



Original Article

# Solvent-thermal synthesis of black phosphorus and its exfoliation into phosphorene nanosheets: structural, morphological and optical characterization

Seyed Masih Hosseini, Mansoor Farbod\*, Ameneh Ahangarpour

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Received: 2025-09-14

Revised: 2025-05-25

Accepted: 2026-01-06

**Abstract:** In this work, black phosphorus was synthesized from a red phosphorus precursor through a solvothermal approach and subsequently converted into phosphorene nanosheets via liquid-phase exfoliation (LPE) in the presence of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). The thinner nanosheets were effectively isolated by reverse cascade centrifugation. X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of the orthorhombic phase with the characteristic (020) peak. Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM), and atomic force microscopy (AFM) revealed the layered morphology and ultrathin thickness of the nanosheets, while energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) demonstrated their high chemical purity. Raman spectroscopy identified the three characteristic vibrational modes (A1g, B2g, and A2g), highlighting the good crystalline quality of the samples. Optical investigations indicated that reducing the nanosheet thickness induces a significant variation in the electronic bandgap. Photoluminescence (PL) spectroscopy revealed a shift of the emission peak from the near-infrared region in thick multilayer samples to the visible range in phosphorene nanosheets. Furthermore, ultraviolet–visible (UV–Vis) absorption spectra exhibited a blue-shift in the absorption wavelength, corroborating the decrease in the number of layers.

**Keywords:** Black Phosphorus; Two-Dimensional Materials; Phosphorene; Solvothermal Synthesis; Liquid-Phase Exfoliation

\*Corresponding Author. Email: [farbod\\_m@scu.ac.ir](mailto:farbod_m@scu.ac.ir)

## How to Cite This Article:

Hosseini, S M, Farbod, M, Ahangarpour, A. Solvent-thermal synthesis of black phosphorus and its exfoliation into phosphorene nanosheets: structural, morphological and optical characterization. *Nanomeghyas*. 2025;12(3):378-390. DOI: [10.22034/ns.2026.2071397.1408](https://doi.org/10.22034/ns.2026.2071397.1408)





# ساخت فسفر سیاه به روش حلالی-حرارتی و متورق سازی آن به نانورقه های فسفرین: مشخصه یابی ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی

سیدمسیح حسینی، منصور فربد\*<sup>ID</sup>، آمنه آهنگرپور

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۲۶

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۲/۰۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۰/۲۵

**چکیده:** در این پژوهش، نانو کاتالیست های مخلوط اکسیدهای کبالت-کلسیم-آلومینیوم (Co/Ca/Al-oxides) مشتق شده از هیدروکسید دولایه ای (LDH) با نسبت های مختلف  $Ca^{2+}$  و  $Co^{2+}$  ابتدا بدون پایه به روش همرسوبی و سپس به همراه پایه به روش هیدروترومال سنتز و در دمای  $750^{\circ}C$  به مدت ۵ ساعت کلسینه شدند. به منظور تعیین ساختار کاتالیست های تهیه شده از آنالیز های FT-IR, CO<sub>2</sub>-TPD, SEM, XRD, EDS استفاده شد. کاتالیست های سنتز شده در واکنش چالکون و نیترومتان تحت عنوان واکنش افزایش مایکل در فشار یک اتمسفر و شرایط ملایم مورد استفاده قرار گرفتند. در نهایت کاتالیست با نسبت مولی ۱:۱ Ca:Co به همراه پایه HNS به عنوان کاتالیست بهینه با راندمان ۹۷% در واکنش افزایش مایکل شناخته شد و پس از آن اثر پارامتر های دما، زمان، حلال و همچنین اثر قابلیت استفاده مجدد کاتالیست در واکنش بررسی شد. همچنین به منظور آنالیز و شناسایی محصول واکنش از تست های FT-IR و <sup>1</sup>H-NMR استفاده گردید. داده های آزمایشگاهی بهترین شرایط برای انجام واکنش مایکل را به صورت زیر نشان دادند: ماکزیمم راندمان ۹۷% در حضور مقدار ۰/۱۵۳ گرم از کاتالیست، ۴ میلی لیتر حلال DMF در دمای  $100^{\circ}C$  به مدت ۳ ساعت رفلاکس.

**واژگان کلیدی:** فسفر سیاه، مواد دو بعدی، فسفرین، سنتز حلالی-حرارتی، متورق سازی در فاز مایع

\* نویسنده مسئول. ایمیل: farbod\_m@scu.ac.ir

## نحوه استناد به این مقاله:

حسینی، سیدمسیح، فربد، منصور، آهنگرپور، آمنه. ساخت فسفر سیاه به روش حلالی-حرارتی و متورق سازی آن به نانورقه های فسفرین: مشخصه یابی ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی. *نانومقیاس*، ۲۰۲۵، ۱۲(۳)، ۳۷۸-۳۹۰.

DOI: [10.22034/ns.2026.2071397.1408](https://doi.org/10.22034/ns.2026.2071397.1408)



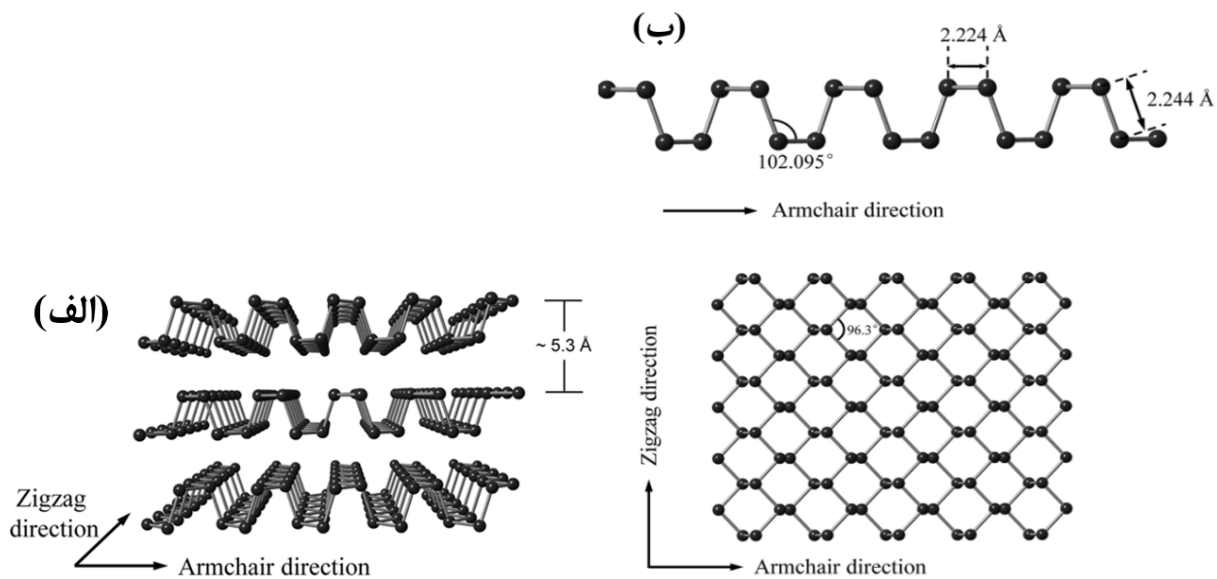
## ۱- مقدمه

و ۵]. تهیه فسفرین یا لایه‌های نازک فسفر سیاه به صورت معمول از طریق روش‌های لایه‌برداری مکانیکی یا متورق‌سازی در فاز مایع از بلورهای توده‌ای انجام می‌گیرد [۶ و ۹]. فسفر سیاه علاوه بر داشتن خواص ذاتی ارزشمند، این قابلیت را دارد که با اعمال کرنش مکانیکی یا میدان الکتریکی، ساختار الکترونی‌اش به صورت هدفمند تنظیم شود؛ به طوری که می‌توان گاف نواری و جرم مؤثر حامل‌ها را تغییر داد و عملکرد آن را بهینه‌سازی کرد [۳، ۱۰ و ۱۱]. با این حال، یکی از چالش‌های اصلی استفاده از فسفر سیاه، ناپایداری آن در برابر هوا و رطوبت است که باعث اکسید شدن سریع و کاهش عملکرد می‌شود [۳]. با وجود این مشکل، به دلیل ویژگی‌هایی مانند گاف نواری قابل تنظیم، تحرک بالای الکترون‌ها و ناهمسانگردی ساختاری، استفاده از این ماده در ابزارهای نانو الکترونیکی و اپتوالکترونیکی مانند ترانزیستورها [۸]، آشکارسازهای نوری [۱۲] و سلول‌های خورشیدی [۱۳] فراگیر شده است. اگرچه فسفر سیاه نخستین بار در سال ۱۹۱۴ توسط بریچمن از طریق تبدیل فاز فسفر سفید تحت فشار و دمای بالا تهیه شد [۱۴]، اما تا مدت‌ها تنها به عنوان یک ماده شیمیایی با ساختار خاص مورد توجه محدود قرار گرفت و مطالعات چندانی در خصوص خواص فیزیکی و کاربردهای بالقوه آن صورت نگرفت. با این حال، در پی گسترش روزافزون تحقیقات پیرامون مواد دوبعدی پس از کشف گرافن، فسفر سیاه نیز مورد توجه قرار گرفت و از سال ۲۰۱۴، با موفقیت، لایه‌برداری این ماده تا مقیاس نانومتری و تک‌لایه که اصطلاحاً فسفرین نامیده می‌شود، انجام شد و موج تازه‌ای از پژوهش‌ها در حوزه علوم مواد آغاز گردید [۱۵]. این ماده به دلیل ساختار لایه‌ای آن با پیوندهای واندروالسی ضعیف بین صفحات، از طریق روش‌های لایه‌برداری مکانیکی و همچنین متورق‌سازی در فاز مایع<sup>۵</sup> (LPE) قابل استخراج است [۶ و ۹]. از سال ۲۰۱۴ به بعد، هم‌زمان با رشد چشمگیر علاقه‌مندی به خانواده مواد دوبعدی،

فسفر سیاه<sup>۱</sup> به عنوان یک ماده نوظهور با ساختاری لایه‌ای، جایگاهی ویژه در میان خانواده در حال گسترش مواد دوبعدی مانند گرافن، دی‌کالکوژنیدهای فلزی واسطه‌ای<sup>۲</sup> و نیتريد بور شش‌گوشی<sup>۳</sup> به خود اختصاص داده است [۱]. ساختار بلوری منحصر به فرد و موج‌دار فسفر سیاه، که برخلاف ساختار مسطح گرافن، به صورت آکاردئونی (چین خورده) است، منجر به بروز ویژگی‌های فیزیکی شدیداً ناهمسانگرد در این ماده شده است؛ ویژگی‌هایی که به طور جهت‌دار در خواص الکترونی، نوری، گرمایی و مکانیکی آن ظاهر می‌شوند [۴-۲]. از منظر ساختار الکترونی، فسفر سیاه به عنوان یک نیم‌رسانای عنصری، دارای گاف نواری مستقیم و وابسته به ضخامت است که از حدود  $0.3$  الکترون‌ولت در حالت توده‌ای تا نزدیک به  $2.0$  الکترون‌ولت در تک‌لایه قابل تنظیم است. گستره‌ی گاف نواری فسفر سیاه که از ناحیه فروسرخ تا مرئی را پوشش می‌دهد، آن را به گزینه‌ای جذاب برای کاربردهای اپتوالکترونیکی تبدیل کرده است {Citation} [۵ و ۶]. ویژگی کلیدی فسفر سیاه آن است که در تمامی ضخامت‌ها (از تک‌لایه تا توده‌ای)، گاف نواری آن مستقیم باقی می‌ماند؛ امری که آن را از بسیاری نیم‌رساناهای دوبعدی دیگر متمایز می‌سازد و قابلیت جذب و نشر مؤثر نور را برای آن حفظ می‌کند [۳ و ۷]. همچنین، خواص انتقال حامل در فسفر سیاه بسیار مطلوب گزارش شده است؛ به طور مثال، در حالت توده‌ای، تحرک حامل‌ها تا  $10,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  می‌رسد [۵] و در ترانزیستورهای اثر میدانی ساخته‌شده از لایه‌های نازک فسفر سیاه نیز تحرک‌هایی در محدوده  $200$  تا  $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  در دمای اتاق همراه با نسبت روشن/خاموش تا  $10^5$  ثبت شده است [۳، ۵ و ۸]. اصطلاح فسفرین<sup>۴</sup> به طور خاص به تک‌لایه فسفر سیاه اشاره دارد، مشابه آنچه در مقایسه گرافن و گرافیت مشاهده می‌شود [۲]

1. Black phosphorus
2. Transition-metal dichalcogenides
3. Hexagonal Boron Nitride
4. Phosphorene

5. Liquid Phase Exfoliation



شکل ۱- (الف) ساختار اتمی فسفر سیاه چند لایه و (ب) فسفر سیاه تک لایه (فسفرین) [۱۷].

درحالی‌که در راستای زیگ‌زاگ ممنوع می‌باشد [۱۶]. این ویژگی در کنار رسانایی گرمایی متفاوت در راستاهای مختلف (بازویی، زیگ‌زاگ و عمود بر صفحه)، سبب شده تا فسفر سیاه در طراحی نانوایزدهای جهت‌دار کاربرد فراوانی پیدا کند [۱۸]. فسفر سیاه به‌دلیل ساختار لایه‌ای، نسبت سطح به حجم بالا و خواص ناهمسانگرد، گزینه‌ای جذاب برای کاربرد در نانوسیالات، سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی و حسگرهاست. در نانوسیالات، پراکندگی مناسب نانورقه‌های فسفرسیاه موجب بهبود رسانایی گرمایی می‌شود، و در باتری‌ها و ابرخازن‌ها، ساختار لایه‌ای و رسانایی بالای آن بین‌نشست یون‌ها و انتقال بار را تسهیل می‌کند [۱۹ و ۲۰]. همچنین، خواص نوری و الکترونیکی این ماده از جمله گاف نواری قابل تنظیم و تحرک‌پذیری بالای حامل‌ها، آن را برای ساخت حسگرهای حساس مناسب کرده‌اند. با وجود ناپایداری سطحی، روش‌هایی مانند عامل‌دار کردن یا پوشش‌دهی، عملکرد آن را در محیط حفظ کرده و موجب گسترش کاربردهای آن در فناوری‌های نانو، انرژی و علوم زیستی شده‌اند [۲۱ و ۲۲].

همچنین نبود روش‌های تولید یکنواخت و مقیاس‌پذیر، چالش مهم دیگری در مسیر صنعتی‌سازی این ماده است. به‌علاوه، مقاومت

مطالعات علمی پیرامون فسفر سیاه و مشتقات آن نیز با افزایشی قابل توجه همراه بوده است [۶]. این روند شامل بررسی خواص الکتریکی، گرمایی، نوری، مکانیکی، و شیمی سطح این ماده، توسعه روش‌های پایدارسازی سطحی جهت جلوگیری از اکسیداسیون، و همچنین ارزیابی کاربردهای آن در زمینه‌های حسگرها، ذخیره‌سازی انرژی، نانوالکترونیک و فناوری‌های زیست‌پزشکی بوده است [۱۵]. بر همین اساس، فسفر سیاه را می‌توان به‌عنوان نمونه‌ای بارز از ماده‌ای معرفی کرد که با وجود بی‌توجهی نسبی در دوره‌های گذشته، به‌واسطه پیشرفت‌های اخیر در حوزه‌های فناوری‌ها و میان‌رشته‌ای، به جایگاهی کلیدی در چشم‌انداز آینده فناوری‌های مبتنی بر مواد دوبعدی دست یافته است. شکل ۱ نمایی از صفحات فسفر سیاه را نشان می‌دهد. در زمینه انتقال حامل، جرم مؤثر الکترون‌ها در راستای بازویی تقریباً یک مرتبه کوچک‌تر از راستای زیگ‌زاگ است، به‌طوری‌که انتقال حامل در راستای بازویی آسان‌تر انجام می‌گیرد [۱۱]. این رفتار در هیچ‌یک از دیگر مواد دوبعدی به این شکل گزارش نشده است. از طرفی، ویژگی‌های نوری فسفر سیاه نیز با ناهمسان‌گردی قابل توجهی همراه است؛ به‌گونه‌ای که جذب و نشر نور عمدتاً در راستای بازویی امکان‌پذیر است،

گردید. جهت دستیابی به یک سوسپانسیون یکنواخت، محلول به مدت سه ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس، سوسپانسیون حاصل به یک اتوکلاو با محفظه داخلی تفلونی منتقل شد و واکنش حلالی-حرارتی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت به انجام رسید. پس از اتمام واکنش، محصول به دست آمده طی پنج مرحله شستشوی متوالی (هر مرحله به مدت ۲۰ دقیقه)، ابتدا با آب دیونیزه و در آخرین مرحله با اتانول، شستشو داده شد. در نهایت، به منظور حذف کامل حلال و رطوبت باقی مانده، پودر حاصل به مدت ۱۲ ساعت در شرایط خلأ خشک گردید و فسفر سیاه خالص به دست آمد [۲۹].

### ۲-۳- متورق سازی و جداسازی نانوصفحات فسفر سیاه

در این پژوهش، از روش متورق سازی در فاز مایع (LPE) برای تولید نانوصفحات فسفر سیاه (فسفرین) استفاده شده است. این روش یکی از تکنیک‌های شناخته شده و مؤثر برای تولید مواد دوبعدی است. انتخاب حلال مناسب برای پراکنده سازی پودر فسفر سیاه و همچنین حفظ پایداری نانوصفحات تولیدی اهمیت زیادی دارد. در این تحقیق، mg ۴۵ پودر فسفر سیاه به ۱۵ میلی لیتر N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) با غلظت ۳ mg/ml افزوده شده و به مدت ۸ ساعت درون حمام فراصوت با توان ۸۰٪ و فرکانس ۳۷ kHz و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. NMP به دلیل انرژی سطحی بالا و سازگاری شیمیایی با سطح فسفر سیاه انتخاب شد که به بهبود کارایی متورق سازی و پایداری نانورقه‌ها کمک می‌کند. در ادامه، به محلول مدت ۲۴ ساعت استراحت داده شد تا ذرات درشت‌تر که متورق نشده‌اند به تدریج ته‌نشین شوند. به منظور جداسازی نانورقه‌های متورق شده و حذف ذرات درشت، سوسپانسیون حاصل از فرآیند متورق سازی تحت سانتریفیوژ آبشاری معکوس قرار گرفت. ابتدا، برای حذف ذرات درشت و سنگین و جلوگیری

تماسی در اتصال با الکترودها و وابستگی خواص به ضخامت و جهت گیری بلور نیز بر کارایی ابزارهای نانومقیاس اثر می‌گذارد [۱۵]. ترکیب فسفر سیاه با دیگر مواد دوبعدی و مطالعه پدیده‌های کوانتومی نوظهور، افق‌های جدیدی در الکترونیک، زیست‌فناوری و محیط زیست می‌گشاید [۱۷]. با وجود جذابیت‌های گسترده در کاربردهای فسفر سیاه و فسفرین، یکی از مشکلات کار با فسفر سیاه گران بودن آن است (حدود ۱۳۰۰ دلار به ازای هر گرم). برای غلبه بر این محدودیت، تاکنون روش‌های مختلفی برای ساخت فسفر سیاه پیشنهاد شده است. مانند روش‌های فشار بالا [۲۳ و ۲۴]، شار بیسموت یا جیوه [۲۵]، آسیاب گلوله‌ای [۲۶] و فراصوت [۲۷]. در این مقاله فسفر سیاه به روش نسبتاً ساده حلالی-حرارتی تهیه و با استفاده از آنالیزهای مختلف مشخصه‌یابی شد. همچنین با متورق سازی آن در فاز مایع، تک‌لایه یا کم‌لایه‌های آن (فسفرین) تهیه و مشخصه‌یابی شدند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

مواد به کار رفته در این تحقیق فسفر قرمز<sup>۶</sup> خلوص بالا (۹۹٪/۹) ساخت شرکت EXIR GmbH، اتیلن دی‌آمین<sup>۷</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)، آب یونزدایی شده و اتانول ۹۶٪ می‌باشند.

### ۲-۲- سنتز فسفر سیاه

در این پژوهش، سنتز فسفر سیاه به روش حلالی-حرارتی انجام شد. برای این منظور، پیش‌ماده‌ی فسفر قرمز در گام نخست تحت عملیات حرارتی در یک کوره استوانه‌ای با جریان گاز آرگون (به مدت ۲ ساعت) در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا اکسیدهای سطحی آن زدوده شده و خلوص آن افزایش یابد [۲۸]. در ادامه، سوسپانسیونی با غلظت ۳۰ گرم بر لیتر از طریق پراکنده سازی ۱۲۰۰ میلی گرم پودر فسفر قرمز در ۴۰ میلی لیتر اتیلن دی‌آمین تهیه

6. Red Phosphorus

7. Ethylene Diamine

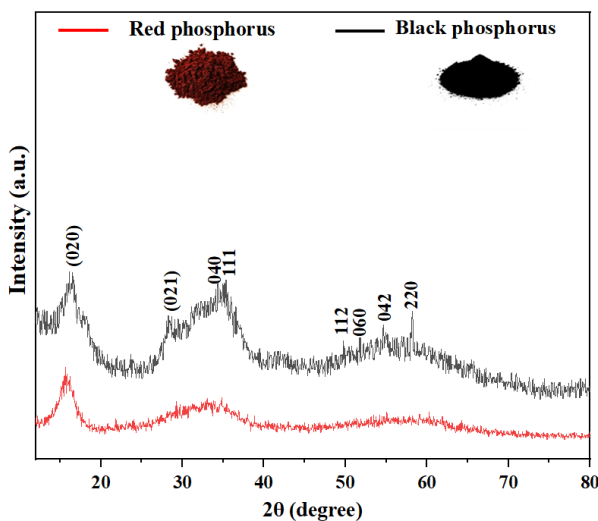
فسفر، تفاوت در ماهیت فازی و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها را نشان می‌دهد. الگوی مربوط به فسفر قرمز (منحنی قرمز) عمدتاً متشکل از برآمدگی‌های پهن و کم‌شدت در ناحیه زاویه‌ای پایین ( $16^{\circ}$ – $13^{\circ}$ ) و نواحی پراش گسترده‌تر در بازه‌های  $38^{\circ}$ – $25^{\circ}$  و  $65^{\circ}$ – $47^{\circ}$  است. چنین مشخصه‌هایی بیانگر ساختاری آمورف یا نانوساختار با دامنه‌ی نظم میان‌برد محدود بوده و دلالت بر فقدان آرایش بلندبرد در شبکه بلوری دارد. قله غالب ( $110$ ) در حوالی  $16^{\circ}$  گزارش شده در کارت استاندارد JCPDS شماره  $09-06-44-00$  برای فسفر قرمز مطابقت کامل داشته و تأییدی بر ماهیت فسفر قرمز است؛ با این حال، پهن‌شدگی محسوس و شدت نسبتاً پایین این قله نشان‌دهنده کاهش قابل‌ملاحظه اندازه بلورک‌ها یا غالب بودن فاز آمورف بر جزء بلوری می‌باشد. چنین ویژگی‌های پراش با گزارش‌های پیشین درباره فسفر قرمز آمورف هم‌خوانی دارد و حاکی از آن است که ساختار این نمونه به‌طور عمده فاقد نظم بلورین بلندبرد است [۳۲]. در مقابل، الگوی فسفر سیاه (منحنی مشکی) حاکی از تشکیل فاز اصلی فسفر سیاه با ساختار لایه‌ای مشخص است. قله غالب در این الگو در زاویه  $2\theta$  برابر با  $16.9^{\circ}$  مشاهده می‌شود که مربوط به صفحه‌ی بلوری ( $020$ ) بوده و با داده‌های مرجع کارت استاندارد JCPDS به شماره  $1358-073-01$  مطابقت

از رسوب نانورقه‌های نازک در مراحل بعدی، سوسپانسیون اولیه با سرعت  $500$  دور در دقیقه به مدت  $30$  دقیقه سانتریفیوژ شد. بخش پایین (رسوب) این مرحله حاوی ذرات بزرگ و لایه‌برداری نشده بود، در حالی که بخش بالایی حاوی نانورقه‌های لایه‌برداری شده است. این مرحله پیش‌جداسازی از اهمیت بالایی برخوردار است زیرا مانع از ته‌نشینی ذرات سنگین همراه با نانورقه‌های کم‌لایه در سانتریفیوژهای بعدی با سرعت بالا می‌شود و بازده جداسازی نانورقه‌های کم‌لایه (احیاناً تک‌لایه) را افزایش می‌دهد. در ادامه، به منظور جداسازی نانورقه‌ها براساس ضخامت، بخش بالایی محلول تنها با سرعت  $7000$  دور در دقیقه به مدت  $30$  دقیقه سانتریفیوژ شد. در این مرحله، بخش بالایی که عمدتاً حاوی نانورقه‌های نازک‌تر بود، جمع‌آوری گردید. این روش سانتریفیوژ آبشاری، امکان جداسازی موثر نانورقه‌ها با کنترل ابعاد را فراهم می‌آورد [۳۱].

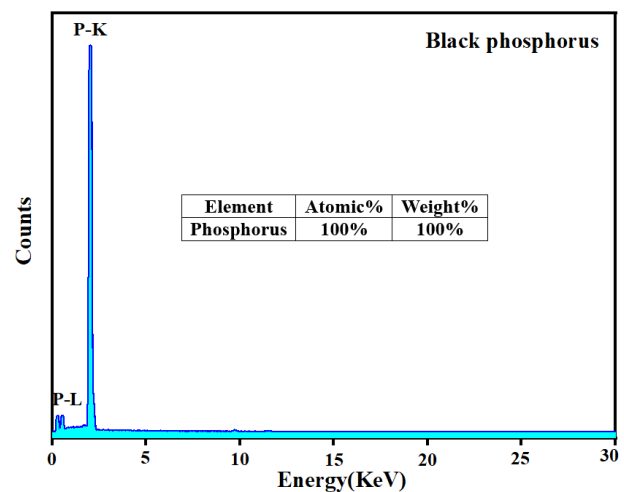
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی ساختاری

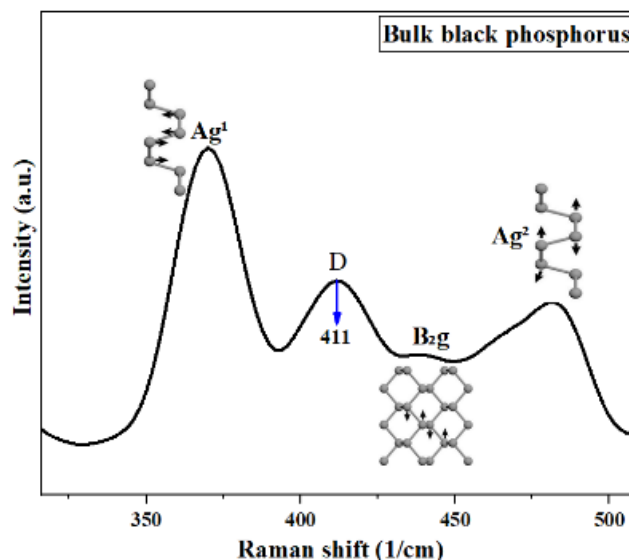
شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس دو نمونه



شکل ۲- الگوی پراش پودری فسفر قرمز و فسفر سیاه.



شکل ۳- طیف سنجی انرژی پرتو ایکس پراکنده (EDS) پودر فسفر سیاه



شکل ۴- طیف رامان پودر فسفر سیاه

ساختار لایه‌ای ارتورومبیک فسفر سیاه مرتبط هستند و حضور آن‌ها بیانگر کیفیت بلوری مطلوب و نظم ساختاری مناسب نمونه است. به‌طور خاص، مدهای  $A_{2g}$  و  $B_{2g}$  به نوسانات درون صفحه‌ای، و مد  $A_g^1$  به نوسانات عمود بر صفحه‌ی لایه‌ها مربوط می‌شوند. علاوه بر این سه مد اصلی، یک قله‌ی در حوالی  $411\text{ cm}^{-1}$  نیز مشاهده شد که عمدتاً ناشی از مدهای رامان مرتبه دوم<sup>۸</sup> فعال شده توسط نقص است. این مدها، حاصل برهم‌کنش‌های دوفونونی در شبکه بلوری فسفر سیاه هستند و شدت آن‌ها در حضور جای خالی اتمی یا لبه‌های بلور افزایش می‌یابد، بنابراین قله  $411\text{ cm}^{-1}$  ناشی از نقص‌های ساختاری احتمالی نمونه است [۳۵].

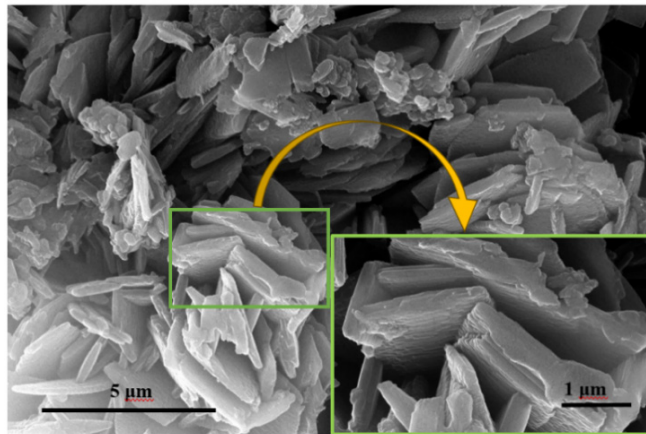
### ۳-۲- تحلیل ریخت‌شناسی

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از پودر فسفر سیاه را نشان می‌دهد. این تصویر که در مقیاس ۵ میکرومتر ثبت شده است و با استفاده از میکروسکوپ FESEM مدل LEO VP1455 تهیه شده است. ساختار لایه‌ای و ویژگی‌های ریخت‌شناسی نمونه را به‌وضوح نمایان می‌سازد. حضور صفحات لایه‌ای با آرایش نامنظم، نشان‌دهنده ساختار چندلایه و ماهیت ورقه‌ای فسفر سیاه بوده و حاکی از پتانسیل بالای

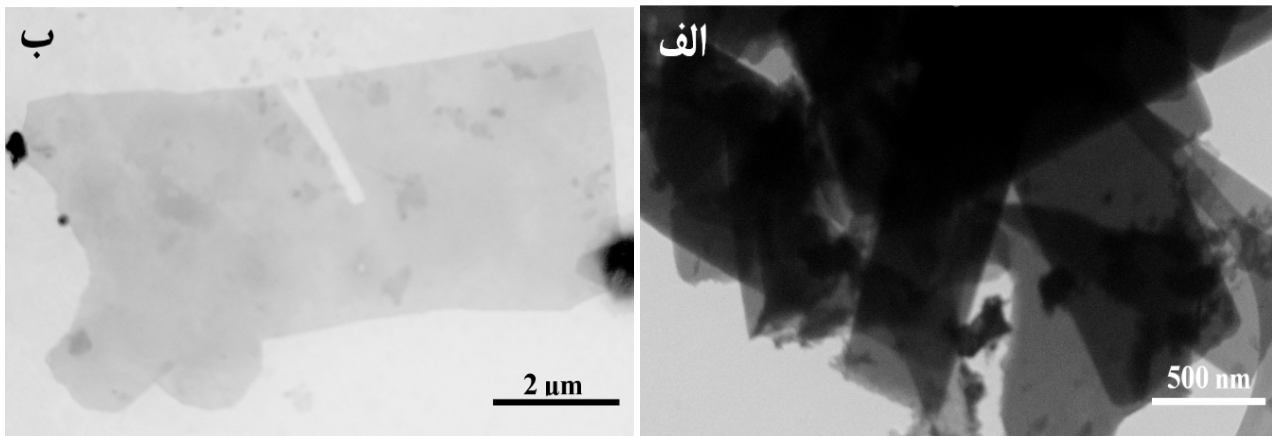
دارد. این تطابق، وجود ساختار بلوری ارتورومبیک (راست‌لوزی) نمونه را تأیید می‌کند. علاوه بر این، حضور قله‌های دیگری در زوایای  $35.1^\circ$ ،  $34.3^\circ$ ،  $27.4^\circ$  و  $58.3^\circ$  و  $52.1^\circ$  صفحه‌ی  $(021)$ ،  $(040)$ ،  $(111)$ ، و  $(060)$  و  $(220)$  نسبت داده می‌شود، با نتایج گزارش شده در منابع معتبر علمی هم‌راستا بوده و نشان می‌دهد که نمونه از کیفیت بلوری مناسبی برخوردار است [۳۳]. این یافته‌ها در مجموع بیانگر موفقیت آمیز بودن فرآیند سنتز فسفر سیاه با ساختار بلوری مطلوب هستند. شکل ۳، طیف EDS مربوط به پودر فسفر سیاه را نشان می‌دهد. جدول نتایج بیانگر آن است که نمونه تماماً فسفر سیاه و دارای خلوص بالا بوده و فاقد هرگونه ناخالصی می‌باشد.

شکل ۴، طیف رامان مربوط به نمونه‌ی فسفر سیاه حجیم را نشان می‌دهد. این طیف با استفاده از دستگاه طیف‌سنج رامان مدل UniRAM، مجهز به منبع لیزر حالت‌جامد با طول موج تحریک ۷۸۵ نانومتر و توان عملیاتی ۲۰۰ میلی‌وات، ثبت شده است. در این طیف، سه قله مشخص در حدود  $368\text{ cm}^{-1}$ ،  $444$  و  $477\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که به ترتیب با مدهای ارتعاشی فعال  $A_g^1$ ،  $B_{2g}$  و  $A_g^2$  مطابقت دارند [۳۴]. این مدها به ارتعاشات مشخص اتم‌های فسفر در

8. second-order Raman mode



شکل ۵- تصویر FESEM پودر فسفر سیاه.

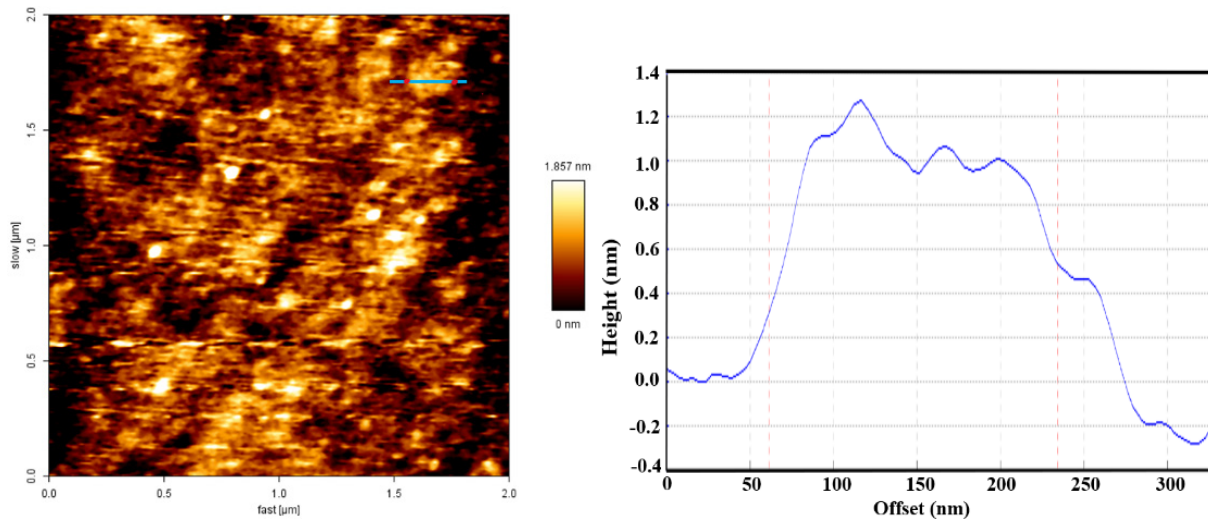


شکل ۶- تصویر TEM نانورقه های فسفر سیاه (الف) متورق شده بدون جداسازی، (ب) متورق شده با دور جداسازی ۷ krpm

است که نشان دهنده پایداری ساختاری مناسب و گسترش جانبی مطلوب ورقه‌ها است. شکل ۷ تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نانورقه‌های فسفر سیاه متورق شده در حلال NMP را همراه با پروفایل ارتفاع (ضخامت بر حسب موقعیت) نمایش می‌دهد. تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که ضخامت برخی از ورقه‌ها حدود ۱۵۳ نانومتر است که با توجه به فاصله میان لایه‌ای فسفر سیاه (۰٫۵۴ نانومتر)، متناظر با تقریباً سه لایه‌ی اتمی است. این نتایج علاوه بر تأیید تشکیل نانورقه‌های کم لایه، نشان دهنده‌ی کیفیت مناسب فرآیند متورق‌سازی به کاررفته نیز هست.

لازم به ذکر است که ضخامت ظاهری تک لایه‌ی فسفرین در اغلب مطالعات AFM در محدوده ۶ تا ۹ نانومتر گزارش شده است؛ مقادیری که به طور

این ماده برای فرآیند تورق و تولید نانو ساختارهای دوبعدی می‌باشد. تصاویر TEM ارائه شده در شکل ۶ ویژگی‌های ساختاری نانورقه‌های فسفر سیاه تولید شده به روش متورق‌سازی در فاز مایع را نشان می‌دهند. شکل ۶-الف مربوط به نمونه متورق شده پیش از انجام سانتریفیوژ است، که در آن تجمع ورقه‌ها و ضخامت زیاد آن‌ها به وضوح قابل مشاهده است. در مقابل، شکل ۶-ب به نانورقه‌هایی مربوط می‌شوند که پس از جداسازی با سانتریفیوژ در سرعت ۷۰۰۰ دور بر دقیقه (krpm) به دست آمده‌اند. این تصاویر نشان دهنده کاهش قابل توجه ضخامت، ساختار لایه‌ای مشخص و شفافیت نانورقه‌ها هستند، که همگی دلالت بر تولید موفق ورقه‌هایی با ضخامت کم دارند. همچنین شکل ۶-ب بیانگر وجود نانورقه‌هایی با ابعاد جانبی در حد میکرومتر



شکل ۷- تصویر AFM به همراه نمودار پروفایل نمونه متورق شده در NMP

ناحیه جذب به طول موج‌های کوتاه‌تر می‌گردد. این تغییرات طیفی نه تنها به‌عنوان یک شاخص برای تعیین ضخامت و تعداد لایه‌های فسفرین عمل می‌کند، بلکه تأییدکننده موفقیت فرآیند لایه‌برداری به‌کار رفته در این پژوهش نیز هست. نتایج این مطالعه با یافته‌های پیشین تطابق قابل توجهی دارد و اعتبار داده‌های تجربی ارائه شده را به‌خوبی تأیید می‌کند [۳۶]. یکی از روش‌های متداول برای تعیین گاف نوری براساس طیف جذب نوری، استفاده از رابطه تاک<sup>۹</sup> است که به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

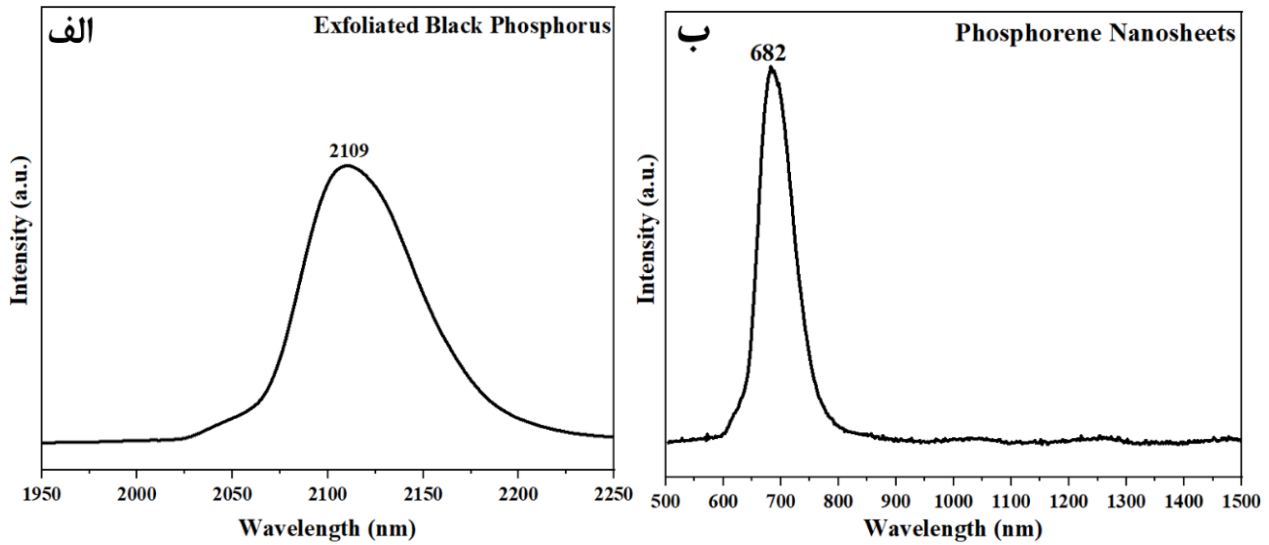
در این رابطه،  $\alpha$  ضریب جذب،  $h$  ثابت پلانک،  $\nu$  فرکانس فوتون فرودی،  $A$  ثابت تناسب، و  $E_g$  گاف انرژی نوری ( $E_{opt}$ ) است. پارامتر  $n$  برای مواد با گاف مستقیم برابر با ۲ و برای مواد با گاف غیرمستقیم معادل ۰٫۵ در نظر گرفته می‌شود [۳۷]. براساس تحلیل نمودار تاک مربوط به نمونه فسفر سیاه کم‌لایه، که پس از فرآیند متورق‌سازی تهیه شد، مقدار  $E_{opt}$  برابر با  $0.8 \text{ eV}$ ،  $2$  به‌دست آمد. خطی بودن بخش ابتدایی نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  نشان‌دهنده آن است که گاف انرژی در این نمونه از نوع مستقیم می‌باشد.

قابل ملاحظه‌ای بزرگ‌تر از فاصله بلوری میان‌لایه‌ای هستند. این اختلاف به عوامل شناخته‌شده‌ای همچون جذب مولکول‌های سطحی، باقی‌مانده‌های فرآیند متورق‌سازی و برهم‌کنش ورقه با زیرلایه نسبت داده می‌شود. از این رو، داده‌های حاصل از این پژوهش با نتایج گزارش‌شده همخوانی داشته و مؤید سنتز موفق نانورقه‌های فسفر سیاه کم‌لایه است [۸].

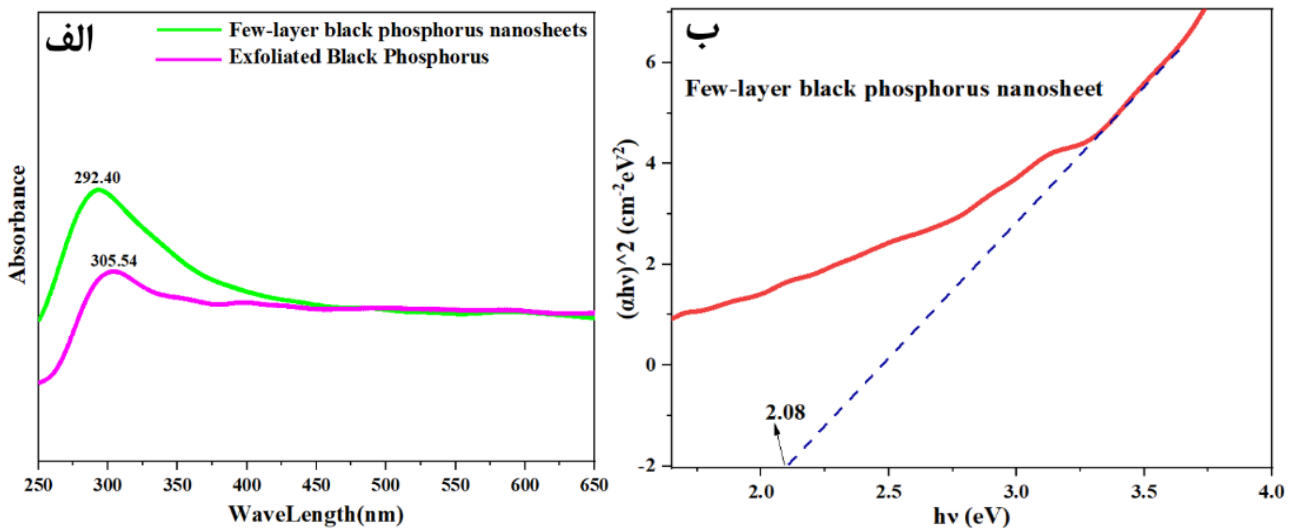
### ۳-۳- ویژگی‌های نوری

شکل ۸- الف طیف‌سنجی جذب فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مربوط به نمونه‌های فسفر سیاه متورق‌شده (بدون جداسازی) و نانوصفحات کم‌لایه فسفرین را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فسفر سیاه متورق‌شده دارای یک قله جذبی مشخص در طول موج تقریبی  $305.54$  نانومتر است، در حالی که نمونه کم‌لایه قله اصلی خود را در حدود  $292.4$  نانومتر نشان می‌دهد. جابه‌جایی قله جذبی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر را می‌توان به اثر محدودیت کوانتومی و کاهش برهم‌کنش‌های بین‌لایه‌ای ناشی از کاهش تعداد لایه‌ها نسبت داد. در واقع، با کاهش ضخامت و تعداد لایه‌ها، گاف انرژی ماده افزایش یافته و به تبع آن انرژی گذارهای الکترونی بیشتر می‌شود که این امر منجر به انتقال

9. Tauc



شکل ۹- طیف فوتولومینسانس (الف) فسفر سیاه متورق شده (چند لایه ضخیم)، (ب) نانوصفحات فسفرین



شکل ۸- (الف) طیف UV-Vis فسفر سیاه متورق شده و نانورقه‌های فسفر سیاه کم لایه، (ب) گاف نوری کم لایه‌های فسفر سیاه

اپتیکی نمونه‌ها بر اثر کاهش ضخامت است. در شکل ۹-الف نمونه متورق شده دارای قله PL در حدود ۲۱۰۹ نانومتر (نزدیک به ۰.۵۹ eV) است که با گاف انرژی کوچک و ساختار لایه‌ای فسفر سیاه در حالت چندلایه‌ای ضخیم مطابقت دارد. در مقابل شکل ۹-ب، نانوصفحات فسفر سیاه (فسفرین) قله-ای در ۶۸۲ نانومتر (حدود ۱.۸۲ eV) نشان می‌دهند که حاکی از افزایش قابل توجه در گاف انرژی ماده با کاهش ضخامت و تبدیل آن به ساختار دو بعدی است. این پدیده به اثر محدودیت کوانتومی نسبت داده می‌شود که در آن کاهش تعداد لایه‌ها منجر به گسسته شدن ترازهای انرژی و افزایش گاف انرژی

شکل ۸-ب نشان می‌دهد که لبه جذب به سمت انرژی‌های بالاتر جابه‌جا شده است، که این امر حاکی از افزایش محسوس گاف نوری است. چنین رفتاری معمولاً زمانی مشاهده می‌شود که تعداد لایه‌های فسفر سیاه کاهش یافته و ماده به سمت حالت شبه دو بعدی حرکت کند. بنابراین، این نتایج تأیید می‌کنند که نمونه مورد بررسی متشکل از لایه‌های نازک فسفر سیاه است که تحت اثر حبس کوانتومی، گاف نوری آن نسبت به حالت حجیم افزایش یافته است [۲ و ۲۵]. در شکل ۹، طیف فوتولومینسانس (PL) فسفر سیاه متورق شده و نانوصفحات فسفرین ارائه شده است که نشان‌دهنده تغییرات در خواص

همچنین نتایج طیف‌سنجی جذب فرابنفش-مرئی (UV-Vis) حاکی از کاهش طول‌موج جذب از  $305.54 \text{ nm}$  در نمونه متورق شده (بدون جداسازی) به  $292.40 \text{ nm}$  در نمونه‌های کم‌لایه بود. این تغییرات با اثر محدودیت کوانتومی و کاهش برهم‌کنش‌های بین‌لایه‌ای در ساختار فسفرین هم‌خوانی دارد. تحلیل نمودار تاک نشان داد که نمونه فسفر سیاه کم‌لایه دارای گاف نوری مستقیم حدود  $2.08$  الکترون‌ولت است که این افزایش نسبت به حالت توده‌ای، ناشی از کاهش تعداد لایه‌ها و اثر حبس کوانتومی می‌باشد. به‌طور کلی، روش ارائه‌شده امکان سنتز فسفر سیاه و نانورقه‌های فسفرین با خلوص شیمیایی بالا، کیفیت ساختاری مناسب‌تر و خواص اپتیکی قابل‌تنظیم را فراهم نمود. ویژگی‌های فسفرین، آن را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای پیشرفته در حوزه‌های اپتوالکترونیک، حسگرهای نوری و فناوری‌های نوین انرژی مبدل می‌سازد

#### تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تعارض منافع مالی، علمی، شخصی و سازمانی در ارتباط با این پژوهش وجود ندارد.

#### تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تعارض منافع مالی، علمی، شخصی و سازمانی در ارتباط با این پژوهش وجود ندارد.

#### مراجع

- [1] Wu J, Jia L, Zhang Y, Qu Y, Jia B, Moss DJ. Graphene oxide for integrated photonics and flat optics. *Adv Mater.* 2021;33(28):2006415. doi:10.1002/adma.202006415 <https://doi.org/10.1002/adma.202006415>
- [2] Woomer AH, Farnsworth TW, Hu J, Wells RA, Donley CL, Warren SC. Phosphorene: synthesis, scale-up, and quantitative optical spectroscopy. *ACS Nano.* 2015;9(9):8869-84. doi:10.1021/acsnano.5b02599 <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02599>

می‌گردد. نتایج به‌دست‌آمده با مطالعات پیشین همخوانی دارد که نشان داده‌اند فسفرین تک‌لایه یا دولایه دارای گاف انرژی در محدوده  $1.3 \text{ eV}$  تا  $2.0 \text{ eV}$  است، در حالی که این مقدار برای فسفر سیاه متورق شده (چند لایه ضخیم) در حدود  $0.6 \text{ eV}$  تا  $0.9 \text{ eV}$  می‌باشد [۳۸ و ۳۹]. در نتیجه، تحلیل PL این پژوهش گواهی بر موفقیت فرآیند متورق‌سازی در فاز مایع (LPE) و تشکیل ساختارهای دوبعدی فسفرین با خواص اپتیکی متفاوت از نمونه توده‌ای است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، فسفر سیاه و نانورقه‌های کم‌لایه آن (فسفرین) به‌کمک روش سنتز حلالی-حرارتی و متورق‌سازی در فاز مایع (LPE) با موفقیت سنتز شد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) بیانگر حضور ساختار ارتورومبیک با قله غالب در  $9.16 \sim 10.2$  متناظر با صفحه (۰۲۰) بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ساختار لایه‌ای منظم و کاهش قابل‌توجه ضخامت ورقه‌ها پس از فرآیند جداسازی با ساترifiوژ را تأیید کردند. طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) حاکی از خلوص شیمیایی بالا و عدم وجود ناخالصی‌های آشکار بود. نتایج AFM نشان داد که ضخامت برخی نانورقه‌های فسفر سیاه به حدود  $1.53$  نانومتر می‌رسد که متناظر با تقریباً سه لایه اتمی است. طیف رامان سه مد مشخص  $A_g^1$ ،  $B_{2g}$  و  $A_g^2$  را به ترتیب در حوالی  $368 \text{ cm}^{-1}$ ،  $444$  و  $477$  نشان داد که مؤید نظم بلوری و کیفیت ساختاری مطلوب نمونه‌هاست. بررسی خواص اپتیکی آشکار ساخت که کاهش ضخامت نانورقه‌ها منجر به جابه‌جایی لبه جذب و افزایش گاف انرژی گردید. طیف‌سنجی فتولومینسانس (PL) در نمونه چندلایه ضخیم، قله تابشی را در طول‌موج  $210.9 \text{ nm}$  معادل  $5.9 \text{ eV}$  و در نمونه‌های کم‌لایه، قله غالب را در طول‌موج  $682 \text{ nm}$  معادل  $1.82 \text{ eV}$  نشان داد.

- [13] Buscema M, Groenendijk DJ, Steele GA, van der Zant HSJ, Castellanos-Gomez A. Photovoltaic effect in few-layer black phosphorus p-n junctions defined by local electrostatic gating. *Nat Commun.* 2014;5:4651. doi:10.1038/ncomms5651 <https://doi.org/10.1038/ncomms5651>
- [14] Ling X, Wang H, Huang S, Xia F, Dresselhaus MS. The renaissance of black phosphorus. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2015;112(15):4523-30. doi:10.1073/pnas.1416581112 <https://doi.org/10.1073/pnas.1416581112>
- [15] Kou L, Chen C, Smith SC. Phosphorene: fabrication, properties, and applications. *J Phys Chem Lett.* 2015;6(14):2794-805. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01094 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01094>
- [16] Zhou S, Zhang C, Liu H, Zhang Y, Han Z, Liu X, et al. Pseudospin-selective Floquet band engineering in black phosphorus. *Nature.* 2023;614(7946):75-80. doi: 10.1038/s41586-022-05610-3 <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05610-3>
- [17] Du H, Lin X, Xu Z, Chu D. Recent developments in black phosphorus transistors. *J Mater Chem C.* 2015;3(34):8760-75. <http://dx.doi.org/10.1039/c5tc01484k>
- [18] Sun B, Li Y, Liu H, Zhang Y, Zhao Y, Wang Z, et al. Temperature dependence of anisotropic thermal-conductivity tensor of bulk black phosphorus. *Adv Mater.* 2017;29(12):1603297. doi:10.1002/adma.201603297 <https://doi.org/10.1002/adma.201603297>
- [19] Garcia R. Interfacial liquid water on graphite, graphene, and 2D materials. *ACS nano.* 2022 Dec 12;17(1):51-69. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c10215>
- [20] Yang S, Zhang P, Nia AS, Feng X. Emerging 2D materials produced via electrochemistry. *Adv Mater.* 2020;32(12):1907857. doi:10.1002/adma.201907857 <https://doi.org/10.1002/adma.201907857>
- [21] Thurakkal S, Feldstein D, Perea-Causín R, Malic E, Zhang X. The art of constructing black phosphorus nanosheet based heterostructures: from 2D to 3D. *Adv Mater.* 2021;33(40):2005254. doi:10.1002/adma.202005254 <https://doi.org/10.1002/adma.202005254>
- [22] Shi H, Wang J, Zhang Y, Li Y, Liu H, Wang Z, et al. Molecularly engineered black phosphorus heterostructures with improved ambient stability and enhanced charge carrier mobility. *Adv Mater.* 2021;33(45):2105694. doi:10.1002/adma.202105694 <https://doi.org/10.1002/adma.202105694>
- [3] Ryder CR, Wood JD, Wells SA, Hersam MC. Chemically tailoring semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides and black phosphorus. *ACS Nano.* 2016;10(4):3900-17. doi:10.1021/acsnano.6b01091 <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01091>
- [4] Liu H, Neal AT, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tománek D, et al. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano.* 2014;8(4):4033-41. doi:10.1021/nm501226z <https://doi.org/10.1021/nm501226z>
- [5] Deng Y, Luo Z, Conrad NJ, Liu H, Gong Y, Najmaei S, et al. Black phosphorus-monolayer MoS<sub>2</sub> van der Waals heterojunction p-n diode. *ACS Nano.* 2014;8(8):8292-9. doi:10.1021/nm5027388 <https://doi.org/10.1021/nm5027388>
- [6] He J, He D, Wang Y, Cui Q, Bellus MZ, Chiu HY, et al. Exceptional and anisotropic transport properties of photocarriers in black phosphorus. *ACS Nano.* 2015;9(6):6436-42. doi:10.1021/acsnano.5b02104 <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02104>
- [7] Cai Y, Zhang G, Zhang YW. Layer-dependent band alignment and work function of few-layer phosphorene. *Sci Rep.* 2014;4:6677. doi:10.1038/srep06677 <https://doi.org/10.1038/srep06677>
- [8] Li L, Yu Y, Ye GJ, Ge Q, Ou X, Wu H, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol.* 2014;9(5):372-7. doi:10.1038/nnano.2014.35 <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35>
- [9] Cunningham G, Lotya M, Cucinotta CS, Sanvito S, Bergin SD, Mews R, et al. Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds. *ACS Nano.* 2012;6(4):3468-80. doi:10.1021/nm300503e <https://doi.org/10.1021/nm300503e>
- [10] Fei R, Yang L. Strain-engineering the anisotropic electrical conductance of few-layer black phosphorus. *Nano Lett.* 2014;14(5):2884-9. doi:10.1021/nl500935z <https://doi.org/10.1021/nl500935z>
- [11] Peng X, Wei Q, Copple A. Strain-engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in two-dimensional phosphorene. *Phys Rev B.* 2014;90(8):085402. doi:10.1103/PhysRevB.90.085402 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.085402>
- [12] Low T, Engel M, Steiner M, Avouris P. Origin of photoresponse in black phosphorus phototransistors. *Phys Rev B.* 2014;90(8):081408. doi:10.1103/PhysRevB.90.081408 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.081408>

- [32] Wang F, Zi W, Zhao BX, Du HB. Facile solution synthesis of red phosphorus nanoparticles for lithium-ion battery anodes. *Nanoscale Res Lett*. 2018;13(1):356. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2770-4>
- [33] Özkahraman EE, Li Y, Liu H, Zhang Y, Wang Z, Sun B. High-performance black phosphorus/graphitic carbon nitride heterostructure-based wearable sensor for real-time sweat glucose monitoring. *Adv Mater Technol*. 2025;10(2):2400106. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2412.19633> <https://doi.org/10.1002/admt.202500106>
- [34] Liang S, Hasan MN, Seo JH. Direct observation of Raman spectra in black phosphorus under uniaxial strain conditions. *Nanomaterials*. 2019;9(4):566. doi:10.3390/nano9040566 <https://doi.org/10.3390/nano9040566>
- [35] Favron A, Goudreault FA, Gosselin V, Groulx J, Côté M, Leonelli R, Germain JF, Phaneuf-L'Heureux AL, Francoeur S, Martel R. Second-order Raman scattering in exfoliated black phosphorus. *Nano letters*. 2018 Feb 14;18(2):1018-27. DOI:10.48550/arXiv.2408.09010 <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04486>
- [36] Rahman MZ, Kwong CW, Davey K, Qiao SZ. 2D phosphorene as a water splitting photocatalyst: fundamentals to applications. *Energy Environ Sci*. 2016;9(3):709-28. doi:10.1039/C5EE03732H <https://doi.org/10.1039/C5EE03732H>
- [37] Haryński Ł, Olejnik A, Grochowska K, Siuzdak K. A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV-Vis spectroscopy data. *Opt Mater*. 2022;127:112205. doi:10.1016/j.optmat.2022.112205 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112205>
- [38] Carré E, Sponza L, Lusson A, Stenger I, Roux S, Fossard F, Boivin D, Horezan N, Zatzko V, Dlubak B, Seneor P. Luminescence of black phosphorus films: Exfoliation-induced defects and confined excitations. *Physical Review B*. 2024 Jan 15;109(3):035424. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.035424>
- [39] Meng X, Wang X, Cheng Z, Tian N, Lang MC, Yan W, Liu D, Zhang Y, Wang P. Photoluminescence lifetime of black phosphorus nanoparticles and their applications in live cell imaging. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018 Sep 7;10(37):31136-45. DOI: 10.1021/acsami.8b11648 <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11648>
- [23] Endo S, Akahama Y, Terada S, Narita S. Growth of large single crystals of black phosphorus under high pressure. *Jpn J Appl Phys*. 1982;21(8):L482-4. doi:10.1143/JJAP.21.L482 <https://doi.org/10.1143/JJAP.21.L482>
- [24] Bridgman PW. Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure. *Phys Rev*. 1935;48(10):825-47. doi:10.1103/PhysRev.48.825 <https://doi.org/10.1103/PhysRev.48.825>
- [25] Taheri R, Farbod M. Superb photocatalytic performance of single/few-layer phosphorene prepared via sonication method. *Physica E*. 2020;119:114009. doi:10.1016/j.physe.2020.114009 <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114009>
- [26] Park CM, Sohn HJ. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries. *Adv Mater*. 2007;19(18):2465-8. doi:10.1002/adma.200602592 <https://doi.org/10.1002/adma.200602592>
- [27] Aldave SH, Yogeesh MN, Zhu W, Kim J, Sonde SS, Nayak AP, et al. Characterization and sonochemical synthesis of black phosphorus from red phosphorus. *2D Mater*. 2016;3(1):014007. doi:10.1088/2053-1583/3/1/014007 <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/1/014007>
- [28] Jiang Q, Xu L, Chen N, Zhang H, Dai L, Wang S. Facile synthesis of black phosphorus: an efficient electrocatalyst for the oxygen evolving reaction. *Angew Chem Int Ed*. 2016;55(44):13849-53. doi:10.1002/anie.201607393 <https://doi.org/10.1002/anie.201607393>
- [29] Ozawa A, Yamamoto M, Tanabe T, Hosokawa S, Yoshida T. Black phosphorus synthesized by solvothermal reaction from red phosphorus and its catalytic activity for water splitting. *J Mater Chem A*. 2020;8(15):7368-76. <https://doi.org/10.1039/C9TA13441G> doi:10.1039/C9TA13441G
- [30] Lin S, Chui Y, Li Y, Lau SP. Liquid-phase exfoliation of black phosphorus and its applications. *FlatChem*. 2017;2:15-37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.flatc.2017.03.001>
- [31] Kajbafvala M, Farbod M. Effective size selection of MoS<sub>2</sub> nanosheets by a novel liquid cascade centrifugation: influences of the flakes dimensions on electrochemical and photoelectrochemical applications. *J Colloid Interface Sci*. 2018;527:159-71. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.026> <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.026>