

化学气相运输法制备正交黑磷

符明富, 杨雯, 李佳保, 邓书康, 周启航, 冯小波, 杨培志

(云南师范大学 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 昆明 650500)

摘要: 黑磷(Black phosphorus, BP)以其优异而独特的物理化学性质在能源储存与转换、微纳器件、光/电催化和生物医药等领域展现出良好的应用前景。制备高质量正交 BP 前体是实现二维 BP 和零维 BP 量子点应用的关键。本工作采用无温度梯度的化学气相运输(CVT)法研究了矿化剂组分和比例对 BP 生长的影响。结果表明, 只有锡(或铅)和碘共存且比例合适时才能制备得到正交 BP; 生长 BP 所需的锡碘质量比 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 范围较宽, 当 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.47$ 时制得的 BP 尺寸为 1.2 cm, 且产率高、晶体质量较优。结合 BP 的成核生长机理可知, 锡和碘都对 BP 的成核生长具有重要作用; 碘的矿化效果较锡明显, 而足量的锡有利于无温度梯度条件下大尺寸块体 BP 晶体的合成。 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.47$ 为本工作中制备 BP 的最佳矿化剂配比。

关键词: 化学气相运输法; 正交黑磷; 矿化剂; 成核生长

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Synthesis of Orthorhombic Black Phosphorus by Chemical Vapor Transport Method

FU Mingfu, YANG Wen, LI Jiabao, DENG Shukang, ZHOU Qihang, FENG Xiaobo, YANG Peizhi

(Key Laboratory of Renewable Energy Advanced Materials and Manufacturing Technology (Ministry of Education), Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: Black phosphorus (BP) with excellent and unique physical and chemical properties has emerged as the most promising semiconductor for energy storage and conversion, micro-nano devices, photo- and electro-catalysis, biomedicine, and so on. It is crucial to synthesize high-quality precursors of orthorhombic BP for realizing the applications of two-dimensional BP and zero-dimensional BP quantum dots. Herein, the effects of mineralizer components and ratios on BP growth were studied by the chemical vapor transport (CVT) method without temperature gradient. The results indicate that orthorhombic BP can be synthesized under some experimental combinations that can be considered viable only when tin (or lead) and iodine coexist together with the appropriate ratio. And the mass ratio ranges of tin and iodine $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ for BP preparation is wide, and the size of BP crystal obtained at $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.47$ is up to 1.2 cm, of which yield and crystal quality are superior. Combined with the nucleation and growth mechanism of BP, tin and iodine are severely significant for the nucleation and growth of BP, which has been widely accepted.

收稿日期: 2021-12-29; 收到修改稿日期: 2022-03-22; 网络出版日期: 2022-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(U1802257); 云南省基础研究重点项目(202201AS070023); “春城计划”高层次人才引进培养工程(2022SCP005)

National Natural Science Foundation of China (U1802257); Yunnan Provincial Natural Science Foundation (202201AS070023); Spring City Plan: the High-level Talent Promotion and Training Project of Kunming (2022SCP005)

作者简介: 符明富(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: mingfu159@foxmail.com

FU Mingfu (1998-), male, Master candidate. E-mail: mingfu159@foxmail.com

通信作者: 杨培志, 研究员. E-mail: pzhyang@hotmail.com

YANG Peizhi, professor. E-mail: pzhyang@hotmail.com

Mineralization effect of iodine is more obvious than that of tin, and sufficient tin contributes to the synthesis of large-size bulk BP crystals without temperature gradient. As a result, $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.47$ is the optimal mineralizer ratio for fabricating orthorhombic BP in this work.

Key words: chemical vapor transport method; orthorhombic black phosphorus; mineralizer; nucleation growth

石墨烯(Graphene, GR)^[1]问世后, 二维材料便引起了人们的广泛关注。二维材料体系广泛, 涵盖了导体、半导体和绝缘体, 其中二维半导体材料以 GR、过渡金属硫化物(TMDCs)和 BP 为主要代表。GR 和 TMDCs 是目前研究较多的两类二维材料, 但其固有的不足在一定程度上限制了它们的应用^[2]。探寻一种兼具 GR 和 TMDCs 优点的半导体材料成为研究方向之一。

BP 以其合适的载流子迁移率和开关比、随层数变化的直接带隙、强的面内各向异性等特点, 让人们看到了新的曙光。目前, BP 已在场效应晶体管、储能器件、催化及生物医药等领域展现出较好的应用潜力^[3]。经过百余年的发展, CVT 法^[4]已成为制备 BP 的主要方法。尽管基于 CVT 法制备的正交 BP 已经取得了不错的进展, 但制备的 BP 晶体中往往含有少量的矿化剂杂质, 这将对后续 BP 器件的性能造成一定的影响^[5]。

为此, 本工作以锡(Sn)和碘单质(I_2)为矿化剂, 采用 CVT 法在无温度梯度条件下制备了块体正交 BP, 通过 XRD、XPS、TEM 等表征手段研究了矿化剂对比对 BP 生长的影响, 并阐释了矿化剂对块体 BP 制备的作用。

1 实验方法

1.1 实验材料及制备方法

实验材料: 块状红磷(RP, 99.999%)、高纯锡(Sn, 99.999%)、碘化锡(SnI_4 , 99.998%)、无水氯化亚锡(SnCl_2 , 99.00%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 铅粉(Pb, 100 目(0.150 mm), 99.95%)、碘单质(I_2 , 99.99+%)购于阿法埃莎化学有限公司; 无水乙醇(分析纯)购于天津市致远化学试剂有限公司。

制备方法: 为研究 Sn/ I_2 质量比(即 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$)对 BP 生长的影响, 实验中控制 Sn 的用量, 通过改变 I_2 含量来调整 Sn/ I_2 。分别按表 1 和表 2 所示的原料配比在手套箱中称取实验药品, 并进行真空封管。封管后的石英管水平置于马弗炉中, 按如下工艺参数进行升降温处理: 从室温经 3 h 加热至 600 °C 并

表 1 采用不同的矿化剂制备黑磷

Experiment number	Experimental materials	Mass ratio of mineralizer
1	RP@Sn@ I_2	$w(\text{Sn}/\text{I}_2)=2.51$
2	RP@Pb@ I_2	$w(\text{Pb}/\text{I}_2)=3.96$
3	RP@Sn@ SnI_4	$w(\text{Sn}/\text{I})=2.61$
4	RP@ I_2	—
5	RP@Sn@ SnCl_2	$w(\text{Sn}/\text{Cl})=9.29$
6	RP@ SnI_4	$w(\text{Sn}/\text{I})=0.23$

表 2 采用不同的 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 制备黑磷

Experiment number	Red phosphorus/mg	$w(\text{Sn}/\text{I}_2)$
7	400	56.77
8	400	31.39
9	400	20.84
10	400	9.20
11	400	3.18
12	400	1.17
13	400	0.47
14	400	0.41

保温 3 h, 再经 6 h 缓慢降温至 500 °C 并保温 6 h, 最后经 6 h 缓慢降温至 240 °C 后结束升降温程序。待石英管随炉冷却至室温后, 从中取出 BP 样品。利用无水乙醇进行超声清洗, 待真空干燥后储存在手套箱中用于后续的性能表征。

1.2 材料性能表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本株式会社的 UitimaIV(CuK α 源)型)、显微共聚焦拉曼光谱仪(Raman, 法国 Horiba 公司的 LabRAM HR Evolution 型)表征样品的物相结构; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔科技有限公司的 K-Alpha+ 型)、能谱仪(EDS, 美国 IXRF 公司的 Model 500i 型)对样品进行组分分析; 采用扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi 公司的 SU8010 型)、透射电子显微镜(TEM, 日本电子公司的 JEM-2100 型)表征样品的表面形貌和微观结构。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和微观形貌

图 1 为不同矿化剂制备 BP 的照片。图 1(a~c), 实验均制备得到了 BP; 图 1(d~f), 实验均无 BP 生成。对比实验 4 和 5(图 1(d, e))与实验 1-3(图 1(a~c)), 表明 Sn(Pb)、I 对 BP 生长均具有重要作用。在实验 2(图 1(b))中, 采用金属 Pb 代替 RP@Sn@I₂ 组合中的 Sn, 反应结束后石英管内有 BP 生成; 而实验 5(图 1(e))中, 采用 Cl 代替 I 却未制备出 BP。以上结果表明: Sn(Pb)并非制备 BP 所需的唯一的金属矿化剂, 而 I 对 BP 的合成却至关重要^[6], 且 I 的矿化效果比 Sn(Pb)更明显。这与 Zhao^[7]和 Liu 等^[8]的实验结果相吻合。与实验(1, 3)(图 1(a)和 1(c))相比, 实验 6(图 1(f))中无足量的 Sn, 导致未能制备出 BP。因此, BP 的成功制备对 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 有一定要求。因 Pb 有毒, 不适宜作为规模化制备 BP 的矿化剂; 本工作主要以 RP@Sn@I₂ 组合来探索矿化剂配比对 BP 生长的影响。

图 2 为不同 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 下制备的 BP。当 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 分别为 56.77 和 0.41 时, 均未能制备出 BP, 如图 2(a, h) 所示; 而在 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.47$ (图 2(b))和 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=31.39$ (图 2(g))所示配比内均能制备出 BP。当 I₂ 含量相对较低($w(\text{Sn}/\text{I}_2)=31.39$)时, BP 尺寸为 0.7 cm(图 2(i)), 而当 I₂ 含量增加 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.47$ 时, 块体 BP 尺寸达

到 1.2 cm(图 2(n))。如图 2(o)所示, 随着 I₂ 含量增加, BP 的产率也随之增加^[7]。由此可见, I 对 BP 合成有重要作用。

图 3(a, b)分别为 BP 的 XRD 谱图和晶胞原子及晶面示意图。从图 3(a)可见, 在 $2\theta=17.00^\circ$ 、 34.34° 、 52.48° 处有三个衍射峰, 分别对应于正交 BP 的 (020)、(040)、(060)晶面(图 3(b)), 表明 BP 晶体具有正交结构, 且具有(0k0)晶面择优取向生长特性。同时, 这三个衍射峰较尖锐, 表明其结晶性良好。不

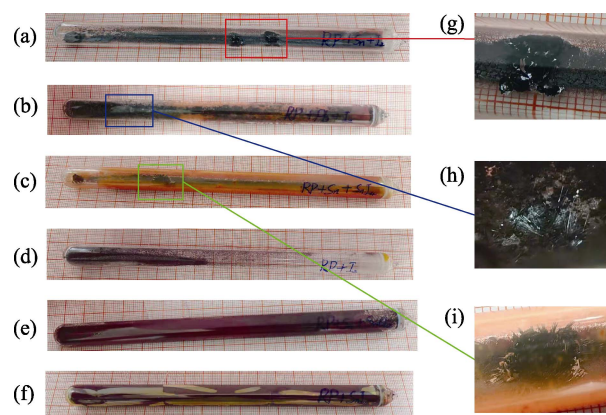


图 1 不同矿化剂组分制得的正交 BP 照片
Fig. 1 Photos of orthorhombic BP synthesized with different mineralizer components

(a-f) BP was synthesized under experiment conditions from No.1 to No.6, respectively; (g-i) Corresponding local enlarged images (A small grid of graph paper represents 1 mm)

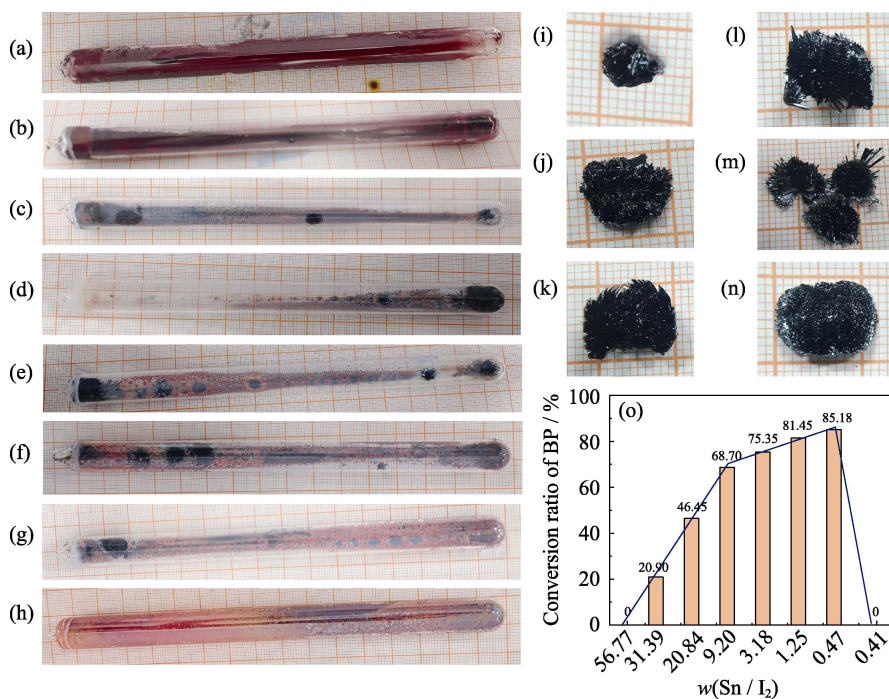


图 2 不同 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 制得的正交 BP 的照片以及 BP 的产率与 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 之间的关系

Fig. 2 Pictures of orthorhombic BP synthesized under different $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ ratios and relationship between the yields of BP and $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$
(a-h) BP synthesized under experiment conditions from No.7 to No.14, respectively; (i-n) Corresponding to (b-g) the cleaned BP, respectively (A small grid of graph paper represents 1 mm); (o) Relationship between the yield of BP and $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$

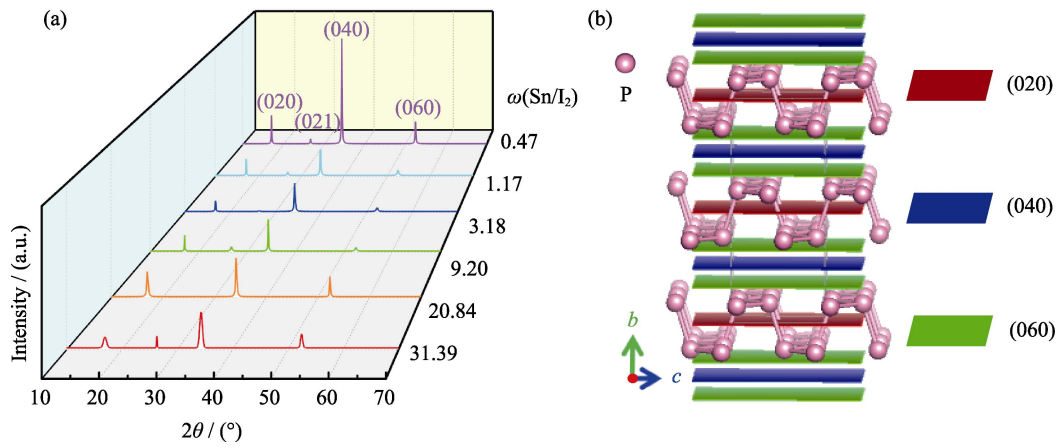


图 3 不同 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 制备的 BP 的 XRD 图谱(a)及 BP 的晶胞原子及晶面示意图(b)

Fig. 3 XRD patterns (a) of BP with different $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ and schematic diagram (b) of cell atoms and crystal planes of BP

同 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 下, XRD 图中三个晶面的衍射峰强度差异较大, 这与测试过程中 BP 的晶面暴露程度有关。

Raman 谱图上不同的尖峰代表了晶格原子不同的振动模式。从图 4(a)可见, 在 361.98、438.61 和 466.09 cm^{-1} 处三个特征峰, 分别对应于 BP 的 A_g^1 、 B_{2g} 、 A_g^2 振动模式。这些峰源于 BP 内部的晶格原子振动, 是正交 BP 的拉曼特征谱。图 4(b)为 BP 晶格原子的拉曼振动模式, 分别对应于正交 BP 的层间 A_g^1 振动模式、Zigzag 方向的 B_{2g} 振动模式和 Armchair 方向的 A_g^2 振动模式^[9-10]。为了直观地比

较三种振动模式的强弱, 对 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.47$ 制得的 BP 进行了拉曼面扫描, 面扫描区域的光学显微镜图像如图 4(c)所示。结合图 4(d-f)结果可知: A_g^2 振动模式最强, A_g^1 振动模式次之, B_{2g} 振动模式最弱; 这与图 4(a)的结果相吻合。

为进一步探索样品的物相组成, 采用 XPS 和 EDS 分析 BP 晶体中的杂质含量。图 5(a)为 BP 的 XPS 全谱图, 由图可知: P 元素含量较高, 同时含有微量 C、O 和 Sn 元素。P2p 谱(图 5(b))显示, P 的 $2p_{3/2}$ 、 $2p_{1/2}$ 峰分别位于 129.7 和 130.5 eV 附近, 且

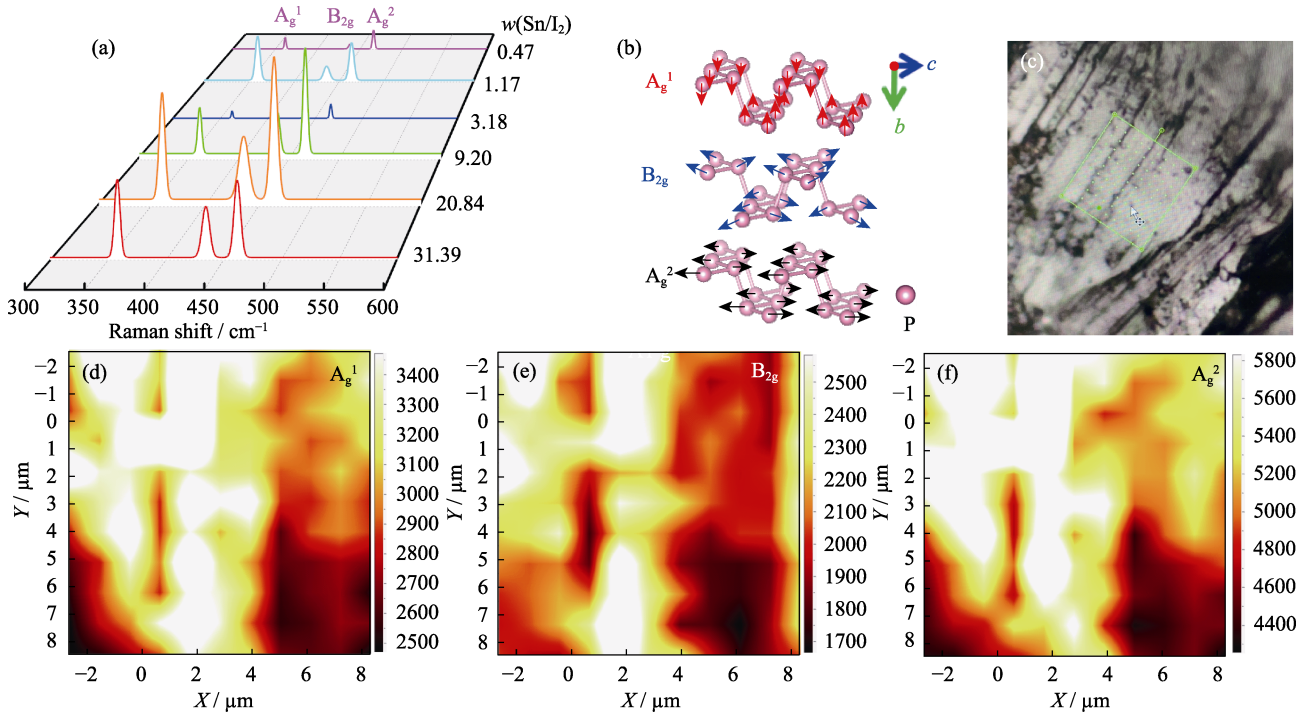
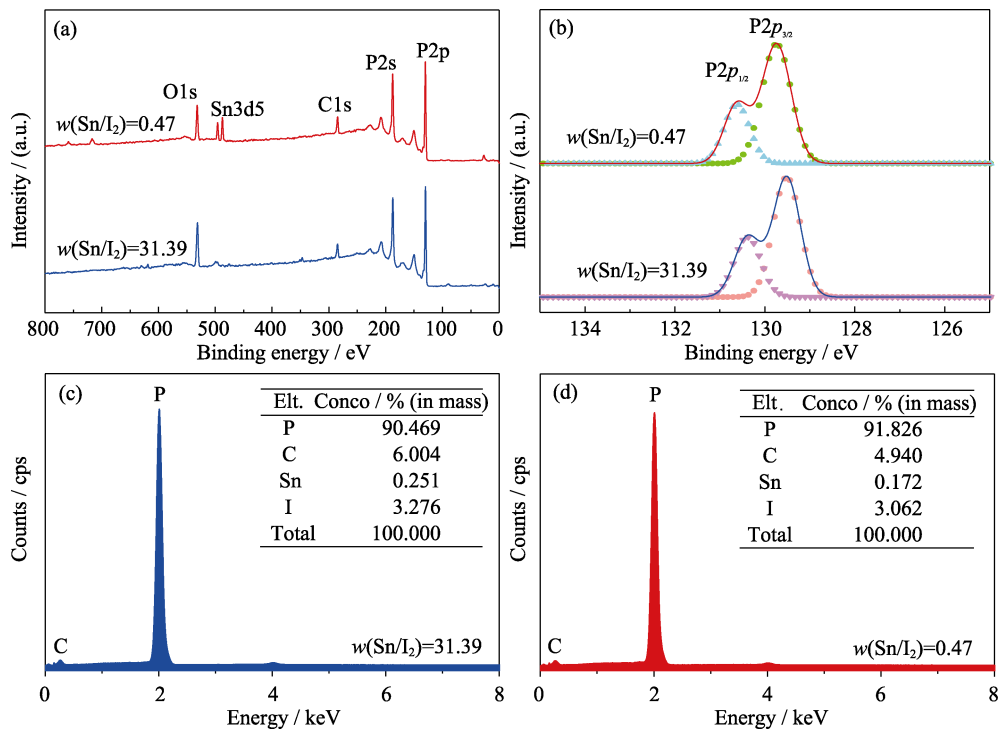


图 4 不同 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 制备的 BP 的 Raman 表征和 Raman 面扫描区域的光学显微镜图像及相应的面扫描振动模式

Fig. 4 Raman characterizations of BP with different $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$, and optical microscope image of Raman using the surface scan and its vibration mode
(a) Raman spectra; (b) Raman vibration modes; (c) Optical microscope image of Raman in the surface scan and its (d) A_g^1 , (e) B_{2g} , (f) A_g^2 vibration mode with $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ of=0.47

图 5 不同 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 制备的 BP 的组分分析Fig. 5 Component analysis of BP with different $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ (a) XPS full spectra; (b) P2p spectra; (c-d) EDS spectra of BP with $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=31.39$ and $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.4$

峰面比满足 2 : 1, 体现出正交 BP 的特征, 进一步证明制备的 BP 具有正交结构。而在 134.0 eV 处不存在 P-O 键^[11-12], 表明正交 BP 未受到明显氧化。结合图 5(c-d) 的 EDS 谱分析, C、O 峰的出现源于测试过程中的元素吸附。

图 5(c, d) 分别为 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=31.39$ 和 0.47 条件下制备 BP 的 EDS 谱图, 由图可知, P 元素含量较高, 这与 XPS 结果一致。EDS 分析结果显示, BP 样品中均含有少量的 Sn 和 I, 这与采用 CVT 法制备的 BP 样品中含有矿化剂杂质一致^[5]。值得注意的是, 随着 I_2 含量增加, BP 样品中的矿化剂含量均降低, 而 P 元素的含量得到了提高。这是由于 I_2 含量增加, RP 与矿化剂之间的反应更充分, BP 从 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 表面析晶更完全。 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.47$ 条件下, XPS 全谱测出了 Sn 峰, 而 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=31.39$ 条件下却未测出 Sn 峰。这可归因于 XPS 和 EDS 测试过程中不能对 BP 样品进行原位测试。结合以上实验结果, 优化 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 可降低 BP 晶体中的矿化剂含量, 提高 BP 晶体纯度。

为深入表征正交 BP 的微观形貌, 采用 TEM、SEM 观察其微结构。图 6(a, b) 中插图为正交 BP 的 SEM 照片, 由图可知 BP 表面光滑, 片层结构明显, 这与 BP 的层状结构有关。元素分布图结果显示, 两组比例下的 BP 样品均含有少量的 Sn、I, 且分布均匀, 这是由于 Sn 和 I_2 作为矿化剂参与了 BP 的生成

反应。BP 生长过程中通常会包覆 SnI_x ^[6]。图 6(c) 是 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=31.39$ 下 BP 的 TEM 照片, 由图可见明暗相间的晶格条纹, 但晶格条纹较为细小, 且较模糊。对应的选区电子衍射存在一系列类似单晶的衍射斑点。这是由于该比例下制备的样品尺寸较小, BP 主要以微晶甚至多晶的形式存在。图 6(d) 是 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.47$ 下 BP 的 TEM 照片, 由图可见清晰且完整的晶格条纹, 表明制备的 BP 结晶性良好, 无晶格缺陷。对应的选区电子衍射斑点排列整齐、清晰且明亮, 表明制备的 BP 具有单晶性质。综上所述, $w(\text{Sn}/\text{I}_2)=0.47$ 下制备的 BP 产率较高, 晶体质量较优。

2.2 矿化剂作用下黑磷的成核生长

制备过程的具体反应方程式可参见文献^[13]。当温度从室温升至 600 °C 时, I_2 、Sn、RP 依次升华, 矿化剂和 RP 之间相互反应。在此过程中, SnI_2 是最稳定的物质^[14]。由于 BP 与 SnI_2 仅有 0.025 nm 的晶格失配, Izquierdo 等^[6]认为 BP 的成核可能与 SnI_2 有关。元素分布图证实了 BP 中存在少量的 Sn 和 I, 表明在 BP 的形成过程中 SnI_2 参与了反应^[15]。在 600~500 °C 降温过程中, Sn-P-I 三元化合物主要以饱和 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 蒸汽形式存在。当温度降低至 500 °C 时, $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 从饱和气态转变为过饱和固态^[14, 16-17], 最终 BP 的初始晶核在 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 界面析晶出来。依据晶核长大机制, 晶核生长分为粗糙界面上的生

长和光滑界面上的生长^[18]; BP 的初始晶核生长是在 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 粗糙界面上的连续生长。BP 初始晶核从 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 界面析晶后, 在 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 内部形成了 P 空位^[14], 足量的 P 蒸气及时填补了 P 空位。同时, SnI_2 可以防止 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 的分解, 有利于 P 蒸气及时填补 P 空位。当温度进一步降低时, $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 再次以同样的方式不断使 BP 晶核长大。依据威尔逊-弗仑克耳公式在熔体生长中粗糙界面的动力学规律^[19], 晶核的生长速率 R 与驱动力 ΔT 之间成线性规律, 即使动态过冷度 ΔT 很小, 晶核生长速率也很快。故 BP 在无温度梯度下仍能快速成核生长。Köpf 等^[20]证实, 当初始核形成后, BP 的成核和生长很快。

CVT 反应过程中, I 能够降低 RP 向 BP 转化的能垒, 而 Sn 的效果较差。但足量金属 Sn, 一方面有利于 SnI_2 的形成; 另一方面, 形成熔融环境把 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 限制在相对固定的位置, 进而生成块状的大晶体。在温度梯度条件下, BP 大晶体的制备可归因于温差导致的动力学控制。恒温加热条件下, BP 大晶体的制备则由于足量的熔融 Sn 把 BP 的成核位点限定在一个较小空间。由此推测: 恒温条件下带状 BP 的生长过程与此类似, 不同的是: BP 成核时, 较少的熔融 Sn 难以限制 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 的分布, 使得 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 随机均匀地分布在石英管中。故带状 BP 较难长成大块晶体。

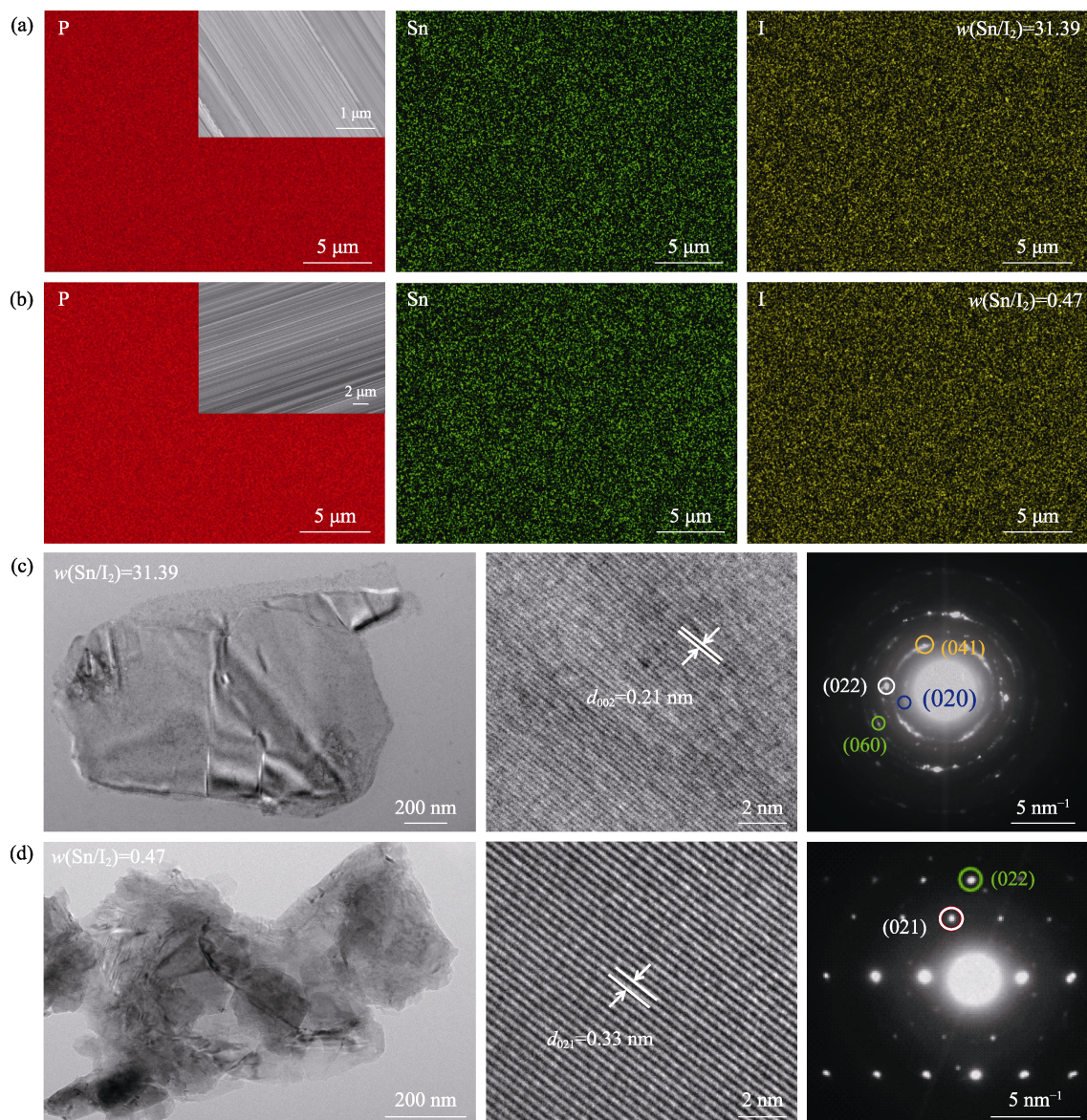


图 6 不同 $w(\text{Sn}/\text{I}_2)$ 制备的 BP 的表面形貌和微结构

Fig. 6 Surface morphologies and microstructures of BP with different ratios

(a-b) Element mappings of BP in the corresponding SEM images, and (c-d) TEM and SAED images of BP

3 结论

本工作以不同的矿化剂和 Sn/I_2 为前驱体, 采用 CVT 法在无温差条件下制备出尺寸为 1.2 cm 的 BP 晶体。在 $w(\text{Sn/I}_2)$ 为 0.47~31.39 范围内均可制得 BP, 其中 $w(\text{Sn/I}_2)=0.47$ 的矿化剂配比为本研究中的最佳配比。此外, 采用不同矿化剂制备 BP 的实验结果表明: Sn 和 I 对 BP 的生长均具有重要作用, 但 I 的矿化效果较 Sn 更显著。I 是 BP 成核生长的关键, 且 BP 的产率随 I 含量增加而增大。Sn 并非是制备 BP 所需的唯一的金属矿化剂, 但其有利于无温度梯度条件下大晶体的生长。尽管本工作找出了相对最优的 $w(\text{Sn/I}_2)$, 但 BP 中仍有杂质残留, 不利于后续高性能低维 BP 器件的应用。因此, 仍需进一步优化矿化剂类别和配比用于高纯 BP 的制备。

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(5696)**: 666–669.
- [2] XIA F N, WANG H, JIA Y C. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature Communications*, 2014, **5**: 4458.
- [3] CHANG C, CHEN W, CHEN Y, *et al.* Recent progress on two-dimensional materials. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, **37(12)**: 2108017.
- [4] KHURRAM M, SUN Z J, ZHANG Z M, *et al.* Chemical vapor transport growth of bulk black phosphorus single crystals. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, **7(15)**: 2867–2879.
- [5] YU Y, XING B R, WANG D, *et al.* Improvement in the quality of black phosphorus by selecting a mineralizer. *Nanoscale*, 2019, **11(42)**: 20081–20089.
- [6] IZQUIERDO N, MYERS J C, SEATON N C A, *et al.* Thin-film deposition of surface passivated black phosphorus. *ACS Nano*, 2019, **13(6)**: 7091–7099.
- [7] ZHAO M, NIU X Y, GUAN L, *et al.* Understanding the growth of black phosphorus crystals. *CrystEngComm*, 2016, **18(40)**: 7737–7744.
- [8] LIU M Q, FENG S M, HOU Y, *et al.* High yield growth and doping of black phosphorus with tunable electronic properties. *Materials Today*, 2020, **36**: 91–101.
- [9] ZHANG Z M, XIN X, YAN Q F, *et al.* Two-step heating synthesis of sub-3 millimeter-sized orthorhombic black phosphorus single crystal by chemical vapor transport reaction method. *Science China Materials*, 2016, **59(2)**: 122–134.
- [10] FEI R X, YANG L. Lattice vibrational modes and Raman scattering spectra of strained phosphorene. *Applied Physics Letters*, 2014, **105(8)**: 083120.
- [11] WU Z H, LYU Y X, ZHANG Y, *et al.* Large-scale growth of few-layer two-dimensional black phosphorus. *Nature Materials*, 2021, **20(9)**: 1203–1209.
- [12] ZHANG Y P, WANG L L, ZHAO L J, *et al.* Flexible self-powered integrated sensing system with 3D periodic ordered black phosphorus@MXene thin-films. *Advanced Materials*, 2021, **33(22)**: 2007890.
- [13] DU K X, YANG W, DENG S K, *et al.* High-quality black phosphorus quantum dots fabricated via microwave-tailored technology. *Nanomaterials*, 2020, **10(1)**: 139.
- [14] LI S, LIU X Y, FAN X, *et al.* New strategy for black phosphorus crystal growth through ternary clathrate. *Crystal Growth & Design*, 2017, **17(12)**: 6579–6585.
- [15] ZHAO M, QIAN H L, NIU X Y, *et al.* Growth mechanism and enhanced yield of black phosphorus microribbons. *Crystal Growth & Design*, 2016, **16(2)**: 1096–1103.
- [16] WANG D Y, YI P, WANG L, *et al.* Revisiting the growth of black phosphorus in Sn-I assisted reactions. *Frontiers in Chemistry*, 2019, **7**: 21.
- [17] PFISTER D, SCHÄFER K, OTT C, *et al.* Inorganic double helices in semiconducting SnIP. *Advanced Materials*, 2016, **28(44)**: 9783–9791.
- [18] 赵品, 谢辅洲, 孙振国. 材料科学基础教程, 3 版. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2009: 50–56.
- [19] 闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 416–423.
- [20] KÖPF M, ECKSTEIN N, PFISTER D, *et al.* Access and *in situ* growth of phosphorene-precursor black phosphorus. *Journal of Crystal Growth*, 2014, **405**: 6–10.