材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2024071603

# 温度与拉伸应变调控体相黑磷的价带演化

邓亚丰[1,2]，赵亚飞[2,3]，何　亮[1,2*]

（1. 南京大学 电子科学与工程学院，南京 210023；2. 南京大学 自旋电子学国家重点实验室，江苏 苏州 215163；
3. 河南科技大学 物理与工程学院，河南 洛阳 471023）

**摘　要：** 利用角分辨光电子能谱仪（ARPES）结合薄膜拉伸样品托，对体相黑磷分别进行了变温度和200 ℃下拉伸应变调控的能带测试。结果显示，随着加热温度从30 ℃增加到200 ℃，价带顶（Valence Band Maximum，VBM）逐渐向深能级偏移。造成这种变化的原因是晶格的受热膨胀弱化了层间相互作用。随后，200 ℃下的应变ARPES测试表明，随着沿zigzag方向的拉伸应变的增加，VBM呈现出线性的浅能级偏移趋势，高温下的VBM偏移率达到了17.8 MeV/% strain。这是由于在高温下，拉伸应变引起的面外方向的晶格收缩量更大，相应的层间相互作用增强更多，从而导致VBM发生更显著的偏移。

**关键词：** ARPES；温度；拉伸应变；体相黑磷；价带顶偏移

**中图分类号：** TN304　**文章编号：** 1001－5868(2024)06－0898－06

## Evolution of the Valence Band in Bulk Black Phosphorus Regulated by Temperature and Tensile Strain

DENG Yafeng[1,2], ZHAO Yafei[2,3], HE Liang[1,2]

（1. School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, CHN;
2. National Key Laboratory of Spintronics, Nanjing University, Suzhou 215163, CHN;
3. School of Physics and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, CHN）

**Abstract:** Using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) combined with a thin-film stretching holder, the temperature-dependent band measurements of bulk black phosphorus were initially conducted, before performing band measurements under tensile strain at 200 ℃. The results show that as the heating temperature increases from 30 ℃ to 200 ℃, the valence band maximum (VBM) gradually shifts towards deeper levels. This change is attributed to the weakening of interlayer interactions due to thermal expansion of the lattice. The strain-ARPES measurements at 200 ℃ indicate that as the tensile strain along the zigzag direction increases, the VBM exhibits a linear shift towards shallower levels, with a shift rate of 17.8 MeV/% strain. This is because at high temperatures, the tensile strain induces a greater lattice contraction in the out-of-plane direction, resulting in a more significant enhancement of interlayer interactions, which subsequently leads to a more pronounced VBM shift.

**Key words:** ARPES; temperature; tensile strain; bulk black phosphorus; VBM shift

**收稿日期：**2024－07－16.
**基金项目：**国家自然科学基金项目(12104216,12241403,61974061).
* **通信作者：**何　亮

## 0　引言

能带结构是材料电子性质的核心，决定了材料的导电性、光学吸收和发射等关键性能。特别是在能带工程领域，黑磷因其可调控的能带结构而成为研究的热点[1-2]。在半导体能带工程研究中，温度因素在调节半导体材料性能方面占据重要地位。对于黑磷而言，其能带结构不仅受层数的影响，更对温度这一外界条件异常敏感。传统的半导体材料通常表现出随温度升高而能带间隙减小的趋势[3-5]。然而，值得注意的是，某些半导体材料展现出了非典型的温度响应，即随着温度的上升，其能隙反而呈现出增大的趋势[6-7]，其中就包括了体相黑磷[8-11]。这一反常现象不仅挑战了研究者对半导体能带结构的传统认知，也为黑磷在宽温范围内保持优异性能提供了可能。Yan 等[12]通过光谱手段研究了少层黑磷和体相黑磷从极低温至室温的能隙温度依赖性。实验揭示了单层黑磷与体相黑磷在能隙温度依赖性方面的显著差异。单层黑磷的能隙随着温度的上升而逐渐减小，符合典型的温度依赖关系；而体相黑磷的能隙却随着温度的升高而增大，呈现出反常的温度依赖行为。进一步基于一维紧束缚模型的研究，揭示了黑磷从单层到少层再到体相，其能隙随温度变化的规律从正常转变为反常的根源在于受温度调节的层间相互作用。但是，室温以上的能带温度特性是否遵循类似的机理仍需探究确认。

此外，还有一些研究探讨了黑磷的能带结构对温度的依赖性[13-16]，但能够直接观察到反常能带偏移的实验研究少之又少。因此，基于目前的研究现状，有必要利用更加直观的实验技术如角分辨光电子能谱仪（ARPES）开展关于黑磷能带结构温度响应的实验探究。一方面，直接观察黑磷能带随温度的变化是最有说服力的实验证据；另一方面，直观的实验能对众多的理论研究进行合理的实验验证。同时，温度的升高将引起黑磷晶格的松弛，晶格变形将变得相对容易。基于此，如果在高温情况下对黑磷施加一定的拉伸应变，其能带变化也许与室温时的表现有所差异。

综上所述，本研究以体相黑磷作为探究对象，利用 ARPES 结合特制的薄膜拉伸样品托，对体相黑磷分别进行变温能带测试和高温下拉伸应变调控的能带测试，并获得了有意义的发现。当进行体相黑磷能带结构的升温测试时，观察到能带中的价带顶（Valence Band Maximum，VBM），即价带中电子所占有的最高能量状态，逐渐向深能级偏移。随后，在 200 ℃的温度背景下对体相黑磷进行了沿 zigzag 方向的拉伸应变测试，观察到 VBM 逐渐向靠近费米面的浅能级偏移。这一结果与室温下沿 zigzag 方向的拉伸应变引起的 VBM 偏移趋势相一致[17]，但高温下的 VBM 的应变偏移率更大。

## 1　样品与实验准备

本研究中所用的黑磷样品为南京牧科纳米科技有限公司的合成黑磷单晶，其具有尺寸大、单晶质量好、表面质量高等特点。用于实现薄膜拉伸的装置为自行设计的薄膜拉伸样品托，包括基底、固定砧、固定砧紧固螺钉、移动砧和移动砧顶丝五个部分。当薄膜样品固定在移动砧和固定砧上时，逆时针转动顶丝，移动砧带动样品向后移动，此时薄膜受到拉伸，从而在薄膜内部产生拉伸应变，导致样品的晶格发生变形，此变化最终影响到样品的物理特性。

在完成样品与样品托的相关准备后，将固定有体相黑磷的拉伸样品托放入到样品转移腔中（本底气压为 $2.8\times10^{-8}$ mbar），等待 ARPES 测试。本研究中利用的是氦等离子体放电光源（氦灯），产生的光子能量为 21.2 eV（He-Iα）。光源开启后，将样品转移至探测腔中（本底气压为 $3.0\times10^{-10}$ mbar），在调整好样品和氦灯光斑的相对位置后便可以进行 ARPES 测试。ARPES 测试系统使用的是德国产 SPECS PHOIBOS 150 能量分析器，其角度分辨率为 0.05°，室温能量分辨率约为 35 MeV。当进行变温测试时，需要用到位于样品托固定位后方的加热灯丝进行变温操作，加热温度可以通过控制灯丝电流进行调整。当进行拉伸应变实验时，利用与探测腔连接的特制摆杆来逆时针旋转拉伸样品托上的移动砧顶丝，通过移动砧的向后移动实现对样品的拉伸调控。

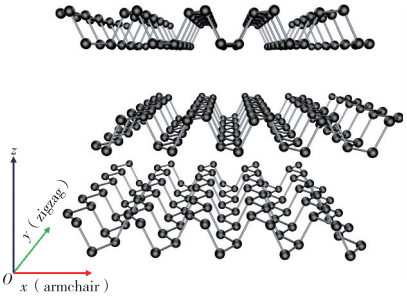
## 2　结果与讨论

### 2.1　温度调控的体相黑磷的价带偏移

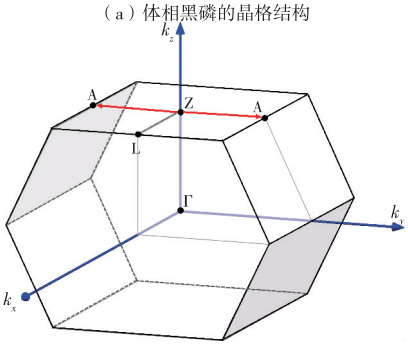
如图 1(a)和(b)分别展示了体相黑磷的晶格结构和第一布里渊区，$\boldsymbol{k}_x$，$\boldsymbol{k}_y$ 和 $\boldsymbol{k}_z$ 分别代表晶体的第一布里渊区的三个波矢方向。体相黑磷的层状结构是由褶皱的单层黑磷堆叠而成，单层之间通过范德华力彼此连接。在每个单层内部，相邻的磷原子之

间通过 $sp^2$ 和 $sp^3$ 杂化结合成键，并呈现出褶皱的网格结构。这种结构不仅赋予了黑磷较高的机械韧性，还为其带来了独特的电子特性[18-19]。在先前的研究中已经得知[17]，黑磷中沿 armchair 方向和 zigzag 方向的晶格各向异性导致了沿 Z-L 和沿 Z-A 的能带色散的差异。同时，沿 zigzag 方向的拉伸应变使得 VBM 向浅能级偏移，这预示着能隙的缩小[20-21]。因此，本研究关注点仍然是 Z-A 方向（布里渊区中的红色箭头方向）的能带变化。

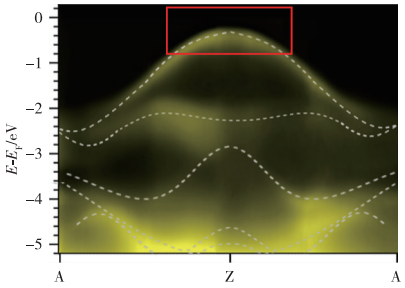
室温下沿 A-Z-A 的能带结构如图 1(c)所示，纵坐标($E$-$E_F$)表示电子能级($E$)与费米能级($E_F$)之间的差值，其反映电子在能带中的相对位置以及电子能级能量的高低。可以看出，上价带中的色散-波矢关系呈现出明显的二次抛物线的特征，而深能级的价带结构相对更加复杂。在后续的变温测试中，只关注 VBM 附近的能带变化，即图 1(c)中的红框区域。对体相黑磷的变温 ARPES 测试的实验示意如图 1(d)所示。利用一个加热灯丝对可拉伸样品托进行辐射加热，然后可拉伸样品托通过热传导再将热量传递给体相黑磷。在变温测试期间，体相黑磷始终处于拉伸前的无应变状态。ARPES 实验原理遵循“光电效应理论”，即在对样品进行加热（或施加拉伸应变）的同时，激发光束($h\nu$)照射到样品表面，样品中的表层电子吸收光子能量，在克服了电子结合能($E_B$)和材料功函数($\Phi$)后，激发电子从样品中逸出成为自由光电子（动能$E_{kin}$）。然后，光电子



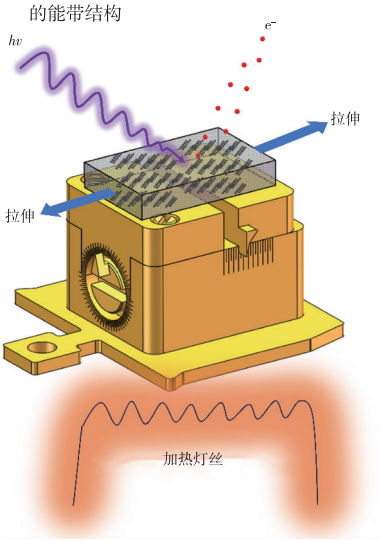

（a）体相黑磷的晶格结构




（b）体相黑磷的第一步里渊区示意图




（c）体相黑磷中沿zigzag方向（布里渊区$Z$-$A$方向）的能带结构




（d）体相黑磷的变温ARPES测试示意图

图 1 体相黑磷的晶格与能带测量

进入到半球能量分析器，经过一系列的信号处理，基于能量守恒和动量守恒定律最终得到相应的 ARPES 图谱。

随后，针对体相黑磷进行了不同温度下的变温测试，具体设置了 30，60，100，150 和 200 ℃五个温度点。利用 ARPES 获得的变温测试实验结果如图 2 所示。图 2(a)～(e)为升温测得的体相黑磷的 VBM 的 ARPES 图谱，随着温度的变化，沿 Z-A 方向的 VBM 两侧的色散-波矢始终表现为二次抛物线的特征。同时，从 ARPES 图谱中可以看出，随着测试温度从 30 ℃增加到 200 ℃，体相黑磷的 VBM 逐渐向远离费米能级的深能级方向偏移。图 2(f)中对应的能量分布曲线（Energy Distribution Curve，EDC）则更加直观地展示出了 VBM 随温度的升高逐渐向深能级偏移的趋势，VBM 从 −210 MeV 下移到了 −280 MeV。EDC 反映了光电子的能量分布，据此可以推断出相应的能带结构、能隙大小以及电子的跃迁行为等信息。在图 2(g)中，VBM 随温度的增加呈现出了非线性的单调变化趋势。

## 2.2　高温下拉伸应变调控体相黑磷的价带偏移

在探讨了升温诱导的 VBM 偏移之后，以此为基础进一步沿体相黑磷的 zigzag 方向施加单轴拉伸应变，以此探究体相黑磷的 VBM 在较高温度时的应变响应[22-23]。当进行拉伸应变测试时，加热温度始终保持在 200 ℃。在此条件下测得的体相黑磷的 VBM 在不同拉伸应变下的 ARPES 图谱如图 3(a)～(e)所示。从图中可知，随着拉伸应变的增加，VBM 附近的色散-波矢关系始终呈现出二次抛物线的特征，这说明高温下的拉伸应变并没有改变 VBM 附近的能带色散分布。同时，可以看到 VBM 随拉伸应变的增加而逐渐向靠近费米面的浅能级移动。通过图 3(f)中不同拉伸应变对应的 EDC 曲线，可以清晰地看到，当拉伸应变从 0%增加到 8.33%时，VBM 呈现出了显著的单调偏移趋势，VBM 从－280 MeV 上移到了－130 MeV，偏移量为 150 MeV，明显大于室温时同等应变时的偏移幅度(110 MeV[17])。在图 3(g)中，通过拟合分析，可以看到 VBM 与拉伸应变之间满足线性关系，这与室温时的表现一致。但是，200 ℃时的拉伸应变诱导的 VBM 的偏移率为 17.8 MeV/% strain，同样明显大于室温时的偏移率(13.1 MeV/% strain[17])。至此可知高温与室温时的 VBM 随应变的偏移趋势具有一致性，但高温条件下的 VBM 偏移幅度更大，即高温时的价带更易于调控。

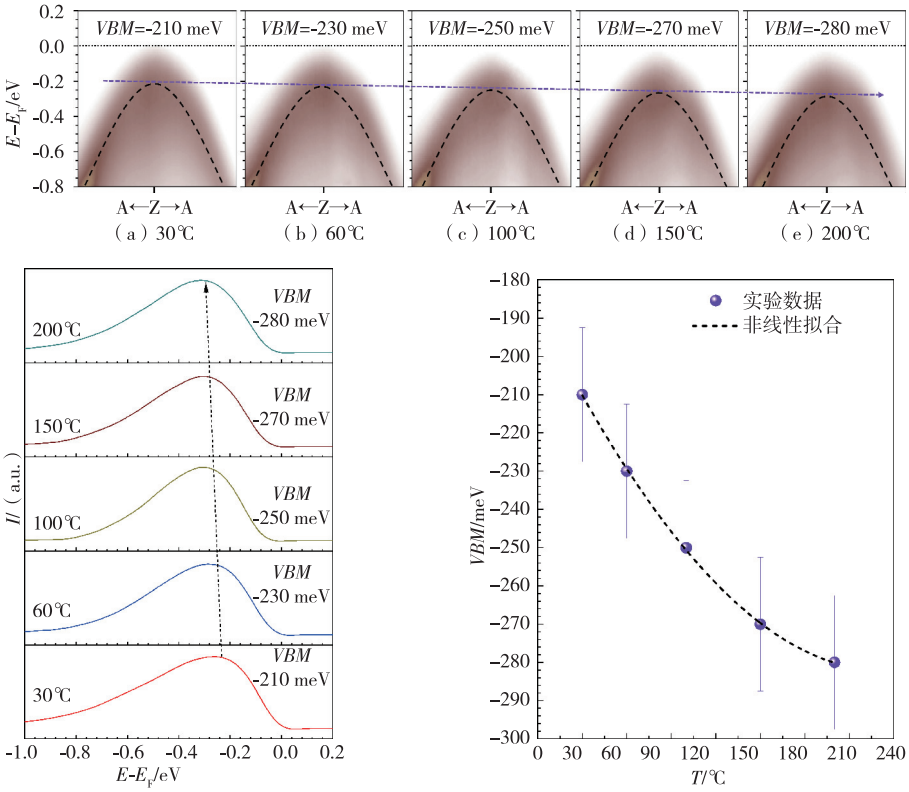
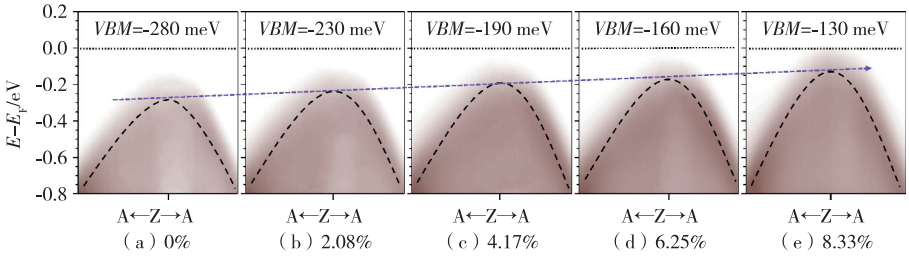
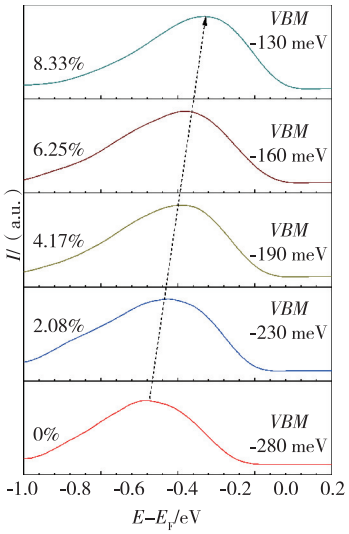



图 2　体相黑磷的变温能带测量

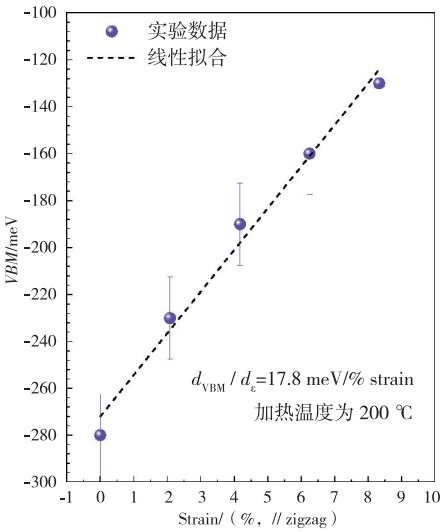
对于这一现象也不难理解。通过前述对体相黑磷的变温研究已知，温度升高导致体相黑磷晶格受热膨胀。而在高温下，黑磷晶格远比室温时更加松弛，也更加容易产生晶格形变。这种情况下，虽然在高温和室温时施加在 zigzag 方向的拉伸应变的大小相同，但 200 ℃时沿 zigzag 方向的拉伸应变引起的面外方向的晶格收缩量更大。面外方向更大的晶格收缩意味着层间距减小更多，对应的层间相互作用也会增强更多，能隙随之缩小更多，从而导致 VBM 产生了更显著的浅能级偏移。




(a) 0% (b) 2.08% (c) 4.17% (d) 6.25% (e) 8.33%




(f) 与ARPES图谱对应的过VBM的EDC曲线随应变的变化




(g) VBM在不同拉伸应变下的偏移趋势

图 3 体相黑磷的高温变应变能带测量

## 3 结论

本文利用 ARPES 结合特制的拉伸样品托，对体相黑磷分别进行了升温能带测试和高温下沿 zigzag 方向的拉伸应变调控能带测试。研究结果表明，随着测试温度升高，VBM 呈现出了非线性的单调变化趋势，并逐渐向远离费米面的深能级方向偏移，这种变化趋势归因于晶格的受热膨胀，即温度的升高使得体相黑磷的层间距逐渐增大，层间相互作用减弱，进而导致 VBM 向深能级偏移。200 ℃时的拉伸应变能带测试结果表明，当沿 zigzag 方向的拉伸应变从 0%增加到 8.33%时，VBM 呈现出单调的线性偏移趋势，其偏移率比室温时更大，达到 17.8 MeV/% strain。这是因为在高温条件下，拉伸应变引起的面外方向的晶格收缩量更大，导致对应的层间相互作用增强更多，从而使得 VBM 产生了更显著的浅能级偏移。上述研究结果既深化了对体相黑磷的能带特性理解，又为后续的黑磷能带工程研究提供了指导意义。

**参考文献：**

[1] Ling X, Wang H, Huang S, et al. The renaissance of black phosphorus[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(15): 4523-4530.

[2] Castellanos-Gomez A. Black phosphorus: Narrow gap, wide applications[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(21): 4280-4291.

[3] O'Donnell K P, Chen X. Temperature dependence of semiconductor band gaps[J]. Applied Physics Letters, 1991, 58(25): 2924-2926.

[4] Fan H Y. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors[J]. Physical Review, 1951, 82(6): 900-905.

[5] Cardona M, Meyer T A, Thewalt M L W. Temperature dependence of the energy gap of semiconductors in the low-temperature limit[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(19): 196403.

[6] Gibbs Z M, Kim H, Wang H, et al. Temperature dependent band gap in PbX (X = S, Se, Te)[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(26): 262109.

[7] Yu C, Chen Z, Wang J, et al. Temperature dependence of the band gap of perovskite semiconductor compound $CsSnI_3$[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(6): 221903.

[8] Chen C, Chen F, Chen X L, et al. Bright mid-infrared photoluminescence from thin-film black phosphorus[J]. Nano Letters, 2019, 19: 1488-1493.

[9] Ehlen N, Senkovskiy B V, Fedorov A V, et al. Evolution of electronic structure of few-layer phosphorene from angle-

resolved photoemission spectroscopy of black phosphorous[J]. Physical Review B, 2016, 94(24): 245410.

[10] Villegas C E P, Rocha A R, Marini A. Anomalous temperature dependence of the band gap in black phosphorus [J]. Nano Letters, 2016, 16(8): 5095-5101.

[11] Baba M, Nakamura Y, Shibata K, et al. Photoconduction of black phosphorus in the infrared region[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1991, 30: 1178-1181.

[12] Huang S, Wang F, Zhang G, et al. From anomalous to normal: Temperature dependence of the band gap in two-dimensional black phosphorus[J]. Physical Review Letters, 2020, 125(15): 156802.

[13] Tsang Y W, Cohen M L. Calculation of the temperature dependence of the energy gaps in PbTe and SnTe [J]. Physical Review B, 1971, 3(4): 1254-1261.

[14] Baleva M, Georgiev T, Lashkarev G. On the temperature dependence of the energy gap in PbSe and PbTe[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999, 2(13): 2935.

[15] Hauschild R, Priller H, Decker M, et al. Temperature dependent band gap and homogeneous line broadening of the exciton emission in ZnO[J]. Physica Status Solidi (c), 2006, 3(4): 976-979.

[16] Cardona M, Kremer R K. Temperature dependence of the electronic gaps of semiconductors [J]. Thin Solid Films, 2014, 571: 680-683.

[17] Deng Y F, Zhang Y L, Zhao Y F, et al. Anisotropic band evolution of bulk black phosphorus induced by uniaxial tensile strain[J]. Chinese Physics Letters, 2024, 41: 037102.

[18] Liu X L, Ryder C R, Wells S A, et al. Resolving the in-plane anisotropic properties of black phosphorus[J]. Small Methods, 2017, 1(6): 1700143.

[19] Ling X, Huang S X, Hasdeo E H, et al. Anisotropic electron-photon and electron-phonon interactions in black phosphorus[J]. Nano Letters, 2016, 16(4): 2260-2267.

[20] Huang S, Zhang G, Fan F, et al. Strain-tunable van der Waals interactions in few-layer black phosphorus[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2447.

[21] Appalakondaiah S, Vaitheeswaran G. Effect of van der Waals interactions on the structural and elastic properties of black phosphorus [J]. Physical Review B, 2012, 86(3): 035105.

[22] Yang M, Liu H. Electronic structure of bulk and multilayer black phosphorus under strain: A minimal model study[J]. Physica Scripta, 2019, 95(3): 035805.

[23] Guan J, Song W, Yang L, et al. Strain-controlled fundamental gap and structure of bulk black phosphorus[J]. Physical Review B, 2016, 94: 045414.

## 作者简介：

**邓亚丰**(1992—)，男，博士研究生，主要从事半导体光电能谱相关的研究；

**何　亮**(1976—)，男，博士，教授，博导，主要从事磁性薄膜材料、拓扑绝缘体和自旋电子器件等方面的研究。