光特性^[5-7]。开发二维半导体激子电致发光(EL)器件对研究其新奇发光物理和推进微纳光电器件集成应用具有重要意义。

近十年来,研究者已开发了多种基于二维过渡金属硫族化合物(TMDC)的电致发光器件结构,包括PN结、金属-绝缘体-半导体(MIS)、量子阱(QW)等结构^[8],大多工作于可见光波段。与厚层材料相比,基于原子层厚度二维半导体材料构筑发光二极管(LED)存在一些独特的挑战,比如接触电阻大难以实现欧姆接触,材料与金属、石墨烯电极接触导致的电荷转移与发射性能下降,载流子注入效率低,PN结掺杂导致器件结构复杂等。其中,如何向单层半导体中有效注入载流子,且将其限制在半导体内,是构筑EL器件的一大难题。2022年,清华大学宁存政团队报道了一种无需发光材料和电极接触及载流子注入的EL结构,实现了TMDC中激子的有效电激发^[9]。其利用二维材料大的激子结合能,材料中载流子在电场中被加速,通过碰撞电离有效形成激子并辐射复合。然而,基于TMDC的EL器件所需的驱动电压较高,且TMDC材料限制了波段的拓展。黑磷(BP)具有不受厚度限制的直接带隙以及高度各向异性特性,在光电子器件领域受到了人们的广泛关注^[10-11]。其中,双层(2L)与三层(3L)黑磷的激子发光位于近红外通讯波段,具有优异的应用前景^[12-14],然而,基于其构筑的近红外电致发光器件还存在挑战。

本研究聚焦于近红外波段发光的双层和三层黑磷材料,采用非接触电场驱动模式,研究了激子在横向电场调控下的发光行为特征。并进一步通过构建基于叉指电极结构的电场驱动EL器件,对黑磷的近红外发光特性进行了分析。结果表明,与相同结构的TMDC基LED相比,黑磷基器件将

发光波长拓展至近红外1 500 nm波段,且具有更低的驱动电压阈值。通过分析不同厚度黑磷材料中激子发光开启电压及发光强度变化的特点,揭示了具有不同结合能的激子在强电场下的驱动发光现象。研究表明,少层黑磷可用于构筑近红外通讯波段激子电致发光器件,展示出其在下一代光子集成技术应用中的潜力。

2 实验

2.1 发光器件制备

黑磷晶体通过化学气相输运法制备而成。为了进一步提高晶片质量,采取双向化学气相输运(BVT)策略,制备出了单晶性良好且易于剥离的黑磷薄片,具体步骤见我们之前的工作^[15]。黑磷表面存在的孤对电子使其容易在空气中发生降解,为保证少层黑磷的本征荧光特性,材料制备和器件搭建全程在高纯氮气氛围手套箱中进行。首先,将黑磷薄片通过胶带机械剥离至聚二甲基硅氧烷(PDMS)衬底上,使用光学显微镜判断层数。接着采用聚碳酸酯(PC)干法转移技术,从最顶层保护层六方氮化硼(hBN)开始依次拾起黑磷和hBN绝缘层,构筑hBN/BP/hBN异质结,并转移至氧化硅/硅衬底上预先通过电子束光刻、电子束蒸发制备的铬(10 nm)/金(70 nm)电极上。通过三氯甲烷、丙酮清洗去除表面PC薄膜,最后将器件置于通有高纯氩气的管式炉中150 °C下退火1 h,提升器件中材料间及材料与电极间的接触。

2.2 器件测试

近红外微区光致发光(PL)与微区EL信号通过复享光学的golite solution-PL系统进行测量,在该系统中发光信号由50倍近红外物镜采集,并提供配有低温铟镓砷探测器(Teledyne Princeton Instruments, PYR-1024-17)的光谱仪(Teledyne Princeton Instruments, HRS-500SS)或复享光学微型光谱仪(NIR1700)。近红外PL使用532 nm连续激光激发。通过Keysight B1500A半导体参数分析仪对器件施加电压并进行电学测试。器件在测试过程中置于真空冷台内(飞斯科,S-500),真空度稳定在 10^{-4} Pa,通过液氮制冷控制测试温度。黑磷中红外PL使用1 600 nm脉冲激光激发(80 MHz, 100 fs),通过15倍红外物镜采集信号,引导至配备液氮制冷的铽化铟固体探测器(Horiba, DSS-IS020L; 探测范围:2.0~5.5 μm)的光谱仪(Horiba, iHR

320), 并使用锁相放大器 (Stanford Research systems, SR830) 提高探测信号的信噪比。

3 结果与讨论

3.1 高质量黑磷晶体及少层黑磷激子发光

图 1(a) 为黑磷的原子结构特征, 其独特的褶皱蜂窝状晶格结构使得黑磷在不同晶轴方向上表现出各向异性的光响应行为, 扶手椅 (armchair, x) 方向最强, 之字形 (zigzag, y) 方向最弱。黑磷的带隙具有显著的层数依赖性, 随层数减少带隙增大, 发光范围可覆盖可见光 (单层)、近红外 (少层) 到中红外约 $3.8 \mu\text{m}$ (块体) 的宽范围^[16]。高质量的黑磷单晶是通过机械剥离获取少层黑磷 (磷烯) 的基础, 然而高质量黑磷晶体的制备相较于其他典型二维材料 (例如石墨、二硫化钼等) 面临较大挑战, 一般与黑磷较为苛刻的生长条件有关^[17]。我们近期发展了 BVT 策略生长出大而平整、有光泽的黑

磷晶片, 如图 1(b) 所示, 这为获取对应近红外波段发光的双层和三层磷烯提供了保障^[15]。图 1(c) 展示了黑磷晶体的 X 射线衍射图样 (XRD), 可观察到 4 个尖锐的衍射峰, 分别归属于黑磷 (020)、(040)、(060) 及 (080) 晶面, 未检测到其他衍射信号杂峰, 证明 BVT 方法所制备的黑磷单晶样品的纯度高, 单晶结构良好。图 1(d) 的高分辨率透射电镜 (HRTEM) 结果展示了黑磷 (110) 面规则清晰的点阵条纹, 没有观察到明显的空位或其他缺陷。通过拉曼光谱表征发现, 黑磷的拉曼光谱中 3 个主峰分别对应特定的晶格振动模式: 面外 A_g^1 振动峰 (365 cm^{-1})、面内 B_{2g} 振动峰 (438 cm^{-1}) 及面内 A_g^2 振动峰 (466 cm^{-1})^[18-19]。此外, 我们在室温下对黑磷晶体进行了 PL 测试, 发光峰中心位于中红外波段 $3.8 \mu\text{m}$, 对应块体黑磷 0.32 eV 的带隙能量, 观测到的 PL 光谱信号强度高且峰型平滑清晰。以上几种表征手段体现出所生长黑磷晶体的高质量。

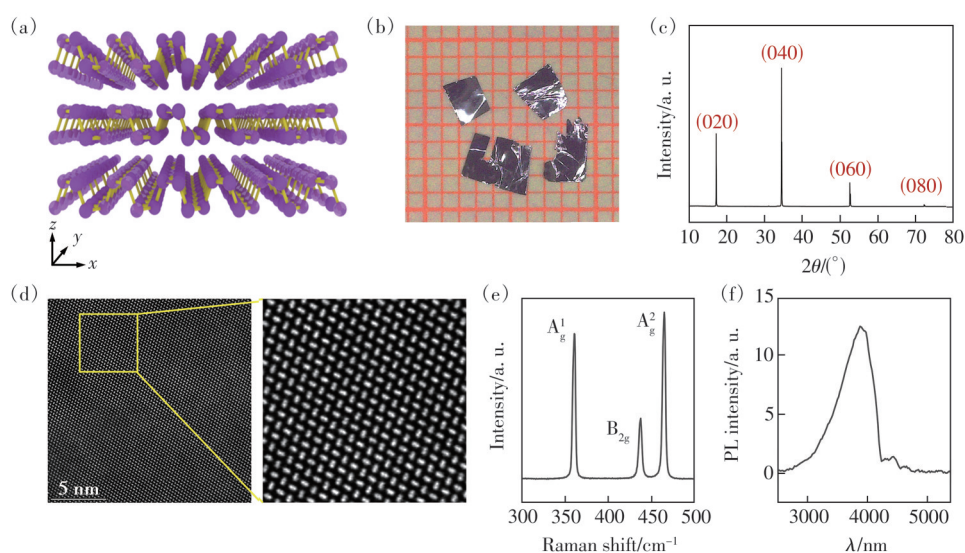


图 1 高质量黑磷晶体。(a)黑磷层状原子结构示意图;(b)双向气相输运生长得到的黑磷晶片示意图,红色小格长度为 1 mm;(c)XRD 测试结果;(d)高分辨透射电镜表征结果;(e)黑磷拉曼光谱;(f)室温黑磷晶体 PL 谱

Fig.1 Characterization of BP crystal quality. (a)Schematic diagram of the layered atomic structure of BP. (b)Schematic illustration of BP crystal flakes grown *via* bidirectional vapor transport, each red grid unit represents 1 mm in length. (c)XRD patterns of BP crystals. (d)HRTEM characterization of BP crystal. (e)Raman spectrum of BP flakes. (f)PL property of BP flake at 300 K

大而平整的黑磷薄片为通过机械剥离方法获得较大面积的少层黑磷奠定了基础,图 2(a)、(c)展示了在 PDMS 衬底上机械剥离的典型黑磷薄层。通过固定显微镜白光光源强度与积分时间 (10 ms),定义光学对比度 (C) 为黑磷与 PDMS 衬底的反射光强度差异 ($C = C_{\text{BP}} - C_{\text{PDMS}}$)。光学显微镜白光成像对比度可分解为红绿蓝 (RGB) 三通道

的差异。由于材料与衬底的折射率和消光系数会随波长变化,导致不同颜色波长光的反射率会有差异,表现为 RGB 三通道对比度数值不同。由此,结合荧光光谱验证其层数,建立出基于 RGB 三色通道灰度图像的反射强度差异以快速判断层数的方法。图 2(b)、(d)显示了沿两条白色虚线少层黑磷的 RGB 通道测试分析结果,蓝色通道的

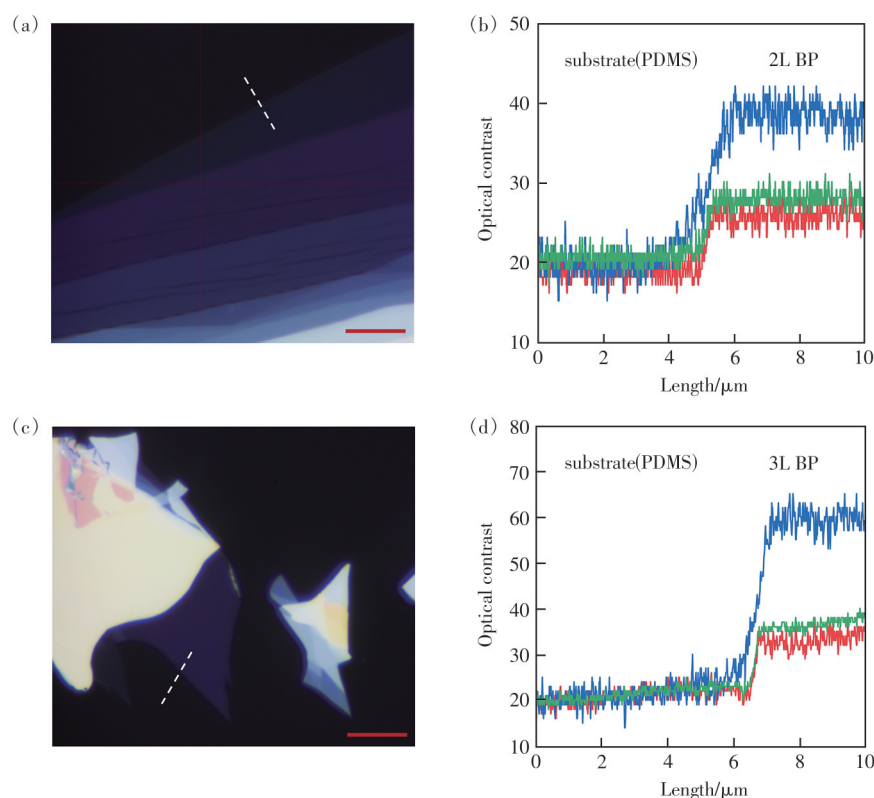


图2 机械剥离少层黑磷。PDMS衬底上(a)双层和(c)三层黑磷图像,比例尺:10 μm ; (b)、(d)光学对比度层数判断:PD-MS衬底与双层黑磷的蓝色通道反射强度相差约20,三层约为40

Fig.2 Mechanical exfoliation of few-layer BP. (a) 2L BP and (c) 3L BP on PDMS substrate, scale bar: 10 μm . (b), (d) Optical contrast layer number determination: The difference in blue channel reflection intensity between the PDMS substrate and 2L black phosphorus is approximately 20, while that for the 3L is around 40

反射强度对比度更高、层数敏感性更显著,我们优先选用其光学对比度来判断层数。该方法方便快捷,对材料无损伤,准确度高,为器件构筑提供了便利。

少层黑磷的PL特性如图3所示。双层与三层黑磷发光峰位中心分别位于约1100 nm(1.13 eV)与1500 nm(0.83 eV),与先前文献报道一致^[20]。图3(a)、(d)分别展示了双层与三层材料PL信号随温度的变化,表现为随温度升高发光中心红移,且强度有所下降。峰位红移可以归因于温度变化的带隙效应^[21],而强度下降则体现了温度升高带来了声子等非辐射复合通道。图3(b)、(e)展示了PL信号的积分强度随激发光功率的变化,在半对数尺度下呈线性关系,斜率 α 都约等于1,证明发光是来自黑磷激子的发射,排除了缺陷发光等因素。发光谱见补充文件图1, α 稍大于1可能源于低激发功率下激子向缺陷态的转移损耗^[22]。图3(c)、(f)为PL偏振测试结果,两个样品都表现出大于90%的偏振度,沿着 armchair 方向有最强的光发射, zigzag 方向最弱。除变温PL测试外,其他

测试均在78 K下进行。

3.2 少层黑磷激子发光的电场调控

半导体发光性能的有效调控是其实际应用的关键因素,当前主流的调控手段包括对材料施加电场、应力、压力等。其中,使用电场调控的效果尤为显著,通过控制激子、带电激子在二维平面上的再分布,可精确调控器件的发光强度与峰位能量等性质^[23]。我们构筑了图4(a)所示的一对金电极上 hBN/BP/hBN 的结构,两个金属电极间距为400 nm,下层 hBN 的作用为绝缘黑磷与电极,上层 hBN 有效保护黑磷。图4(b)为器件光镜图像,白线框范围为黑磷材料,红圈表示PL的测试采集位置。当偏置电压(V_b)为0时,黑磷中的自由载流子均匀地分布在薄层材料中,PL由中性激子主导。在 V_b 作用下,两个电极间产生的电场使得双层黑磷中的载流子产生定向移动从而改变空间分布状况,实现对材料的局部掺杂,从而有效调制黑磷的PL发射。

图4(c)展示了室温下随 V_b 变化PL的演变趋势。当 $V_b > 0$ 时,器件会产生方向向左的横向电场,

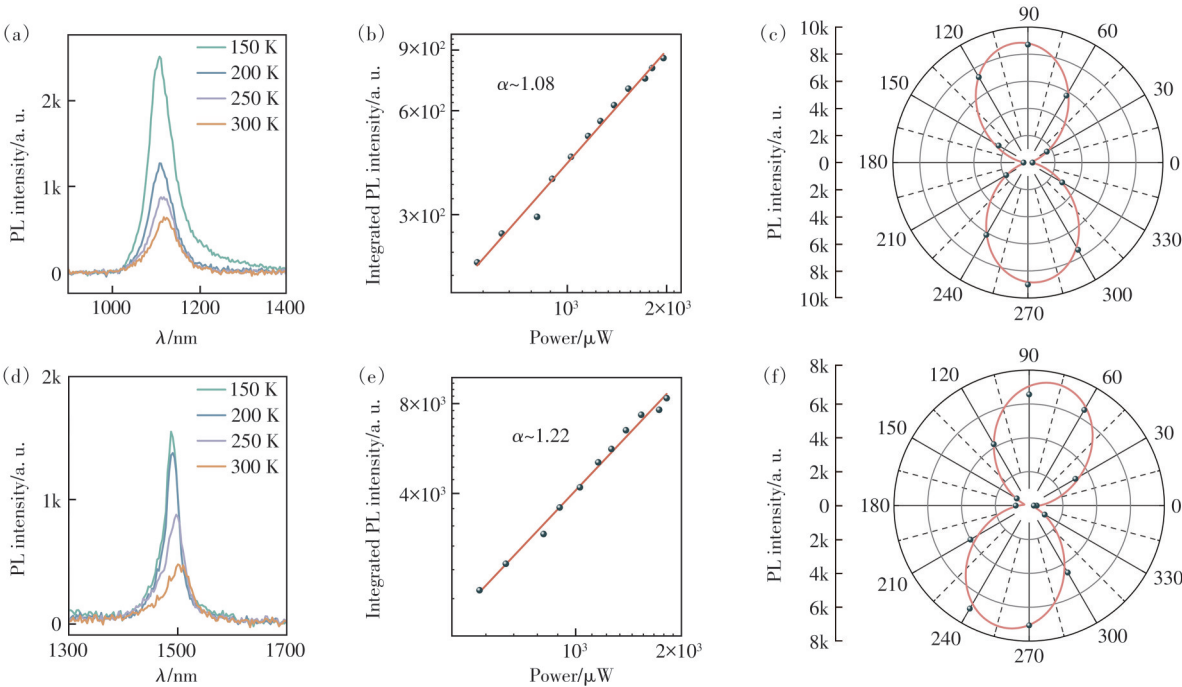


图3 少层黑磷PL性能表征。(a)双层与(d)三层黑磷的变温PL光谱演化;(b)双层与(e)三层黑磷的PL强度随激发光功率变化的函数关系;(c)双层与(f)三层黑磷的PL偏振发光特性

Fig.3 PL characterization of few-layer BP. Temperature-dependent PL spectra evolution of (a) 2L BP and (d) 3L BP. Power-dependent PL intensity of (b) 2L and (e) 3L BP. Polarization-resolved PL characteristics of (c) 2L and (f) 3L BP

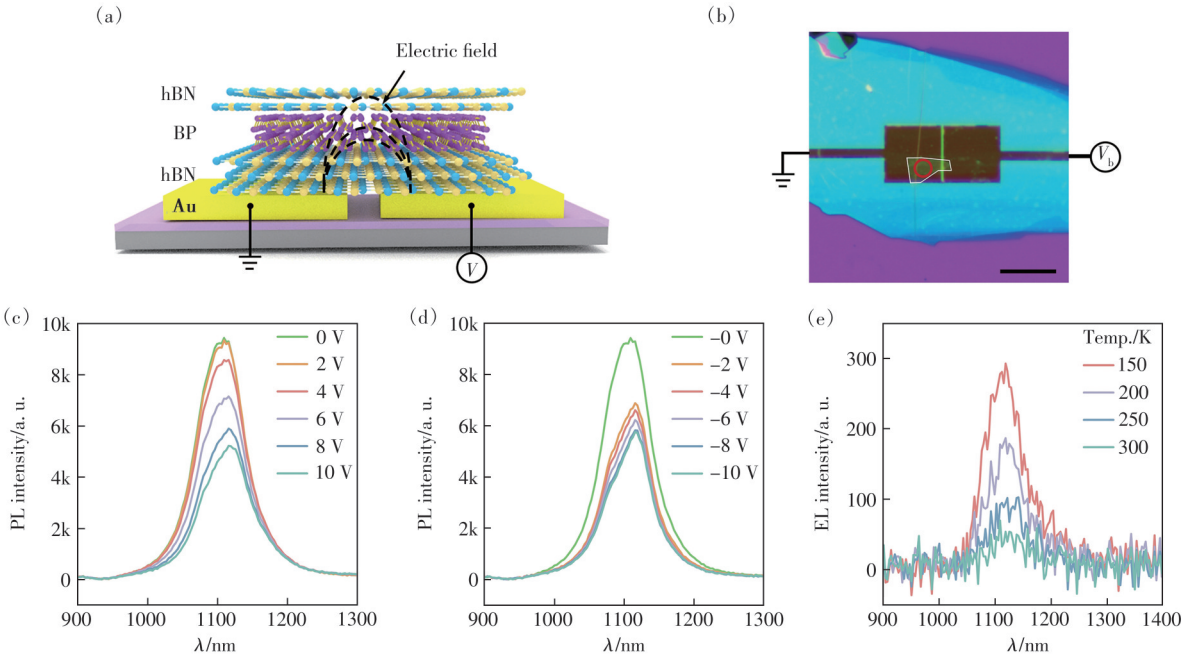


图4 电场调制双层黑磷PL与EL性能测试。(a)hBN/BP/hBN/Au异质结电场调制器件结构示意图;(b)器件光镜图像,比例尺:20 μm ;(c)直流正偏压和(d)直流负偏压下PL信号变化趋势;(e)交流电压驱动的金对电极EL信号温度依赖性

Fig. 4 Electric-field modulation of PL and EL characterization in 2L BP. (a)Schematic of the hBN/BP/hBN/Au heterostructure for electric-field modulation. (b)Optical micrograph of the device, scale bar: 20 μm . Evolution of PL signals under (c) direct current (DC) positive bias and (d) DC negative bias. (e)Temperature dependence of alternating current (AC) voltage-driven EL emission from a pair of Au electrodes

电子和空穴在电场作用下会产生定向移动,在测试位置产生空穴的有效积累,额外的空穴会形成相对中性激子发射能量较低的正带电激子,由于带电激子的结合能相比激子结合能有所降低,所

以在室温时其辐射率相对中性激子较弱。随电压增大积累的空穴变多, 正带电激子逐步主导发光, PL强度表现出逐步下降的趋势, 同时发光峰位红移。同理, 当 $V_b < 0$ 时, 在电子的积累下, 测试位置的黑磷 PL 由负带电激子逐步主导, 峰位红移, PL 强度下降, 但其相对正偏压强度下降速度更快, 这是由于黑磷内部存在相对较多的电子导致的。

随后我们将直流偏压 V_b 改为交流电压, 在足够高的电压大小和电压频率下, 两个金属电极的间隙位置观测到了 EL 发射。发射机制的关键是利用二维材料高的激子结合能^[9], 双层与三层黑磷的激子结合能已经被证明分别在 200 meV 与 150 meV 附近^[24], 这与单层 TMDC 材料大小相当。在电场的作用下, 材料中固有的载流子被驱动加速, 当动能积累到一定程度后, 高能漂移的粒子会与晶格发生非弹性碰撞, 将能量转移至价电子, 从而激发出激子并复合产生 EL 信号。而通过切换电场方向可使上述发光过程持续进行。图 4(e) 展示了不同温度下的 EL 发射, 电压大小为 ± 10 V, 频率为 1 MHz。EL 峰位与 PL 峰位一致, 且同图 3 中

PL 的温度依赖演变特性一致, 随温度升高 EL 信号发生红移, 证明 EL 发光是来源于激子的辐射复合。

3.3 黑磷激子电场驱动发光器件

三层黑磷激子的发光在 1 500 nm 附近, 接下来我们系统研究其在电场驱动下的电致发光。我们将 hBN/BP/hBN 异质结转移到拥有多个电极间隙的叉指电极结构上, 以提升器件的发光空间范围和发光强度。图 5(a) 为氧化硅衬底上叉指电极的扫描电子显微镜 (SEM) 图像, 叉指电极的宽度为 3 μm , 指间距离为 400 nm, 电极间的缝隙没有粘连, 边界清晰。图 5(b) 展示了器件结构的侧视图, 同时标明了器件的电压施加、电场分布和发光位置。对搭建完成后的器件进行电学测试, 结果见补充文件图 2, 表明电极间无接触, 排除了载流子从底部电极通过 hBN 层注入到黑磷材料中的可能。图 5(c) 为 78 K 下随电压变化 EL 信号的演变, 可以看到在电压为 9 V 即可探测到发光, 对应的电场强度为 22.5 V/ μm , 同时还在相同结构的双层器件中观

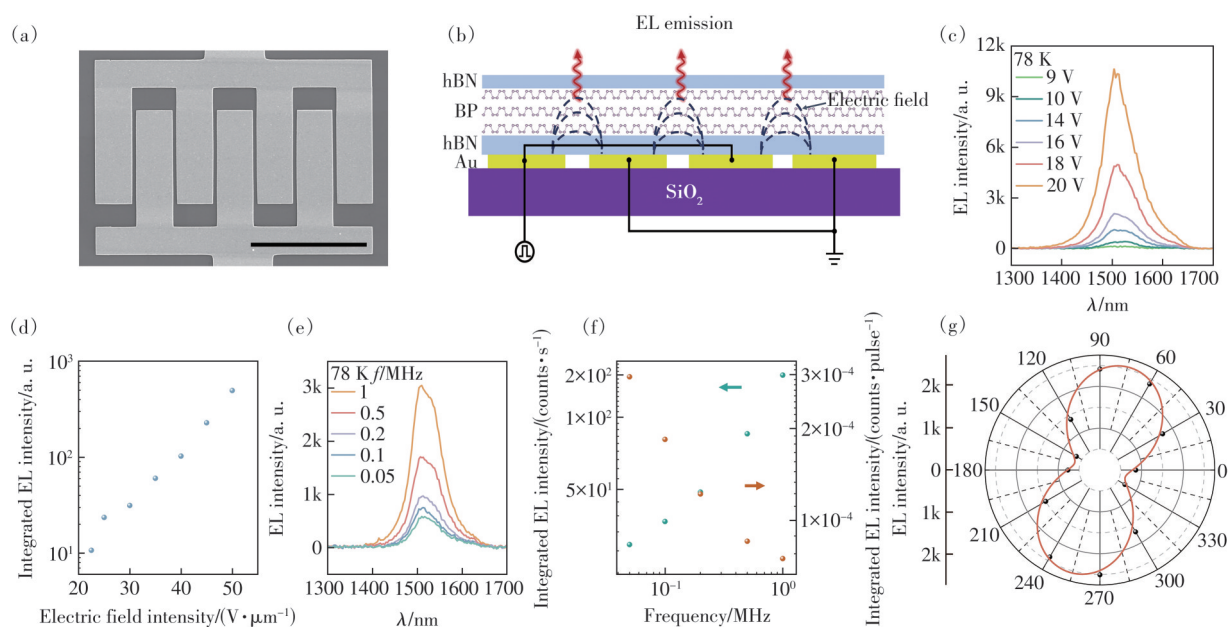


图5 基于叉指电极结构的三层黑磷 EL 性能表征。(a)叉指电极 SEM 图像, 比例尺: 10 μm ; (b)器件结构侧视图, 含电压施加、电场分布、发光区域信息; (c)EL 信号的电压依赖特性; (d)半对数尺度下 EL 强度随电场强度变化的函数关系; (e)EL 信号的频率响应特性; (f)半对数尺度下单位时间内 (蓝色) 与单个脉冲下 (橙色) EL 积分强度随频率变化的演化规律; (g)EL 信号的偏振发光特性

Fig.5 EL characterization of 3L BP with interdigitated electrodes (IDE) architecture. (a) SEM image of the IDE structure, scale bar: 10 μm . (b) Side view of the device structure, including voltage application, electric field distribution, and light-emitting region information. (c) Voltage-dependent EL characteristics. (d) EL intensity *versus* electric field intensity in semi-logarithmic scale. (e) Frequency-dependent EL response. (f) Frequency evolution of time-integrated EL intensity (blue) and single-pulse EL intensity (orange) in semi-logarithmic representation. (g) Polarization-resolved EL characteristics

察到了低至 4 V 的开启电压(补充文件图 3, 电场强度 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$), 相对 TMDC 基同结构 LED 的开启电压有较大降低^[9]。这可归因为黑磷材料相较于 TMDC 材料具有更低的带隙和更长的载流子平均自由程^[19,25]。我们发现, EL 发光中心波长位于 $\sim 1506 \text{ nm}$, 相比图 3(d) 中 PL 测试结果发生了红移, 这是由于黑磷的带隙及激子结合能的大小受到了底部电场的影响^[26-28]。同时, 由于黑磷激子发光对周围介电环境极度敏感, 介电环境的改变也会导致黑磷发光峰位移动^[29-30], 这些因素的共同作用导致激子跃迁能量移位。器件的发光强度随电场强度增大而增大, 如图 5(d) 所示, 这是由于高的电场更有利于电子的碰撞电离和激子的形成。图 5(e) 显示了增大交流驱动电压频率下, EL 强度增大, 且发光峰位无明显偏移。图 5(f) 展示了单位时间内发光强度(蓝色球)以及单个脉冲内的发光强度(橙色

球)随频率的变化关系。可以看出, 随着驱动频率增大, 单位时间的发光强度增大, 这是由于电场切换频率增大使得单位时间内发光脉冲增加。同时, 随着驱动频率增大, 单次脉冲下发光强度有减小趋势, 这可归因于过高的电压切换频率使得部分载流子难以达到碰撞电离的临界能量^[9]。图 5(g) 为 EL 发射的偏振测试结果, 与 PL 类似展现出线偏振特性, 同样沿着 armchair 方向信号最强。

此外, 我们利用同时拥有双层和三层的黑磷材料(图 6(a))制备了 hBN/BP/hBN 异质结, 将其转移至叉指电极上, 如图 6(b) 所示。图 6(c) 展示了在施加交流电压时不同层数的材料会同时发射对应波长的近红外 EL 信号。我们发现, 该 EL 器件展示出两个特点: (1) 三层相对双层具有更小的开启电压; (2) 随着电场强度增大, 双层黑磷的发光相对三层黑磷, 强度增长更快。

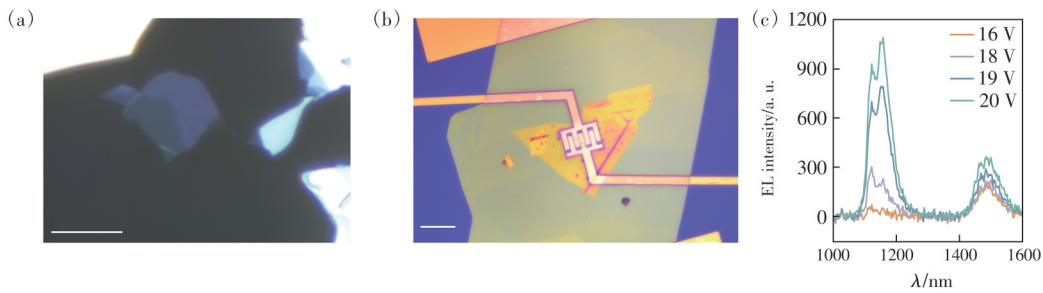


图 6 多波长近红外发光二极管。(a)材料光镜图像,比例尺: $10 \mu\text{m}$; (b)器件光镜图像,比例尺: $20 \mu\text{m}$; (c)EL 信号电压依赖特性

Fig.6 Multi-wavelength near-infrared LED. (a)Optical microscope image of the material, scale bar: $10 \mu\text{m}$. (b)Optical microscope image of the device, scale bar: $20 \mu\text{m}$. (c)Voltage-dependent characteristics of the EL signal

开启电压与碰撞电离发光的临界电场(F_c)有关。公式(1)反映了 F_c 大小的影响因素^[9]:

$$e\lambda_m F_c = 1.5E_x, \quad (1)$$

e 为基本电荷, λ_m 为材料的平均自由程, E_x 为激子发射能量。由于双层与三层黑磷的平均自由程差别较小, 影响临界电场强度的主要因素即为激子发射能量。显然, 双层激子的发光能量 (1.13 eV) 大于三层激子的发光能量 (0.83 eV), 故而需要更大的开启电压。

在大的场强作用下, 激子除了辐射复合发光, 还有一定概率会发生碰撞解离, 激子解离率 τ 的影响因素如公式(2)所示^[9]:

$$\tau = A \exp\left(-\frac{F_d}{F}\right), \quad (2)$$

其中, F 为场强大小, F_d 为激子解离的临界电场强度, A 为常数系数。激子解离的临界电场强度

$F_d = \frac{E_b}{ed}$, E_b 为激子结合能, d 为激子玻尔半径。由于双层黑磷相对三层有更大的激子结合能与更小的玻尔半径^[23], 所以临界解离电场强度更大, 激子解离率更低。因此, 在电压增加过程中, 双层发光强度相对三层随电压强度增加更快。

同时, 我们观察到双层黑磷的 EL 发射中, 随着电压增大带电激子发光逐步占据主导地位。如上文所述, 叉指电极上材料中载流子的分布会受到横向电场的调节。低电压下, 电极间隙中性区的中性激子主导发光; 随电压升高, 电极上方的 n/p 掺杂区电场增大, 载流子动能超过碰撞阈值后, EL 发射范围向掺杂区扩展, 带电激子辐射逐步占据主导。

4 结 论

本工作利用横向电场对少层黑磷面内载流

子分布进行调控,研究了室温下激子与带电激子的电场调控发光特性,并在高速切换电场下实现了基于双层和三层黑磷的近红外发光二极管器件。通过分析双层和三层发光器件中电致发光开启电压与发光强度变化的规律,揭示了具有不同结合能的激子在强电场下的驱动发光现象。三层黑磷的发光处于通讯波段附近,在硅基光电

子集成技术中具有应用潜力,为开发超紧凑、低成本和微型化的片上近红外光源提供了新的途径。

本文补充文件和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.20250099>

参 考 文 献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] 胡思奇,田睿娟,甘雪涛. 面向硅基光电子混合集成的二维材料探测器 [J]. 中国光学, 2021, 14(5): 1039-1055.
HU S Q, TIAN R J, GAN X T. Two-dimensional material photodetector for hybrid silicon photonics [J]. *Chin. Opt.*, 2021, 14(5): 1039-1055. (in Chinese)
- [3] 张金月,吕俊鹏,倪振华. 二维材料异质结高灵敏度红外探测器 [J]. 中国光学, 2021, 14(1): 87-99.
ZHANG J Y, LYU J P, NI Z H. Highly sensitive infrared detector based on a two-dimensional heterojunction [J]. *Chin. Opt.*, 2021, 14(1): 87-99. (in Chinese)
- [4] AHMED T, ZHA J, LIN K K H, *et al.* Bright and efficient light-emitting devices based on 2D transition metal dichalcogenides [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(31): 2208054.
- [5] MAK K F, SHAN J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides [J]. *Nat. Photonics*, 2016, 10(4): 216-226.
- [6] HUANG Y J, DANG Z B, HE X, *et al.* Engineering of single-photon emitters in hexagonal boron nitride [Invited] [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2022, 20(3): 032701.
- [7] HUANG S Y, WANG C, XIE Y G, *et al.* Optical properties and polaritons of low symmetry 2D materials [J]. *Photonics Insights*, 2023, 2(1): R03.
- [8] WANG J Y, VERZHBITSKIY I, EDA G. Electroluminescent devices based on 2D semiconducting transition metal dichalcogenides [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(47): 1802687.
- [9] FENG J B, LI Y Z, ZHANG J X, *et al.* Injection-free multiwavelength electroluminescence devices based on monolayer semiconductors driven by an alternating field [J]. *Sci. Adv.*, 2022, 8(5): eabl5134.
- [10] 李黎嘉,丛春晓. 二维黑磷的光电特性及光电器件研究进展 [J]. 发光学报, 2023, 44(6): 995-1005.
LI L J, CONG C Y. Optoelectronic properties and photodetection of two-dimensional black phosphorus [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(6): 995-1005. (in Chinese)
- [11] 冯凯,冯琳,李国辉,等. 黑磷二维材料制备及其光电子器件研究进展 [J]. 发光学报, 2021, 42(11): 1686-1700.
FENG K, FENG L, LI G H, *et al.* Research progress on fabrication of thin black phosphorus materials and its optoelectronic devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1686-1700. (in Chinese)
- [12] YANG J, XU R J, PEI J J, *et al.* Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene [J]. *Light Sci. Appl.*, 2015, 4(7): e312.
- [13] 黄申洋,张国伟,汪凡洁,等. 二维黑磷的光学性质 [J]. 物理学报, 2021, 70(2): 027802.
HUANG S Y, ZHANG G W, WANG F J, *et al.* Optical properties of two-dimensional black phosphorus [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2021, 70(2): 027802. (in Chinese)
- [14] HUANG L, ANG K W. Black phosphorus photonics toward on-chip applications [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2020, 7(3): 031302.
- [15] WANG S Y, CHEN C, LIANG Y N, *et al.* High yield growth of centimeter-sized black phosphorus single crystal thin flakes through bidirectional vapor transport [J]. *Sci. China Mater.*, 2025, 68(1): 217-225.
- [16] HIGASHITARUMIZU N, UDDIN S Z, WEINBERG D, *et al.* Anomalous thickness dependence of photoluminescence quantum yield in black phosphorous [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2023, 18(5): 507-513.
- [17] WANG Y J, YU Q, LI J, *et al.* Insight into the growth mechanism of black phosphorus [J]. *Front. Phys.*, 2023, 18(4):

43603.

- [18] SURRENTE A, MITIOGLU A A, GALKOWSKI K, *et al.* Excitons in atomically thin black phosphorus [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93(12): 121405.
- [19] 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(1): 4458.
- [20] LI L K, KIM J, JIN C H, *et al.* Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2017, 12(1): 21-25.
- [21] HUANG S Y, WANG F J, ZHANG G W, *et al.* From anomalous to normal: temperature dependence of the band gap in two-dimensional black phosphorus [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125(15): 156802.
- [22] YE Z L, WALDECKER L, MA E Y, *et al.* Efficient generation of neutral and charged biexcitons in encapsulated WSe₂ monolayers [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 3718.
- [23] WANG Y M, ZHANG J R, REN T H, *et al.* Electrical control of excitonic oscillator strength and spatial distribution in a monolayer semiconductor [J]. *Nano Res.*, 2024, 17(9): 8424-8430.
- [24] ZHANG G W, CHAVES A, HUANG S Y, *et al.* Determination of layer-dependent exciton binding energies in few-layer black phosphorus [J]. *Sci. Adv.*, 2018, 4(3): eaap9977.
- [25] LI L K, YU Y J, YE G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(5): 372-377.
- [26] ZHOU J, CAI T Y, JU S. Giant stark effect in two-dimensional hitorf's phosphorene [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2022, 17(5): 054047.
- [27] LI D, XU J R, BA K, *et al.* Tunable bandgap in few-layer black phosphorus by electrical field [J]. *2D Mater.*, 2017, 4(3): 031009.
- [28] DENG B C, TRAN V, XIE Y J, *et al.* Efficient electrical control of thin-film black phosphorus bandgap [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 14474.
- [29] KAMBAN H C, PEDERSEN T G, PERES N M R. Anisotropic Stark shift, field-induced dissociation, and electroabsorption of excitons in phosphorene [J]. *Phys. Rev. B*, 2020, 102(11): 115305.
- [30] QIU D Y, JORNADA F HDA, LOUIE S G. Environmental screening effects in 2D materials: renormalization of the band-gap, electronic structure, and optical spectra of few-layer black phosphorus [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(8): 4706-4712.



梁雅宁(2000-),女,河北石家庄人,硕士研究生,2022年于河北工业大学获得学士学位,主要从事二维半导体发光器件的研究。

E-mail: ynliang2023@sinano. ac. cn



王俊勇(1990-),男,河南周口人,博士,项目研究员,博士生导师,2018年于新加坡国立大学获得博士学位,主要从事二维半导体材料与发光器件的研究。

E-mail: jywang2022@sinano. ac. cn



邢娟娟(1980-),女,河南周口人,博士,副教授,硕士生导师,2007年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事材料的电子显微学的研究。

E-mail: xingjuanjuan@shu. edu. cn



张凯(1983-),男,湖北仙桃人,博士,研究员,博士生导师,2011年于中国香港理工大学获得博士学位,主要从事二维材料生长、太赫兹探测及发光器件的研究。

E-mail: kzhang2015@sinano. ac. cn