

新型二维原子晶体黑磷的导电类型调控及器件构筑研究取得进展

石墨烯、过渡金属硫族化合物等二维原子晶体材料的发现极大地促进了凝聚态物理中准粒子（如激子、狄拉克费米子等）在低维空间束缚下的量子特性以及新型电子、光电子器件的应用等方面的相关研究。

近年来，高鸿钧院士领导的纳米物理与器件实验室 N04 组在二维原子晶体材料的可控制备、物性调控及原型器件特性研究等方面取得了一系列研究成果。他们在 2007 年首次通过外延的方法在金属钎单晶表面获得了厘米量级大小、几乎无缺陷的大面积高质量单层石墨烯。2012 年通过外延半导体硅材料及高温退火将硅材料插入到石墨烯与金属之间，形成石墨烯/硅/金属结构，直接原位地将大面积高质量石墨烯“放在”硅基底上，实现了石墨烯在电子器件集成应用上与硅基技术的结合。2015 年，他们提出并证实了“硅原子诱导产生缺陷-原子穿过-缺陷自修复”的插层机制，通过硅原子、石墨烯、基底三者之间的协同作用，可以在石墨烯与基底之间实现大面积硅插层，并且将石墨烯与基底退耦合[J. Am. Chem. Soc. 137,7099 (2015)]^[1]。同时，他们还在室温下实现了 Ru(0001)上外延石墨烯的低势垒硼替换掺杂，为实现石墨烯的空穴掺杂提供了有价值的参考[Nano Lett. 15, 6464 (2015)]^[2]。这一系列结果对于石墨烯电子学具有重要意义。

最近，该研究组对另一类新型功能二维原子晶体—黑磷及其器件构筑与特性展开了系统研究。早在 2009 年，该研究组即成功地获得了块体黑磷表面的高分辨 STM 图像，并对其几何结构与电子结构进行了研究[J. Phys. Chem. C, 113, 18823 (2009)]^[3]。黑磷是一种新型层状结构的直接带隙二维半导体材料，随着层数的减少，其带隙由块体的 0.3 eV 逐渐增大至单层的 1.5 eV，在此过程中黑磷始终保持直接带隙的特性。这一带隙范围覆盖了光谱中从可见光到中红外光的波段，在远程通讯、传感器、太阳能电池等领域具有广阔的

应用前景。另外，少层黑磷场效应晶体管表现出了优异的电流开关比性能（ $\sim 10^5$ ），其空穴迁移率在室温达到了 $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，显示了其在逻辑、开关器件应用领域的巨大潜力。然而，本征的黑磷是一种 P 型半导体材料，如果要实现黑磷材料的逻辑器件应用，就需要有效调控其导电类型，获得互补 N 型场效应器件。在传统半导体领域中，调控导电类型可以通过替代原子的方式来完成，而在二维材料中，由于其单层、少层的特性，稳定的面内键合，表面缺少悬挂键等，通过代位原子的方式来调控导电类型的目的极难实现。另外，黑磷在空气中极不稳定，也为器件制作工艺带来了巨大挑战。

针对黑磷的不稳定性、调控导电类型的极具挑战性，高鸿钧研究组的博士生王国才、“所百人计划研究员”鲍丽宏博士等与所内孙力玲、张广宇、顾长志等研究组以及美国 Vanderbilt 大学的 Sokrates T. Pantelides 教授等人合作，在实验上首次发现了过曝 PMMA 覆盖层对黑磷的保护及调控导电类型的作用，实现了黑磷的 P 型（空穴型）及 N 型（电子型）分立场效应单元器件，进而将它们集成在一起，构筑了基于黑磷的栅调制二极管、双向整流器与逻辑反相等一系列平面逻辑器件。

如图 1 所示，当过曝 PMMA 覆盖黑磷场效应晶体管的一部分沟道时，转移特性曲线表明未覆盖部分为空穴主导的导电类型（P 型）而覆盖的部分为电子主导的导电类型（N 型），证实了过曝 PMMA 覆盖层对黑磷的掺杂作用，进而通过调控电子束曝光剂量实现了对黑磷导电类型的调控。随后，将 P 型、N 型黑磷晶体管集成在一起构成了黑磷二极管，器件的输出曲线证实了其整流功能，整流比大于 100 且随着栅压变化而变化。另外，在零偏压时，器件的关断电流在 $\text{pA}/\mu\text{m}$ 的量级，显示了该栅控二极管的低功耗特性（图 2）。

以上结果表明用过曝 PMMA 覆盖黑磷器件的不同部分时可以实现黑磷电子导电型晶体管（全覆盖）和栅控二极管（部分覆盖）。而将过曝 PMMA 条带结构放置在黑磷场效

应晶体管导电沟道中，零栅压时器件的输出特性也显示了整流特性，当改变所加偏压的方向时，该器件显示了几乎相同的整流特性，证实了该器件具有双向整流的特性（图 3）。这种双向整流特性是由于过曝 PMMA 覆盖的黑磷部分是电子导电为主，而未覆盖的部分是空穴导电为主，从而在它们接触的地方形成了能量势垒，只有能量大于该势垒的载流子才可以越过势垒，而该器件采用了对称结构，所以可以实现双向整流的特性。

逻辑反相器是实现电路逻辑功能的单元器件，而实现逻辑反相器的关键在于 P 型、N 型分立场效应器件以及对其导电特性的控制。如图 4 所示，将 P 型和 N 型黑磷场效应晶体管集成在一起即可构成黑磷逻辑反相器，器件的输出特性证实了其逻辑反相功能，电流增益达到了 0.75。理想逻辑反相器的电流增益是无穷大，这一器件电流增益不大主要是由于背栅同时对 P 型和 N 型黑磷场效应晶体管进行调控，无法达到一个完全匹配的状态，如要进一步提高其电流增益，需要使用分立栅极对 N 型、P 型黑磷场效应晶体管的导电特性进行分立操作控制。另外，使用高 k 介质也是一个可行的选择。

以上结果近期发表在 Nano Letters 16, 6870 (2016) [4] 上。本工作得到了科技部、基金委以及中国科学院的资助。

相关文章链接：

1. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja5113657>
2. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b01839>
3. <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp907062n>
4. <http://pubsdc3.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.6b02704>

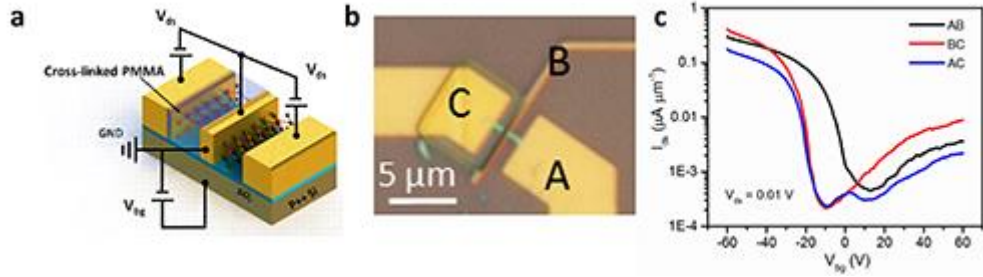


图 1. (a) 覆盖过曝 PMMA 的黑磷器件与单纯黑磷器件串联结构示意图。(b) 相应器件光学显微镜图片。(c) 图(b)中所示电极的对应器件的转移特性曲线。

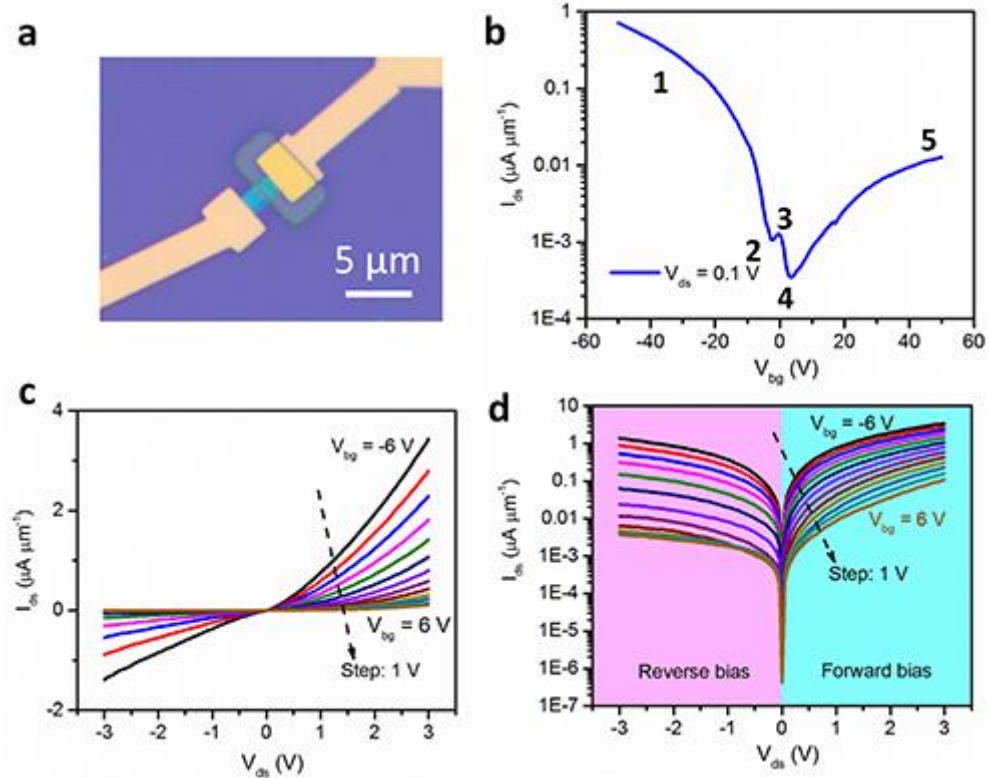


图 2. (a) 黑磷栅控二极管的光学显微镜图片。(b) 器件的转移特性曲线。(c) 线性坐标系下, 在不同背栅电压调控下的输出特性曲线, 清晰地显示了其整流作用。(d) 对数坐标系下, 在不同背栅电压调控下的输出特性曲线。

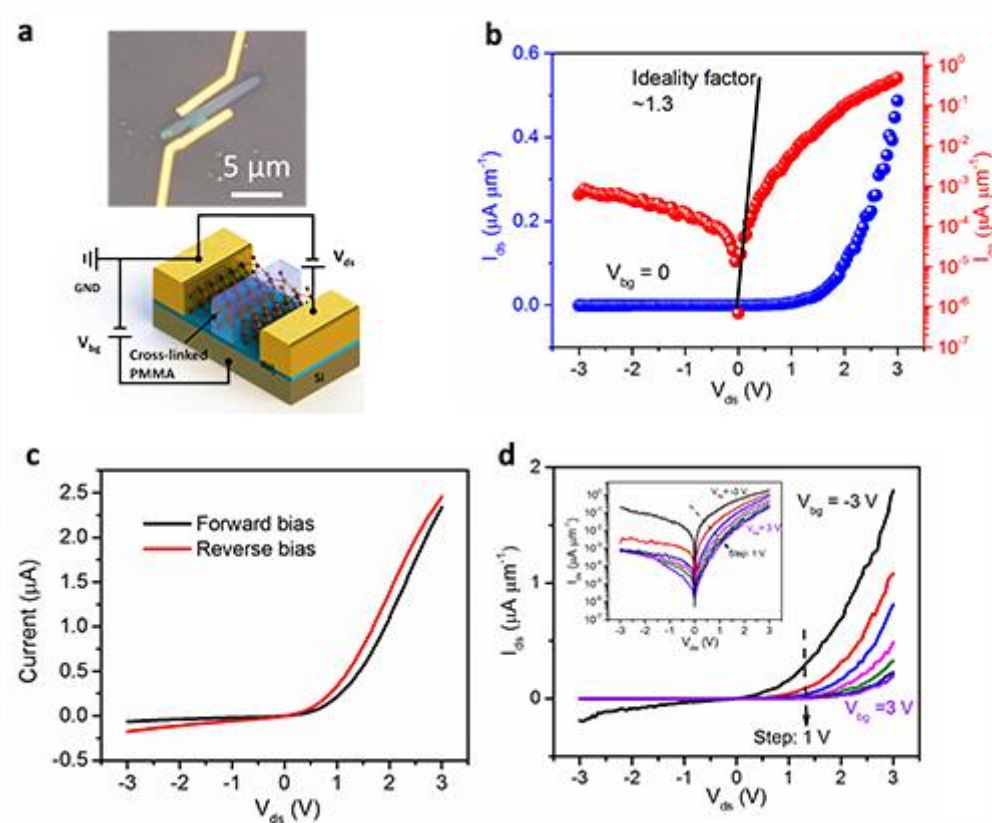


图 3. (a) 黑磷双向整流器的光学显微镜图片。(b) 零栅极电压下，器件的输出特性曲线（红色：对数坐标；蓝色：线性坐标）。(c) 器件在不同偏压方向时的输出特性曲线。(d) 线性坐标系下，在不同背栅电压调控下的输出特性曲线（插图为相应曲线在对数坐标系下的情形）。

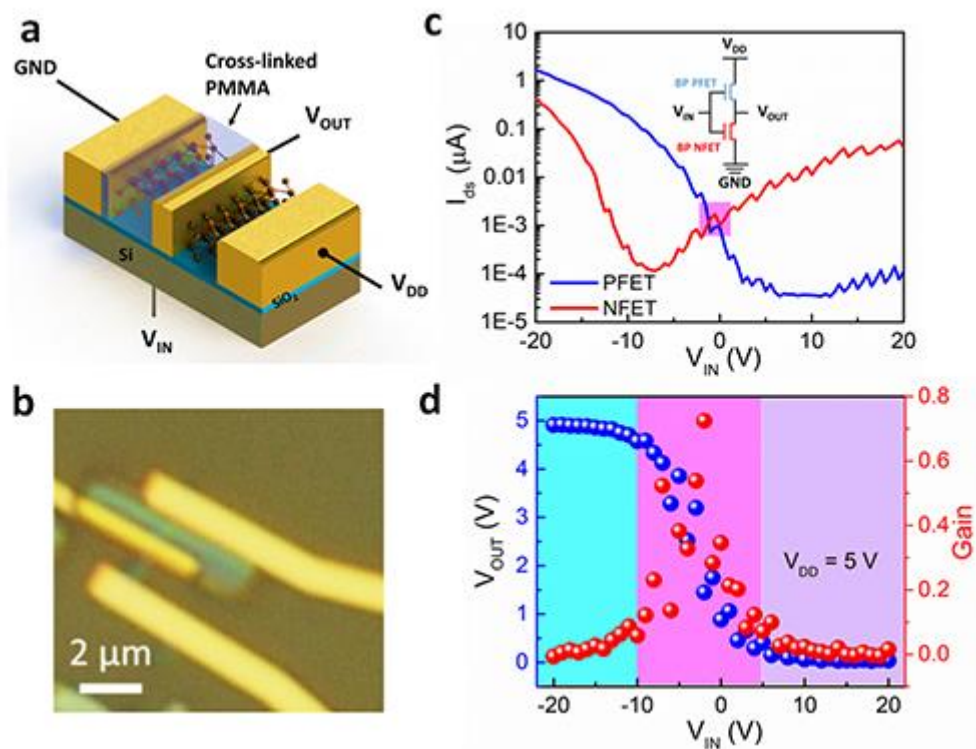


图 4. (a) 黑磷逻辑反相器的器件示意图。(b) 器件的光学显微镜图片。(c) 器件中分立 n-和 p-型场效应晶体管的转移特性曲线。(d) 逻辑反相器的输出信号及增益与输入信号间的变化曲线。