



金基底引导制备二维黑磷及其生长机理

后羿, 冯思敏, 赵仕龙, 刘明强, 刘碧录*

清华大学, 深圳盖姆石墨烯中心, 清华-伯克利深圳学院, 清华大学深圳国际研究生院材料研究院, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: bilu.liu@sz.tsinghua.edu.cn

2020-11-30 收稿, 2021-01-16 修回, 2021-02-10 接受, 2021-02-25 网络版发表

国家自然科学基金(51920105002, 51991340)、广东省珠江人才团队项目(2017ZT07C341)、深圳市工业和信息化局“石墨烯制造业创新中心”项目(201901171523)和深圳市科技创新委员会基础研究重点项目(JCYJ20200109144620815, JCYJ20200109144616617)资助

摘要 二维材料是近年来材料科学和凝聚态物理学的前沿研究方向. 在众多的二维材料中, 黑磷(black phosphorus, BP)因其独特的带隙、优异的光学和电学性质、各向异性等特性而受到研究人员的广泛关注. 如何可控制备二维薄层BP是该领域的难题之一. 本工作系统研究了基底对BP生长的影响, 结果表明金基底对BP的生长具有重要促进作用. 在此基础上, 使用镀有金薄膜的硅基底为生长衬底, 通过设计限域生长空间和调控温度梯度, 在全新的生长体系中实现了BP纳米片的直接生长, 并探讨了其生长机理. 本研究所报道的结果为实现二维薄层BP的制备提供了一条新思路.

关键词 二维材料, 薄层黑磷, 化学气相输运, 金基底, 限域空间, 温度梯度

自从2004年石墨烯被首次报道以来^[1], 其独特的狄拉克锥型(Dirac cone)能带结构、高载流子迁移率、高透光率等特性^[2,3]引起了研究人员的广泛兴趣, 掀开了二维材料研究的序幕. 研究发现, 随着材料的厚度从体相减小到1至几个原子层时, 会表现出很多不同于原来体相材料的奇异特性^[4], 这促使研究人员不断探索不同的二维材料体系^[5,6]. 经过近十几年的发展, 二维材料的种类得到了极大拓展, 形成了二维材料大家族, 其带隙可覆盖从深紫外至远红外等各个波段^[7]. 同时, 由于二维材料的尺寸效应, 其展现出了高透光率、良好柔性、大比表面积和优异的栅控性能等优点^[7]. 这些特性使得二维材料在光催化^[8-10]、电催化^[11-13]、电子和光电子器件^[14-16]等领域具有潜在的应用价值. 在众多二维材料中, 黑磷(black phosphorus, BP)因其具有高的空穴迁移率、覆盖从可见光到红外波段的直接带隙(0.3~1.7 eV)、优异的光电探测性能和显著的各向异性

等性质, 成为未来电子和光电器件的重要候选材料之一^[17-19]. 第一, 与石墨烯相比, BP具有可调的非零带隙, 因此在晶体管器件和数字电路中具有更好的开关特性. 第二, 与另一类重要的二维材料——过渡金属硫族化合物(transition metal dichalcogenide, TMDC)相比, BP中载流子的有效质量更低、迁移率更高, 适用于制备高性能电子和光电器件^[17,20]. 第三, BP的各向异性也可用于偏振光探测和调制^[18,21]. 目前, 基于BP场效应晶体管器件的空穴迁移率可达 $2000\sim 7000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ^[22,23], 同时基于BP的光电探测器具有高达 $7\times 10^7\text{ A W}^{-1}$ 的光响应度^[14], 体现出优异的性能. 此外, 研究人员还发现BP在光催化^[8,10]、电催化^[24,25]、锂离子电池^[26,27]、超级电容器^[28,29]等领域具有潜在的应用价值.

制约二维BP器件研究与发展的一个重要因素是难以可控制备高质量的BP纳米片. 目前, BP纳米片的制备策略主要包含“自上而下”的剥离方法和“自下而上”

引用格式: 后羿, 冯思敏, 赵仕龙, 等. 金基底引导制备二维黑磷及其生长机理. 科学通报, 2021, 66: 3480-3487

Hou Y, Feng S M, Zhao S L, et al. Growth of two-dimensional material black phosphorus guided by gold substrates and its growth mechanism (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3480-3487, doi: 10.1360/TB-2020-1535

的生长方法两种策略。“自上而下”的剥离方法包含液相剥离^[30,31]、研磨剥离^[32]、粘胶带机械剥离^[33]等。这些制备方法难以同时实现大尺寸、高质量BP纳米片的制备,限制了其在电子和光电领域的应用。例如,液相剥离法虽然适合大规模制备BP纳米片,但溶剂的引入会降低晶体的质量。另一方面,机械剥离的方法所得二维BP质量高,但该方法难以大规模制备BP纳米片。另一种制备BP纳米片的策略是“自下而上”的生长方式,包括化学气相输运法(chemical vapor transport, CVT)^[34]、高压转化法^[35,36]、高压化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)^[37]等。例如, Xu等人^[38]最近通过使用镀金硅片作为基底,成功实现了BP在Au₃SnP₇上的外延生长,制备出厚度范围在5~200 nm的BP纳米片,并对其电学特性进行了系统的研究。该方法成功实现了BP纳米片的直接生长和厚度控制,为探索BP生长体系中关键参数与产物之间的关系指出了方向,并为进一步理解BP的生长机理提供了启示。

基于此,为了进一步深入研究BP的生长机理,本研究探索了在CVT生长BP的过程中,不同基底对BP生长的影响,以此为基础发展了块体BP的CVT生长新体系,并在镀有Au薄膜的Si基底上实现了BP纳米片的直接生长。通过比较不同基底对BP生长的影响,发现基底表面的金对BP的生长具有引导作用,其提高了BP在基底上的形核几率,从而能够控制BP在基底上的生长。通过进一步优化温度梯度、采用限域反应空间等方式控制磷蒸汽的浓度,可以从动力学上对BP的生长进行控制。该生长体系可以实现片状和带状BP纳米片的直接生长,并以此为基础探讨了二维薄层BP的生长机理。

1 实验

在单口石英管(内径为11 mm、长约200 mm)中加入红磷粉末(red phosphorus, RP, 10~500 mg, 纯度99.999%)、锡粉末(Sn, 5~20 mg, 纯度99.9%)、四碘化锡粉末(SnI₄, 5~10 mg, 纯度99.998%),并混合均匀。将石英管的开口端与机械泵和分子泵相连,待石英管的真空度降低至10⁻³ Pa以下,用真空封管机于中部对石英管进行烧结和密封。将密封后装有如上反应物的石英管置于马弗炉或管式炉中加热至400~600℃并保持2 h,随后缓慢降至室温。反应过后,敲碎石英管,取出产物并保存于充满氩气的手套箱中。在实验中,使用硅片(Si, 具有285 nm厚的SiO₂层,简称为Si基底)、金箔(Au)和镀有金薄膜的硅片(Au-Si, 使用电子束蒸发仪在Si基

底上蒸镀50 nm厚的Au)等基底来研究不同基底对BP生长的影响。上述3种基底被裁剪成1 cm × 1 cm后,同反应前驱体一起置于石英管中。为研究BP纳米片在限域空间中的生长,基底被放置于两个石英柱中央,并用真空封管机封住开口侧的石英柱。

反应之后,使用光学显微镜(optical microscopy, OM, Carl Zeiss AXIO Microscopy, 德国)和扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM, SU8010, Hitachi, 日本)表征产物的形貌,使用拉曼光谱(Raman spectroscopy, Horiba LabRAM HR Evolution, 日本)研究产物的结构和晶格振动信息,使用原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM, Cypher ES, Oxford Instruments, 美国)表征BP纳米片的厚度和表面形貌。

2 结果与讨论

首先采用Si基底和Au基底作为生长基底,研究基底上BP纳米片的生长。图1展示了生长结果。其中,图1(a)为在500 mg RP、20 mg Sn和10 mg SnI₄条件下BP在Si基底上生长的结果。可以发现,块体BP晶体首先在石英管内壁上结晶生长,并进一步延展到Si基底所在位置,并与Si基底紧密相连。图1(b)是将基底与块体BP分离之后Si基底的光学照片,表明Si基底表面大部分区域仍然保持原有的蓝紫色,仅有少量的BP晶体成散落状落在基底表面,并没有发生聚集生长。结合图1(a), (b)的结果,我们认为Si基底表面的少量BP晶体是由于基底边缘的块体BP生长并延展到Si基底上而导致的,而并非在Si基底上直接形核生长。图1(c)显示了Si基底上带状BP样品的SEM形貌图,显示该样品表面均匀平整,厚度在微米尺度。从以上结果可知,相比于石英管壁,BP不会优先在Si基底上成核生长,因此在该体系下难以实现BP在Si基底上的优先生长和控制。

由以上研究发现,为了更好地控制BP的形核,需要选择具有一定反应活性、且可以引导BP生长的基底。前期研究发现,Au可以作为BP生长的传输剂,同时Au也被广泛用于生长TMDCs^[39-41]、六方氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)^[42]等多种二维材料。因此,选择使用Au箔作为BP生长的基底。图1(d)展示了在金箔上生长所得BP的照片。可以看出,BP的生长集中分布在箭头表示的1和2两个区域,分别对应石英管的主反应腔和两个石英柱中间的区域,这两个区域生长所得产物分别如图1(e), (f)所示。在图1(e)中,Au箔已经被完全生长出的块体BP所覆盖,从外部无法观测到其原本的

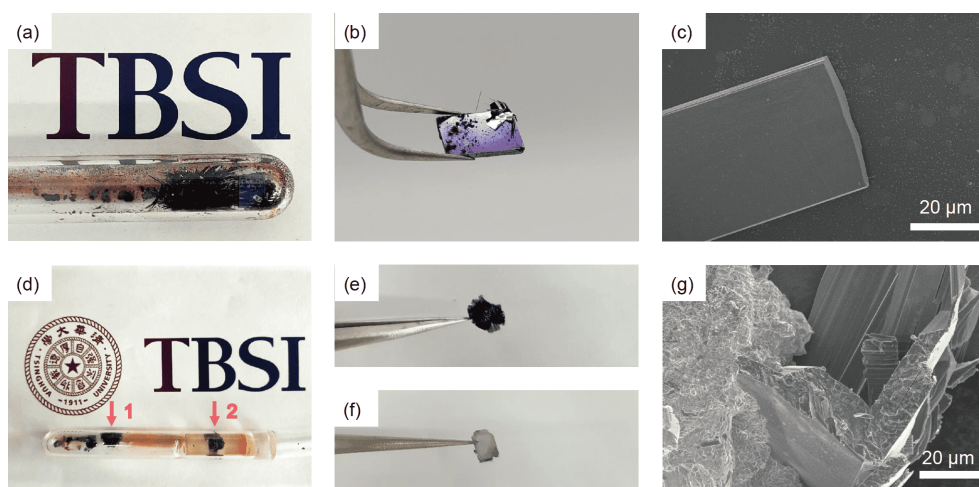


图1 (网络版彩色)使用Si基底和Au箔基底生长BP的结果. (a) CVT法在Si基底上制备所得BP产物的照片. (b) 生长BP之后Si基底的照片. (c) Si基底上所生长BP的SEM照片. (d) CVT法在Au箔上制备所得BP产物的照片. (e, f) 分别为图(d)中靠近位置1和2处金箔上BP产物的照片. (g) Au箔上制备所得BP的SEM照片

Figure 1 (Color online) Characterization of BP grown on Si and Au foil substrates. (a) Photograph of BP products on Si substrate grown by CVT method. (b) Photograph of the Si substrate after growth of BP. (c) SEM image of the Si substrate after growth of BP. (d) Photograph of BP products on Au foil substrate grown by CVT method. (e, f) Photographs of the BP products on Au foil near positions 1 and 2 in (d), respectively. (g) SEM image of the BP products on Au foil after growth

形貌. 在图1(f)中, 由于采用了两个石英柱对块体BP的生长进行限制, 反应之后基底呈现出了Au箔原本的形状. 从外观和颜色可知, Au箔的表面在磷蒸汽的作用下完全被磷化, 呈现出灰色、粗糙的表面特征. 同时, 在Au箔的边缘可以观察到块体BP在限域空间内的生长. 图1(g)呈现了Au箔边缘所得BP的形貌, 由此可以看出BP的生长从Au箔表面向外部延伸, 并呈现出典型的带状BP形貌. 通过对上述实验现象的分析可知, 当Au箔加入到BP生长体系中时, BP优先在Au箔表面形核, 因而得到的块状BP样品集中分布在Au箔存在区域. 由此我们推测, Au对于BP的生长具有引导作用. 然而, 由于Au极易与磷蒸汽发生反应, 因此Au箔在BP生长后无法保持其原本的形貌. 同时, 由于成核位点的随机性, 反应过程中很难控制BP在Au箔表面的生长位置. 此外, 由于Au箔边缘空间的限域作用大大减弱, BP更倾向于在Au箔边缘生长. 因此, 我们仍然需要对基底和生长体系进一步改进, 以实现在基底上直接生长BP纳米片.

有鉴于此, 设计了一个BP纳米片生长的新体系, 如图2所示. 为解决BP在Au箔上生长时遇到的问题, 本研究选择Au-Si基底(即镀有Au薄膜的Si基底)用于引导BP纳米片的生长. 一方面, Si基底的高熔点特性和对BP生长的惰性使其在生长过程中能够维持基底的形状并保持平整的表面; 另一方面, 与Au箔相比, Au-Si基底中

含有更少的Au, 而减小Au的负载量能够避免大量的磷蒸汽被吸引到基底表面和边缘, 进而避免块体BP的生长. 此外, 为了从空间上限制BP的生长, 将两片同样大小的Au-Si基底面对面放置, 并被限制在两个石英柱形成的空隙中, 从而使BP的生长仅被限制在两个基底的中间区域(如图2中虚线标注). 为进一步降低基底表面的磷蒸汽分压, 避免生长为块体BP, 本研究设计了特殊的温度梯度来控制磷蒸汽的分布. 图2中, HT zone、MT zone和LT zone分别代表高温区、中温区和低温区. 其中, 高温区为前驱体的负载区域, 实验中一般设置为600°C以促进前驱体的挥发; Au-Si基底放置于中温区, 进行BP的生长; 而温度更低的低温区为副产物沉积区域. 由于温度梯度的驱动, 大量的磷蒸汽从高温区流向低温区, 并在低温区沉积, 进一步形成RP和白磷等副产物; 少量的磷蒸汽可作为前驱体进入中温区, 实现BP的生长, 从而实现了磷蒸汽浓度的控制.

图3为采用上述体系生长BP纳米片的结果, 其详细的实验过程为: 将RP(30 mg, 密度为2.63 mg/cm³)、Sn(10 mg)、SnI₄(5 mg)置于高温区, 以10°C/min的升温速率加热到600°C并保温2 h, 随后在14 h内降至室温. 通过控制中温区在管式炉中的位置, 基底的温度被调控在500°C. 图3(a), (b)展示了片状BP和带状BP的OM照片. 图3(a)中的片状BP具有不规则的形状, 其中长边约

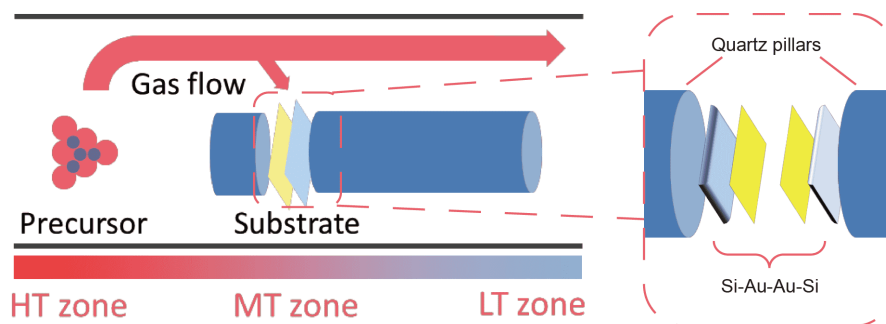


图2 (网络版彩色)CVT法在镀有Au薄膜的Si基底上生长BP纳米片装置示意图

Figure 2 (Color online) Scheme of growth of BP nanoflakes on Au film deposited Si substrate by CVT method

20 μm . 图3(b)呈现了生长所得的不同形状BP. 区域1指的是较厚的带状BP, 可以看到在该区域的周围仍然有其他带状BP并相互堆叠, 与块体BP的生长规律相吻合. 区域2指的是厚度较薄的片状BP. 如同图1(a)中所示的片状BP, 该片状BP拥有不规则的形状, 其中长边约10 μm . 图3(a), (b)中所得BP的表面颜色并不均一, 说明这些BP表面具有起伏, 而非平整的表面. 片状BP和带状BP的Raman谱图分别如图3(c), (d)所示. 两张谱图中都可以观察到BP的3个特征振动峰, 分别位于360.9、437.6和465.4 cm^{-1} , 对应于BP结构中的 A_g^1 , B_{2g} 和 A_g^2 的振动模式, 如图3(c)中插图所示. 除3个BP的特

征振动峰外, 520.7 cm^{-1} 处还可以观测到Si基底的特征振动峰, 这是激光光斑透过较薄的BP纳米片, 在Si基底上引起的散射. 除这4个振动峰外, 谱图中未见其他振动峰, 且谱图良好的信噪比和窄的半高宽也表示所制备的BP纳米片具有良好的晶格结构、高的晶体质量和纯度. 进一步的AFM测试结果提供了片状BP的形貌信息. 图3(e)展示了图3(b)中BP纳米片的整体AFM形貌图, 可以看出, 相较于边缘较厚的带状BP(厚度为300~500 nm), 该片状BP的厚度显著降低. 在片层边缘特定区域截取一段高度曲线, 如图3(f)所示. 结果显示, 在该区域所得片层厚度约为51 nm. 综上, 通过对生长

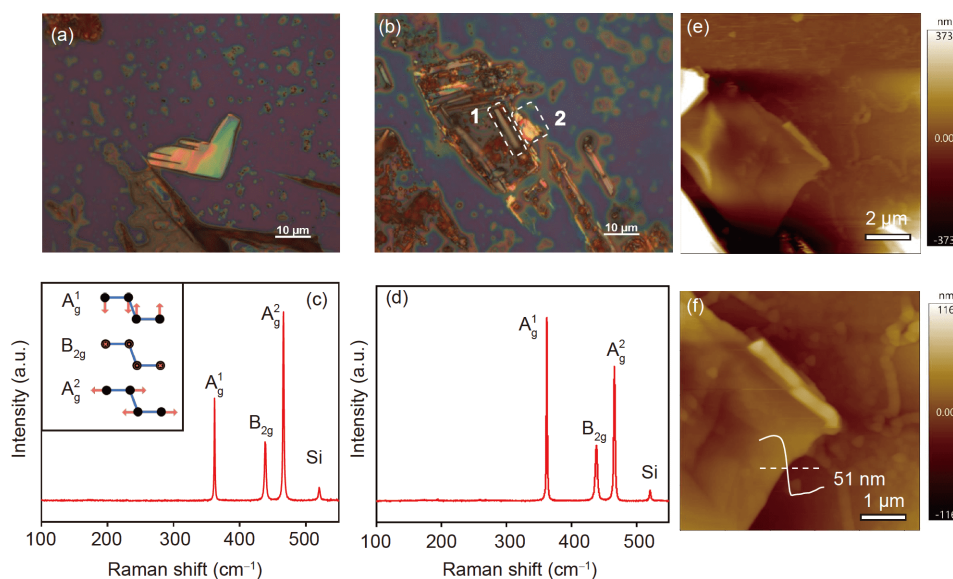


图3 (网络版彩色)使用镀有Au薄膜的Si基底生长BP的结果. (a, b) 生长在Au-Si基底上的片状和带状BP的OM照片. (c, d) 图(a), (b)中BP样品对应的拉曼光谱. (e) 图(b)中BP样品的AFM形貌图. (f) BP样品边缘形貌和高度测量, 其中该BP纳米片的厚度约为51 nm

Figure 3 (Color online) Characterization of BP grown on Si substrate with Au thin film deposited on top. (a, b) Optical microscopy images of as-grown BP flakes on Au-Si substrates. (c, d) Raman spectra of BP flakes from (a) and (b). (e) AFM image of BP flake in (b). (f) AFM topography and height profile from the edge of BP flake, showing a thickness of 51 nm

体系的特殊设计,在Au-Si基底上实现了BP纳米片的生长。

研究结果表明,由于片层的表面平整度较差,在片层的不同区域,样品的厚度有所变化。类比Au箔基底上BP的生长,我们认为在Au-Si基底上磷蒸汽的供给使Au薄膜和磷蒸汽反应,形成尺寸不规则的颗粒。这些颗粒不断吸附磷蒸汽,引发BP的成核并沿着Si基底表面生长。在这种生长模式下,表面BP厚度起伏可以得到初步的解释:一方面,在该体系中,由于到达生长区的磷蒸汽分压较低,且气流被限制在狭窄的密闭空间中,因此BP形核生长过程中磷源的供给不稳定,难以得到形状规整、表面平整的单晶片层。另一方面,从图3的OM和AFM照片可知,BP纳米片周围Si基底上有很多残留颗粒,这是Si基底上所镀Au薄膜磷化后的产物。由于Au对于BP的生长具有引导作用,BP纳米片的生长受到表面Au的作用,会在下方残留Au薄膜磷化后生成的颗粒,从而导致BP无法完美地沿着Si基底平整生长。片状BP的边缘也可以观测到上述Au磷化后生成的颗粒(图3(e))。由此可知,该生长过程离不开Au的引导和对BP形核的促进作用。

为进一步深入理解BP纳米片的生长机理,对该生长体系中的关键参数进行了系统研究和总结。图4展示了产物与生长温度(即中温区温度)和RP负载量之间的关系。图中区域I、II、III分别代表最终生长产物为RP、块体BP和BP纳米片。可以看出,生长所得产物的类型受到生长温度和RP负载量的调控:(1)当生长温度过低(400°C或更低)或RP负载过低(<20 mg)时,BP的生长由于达不到合适的生长温度或磷蒸汽分压不足而无法进行,所得产物以未反应的RP为主。在这种情况下,在空气中敲开石英管可观测到自燃现象,据此推测产物中还有白磷。(2)当生长温度过高(即温度梯度小或无温度梯度)或RP负载过大时,由于大量的磷蒸汽会被吸附到基底表面,从而在表面上容易形成堆叠的块体BP晶体,而非BP纳米片。(3)仅当在合适的生长温度(500°C)和RP负载(30~50 mg)时,既能保证BP生长的充分条件,又能减少磷蒸汽在基底上的吸附,从而避免块体BP的形成,最终实现BP纳米片的生长。需要说明的是,尽管在合适的条件下能够在基底上获得BP纳米片,该体系中仍然会有其他副产物形成,如RP薄膜和磷化物。如何控制反应过程,避免副产物的形成,并进一步减小所得BP的厚度,是下一步研究的方向。

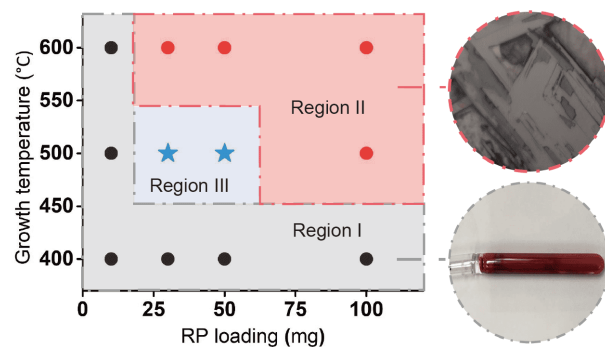


图4 (网络版彩色)BP的生长与生长温度和RP负载量的关系。其中,区域I代表产物为RP,区域II代表产物为块体BP(厚度>1 μm),区域III代表产物为BP纳米片。右侧所示为生长之后产物的典型照片

Figure 4 (Color online) Effect of growth temperature and RP loading amount on BP growth. The region I indicates that the final product is RP, the region II is the condition where bulk BP (thickness > 1 μm) forms, and the region III indicates the condition for thin BP nanoflakes. The images on the right show the typical photo and SEM image of different products grown under different growth conditions

3 结论

本研究对不同基底上BP的生长进行了系统研究,发现Au对BP的生长具有引导和形核促进作用,从而能够控制BP生长。基于上述发现,使用镀有Au薄膜的Si基底,并通过设计温度梯度和使用限域空间,实现了BP纳米片在该Au-Si基底上的生长。该体系下生长所得的BP纳米片具有带状、片状等不同形状,其厚度可以降低至约51 nm、横向尺寸达10 μm。进一步,通过系统研究该体系的生长参数,发现生长温度和RP负载是影响BP生长的关键,对这些参数的精确调控能够实现BP纳米片的生长,反之则会在基底上得到其他副产物或块体BP。我们之前的工作也发现温度梯度对块体BP生长的产率、纯度和晶体质量具有重要影响^[19]。因此,进一步优化温度梯度,对生长BP纳米片具有重要意义。此外,本研究发现BP的形核生长需要在Au的引导下进行。调控Au-P化合物的生长,一方面能实现对反应后副产物的控制,另一方面也能提高BP形核的可控性,从而对BP纳米片的厚度进行更精确的调控。据此我们认为,温度梯度的优化和Au-P化合物的生长调控是进一步降低BP纳米片厚度的重要研究方向。本研究所提出的生长体系从基底设计、限域空间设计和温度梯度调控这三方面对传统块体BP的CVT生长进行了改进,其结果对BP纳米片的可控制备具有启示意义,并加深了对BP生长机理的认识。

参考文献

- 1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 2 Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109–162
- 3 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 4 Ajayan P, Kim P, Banerjee K. Two-dimensional van der Waals materials. *Phys Today*, 2016, 69: 38–44
- 5 Hong Y L, Liu Z, Wang L, et al. Chemical vapor deposition of layered two-dimensional MoSi₂N₄ materials. *Science*, 2020, 369: 670–674
- 6 Qian X, Chen L, Yin L, et al. CdPS₃ nanosheets-based membrane with high proton conductivity enabled by Cd vacancies. *Science*, 2020, 370: 596–600
- 7 Xia F, Wang H, Xiao D, et al. Two-dimensional material nanophotonics. *Nat Photon*, 2014, 8: 899–907
- 8 Wang H, Zhang X, Xie Y. Photocatalysis in two-dimensional black phosphorus: The roles of many-body effects. *ACS Nano*, 2018, 12: 9648–9653
- 9 Liu H, Hu K, Yan D, et al. Recent advances on black phosphorus for energy storage, catalysis, and sensor applications. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800295
- 10 Bai L, Wang X, Tang S, et al. Black phosphorus/platinum heterostructure: A highly efficient photocatalyst for solar-driven chemical reactions. *Adv Mater*, 2018, 30: 1803641
- 11 Zhang C, Luo Y, Tan J, et al. High-throughput production of cheap mineral-based two-dimensional electrocatalysts for high-current-density hydrogen evolution. *Nat Commun*, 2020, 11: 3724
- 12 Yu Q, Luo Y, Qiu S, et al. Tuning the hydrogen evolution performance of metallic 2D tantalum disulfide by interfacial engineering. *ACS Nano*, 2019, 13: 11874–11881
- 13 Luo Y, Tang L, Khan U, et al. Morphology and surface chemistry engineering toward pH-universal catalysts for hydrogen evolution at high current density. *Nat Commun*, 2019, 10: 269
- 14 Huang M, Wang M, Chen C, et al. Broadband black-phosphorus photodetectors with high responsivity. *Adv Mater*, 2016, 28: 3481–3485
- 15 Guo Q, Pospischil A, Bhuiyan M, et al. Black phosphorus mid-infrared photodetectors with high gain. *Nano Lett*, 2016, 16: 4648–4655
- 16 Wang F, Wang Z, Yin L, et al. 2D library beyond graphene and transition metal dichalcogenides: A focus on photodetection. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 6296–6341
- 17 Liu H, Neal A T, Zhu Z, et al. Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, 2014, 8: 4033–4041
- 18 Xia F, Wang H, Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat Commun*, 2014, 5: 4458
- 19 Liu M, Feng S, Hou Y, et al. High yield growth and doping of black phosphorus with tunable electronic properties. *Mater Today*, 2020, 36: 91–101
- 20 Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 372–377
- 21 Zhao S, Wu J, Jin K, et al. Highly polarized and fast photoresponse of black phosphorus-InSe vertical p-n heterojunctions. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1802011
- 22 Li L, Ye G J, Tran V, et al. Quantum oscillations in a two-dimensional electron gas in black phosphorus thin films. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 608–613
- 23 Chen X, Wu Y, Wu Z, et al. High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations. *Nat Commun*, 2015, 6: 7315
- 24 Jiang Q, Xu L, Chen N, et al. Facile synthesis of black phosphorus: An efficient electrocatalyst for the oxygen evolving reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13849–13853
- 25 Wu T, Ma Y, Qu Z, et al. Black phosphorus-graphene heterostructure-supported Pd nanoparticles with superior activity and stability for ethanol electro-oxidation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 5136–5145
- 26 Chen L, Zhou G, Liu Z, et al. Scalable clean exfoliation of high-quality few-layer black phosphorus for a flexible lithium ion battery. *Adv Mater*, 2016, 28: 510–517
- 27 Sun J, Lee H W, Pasta M, et al. A phosphorene-graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 980–985
- 28 Yang J, Pan Z, Yu Q, et al. Free-standing black phosphorus thin films for flexible quasi-solid-state micro-supercapacitors with high volumetric power and energy density. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 5938–5946
- 29 Wu X, Xu Y, Hu Y, et al. Microfluidic-spinning construction of black-phosphorus-hybrid microfibres for non-woven fabrics toward a high energy density flexible supercapacitor. *Nat Commun*, 2018, 9: 4573
- 30 Yasaei P, Kumar B, Foroozan T, et al. High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation. *Adv Mater*, 2015, 27: 1887–1892
- 31 Hanlon D, Backes C, Doherty E, et al. Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics. *Nat*

- [Commun](#), 2015, 6: 8563
- 32 Zhang C, Tan J, Pan Y, et al. Mass production of 2D materials by intermediate-assisted grinding exfoliation. [Natl Sci Rev](#), 2020, 7: 324–332
- 33 Castellanos-Gomez A, Vicarelli L, Prada E, et al. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. [2D Mater](#), 2014, 1: 025001
- 34 Izquierdo N, Myers J C, Seaton N C A, et al. Thin-film deposition of surface passivated black phosphorus. [ACS Nano](#), 2019, 13: 7091–7099
- 35 Li C, Wu Y, Deng B, et al. Synthesis of crystalline black phosphorus thin film on sapphire. [Adv Mater](#), 2018, 30: 1703748
- 36 Li X, Deng B, Wang X, et al. Synthesis of thin-film black phosphorus on a flexible substrate. [2D Mater](#), 2015, 2: 031002
- 37 Smith J B, Hagaman D, Ji H F. Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition. [Nanotechnology](#), 2016, 27: 215602
- 38 Xu Y, Shi X, Zhang Y, et al. Epitaxial nucleation and lateral growth of high-crystalline black phosphorus films on silicon. [Nat Commun](#), 2020, 11: 1330
- 39 Gao Y, Liu Z, Sun D M, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform monolayer WS₂ on reusable Au foils. [Nat Commun](#), 2015, 6: 8569
- 40 Yun S J, Chae S H, Kim H, et al. Synthesis of centimeter-scale monolayer tungsten disulfide film on gold foils. [ACS Nano](#), 2015, 9: 5510–5519
- 41 Shi J, Tong R, Zhou X, et al. Temperature-mediated selective growth of MoS₂/WS₂ and WS₂/MoS₂ vertical stacks on Au foils for direct photocatalytic applications. [Adv Mater](#), 2016, 28: 10664–10672
- 42 Tan B, Yang H, Hu Y, et al. Synthesis of high-quality multilayer hexagonal boron nitride films on au foils for ultrahigh rejection ratio solar-blind photodetection. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2020, 12: 28351–28359

Summary for “金基底引导制备二维黑磷及其生长机理”

Growth of two-dimensional material black phosphorus guided by gold substrates and its growth mechanism

Yi Hou, Simin Feng, Shilong Zhao, Mingqiang Liu & Bilu Liu^{*}

Shenzhen Geim Graphene Center, Tsinghua-Berkeley Shenzhen Institute and Institute of Materials Research, Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China

^{*} Corresponding author, E-mail: bilu.liu@sz.tsinghua.edu.cn

Two-dimensional (2D) materials are the frontier research direction of material sciences and condensed matter physics in recent years. Among different kinds of 2D materials, black phosphorus (BP) has received extensive attention due to its unique band gap and excellent optical and electrical anisotropy properties. Compared with graphene and transition metal dichalcogenides (TMDCs), BP stands out for its unique properties with widely tunable direct bandgaps ranging from 0.3–1.7 eV, covering the wavelength from ~600 to 4000 nm, which fill in the gap between graphene (0 eV) and TMDCs (~1.0–2.5 eV) and is considered the ideal material for optoelectronic applications, such as light detection and light modulation. For example, photodetectors are basic devices for optoelectronics, as they transform the information stored in light into electric signals. BP based photodetectors not only stand out for their wide detection range reaching far infrared (IR) region, but also for their high responsivity and high gain, demonstrating their excellent performance for mid-IR detection.

In order to achieve above-mentioned applications, few or even monolayer BP flakes or continuous BP films are required. However, how to control the preparation of thin layer of BP is one of the biggest challenges in this field. In this paper, we carried out a systematic study on the growth of BP on different substrates and found that Au can guide and promote the growth of BP, thereby controlling its growth. Based on the above findings, the growth of BP nanosheets on the Au-Si substrate is achieved by using a Si substrate deposited with Au thin film on top, and by designing a strategy with gradient temperature and in confined space. We observed that the BP nanosheets grown by this system exhibited different shapes such as ribbons and flakes, and their thicknesses can be reduced to be about 51 nm with a lateral size of around 10 μm . In addition, by systematically tuning the growth parameters in the system, we found that the growth temperatures and the amount of red phosphorous loading are the key parameters for the growth of BP. With certain temperatures and precursor loadings, we achieve the growth of BP nanosheets, while by-products would be obtained on the substrate with other parameters.

In our previous work, we found that the temperature gradients play a crucial role in the yield, purity, and crystal quality of bulk BP growth. Therefore, further optimization of temperature distribution is of great importance for the growth of BP nanosheets. In addition, we observed in this paper that Au would guide the nucleation and growth of BP. Therefore, it is important to regulate Au-P compounds during growth of BP, as on the one hand, it can control the by-products during the reaction and on the other hand, it can also improve the controllability of BP nucleation. Based on this, we believe that optimization of the temperature distribution and the growth regulation of Au-P compounds are important research directions, as to precisely control and reduce the thickness of BP nanosheets to grow few layer BP. The growth system proposed in this paper improves the chemical vapor transport (CVT) growth of traditional bulk BP from three aspects: Substrate design, confined space design, and temperature gradient control, which have paved the way for the future controllability growth of BP nanosheets and have deepened the understanding of BP growth mechanism.

two dimensional materials, thin black phosphorous flake, chemical vapor transport, gold substrate, confined space, temperature gradient

doi: [10.1360/TB-2020-1535](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1535)