

二维黑磷的制备及表面修饰技术研究进展

赵岳涛, 王怀雨, 喻学锋*

中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: xf.yu@siat.ac.cn

2016-11-01 收稿, 2016-12-06 修回, 2016-12-15 接受, 2017-01-24 网络版发表

摘要 黑磷, 一种与石墨烯结构相似的新型二维材料, 从2014年出现伊始就受到了全世界的广泛关注. 黑磷是一种直接带隙半导体, 其带隙能随层数可调, 具有独特的电学、光学特性和良好的生物相容性, 在晶体管、光通讯、能源、生物医学等领域都具有极大的应用潜力; 但其目前也存在制备方法不够完善、稳定性差等缺点. 本文简单介绍了二维黑磷的结构、性质和应用研究, 重点综述了二维黑磷的制备方法和表面修饰以提高稳定性的方法, 并展望了二维黑磷的发展趋势和应用前景.

关键词 二维材料, 黑磷, 性质, 制备, 表面修饰

具有原子级厚度和无限平面尺寸的二维材料, 因其特有的尺寸厚度和二维结构特点呈现出与传统材料不同的性质, 在电学、光学、热学、生物医学等领域具有独特的应用, 被誉为21世纪的超级材料^[1]. 二维材料的共同点是层内由强化学键连接, 层间以弱范德华力相连, 能够很容易被剥离成单层或多层原子厚的超薄片层材料^[2]. 作为二维材料的典型代表, 石墨烯的研发获得了2010年诺贝尔物理学奖, 在电池、可穿戴设备、冷凝器等方面的应用已步入产业化阶段. 虽然石墨烯的电子迁移率高达 $10^6 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ^[3], 但是它本身没有带隙, 无法实现半导体的逻辑开关, 限制了它在半导体工业和光学器件等领域的应用. 另一种二维材料——过渡态金属的二硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDs, 分子式 MX_2 , $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ 等) 是一种典型的半导体材料. 以 MoS_2 为例, 块体是间接带隙半导体 (带隙值1.2 eV), 单原子层为直接带隙半导体 (带隙值1.9 eV), 但其电子迁移率过低, 仅为 $10^2 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ^[4].

黑磷 (black phosphorus, BP) 具有和石墨烯类似的

二维层状结构, 自2014年被成功剥离以来, 引起了世界范围内的广泛关注. 黑磷是白磷和红磷之外的磷单质的第三种同素异形体, 也是最稳定的一种形态, 其层状结构如图1所示. 在单原子层中, 每个磷原子与相邻的3个磷原子共价相连 (晶格常数3.3, 4.53 Å, 键长2.3 Å, 键角 94.1° , 二面角 103.3° , 如图1(c, d)所示), 形成褶皱的蜂窝状结构, 层与层之间通过范德华力堆垛在一起, 层间距约为0.32~0.37 nm (图1(a, b))^[5]. 黑磷的这种独特结构, 使它展现出有别于其他二维材料的独特性质和应用.

首先, 与石墨烯的零带隙和TMDs的间接带隙 (二层以上) 相比, 黑磷是一种直接带隙半导体 (无论多少层), 即导带底部和价带顶部在同一位置. 这意味着黑磷具有良好的光电转化效率, 并且可以很好地实现电流的“开”和“关”, 这是黑磷优于其他二维材料的一大特点^[6]. 其次, 黑磷的带隙随层数可调, 例如单层黑磷的带隙约为1.51 eV, 相当于821 nm的近红外波长, 而5层黑磷的带隙为0.59 eV, 对应大约2102 nm的红外波段, 意味着通过调控黑磷的层数,

引用格式: 赵岳涛, 王怀雨, 喻学锋. 二维黑磷的制备及表面修饰技术研究进展. 科学通报, 2017, 62: 2252~2261

Zhao Y T, Wang H Y, Yu X F. Progress of fabrication and surface modification of 2D black phosphorus (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2252~2261, doi: 10.1360/N972016-01219

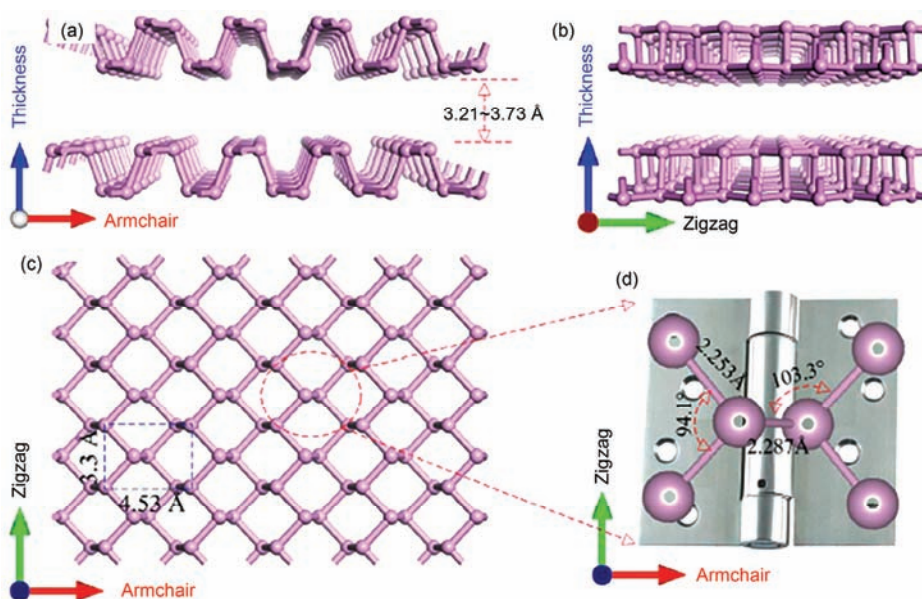


图1 (网络版彩色)黑磷的二维层状结构示意图. (a) 锯齿型(zigzag)方向侧视图; (b) 扶手椅(armchair)侧视图; (c) 俯视图; (d) 层间磷原子共价相连放大图

Figure 1 (Color online) 2D layer structure of BP. (a) Side view from the zigzag direction. (b) Side view from the armchair direction. (c) Top view. (d) Zoomed-in local atomic structure of the P-P bonding configuration

即可实现其对不同波长光的响应^[7]. 同时, 黑磷具有较高的电子迁移率, 单层黑磷的电子迁移率可达 $10^4 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 而当黑磷的厚度达到10 nm时, 电子迁移率仍可达 $10^3 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ^[8]. 这些特性使黑磷有望成为新一代半导体工业的核心材料, 用于制造各种新型电子器件和光电器件, 在薄膜晶体管、光电探测、光控电子元件、电致发光领域都有很好的应用前景^[7]. 除了上述特点, 黑磷还具有结构上独特的各向异性, 其晶体结构在armchair和zigzag方向不对称, 导致了一系列奇特的性质, 如各向异性导热特性和各项异性导电特性等^[9,10]. 同时黑磷还具有极高的生物相容性. 磷大量存在于动植物组织和细胞中, 一个成人體內就含有600~900 g的磷, 占人体重的1%^[11]. 这表明黑磷具有非常好的元素生物相容性, 应用于生物医学领域具有其他无机纳米材料不具备的天然优势.

另一方面, 黑磷也存在缺陷, 例如稳定性差、在空气中容易被氧化和降解, 导致结构和功能保持性差, 这限制了对黑磷的深入研究和广泛应用. 因此, 如何制备稳定的黑磷显得尤为重要. 目前, 有关黑磷的制备、性质和应用, 已有大量综述报道^[12~14], 本文侧重综述原子级厚度的黑磷(黑磷纳米片、黑磷量子点)的制备以及它们的稳定性修饰, 并简要介绍了相关应用, 展望了黑磷的发展趋势.

1 二维黑磷的制备方法

1.1 块体黑磷的制备

块体黑磷的制备有多种方法, 大多数情况下都需要高温和高压. 早在1914年, Bridgman^[15]就在高温高压条件下(1.2 GPa, 200℃)由白磷制备出黑磷晶体, 并发现在8.0 GPa下可由红磷制备黑磷晶体. 1981年, Maruyama等人^[16]提出将白磷溶解在铋溶液中, 在400℃加热20 h后缓慢冷却至室温, 可制备出针状或棒状的黑磷. 2007年, Lange等人^[17]通过在红磷中添加AuSn和SnI₄的方法, 在低压条件下制备出黑磷, 但所需时间较长、效率不高. 随后, Köpf等人^[18]改进了此方法, 用Sn/SnI₄作为添加剂, 制备出纯度极高的黑磷(99.9%). 除此之外, 还有关于高能机械球磨法合成黑磷的报道^[19].

1.2 机械剥离

二维材料的层与层之间通过范德华力相连, 层间作用力较弱, 通过施加机械作用力可将层与层之间进行分离, 这种机械剥离法是获得薄层材料的常用方法, 例如制备石墨烯和MoS₂等, 该方法也成功地应用于黑磷纳米片的制备. Li等人^[8]通过机械剥离方法成功地从块体黑磷中剥离出少层的黑磷纳米片,

将其附着在 SiO_2/Si 基底上,制备出了7.5 nm厚的二维黑磷场效应晶体管,其漏电流调制幅度在 10^5 以上(图2),电流-电压(I - V)特征曲线展现了良好的电流饱和效应,并揭示了其电子迁移率和黑磷厚度有关. Wang等人^[20]用机械剥离的方法获得了单层的黑磷(又称为黑磷烯),偏振分辨光致荧光的测试结果揭示了黑磷烯具有高度的各向异性和强的束缚激子. 机械剥离方法简单,能获得纯度高、干净、缺陷少的薄层黑磷纳米片,但是该方法也具有尺寸不易控制、难以大规模制造等缺点,并且剥离出的薄层黑磷极不稳定,需要在无水无氧的环境下进行剥离操作.

1.3 液相剥离

液相剥离也是制备各种二维材料纳米片的常用方法,将块体材料置于合适的溶剂中,当溶剂的表面能和材料相匹配时,溶剂分子和材料的相互作用可平衡材料剥离时所需的能量,通过超声振荡等方式可将块体剥离成薄层纳米片,再通过合适的离心条件将薄层纳米片分离出来. 这种方法近期被大量用于制备黑磷纳米片和黑磷量子点(black phosphorus quantum dots, BPQDs).

Brent等人^[21]首先开展了黑磷的液相剥离技术研究,他们将黑磷块体置于 N -甲基吡咯烷酮(NMP)中,高功率超声分散24 h,得到了少层的黑磷纳米片,片层大小在100 nm级,厚度在3.5~5 nm. Lin等人^[22]比较了在不同溶剂中(乙醇、丙酮、NMP、异丙醇等)的剥离效果,发现在这些溶剂中均可以通过超声剥离出黑磷片,尺寸在100 nm级,厚度在2~7 nm,但不

同溶剂中剥离出的产率不同,同样离心条件下异丙醇中得到的黑磷纳米片浓度最高. Kang等人^[23]使用探头超声的方法,利用探头的高频率振动同样能将NMP中的块体黑磷剥离成黑磷纳米片,但得到的黑磷较厚,厚度约16~128 nm. Yasaei等人^[24]则利用探头超声在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)中对黑磷进行了剥离,在DMSO中得到了大小约600 nm、厚度15~20 nm的黑磷纳米片,而在DMF中则得到了大小约200 nm、厚度6~12 nm的黑磷纳米片,并且有>20%的黑磷片厚度小于5 nm. 本课题组^[25]利用NaOH的碱性离子插层成功提高了黑磷在NMP溶液中的剥离效率,并采用不同转速离心来获取不同尺寸的黑磷纳米片,在12000 r/min的离心条件下获得了大小约670 nm、厚度为 (5.3 ± 2.0) nm的黑磷纳米片,将上清液进一步在18000 r/min下离心,能够获得大小约210 nm、厚度为 (2.8 ± 1.5) nm的黑磷纳米片(图3). Zhao等人^[26]在离子液中对黑磷进行剥离,可以高效地制备厚度为2~9 nm的黑磷纳米片,产物浓度甚至可以达到0.95 mg/mL. 此外, Xu等人^[27]发展了一种液相剪切剥离方法,利用高速旋转的旋叶对有机溶剂中的黑磷施加剪切力进行剥离,可制备大小约3.1 μm 、厚2.8 nm的黑磷纳米片,该方法产率较高,但需要在手套箱中操作.

液相剥离法除了能用于制备黑磷纳米片外,也能用于制备黑磷量子点. 量子点是指在3个维度上的尺寸均为几纳米的纳米颗粒,往往具有不同于纳米片的量子尺寸效应、表面效应、量子隧道效应等,其制备和应用一直是研究的热点. Zhang等人^[28]首先将

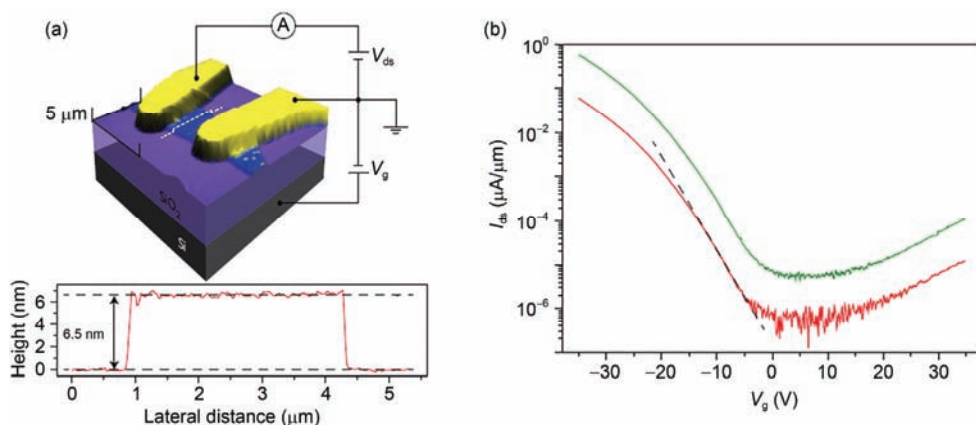


图2 (网络版彩色)黑磷场效应晶体管. (a) 示意图; (b) 漏电流与栅极电压的关系

Figure 2 (Color online) BP field-effect transistor. (a) Schematic of device structure. (b) Source-drain current (on a logarithmic scale) as a function of gate voltage

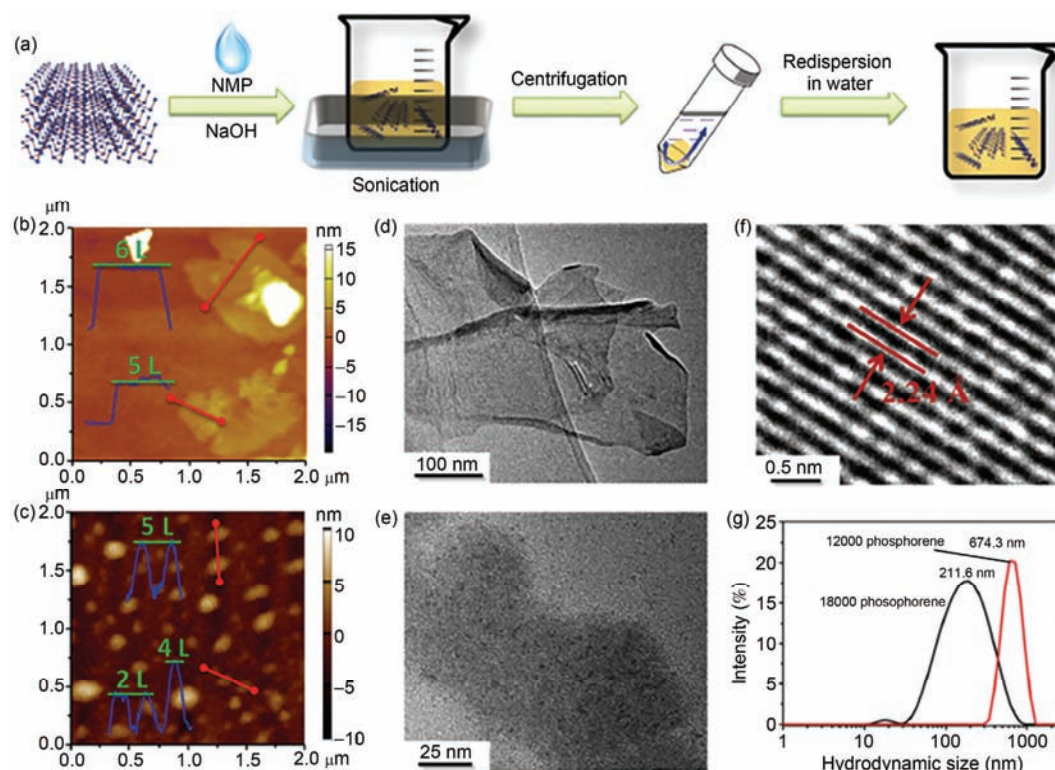


图 3 (网络版彩色)碱性条件下黑磷纳米片的剥离. (a) 剥离方法示意图. 不同转速下得到的黑磷纳米片的原子力显微镜(AFM)图(b, c)和透射电子显微镜(TEM)图(d, e). (b, d) 转速为 18000 r/min; (c, e) 转速为 12000 r/min. (f) 黑磷纳米片晶格的高分辨TEM图. (g) 12000 和 18000 r/min 转速下黑磷纳米片的尺寸分布图

Figure 3 (Color online) Basic-NMP-exfoliated BP. (a) Schematic illustration of the fabrication process. Height-mode AFM (b, c) and TEM images (d, e) of BP. (b, d) 12000 r/min; (c, e) 18000 r/min. (f) High resolution TEM images of crystal lattices of BP. (g) Size distributions of 12000 and 18000 r/min BP determined by dynamic light scattering

黑磷块体进行研磨, 然后在NMP中超声, 得到大小为 (4.9 ± 1.6) nm、厚度为 (1.9 ± 0.9) nm的黑磷量子点(图4). 本课题组在此基础上, 结合了探头超声和水浴超声, 将块体黑磷研磨后先进行探头超声再进行水浴超声, 得到横向尺寸约为2.6 nm、厚度约1.5 nm的黑磷量子点. 结果表明黑磷量子点具有优异的近红外光学性能, 在808 nm的消光系数为 $14.8 \text{ L}/(\text{g cm})$, 光热转换效率达到28.4%, 在近红外激光的照射下能够显著地杀死肿瘤细胞, 并且在多种细胞体系中均展现出良好的生物相容性^[29].

1.4 化学气相沉积法

基于金属基底的化学气相沉积法(CVD), 在石墨烯和TMDs的大规模器件制备上有着广泛应用, 但是目前基于CVD法的黑磷制备还鲜有报道. 原因可能是黑磷表面的化学活性很强, 当其暴露在空气中时易和氧气发生反应, 导致黑磷的表面很脆弱, 不利于

黑磷的生长; 而且目前还没有寻找到适合黑磷生长的基底^[5]. 但是, 其他同样具有强化学活性表面的单层二维材料(如硅烯、锗烯、锡烯等)的成功制备(例如银基底上的硅烯的制备^[30]), 将对黑磷的CVD生长起到借鉴作用.

2 黑磷的表面修饰方法

二维黑磷在诸多方面有着良好的应用潜力, 但黑磷稳定性差, 在空气或水中易被氧化进而降解, 并且黑磷的层数越少, 稳定性越差. 黑磷被氧化的机理已经得以阐明: 在光的诱导下, 氧分子在黑磷表面生成超氧根离子(O_2^-), O_2^- 和黑磷进行结合, 将黑磷片层的表面氧化成氧化磷(该反应同时需要克服一定的势垒, 而光照正好为其提供了有利条件)^[31]; 而在有水存在的情况下, 氧化磷会迅速与水反应, 降解成磷酸根离子和亚磷酸根离子, 暴露出来的黑磷又会继续被氧化进而降解^[32]. 降解后黑磷的结构和性能迅速

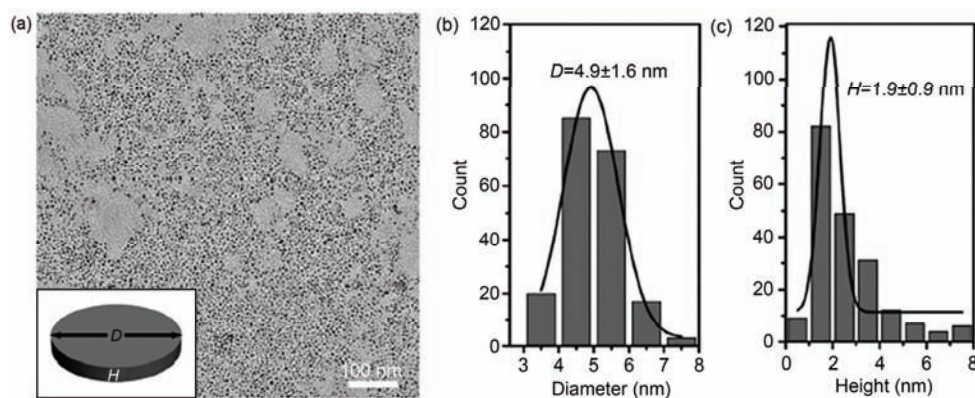


图4 BPQDs的TEM图(a)、尺寸分布图(b)和厚度分布图(c)

Figure 4 (a) The TEM image of BPQDs. Statistical analysis of the sizes (b) and the heights (c) of BPQDs

消失, 因此防止黑磷的降解显得极为重要. 目前对黑磷的修饰方法主要是对黑磷进行有效的表面修饰, 包括表面保护层保护、表面化学修饰、表面刻蚀等.

2.1 保护层保护

黑磷的降解由黑磷和氧气、水发生反应而引起, 通过表面包覆在黑磷表面形成保护层, 隔离氧气、水和黑磷的接触, 可以提高黑磷的稳定性. Wood等人^[33]用原子沉积法在黑磷表面覆盖了一层氧化铝(AlO_x), 对比实验结果表明, 裸露的黑磷在环境中放置1 d即有明显的降解现象, 场效应管的电性能随时间直线下降, 而覆盖有 AlO_x 的黑磷放置7 d后其表面形貌仍没有明显变化, 场效应管的导电性、开关比和迁移率变化很小. Kim等人^[34]在黑磷表面覆盖一层25 nm厚的 Al_2O_3 后再覆盖上一层强疏水性的特氟龙薄膜, 形成一个双层保护层, 其器件的电学性能甚至可以维持3个月以上. Lee等人^[35]在黑磷水溶液中滴加 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 遇水分解, 在黑磷表面原位生成 TiO_2 , 所形成的BP@ TiO_2 复合物在光催化上体现了良好的稳定性, 重复照射15次后仍保持了92%的催化活性; 而裸露黑磷在重复照射8次后就只剩下30%的催化活性了. Li等人^[36]用离子载体薄膜覆盖黑磷, 所得到的黑磷在电极下能稳定存在30 d, 并能灵敏地对 Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , AsO_4^{3-} 等重金属离子进行检测, 检测限可达 10^{-8} mol/L.

本课题组^[37]采用乳化溶剂挥发法, 制备了一种聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)包裹BPQDs的核壳结构纳米球(BPQDs/PLGA, 如图5所示). PLGA作为一种疏水性生物医用高分子, 可以形成内部中空

纳米级微泡, 将BPQDs包裹在其中, 可以隔绝黑磷和空气、水的接触, 保持黑磷的稳定性. 稳定性实验表明, 经PLGA包裹的BPQDs, 其吸收曲线和光热性能可以维持8 d以上的稳定, 而未经包裹的BPQDs, 吸收曲线和光热性能均随时间的延长而显著降低. 我们还将该BPQDs/PLGA纳米球用于肿瘤的光热治疗. 细胞及动物实验结果表明, 该纳米球具有独特的可控降解性、很好的生物安全性和肿瘤被动靶向性, 并展现出很高的光热治疗效率, 配合实施5 min的近红外光照, 即可有效地杀灭肿瘤.

2.2 表面化学修饰

黑磷之所以稳定性差, 是因为在其蜂窝状结构中, 磷原子与其他3个磷原子成键之后, 仍有一对孤对电子, 该孤对电子易被氧分子夺走, 从而造成外层黑磷的氧化. 制备保护层的方法虽然通过隔绝空气和水起到了保护的作用, 但磷原子的孤对电子仍然存在, 依然存在被氧化的可能. 通过表面化学修饰的方法, 将黑磷的孤对电子形成配位键或共价键, 阻断其与氧气的反应, 可以从根本上解决黑磷稳定性的问题.

本课题组^[38]从黑磷的孤对电子出发, 设计了一种钛的苯磺酸酯配体(TiL_4), 利用钛原子的空轨道和苯磺酸酯的强吸电子效应, 钛配体可以和黑磷的孤对电子进行配位; 形成配位键后磷原子的孤对电子被占据, 从而不会再与氧气发生反应. 对比实验表明, 与未经修饰的黑磷会迅速降解不同, 钛配体修饰的黑磷(TiL_4 @BP)能在水中和潮湿空气中(湿度>90%)放置数日, 而且可以保持光学性能稳定(图6).

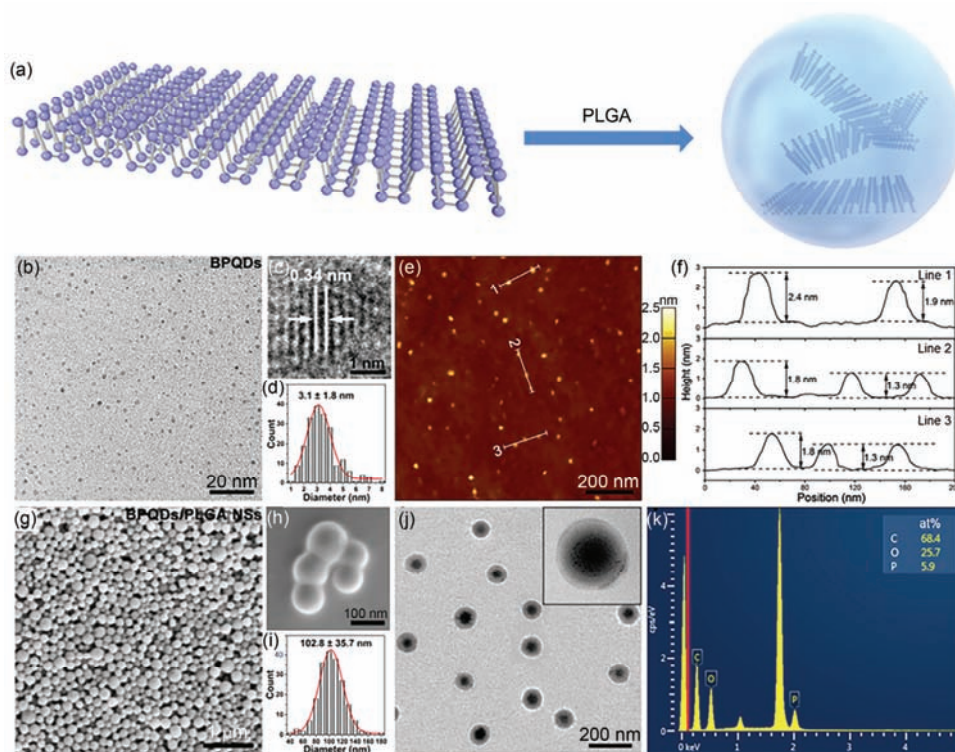


图5 (网络版彩色)(a) PLGA包裹BPQDs的示意图. BPQDs的TEM图(b), 高分辨TEM图(c)和粒径分布(d). (e, f) BPQDs的AFM图和高度分布. (g, h) BPQDs/PLGA纳米球的SEM图. BPQDs/PLGA的粒径分布(i), TEM图(j)和元素分析(k)

Figure 5 (Color online) (a) Schematic illustration of the fabrication of BPQDs/PLGA. TEM (b) and high-resolution TEM (c) images of the BPQDs. (d) Statistical analysis of the size of 200 BPQDs based on the TEM images. (e) AFM image of the BPQDs. (f) Height profiles along the white lines in (e). (g, h) SEM images of the BPQDs/PLGA. (i) Statistical analysis of the size of 200 BPQDs/PLGA according to the SEM images. (j) TEM image of the BPQDs/PLGA with the inset displaying the magnified TEM image of a BPQDs/PLGA. (k) Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis of the BPQDs/PLGA

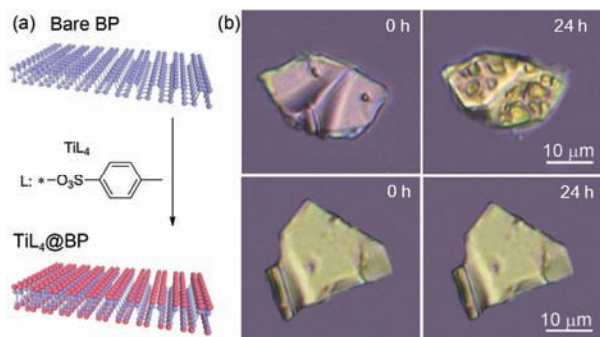


图6 (网络版彩色)(a) 钛配体修饰黑磷的示意图; (b) 修饰前后的稳定性对比

Figure 6 (Color online) (a) Schematic illustration of the fabrication of $\text{TiL}_4@BP$. (b) Stability of micro-sized bare BP and $\text{TiL}_4@BP$ sheets in air with a relative humidity of 95%

Ryder等人^[39]用对甲氧基苯的重氮盐和对硝基苯的重氮盐对黑磷进行共价修饰, 通过重氮盐的高反应活性生成P-C共价键, 在黑磷表面偶联上苯环分子. 这种通过P-C共价键稳定的黑磷, 可以在环境中

保持3周以上的稳定性, 并且增强了黑磷场效应晶体管的电子迁移率和开关比(图7).

除了采用配位键和共价键外, 还可利用非共价键对黑磷进行表面修饰. Abellán等人^[40]将块体黑磷置于7,7,8,8-四氰基-对醌二甲烷(TCNQ)的四氢呋喃溶液中搅拌3 d, 可一步剥离出表面被TCNQ修饰的黑磷纳米片, TCNQ的吸电子效应可以转移黑磷的表面电荷, 对黑磷起到稳定作用. 同时, 他们还发现利用范德华力作用也可以对黑磷进行稳定, 以茈二酰亚胺的乙二醇四乙酸叔丁酯衍生物(EDTA-PDI)的NMP溶液对黑磷进行剥离, 可一步制备出表面被EDTA-PDI修饰的黑磷纳米片, 具有平面大环结构的EDTA-PDI与黑磷表面存在范德华力, 利用范德华力可将EDTA-PDI结合在黑磷表面, 防止黑磷被氧气氧化.

2.3 表面刻蚀

黑磷的带隙、电子迁移率等和黑磷的厚度(层数)

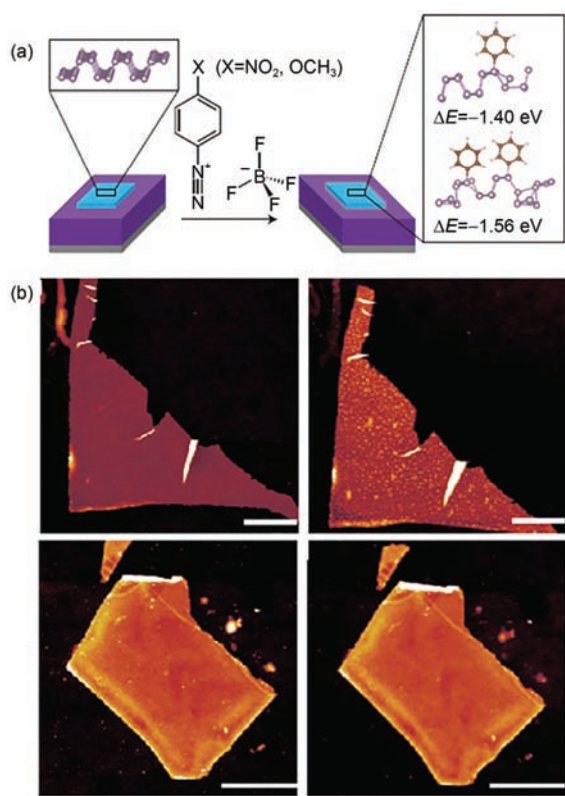


图7 (网络版彩色)(a) 重氮化学共价修饰黑磷的示意图; (b) 修饰前后稳定性对比的AFM图

Figure 7 (Color online) (a) Reaction scheme of benzene-diazonium tetrafluoroborate derivatives and mechanically exfoliated few-layer BP on a Si/SiO₂ substrate. (b) AFM characterization of the BP morphology before and after ambient exposure

密切相关, 利用表面等离子体刻蚀可以实现对黑磷层数的可控调节. Lu等人^[41]用机械剥离法剥离黑磷后, 再用Ar⁺等离子体对其进行减薄, 得到了不同厚度的二维黑磷(1~5层), 减薄过程并没有导致明显的结构缺陷, 说明该方法可以很好地调节黑磷层数. Lee等人^[42]在氩气氛下利用氟自由基对黑磷进行刻蚀, 同样可以有效调节黑磷的层数, 可以将100 nm厚的黑磷减薄成20 nm厚, 刻蚀过程并未损坏黑磷结构, 而且刻蚀后展现了更好的器件性能.

Pei等人^[43]利用O₂等离子体对黑磷进行刻蚀, 将外层黑磷逐层转化为磷的氧化物, 最终可以得到单层甚至单层的黑磷. 在刻蚀过程中, 外层的氧化物可充当内层黑磷保护层角色, 维持内层黑磷的稳定; 利用原子沉积法在外层氧化物的表面再覆盖一层Al₂O₃保护层, 可以使单层黑磷的稳定性维持30 d以上. Jia等人^[44]用Ar⁺等离子体对黑磷进行刻蚀后, 立即用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)进行覆盖保护, 得到

的黑磷器件展示了良好的性能, 电子迁移率可以达到1150 cm²/(V s), 电流开关比达到10⁵数量级, 并且稳定性可以保持2周以上.

2.4 其他方法

除了上述修饰方法外, 在黑磷里掺杂其他元素, 也可以提高黑磷的稳定性. Yang等人^[45]以红磷为原料制备黑磷晶体时加入了碲(Te), 制备了Te掺杂的黑磷, 其电子迁移率达到了1850 cm²/(V s). 在空气中放置21 d后, 仍可保持电子迁移率>200 cm²/(V s), 开关比>500; 而未掺杂Te的黑磷电子迁移率和开关比都降至约为0, 意味着Te的掺杂有效提高了黑磷的稳定性. 机理研究表明, Te的掺杂使黑磷的氧化还原电位降低, 接近甚至低于O₂/O₂⁻的电位值, 使黑磷将O₂转化为O₂⁻的能力大大降低, 在黑磷表面产生的O₂大大减少, 从而保持了黑磷的稳定性^[45,46].

综上所述, 对黑磷进行表面修饰以提高黑磷稳定性的方法多种多样, 阻断氧气、水分和黑磷的接触(保护层保护), 占据磷原子的孤对电子(配位、共价或者非共价修饰), 或者减少O₂的形成(掺杂), 都能够提高黑磷的稳定性. 但这些方法各有优缺点: 隔断氧气、水分和黑磷的接触, 或者减少O₂的形成, 都可以减慢黑磷的氧化, 但并没有从根本上解决磷和氧反应的问题; 化学修饰方法解决了磷原子的孤对电子, 可以从根本上阻断磷和氧的反应, 但同时也在黑磷表面接入了其他化学分子, 对黑磷结构和性能的影响还需进一步深入地研究.

3 总结与展望

近两年来, 大量的理论和实验研究已经揭示了二维黑磷具有很多出色的性能. 例如高的载流子迁移率和开关比、层数可调的光学响应、高度的各向异性、高的光热转换能力、极好的生物相容性等, 某些性质甚至是石墨烯和TMDs等二维材料所不具备的. 这些性质使黑磷成为二维材料家庭中杰出的一员, 在光电器件、场效应晶体管、太阳能电池、锂电池、传感器、生物医药等方面展现出巨大的潜在应用价值.

但目前黑磷的发展仍处于起步阶段, 有许多有待改进的地方. 例如, 二维黑磷的制备方法还有待进一步完善, 还无法大批量制备高质量二维黑磷, 并实现厚度和大小的准确控制. 另一方面, 尽管黑磷的表面修饰和稳定性研究已取得了不错的进展, 但各种

表面修饰方法对黑磷各方面性能的影响还有待深入的研究. 本文对二维黑磷的制备方法以及稳定性修

饰等方面进行了综述, 希望能有助于推动二维黑磷的后续研究与应用.

参考文献

- Novoselov K, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451–10453
- Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, 2013, 7: 2898–2926
- Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistor. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 147–150
- Kou L Z, Chen C F, Smith S C. Phosphorene: Fabrication, properties and applications. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2794–2805
- Castellanos-Gomez A. Black phosphorus: Narrow gap, wide applications. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 4280–4291
- Qiao J, Kong X, Hu Z X, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat Commun*, 2014, 5: 4475
- Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 372–377
- Lee S, Yang F, Suh J, et al. Anisotropic in-plane thermal conductivity of black phosphorus nanoribbons at temperatures higher than 100 K. *Nat Commun*, 2015, 6: 8573
- Xia F, Wang H, Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat commun*, 2014, 5: 4458
- Widdowson E M, Dickerson J T. Chemical composition of the body. *Mineral Metabolism*, 1964, 2: 1–247
- Ling X, Wang H, Huang S X, et al. The renaissance of black phosphorus. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 4523–4530
- Liu H, Du Y C, Deng Y X, et al. Semiconducting black phosphorus: Synthesis, transport properties and electronic applications. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2732–2743
- Woomer A H, Farnsworth T W, Hu J, et al. Phosphorene: Synthesis, scale-up, and quantitative optical spectroscopy. *ACS Nano*, 2015, 9: 8869–8884
- Bridgman P W. Two new modifications of phosphorus. *J Am Chem Soc*, 1914, 36: 1344–1363
- Maruyama Y, Suzuki S, Kobayashi K, et al. Synthesis and some properties of black phosphorus single-crystals. *Phys B C*, 1981, 105: 99–102
- Lange S, Schmidt P, Nilges T. Au₃SnP₇@black phosphorus: An easy access to black phosphorus. *Inorg Chem*, 2007, 46: 4028–4035
- Köpf M, Eckstein N, Pfister D, et al. Access and *in situ* growth of phosphorene-precursor black phosphorus. *J Cryst Growth*, 2014, 40: 6–10
- Park C M, Sohn H J. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries. *Adv Mater*, 2007, 19: 2465–2468
- Wang X M, Jones A M, Seyler K L, et al. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 517–521
- Brent J R, Savajani N, Lewis E A, et al. Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chem Commun*, 2014, 50: 13338–13341
- Lin S H, Liu S H, Yang Z B, et al. Solution-processable ultrathin black phosphorus as an effective electron transport layer in organic photovoltaics. *Adv Funct Mater*, 2015, 26: 864–871
- Kang J, Wood J D, Wells S A, et al. Solvent exfoliation of electronic-grade two-dimensional black phosphorus. *ACS Nano*, 2015, 9: 3596–3604
- Yasaei P, Kumar B, Foroozan T, et al. High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation. *Adv Mater*, 2015, 27: 1887–1892
- Guo Z N, Zhang H, Lu S B, et al. From black phosphorus to phosphorene: Basic solvent exfoliation, evolution of Raman scattering, and applications to ultra-fast photonics. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 6996–7002
- Zhao W C, Xue Z M, Wang J F, et al. Large-scale, highly efficient, and green liquid-exfoliation of black phosphorus in ionic liquids. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 27608–27612
- Xu F, Ge B H, Chen J, et al. Scalable shear-exfoliation of high-quality phosphorene nanoflakes with reliable electrochemical cycleability in nano batteries. *2D Mater*, 2016, 3: 025005
- Zhang X, Xie H M, Liu Z D, et al. Black phosphorus quantum dots. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1–6
- Sun Z B, Xie H H, Tang S Y, et al. Ultrasmall black phosphorus quantum dots: Synthesis and photothermal agents. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11526–11530

- 30 Boubekur L, Hamid O, Hanna E, et al. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 223109
- 31 Zhou Q H, Chen Q, Tong Y L, et al. Light-induced ambient degradation of few-layer black phosphorus: Mechanism and protection. *Angew Chem*, 2016, 128: 11609–11613
- 32 Huang Y, He K, Bliznakov S, et al. Degradation of black phosphorus (BP): The role of oxygen and water. 2015, arXiv:1511.09201
- 33 Wood J D, Wells S A, Jariwala D, et al. Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation. *Nano Lett*, 2014, 14: 6964–6970
- 34 Kim J S, Liu Y N, Zhu W N, et al. Toward air-stable multilayer phosphorene thin-films and transistors. *Sci Rep*, 2015, 5: 8989
- 35 Lee U H, Lee S C, Won J H, et al. Stable semiconductor black phosphorus (BP)/titanium dioxide (TiO₂) hybrid photocatalysts. *Sci Rep*, 2015, 5: 869
- 36 Li P, Zhang D Z, Liu J J, et al. Air-stable black phosphorus devices for ion sensing. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 44: 24396–24402
- 37 Shao J D, Xie H H, Huang H, et al. Biodegradable black phosphorus-based nanospheres for *in vivo* photothermal cancer therapy. *Nat Commun*, 2016, 7: 12967
- 38 Zhao Y T, Wang H Y, Huang H, et al. Surface coordination of black phosphorus for robust air and water stability. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5003–5007
- 39 Ryder C R, Wood J D, Wells S A, et al. Covalent functionalization and passivation of exfoliated black phosphorus via aryl diazonium chemistry. *Nat Chem*, 2016, 8: 598–603
- 40 Abellán G, Lloret V, Mundloch U, et al. Noncovalent functionalization of black phosphorus. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14557–14562
- 41 Lu W, Nan H, Hong J, et al. Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization. *Nano Res*, 2014, 7: 853–859
- 42 Lee G, Lee, J Y, Lee G H, et al. Tuning the thickness of black phosphorus via ion bombardment-free plasma etching for device performance improvement. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 6234–6239
- 43 Pei J J, Gai X, Yang J, et al. Producing air-stable monolayers of phosphorene and their defect engineering. *Nat Commun*, 2015, 7: 10450
- 44 Jia J Y, Jang S K, Lai S, et al. Plasma-treated thickness-controlled two-dimensional black phosphorus and its electronic transport properties. *ACS Nano*, 2015, 9: 8729–8736
- 45 Yang B C, Wan B S, Zhou Q H, et al. Te-doped black phosphorus field-effect transistors. *Adv Mater*, 2016, 28: 9408–9415
- 46 Li Q, Zhou Q H, Niu X H, et al. Covalent functionalization of black phosphorus from first-principles. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 4540–4546

Summary for “二维黑磷的制备及表面修饰技术研究进展”

Progress of fabrication and surface modification of 2D black phosphorus

ZHAO YueTao, WANG HuaiYu & YU XueFeng*

Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China

* Corresponding author, E-mail: xf.yu@sia.ac.cn

Two-dimensional (2D) materials have attracted broad interest because of their low-dimensional effect. Black phosphorus (BP), a new 2D layered material as graphene, has attracted worldwide attention since its appearance in 2014. As the most thermodynamic stable allotrope of phosphorus, BP is a natural semiconductor with adjustable bandgap and predominant electrical properties, and is considered to be able to replace silicon as the core material of semiconductor industry. The band gap in bulk BP is 0.3 eV and can be expanded to 2.0 eV depending on the layer numbers, and its band gap is highly sensitive to the strain either in-plane or out-of-plane. The BP based field effect transistor (FET) exhibits high mobility and appreciably high on/off ratios, and the mobility is thickness dependent. The optical property of BP is also superior to other semiconductors. The range of BP band gap corresponds to an absorption spectrum from visible light to infrared. With a direct bandgap, which means the bottom of conduction band and the top of valence band are at the same position, BP can couple with photons directly and construct a new generation of photoelectric device, and its in-plane anisotropy makes it suitable for the detecting of polarized light. Moreover, BP has good biocompatibility because about 1% of human weight is made up by phosphorus. All these attractive properties make BP a promising material in electronic, optical and biomedical applications.

However, as always, opportunities and challenges coexist in the study and utilization of new materials, and such is the case for BP. There are still fundamental obstacles hampering the application of BP, such as mass production and stability. The thickness of BP can be scaled down to the atomic layer scale known by mechanical exfoliation or liquid exfoliation, but it is still difficult to realize the massive production of high-quality BP with accurate control of size and height. Furthermore, although BP is the most stable allotrope of elemental phosphorus and bulk BP can be stable under ambient conditions for months, the monolayer or few-layer BP is found to be unstable in an atmospheric environment, being subject to severe degradation by moisture and oxygen in air. It has been demonstrated that BP is very reactive to oxygen and water under ambient conditions, resulting in compositional and physical changes and consequently considerable degradation in the electronic and optical properties. Long-term exposure of BP to humid air or water can even completely etch the materials away. This poses a severe limitation to the adoption of BP in flexible electronics and photoelectronics, and its instability in water further limits potential electrochemical and biomedical applications.

In this perspective, we review recent progress in the research of BP, touching upon topics on properties, fabrication and surface modification. We highlight that the surface modification to gain BP with good stability against air and water is important to its application. Finally, the development trend and application perspective of BP are mentioned.

2D materials, black phosphorus, properties, fabrication, surface modification

doi: 10.1360/N972016-01219