

黑磷的多声子共振拉曼散射*

孟达¹⁾²⁾ 从鑫¹⁾²⁾ 冷宇辰¹⁾²⁾ 林妙玲¹⁾ 王佳宏³⁾
喻彬璐³⁾ 刘雪璐¹⁾ 喻学锋³⁾ 谭平恒^{1)2)4)†}

1) (中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院大学, 材料与光电研究中心&拓扑量子计算卓越创新中心, 北京 100049)

3) (中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳二维原子晶体制备技术工程研究中心, 深圳 518055)

4) (北京量子信息科学研究院, 北京 100193)

(2020年5月9日收到; 2020年5月27日收到修改稿)

黑磷由于具有独特的各向异性而受到广泛的关注. 声子色散和电子能带结构的研究对于理解黑磷的性质及其在下一代各向异性纳米光电子器件中的应用有促进作用. 拉曼光谱作为材料的指纹谱, 可提供材料声子色散以及电子能带结构等信息. 根据拉曼选择定则, 多声子(两个或两个以上的声子)拉曼散射光谱可以探测整个布里渊区内的声子态密度. 然而, 一般来说, 相比于一阶拉曼散射, 高阶拉曼散射具有极低的强度. 为了克服这种限制, 本文通过多个激光波长来激发黑磷的拉曼光谱, 观测到了丰富的二阶和三阶拉曼模. 同时, 采用特定的偏振配置避免了黑磷光学各向异性所导致的双折射效应对拉曼强度的影响, 结合声子色散及其对称性对 680—930 cm^{-1} 范围内的多声子拉曼峰进行了指认, 这表明非布里渊区中心的声子对黑磷的二阶和三阶拉曼散射有重要贡献. 本文所提出的研究高阶拉曼散射的方法对研究其他各向异性材料中的共振拉曼光谱具有借鉴作用.

关键词: 黑磷, 二阶拉曼模, 三阶拉曼模, 共振拉曼散射, 光学各向异性**PACS:** 78.30.-j, 78.20.-e**DOI:** 10.7498/aps.69.20200696

1 引言

黑磷作为一种典型的平面内各向异性材料, 在电子迁移率、光吸收等方面表现出了显著的各向异性, 有望用于下一代各向异性纳米光电子器件中^[1-4]. 黑磷的电学和光学各向异性源于其电子能带结构和声子色散关系的各向异性. 拉曼光谱作为材料的指纹谱, 可快速、方便和无损地表征材料的晶体结构、电子能带结构和声子色散关系^[5-9]. 一阶拉曼

散射已经广泛地应用于体材料、少层甚至单层黑磷的表征^[2,3,9-12]. 由于动量守恒选择定则的限制, 只有布里渊区中心拉曼活性的声子参与一阶拉曼散射中, 如黑磷的 A_g^1 (约 365 cm^{-1}), A_g^2 (约 470 cm^{-1}), B_{1g} (约 197 cm^{-1}), B_{2g} (约 442 cm^{-1}), B_{3g}^1 (约 233 cm^{-1}) 和 B_{3g}^2 (约 442 cm^{-1}) 等拉曼模^[9,13-16]. 对于整个布里渊区内声子色散关系的研究, 需要借助多声子参与的高阶拉曼散射^[17]. 相比于一阶拉曼散射, 二阶甚至更高阶拉曼散射具有较弱的强度, 因此限制了相关的深入研究. 当前, 黑磷的二阶拉曼散射研究

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0301204)、国家自然科学基金 (批准号: 11874350, 51702352)、中国科学院基础前沿科学研究计划 (批准号: ZDBS-LY-SLH004) 资助的课题、中国博士后科学基金资助项目 (批准号: 2019TQ0317) 和中国科学院青年创新促进会 (批准号: 2020354) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: phtan@semi.ac.cn

主要涉及缺陷激活的拉曼模^[14]以及部分低于700 cm^{-1} 的二阶拉曼模^[13],而本征黑磷更为丰富的多声子拉曼散射还有待进一步研究.

为了获得较强的拉曼信号,可以通过改变激发光的能量,使得入射光或者散射光能量与电子在能级间直接跃迁的能量相匹配而发生共振拉曼散射^[18,19].同时,通过分析共振拉曼散射中多声子参与的高阶拉曼模与相应的基频拉曼模强度随激发光能量变化的关系,可以进一步了解高阶拉曼模的起源^[13].共振拉曼散射已经被广泛地应用于各种二维材料的表征^[18,20,21],例如在转角多层石墨烯中,相对于非共振拉曼散射,共振激发的层间振动模的拉曼强度往往会有几个数量级的增强,有助于研究随角度依赖的联合态密度奇点以及多层石墨烯材料层间振动模的观察^[18].因此,可通过共振拉曼散射来研究黑磷材料的多声子拉曼散射.然而由于黑磷具有显著的双折射效应,在不同激光波长激发下,拉曼模强度与激发光的偏振方向有不同的依赖关系^[3,10–12].在黑磷的共振拉曼光谱研究中,需要避免双折射效应对拉曼模强度共振增强的影响.因此,有必要寻找一种可靠的方法来研究黑磷这种具有显著各向异性的材料的高阶拉曼散射.

为了获得较高信噪比的拉曼信号,本文选用黑磷体材料作为研究样品,这样可以避免超薄层黑磷的厚度本身对不同波长激发光拉曼响应的影响.同时,通过多个波长激光激发,获得了黑磷体材料的共振拉曼光谱.为了避免双折射效应对拉曼强度的影响,采用了特定的偏振配置,最终得到了黑磷体材料在多个波长激光激发下的拉曼光谱.结合理论计算得到的声子色散曲线以及各个拉曼模的对称性,指认了680—930 cm^{-1} 范围内的高阶拉曼模.

2 实验装置

本文涉及的拉曼光谱仪为Horiba Jobin Yvon公司的LabRam HR800共焦显微拉曼光谱仪,耦合了液氮制冷的CCD探测器,以及Olympus的100倍物镜(数值孔径为0.90),光栅刻线密度为1200线/毫米.所使用的激光为来自Ar⁺激光器的473, 488和514 nm激光,来自Nd:YAG激光器的532 nm激光,来自He-Ne激光器的633 nm激光和来自Ar⁺-Kr⁺激光器的676 nm激光.由于超薄层黑磷样品十分容易被氧化,而本文涉及的拉曼

光谱测量时间长,光谱数量多,因此选用黑磷体材料作为测试样品,以保证测量过程的高稳定性以及拉曼光谱的高信噪比.

3 结果及讨论

图1(a)给出了黑磷的晶体结构,在zigzag (ZZ)和armchair (AC)方向表现出了明显的各向异性.图1(b)给出了黑磷一阶拉曼模的原子位移示意图.黑磷体材料与单层(奇数层)黑磷同属于 D_{2h} 点群.图1(c)为理论计算所得的黑磷体材料的声子色散曲线和相应的声子态密度^[9].其中,布里渊区 Γ 点声子波数与通过拉曼光谱所测相应拉曼模的波数较为一致.声子色散在ZZ和AC方向显著的差异表明,无论是声学支还是光学支,黑磷的声子色散曲线都具有显著的各向异性.这种各向异性对其热学、光学和电学性质都有明显的影响.因此探测非布里渊区中心的声子对于理解黑磷各向异性的性质很有意义.

图2(a)给出了探测黑磷偏振拉曼光谱的光路示意图.通常将黑磷的ZZ方向标记为 x 轴,垂直于黑磷层内平面的方向定义为 y 轴,而黑磷的AC方向定义为 z 轴^[15].在激发光垂直于黑磷平面入射的背散射配置下,黑磷各个振动模的拉曼张量为:

$$\mathbf{T}_{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$\mathbf{T}_{B_{1g}} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$\mathbf{T}_{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ f & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\mathbf{T}_{B_{3g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g \\ 0 & g & 0 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

其中, $a—d, f, g$ 分别为拉曼张量矩阵元.黑磷的光学各向异性对其偏振拉曼有显著的影响.为了避免光学各向异性对不同拉曼模强度随激发光偏振方向依赖关系的影响,前期工作^[10,11]在各拉曼张量矩阵元或散射矢量中加入相位因子 ϕ ,来表示各向

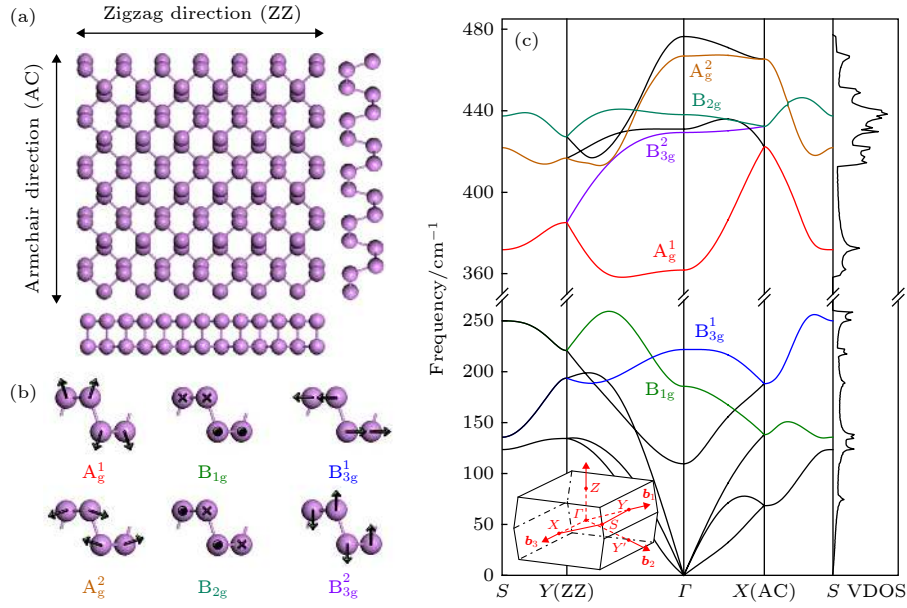


图 1 (a) 黑磷的晶体结构; (b) 声子模的原子位移示意图; (c) 黑磷的声子色散、声子态密度以及第一布里渊区示意图; 布里渊区中心的各拉曼模已在图中标出^[9]

Fig. 1. (a) Crystal structure of black phosphorus; (b) atomic displacements of phonon modes in black phosphorus; (c) phonon dispersion, vibration density of states (VDOS) and schematic diagram of first Brillouin zone of bulk black phosphorus. Raman modes at the Brillouin zone center are labeled^[9].

异性对激发光在不同偏振方向引入的相位差。在激发光垂直于黑磷平面入射的背散射配置下, 设入射激光偏振方向与 x 轴之间的夹角为 θ_i , 散射光偏振方向与 x 轴之间的夹角为 θ_s , 则在考虑了各向异性的前提下, 入射光子矢量 \hat{e}_i 与散射光子矢量 \hat{e}_s 可分别写为:

$$\hat{e}_i = (\cos\theta_i \quad 0 \quad \sin\theta_i)^T, \quad (5)$$

$$\hat{e}_s = (\cos\theta_s \cdot e^{i\phi_x} \quad 0 \quad \sin\theta_s \cdot e^{i\phi_z}), \quad (6)$$

其中, ϕ_x 和 ϕ_z 分别为散射后 x 轴与 z 轴所附加的相位。根据拉曼散射中拉曼模强度与拉曼张量的关系

$$I_R \propto (\hat{e}_s \cdot T_R \cdot \hat{e}_i)^2. \quad (7)$$

考虑各向异性时, 各个拉曼模强度与激光偏振方向的关系为:

$$I_{A_g^1} \propto |a \cdot \cos(\theta_s)\cos(\theta_i) \cdot e^{i\phi_x} + c \cdot \sin(\theta_s)\sin(\theta_i) \cdot e^{i\phi_z}|^2, \quad (8)$$

$$I_{B_{2g}} \propto |f \cdot \cos(\theta_s)\sin(\theta_i) \cdot e^{i\phi_x} + f \cdot \sin(\theta_s)\cos(\theta_i) \cdot e^{i\phi_z}|^2, \quad (9)$$

$$I_{B_{1g}} = I_{B_{3g}} = 0. \quad (10)$$

为了避免各个拉曼模的实验强度受到相位因子 ϕ_α ($\alpha = x, z$) 的影响, 从而改变激光偏振方向, 为共振拉曼测量的强度标定带来不确定性因素, 我们采用一个特定的角分辨偏振拉曼配置^[22], 即将

散射光的偏振方向固定, 例如 $\theta_s = 0$, 拉曼配置如图 2(a) 所示, 于是散射光子矢量变为

$$\hat{e}_s = (e^{i\phi_x} \quad 0 \quad 0). \quad (11)$$

此时, 仍根据 (7) 式中拉曼模强度与拉曼张量的关系, 计算得到各个拉曼模强度与激光偏振方向的关系为:

$$I_{A_g^1} \propto |a|^2 \cos^2(\theta_i), \quad (12)$$

$$I_{B_{2g}} \propto |f|^2 \sin^2(\theta_i), \quad (13)$$

$$I_{B_{1g}} = I_{B_{3g}} = 0. \quad (14)$$

这时, 各个拉曼模的强度不再依赖于相位因子 ϕ_α ($\alpha = x, z$)。下面将始终固定散射光的偏振方向为 $\theta_s = 0$, 只改变入射光的偏振方向, 来测量黑磷在不同波长激发下的角分辨偏振拉曼光谱。

图 2(b) 为 532 nm 激光激发下, 入射光偏振角 θ_i 为 0° 和 90° 时的一阶拉曼光谱。根据拉曼选择定则, A_g^1 模 (约 362 cm^{-1} , A_g^2 模 (约 466 cm^{-1}) 可在 $\theta_i = 0^\circ$ (VV 配置) 时拉曼强度不为零, 而 B_{2g} 模 (约 439 cm^{-1}), 在 $\theta_i = 90^\circ$ (HV 配置) 时拉曼强度不为零, 与图 2(b) 显示的结果一致。由于在共焦拉曼测量中使用了高数值孔径 ($NA = 0.90$) 的显微物镜, 部分激光并非严格地垂直入射到样品表面, 因此, 在某些散射配置下本应禁戒的拉曼模式在拉曼

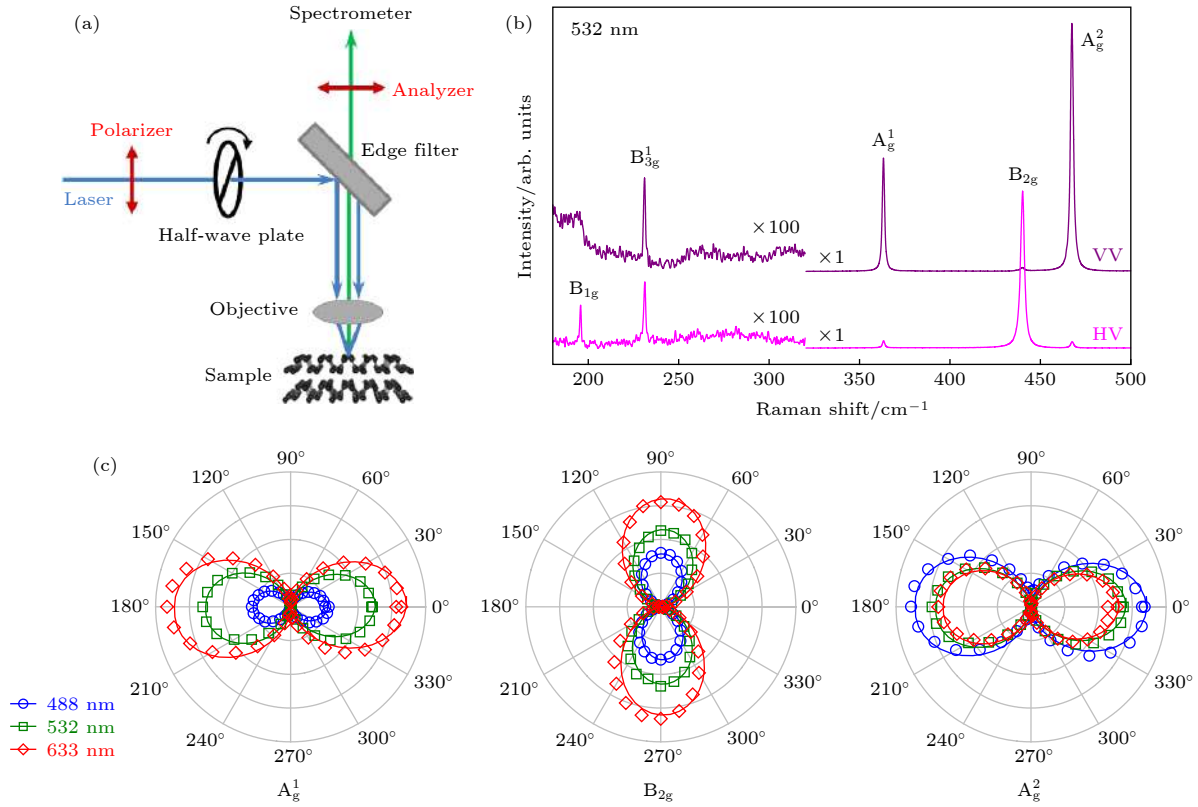


图 2 (a) 偏振拉曼实验的配置. 固定拉曼信号光路上检偏器的检偏方向 ($\theta_s = 0$), 以探测具有相应偏振方向的散射光. 通过旋转半波片, 可以改变激发光与 x 轴的夹角 θ_i ; (b) 在 VV ($\theta_i = 0^\circ$) 和 HV ($\theta_i = 90^\circ$) 偏振配置下, 包含 B_{1g} , B_{3g}^1 , A_g^1 , A_g^2 和 B_{2g} 一阶拉曼模的拉曼光谱; (c) 在不同波长激光的激发下, 黑磷三个主要的一阶拉曼模的峰强与 θ_i 的依赖关系. 不同颜色对应不同的激发波长, 符号散点给出了峰强的实验值, 实线给出了峰强随 θ_i 变化的拟合结果

Fig. 2. (a) Experimental configuration. The polarization direction of Raman signal is fixed ($\theta_s = 0$). The angle between polarization direction of incident light and x axis is θ_i , which can be changed by rotating a half-wave plate; (b) Raman spectra in the range of B_{1g} , B_{3g}^1 , A_g^1 , A_g^2 and B_{2g} modes, under the VV ($\theta_i = 0^\circ$) and HV ($\theta_i = 90^\circ$) configurations; (c) the θ_i -dependent Raman intensity excited by different wavelengths. The solid lines indicate fitting results.

光谱中也出现了较弱的信号, 如图 2(b) 所示, 在 VV 和 HV 配置下都可以观察到强度较弱的禁戒拉曼模, 即 B_{1g} 模 (195 cm^{-1}) 和 B_{3g}^1 模 (231 cm^{-1}).

图 2(c) 显示了不同波长下, A_g^1 , A_g^2 和 B_{2g} 模拉曼强度随激发光偏振方向的变化, 其中, 所有拉曼峰都利用金刚石在相应激光激发下 1332 cm^{-1} 拉曼峰的强度进行了归一化. 图 2(c) 表明相同拉曼模在不同激光波长下对激发光偏振方向的响应都十分类似, 与 (12) 式和 (13) 式的计算结果一致. 这表明本文选择的偏振配置有效地避免了双折射效应对不同波长和不同偏振激光激发的拉曼强度产生的影响.

图 3(a) 显示了在 VV 和 HV 偏振配置下, 473, 488, 514, 532, 633 和 671 nm 激光激发下的拉曼光谱, 其中, 所有拉曼强度都以各自波长激发下金刚石在 1332 cm^{-1} 的拉曼峰强度进行了归一化. 从图 3(a) 可以看出, A_g^2 模在 488 nm 激发下表现出

显著的共振增强效应, 这种现象与文献 [13] 报道的结果一致. 除了较为明显的一阶拉曼模以外, 还在频率较高的光谱范围内观察到一系列新的拉曼模, 并根据波数大小将它们标记 P_1 — P_{11} . 图 3(b) 给出了在 VV 配置下, 各个波长激光激发的在 P_4 — P_{11} 范围的拉曼光谱. 根据图 1(c) 中的声子色散曲线可知, 黑磷一阶声子的最大波数约为 480 cm^{-1} , 而 P_1 — P_{11} 拉曼峰的波数大于 480 cm^{-1} , 表明这些拉曼峰来源于多声子参与的高阶拉曼模.

首先, 可以根据图 1(c) 所示黑磷声子色散曲线中高对称点附近声子和声子态密度奇点处声子的组合对 P_1 — P_{11} 各拉曼峰进行初步指认. 为了方便起见, 将 Γ 点声子的对称性作为整个声子支的标记, 如 B_{1g} 声子对应的声子支为 B_{1g} 声子支, B_{1g} 声子支在 Γ 和 X 等高对称点附近的声子模分别标记为 $B_{1g}(\Gamma)$ 和 $B_{1g}(X)$. 根据动量守恒和能量守恒选择定则, P_1 峰来源于 $A_g^2(\Gamma) + B_{3g}^1(\Gamma)$; P_5 峰可能来

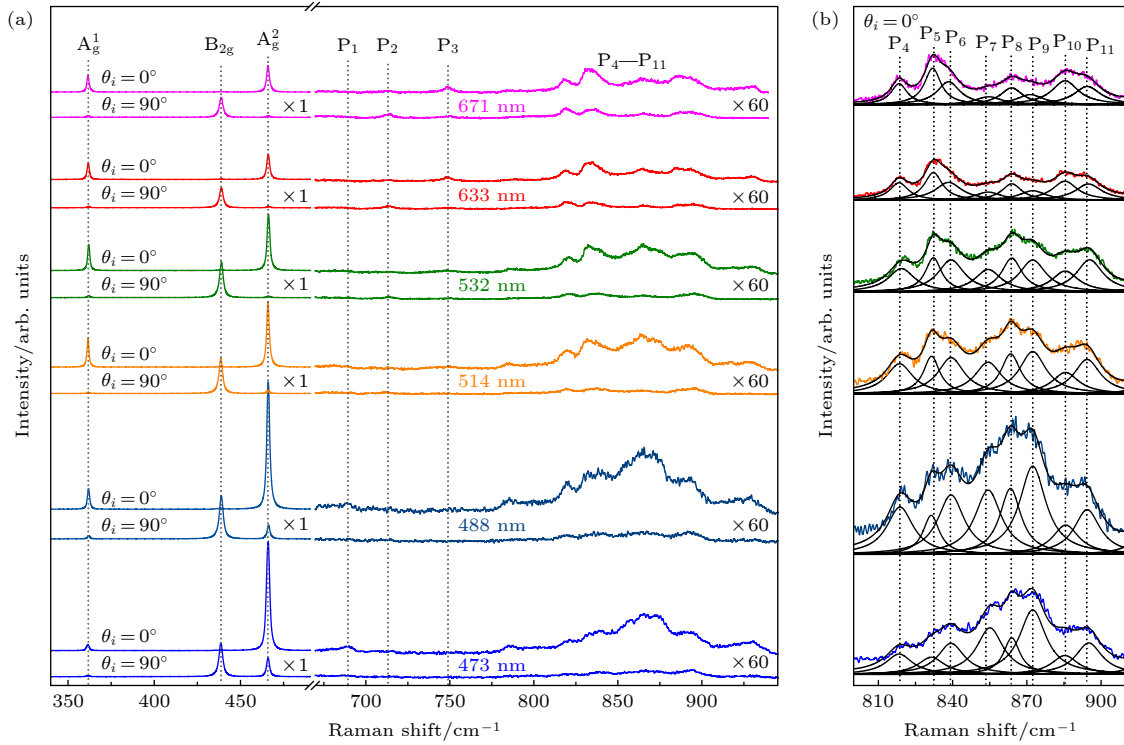


图 3 (a) 473—671 nm 之间 6 个波长激光激发下的拉曼光谱. 每一组谱线都给出了 $\theta_i = 0^\circ$ 和 $\theta_i = 90^\circ$ 两种配置下的情况. 竖虚线标出了 3 个主要的一阶拉曼峰以及能够辨识出的 11 个高阶拉曼峰 (P_1 — P_{11}); (b) 6 个波长激光激发下在 $\theta_i = 0^\circ$ 时 P_4 — P_{11} 各谱线的拟合情况

Fig. 3. (a) Raman spectra of black phosphorus excited by six excitation wavelengths between 473–671 nm. Raman spectra at $\theta_i = 0^\circ$ and $\theta_i = 90^\circ$ are given for each excitation. Three main first-order Raman peaks and eleven high-order Raman peaks (P_1 — P_{11}) are marked by vertical dotted lines; (b) the fitting result of P_4 — P_{11} for Raman spectra by six excitations at $\theta_i = 0^\circ$.

源于 $2A_g^2(Y)$ 或者是 $2A_g^2(XS)$, 而 $A_g^2(Y)$ 附近声子态密度较大表明其对 P_5 峰有较大贡献, 因此将 P_5 峰指认为 $2A_g^2(Y)$; P_6 峰可能来源于 $2A_g^1(X)$ 或 $2A_g^2(S)$; P_7 峰可能来源于 $2B_{3g}^2(\Gamma)$ 或 $A_g^1(X) + B_{2g}(X)$; P_8 峰可能来源于 $2B_{2g}(X)$ 或 $B_{3g}^2(\Gamma) + B_{2g}(\Gamma)$; P_9 峰可能来源于 $2B_{2g}$ 或 $A_g^1(X) + B_{2g}(X)$; P_{10} 峰来源于 $A_g^1(X) + A_g^2(X)$; P_{11} 峰可能来源于 $2B_{2g}(XS)$ 或 $A_g^2(\Gamma) + B_{3g}^2(\Gamma)$. 对于 P_2 和 P_3 峰, 找不到同时满足动量守恒和能量守恒条件的双声子组合, 因此进一步考虑三声子参与的拉曼散射过程, 可以把 P_2 指认为 $B_{2g}(\Gamma) + 2B_{1g}(X)$, 把 P_3 指认为 $2A_g^2(\Gamma) - B_{3g}^1(\Gamma)$.

由于和频模或倍频模的拉曼强度与基频模有类似的共振拉曼增强现象, 因此, 根据图 3 所示各拉曼峰强度随激发光能量的变化与 A_g^1 , A_g^2 和 B_{2g} 强度的相应变化之间的对应关系, 可进一步指认 P_6 峰来源于 $2A_g^2(S)$; P_{11} 峰来源于 $2B_{2g}(XS)$.

为了进一步指认 P_1 — P_{11} 拉曼峰, 测试了在 488, 532 和 633 nm 激发下, P_1 — P_{11} 各个拉曼峰强度随入射光偏振方向的变化, 如图 4 所示. 由于

拉曼强度与入射激光偏振方向的依赖关系取决于其拉曼张量, 而拉曼张量由声子模的对称性决定, 因此, 具有相似对称性的拉曼模, 其拉曼强度随激发光偏振方向的依赖关系具有相似的趋势. 如图 2 所示的 532 nm 激光激发的拉曼光谱中, 在 VV 配置下, A_g^1 和 A_g^2 模的拉曼强度很强, 但在 HV 配置下, 其强度很弱, 而 B_{2g} 则相反. 因此, 可以根据各拉曼模对激发光偏振方向的依赖关系来判断拉曼模的对称性, 进而对拉曼模进行进一步的指认.

将图 2(c) 与图 4 比较, 可以发现 P_2 峰与 B_{2g} 模具有相似的偏振特性, 表明其具有类似于 B_{2g} 的对称性, 而其他拉曼模具有类似于 A_g 的对称性. 根据上面的分析, P_7 峰若来源于 $A_g^1(X) + B_{2g}(X)$, 则其对称性为 $A_g \otimes B_{2g} = B_{2g}$, 与图 4(g) 中的实验结果不符, 因此, P_7 峰来源于 $2B_{3g}^2(\Gamma)$; 同理, P_8 峰来源于 $2B_{2g}(XS)$; P_9 峰来源于 $2B_{2g}(\Gamma)$; P_{11} 峰来源于 $2B_{2g}(XS)$. 表 1 列出了本文中所有高阶拉曼峰 P_1 — P_{11} 的指认结果, 以及与已有文献部分结果的对比情况.

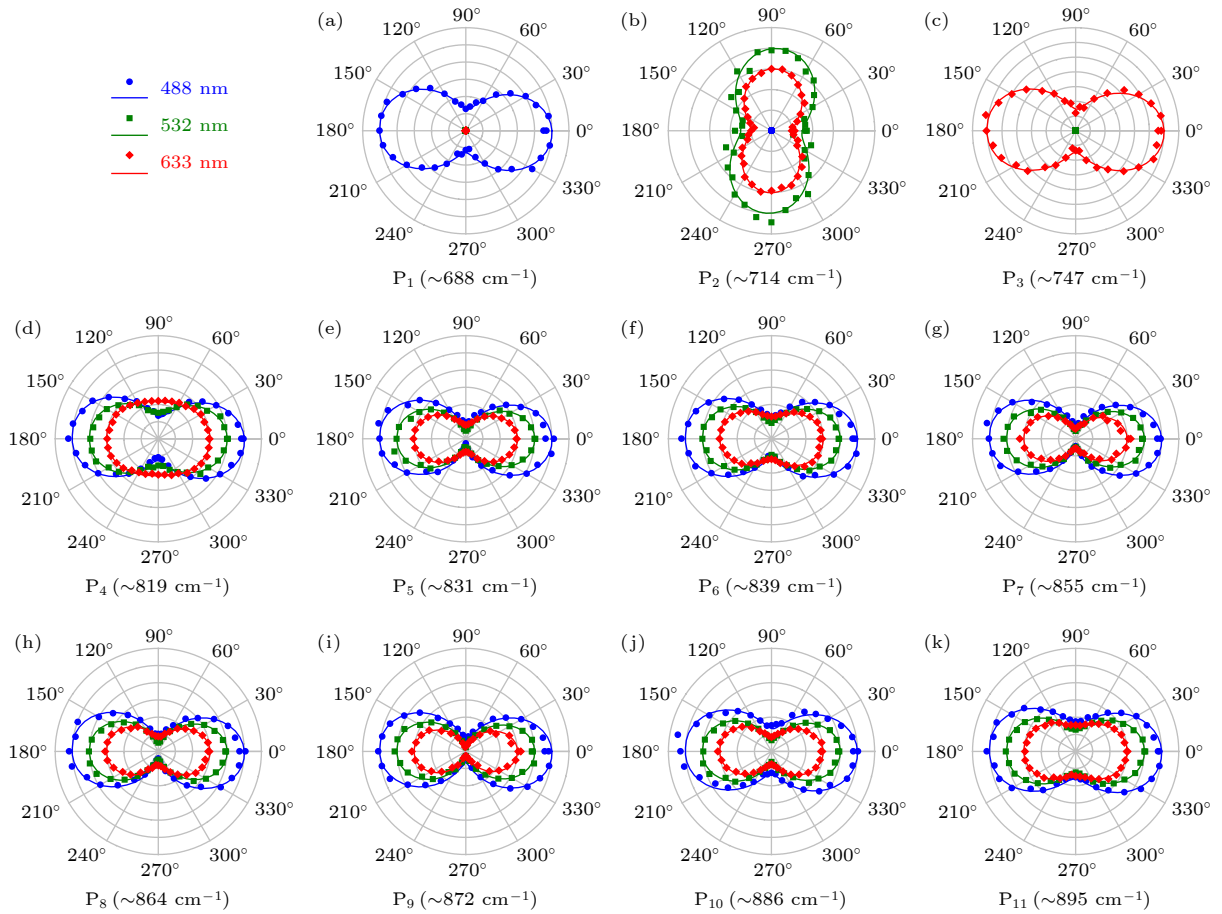


图 4 488, 532 和 633 nm 激光激发下, 黑磷 P₁—P₁₁ 高阶拉曼模的偏振特性

Fig. 4. Polarization-dependent Raman intensity of P₁—P₁₁ Raman modes, excited by 488, 532 and 633 nm lasers.

表 1 实验所观察到的黑磷多声子拉曼峰的指认
Table 1. Assignments of high order Raman peaks of BP.

Peaks	Raman shift /cm ⁻¹	Assigned mode	Assigned mode in Ref. [13]	Calculated frequency/cm ⁻¹
P ₁	~688	A _g ² (Γ) + B _{3g} ¹ (Γ)	A _g ² + B _{3g} ¹	689
P ₂	~714	B _{2g} (Γ) + 2 · B _{1g} (X)	—	715
P ₃	~747	2 · A _g ² (Γ) - B _{3g} ¹ (Γ)	2 · A _g ² - B _{1g}	749
P ₄	~819	B _{2g} (Γ) + B _{1g} (S) + B _{3g} ¹ (S)	—	821
P ₅	~831	2 · A _g ² (near Y)	—	832
P ₆	~839	2 · A _g ² (S)	—	842
P ₇	~855	2 · B _{3g} ² (Γ)	—	858
P ₈	~864	2 · B _{2g} (X)	—	864
P ₉	~872	2 · B _{2g} (Γ or S)	—	874
P ₁₀	~886	A _g ¹ (X) + A _g ² (X)	—	888
P ₁₁	~895	2 · B _{2g} (between X and S)	—	896

4 结 论

本文在避免双折射效应对拉曼强度影响的情况下, 测量了黑磷在多个波长激光激发下的偏振拉曼光谱, 探测到了 680—930 cm⁻¹ 范围内丰富的高

阶拉曼峰. 结合黑磷的声子色散曲线、声子态密度、动量守恒和能量守恒选择定则、共振拉曼分析和对称性分析等信息情况, 对黑磷高阶拉曼峰进行了系统性的指认. 本研究对深入认识黑磷整个布里渊区内的声子色散关系有重要帮助.

参考文献

- [1] Qiao J, Kong X, Hu Z, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [2] Cai Y, Ke Q, Zhang G, Feng Y P, Shenoy V B, Zhang Y W 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 2230
- [3] Ling X, Huang S, Hasdeo E H, Liang L, Parkin W M, Tatsumi Y, Nugraha A R, Puzos A A, Das P M, Sumpter B G 2016 *Nano Lett.* **16** 2260
- [4] Chen P F, Li N, Chen X Z, Ong W J, Zhao X J 2017 *2D Mater.* **5** 014002
- [5] Malard L, Pimenta M, Dresselhaus G, Dresselhaus M 2009 *Phys. Rep.* **473** 51
- [6] Zhang X, Qiao X F, Shi W, Wu J B, Jiang D S, Tan P H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2757
- [7] Shi W, Zhang X, Li X L, Qiao X F, Wu J B, Zhang J, Tan P H 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 057801
- [8] Shi W, Lin M L, Tan Q H, Qiao X F, Zhang J, Tan P H 2016 *2D Mater.* **3** 025016
- [9] Lin T, Cong X, Lin M L, Liu X L, Tan P H 2018 *Nanoscale* **10** 8704
- [10] Mao N, Wu J, Han B, Lin J, Tong L, Zhang J 2016 *Small* **12** 2627
- [11] Ribeiro H B, Pimenta M A, De Matos C J, Moreira R L, Rodin A S, Zapata J D, De Souza E A, Castro Neto A H 2015 *ACS Nano* **9** 4270
- [12] Kim J, Lee J U, Lee J, Park H J, Lee Z, Lee C, Cheong H 2015 *Nanoscale* **7** 18708
- [13] Wang X, Mao N, Luo W, Kitadai H, Ling X 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 2830
- [14] Favron A, Goudreault F A, Gosselin V, Groulx J, Cote M, Leonelli R, Germain J F, Phaneuf L, Heures A L, Francoeur S, Martel R 2018 *Nano Lett.* **18** 1018
- [15] Sugai S, Shirotani I 1985 *Solid State Commun.* **53** 753
- [16] Jiang J W, Wang B S, Park H S 2016 *J. Phys. Condens. Matter* **28** 165401
- [17] Wu J B, Lin M L, Cong X, Liu H N, Tan P H 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 1822
- [18] Wu J B, Zhang X, Ijäs M, Han W P, Qiao X F, Li X L, Jiang D S, Ferrari A C, Tan P H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5309
- [19] Saito R, Jorio A, Filho A G S, Dresselhaus G, Pimenta M A 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 4878
- [20] Carvalho B R, Malard L M, Alves J M, Fantini C, Pimenta M A 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 136403
- [21] Clark R J H, Dines T J 1986 *Angew. Chem. Int. Ed.* **25** 131
- [22] Liu X L, Zhang X, Lin M L, Tan P H 2017 *Chin. Phys. B* **26** 067802

Resonant Multi-phonon Raman scattering of black phosphorus*

Meng Da¹⁾²⁾ Cong Xin¹⁾²⁾ Leng Yu-Chen¹⁾²⁾ Lin Miao-Ling¹⁾
 Wang Jia-Hong³⁾ Yu Bin-Lu³⁾ Liu Xue-Lu¹⁾
 Yu Xue-Feng³⁾ Tan Ping-Heng^{1)2)4)†}

1) (*State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,
 Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

2) (*Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering & CAS Center of Excellence in Topological
 Quantum Computation, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Shenzhen Engineering Center for the Fabrication of Two-Dimensional Atomic Crystals, Shenzhen Institutes of
 Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China*)

4) (*Beijing Academy of Quantum Information Science, Beijing 100193, China*)

(Received 9 May 2020; revised manuscript received 27 May 2020)

Abstract

Black phosphorus (BP) has been attracting intense interest due to its unique anisotropic properties. The investigations on phonon dispersion and electronic band structure could expand the understanding of the properties of BP and promote its application on next generation nano-electronic devices. As the fingerprint of materials, Raman spectroscopy can provide the information of their phonon dispersion and electronic band structure. According to the Raman selection rule, Raman process involving multiple (two or more) phonons can be used to probe the phonon density of states within the whole Brillouin zone. However, the intensity of high-order Raman modes is much lower than that of the first-order Raman mode. To break through the limit of low intensity, here, we measured the resonant Raman spectroscopy of BP excited by several wavelength lasers and observed rich information about high-order Raman modes in the spectral range of 680–930 cm^{-1} . To further investigate high-order Raman modes and avoid the birefringence effects from optical anisotropy on Raman intensity, we employ a special polarization configuration to obtain resonant Raman spectra and Raman intensity as a function of excitation wavelength. All the observed high-order Raman modes are certainly assigned, according to the phonon dispersion and symmetry analysis of related phonons. This indicates the great contribution of phonons within the Brillouin zone to the second- and third-order Raman scattering. This work proposes a general and systematical method to investigate high-order Raman modes, and paves ways for the researches of phonon dispersion and resonance Raman spectroscopy in other anisotropic materials.

Keywords: black phosphorus, second-order Raman mode, third-order Raman mode, resonant Raman scattering, optical anisotropy

PACS: 78.30.-j, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.69.20200696

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0301204), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874350, 51702352), the CAS Key Research Program of Frontier Sciences, China (Grant No. ZDBS-LY-SLH004), the Project funded by China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2019TQ0317), and Youth Innovation Promotion Association Chinese Academy of Sciences (Grant No. 2020354).

† Corresponding author. E-mail: phtan@semi.ac.cn