

黑磷烯的制备及其非线性光学性质研究进展

朱宝华, 曹秀华, 陈艳, 金宁, 顾玉宗, 赵辛未

(河南大学物理与电子学院, 河南 开封 475004)

摘要: 新材料的研制和应用是21世纪材料科学和物理科学发展的重要方向之一。黑磷烯作为一种新兴的二维材料, 具有可调谐的直接带隙和宽波带非线性吸收等独特性质, 其非线性光学性质及制备引起了研究人员的广泛兴趣。首先介绍了几种黑磷烯的制备方法, 包括高压法、铋熔法、高能球磨法、低压矿化法与热气化法, 并分析了各方法的优劣。其次介绍了黑磷烯纳米片与黑磷量子点的非线性光学研究进展, 及其在锁模激光器中的应用。最后, 对黑磷烯的制备方法和非线性光学性质研究的进一步发展做出了展望。

关键词: 黑磷烯; 纳米片; 量子点; 制备; 非线性光学性质

中图分类号: O437; O613.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)12-1193-06

Research Progress in Preparation and Nonlinear Optical Properties of Black Phosphene

ZHU Baohua, CAO Xiuhua, CHEN Yan, JIN Ning, GU Yuzong, ZHAO Xinwei

(School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: One of the main directions of material and physical sciences in the 21st century is the development and application of new materials. As a new type of two-dimensional material, the preparation and non-linear optical properties of black phosphene have attracted extensive interests of materials researchers because of its unique characteristics such as tunable direct bandgap and broadband nonlinear optical absorption. First, several preparation methods of black phosphene were introduced, including high-pressure method, bismuth-flux route, high-energy mechanical milling technique, low-pressure mineralization method and thermal-vaporization transformation method, and the advantages and disadvantages of each method were analyzed. Second, the research progress of nonlinear optical properties of black phosphorous nanocrystals and quantum dots, and their applications in the mode-locked lasers were introduced. Finally, the preparation methods and the wide application prospects of the nonlinear optical properties were summarized and prospected.

Key words: black phosphene; nanosheets; quantum dots; synthesis; nonlinear optical properties

1 前言

1914年, 哈佛大学的Bridgman教授首次在高压制备红磷的过程中意外发现黑色的黑磷^[1], 磷的这一同素异形体开始进入研究人员的视野。由于黑磷的制备条件过于苛刻且难以保存, 在黑磷发现后相当长的一段时间内, 鲜有对黑磷研究的报道。直至2007年, Lange等首次提

出常压下制备黑磷烯的方法^[2], 黑磷才再一次受到物理学家、材料学家和化学家的关注。目前, 关于黑磷材料的应用延伸到了多个领域, 例如场效应晶体管^[3]、锂离子电池^[4]、钠离子电池^[5]、太阳能电池^[6]等方面。

黑磷烯是一种从黑磷剥离出来的有序磷原子构成的、低原子层的、有直接带隙的二维半导体材料, 在非线性光学领域有许多潜在应用。自1960年红宝石激光器问世后, 非线性光学开始迅速发展, 越来越多的科学家开始积极寻找非线性光学材料。非线性光学材料因具有饱和吸收、反饱和吸收、非线性折射等性质, 在激光器、光开关和光限制器等领域应用广泛。深圳大学张晗课题组首先报道了黑磷量子点的非线性光学特性^[7], 将黑磷烯量子点作为可饱和吸收体用于锁模激光器, 这表明黑磷烯在超快光子学领域具有巨大的应用潜力。近年来, 越来越多的研究表明, 黑磷烯具有优异的非线性光学性质,

收稿日期: 2018-07-16 修回日期: 2018-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61875053, 61404045, U1404624); 河南省基础研究计划项目(144300510018)

第一作者: 朱宝华, 男, 1981年生, 副教授, 硕士生导师

通讯作者: 朱宝华, 男, 1981年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: bhzhu@henu.edu.cn

顾玉宗, 男, 1963年生, 教授, 博士生导师,

Email: 10110105@vip.henu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201807012

且具有宽波带的非线性光学响应。关于黑磷烯的制备、线性光学性能和光电应用方面的进展已有较为丰富的总结^[8],但关于其非线性光学性质及其在激光技术中的应用研究进展总结较少,本文首先介绍了黑磷烯的几种制备方法及其最新进展,随后对其非线性光学性质及其在激光技术中的应用进展做了介绍。

2 黑磷烯的结构与性质

黑磷是磷单质在常压条件下最稳定的同素异形体,具有和石墨类似的层状结构,层与层之间有弱范德华力相互作用和共价相互作用^[9]。黑磷中的每一个磷原子通过 sp^3 杂化轨道与周围的 3 个磷原子相连接,因此其具有蜂窝状的褶皱结构^[10],如图 1,且具有明显的面内各向异性^[11,12]。黑磷烯具有随层数变化的直接带隙,变化范围在 0.3~2.0 eV,这一带隙范围处于石墨烯和过渡金属硫化物之间^[13],弥补了二维材料带隙的空白。带隙随所受压力增大而减小^[14],随温度升高而增大^[15]。理论上黑磷烯的直接带隙对特定波长的光具有可饱和吸收的特性,并且相比于其他二维材料具有更高的光吸收率。由于黑磷烯的带隙特点^[3,16,17],基于其制备的场效应管在室温下的空穴迁移率高达 $5200 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,开关电流比超过 10^3 。以上结构特点与优良性质,使黑磷烯在光调制器^[12]、光电探测器^[18]、锁模激光器^[19]等领域具有广阔的应用前景。但是由于黑磷烯内磷原子存在未成键的孤对电子,使其极易被氧化^[20],从而造成电子结构改变,严重影响其性质^[21]。因此,黑磷烯的制备和保存条件都较为苛刻,众多研究人员都在探寻简单易行的黑磷烯制备方法。同时,随着激光技术的发展,对黑磷非线性光学吸收的研究也在不断进行中。

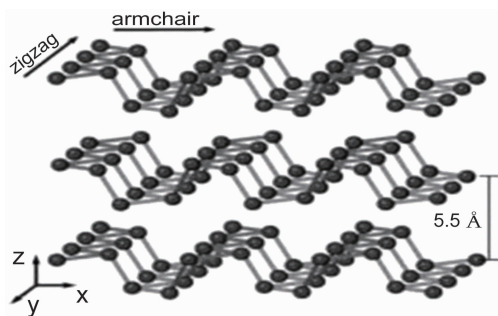


图 1 黑磷烯结构示意图^[10]

Fig. 1 Schematic diagram of the structure of black phosphene^[10]

3 黑磷及黑磷烯的制备

3.1 高压法

高压能够有效改变物质中分子或原子间的距离,而引起物质晶格结构、电子分布的变化,使物质的宏观

物理性质发生改变^[22]。因此,可以通过高压实现磷同素异形体之间的转化。Bridgman 最早通过高压法用白磷制备黑磷^[1]。Sun 等采用立方砷在高压下制备黑磷(见图 2)^[4]。将白磷和红磷粉末放入圆柱形胶囊,胶囊在立方砷中作为压力传递介质,再将其放在厚度 3 cm、直径 10 mm 由氮化硼包裹的空间中,将装置在压力 2.0~5.0 GPa 和温度 200~800 °C 下保持 15 min,制得直径 8 mm、厚度 3 mm 的正交黑磷。Dahbi 等对上述实验方法进行了改进,采用相同的装置,以红磷为原料制备黑磷,将装置置于压力 4.5 GPa 和温度 800 °C 下制得黑磷^[5]。由于立方砷高压法制备黑磷的重复性较好,可在短时间内制备黑磷,进而获得较高纯度的黑磷烯,且整个合成过程所需的实验条件由装置的相关参数精确控制。因此,高压法制备可实现黑磷的有效生产。但由于其制备成本较高,不利于大规模商业化生产^[23],实验室制备黑磷也较少采用高压法。

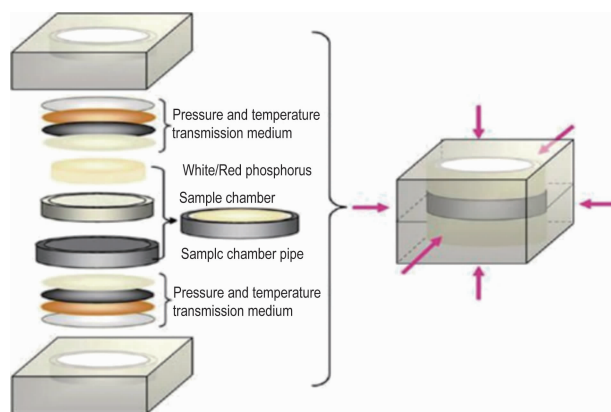


图 2 立方砷高压法制备黑磷的实验装置示意图^[4]

Fig. 2 Schematic of the experimental device of high pressure method with cubic anvil high pressure apparatus to prepare black phosphorus^[4]

3.2 高能球磨法

合成黑磷还可以通过机械球磨技术实现。2007 年, Park 等提出,在常温常压下用高能机械球磨技术可以将红磷转化为正交黑磷,但此方法合成的黑磷结晶度低,电化学活性差^[24]。后来曲莱等在高温高压环境下,通过优选实验参数和添加改性材料,得到结晶度较好的黑磷^[25]。将纯度为 99.99% 的红磷与直径不同的球形磨介放入碳钢磨罐中,加入合适的金属和合金材料共磨改性。以 800~1600 rad/min 的频率球磨 8~10 h,在手套箱中进行筛粉,使球料分离,将得到的产物置于遮光干燥处密封保存。为了避免黑磷与空气反应及磨球碰撞引起着火和爆炸,上述过程都需要在抽真空后充满氩气的手套箱中进行。通过球磨制备黑磷的方法简单、无毒,但获得的黑磷尺寸小、结晶度低,且含有少量杂质红磷。在合成过程中,黑磷的尺寸受磨罐的材质、温度、压强、球

磨频率和时间的影响, 因此, 满足大型设备的要求和探索最佳实验条件是采用高能球磨法商业化生产黑磷所面临的主要难题^[26]。

3.3 铋熔化法

以白磷或红磷为原料, 在液态金属铋的参与下制得黑磷单晶, 这一方法通常被称为铋熔化法, 最早是由 Brown 等在 1965 年发现的^[27]。1981 年, Maruyama 等用同样的方法, 得到“针状”和“棒状”的黑磷单晶^[28]。但由于白磷有毒, 在空气中易燃, 故不能暴露在空气中, 很难获得高纯度的黑磷。1989 年, Baba 等设计了一种新的全封闭铋熔化法, 以红磷作为反应的起始原料, 在全封闭真空石英管中先后完成红磷向白磷的转化以及黑磷的结晶这两个过程, 最终得到了“针状”和“盘状”黑磷^[29]。由于直接使用高纯度且无毒的红磷, 此法不仅避免了黑磷产品中杂质的形成, 也使此过程相对更加安全、更易控制, 但其中涉及到的白磷有毒, 反应必须在真空中进行, 这一过程相对复杂且耗费大量时间和成本, 因此该方法较难得到推广。

3.4 低压矿化法

由于高压下制备黑磷的方法成本较高, 科学家一直在积极探寻常压制备黑磷的方法。Nilges 等最早报道在常压下以高纯红磷为原材料制备黑磷^[2], 将红磷与 Au 和 SnI_4 充分混合后, 一同密封在内径为 8 mm 的石英管内。将原料加热至 600 °C, 并在此温度下保持 5~10 d。黑磷生长在 Au_3SnP_7 和 Sn_4P_3 或 Au_3SnP_7 和 AuS 组成的块体材料上面。之后, 该团队对该方法进行了改进, 将红磷与 AuSn 和 SnI_4 混合置于石英管中, 通过升降温处理, 在石英管的冷端出现黑磷烯。研究发现, Au 是不必要的^[30]。王业伍等将红磷、Sn 和 SnI_4 按质量比 3:45:1 混合, 装入石英管中, 抽真空后封管, 石英管原料端升降温处理后出现黑磷烯^[31]。张子明等提出两步加热气相法 (CTV 法) 制备黑磷, 采用双温区管式炉 (见图 3), 将红磷、Sn、I 置于高温区加热至 460 °C 并保温 5~10 h, 同时将低温区加热至 400 °C 并保温相同时间, 再将高低温区缓慢加热至 630 和 580 °C 并保温 5~10 h, 后缓慢冷却, 即在低温区出现 3 mm 生长型黑磷单晶^[32]。该研究提出 SnI_2 是产生黑磷的关键而非 SnI_4 。Li 等提出三元包合物 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{22-x}\text{I}_8$ 对黑磷的成核至关重要, 采用三元包合物将红磷在箱式炉中转化为黑磷^[33], 结果在原三元包合物位置形成分层的正方形黑磷。不过, Zhang 等发现单斜紫磷 (HP) 在红磷向黑磷转变过程中起着关键作用, 可以作为黑磷成核位点^[34], 并将曾经提出的 CTV 法进行改进, 得到最大尺寸为 7.0 mm × 5.0 mm × 0.2 mm 的黑磷单晶。2017 年, Chen 等提出 CTV 法合成黑磷的连续相变过

程^[35], 研究发现, 反应起初红磷在无矿化剂的作用下在 550 °C 下转化为单斜紫磷, 随后, 紫磷在三元包合物的促进下在 620~485 °C 的冷却阶段转变为黑磷。低压矿化法制备黑磷的反应机理仍在不断探索中, 此法是实验室制备黑磷较为常见的方法, 安全性高、成本较低, 制备出的黑磷结晶度高, 有望成为黑磷的工业化制备方法。由于其生产的黑磷具有高结晶度和高纯度, 更适合被用于制造二维黑磷烯^[26]。但值得指出的是, 整个反应过程仍需在真空或惰性气体环境下进行。

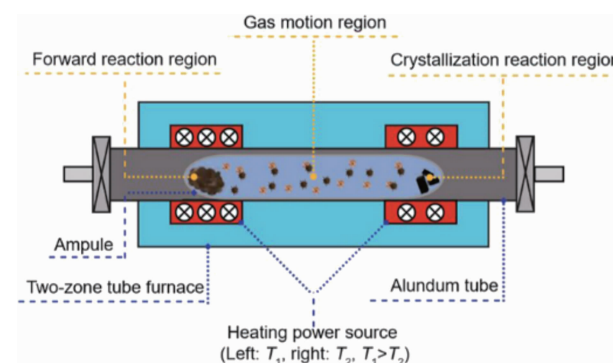


图 3 双温区管式炉中 CTV 反应的实验装置示意图^[32]

Fig. 3 Schematic of the experimental setup for CTV reaction in a tube furnace with two independent heating zones^[32]

3.5 热气化转化法

热气化转化法是一种反应时间短、操作简单的制备黑磷的有效方法, 不仅可以提高所制备黑磷的结晶度, 还可以获得黑磷的复合材料。Jiang 等第一次通过热气化转化法在钛箔和碳纳米管基质上直接生长出黑磷^[36]。先对红磷加热研磨预处理, 后将其置于管式炉中, 靠近裸露钛箔。然后在氩气环境 650 °C 下保温 5 h, 随后将管式炉的温度降低至 350 °C 后在钛箔上长出黑磷, 将处理后的红磷和碳纳米管按质量比 10:1 混合研磨。在管式炉中经同样升降温过程后在碳纳米管上长出黑磷。Cao 等也从理论上证实理想黑磷纳米管可以在碳纳米管上自组装获得^[37]。2018 年, Jiang 等首次提出通过热气化转化法在导电碳纸上直接合成黑磷^[38]。将红磷放入管式炉中 200 °C 保温 2 h 后研磨, 再将裸露的碳纸放在石英舟的顶部, 最后将所有原料放入管式炉中, 在温度为 650 °C 的氩气环境中保温 3 h, 最后降至 35 °C 得到黑磷。热气化转化法制备黑磷虽然易操作且制备时间短, 但红磷转化为黑磷的转化效率非常低, 大部分红磷会转化为白磷或不参与反应。

黑磷烯纳米片是从黑磷单晶剥离出来的二维纳米材料, 黑磷烯纳米片的制备是以黑磷为原材料, 常用液相剥离法制得^[39]。在研钵中充分研磨成粉末, 用 N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂和强碱混合溶液把黑磷单晶剥离成

为黑磷烯纳米片,用高温加热和搅拌可促进该过程^[40],且搅拌过程中的转子转速可以调控所制得的黑磷烯纳米片的尺寸,并制备出更小尺寸的黑磷烯量子点^[7]。由于矿化法制得的黑磷具有高结晶和高纯度特点,易于进一步得到较高极化率的黑磷烯纳米片,所以在非线性光学应用中所用黑磷原材料常由矿化法制得^[7, 32]。

4 黑磷烯非线性光学

4.1 黑磷烯纳米片非线性光学

由于黑磷烯纳米片极易受到氧气和水的作用,基于黑磷烯纳米片制得的可饱和吸收体材料常以有机物复合体形式存在。但由于其厚度可调的直接带隙和超快的饱和弛豫时间,黑磷烯纳米片在非线性光学领域引起了科研人员的广泛兴趣。Mu 等研究了溶液剥离的黑磷烯纳米片的非线性光学性质,制备出可以产生纤维激光脉冲的可饱和吸收体——黑磷聚合物复合膜,实验测得材料具有 10.6% 的调制深度,采用图 4 所示 Q 开关光纤激光器环形腔实现了高度稳定的 Q 开关脉冲的生成,并获得了 194 nJ 的单脉冲能量^[40]。随后 Wang 等报道了黑磷烯纳米片在近红外到中红外波长范围的非线性光学响应,实验得到在 800 和 1600 nm 处黑磷飞秒级的超快载流子弛豫时间,并确定了在 800, 1330, 1420, 1550 和 2100 nm 处的黑磷烯纳米片的宽带可饱和吸收^[41]。而 Huang 等发现了黑磷烯纳米片在可见光范围内比在近红外范围内表现出更好的饱和吸收响应,并提出黑磷分散体的光致透明和光限幅效应主要来源于其可饱和吸收和非线性散射之间的竞争^[42]。

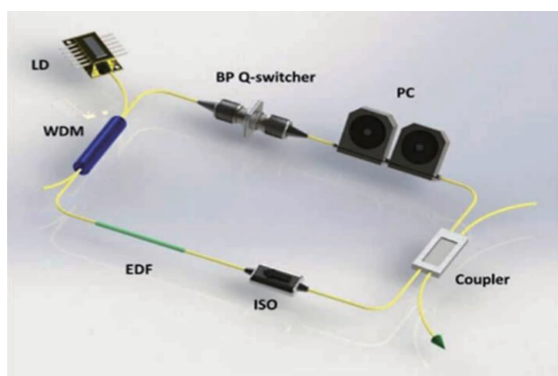


图 4 Q 开关光纤激光器环形腔的示意图^[40]

Fig. 4 Schematic illustration of the ring cavity of the Q-switched fiber laser^[40]

由于黑磷烯纳米片优良的非线性光学性质,其在激光领域已有许多应用成果。Feng 等展示了一种基于黑磷烯纳米片的被动调 Q 掺铒光纤激光器^[43],得到的最大脉冲能量和最小脉冲弛豫时间分别为 142.60 nJ 和 3.59 μ s。

Li 等制备出基于黑磷的高损伤阈值非线性光学器件,并应用在掺铒光纤激光器和掺铒光纤激光器中,得到 51 ps 和 403.7 fs 的稳定锁模脉冲^[44]。Feng 等采用静电吸附法制备聚合物-黑磷烯纳米片,并在纤维激光器应用中实现被动锁模输出,在 1557.8 nm 处得到 1.2 ps 的超快脉冲^[45]。2018 年, Liu 等在超细纤维上沉积黑磷烯纳米片作为可饱和吸收体,制得了在 1542.4 和 1543.2 nm 间的可切换双波长 Q 开关光纤激光器^[46]。

与石墨烯相比,黑磷烯纳米片同样具有宽带非线性光学响应,并且在 800 和 1600 nm 处具有更短的载流子弛豫时间^[40],因而具有更快的饱和吸收。在 800 nm 处出现比石墨烯更大的饱和吸收响应,而在 1330 nm 红外区域黑磷烯纳米片的饱和吸收响应和非线性光学响应都低于石墨烯^[40],但高于 MoS_2 。在光限幅方面,相同输入下,石墨烯表现出比黑磷烯纳米片更好的光限幅效应^[41]。同时,由于黑磷制备及保存的条件较为苛刻,黑磷烯纳米片在非线性光学领域的研究与应用远不如石墨烯广泛。

4.2 黑磷烯量子点非线性光学

黑磷烯量子点是二维层状黑磷烯材料的另一种形态,并且由于其量子局域效应而显示出新的光学性质。Xu 等首次提出了黑磷烯量子点的非线性光学响应(实验所得 Z 扫描曲线如图 5)并采用溶剂热法合成平均尺寸为 (2.1 ± 0.9) nm 的超小型黑磷烯量子点,测得其调制深度约为 36%,可饱和强度约为 3.3 GW/cm^2 ,并应用在掺铒光纤锁模激光器中产生波长为 1567.5 nm、脉冲时间为 1.08 ps 的超短脉冲^[7]。随后,黑磷烯量子点在不同波段的非线性响应被发现。Wang 等采用液相剥离法制备黑磷烯量子点^[47],实验测得其在紫外波段中表现为非线性吸收和饱和吸收,并发现了 216~305 fs 的超快载流子弛豫时间。Jiang 等则测得了黑磷烯量子点在可见光范围的非线性吸收和在红外波段的非线性饱和吸收,并从实验上观察到两者存在的原因是双光子吸收和光激发下的基态漂

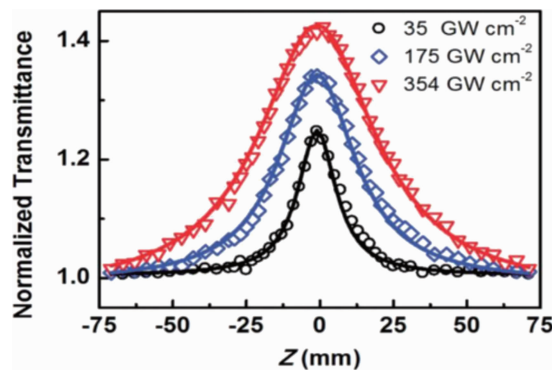


图 5 黑磷烯量子点的开孔 Z 扫描曲线^[7]

Fig. 5 The open Z-scan curves for black phosphene quantum dots^[7]

白^[48]。2018 年, Liu 等研究了黑磷烯量子点在通信频段的非线性光学响应, 清楚地看到黑磷烯量子点在 1.55 μm 波段有明显的饱和吸收现象, 并将其应用于光纤激光器, 得到了 291 fs 稳定的脉冲序列^[49]。因此, 黑磷烯量子点可以作为制造超快光子学器件材料的一个良好候选者。

黑磷烯量子点具有比黑磷烯纳米片更快的载流子迁移率, 在紫外波段拥有超快速动态响应。黑磷烯量子点在紫外波段的可饱和吸收响应与可见光区域的黑磷烯纳米片、石墨烯和 MoS_2 接近, 但其饱和吸收强度远低于黑磷烯纳米片^[7]。但量子点非线性吸收系数高于 CdO 纳米纤维、CdSe 量子点和 Fe_2O_3 六角形纳米结构等光限制材料^[47]。

5 结 语

黑磷烯的优异性质和广阔应用得到了越来越多研究人员的关注, 但能否批量生产是制约其非线性光学发展的瓶颈。目前已经开发出多种制备黑磷的方法, 包括高压法、铋熔化法、高能球磨法、低压矿化法、热气化法等。高压法是最早报道的黑磷制备方法, 其易于操作、重复性好, 因此工业制备黑磷较多采用高压法, 但制备成本较高。铋熔化法可在非高压条件下进行, 但制备周期较长。最近发展的高能球磨法与热气化虽易于操作, 但前者制备出的黑磷体积过小、结晶度不高, 后者的黑磷转化效率较低。低压矿化法是实验室制备使用较多的方法, 其不断得到优化和发展, 但反应机理尚不清楚, 仍需进一步研究。同时由于黑磷烯有厚度依赖的直接带隙, 在非线性光学领域已有较多进展, 目前已发现黑磷烯纳米片和黑磷烯量子点在可见光范围、近红外和中红外等波段的非线性光学响应和饱和吸收, 并在锁模激光器应用中有较好的表现。然而, 黑磷烯的制备和其非线性光学特性的研究仍有许多问题亟待解决, 在常温常压下快速制备黑磷烯的技术还有待突破。基于黑磷烯的调 Q 器件仍难以达到商业要求, 调 Q 性能还需进一步提高。

参考文献 References

- [1] BRIDGMAN P W. Journal of the American Chemical Society[J], 2002, 38(3): 609-612.
- [2] LANGE S, SCHMIDT P, NILGES T. Inorganic Chemistry[J], 2007, 38(30): 4028-4035.
- [3] LONG G, MARYENKO D, SHEN J, *et al.* Nano Letters[J], 2016, 16(12): 7768-7773.
- [4] SUN L Q, LI M J, SUN K, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2012, 116(28): 14772-14779.
- [5] DAHBI M, YABUUCH N, FUKUNISHI M, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2016, 28(6): 1625-1635.
- [6] BATMUNKH M, BAT-ERDENE M, SHAPTER J G. Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(5): 1832-1840.
- [7] XU Y H, WANG Z T, GUO Z N, *et al.* Advanced Optical Materials[J], 2016, 4(8): 1223-1229.
- [8] YI Y, YU X F, ZHOU W H, *et al.* Materials Science and Engineering R[J], 2017, 120(5): 1-33.
- [9] LUO X, LU X, KOON G K, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(6): 3931-3938.
- [10] CASTELLANOS-GOMEZ A. Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2015, 6(21): 4280-4291.
- [11] GE S F, LI C K, ZHANG Z M, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(7): 4650-4656.
- [12] MAO N N, TANG J Y, XIE L M, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2015, 138(1): 300-305.
- [13] 金旭, 汤立红, 宁平, 等. 材料导报[J], 2016, 30(11): 149-155. JIN X, TANG L H, NING P, *et al.* Materials Reports[J], 2016, 30(11): 149-155.
- [14] AKAHAMA Y, ENDO S, NARITA S. Physica B + C[J], 1989, 139(1-3): 397-400.
- [15] VILLEGAS C E P, ROCHA A R, MARINI A. Nano Letters[J], 2016, 16(8): 5095-5101.
- [16] CHEN L, ZHANG C F, LI L, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2017, 121(23): 12972-12978.
- [17] 汪列隆. 人工晶体学报[J], 2016, 45(7): 1871-1874. WANG L L. Journal of Synthetic Crystals[J], 2016, 45(7): 1871-1874.
- [18] GUO Q S, POSPISCHIL A, BHUIYAN M, *et al.* Nano Letters[J], 2016, 16(7): 4648-4655.
- [19] LOU F, ZHANG B T, SUN S J, *et al.* Applied Physics Express[J], 2018, 11(1): 1261-1288.
- [20] NIU X H, SHU H B, LI Y H, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2017, 8(1): 161-166.
- [21] HUANG Y, QIAO J S, HE K, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2016, 28(22): 8330-8339.
- [22] OKAJIMA M, ENDO S, AKAHAMA Y, *et al.* Japanese Journal of Applied Physics[J], 1984, 23(1): 15-19.
- [23] REN X L, LIAN P C, XIE D L, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2017, 52(17): 10364-10386.
- [24] PARK C M, SOHN H J. Cheminform[J], 2007, 19(18): 2465-2468.
- [25] 曲莱, 曲少忠, 曾还相. 一种纳米黑磷的制备方法: CN106800282B[P]. 2017-06-06. QU L, QU S Z, ZENG H X. Preparation Method of Nano Black Phosphorus: CN106800282B[P]. 2017-06-06.
- [26] 袁振洲. 黑磷的制备及表征研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2016: 10. YUAN Z Z. Preparation and Study on Characterization of Black Phosphorus[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016: 10.
- [27] BROWN A, RUNDQVIST S. Acta Crystallographica[J], 1965, 19(4): 684-685.

- [28] MARUYAMA Y, SUZUKI S, KOBAYASHI K, *et al.* Physica B + C [J], 1981, 105(1): 99–102.
- [29] BABA M, IZUMIDA F, TAKEDA Y, *et al.* Japanese Journal of Applied Physics[J], 1989, 28(6): 1019–1022.
- [30] NILGES T, KERSTING M, PFEIFER T. Journal of Solid State Chemistry[J], 2008, 181(8): 1707–1711.
- [31] 王业伍, 赵明, 钱皓磊, 等. 一种具有高转化率的黑磷制备方法: CN104310326A[P]. 2015–01–28.
WANG Y W, ZHAO M, QIAN H L, *et al.* Preparation Method of Black Phosphorus with High Conversion Rate: CN104310326A [P]. 2015–1–28.
- [32] 张子明, 辛鑫, 严清峰, 等. 中国科学: 材料科学[J], 2016, 59(2): 122–134.
ZHANG Z M, XIN X, YAN Q F, *et al.* Science China Materials[J], 2016, 59(2): 122–134.
- [33] LI S, LIU X Y, FAN X, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2017, 17(12): 6579–6585.
- [34] ZHANG Z M, XING D G, LI J, *et al.* Crystengcomm[J], 2017, 19(6): 905–906.
- [35] CHEN Z Y, ZHU Y B, LEI J, *et al.* Crystengcomm[J], 2017, 19(47): 7207–7212.
- [36] JIANG Q Q, XU L, CHEN N, *et al.* Angewandte Chemie[J], 2016, 128(44): 14053–14057.
- [37] CAO J, CAI K. Nanotechnology[J], 2017, 29(5): 055603.
- [38] JIANG Q Q, LI J, YUAN N N, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2018, 263(10): 272–276.
- [39] TANG S N, HE Z L, LIANG G W, *et al.* Optics Communications[J], 2016, 406(1): 244–248.
- [40] MU H R, LIN S H, WANG Z C, *et al.* Advanced Optical Materials [J], 2015, 3(10): 1447–1453.
- [41] WANG K P, SZYDLOWSKA B M, WANG G Z, *et al.* ACS Nano[J], 2016, 10(7): 6923–6932.
- [42] HUANG J W, DONG N N, ZHANG S F, *et al.* ACS Photonics[J], 2017, 4(12): 3063–3070.
- [43] FENG T X, MAO D, CUI X Q, *et al.* Materials[J], 2016, 9(11): 917.
- [44] LI Y, HE Y L, CAI Y, *et al.* Laser Physics Letters[J], 2018, 15(2): 025301.
- [45] FENG Q L, LIU H Y, ZHU M J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(11): 9679–9687.
- [46] LIU J M, CHEN Y, LI Y, *et al.* Photonics Research[J], 2018, 6(3): 198–203.
- [47] WANG Y W, LIU S, ZENG B W, *et al.* Nanoscale[J], 2017, 9(14): 4683–4690.
- [48] JIANG X F, ZENG Z K, LI S, *et al.* Materials[J], 2017, 10(2): 210.
- [49] LIU M, JIANG X F, YAN Y R, *et al.* Optics Communications[J], 2018, 406(1): 85–90.

(编辑 张雨明)