

Université de Montréal

**Photo-oxydation et spectroscopie Raman de couches minces de phosphore noir.**

par  
Alexandre Favron

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)  
en physique

Février, 2018

© Alexandre Favron, 2018.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Photo-oxydation et spectroscopie Raman de couches minces de phosphore noir.**

présentée par:

Alexandre Favron

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Normand Mousseau,	président-rapporteur
Richard Leonelli,	directeur de recherche
Richard Martel,	codirecteur
Andrea Bianchi,	membre du jury
Christophe Voisin,	examineur externe
James D. Wuest,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: 26 janvier 2018

## RÉSUMÉ

Les couches minces (CMs) de phosphore noir sont reconnues comme matériaux lamellaires, anisotropes dans le plan, prometteurs pour leurs propriétés optiques et électroniques. D'un point de vue chimique, le phosphore noir mince représente un défi puisqu'il se dégrade à l'air. Dans la mesure où le phosphore noir a le potentiel de pouvoir être produit à grande échelle, une panoplie de caractérisations optiques de base se doit d'être développée afin d'en assurer la qualité et de minimiser les défauts structuraux. À cet effet, la spectroscopie Raman représente un outil de prédilection permettant de sonder les modes de vibrations du cristal, lesquelles dépendent explicitement des interactions interatomiques. L'épaisseur des CMs, la présence de défauts ou de stress devraient avoir une influence sur les spectres Raman du phosphore noir, ce qu'une étude complète permet d'en isoler l'origine.

La présente thèse porte sur l'étude des mécanismes à l'origine de l'instabilité du phosphore noir et une caractérisation de la spectroscopie Raman des CMs de celui-ci. Le but de cette thèse est de développer une théorie utile permettant de comprendre l'oxydation du phosphore noir et d'apporter une caractérisation complète de toutes les signatures Raman observées, ce qui inclut celles permettant de quantifier l'intégrité du phosphore noir mince.

Dans une première partie, nous explorons la dégradation du phosphore noir. Assisté de la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à transmission (TEM), nous isolons les ingrédients nécessaires à la dégradation et identifions le processus de la photo-oxydation assistée par un environnement humide oxygéné. La modélisation du phénomène par la théorie de Marcus-Gerischer permet d'inclure l'effet de trois éléments de la dégradation, l'oxygène, l'eau et la lumière, en plus de prédire une dépendance forte sur l'épaisseur du matériau. Cette dernière est associée à un effet du confinement quantique démontré expérimentalement avec le TEM. Dans un environnement très réactif, une dégradation du phosphore noir s'accompagne d'une décroissance de l'intensité des spectres Raman et suit la dépendance en fonction de la fluence de lumière sous laquelle le matériau est exposé. Dans des conditions moins intrusives, nous identifions une si-

gnature Raman de la dégradation avec le ratio en intensité intégrée entre les modes  $A_g^1$  et  $A_g^2$ . Parallèlement, nous présentons une des premières études des spectres Raman sur des échantillons exempts d'oxydation pour des épaisseurs atomiques ( $n$ ) allant de 1 à 5. Une dépendance de l'énergie des phonons est observée et permet l'identification de l'épaisseur des CMs à l'aide de la spectroscopie Raman. Plusieurs nouveaux modes sont présentés sans pouvoir être assignés à un processus en particulier. Un de ces modes est assigné à une séparation de Davydov menant à une conversion d'un mode infra-rouge en un mode Raman.

Dans la seconde partie, l'origine des autres nouveaux modes est retracée. Au total, quatre modes sont identifiés dans une étude alliant une caractérisation plus complète en spectroscopie Raman avec l'épaisseur (entre  $n = 1$  à 18) lors d'expériences en dégradation. Les modes sont associés à des modes de phonons-défauts, c'est-à-dire un processus Raman de deuxième ordre impliquant la diffusion d'un phonon avec un quasi-momentum non-nul et la présence d'un défaut dans la structure cristalline. L'analyse montre que les modes  $A_g^1$  et  $A_g^2$  peuvent participer au processus et l'anisotropie du phosphore noir sépare chacune des deux réponses en deux contributions. À l'aide de simulation de la structure de bande électronique et phononique, une modélisation de la réponse spectrale des phonons-défauts pour la monocouche est construite et corrobore l'identification des modes. Une conséquence directe de ces modes est de permettre de pouvoir quantifier les défauts dans le phosphore noir avec la spectroscopie Raman.

**Mots clés: spectroscopie Raman, microscopie électronique à transmission, photo-  
oxydation, phosphore noir, modes phonons-défauts, Marcus-Gerischer, Raman de  
deuxième ordre**

## ABSTRACT

Thin films of black phosphorus are recognized as anisotropic lamellar materials promising for their optical and electronic properties. From a chemical point of view, thin films of black phosphorus represent a challenge due to a fast degradation in air. Since black phosphorus has the potential to be produced on a large scale, optical characterization must be developed in order to ensure its integrity. To this end, Raman spectroscopy is a versatile tool for probing crystal vibration, which depend explicitly on inter-atomic interactions. The thickness of the CMs, the presence of defects or stresses should have an influence on the Raman spectra of black phosphorus, which behaviors can be isolate through a complete study.

This thesis deals with the study of the mechanisms behind the instability of black phosphorus in air and with the characterization by Raman spectroscopy. The aim of this thesis is to develop a useful theory to understand the oxidation of black phosphorus and to provide a complete characterization of all Raman signatures observed, which in turn shows that Raman spectroscopy allows to quantify the integrity of thin films of black phosphorus.

In a first part, we explore the degradation of black phosphorus. Assisted by Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM), we isolate the ingredients responsible for the degradation observed and identify the process of photooxidation in a wet and oxygenated environment. The modeling of the phenomenon with the help of Marcus-Gerischer theory allows to include the effect of the three key elements of degradation: oxygen, water and light and more importantly, it predicts the strong dependence on the thickness of black phosphorus observed in the experiments. The latter is associated with an effect of the quantum confinement and is shown experimentally using TEM imaging. In a highly corrosive environment, a strong degradation of the black phosphorus is accompanied by a decrease in the intensity of the Raman signal which follows the expected dependence as a function of the fluence of light under which the material is exposed. In oxidative conditions, we identify the Raman signature of the degradation using the integrated intensity ratio between the modes  $A_g^1$  and  $A_g^2$ . We also present one

of the first studies of oxidation-free Raman spectra for atomic thicknesses ( $n$ ) ranging from 1 to 5. A dependence of the phonon energy is observed and allows the thickness to be identified using Raman spectroscopy. Several new modes are presented without being able to be assigned to a particular process. One of these modes is assigned to a separation of Davydov leading to a conversion of an infrared mode into a Raman mode.

In the second part, the origin of the other new modes is traced. Four modes are identified in a Raman study samples for  $n = 1$  to 18 doing degradation experiments. They are associated to phonon-defects modes, which are second-order Raman processes involving the emission of a phonon with a non-zero quasi-momentum and a defect in the crystal. The analysis shows that the modes  $A_g^1$  and  $A_g^2$  can participate in the process and each of them are separated in two responses due to the anisotropic response of black phosphorus in the lamellar plane. Using simulations of the electronic and phononic bands structure, a modeling of the phonon-defect spectral response for the monolayer are constructed and used to the identification of the modes. A direct consequence of these modes is that it is possible to quantify the defects density in black phosphorus with Raman spectroscopy.

**Keywords: Raman spectroscopy , transmission electronic microscopy, photooxidation, black phosphorus, phonon-defect modes, Marcus-Gerischer, second order Raman**

## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>vi</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .	<b>xii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .	<b>xiii</b>
<b>LISTE DES ANNEXES</b> . . . . .	<b>xviii</b>
<b>LISTE DES SIGLES</b> . . . . .	<b>xix</b>
<b>NOTATION</b> . . . . .	<b>xxi</b>
<b>DÉDICACE</b> . . . . .	<b>xxiv</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>xxv</b>
<b>CHAPITRE 1: INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Contexte général . . . . .	1
1.2 Portée de la thèse . . . . .	4
1.3 Plan de la thèse . . . . .	5
1.4 Structure du phosphore noir volumique . . . . .	6
1.5 Une histoire du phosphore noir (1914-2013) . . . . .	11
1.6 Contexte historique des matériaux bidimensionnels . . . . .	20
1.7 Problématique de la fabrication à partir de cristaux lamellaires . . . . .	23
1.7.1 Fabrication des échantillons . . . . .	24
1.7.2 Dégradation du phosphore noir . . . . .	25
1.7.3 Spectroscopie Raman du phosphore noir . . . . .	29

<b>CHAPITRE 2: MÉTHODOLOGIE</b>	<b>33</b>
2.1 Fabrication et identification des couches minces	33
2.1.1 Problématique	33
2.1.2 Phosphore noir	36
2.1.3 SiO <sub>2</sub> /Si: un substrat de choix	38
2.1.4 Montage d'exfoliation et de caractérisation à l'AFM	42
2.1.5 Repérage et caractérisation de l'épaisseur des couches minces	45
2.1.6 Méthode scotch tape adaptée: le polydiméthylsiloxane	51
2.1.7 Diagnostic de l'exfoliation	54
2.1.8 Comparaison des trois méthodes d'exfoliation	60
2.1.9 Conclusion	61
2.2 Spectroscopie Raman	62
2.2.1 Montage expérimental	63
2.2.2 Analyse des spectres Raman	65
2.2.3 Discussion	67
<b>CHAPITRE 3: PREMIER ARTICLE: PHOTO-OXYDATION ET CONFINEMENT QUANTIQUE DE PHOSPHORE NOIR EXFOLIÉ</b>	<b>70</b>
3.1 Introduction	70
3.2 Article 1: Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus	73
3.2.1 Abstract	74
3.2.2 Main text	74
3.2.3 Methods	88
3.2.4 Acknowledgements	90
3.2.5 Author contributions	91
3.2.6 Competing financial interests	91
3.3 Supplementary file for Exfoliating Black Phosphorus Down to the Monolayer: Photo-induced Oxidation and Electronic Confinement Effects	92
3.3.1 A. METHODS	93



3.3.2	B. ADDITIONAL EXPERIMENTAL RESULTS . . . . .	98
3.3.3	C. Marcus-Gerischer theory of photooxidation . . . . .	108
3.3.4	C1-Charge transfer doping . . . . .	108
3.3.5	C2-Rate limiting step . . . . .	108
3.3.6	C3-Reaction kinetics based on MGT . . . . .	109
3.3.7	C5-On the consequences of electronic confinement on CT kinetics	115
3.4	Discussion . . . . .	115
3.5	Conclusion . . . . .	117

**CHAPITRE 4: DEUXIÈME ARTICLE: DIFFUSION RAMAN DE DEUX-  
IÈME ORDRE DE PHOSPHORE NOIR EXFOLIÉ . . . 118**

4.1	Introduction . . . . .	118
4.2	Article 2: Second-order Raman scattering in exfoliated black phosphorus	122
4.2.1	Abstract . . . . .	123
4.2.2	Introduction . . . . .	123
4.2.3	Results . . . . .	125
4.2.4	Discussion . . . . .	130
4.2.5	Conclusion . . . . .	141
4.2.6	Methods . . . . .	141
4.2.7	Acknowledgements . . . . .	143
4.2.8	Author contributions . . . . .	143
4.2.9	Additional information . . . . .	143
4.2.10	Competing financial interests . . . . .	143
4.3	Supplementary file of Second-order Raman scattering in exfoliated black phosphorus . . . . .	144
4.3.1	Abstract . . . . .	144
4.3.2	Additional Results . . . . .	144
4.4	Discussion/conclusion . . . . .	156

**CHAPITRE 5: CONCLUSION, IMPACT DES TRAVAUX ET PERSPEC-  
TIVES . . . . . 159**

5.1	Sommaire des contributions . . . . .	159
5.1.1	Spectroscopie Raman . . . . .	159
5.1.2	Photo-oxydation et confinement quantique . . . . .	160
5.2	Impact potentiel des travaux . . . . .	161
5.3	Perspectives pour des travaux futurs . . . . .	162
5.3.1	Croissance . . . . .	162
5.3.2	Études Raman . . . . .	162
5.3.3	Expériences de dopages et modulation de la bande interdite . . .	163
	<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	<b>166</b>

## LISTE DES TABLEAUX

1.I	Test d'exposition de substrat couvert de phosphore noir à une source ponctuelle en continu. . . . .	27
2.I	Surface d'exfoliation nécessaire ( cm <sup>2</sup> ) pour obtenir une mono- bi- ou tricouche de phosphore noir selon les différentes méthodes. . .	61

## LISTE DES FIGURES

1.1	Position des atomes vus selon différents angles. . . . .	6
1.2	Phonons actifs dans le phosphore noir. . . . .	8
1.3	Structure de bande du phosphore noir volumique calculée par la méthode du pseudo-potentiel autoconsistant. . . . .	10
1.4	Diagramme de phase du phosphore noir. . . . .	13
1.5	Résumé proposé au March meeting de 2013 par Likai Li et Yijun Yu. . . . .	24
1.6	Photographie optique d'une couche mince de phosphore noir avec et sans oxydation. . . . .	26
1.7	Photographie optique d'une couche mince de phosphore noir soumise à une excitation laser en condition ambiante. . . . .	27
1.8	Évolution du spectre Raman de phosphore mince suite à une excitation cumulative. . . . .	28
2.1	Schéma de la méthode scotch tape. . . . .	34
2.2	Photographie des différent types de croissance de phosphore noir. . . . .	37
2.3	Effet de l'interférence constructive-destructive d'une couche mince sur un substrat de SiO <sub>2</sub> /Si. . . . .	40
2.4	Comparaison entre deux types de traitements de substrats. . . . .	41
2.5	Photographie de la boîte à gant servant à l'exfoliation, le repérage optique et la caractérisation AFM. . . . .	44
2.6	Exemple de contraste optique pouvant déterminer la présence de couches minces. . . . .	46
2.7	Exemple d'images optiques où la résolution est limitée par la dimensionnalité du phosphore noir. . . . .	47
2.8	Exemples de signature optique ne reflétant pas des couches minces de phosphore noir. . . . .	49

2.9	Évolution du contraste optique en fonction de l'épaisseur mesurée à l'AFM pour plusieurs couche mince de phosphore noir sur deux substrats différent. . . . .	50
2.10	Schéma de l'exfoliation de type 1. . . . .	55
2.11	Schéma de l'exfoliation de type 2. . . . .	58
2.12	Schéma de l'exfoliation de type 3. . . . .	59
2.13	Schéma du montage Raman. . . . .	63
2.14	Exemple d'ajustement de spectres Raman. . . . .	67
3.1	Photooxidation of multilayer 2D-phosphane under constant illumination at room temperature. . . . .	76
3.2	Chemical analysis by hyperspectral <i>TEM-EELS</i> spectroscopy of a multilayer 2D-phosphane exfoliated under ambient light in air. . .	78
3.3	Evolution of the photo-oxidation reaction in ambient conditions of multilayer 2D-phosphane probed by <i>TEM-EELS</i> analysis. . . . .	79
3.4	High Angle Annular Dark Field ( <i>HAADF</i> ) contrast images and core loss images of oxidized multilayer 2D-phosphane recorded at 80 kV. . . . .	80
3.5	Raman spectroscopy ( $\lambda = 532$ nm) at 300 K of n-layer 2D-phosphane and bulk <i>P(black)</i> exfoliated using an improved exfoliation method in a glove box. . . . .	83
3.6	Raman characteristics ( $\lambda = 532$ nm) at 300 K of n-layer 2D-phosphane as a function of <i>AFM</i> thickness and Raman signature of oxidation for $n = 1, 2$ and $3$ . . . . .	86
3.7	Three step exfoliation procedure of <i>P(black)</i> . . . . .	93
3.8	Examples of optical micrographs of the localization of flakes of multilayer 2D-phosphane using different optical contrasts. . . . .	94
3.9	Evolution of the optical contrast as a function of the <i>AFM</i> thickness for many multilayer 2D-phosphanes on two different substrates. . . . .	95

3.10	Optical microscopy images of a multilayer 2D-phosphane on $SiO_2/Si$ substrate taken just after exfoliation and few hours in air with constant light exposure. . . . .	96
3.11	Scheme of the experimental setup for the Raman experiments in deionized water. . . . .	97
3.12	Images of a bilayer and monolayers. a and b: The Monolayer 1 and a zoom to illustrate the laser position during Raman measurements. . . . .	98
3.13	Kinetics of photooxidation of a multilayer 2D-phosphane at different $pH$ . . . . .	99
3.14	Evolution of the $A_g^2$ integrated Raman intensity ( $\lambda = 532$ nm) of multilayer 2D-phosphane under different gas exposures. . . . .	99
3.15	Dependence of the full-width at half maximum ( $FWHM$ ) of the $A_g^2$ mode during photooxidation ( $\lambda = 532$ nm). . . . .	100
3.16	Fit to Raman spectra ( $\lambda = 532$ nm) of the trilayer and 5-layer 2D-Phosphane to illustrate the presence of a broad feature in the region of $B_{2g}$ and $A_g^2$ modes after photooxidation in ambient conditions. . . . .	101
3.17	Raman experiments at $\lambda = 532$ nm on Trilayers 2D-Phosphane. a, Raman spectra of Trilayer 3 at 300 K and 77 K. . . . .	101
3.18	Collection of Raman spectra ( $\lambda = 532$ nm) from different n-layer 2D-phosphane at room temperature and 77 K. . . . .	102
3.19	Evolution of the full-width at half maximum ( $FWHM$ ) and peak shift of the $A_g^1$ , $B_{2g}$ and $A_g^2$ Raman modes of many n-layer 2D-phosphane as a function of thickness. . . . .	103
3.20	Typical HRTEM images at 200 kV of mono and multilayer 2D-phosphane viewed in the crystallographic projection along the c-axis and b-axis. . . . .	104
3.21	Core loss spectrum recorded at 80 kV with an energy resolution of 0.8 eV on a multilayer 2D-phosphane sample at P-L <sub>2,3</sub> and O-K edges. . . . .	105

3.22	HAADF image (a) and core loss images at 136 eV (b) and 534 eV (c), recorded at 80 kV with an energy resolution of 0.8 eV. . . . .	105
3.23	HAADF image and evolution of the number of layer (N) of monolayer 2D-phosphane along the cross-section . . . . .	106
3.24	Color-coded HAADF image of the as-prepared flake in Figure 3.3 and repartition of oxygen by hyperspectral EFTEM on n-layers 2D-phosphane. . . . .	107
3.25	Sketch of the densities of states (DOS) of aqueous oxygen acceptor of n-layer 2D-phosphane, as predicted by Marcus-Gerischer theory. . . . .	110
4.1	Raman experiments on 2D-phosphane samples with $n = 1-7, 9, 12$ and 18 layers deposited on a $\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate and measured at 300 K. . . . .	127
4.2	Evolution of the first-order (blue-stripes) and second-order (gray stripes) Raman peaks as a function of the number of layers, $n$ , and wavelength excitation in the $A_g^1$ (a) and $A_g^2$ (b) regions. . . . .	128
4.3	Presentation of the mode $D_2$ along with its polarization properties and evolution during degradation in ambient conditions. . . . .	131
4.4	Degradation experiment in ambient conditions on a trilayer 2D-phosphane at $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}, 532 \text{ nm}$ and $633 \text{ nm}$ under a constant fluence of $400 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ . . . . .	132
4.5	Phonon-defect scattering model in a monolayer 2D-phosphane. . . . .	136
4.6	Raman experiments on exfoliated 2D-phosphane with $n = 1-7, 9, 12$ and 18 layers deposited on a $\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate at 300 K. . . . .	145
4.7	Raman spectra of a $n = 5$ layer 2D-phosphane presented in Fig. 3 after an exposure time of 0, 15, 30 and 120 minutes to ambient conditions at $T = 300 \text{ K}$ . . . . .	145
4.8	Perpendicular polarization measurements performed on a $n = 5$ layers 2D-phosphane presented in Fig. 4.3a-c. . . . .	146

4.9	Phonon energy calculated respectively for the monolayer 2D-Phosphane and bulk P(black). . . . .	147
4.10	Simulations of the phonon-defect process. . . . .	149
4.11	Simulation details of the phonon-defect process. . . . .	150
4.12	Simulation of different combinations of double-phonon resonances at four excitation wavelengths (1.9, 2.1 2.3 and 2.5 eV) for $n = 1$ 2D-Phosphane. . . . .	154
4.13	$D$ modes in $A_g^1$ to $A_g^1$ ratio versus the estimated mean distance between defects ( $L_D$ ) at $\lambda_{ex} = 488$ nm, 532 nm and 633 nm. . . . .	156
5.1	Expérience de dopage d'une 4 MC de phosphore noir . . . . .	164



## LISTE DES SIGLES

AFM	Imagerie par force atomique
ARPES	Spectroscopie de photoémission résolue en angle
BF	Éclairage axial
CB	Bande de conduction
CM	Couche mince
CT	Réaction de transfert de charge
CVD	Déposition chimique par phase vapeur
DOS	Densité d'états
EF-TEM	Filtrage en énergie en microscopie électronique à transmission
FFT	Transformée de Fourier rapide
FRQNT	Fonds de recherche du Québec Nature et technologies
FWHM	Pleine largeur à mi-hauteur
HOMO	Plus haute orbitale occupée
$I_{on}/I_{off}$	Rapport entre les courants à l'état ouvert et fermé
IPA	Isopropanol
IR	Infrarouge
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
LUMO	Plus basse orbitale inoccupée
Matériaux 0D	Matériaux confinés en zéro dimension
Matériaux 1D	Matériaux confinés en un dimension
Matériaux 2D	Matériaux confinés en deux dimensions

MC	Monocouche
MEB	Épitaxie par jet moléculaire
MGT	Théorie de Marcus-Gerischer
NA	Ouverture numérique
NSERC	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada
P(black)	Phosphore noir
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PLMH	Pleine largeur à mi-hauteur
P-noir	Phosphore noir
<i>Scotch tape</i>	Méthode d'exfoliation mécanique basée sur l'utilisation de ruban adhésif
STEM	Microscopie électronique à transmission à balayage
STM	Microscopie à effet tunnel
TD	Distribution totale
TEM	Microscopie électronique à transmission
TEM-EELS	Microscopie électronique à transmission par perte d'énergie
TEM-HAADF	Microscopie électronique à transmission en champ noir annulaire à angle élevé
Théorie BCS	Théorie de la supraconductivité
VB	Bande de valence
XPS	Spectroscopie de photoélectrons induit par rayon X
ZT	Figure de mérite de l'effet thermoélectrique

## NOTATION

$a$	Axe cristallin selon la direction zigzag
$a$	Longueur de l'axe cristallin $a$
$A$	Paramètre de l'amplitude dans la fonction pseudo-voigt
$A$	Aire
$b$	Axe cristallin selon la direction hors plan
$b$	Longueur de l'axe cristallin $b$
$b_i$	Constante regroupant plusieurs préfacteurs relié à la géométrie du système moléculaires de l'oxygène dans l'eau
$b_0$	Paramètre de normalisation
$c$	Axe cristallin selon la direction armchair
$c$	Indice pour la bande de conduction
$c$	Longueur de l'axe cristallin $c$
$C_{red}$	Contraste optique
$c_{rouge}$	Contraste optique
$D_{in}$	Opérateur de couplage électron-phonon pour les photons incidents
$D_{O_2}$	Taux de transfert de charge pour l'oxygène en milieu aqueux
$D_{out}$	Opérateur de couplage électron-phonon pour les photons sortants
$E_{F,redox}^0$	Niveau d'énergie de l'état accepteur de l'oxygène
$E_{g,n}$	Bande interdite pour une couche mince de $n$ monocouches
$E_i$	Niveau de Fermi intrinsèque
$E_{laser}$	Énergie du laser
$E_{phonon}$	Énergie d'un phonon

$f(E)$	Distribution de Fermi-Dirac
$g_{opt}$	Génération optique
$h$	Constante de Plank
$H_D$	Opérateur de défauts
$I_{inc}$	Fluence incidente
$I(E)$	Intensité en fonction de l'énergie d'une fonction pseudo-voigt
$J_{ph}$	Fluence du laser
$K$	Point de haute symétrie de la zone de Brillouin
$K_\alpha$	Un processus possible de diffusion Raman de deuxième ordre
$L_D$	Distance moyenne entre deux défauts
$m$	Nombre de couches minces (<10 nm) présentes sur un substrat
$n$	Nombre de couches atomiques
$n\omega_{-q}^\mu$	Distribution de Bose-Einstein
$[O_2]$	Concentration d'oxygène
$P_{int}$	Paramètre d'interpolation dans la fonction pseudo-voigt
$r_{substrat}$	Valeur moyenne de la région du substrat du canal rouge d'une photographie (rgb)
$r_{matériau}$	Valeur moyenne de la région du matériau du canal rouge d'une photographie (rgb)
$R_{aa}$	Norme de l'élément $aa$ du tenseur Raman du phosphore noir
$R_{cc}$	Norme de l'élément $cc$ du tenseur Raman du phosphore noir
$R_{sub}$	Valeur moyenne de la région du substrat du canal rouge d'une photographie (rgb)
$R_{flake}$	Valeur moyenne de la région du matériau du canal rouge d'une photographie (rgb)
$T$	Température
$v$	Indice pour la bande de valence

$Z$	Point de haute symétrie de la zone de Brillouin dans la direction hors plan
$\delta\eta$	Densité de électrons photo-excités en état d'équilibre
$\Delta H_{q\mu}$	Opérateur de couplage électron-phonon
$\Gamma$	Point de haute symétrie de la zone de Brillouin
$\Gamma$	Pleine largeur à mi-hauteur
$\Gamma_x$	Taux de relaxation de l'ensemble des processus intermédiaires
$\varepsilon$	Énergie du phonon incident
$\theta$	Couvrege d'atomes de phosphore
$\theta^*$	Couvrege d'atomes de phosphore excités
$\theta_{exc}$	Angle d'incidence de l'excitation
$\theta_{excitation}$	Angle d'incidence de l'excitation
$\theta_{measured}$	Angle de collection de l'excitation
$\theta_{mes}$	Angle de collection de l'excitation
$\theta_{ox}$	Couvrege d'oxyde de phosphore
$\lambda$	Longueur d'onde du laser
$\lambda$	Énergie de renormalisation de l'oxygène dans l'eau
$\lambda_{ex}$	Longueur d'onde d'excitation du laser
$\rho_A$	Densité d'atomes de phosphore par unité de surface
$\sigma$	Section efficace du phosphore noir
$\sigma_{n,abs}$	Section efficace par atome de phosphore pour une couche mince de n monocouches
$\tau_\eta$	Temps de vie des électrons dans la bande de conduction
$\nu$	Fréquence d'un photon
$\phi_a$	Phase de l'élément $aa$ du tenseur Raman du phosphore noir
$\phi_c$	Phase de l'élément $cc$ du tenseur Raman du phosphore noir

À celle qui fait que le rêve continu...

## REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier Richard Martel qui a été mon directeur de recherche principal durant mon doctorat. Avec le recul, je remarque que ma personnalité a beaucoup évoluée depuis le début de cette aventure et qu'il m'a transmis des valeurs dont je ne voudrais plus me départir. Parmi ceux-ci je peux noter son tact et sa patience, mais également son sens pour détecter l'atmosphère et réagir à la dynamique de groupe et à embrasser des paradigmes provenant de domaines différents et construire une compréhension intuitive. Lorsque j'allais le voir pour lui poser une question, je n'avais aucune idée de la façon dont il allait réfléchir et je tiens à dire que je trouvais cela très stimulant et franchement divertissant.

Je veux également remercier Étienne Gaufrès pour tout ce qu'il a été. Il m'a guidé à travers mes premières armes dans le laboratoire. Il a l'étoffe d'un grand chercheur. Il a le don d'avoir de l'énergie, d'être original et productif pendant des heures durant. On a bien ri. Nathalie Tang, tu as été comme une mère, confidente à ses heures, c'était un réel plaisir. Tu as toujours trouvé le temps de m'expliquer les choses de la vie. Pendant longtemps, Pierre L. Lévesque a été le secret bien gardé du groupe Martel. Il était à la fois un agent de recherche, un technicien de laboratoire, mais avec l'expérience d'un directeur d'institut de recherche qui peut écrire des demandes de fonds et de mener à lui seul un groupe de recherche. Et avec tout ça, Pierre restait abordable! Pendant quelques années, j'ai été le voisin de bureau de Saman Choubak. Elle m'a impressionné par son organisation et son intransigeance. Son doctorat a connu ses hauts et ses bas et sa façon de mener son projet avec rigueur a été une source d'inspiration pour moi. Merci également à Charlotte Allard, Dhan Cardinal, Natasha Shoghi, Nicolas Cottenye, Philippe Gagnon, François Lapointe, Maxime Biron et tous les autres étudiants du groupe Martel. Mention spéciale à Vincent Aymongt et Minh Nguyen qui m'ont bien fait rire au bureau en étant eux-mêmes. Merci également à Andreas Dietrich, Tycho Roorda et Jean-Francis Germain qui ont été de super stagiaires. Pour tous les problèmes pratiques, je ne sais pas ce que j'aurais pu faire sans Joel Bouchard qui a toujours été disponible pour solutionner tous les problèmes au PJAB, merci! Pour les discussions et les expériences

liées à l'AFM, mais également pour tout son enthousiasme et sa personnalité rayonnante, merci à Patricia Moraille.

Quand Richard Leonelli m'a accueilli dans son groupe de recherche, j'étais inexpérimenté, mais motivé. Il a su canaliser mon impétuosité avec son expérience, sa patience et son esprit critique. Je ne serai jamais assez reconnaissant de la chance qu'il m'a donné de pouvoir poursuivre des études supérieures. Guillaume Gélinas est la personne la plus casual que je connais. Parler de spectroscopie ou de croissance de nouveaux matériaux ou des Canadiens de Montréal, c'est du pareil au même pour lui: un chic type! Quand j'avais besoin d'une pause, de retrouver mes racines de spectroscopiste et de faire table rase de mes soucis quotidiens, il y avait toujours Colin-Nadeau Brosseau. Je tiens à remercier des gens merveilleux de l'aile A en physique: Pascal Grégoire, Félix Thouin, Vincent Gosselin, Julien Groulx, Félix Antoine Goudreault, ainsi que les professeurs Michel Côté, Andrea Bianchi et Carlos Silva.

Mes plus beaux souvenirs de doctorat sont liés aux voyages (conférences) et les expériences de vie qu'on y a vécues. Merci à Alaric Bergeron, Anne-Laurence Phaneuf-L'Heureux, Phillippe St-Jean et Gabriel Éthier-Majcher pour les beaux moments que l'on a passés à Denver, San Antonio à la Nouvelle-Orléans. En dehors des vacances payées, j'ai beaucoup apprécié collaborer avec Alaric, Anne-Laurence, Jean-François Germain et le professeur Sébastien Francoeur. Ils ont été comme un groupe de recherche d'adoption.

Au cours de ses dernières années, j'ai également collaboré en dehors de la grande famille de l'UdeM-polytechnique. Merci au professeur Thomas Sckopek d'avoir passé son année sabbatique dans notre groupe ainsi que Vahid Tayari. De même, pour Frédéric Fossard et la professeure Annick Loisseau pour les expériences TEM.

Ces dernières années n'ont pas été de tout repos, néanmoins plusieurs personnes m'ont entouré et m'ont permis d'avoir une vie en dehors de ce long tunnel d'égoïsme qu'est le doctorat. Marilyn a partagé ma vie et a été le soleil qui a éclairé mes journées. Je suis fier qu'on ait pu réduire au minimum nos discussions en rapport avec cette thèse et profiter de notre vie à deux! Merci également à Julie, Phil, Nelson et Sylvie de m'avoir permis de squatter leurs vie et d'être moi-même.



# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

### 1.1 Contexte général

En prenant du recul, la civilisation dans laquelle nous vivons se situe en plein coeur de la troisième révolution industrielle [1]. Notre époque se démarque par l'omniprésence de l'informatique et des nouvelles technologies de communication comme moteur de l'économie mondiale. Pendant le dernier quart du 20<sup>e</sup> siècle, la loi de Moore représente un symbole fort de cette progression en prédisant correctement que la puissance de calcul des meilleurs processeurs doublerait tous les 18 mois [2]. D'un intérêt pour la recherche, une seconde loi de Moore (ou loi de Rock) stipule que le coût pour soutenir cette progression (en recherche et infrastructure) doublerait tous les 24 mois [3]. Au coeur de cette tendance, le champ des nanotechnologies s'est développé pour élever l'état de l'art de l'électronique au-delà du potentiel que peut fournir le marché de l'ordinateur de maison. Les innovations liées aux téléphones intelligents sont des exemples communs, mais peuvent mener à des projets comme l'exploration interstellaire par des sondes miniaturisées propulsées par des voiles solaires [4].

L'exploration de matériaux confinés en deux dimensions (matériaux 2D) s'avère être une bonne approche pour développer de nouveaux marchés. Une étape dans cette approche a été la réalisation en 2004 de monocouches de graphite, communément appelé du graphène. Ce matériau a généré à lui seul un grand intérêt pour ses multiples propriétés comme sa haute mobilité électronique (théoriquement de  $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à température ambiante [5]), la masse nulle des électrons au point de Dirac, sa résistance mécanique (130 GPa, voir réf. [6]) et son épaisseur limitée à une couche atomique d'atomes de carbone, tout en présentant une surface macroscopique. Malgré ses propriétés uniques, ce matériau n'est pas un semiconducteur, ce qui le rend peu utile dans le contexte de l'électronique bien qu'une liste impressionnante d'applications éventuelles ait été proposée et explorée telle que: transistor ultrarapide, encre conductrice, senseur

chimique, diode électroluminescente, composants d'avion, cellule photovoltaïque, pile, électronique flexible [7], etc. Plus de 100 000 articles scientifiques ont jusqu'ici été publiés [8] et les investissements pour le graphène seulement se chiffrent en milliards de dollars [9].

Pour chaque application, les propriétés demandées sont multiples et parfois contradictoires et, telle une hydre, pour chaque dispositif développé ou idée mise en lumière, de nouveaux défis apparaissent des mains de leurs inventeurs. Afin de combler des attentes plus focalisées sur des problématiques particulières, l'étude de nouveaux matériaux ultraminces a connu un énorme engouement dans les dernières années. Les plus exploités sont les dichalcogénures de métaux de transition (par ex.: MoS<sub>2</sub>) [10], le nitrure de bore sous forme hexagonale (h-BN) [11] et, dernièrement, le phosphore noir [12]. Ce dernier, sous forme de couches minces, est étudié depuis de 2014 et est coeur de cette thèse.

Sous sa forme volumique, le phosphore noir (P-noir) est un semi-conducteur composé uniquement d'atomes de phosphore dont la bande interdite est de 0.35 eV. Naturellement dopé p, il peut servir de canal de conduction où la mobilité peut atteindre 50 000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> [13]. Sous forme de couche mince, disons de 5 à 20 monocouches (MC), le P-noir comme canal p dans un transistor a une mobilité typique de  $\sim 1000$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> [14] et allant jusqu'à 5000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> [15] dans le cas de dispositifs encapsulés à température ambiante. Des simulations soutiennent que cette valeur pourrait s'élever à 10 000-26 000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> pour des trous selon un axe cristallin dans le plan pour une monocouche [16]. Ces mobilités sont comparables aux valeurs typiques du graphène à température ambiante sur oxyde de silicium à cela près qu'il est possible de fermer efficacement le canal de conduction du phosphore noir ( $I_{on}/I_{off} \sim 10^5$ ) [14]. Cet avantage par rapport au graphène ( $I_{on}/I_{off} \sim 10^2$ ) [17] n'est d'ailleurs pas surprenant puisque ce dernier possède une bande interdite nulle.

Le P-noir est également remarquable pour sa bande interdite qui est de 0.35 eV sous sa forme volumique [18], mais s'élargit avec l'effet du confinement quantique qui culmine pour la monocouche avec une bande interdite de  $\sim 1.75$  eV [19, 20]. Il y a plusieurs contextes dans lesquels cette variabilité est désirée; on peut nommer en rafale qu'elle peut être utile à la fabrication de photo-détecteurs dans le proche infrarouge [21] ou ré-

gler la jonction de dispositifs électroniques avec des fonctions de travail fixe [22]. Cette polyvalence se couple à une anisotropie dans la structure de bande entre les deux axes cristallins dans le plan lamellaire. Dans les études de simulation du phosphore noir, on remarque que l'anisotropie dans le plan lamellaire domine les propriétés du matériau. Par exemple, l'absorption est non nulle uniquement selon une direction cristalline pour les 100 meV au-dessus du minimum de la bande interdite (laquelle est d'ailleurs directe au point  $\Gamma$  pour les couches minces) [23]. L'anisotropie de masse effective des électrons et des trous est très marquée (de l'ordre d'un facteur 10) [24]. Dans le cas de la monocouche, une étude est même allé jusqu'à décrire que les excitons étaient quasi-unidimensionnels [25]. La conductivité électrique est optimale dans une direction cristalline perpendiculaire à celle qui optimise la conductivité thermique [26]. Cette particularité est désirée pour la fabrication de dispositifs exploitant l'effet thermoélectrique. Une figure de mérite de l'effet,  $ZT$ , est de 2.5 pour le phosphore noir, ce qui le situe très près du record actuel [12].

Découvertes dans les dernières années, les qualités du P-noir en couches minces sont venues toutefois avec leurs lots de défis. La fabrication de P-noir mince est basée sur l'exfoliation micromécanique, connue également comme la méthode *scotch tape*. Or, il est difficile d'obtenir des monocouches de phosphore noir, entre autres, à cause des liaisons de type van der Waals fortes en comparaison avec le graphène [27]. Ensuite, bien que le phosphore noir soit la forme allotropique la plus stable du phosphore, il s'oxyde lentement à l'air [28]. Pratiquement pas mentionné dans les études du P-noir volumique, le problème de la stabilité a eu des répercussions directes sur la méthodologie de travail sur les matériaux 2D et a obligé la communauté à travailler dans des conditions contrôlées [29]. La compréhension des mécanismes d'oxydation et de tactique de manipulation est au coeur du développement du P-noir et s'impose maintenant comme un cas de figure assez commun au sein des matériaux lamellaires de faibles dimensionnalités. Pour des applications à long terme, il y a également un problème de synthèse de cristaux, que ce soit sous forme volumique ou monoatomique. Des avancées dans les dernières années ont permis de produire rapidement de grande quantité de phosphore noir [30], mais la production de monocristaux volumiques de grandes dimensions (de

l'ordre du  $\text{cm}^2$ ) n'est disponible que dans des conditions de température/pression frôlant les 1 GPa et  $1000^\circ\text{C}$ [31]. Pour ce qui est de la croissance de couches minces, certains groupes ont développé des méthodes d'exfoliation en milieu aqueux avec des distributions d'épaisseur et en taille insuffisantes pour la plupart des applications [32]. Dans l'état de l'art actuel, aucun procédé de synthèse à grande échelle n'a été proposé, ce qui contraste avec le graphène [33]. Bien entendu, ce problème n'est pas cruciale pour le domaine de la recherche scientifique, mais pourrait restreindre.

## 1.2 Portée de la thèse

Avant la publication des premières études portant sur le P-noir mince, la dégradation n'était que peu mentionnée dans la littérature (en 2013). À partir de certaines données préliminaires, il est devenu évident que d'identifier la source de la dégradation et ses mécanismes sous-jacents s'est imposé comme une étude primordiale qui devait précéder toute étude portant sur les propriétés de couches minces de phosphore noir. Cette thèse s'attaque donc en premier lieu à:

- Développer une méthode efficace pour produire et caractériser des couches minces de phosphore noir;
- Isoler les conditions favorables à l'oxydation : la lumière, l'oxygène, l'humidité et le nombre de couches de P-noir;
- Identifier la ou les espèces chimiques intermédiaires à l'oxydation;
- Identifier une première signature Raman qui décrit le niveau de dégradation dans le phosphore noir.

Les moyens utilisés pour mener cette recherche sont basés sur la microscopie électronique à transmission (TEM) et la spectroscopie Raman. Après avoir identifié la dégradation et contrôlé l'environnement, nous avons exploré dans des couches minces protégées, la signature Raman de phosphore noir et identifié :

- La signature Raman de phosphore noir inaltéré pour un nombre de couches ( $n$ ) allant de 1 à 5.
- Un mode permis pour  $n > 1$  et associé à un mode infrarouge pour une monocouche qui subit une conversion de Davydov vers un mode Raman pour des couches plus épaisses, tout en étant interdit pour le phosphore noir volumique.
- Quatre autres modes Raman attribués à un processus Raman de 2<sup>e</sup> ordre impliquant la diffusion d'un phonon avec une quasi-impulsion non nulle et assisté par un défaut.

### 1.3 Plan de la thèse

Cette thèse est divisée en huit chapitres, incluant celui-ci. Le chapitre 1, présente le phosphore noir de façon formelle ainsi qu'une histoire de ce matériau avant le début de cette thèse et du contexte historique des matériaux 2D. Ce chapitre inclut également une description de la problématique de l'oxydation, avec essentiellement des données préliminaires à défaut d'avoir une littérature abondante sur ce sujet. Parallèlement, le problème initial de produire des couches minces de P-noir est abordé. Nous présentons également l'état de l'art de la spectroscopie Raman du phosphore noir et d'autres matériaux lamellaires en 2013 afin de mettre en contexte la présence de mode non identifié.

Le chapitre 2 décrit la méthodologie de fabrication de phosphore noir ultramince qui a été développée afin de produire et conserver les couches minces de P-noir.

Les chapitres 3 et 4 présentent les deux articles inclus dans cette thèse. Le premier article *Photooxidation and quantum confinement in exfoliated black phosphorus*, est une triple étude se focalisant sur l'effet de la dégradation sur la signature Raman, qui identifie les ingrédients essentiels à la photo-oxydation ; une seconde partie suit l'effet de la dégradation chimiquement avec de la spectroscopie électronique et identifie l'effet de l'épaisseur sur le processus ; une troisième partie présente une étude Raman de couches minces inaltérées. Le second article *Second-order Raman scattering in exfoliated black phosphorus* présente une étude Raman portant sur 1 à 18 monocouches (MC) de phos-

phore noir, mesurées à trois longueurs d'onde dans laquelle on identifie quatre nouveaux modes de vibration. Nous présentons également l'influence de ces modes en réponse à la dégradation et identifions ses modes par un processus de deuxième-ordre associé à des phonon-défauts. Cette identification est également corroborée par des simulations (collaboration avec le groupe de Michel Côté).

Le chapitre 5 présente les conclusions de la thèse. Il se compose d'une discussion et synthèse générale des contributions des deux articles dans cette thèse, en décrit l'impact dans la communauté et développe des perspectives pour des travaux futurs.

#### 1.4 Structure du phosphore noir volumique

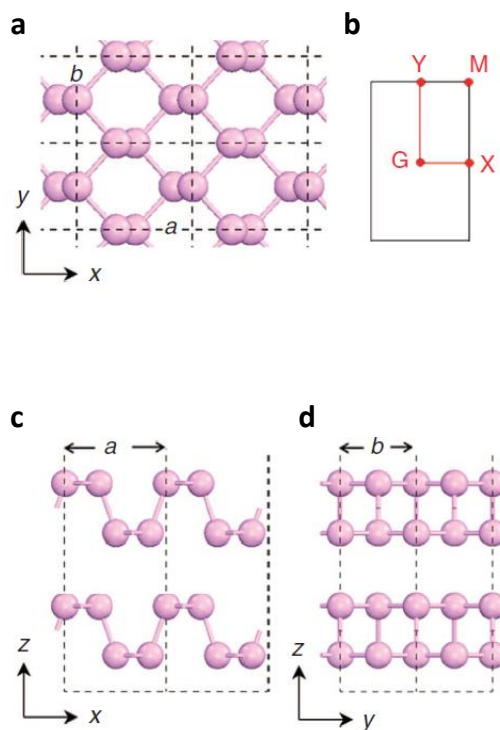


Figure 1.1: Position des atomes vue selon différents angles. a, c et d, Position des atomes vus selon les trois axes cristallins ainsi qu'un schéma de la zone de Brillouin en b. Les axes  $x, y$  et  $z$  dans la figure correspondent respectivement aux directions *armchair*, *zigzag* et *hors plan*. La figure est tirée de Xiao et coll. [16]

Le phosphore noir est un cristal fait à partir d'une base de quatre atomes de phos-

phore. À température et pression normales, il possède une structure orthorhombique avec des vecteurs unitaires, orthogonaux entre eux, de [34]:

$$a = 3,3133\text{Å},$$

$$b = 10,473\text{Å},$$

$$c = 4,374\text{Å}.$$

Dans cette base élémentaire, les positions des quatre atomes de phosphore sont de:

$$\pm(uc, 0, vb), \pm(uc, 0, vb),$$

$$\frac{1}{2}(c, 0, b) \pm (uc, 0, -vb),$$

où  $u = 0.0806$  et  $v = 0.1034$ . À la figure 1.1, on peut visualiser le cristal comme une superposition de plans où les atomes de phosphore sont reliés à trois voisins du même plan par trois orbitales  $p^3$  et les plans entre eux par des liaisons de van der Waals. Pour des fins de simplification, on associera l'axe  $b$  à la direction hors plan,  $a$  à la direction zigzag et  $c$  à la direction armchair. Les termes zigzag et armchair sont ici empruntés au lexique propre au graphène. Il est à noter que les directions  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont différentes de celles présentées dans la figure 1.1, mais sont conformes à la nomenclature [35]. Le groupe d'espace associé à cette configuration est  $Cnc(64)$  et le groupe de points  $D_{2h}^{18}$  [36].

Sans connaître d'autres propriétés expérimentales, on peut déduire plusieurs éléments de la structure phononique du P-noir. Elle doit être composée de 12 branches, 3 acoustiques et 9 optiques, lesquelles se décomposent au point  $\Gamma$  en [37]:

$$\Gamma = 2A_g + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + B_{3u},$$

où les six modes ( $A_g^1$ ,  $A_g^2$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}^1$  et  $B_{3g}^2$ ) sont actifs en Raman, les cinq modes ( $B_{1u}^1$ ,  $B_{1u}^2$ ,  $B_{2u}^1$ ,  $B_{2u}^2$  et  $B_{3u}$ ) sont des modes infrarouges et le mode  $A_u$  est inactif optiquement. Parmi ceux-ci, les trois modes acoustiques sont associés à des modes infrarouges ( $B_{1u}^2$ ,  $B_{2u}^2$  et  $B_{3u}$ ) et ont donc une énergie nulle à  $\Gamma$ . Conséquemment, seuls  $B_{1u}^1$  et  $B_{2u}^1$

devraient être observés dans des mesures d'absorption en infrarouge. En règle générale, les lettres  $A$  et  $B$  indiquent que la matrice d'interaction est, respectivement, diagonale et hors diagonale. Cela veut dire qu'en présence d'une interaction avec un photon polarisé linéairement, la réémission par le cristal d'un photon sera de même polarisation qu'en entrant pour les modes  $A$  et tournée de  $90^\circ$  selon la direction prescrite dans la matrice de transfert pour les modes  $B$ . L'application directe de ce principe est qu'avec une excitation et une collection dans la direction  $b$ , seuls les modes  $A_g^1$ ,  $A_g^2$  et  $B_{2g}$  seront permis et l'émission sera de même polarisation pour les modes  $A_g^1$ ,  $A_g^2$  et perpendiculaire pour le mode  $B_{2g}$ . La figure 1.5 montre un schéma des différents modes de phonons, un spectre Raman et infrarouge du phosphore noir.

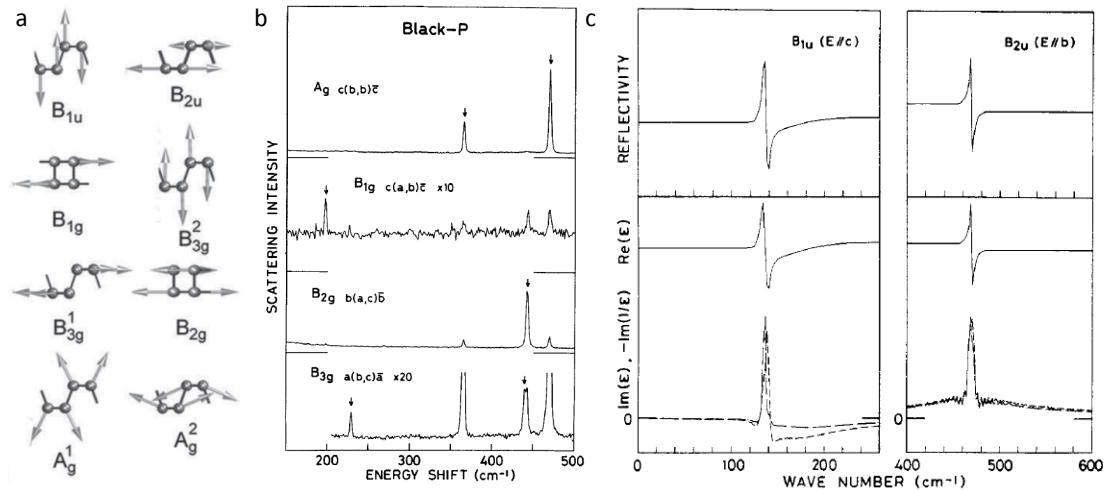


Figure 1.2: Phonons actifs dans le phosphore noir. a, Mouvement relatif des modes de phonons actifs en infrarouge ( $B_{1u}$  et  $B_{2u}$ ) et en Raman ( $B_{1g}$ ,  $B_{3g}^2$ ,  $B_{3g}^1$ ,  $B_{2g}$ ,  $A_g^1$  et  $A_g^2$ ). b, Spectres Raman des six modes permis dans le phosphore noir volumique dans différentes conditions d'excitation et de collection. c, Spectres de réflectivité et les valeurs correspondante de la permittivité autour des deux modes permis en infrarouge. Le schéma des modes de vibration est tiré de [16] et les spectres Raman et infrarouge sont reproduits de la référence [38].

La structure électronique révèle que le phosphore noir est un semi-conducteur à bande interdite directe au point  $Z$  de 0.35 eV. A. Morita, un pionnier dans la simulation du phosphore noir, propose une construction de l'esprit permettant d'interpréter ce qui compose la structure de bande [23]. Un atome de phosphore peut se voir sous sa structure



orbitale comme  $[Ne]3s^23p^3$  où les électrons de coeur sont dans la même configuration que l'atome de néon et il n'y a pas d'autre isotope stable connu que le phosphore 31. Lorsque l'on forme une molécule tétraédrique de  $P_4$ , des liens chimiques similaires à ceux du phosphore noir se forment et se composent essentiellement d'orbitales  $3p$  avec une faible hybridation  $3s$ . Cette liaison se décompose en liaison liante et antiliante que l'on peut interpréter comme des niveaux de plus haute orbitale occupée (*HOMO*) et de la plus basse orbitale inoccupée (*LUMO*). Comme il s'agit d'une molécule et non d'un cristal, on ne peut pas parler de bande de valence et de conduction, mais les concepts sont liés. Si, maintenant, on relie ensemble les atomes de phosphore dans la configuration d'une monocouche de phosphore noir, qui conserve les mêmes orbitales que dans le  $P_4$ , on observe que les bandes de valence et de conduction se composent d'orbitales  $3p$  qui subissent les effets d'un champ périodique dans le plan et un vide hors plan. Cela provoque une levée de dégénérescence entre les états  $p_z$  et les états  $p_x, p_y$  pour la bande de valence et de conduction. Des calculs montrent que les niveaux accessibles les plus proches de la bande interdite directe à  $\Gamma$  sont composés presque exclusivement d'orbitales  $p_z$ . Une bande interdite d'environ 1.75 eV est attendue. Quand on impose également la périodicité hors du plan, une baisse importante du confinement quantique s'impose sur les orbitales  $3p_z$ , ce qui a pour effet de réduire la bande interdite au point Z et on se retrouve avec une bande interdite directe de 0.35 eV au point Z. Cette visualisation de l'esprit suppose que l'orbitale  $3p_z$  contribue principalement à la position en énergie des bandes de valence et conduction, ce qui s'avère assez juste. Hayasi et coll. ont montré expérimentalement que les premiers électronvolts de part et d'autre de la bande interdite sont des orbitales  $3p_z$  [39].

Afin d'être rigoureux, on doit mentionner qu'il existe d'autres configurations cristallines du phosphore noir que la structure orthorhombique. L'application de pression et une hausse de la température vont induire certaines transitions de phase. Bref, six phases cristallines distinctes peuvent être atteintes à température ambiante entre 0 et 280 GPa [40]. La dénomination de phosphore noir s'applique à toutes ces phases cristallines qui sont d'ailleurs réversibles. La section portant sur l'histoire du phosphore noir recense plus explicitement le contexte entourant les expériences en pression. Notons

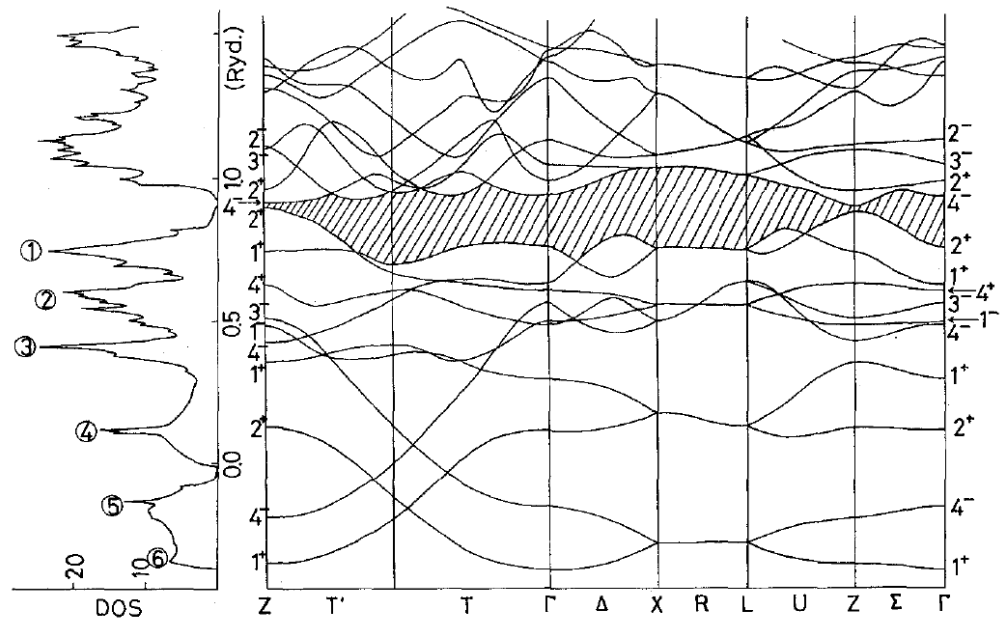


Figure 1.3: Structure de bande du phosphore noir volumique calculée par la méthode du pseudo-potential autoconsistant reproduite de la référence [24].

quand même que pour le reste de cette thèse, la dénomination de phosphore noir réfère exclusivement à la structure orthorhombique.

Afin de mieux décrire une revue de littérature cohérente sur le phosphore noir, la prochaine section raconte l'évolution de l'étude du phosphore noir de 1914 à 2013. Jusqu'à cette dernière année, il n'y a pas d'étude portant explicitement sur du phosphore noir mince et la littérature complète du matériau volumique se dénombre à moins de 200 articles scientifiques. L'opportunité a donc été saisie de décrire une histoire en me basant sur tout ce qui était disponible numériquement ou de la bibliographie. Durant cette période, *Semiconducting Black Phosphorus* de A. Morita est la seule revue de littérature sur l'état de l'art du phosphore noir relativement complet de l'époque [23] et peut servir à la limite de guide parallèle pour comprendre les propriétés du phosphore noir volumique.

## 1.5 Une histoire du phosphore noir (1914-2013)

Au tournant du 20<sup>e</sup> siècle, le phosphore solide était connu sous deux formes allotropiques ( phosphore rouge et phosphore blanc) en plus de ce qu'on connaît comme le phosphore violet, alors connu comme le phosphore d'Hittorf [41]. Ses multiples allotropies sont réactives à l'air : le phosphore rouge est utilisé dans les allumettes alors que le phosphore blanc est l'élément actif dans les feux d'artifice [42]. Avant la découverte du phosphore noir, des chercheurs allemands ont prédit en 1907 qu'une nouvelle allotropie du phosphore devrait pouvoir être stabilisée [43, 44]. Leurs analyses se basaient sur la présence connue de cristaux métalliques rhomboédriques qui avait été observée dans les autres cristaux monoatomiques de la colonne VA. Cette prédiction s'est avérée être inspirante, mais erronée et porte à confusion. Quelques années plus tard, Linck et Jung présentèrent des relevés de clichés de rayon X et identifèrent à tort la structure du phosphore comme un métal de conformation rhomboédrique [45].

Le mystère entourant le phosphore noir tire son origine d'études en pression, donc tournons notre attention vers celui qui fut, à cette époque, la référence mondiale dans ce domaine: Percy W. Bridgman. De 1904 jusqu'à sa retraite, le professeur Bridgman a travaillé à Harvard et a focalisé ses recherches en solitaire sur les propriétés des matériaux soumis à haute pression. Il introduisit de multiples innovations permettant de produire des pressions entre 0.3 et 10 GPa et jusqu'à 40 GPa en fin de carrière, alors que précédemment les presses étaient limitées à 0.3 GPa. Sa rigueur et l'étude systématique sur plus d'une centaine de matériaux lui valut d'être lauréat du prix Nobel de physique en 1946.

En 1914, il travaillait sur l'effet de la pression de plusieurs matériaux, dont le phosphore. Il tenta à ce moment une expérience cruciale en ce sens [46]. Il essaya d'induire une transition de phase du phosphore blanc en phosphore rouge avec l'hypothèse que la densité volumique du second étant plus élevée, il devrait favoriser la transition de phase [46]. Il inséra du phosphore blanc dans sa presse et induisit la pression la plus élevée disponible à ce moment (1.2 GPa) et chauffa à 150°C. Comme la résistance mécanique et le volume du matériau restaient constants, il augmenta la température à 200°C.

Il avait des réserves sur l'uniformité de la pression appliquée alors, en accord avec sa procédure d'usage, il attendit plusieurs minutes entre deux changements de paramètres. Au bout de 15 minutes, une baisse «truly remarkable» de la pression se produisit dans la cellule de pression. Immédiatement, Bridgmann interpréta cela comme une fuite de sa presse, mais il vérifia que son creuset était resté étanche. En fait, cette chute de pression était causée par une baisse du volume dans la presse. Après avoir réintroduit la pression, il retira progressivement la pression et refroidit le creuset dans l'attente de voir du phosphore rouge. Il décrivit le contenu résultant comme :

« The new form is grayish black graphite, breaks with similar greasy looking fracture, and will mark on paper. It is stable in air, although slightly deliquescent, is ignited with difficulty by match and cannot explode by a blow from a hammer, as red phosphorus can. The most definite characteristic is its higher density, 2.69 against 2.34 for red variety, and 1.9 for the yellow. » [46]

Le phosphore noir était né ! Suite à sa découverte, Bridgman continua ses études sur la compression du phosphore pour tenter de trouver différente façon de cristalliser du phosphore noir.

Comme la plupart des méthodes de fabrications développées par la suite impliquent des transitions de phase, il est intéressant d'observer le diagramme de phase du phosphore noir. La figure 1.4 est bâtie à partir de plusieurs études de pression sur le diagramme de phase du phosphore noir, les régions de transitions entre le phosphore blanc ou rouge et le phosphore noir sont également explicitées.

Dans les mois qui suivirent la découverte, un chercheur néerlandais, A. Smits, qui travaillait sur le phosphore communiqua avec le professeur Bridgman pour qu'il lui envoie un échantillon afin d'en étudier la stabilité [80]. Ses résultats furent présentés en 1914 et 1915 à la Royal Netherland Society par le professeur Van der Waals, ce qui introduisit le phosphore noir en Europe. Ironie de l'histoire, la propriété essentielle expliquant la popularité du phosphore noir un siècle plus tard est inextricablement liée aux liens entre les plans atomiques du phosphore noir (de type van der Waals) qui permet d'en isoler des monocouches. En rétrospective, Smits montra que le phosphore noir est l'allotrope le plus stable du phosphore, mais il mit également en lumière une transition

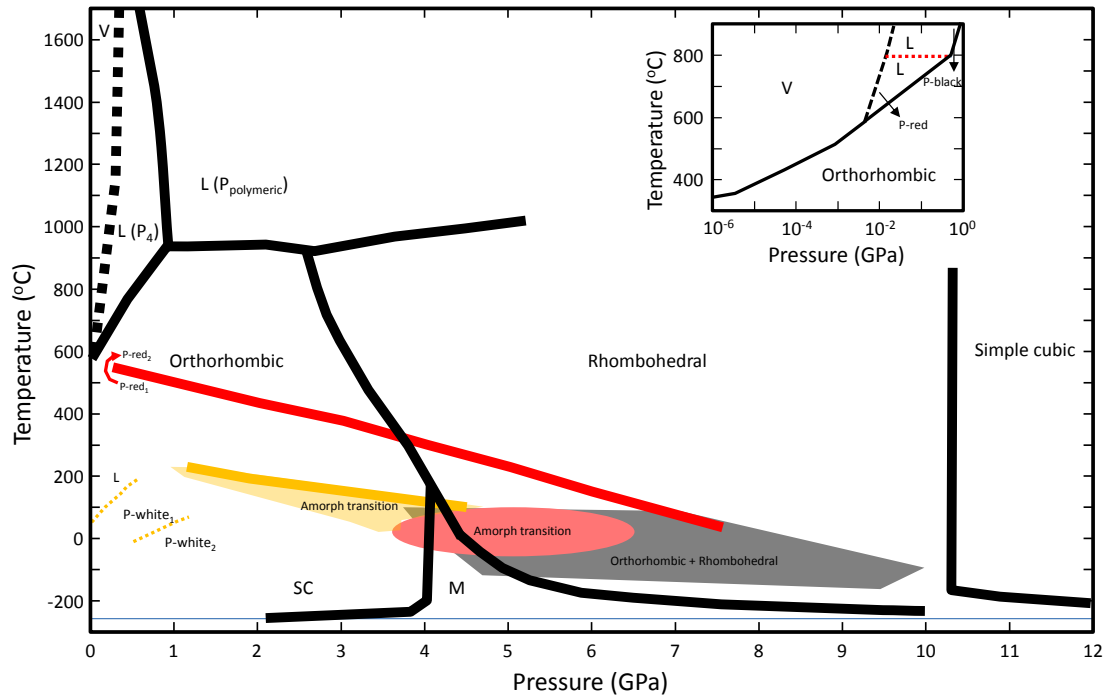


Figure 1.4: Diagramme de phase du phosphore noir. Le diagramme de phase du phosphore noir est en noir. La sous-figure, montre que la transition liquide-solide n'est pas réversible à basse pression. La transition de phase non réversible entre phosphore blanc/rouge et phosphore noir est décrite par les traits en jaune et rouge, respectivement. Les zones en jaune/rouge pâles représentent les régions de transitions vers le phosphore noir. À basse température et haute pression, les phases orthorhombique et rhomboédrique peuvent coexister et cette région est représentée en gris pâle. Deux phases liquides sont annoncées, une composée de molécules  $P_4$ ,  $L(P_4)$ , et une autre composée de phosphore polymérisé,  $L(P_{polymeric})$ . Le phosphore noir est un semiconducteur (SC), mais il existe une région où une transition métallique est également présente (M). Sous ses autres formes solides (rhomboédrique ou simple cubique), le phosphore noir est métallique. Adapté à partir de [47–79].

de phase qui s'avérera contraignant quant aux conditions nécessaires pour induire une cristallisation du phosphore noir. Jusqu'à  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  GPa, le phosphore noir peut être sublimé et recristallisé sous forme amorphe. Le point triple se situe à  $587^\circ\text{C}$ , mais via la phase liquide, il ne se resolidifie que sous la forme de phosphore rouge. On peut reformuler la conclusion en disant que dans ces conditions de température et pression, le phosphore rouge est plus stable thermodynamiquement.

Comme Bridgman l'a montré, le phosphore blanc, ainsi que le phosphore rouge [61]

peuvent se recristalliser en phosphore noir sous certaines conditions de température/pression. Des transitions vers du phosphore noir peuvent en général se produire avec une pression ou température légèrement inférieures, mais le phosphore noir sera, dans ce cas, amorphe [63]. Il est également décrit qu'à haute température et basse pression le phosphore rouge peut se transformer dans une autre configuration de phosphore rouge qui ne peut pas devenir du phosphore noir [50]. C'est probablement dans ce dédale que Linck et Jung ont perdu une occasion de résoudre la structure du phosphore noir avec leurs études par rayons X du phosphore noir amorphe [45, 81]. Quelques années plus tard, Huldgren et coll. ont fait appel à Bridgman pour obtenir du phosphore noir cristallin, il en ressortit la structure cristalline que l'on connaît aujourd'hui: un cristal avec une maille élémentaire de quatre atomes orientés avec une symétrie orthorhombique ( $D_{2h}^{18}$ ) [81].

Parallèlement, d'autres méthodes ont également été développées pour obtenir du phosphore noir. Déjà, Smits montra qu'en présence de mercure comme catalyseur, la température de transition du phosphore blanc pouvait être abaissée [82]. De façon similaire, en 1909 Stock et Gomolka ont réussi à dissoudre du phosphore blanc dans du bismuth pour produire du phosphore violet [83]. Il serait étonnant que la substance finale qu'ils ont obtenue à l'époque ait les apparences du phosphore noir, mais en 1965, Brown et Lunqvist ont annoncé avoir réussi à cristalliser des aiguilles de phosphore noir ( $< 0.1 \times < 0.1 \times 1 \text{ cm}^3$ ) dans une solution de bismuth à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 20 h, puis en refroidissant lentement la mixture [34]. La recette n'a d'ailleurs été fournie que plusieurs décennies plus tard [84].

Jusque dans les années 60, en excluant quelques études portant sur les propriétés électriques du phosphore noir, la littérature explore presque exclusivement d'une façon ou d'une autre le diagramme de phase, ce qui n'était pas une mince affaire. Un aspect limitant l'étude de dispositifs électroniques ou des propriétés optiques est la taille des cristaux [31, 74]. Les transitions de phase via des compressions de solides produisent des polycristaux avec des domaines de taille submillimétrique. Une avenue vers de plus gros cristaux est venue d'URSS. Butuzov étudiait les transitions de phase de matériaux soumis à de hautes pressions et températures et observa qu'entre 1 et 2 GPa, au voisinage de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , le phosphore noir a une transition de phase réversible liquide-solide [50].

Quelques années plus tard, le collègue de Butuzov qui avait développé la presse, S.S. Boksha [31, 50], réussit à solidifier de gros monocristaux ( $1 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ) en appliquant un gradient de température aux abords de la transition de phase à 1 GPa [31]. Apparemment, ces idées, ou à tout le moins le savoir-faire, ne traversèrent pas le bloc soviétique avant le tournant des années 80. Il est donc implicite que jusqu'à ce moment, tous les travaux en dehors de l'Union soviétique portaient sur des polycristaux.

Durant les années 50-60, il y eut un réel regain pour la supraconductivité qui culmina avec la théorie BCS [85]. Le phosphore noir qui devient métallique avec suffisamment de pression fut happé par cette vague quand B.T. Matthias a publié une courte lettre en 1967 prédisant entre autres que la transition supraconductrice du P-noir devrait «...*unquestionably do so eventually under sufficiently elevated pressure*» [86]. L'année suivante, Wittig et Matthias publièrent dans *Science* une étude qui démontrait une transition supraconductrice à 4.7 K pour des pressions avoisinant les 10 GPa [76]. Au même moment, deux chercheurs de l'université de Moscou ayant eu accès à du phosphore noir produit par S.S. Bokcha étaient en processus d'acceptation d'une étude aux conclusions similaires dans *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* [87]. Enfin, le diagramme de la phase supraconductrice du phosphore noir a pu être esquissé par la suite de sorte que la transition est permise pour des pressions entre 5 et 100 GPa [88, 89].

À ces fortes pressions, on sort de la structure orthorhombique connue du phosphore noir sous l'effet de la pression. Déjà avant la première transition, la distance entre les atomes de phosphore se contracte selon les axes  $b$  (hors plan) et  $c$  (armchair), alors qu'elle reste quasiment inchangée selon l'axe  $a$  (zigzag) dû à la forte constante d'élasticité [69]. À température ambiante, une transition vers une structure rhomboédrique à 5 GPa [53] est obtenue, puis en cubique simple à 10 GPa [54, 69]. Avec plus de pression, la structure continue à se réorganiser et vers 108 GPa le phosphore noir adopte une structure incommensurée [40, 90], puis se déforme en une structure simple hexagonale à 137 GPa [90] et finalement, pour ce qu'on en sait, cubique centrée à plus de 262 GPa [91].

Vers la fin des années 70, un peu plus d'une soixantaine d'articles sur le phosphore

noir ont été publiés et on assista à ce qu'on pourrait appeler la *Vague japonaise*. Entre 1981 et 1992, plus d'articles ont été publiés qu'il n'y en avait eu jusque-là et ils proviennent presque exclusivement du Japon. À y regarder de plus près, on remarque que ces études tournaient autour de trois pôles principaux: Shoichi Endo, Ichimin Shirovani et Akira Morita. Endo et Shirovani s'appuyèrent indépendamment sur une redécouverte de la recette de Boksha pour produire de gros monocristaux [56, 92]. Morita réalisa pendant ce temps la modélisation du solide. À partir de cette époque, la structure électronique sera simulée à multiples reprises selon diverses méthodes: liaisons fortes [93], méthode des orbitales locales [94], méthode du pseudo-potentiel auto-consistant avec la norme [95], méthode des «*moules à muffins*» [96], théorie de la fonctionnelle de densité [97] et *ab initio* [98]. On note que les premières simulations (liaisons fortes) prédisaient que le phosphore noir était un semi-conducteur avec une bande interdite directe (0.3 eV) au point Z, alors qu'avec la méthode des orbitales locales, c'était plutôt une bande interdite indirecte avec le maximum de la bande de valence au point  $\Gamma$ . Le débat ne perdura pas bien longtemps avant que des mesures *ARPES* [99, 100] et d'absorption [23] identifient une bande interdite directe se situant au point Z.

D'un point de vue plus général, les mesures expérimentales et les simulations reflètent une caractéristique maintenant fort connue du phosphore noir, à savoir qu'il est hautement anisotrope dans le plan. À des énergies un peu supérieures à la bande interdite, seule une excitation avec une composante parallèle à l'axe c (armchair) peut exciter des transitions excitoniques. À l'intérieur de la bande interdite, des excitons avec des niveaux hydrogénoïdes ont été observés aux environs de 0.28 eV (à 4 K) et l'énergie de liaison des excitons est estimée à 7.9 meV [23]. La densité d'état du phosphore noir calculée [24], les mesures de réflectance [23], d'absorption [23] et de XPS [101] reflètent que la densité d'état se compose d'orbitales  $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$ , et marginalement de l'orbital  $3s$  à quelques Rydberg autour du niveau de Fermi. Près de la bande interdite, les bandes se composent quasi exclusivement de l'orbitale  $3p_x$ , ce qui résulte en une anisotropie drastique du matériau.

D'ailleurs, la même étude a également permis d'établir la structure d'une monocouche atomique de phosphore noir et de prédire que seule l'orbitale  $3p_z$  (hors plan)



devrait contribuer aux bandes de valence et conduction près de la bande interdite, ce qui aurait pour effet de déplacer la bande interdite à  $\Gamma$ .

Avant la vague japonaise, il n'y avait pas vraiment eu d'étude de spectroscopie Raman jusqu'à ce que Lannin et Shanabrook, qui travaillaient déjà sur le bismuth et le phosphore rouge présentent en 1978, lors une conférence à Edimbourg, des spectres Raman de 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> ordre [102]. Possédant une maille élémentaire de 4 atomes, 12 modes de vibrations sont identifiés dans le phosphore noir sous la forme de trois phonons acoustiques ( $LA$ ,  $TA$  et  $ZA$ ), deux modes infra-rouge ( $B_{2u}^1$  et  $B_{2u}^1$ ), six modes Raman ( $A_g^1$ ,  $A_g^2$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}^1$  et  $B_{3g}^2$ ) et un mode silencieux ( $A_u$ ) [37]. Cela reste d'ailleurs vrai même pour des couches minces, incluant la monocouche, puisque le facteur de groupe est  $D_{2h}$  indépendamment du nombre de couches, ce qui détermine la nomenclature de tous les modes de vibrations du cristal [36].

Les trois modes acoustiques et leurs dispersions dans la zone de Brillouin ont été mesurés par diffusion inélastique de neutron [103, 104] à pression ambiante, puis sous pression. De la diffusion Brillouin a également été faite avec une excitation couvrant approximativement  $\sim 0.1\%$  des axes de hautes symétries de la zone de Brillouin autour du point  $\Gamma$  [105, 106]. Cela leur a permis de déterminer des éléments du tenseur d'élasticité. Bien que seuls deux modes de phonons soient permis en infrarouge, une riche signature est reportée [69]. Un splitting de type Lyddane-Sacks-Teller est observé pour les modes  $B_{2u}^1$  et  $B_{2u}^1$  selon qu'on excite dans une polarisation transversale ou longitudinale au plan [37]. Vingt-et-une sommes de deux modes permis en infrarouge ont également été observées [107]. Parmi celles-ci, on retrouve des combinaisons incluant le mode silencieux  $A_u$ . La spectroscopie Raman est plus intéressante avec six modes actifs. La distribution de la densité d'état favorise les quatre modes à plus de  $350\text{cm}^{-1}$  [108], lesquelles incluent les trois modes permis avec une excitation et émission perpendiculaires au plan lamellaire ( $A_g^1$ ,  $A_g^2$  et  $B_{2g}$ ). Avec ses trois modes, très tôt la spectroscopie Raman a permis de suivre la réaction du phosphore dans des conditions de pression [37, 57, 109, 110]. Une bonne revue de littérature de l'époque pourtant sur les phonons est fournie par Kaneta et Morita [111, 112].

Un aspect fortement prisé de nos jours est l'utilisation du phosphore noir comme

canal de conduction dans un transistor [14]. Les deux premières études dans le domaine ont été réalisées séparément par Keyes en 1953 [18] et Warschauer en 1962 [13]. C'est d'ailleurs à Keyes que l'on doit la première mesure de la bande interdite du P-noir volumique. En général, le P-noir est un semi-conducteur dopé en trous et il possède une mobilité de trous de  $\sim 100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  en conditions ambiantes avec une dépendance en température ( $T$ ) allant en  $T^{-3/2}$  pour  $T > 40^\circ\text{C}$  et diminuant rapidement à basse température à cause des impuretés. Cette dépendance en température est commune pour un semi-conducteur où la mobilité est limitée par la diffusion des électrons par des phonons acoustiques [113]. La création de monocristaux de plus haute pureté a permis de raffiner la mesure des propriétés électriques [114, 115]. Une mobilité de  $\sim 1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour les trous à température ambiante et augmentant jusqu'à  $50\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 20 K est rapportée. Une propriété qui distingue les monocristaux des études précédentes est la dépendance de la concentration en trous avec la température entre (10 K et 50 K) qui décroît pour des échantillons polycristallins, alors qu'elle augmente exponentiellement pour les monocristaux. Dans le cas du phosphore noir polycristallin, une explication plausible pointée par l'auteur associe la baisse de concentration à basse température à la présence d'une bande liée (associée à des joints de grains ou des états d'impureté dans la bande de conduction qui contribuerait à avoir une concentration d'électron) qui s'ionise à haute température et diminue la concentration totale de porteurs de charge. Dans le cas du phosphore noir monocristallin, la concentration des trous dans le matériau à basse température est associée à la densité d'états liés dans la bande de valence ( $10^{15}\text{cm}^{-3}$ ). Ces états étant dans la bande interdite, ils doivent être ionisés thermiquement pour contribuer à la conduction, ce qui explique la hausse de mobilité à basse température. Considérant que la bande interdite n'est que de 0,3 eV, les électrons contribuent également à la conduction à plus de 350 K, ce qui réduit la mobilité. Enfin, des effets d'anisotropie sont palpables avec une modulation de la mobilité allant jusqu'à un facteur 10 dépendant de la direction cristalline dans le plan qui sert de canal de conduction.

Avec le début des années 90, le nombre de publications a chuté drastiquement, entre autres avec le retrait des trois principaux moteurs de recherches (l'ensemble des collaborations impliquant Shirovani, Endo et Morita). Il y a bien eu des études sur les tran-

sitions de phase via la pression discutée précédemment, incluant une fascinante transition *liquide*( $P_4$ )-*liquide*( $P_{Polymeric}$ ) à haute température entre 0.3 et 1 GPa [47], mais l'essentiel des recherches est venu d'explorations ponctuelles. En 2006, Nilges et Langes ont développé une méthode, plutôt empirique, permettant de croître du phosphore noir par évaporation en phase vapeur par un catalyseur [116]. Après plusieurs années de perfectionnement et en appliquant le rasoir d'Ockham, ils réduisirent un processus de multiples étapes intermédiaires [117] à une simple recette avec un mélange du  $SnI_4$ , de  $I_4$  et de phosphore rouge chauffé à  $650^\circ\text{C}$ , puis refroidi lentement à  $550^\circ\text{C}$  [118]. Cette méthode de croissance s'affranchit de l'énorme pression inhérente aux transitions de phase et est relativement aisée à réaliser. Elle permet surtout un «*scale up*» de la production de phosphore noir. Leur recette est à l'origine de ce que produit la compagnie *Smart Element*, le fournisseur de phosphore noir le plus utilisé dans les études sur le phosphore noir des dernières années.

Enfin, une application du phosphore noir qui a su attirer l'attention est son utilisation comme anode dans des piles rechargeables [119]. L'idée est reprise d'essais sur d'autres matériaux et consiste à insérer des inclusions de phosphore noir dans une matrice de carbone [120]. La matrice permet d'intercaler le phosphore noir de façon réversible avec des atomes de lithium sans détruire la structure cristalline et de produire des piles à haute capacité ( $600 \text{ mAhg}^{-1}$ ) rechargeables pour plus d'une centaine de cycles.

En 2013, le phosphore noir se trouve à la croisée des chemins. Son avenir n'est pas inscrit dans une «*roadmap*» et ne semblait pas être le principal intérêt d'un groupe de recherche de premier plan. Quand on étudie l'histoire du phosphore noir, il est étonnant de voir comment les découvertes suivent la mode du temps: étudié en pression par celui qui comprima tout ce qu'il pouvait, étudié chimiquement par des professeurs qui le considéraient comme un élément parmi la colonne VA du tableau périodique, décrit comme transistor ou supraconducteur comme un parmi les autres. Ce n'est que durant la *Vague japonaise* que le phosphore noir a su créer une émulation à plus grande échelle, principalement par ceux qui en ont fait la croissance. Si on veut discuter de ce qu'est devenu le phosphore noir depuis 2014, il faut déconstruire la genèse d'un paradigme récent créé autour des matériaux contraints en deux directions (matériaux 2D), ce qui

s'applique tout particulièrement à des matériaux lamellaires comme le phosphore noir mince, le sujet de la prochaine section.

## 1.6 Contexte historique des matériaux bidimensionnels

Dans l'arborescence des recherches de la physique en matière condensée, une branche importante s'attelle à l'exploration de matériaux contraints dans une ou plusieurs directions afin d'exploiter le caractère quantique de matériaux de taille mésoscopique. Un exemple typique est la fabrication par épitaxie par jet moléculaire à grande surface de couches minces, de l'ordre du nm en épaisseur, avec une structure cristalline. Dans ce cas, l'on parle de matériaux 2D. La présence de contraintes dans des hétérostructures de matériaux 2D peut résulter dans la présence d'îlots. Ceux-ci seront alors contraints dans toutes leurs directions et l'on peut parler de matériaux 0D. Il est également possible de faire croître des traits qui auront une extension spatiale dans une seule direction et on peut alors parler de matériaux 1D. Dans tous les cas, ces matériaux sont encastrés dans une matrice tridimensionnelle et sont isolés par leurs environnements [121].

Plus récemment, la présence d'une molécule assez grande pour être considérée comme un matériau 0D a vu le jour avec le  $C_{60}$ , également nommée buckminsterfullerène [122].

Quelques années plus tard, Iijima isola un cristal confiné en une dimension à base de carbone [123], aujourd'hui connu sous l'appellation de nanotube de carbone. Dépendant de leurs chiralités [124], les nanotubes de carbone peuvent être métallique ou semiconducteur et s'affranchissent d'une matrice spécifique puisque leurs propriétés ne dépendent pas d'une hétérostructure quantique.

Après plusieurs succès, K.S. Novoselov et A. Geim ont montré en 2004 une méthode aisée pour amincir un matériau lamellaire et mesurer les propriétés électriques extraordinaires d'une monocouche de graphite [125]. Cette méthode aujourd'hui connue comme la méthode *scotch tape* est applicable aux matériaux avec des interactions de type van der Waals entre les plans et s'avère dérisoirement peu coûteuse en comparaison des méthodes de croissance plus traditionnelles telles que l'épitaxie par jet moléculaire (MEB) et la déposition chimique en phase vapeur (CVD). D'autres considérations ont

contribué à alimenter le *buzz* autour de l'étude du graphène en particulier et d'autres matériaux 2D en général. Le graphène est un semi-métal caractérisé par un cône de Dirac au niveau de Fermi. Pour du graphène exfolié et suspendu, il possède une mobilité des électrons allant jusqu'à  $250\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à température ambiante [126]. Possédant une structure cristalline simple et étant de haute pureté, il peut servir de terrain de jeux pour explorer les propriétés attendues de matériaux 2D comme l'effet Hall quantique [127] et a été un point de départ pour étudier des effets topologiques [128]. De plus, ce matériau peut très bien s'adapter à la fabrication de transistors ultraminesces via la lithographie par faisceau d'électrons. Il est également possible d'en produire de très grande surface ce qui rend le graphène attrayant pour l'industrie [7]. En 2013, la Commission européenne a débloqué un milliard d'euros sur 10 ans pour le développement de technologies à base de graphène. Cela est communément connu comme le Flagship graphène [9]. Dans l'éventualité où les propriétés du graphène ne seraient pas adaptées aux besoins, il est aussi possible d'empiler plusieurs couches avec d'autres matériaux en hétérostructures telles des blocs de construction, ce qui permet de créer des dispositifs potentiellement plus intéressants pour le marché [129].

Un exemple classique dans cette problématique est la fabrication de transistors à base de matériaux 2D. Le graphène étant un semi-métal, il possède une bonne mobilité (les électrons ont une masse nulle au point  $\Gamma$ ) en comparaison au silicium par exemple, où celle-ci tourne autour de  $1000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [130], mais le canal de conduction peut difficilement être modulé vu l'absence d'une bande interdite. Une solution évidente est d'avoir recours à un autre matériau 2D semi-conducteur possédant à la fois une haute mobilité et un ratio  $I_{on}/I_{off}$  élevé. Parmi les alternatives au graphène, on peut citer le cas du nitrure de bore sous forme hexagonale (h-BN), un isolant sous la forme d'une monocouche qui sert à la fois de diélectrique ultraminece et de couche protectrice dans les dispositifs à base de matériaux 2D [11]. En 2010, une nouvelle classe de matériaux 2D a été découverte autour de laquelle une communauté parallèle s'est développée: les dichalcogénures de métaux de transition. Isolés de façon analogue au graphène, les composés  $\text{MX}_2$  où  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  et  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{ou Te}$ , sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites entre 1,5 et 2.1 eV [10]. Le matériau phare de cette famille, le

MoS<sub>2</sub> a une bande interdite indirecte pour 2 MC et plus et directe pour 1 MC avec un fort couplage spin-orbite [131] permettant de faire de la valleytronique. Il peut servir de transistor avec un ratio  $I_{on}/I_{off}$  de  $10^9$  et une mobilité de  $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  dans des conditions optimales à température ambiante [132]. De plus, sa bande interdite dans le visible rend ces matériaux très polyvalents pour des mesures optiques.

Après une courte lune de miel, des limitations se font assez sentir pour justifier que quelques groupes de recherches veuillent tenter le coup avec de nouveaux candidats. Par exemple, l'utilisation de MoS<sub>2</sub> comme canal de conduction n'avait pas pu répondre aux espérances. Pour remettre le contexte, les premiers dispositifs à base de MoS<sub>2</sub> préparés en 2005 avaient des mobilités de l'ordre de  $0.5$  à  $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [133]. En 2013, Radisavljevic et coll. ont grandement amélioré la mobilité ( $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) en encapsulant le matériau avec un oxyde d'halfmium [134]. Depuis, cette valeur et la méthodologie de l'article ont été remis partiellement en doute sans trop affecter l'ordre de grandeur de la mobilité obtenue [135]. Bien qu'elle soit inférieure au silicium, les études laissent penser que des optimisations techniques allaient augmenter cette valeur, mais force est de constater que les dispositifs de Radisavljevic et coll. étaient déjà dans les faits quasi optimisés. Un autre intérêt pour les dichalcogénures de métaux de transition vient des premières études en vallétronique. La structure de bande d'une monocouche de MoS<sub>2</sub> se compose de deux vallées centrées autour des points  $\pm K$  et l'absence d'une symétrie d'inversion implique qu'un couplage spin-orbite devrait fortement séparer la première bande de valence. Une conséquence de ce phénomène est l'apparition de règles de sélections permettant d'exciter des électrons polarisés en spin. Une des premières expériences optiques dans le domaine concluait indirectement à une borne inférieure au temps de cohérence de ses états excités, de l'ordre de la nanoseconde [136]. Le potentiel d'une population polarisée en spin pouvant être optiquement déclenchée dans des matériaux 2D aurait des répercussions sur les dispositifs à base d'effet Hall [137]. Malheureusement, des expériences plus poussées résolues en temps ont plutôt conclu que les centres de fuites intervallées réduisaient cette valeur à des temps de cohérence de l'ordre de la picoseconde [138].

Dans un article publié en 2013, Butler et coll. décrivent l'état de l'art des matériaux

2D dit « *beyond graphene* », composé de dizaines de composés, isolés par la méthode *scotch tape*, par CVD ou en solution [139]. On note ici que les nouveaux procédés de fabrication étendent maintenant les matériaux 2D au-delà de l'exigence de posséder des interactions de van der Waals. La prédominance dans les sections de caractérisations semble montrer qu'avant 2013, le MoS<sub>2</sub> était le seul matériau « *beyond graphene* » qui a fait l'objet d'une exploration tous azimuts.

À la même époque, un résumé de conférence pour le March meeting de 2013 décrit les caractéristiques d'un nouveau matériau, le P-noir mince, avec un potentiel pluridisciplinaire. Les énoncés du résumé, retranscrit dans la figure 1.5, ont depuis été repris dans l'introduction de dizaines, voire de centaines d'articles portant sur le phosphore noir. Du point de vue des dispositifs électroniques, une mobilité de  $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et un ratio  $I_{on}/I_{off}$  de  $10^6$  semblent un bon compromis entre le MoS<sub>2</sub> et le graphène. De plus, la possibilité de moduler la bande interdite entre 0.3 eV et 2.0 eV le rend séduisant pour des dispositifs fonctionnant dans la longueur d'onde des télécommunications ( $1.55 \mu\text{m}$ ). Pour l'anecdote, c'est en se basant sur ce résumé et la présentation que ce projet de doctorat a pris une tournure du MoS<sub>2</sub> vers le phosphore noir.

## 1.7 Problématique de la fabrication à partir de cristaux lamellaires

Les études abordées dans cette thèse ont débuté en 2013, alors que je supervisais Andreas Dietrich lors d'un stage orienté sur ce mystérieux phosphore noir. Comme le champ de recherche était relativement vierge à ce point, même les problématiques ont dû être découvertes et se doivent d'avoir leurs propres introductions. Ce court chapitre est divisé en trois sections qui retracent les difficultés à produire des échantillons, la sensibilité du phosphore noir en conditions ambiantes et l'impact qu'a la spectroscopie Raman dans l'étude des matériaux 2D ainsi que ce à quoi l'on devrait s'attendre à découvrir dans le phosphore noir mince.

Abstract Submitted  
for the MAR13 Meeting of  
The American Physical Society

**Electronic Properties of Few-layer Black Phosphorus** LIKAI LI, YIJUN YU, State Key Laboratory of Surface Physics and Department of Physics, Fudan University, G.J. YE, X.H. CHEN, Hefei National laboratory for Physical Science at Microscale and Department of Physics, University of Science and Technology of China, YUANBO ZHANG, State Key Laboratory of Surface Physics and Department of Physics, Fudan University — Black phosphorus is a layered allotropy of phosphorus that closely resembles graphite. In a single atomic layer, phosphorus atoms are covalently bonded into a puckered honey comb structure. All five valence electrons are localized, so unlike graphene monolayer black phosphorus is a semiconductor with a band gap of  $\sim 2$  eV. In a bulk crystal the interlayer coupling reduces the band gap to  $\sim 0.3$  eV. Using mechanical exfoliation method, we have successfully fabricated few layer black phosphorus field effect transistors. Our samples exhibit bipolar behavior with on-off ratio up to  $10^6$ , and a low off-state current. Electronic mobilities up to  $\sim 1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  are currently achieved, with possibilities for further improvement. Such characteristics make black phosphorus a potential candidate for future nanoelectronic applications.

Likai Li  
State Key Laboratory of Surface Physics and  
Department of Physics, Fudan University

Date submitted: 25 Nov 2012

Electronic form version 1.4

Figure 1.5: Résumé proposé au March meeting de 2013 par Likai Li et Yijun Yu. Un article a été publié l'année suivante [14].

### 1.7.1 Fabrication des échantillons

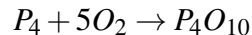
La difficulté à produire des échantillons est le premier goulot d'étranglement à surmonter avant d'investiguer les propriétés du matériau. Théoriquement, la tâche est simple pour le cas des matériaux 2D, il suffit d'avoir ledit matériau, du ruban adhésif et d'exfolier. Dans les faits, il y a deux problèmes à résoudre avant de pouvoir étudier le



phosphore noir ultramince. Un premier consiste à mettre en place un procédé efficace permettant d'identifier optiquement les couches minces (CM) et de mesurer le nombre de couches atomiques (MC). Ce problème a été réglé pour le cas du MoS<sub>2</sub> en combinant le repérage optique avec de l'imagerie par force atomique (AFM). Après avoir exfolié du MoS<sub>2</sub> pendant un an, peaufinant la technique au point d'en arriver à produire des MCs de façon routinière, nous sommes passés au cas du phosphore noir. Parmi plusieurs constats, le second problème est apparu assez évident: il est très laborieux d'isoler du phosphore noir très mince (< 5 MC). Ces deux problèmes sont abordés dans le chapitre de méthodologie qui décrit la fabrication et la caractérisation des couches minces de phosphore noir.

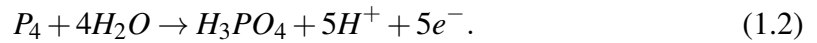
### 1.7.2 Dégradation du phosphore noir

Historiquement, le phosphore noir est connu pour être l'allotrope le plus stable du phosphore [80]. Au premier siècle d'existence du phosphore noir (1914-2013), il n'y a que quelques mentions du problème de l'oxydation. En 1956, von K. Patz présenta une étude des effets de la pression sur du phosphore noir [74]. Il remarqua au cours des manipulations que le *P-noir* pouvait se recouvrir d'une substance claire et en conclut qu'il s'oxydait. Cet effet macroscopique n'a pas été reporté par la suite dans la littérature. Durant la *Vague Japonaise*, il a été mentionné qu'en présence de sources d'excitation optique élevées, le phosphore noir finissait par se dégrader, mais il n'y a aucune mention du processus chimique sous-jacent ni de la sensibilité particulière du matériau à l'oxydation [106]. En 1992, Yau et coll. ont analysé la surface de phosphore noir avec un microscope à effet tunnel (*STM*) dans des conditions ambiantes [28]. D'abord, avant de scanner la surface, ils ont observé au microscope optique que la surface se mouillait, ce qu'ils ont associé à une formation d'acide phosphorique à la surface. Ensuite, ils ont remarqué que la pointe du microscope gravait la surface. Ils ont associé cet effet à un procédé électro-chimique qui pouvait être activé par le potentiel de la pointe du *STM*. Dans le cas de la dégradation spontanée à l'air, ils suggèrent une réaction en deux étapes:





ou encore



Les auteurs remarquent qu'il serait élégant que la dégradation puisse se produire en deux étapes; une qui crée un oxyde de surface stable et une autre qui expliquerait l'apparition de liquide à la surface. Cette étude montre également que la surface du phosphore noir est instable alors que l'intérieur du volume demeure inchangé. Plus récemment, en 2009 Zhang et coll. ont refait de l'imagerie STM sur une surface de phosphore noir exfolié dans des conditions de vide [140]. L'article ne fait pas mention de défauts à la surface, de mouillage ou d'instabilité. A posteriori, on peut en déduire que la surface du P-noir reste stable dans des conditions de vide.

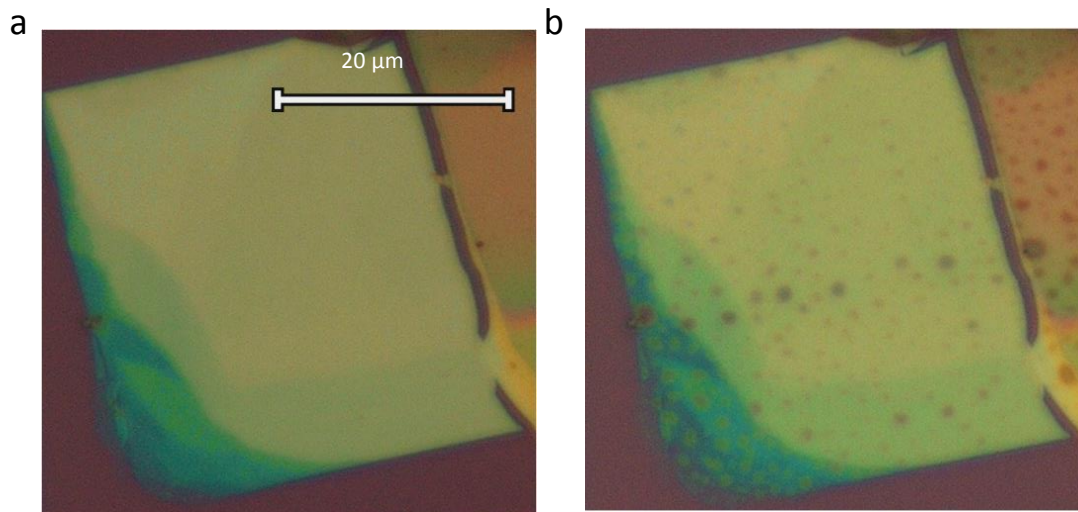


Figure 1.6: a, Photographie optique d'une couche mince de phosphore noir dans les minutes suivant l'exfoliation. b, Photographie de la même région maintenue dans des conditions ambiantes pendant 24 heures.

Bien que l'oxydation semble ne pas être un facteur limitant à l'étude du phosphore noir, la connaissance de la dégradation nous est apparue de façon beaucoup plus concrète à travers les expériences préliminaires de caractérisation. D'abord, en exfoliant ce qui peut être estimé à  $< 20$  MCs, on voyait à l'AFM ce qu'on pourrait qualifier de mon-

struosité. La surface du phosphore noir était très irrégulière et mouillée ce qui rendait hasardeuse la connexion même de la pointe avec la surface du substrat. Les effets de la dégradation se voient également au microscope optique. La figure 1.6 présente la surface d'une couche mince immédiatement après l'exfoliation et ce qui advient après une journée exposée aux conditions ambiantes. La surface se retrouve couverte de bulles et les couches les plus minces se consomment complètement.

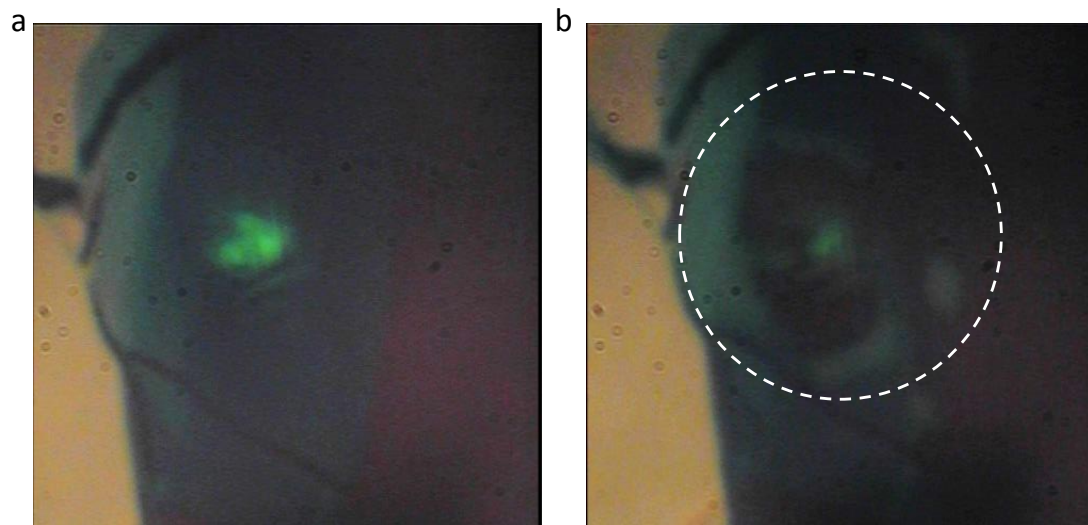


Figure 1.7: a, Photographie optique d'une couche mince de phosphore noir (environ 10 nm) mise sous l'objectif du montage Raman avant d'être excitée. b, Photographie de la même région maintenue en conditions ambiantes après avoir été excitée pendant une heure avec un laser à  $\lambda = 532 \text{ nm}$  et une fluence de  $2 \cdot 10^8 \text{ W cm}^{-2}$ .

Une étude préliminaire par Andreas Dietrich, un étudiant stagiaire permis de capter le processus de dégradation sous l'influence de la lumière sous une fluence constante de  $1 \mu\text{mWcm}^{-2}$ :

Tableau 1.I: Test d'exposition de substrat couvert de phosphore noir à une source ponctuelle en continu.

$\lambda(\text{nm})$	Pas d'oxydation	Signes d'oxydation
400	30 minutes	6 heures
600	17 heures	30 heures
700	60 heures	-

Ces mesures suggèrent que la dégradation est médiée par la lumière, du moins il nous

est apparu important d'approfondir davantage cet aspect. Par ailleurs, les spectres Raman présentés à la figure 1.7 de phosphore noir d'une couche mince estimée à  $< 10$  MCs, montre l'évolution de la surface du phosphore noir avant et après excitation pendant une heure. Le moins que l'on puisse dire, c'est que la CM a subi des dommages importants durant le processus. Les spectres Raman obtenus se composent des trois modes attendus en excitant hors plan, les modes  $A_g^1$ ,  $B_{2g}^1$  et  $A_g^2$ , ainsi qu'un mode associé au substrat de silicium. La figure 1.8 montre l'évolution des spectres Raman en réponse à l'exposition continue à l'air et au laser du phosphore noir allant jusqu'à deux heures. Une décroissance exponentielle reproduit bien les résultats de ces spectres, ce qui démontre que les niveaux de puissance nécessaires par l'excitation Raman sont à un niveau qui permet de sonder la dégradation dans un temps caractéristique de l'ordre de la dizaine de minutes.

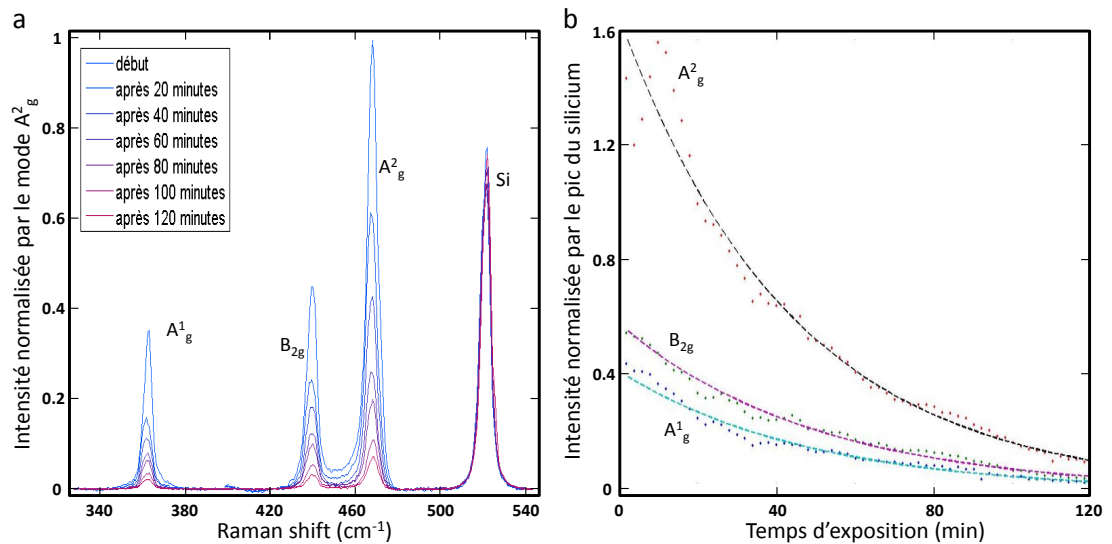


Figure 1.8: a, Évolution du spectre Raman de phosphore mince (environ 10 nm) suite à une excitation cumulative d'une fluence de  $2 \cdot 10^8$   $Wcm^{-2}$  par un laser à  $\lambda = 532$  nm. b, Évolution de l'intensité intégrée des trois modes Raman du phosphore noir suivie d'une décroissance exponentielle avec un taux de décroissance d'environ 48 minutes pour les trois modes.

À partir de ces données préliminaires, il nous est apparu évident que ce problème d'instabilité deviendrait important pour la communauté du phosphore noir. Dans cet état d'esprit, il fut primordial d'identifier les conditions nécessaires et suffisantes à la dégra-

dation. La sonde Raman de dégradation présentée dans la figure 1.8 étant un outil reproductible et quantitatif, nous avons donc sondé la dépendance en fluence de la lumière ainsi que les conditions gazeuses nécessaires à la dégradation. Au total, la présence de lumière, d'oxygène et de vapeur d'eau s'est avérée nécessaire pour reproduire la rapide dégradation du P-noir exfolié. Une tentative de modélisation nous a mené vers des théories physico-chimiques telle la théorie de Marcus-Gerischer. Le développement du modèle nous a mené à pouvoir prédire que le taux de dégradation ait une dépendance de la concentration d'oxygène en présence d'humidité, de la fluence de laser, mais également du nombre de MC du phosphore noir [141].

Cette dépendance de l'épaisseur était inattendue et nous l'avons investiguée plus en détail avec de la microscopie électronique à transmission (TEM). Ces expériences ont été menées à Paris par Étienne Gaufrès, un chercheur postdoctoral du groupe de Richard Martel et Frédéric Fossard du groupe de Annick Loiseau de l'ONERA. Non seulement une dépendance en épaisseur a été confirmée, mais ces expériences ont également permis d'identifier les espèces chimiques intermédiaires du processus et de voir in situ l'évolution de l'oxydation. Le premier article de cette thèse couvre l'ensemble de cette problématique et réussit adéquatement à cerner les causes et dépendances de la dégradation.

### 1.7.3 Spectroscopie Raman du phosphore noir

Le peu de littérature sur le phosphore noir mince (en 2013), surtout autour des questions de caractérisations Raman, a laissé un énorme vide à combler. Pour se mettre en contexte, la spectroscopie Raman a joué un rôle important dans la caractérisation des matériaux 2D. Déjà, la littérature du graphène pullule de modes reflétant des résonances en spectroscopie Raman. Cela est étonnant pour un néophyte étant donné que seuls trois modes de phonons optiques existent, dont deux dégénérés au point  $\Gamma$ . De ses trois modes, seul le mode  $E_{2g}$  (ou bande G) est permis en Raman. Or, dans un spectre Raman une multitude de pics ont été identifiés, comme les bandes D, D', 2D, 2D', D+D', D+D'' etc. Ces modes sont liés à des processus de résonances. La bande D du graphène par exemple provient de la diffusion intervallée d'un électron via un phonon à grande impul-

sion et rétrodiffusée par des défauts. D’ailleurs, le ratio d’intensité entre la bande D et G est reconnu pour refléter la qualité cristalline et plus généralement la quantité de greffons de surface, ce qui rend la spectroscopie Raman un outil primordial à la caractérisation du graphène. Pour plus de détails, il existe une revue de littérature du Raman dans le graphène [142].

Parallèlement à la découverte du MoS<sub>2</sub> comme semi-conducteur avec une bande interdite directe pour 1 MC, les premières études en spectroscopie Raman ont su se montrer incontournables pour tout groupe de recherche. Essentiellement, le spectre Raman à haute fréquence ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ ) se compose de deux modes ( $E_{2g}^1$  et  $A_g^1$ ) et il s’avère que ces deux modes ont des énergies comparables avec un intervalle qui croit avec le nombre de couche. Plus précisément, la différence entre les deux modes est de  $19 \text{ cm}^{-1}$ ,  $21 \text{ cm}^{-1}$  et  $23 \text{ cm}^{-1}$  pour 1, 2 et 3 MCs, respectivement. Identifier l’épaisseur d’une CM de MoS<sub>2</sub> est donc aussi simple que de faire un spectre Raman [143].

L’état de l’art du Raman du phosphore noir mince avant 2014 se limitait au phosphore noir volumique. Comme nous l’avons vu dans la section 1.4, six modes sont permis en Raman, dont trois qui devraient en être observés avec une excitation hors plan. La première étude Raman, par Lannin et Shannanbrook en 1978, a permis d’observer les six modes en plus de signatures de somme de phonons [144]. Ces modes ont été associés à l’absorption simultanée de deux phonons au point  $\Gamma$ . Dans les années qui ont suivi, d’autres groupes ont corroboré l’énergie de ces modes en plus d’observer les deux modes permis en infrarouge, ainsi que des sommes de fréquences également présentes dans le spectre. Tous ses phonons, ou sommes de phonons, proviennent essentiellement de modes à  $\Gamma$  et peuvent être considérés dans cette perspective avec une énergie fixe. La structure de bande calculée des phonons [111], corroborée expérimentalement [37], montre qu’il y a peu de dispersion pour les modes optiques, en comparaison au graphène ou au MoS<sub>2</sub> [145, 146]. Durant la même époque (années 80), la spectroscopie a également servi à conduire dans des études de pressions la transition de phase entre l’état orthorhombique et rhomboédrique [37].

La problématique ici revient à explorer le plus possible les différentes possibilités que le phosphore noir pourrait fournir. Comme la périodicité est interrompue dans une di-

rection, on devrait s'attendre à voir plus de modes pour les couches minces. Plus exactement,  $3n$  fois le nombre d'atomes dans la nouvelle maille élémentaire. Parmi ceux-ci, que ce soit pour le graphène ou les dichalcogénures, il existe des modes d'interaction entre les couches (battement et cisaillement). Présents pour des multicouches, ces phonons se composent de combinaison linéaire de modes de vibration permis pour la monocouche [147].

L'énergie des trois modes principaux a été mesurée pour 1 à 5 MC dans le premier article. En plus de caractériser les couches minces du phosphore noir, on ouvre une boîte de Pandore en détectant d'autres pics sans pouvoir en retracer l'origine.

Un premier mode a pu être associé à un mode infrarouge rendu actif en Raman par un processus de conversion de Davydov. Le sujet a plus tard été explicité dans l'article *Polarization-resolved Raman study of bulk-like and Davydov-induced vibrational modes of exfoliated Black Phosphorus*. Cette étude provient principalement de la contribution d'Anne-Laurence Phaneuf-L'Heureux et nous avons choisi pour cette raison de ne pas l'inclure dans cette thèse. Les éléments clés de l'étude qui ont permis l'identification de ce mode se basent sur des expériences de polarisations en spectroscopie Raman et une analyse de la théorie des groupes pour des couches minces de P-noir [148]. Pour résumer l'argumentaire, on peut montrer par symétrie que pour 2 MC une combinaison hors phase (entre deux couches) de deux modes infrarouges  $B_{2u}$  est permise en Raman et possède une symétrie similaire aux modes  $A_g$ . De plus, le mode infrarouge ( $B_{2u}$ ) est quasiment dégénéré avec le mode Raman ( $A_g^2$ ) vers lequel il se convertit. Cela devrait favoriser un mixage de leurs caractères et la conversion du mode [149]. Pour des couches plus épaisses, plusieurs modes  $A_g^2(B_{2u})$  dégénérés devraient être convertis en un élargissement de Davydov du mode  $A_g^2(B_{2u})$ . Enfin, la conversion de modes n'a pas lieu pour 1 MC et est interdite pour du P-noir volumique à cause de la symétrie de translation dans le plan.

Dans un second temps, nous avons identifié quatre autres nouveaux modes qui ont été étudiés dans le second article de cette thèse. Nous identifions ses modes à des résonances impliquant l'émission de phonons avec une impulsion non nulle et assistées par des défauts. Le processus est équivalent à celui de la bande D' du graphène. D'une cer-

taine façon, cet article fait le pont entre la dégradation du phosphore noir et les spectres Raman.



## CHAPITRE 2

### MÉTHODOLOGIE

#### 2.1 Fabrication et identification des couches minces

##### 2.1.1 Problématique

Les matériaux lamellaires sont reconnus pour leur fort potentiel de développement de dispositifs électroniques ultraminces. Déjà en 2005, Geim et Novoselov ont publié une étude dans laquelle sont isolées des monocouches atomique de graphène, de MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub> et Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> [133] par exfoliation micromécanique par la méthode scotch tape. La figure 2.1 montre un schéma de ce en quoi consiste la méthode de fabrication de couche mince et, comme son nom l'indique, un ruban adhésif peut permettre de briser les liens interatomiques d'un matériau lamellaire qui relie des plans atomiques par des liaisons van der Waals. Cette méthode simple permet d'isoler une couche monoatomique puis de la déposer sur un substrat, tels le quartz, le SiO<sub>2</sub>/Si ou des peaux de carbone. La taille des monocouches obtenues se situe entre 1x1 μm<sup>2</sup> et 10x10 μm<sup>2</sup>. La borne inférieure en taille est fixée par la limite de diffraction de la lumière avec laquelle on identifie les couches minces. En fait, il n'y a pas en réalité de limite inférieure à la taille latérale des couches minces. En terme de limite supérieures, des couches minces de l'ordre des centaines de micromètres ont déjà été observées par plusieurs groupes de recherche, mais l'isolation de surface macroscopique reste anecdotique avec la méthode scotch tape.

L'usage de la méthode scotch tape est primordial dans le contexte académique pour l'exploration de nouveaux matériaux lamellaires. La qualité des échantillons obtenus est reconnue comme élevée et leur taille micrométrique est suffisante pour la plupart des expériences visant à produire des preuves de concepts pour des dispositifs électroniques. Elle permet de procéder à toute une gamme d'expériences dans le domaine de l'optique via des mesures limitées par la diffraction de la source. Parallèlement, ses surfaces monoatomiques sont amplement adaptées à des expériences impliquant des fais-

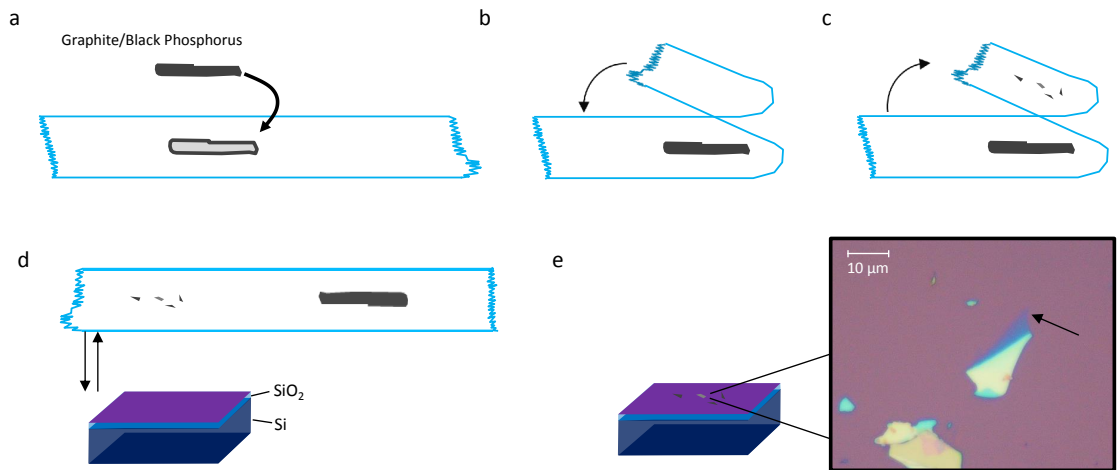


Figure 2.1: Schéma de la méthode scotch tape. a, Un matériau lamellaire, par ex.: du graphite ou du phosphore noir, est déposé sur un ruban adhésif. b, Un bout du ruban est replié sur le matériau et se colle à la surface. c, En décollant le ruban, des morceaux plus ou moins minces du matériau sont séparés du volume et attachés au ruban adhésif. d, On applique le ruban adhésif sur un substrat, de préférence du  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , et on retire le ruban adhésif. e, Des morceaux et des couches minces du matériau sont déposés. La photographie dans e, est du phosphore noir où la pointe a été mesurée à 1.9 nm, ce qui correspond à trois monocouches d'épaisseur.

ceaux d'électrons comme le TEM ou des mesures avec des rayons X. D'un autre côté, les limitations de la méthode sont nombreuses. L'efficacité du procédé est aléatoire autant sur la probabilité de produire des couches minces que leurs emplacements sur le substrat. Ces contraintes impliquent que la méthode est incompatible avec des applications industrielles. De plus, la superficie des couches minces produite, de l'ordre du micromètre carré, réduit son champ d'application lorsque des surfaces de l'ordre du  $\text{cm}^2$  sont souhaitées, comme dans le domaine de la photovoltaïque. Plusieurs autres alternatives que l'exfoliation mécanique ont été développées au cours des dernières années pour produire du phosphore noir mince.

La méthode la plus répandue consiste à intercaler les plans cristallins du P-noir en milieu aqueux dans un solvant: N, N-diméthylformamide [150], diméthyle sulfoxyde [150], cumyl hydroperoxyde [32] ou N-méthyl-2-pyrrolidone [151]. Cette liste n'était pas exhaustive. En général, cela produit un grand volume de flocons inférieurs à  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  exfolié avec une certaine distribution en épaisseurs de quelques monocouches d'épaisseur [152].

Les études mentionnent que la cristallinité est conservée. Cette méthode n'est cependant pas adaptée pour des applications du P-noir en optoélectronique ou pour des études de spectroscopie, où une surface uniforme supérieure à  $1 \mu\text{m}^2$  est souhaitée.

Une autre méthode un peu similaire consiste à broyer le phosphore noir massif avec des billes d'acier [153]. Au final, cette méthode n'isole pas spécialement des couches minces, mais produit une mousse avec une grande surface de contact, ce qui le rend adapté pour faire des réactions avec un catalyseur.

En présence de phosphore noir exfolié, des méthodes d'amincissement par gravure plasma d'argon [154] et d'oxygène [155] ont été développées. Dans le second cas, une réorganisation de surface avec l'oxygène produit une couche protectrice d'oxyde de phosphore stable à la surface. Dans l'état de l'art actuel, cette méthode d'amincissement demeure complémentaire à l'exfoliation mécanique.

Une dernière méthode, avec un haut potentiel commercial, est de faire croître du phosphore noir par dépôt en phase vapeur. Il n'y a pas, pour le moment, de résultat concluant pour le cas du phosphore noir, et ce malgré plusieurs tentatives ingénieuses comme par évaporation dans une enclume [156], en déposition par ablation laser [19], par dépôt direct par sublimation sur du titane [157] ou par dépôt sur un substrat de phosphore noir [158]. Cette méthode de croissance pourrait toutefois permettre de produire des échantillons avec des tailles de l'ordre du  $\text{cm}^2$  et avec une MC d'épaisseur. Étant donné l'importance du point de vue industriel, c'est tout le potentiel du phosphore noir qui en dépend.

Dans le contexte de cette thèse, il nous est apparu évident que pour produire de bons échantillons de phosphore noir de haute qualité, l'exfoliation micromécanique était l'option la plus rapide et efficace.

Si l'on veut obtenir des CMs avec un bon rendement, il faut considérer comment on produit l'exfoliation mécanique. La figure 2.1 présente un schéma de base de l'exfoliation. En pratique, cela demande du doigté et un contrôle de toutes les étapes menant à l'obtention de couches minces. Les prochaines sections suivent les étapes du procédé de fabrication de phosphore noir selon l'ordre de préparation. D'abord, nous discuterons des différentes sources de phosphore noir, dans le but de bien cerner la bête. Ensuite, nous

introduisons les substrats sur lesquels le phosphore noir a été déposé et les traitements chimiques qui doivent être utilisés pour obtenir des niveaux de propreté compatibles avec l'expérience d'exfoliation. Le montage est décrit, puis on abordera les différentes méthodes d'exfoliation micromécanique développées dans cette thèse. Avec une métrique appropriée, les méthodes d'exfoliation sont évaluées selon leur rendement moyen. Le processus de repérage de couche mince au microscope et finalement la confirmation de l'épaisseur avec le microscope à force atomique sont décrites.

### 2.1.2 Phosphore noir

Historiquement, les premières croissances de phosphore noir étaient polycristallines. La figure 2.2a montre ce à quoi devait ressembler le phosphore noir à l'époque des premières croissances de Bridgman en 1914. La figure 2.2b vient d'une adaptation de la recette de Brown et Lundvist, qui implique une croissance via une cristallisation de phosphore noir dans du bismuth liquide. La forme volumique ressemble à des aiguilles de quelques dizaines de micromètres et de l'ordre du centimètre en longueur. À l'origine de ce qui donnera la vague japonaise, le phosphore noir, tel que vu dans la figure 2.2c, est plutôt monocristallin avec des domaines de l'ordre du centimètre carré et des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Dans la figure 2.2d, une croissance selon la méthode développée par Nilges et coll., qui implique une croissance avec du bismuth en phase vapeur dans une ampoule à basse pression. La forme de ce phosphore est très polycristalline avec une distribution des domaines dans une configuration en forme de cocotte de pin, avec un centre dur et des excroissances en forme de petits rubans qui peuvent être arrachés avec difficulté du volume. Une remise en contexte des différents types croissances est développée dans la section 1.5 portant sur l'histoire du phosphore noir.

Dans le cadre de cette thèse, du phosphore noir provenant de deux fournisseurs a été utilisé: *Smarts Element* et *HQ Graphene*. Les figures 2.2e et f montrent un exemple respectif du phosphore noir vendu par ses compagnies. Sans qu'ils fournissent explicitement leurs méthodes de croissance, mais seulement par la morphologie, on peut associer le phosphore noir de *Smarts Element* à une croissance de type Nilges (figure 2.2d), alors

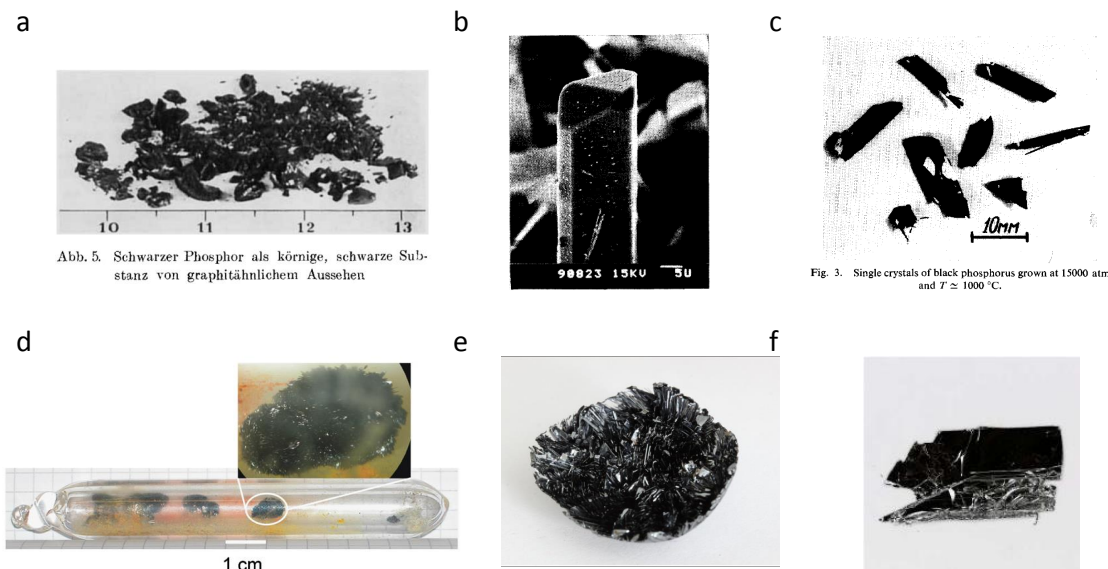


Figure 2.2: Types de croissance de phosphore noir. a, Photographie de phosphore noir produit par transition de phase de phosphore blanc, après nettoyage, tiré de [74]. b, Image de microscopie électronique à balayage d'une croissance en milieu aqueux de bismuth, tiré de [21]. c, Phosphore noir cristallisé à partir de sa phase liquide à une pression de 1,5 GPa et un gradient de température tournant autour de 1000°C, tiré de [31]. d, Photographie d'une croissance en ampoule par transfert en phase vapeur, tiré de [30]. e, et f) Photographie de phosphore noir fourni respectivement par les fournisseurs *Smart Elements* et *HQ Graphene*. Dans les figures e et f, il n'y a pas de barre d'échelle, mais d'après les informations disponibles, la longueur du phosphore noir est d'environ 1 cm.

que celui de *HQ Graphene* a toutes les apparences de celle de la méthode de Boksha (figure 2.2c). Au-delà de la recette, c'est la morphologie qui importe. La première source possède des domaines monocristallins de l'ordre de  $100 \mu\text{m} \times 2 \text{ mm}$ , alors que la seconde est plutôt de l'ordre  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ . Dans les deux cas, l'épaisseur (perpendiculaire au plan lamellaire) est similaire ( $100 \mu\text{m}$ ). La pureté des deux sources est comparable soit 99,998 % pour le phosphore noir de *Smarts Element* et 99,995 % pour celui de *HQ Graphene*.

À l'aide d'une pince à bout pointu, on peut avec beaucoup de dextérité exfolier mécaniquement le phosphore noir. Le processus est analogue à celui d'ouvrir les pages d'un livre mouillé. Au touché, cela s'apparente à passer un rabot sur une petite planche de bois, avec la partie exfoliée qui se replie dans une torsion non réversible. Dans le

cas de cristaux de taille inférieure en épaisseur au rayon de courbure de la pointe d'une pince (c'est-à-dire de l'ordre de 100-200 micromètres d'épaisseur), cette exfoliation par la pointe n'est pas envisageable et il est probable que l'on ne échappe le morceau de phosphore, car le morceau de phosphore va s'envoler en réaction à la force induite par la pince. On verra plus loin que ce type de préexfoliation peut être utilisé pour isoler des monocristaux avec des surfaces propres et mieux adaptées à l'exfoliation micromécanique. L'intuition à ce point-ci nous dit que la seconde source, de par sa taille, doit avoir un avantage sur la première et doit être meilleure pour l'exfoliation de couche mince... et c'est vrai! Il n'y a pas de contrepartie à cet avantage. Cependant, en 2013 la phosphore noir de *Smarts Element* était la seule source disponible commercialement. Nous avons donc eu à développer une bonne compréhension de l'exfoliation pour les deux types de morphologie. Cela nous permet de quantifier l'exfoliation pour différentes tailles de cristaux et rend cette méthodologie d'autant plus souple pour d'autres matériaux lamellaires. Il est bon de préciser ici que pour la plupart des matériaux bidimensionnels, la majorité des cristaux volumiques ont une forme similaire à celles présentées dans la figure 2.2f.

### 2.1.3 SiO<sub>2</sub>/Si: un substrat de choix

Réussir à exfolier 1 MC de phosphore noir c'est bien, mais encore faut-il savoir la reconnaître quand on la voit! Déjà en 2004, Geim et Novoselov se servaient de substrats de SiO<sub>2</sub>/Si, pour déposer du graphène, avec des épaisseur d'oxydes de silicium de 100 nm, 300 nm ou encore 500 nm. La raison de ce choix de substrat provient du jeu d'interférence constructive de la lumière visible entre la couche mince et le silicium intercalé par un oxyde de silicium qui est transparent dans le visible. La figure 2.3a montre un schéma du principe d'interférence dans un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si. On peut calculer essentiellement l'effet d'interférence dans le matériau en connaissant, pour une certaine longueur d'onde, la constante diélectrique du matériau, l'épaisseur du matériau déposé et l'épaisseur d'oxyde. La constante diélectrique d'un matériau très minces va dépendre de l'épaisseur [159]. Cela nous laisse deux degrés de liberté que l'on peut contrôler qui peuvent servir à identifier le nombre de couche d'un matériau: l'épaisseur de l'oxyde et

la longueur d'onde d'excitation. La figure 2.3c nous montre que dans le cas du MoS<sub>2</sub> avec une excitation de 532 nm, l'interférence constructive des matériaux est optimisée pour des épaisseurs d'environ 91, 273, et 450 nm. La figure 2.3b provenant d'un autre article portant sur le MoS<sub>2</sub>, se concentre sur une monocouche et regarde l'intensité de la lumière en transmission en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur d'oxyde. On peut se servir de cette figure de deux façons: premièrement on peut chercher à obtenir une certaine épaisseur d'oxyde de silicium de sorte qu'en filtrant bien la lumière, on optimise le contraste optique à une certaine longueur d'onde et ainsi rendre plus aisée l'identification de la monocouche; deuxièmement, on peut avoir dans son laboratoire un certain substrat très particulier, 291 nm d'oxyde de silicium sur silicium, ce qui permet de recréer la couleur de la couche mince à partir de la distribution du contraste. Par exemple avec un substrat de 290 nm, voir la figure 2.3d, on voit que l'intensité relative est constante dans le spectre visible avec une légère baisse de rouge, donc pour un substrat mauve, la monocouche devrait être très ressemblante, mais être un peu plus mauve-foncé voir bleuté.

La figure 2.3d montre une couche mince de phosphore noir, inférieure à 10 nm d'épaisseur, sur un substrat de (293 nm) SiO<sub>2</sub> sur silicium, censée optimiser le contraste optique et dans la figure 2.3e le même morceau qui a été retiré du substrat par du polydiméthylsiloxane (PDMS) volumique. Ici le PDMS joue le rôle d'un ruban adhésif plus propre. Nous y reviendrons dans les prochaines sections. On note dans la seconde image que la couche mince de phosphore noir ne bénéficie pas de conditions d'interférences favorables comparativement au SiO<sub>2</sub> sur silicium. Cela a pour effet qu'elle perd de sa couleur et devient translucide, mais reste malgré tout encore visible. Excité par une source monochromatique et hors résonance, le coefficient d'absorption d'une couche mince est linéaire avec l'épaisseur et peut servir de métrique pour quantifier l'épaisseur d'un matériau sur un substrat uniforme [162, 163]. Dans le contexte de cette thèse, nous profiterons toujours des conditions d'interférence favorables de l'oxyde de silicium sur silicium, comme c'est d'ailleurs le cas pour la très vaste majorité des études dans le domaine des matériaux lamellaires minces.

Après avoir fait l'essai de trois différents choix d'épaisseur d'oxyde (90, 291, et

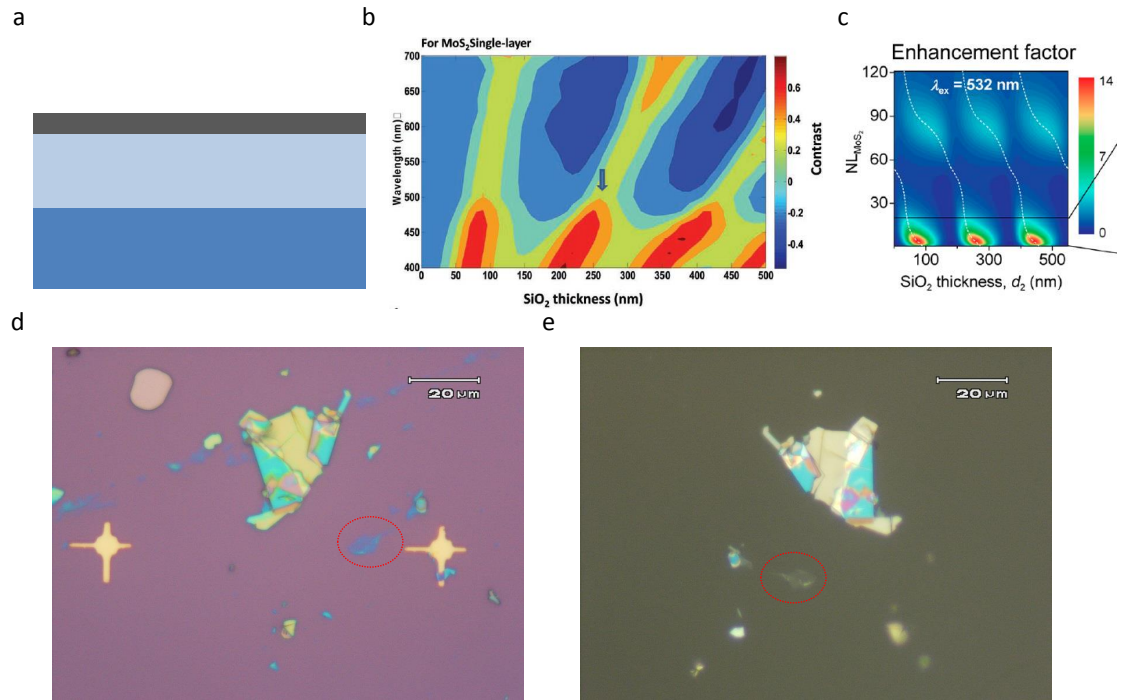


Figure 2.3: Effet de l'interférence constructive-destructive d'une couche mince sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si. a, Schéma du chemin optique présentant une interférence constructive. b, Simulation du contraste optique pour une monocouche de MoS<sub>2</sub> pour différentes épaisseurs d'oxydes et de longueurs d'onde d'excitation, tiré de [160]. c, Simulation de l'augmentation de l'intensité Raman avec une excitation de 532 nm pour différentes épaisseurs d'oxyde (comparativement à ce qui serait émis sur un substrat sans oxyde) dans le cas du MoS<sub>2</sub>, tiré de [161]. d et e, Photographie de phosphore noir micro-exfolié respectivement sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si et transféré sur un morceau de PDMS, respectivement. Les régions encadrées en rouge dans les figures d et e montrent une couche mince de phosphore noir.

305 nm), le choix s'est arrêté sur des substrats de 291 nm de SiO<sub>2</sub>/Si. Il était vendu en paquet de 25 gaufres avec une épaisseur d'oxyde variant nominale entre 283 et 293 nm sur toute la gaufre (de six pouces). Cette variation est inhérente au processus de gravure, n'altère pas la qualité des échantillons, mais peut expliquer à elle seule pourquoi la couleur des couches minces ou du substrat est sujette à fluctuer d'un échantillon à l'autre. Des marqueurs de positions en or ont été déposés sur les substrats de silicium par lithographie pour faciliter le repérage optique. Au début de ma thèse, les substrats étaient clivés à partir de la gaufre en morceau de 1 x 1 cm<sup>2</sup> et traités chimiquement par



une recette acétone/IPA:

- Sonication pendant 10 minutes dans de l'acétone.
- Sonication pendant 10 minutes dans de l'isopropanol.
- Rincer avec de l'isopropanol (IPA).
- Sécher rapidement avec un jet d'azote.

Si une exfoliation n'a pas permis de produire des couches minces prometteuses, le phosphore noir peut subséquentement être enlevé mécaniquement en frottant vigoureusement le substrat avec un tissu doux enduit d'acétone. Ensuite, en réappliquant la première recette chimique, les substrats peuvent être réutilisés pour de nouvelles exfoliations.

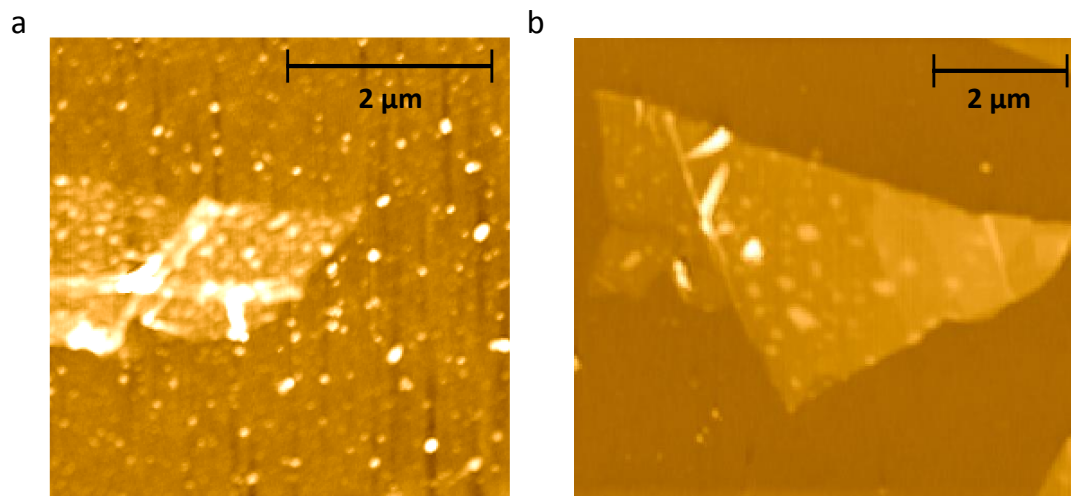


Figure 2.4: Comparaison entre deux types de traitements de substrats. a Image AFM d'une bicouche (1,3 nm) de phosphore noir exfolié sur un substrat ayant subi le traitement acétone/IPA. b Image AFM d'une couche mince dont la partie la plus mince à gauche est une tricouche de phosphore noir (1,8 nm) exfolié sur un substrat ayant été nettoyé avec un traitement piranha.

Ce nettoyage a l'avantage d'être rapide et permet de réutiliser les substrats en enlevant les morceaux de phosphore noir résiduels, mais a comme défaut qu'à long terme le frottement mécanique égratigne la surface. De plus, on observe à l'AFM que la surface

n'est jamais exempte de saleté, comme on peut le voir dans la figure 2.4a. Bien entendu, cela est compromettant pour la qualité des couches minces au point que cela rend ardue la caractérisation en épaisseur et ne permet pas de diagnostiquer si la surface de phosphore noir est couverte d'oxydation ou en est exempte. Un nettoyage plus efficace consiste à faire subir au substrat un traitement piranha:

- 15 minutes dans un mélange de trois portions d'acide sulfurique pour une portion de peroxyde d'hydrogène.
- Rincer trois fois dans de l'eau dé-ionisée.
- Rincer avec de l'IPA.
- Sécher rapidement avec un jet d'azote.
- Conserver dans une fiole en verre préalablement rincée à l'acétone puis sans sécher à l'IPA et fermer non hermétiquement le contenant.

Le rinçage à l'IPA a pour but de permettre un séchage rapide et uniforme sans laisser de cernes, contrairement à l'acétone. Les fioles sont fermées non hermétiquement afin qu'elles ne contaminent pas la boîte à gants. On voit bien dans l'image AFM de la figure 2.4b que cette attention particulière à la propreté est utile et permet de produire du phosphore noir propre sur des substrats. On note quand même la présence de picots sur la surface du phosphore noir avec les deux méthodes. Cela peut être associé à l'oxydation, comme nous le décrivons plus en détails dans le chapitre 3. Les exemples de la figure 2.4 reflète bien la tendance des échantillons tels que mesurée à l'AFM avec les deux méthodes, mais ils ne sont qu'à titre indicatif. L'ensemble des manipulations participent à l'état de propreté final et une seule erreur de manipulation peut altérer drastiquement l'intégrité de la surface.

#### **2.1.4 Montage d'exfoliation et de caractérisation à l'AFM**

Maintenant que l'on a vu l'exfoliation du phosphore noir et le dépôt sur un substrat, regardons le montage expérimental. Comme discuté dans la section 1.7.2, la surface de

phosphore noir est sujette au mouillage, ce qui est associé à de la dégradation. La façon d'éviter ce problème consiste à utiliser une boîte à gants. Celle utilisée dans le cadre de cette thèse servait essentiellement de patère à chemises de laboratoire avant d'être remise en fonction avec l'aide d'Étienne Gaufrès. Comme le système de recyclage d'azote n'était pas en état de marche, la boîte à gant fonctionne en circuit ouvert, c'est-à-dire que de l'azote du bâtiment est introduit dans la chambre et est évacué par la surpression du gaz (à 1,3 atm) à travers une valve de surpression et des fuites inhérentes à la chambre.

Afin de réduire le niveau d'oxygène et de vapeur d'eau résiduelles incluses dans l'azote, un filtre au charbon permet de filtrer le gaz avant son insertion dans la chambre. Hebdomadairement, le filtre d'environ 200 g de charbon est dégazé par un chauffage à 300°C pendant 3 heures, ce qui a pour effet de vider les pores de carbone. Nous n'avons pas eu accès à un détecteur d'oxygène ou d'eau, en dehors d'un détecteur d'humidité relative dans l'air (allant de 0-100 %), mais au vu des images AFM subséquentes, ce système de filtrage nous est apparu suffisant pour conserver un environnement favorable pour produire des couches minces de phosphore noir.

L'intérieur de la boîte à gant contient un AFM et un microscope optique, occupant la quasi-totalité de l'espace de la boîte à gant, ainsi que les éléments constituant l'expérience d'exfoliation et les fioles contenant des substrats prêts pour l'exfoliation ou déjà utilisés. Comme la boîte n'avait pas d'entrée étanche adaptable pour les câbles de l'AFM, nous avons enlevé la porte du sas de transfert et remplacé par un morceau de plexiglas avec un trou pour les fils, puis calfeutré le tout avec un scellant à base de silicone. Ce choix a eu pour conséquence que pour insérer ou enlever quelque chose de la boîte à gant, on doit littéralement enlever la vitre contenant les gants et donc d'exposer la chambre à l'air. À chaque fois, nous avons évalué que maintenir la chambre sous flux d'azote pendant 12 heures permettait d'atteindre un bas niveau de contaminants gazeux.

Comme nous le verrons par la suite, l'usage du microscope optique et de l'AFM est primordial pour caractériser la taille, l'épaisseur et le nombre de couches minces, ainsi que le niveau de dégradation après l'exfoliation. Ces appareils étaient essentiels pour produire et mesurer l'épaisseur des couches minces. Comme on peut le constater à la figure 2.5, le volume restreint de l'enceinte de la boîte a été un défi et il a fallu bien

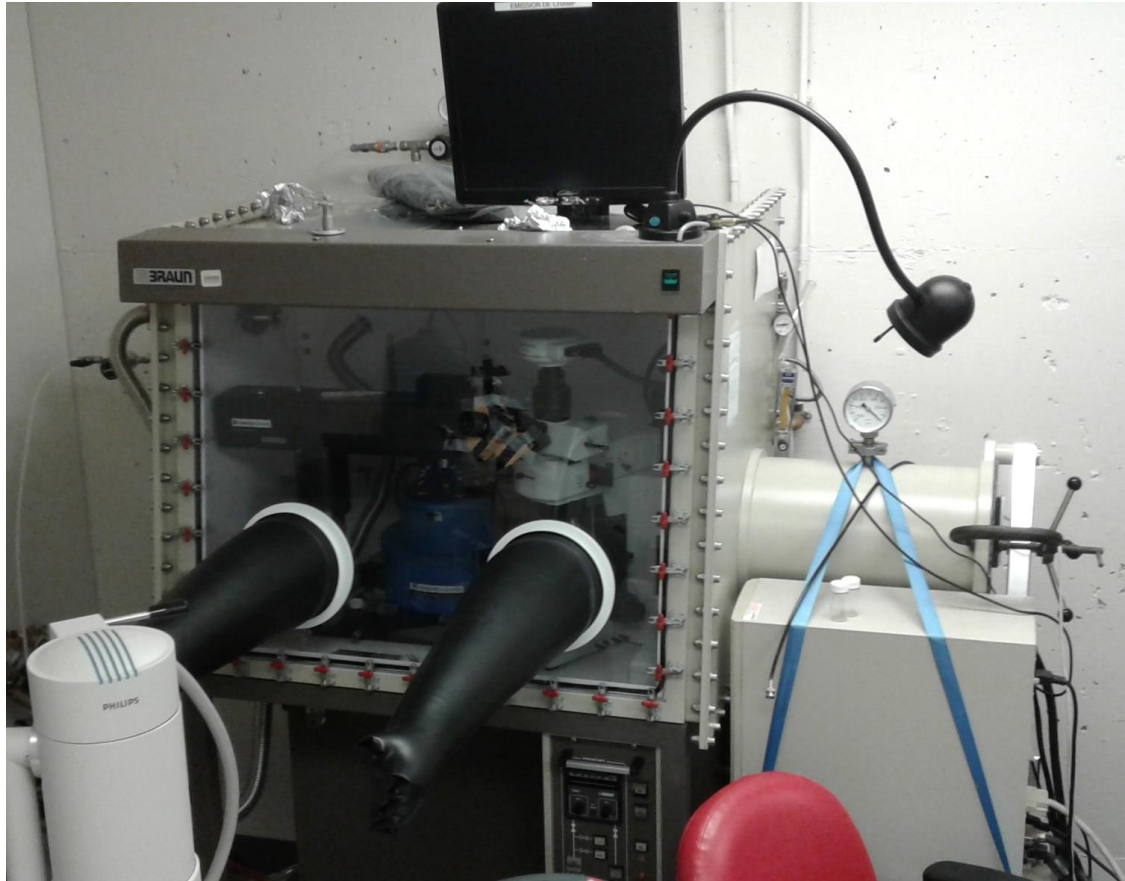


Figure 2.5: Photographie de la boîte à gant servant à l'exfoliation, le repérage optique et la caractérisation avec l'AFM.

coordonner les différentes étapes de fabrications et de caractérisations pour arriver à être opérationnel.

Pour compléter le tableau, le sas de transfert de la boîte à gants est condamné pour faire passer le câblage des appareils ce qui expose périodiquement l'enceinte à l'air et la poussière. Conséquemment, les échantillons sont conservés après leurs caractérisation dans des fioles lavées à l'acétone suivi d'un rinçage à l'IPA et muni d'un couvercle en téflon scellé avec de la paraffine (Parafilm M). Dans le cadre d'expériences optiques, un cryostat peut être inséré dans la boîte à gant et mis sous vide ( $10^{-2}$  torr, soit un vide primaire) sans que la chambre soit exposée à l'air. Ainsi tous les échantillons utilisés dans cette thèse ont pu être préservés à tout moment sans être exposé librement à l'air ou plus d'une heure dans un vide d'environ  $10^{-2}$  torr, avant d'être pris en charge par une

pompe turbo offrant un vide inférieur à  $10^{-5}$  torr.

### 2.1.5 Repérage et caractérisation de l'épaisseur des couches minces

Le choix d'un substrat peut être fait de sorte que l'on puisse identifier avec un microscope optique l'épaisseur des couches minces. La méthode consiste à utiliser d'abord le contraste optique pour l'identification d'une couche mince et l'épaisseur exacte est ensuite vérifiée mécaniquement avec un microscope à force atomique.

Plus exactement, le processus rétroactif de détection de couches minces consiste à inspecter la surface des échantillons avec un microscope optique avec un grossissement 50 X (pour un champ de vision de  $100 \times 100 \mu m^2$ ) à travers un filtre passe-haut de 580 nm afin d'assurer un éclairage dans le rouge, région dans le spectre optique où le contraste optique est optimal. Ensuite, on prend une photo de la région d'intérêt et on mesure le contraste optique défini par:

$$C_{rouge} = \frac{r_{substrat} - r_{matériau}}{r_{substrat}}, \quad (2.1)$$

où  $C_{rouge}$  est le contraste optique,  $r_{substrat}$  et  $r_{matériau}$  sont les valeurs moyennes du canal rouge sur la photo enregistrée en format rgb des régions du substrat et du matériau, respectivement. Les couches minces sont associées à une valeur faible du contraste. Les figures 2.6a et b montrent des photographies prises avec un microscope optique d'une couche mince de phosphore noir (2 MC) avec et sans filtre passe-haut à 580 nm. La bicouche de phosphore noir apparaît mauve pale dans l'image, un peu comme le substrat, alors qu'avec l'image avec filtre la couche mince devient un mélange de rouge un peu de noir (c'est-à-dire un contraste optique positif, mais faible). Dans le premier article présenté dans cette thèse, une calibration du contraste avec le nombre de couches est présentée (voir la figure 3.9) et montre une croissance monotone du contraste jusqu'à 6 nm d'épaisseur mesurés à l'AFM, soit environ 11 couches. Pour des épaisseurs inférieures à 5-6 monocouches, le phosphore noir donne une impression de quasi-transparence. Cependant, cette métrique n'est pas suffisante pour identifier une couche mince. Par exemple, la figure 2.6c montre ce qui semble être une couche mince,

mais le retrait du le filtre passe-bande, donne une teinte verdâtre. Cette couche mesure en réalité 26 nm d'épaisseur.

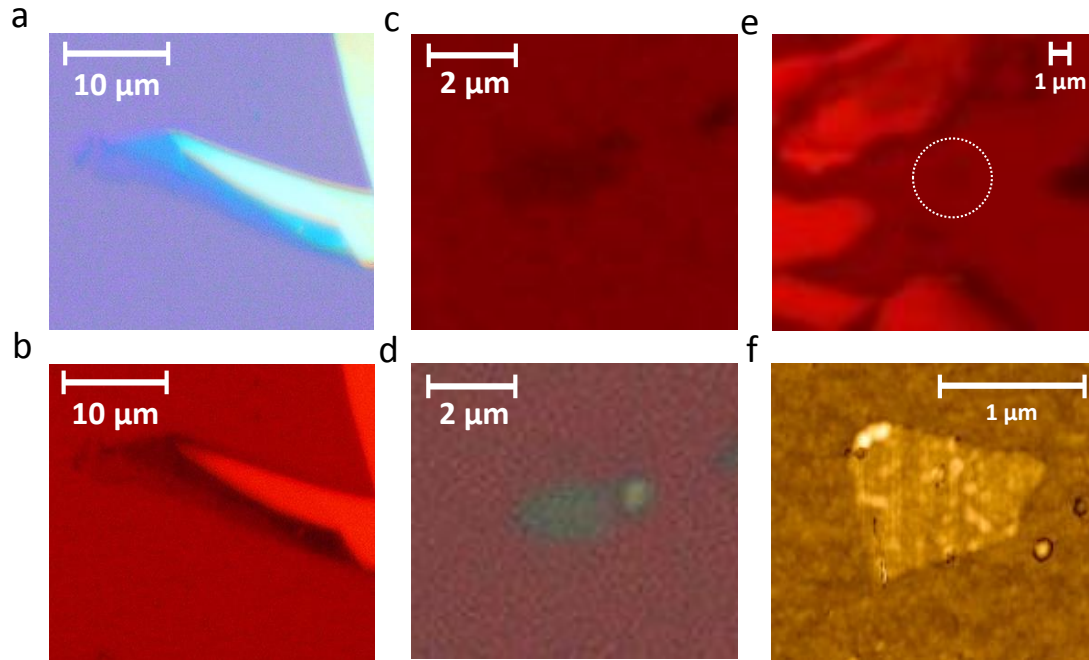


Figure 2.6: Exemple de contraste optique pouvant déterminer la présence de couche mince. a et b, Image d'une bicouche de phosphore noir déposé sur 291 nm de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  respectivement en pleine couleur et à travers un filtre passe-haut. c et d, images d'un morceau de phosphore noir épais déposé sur 291 nm de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  respectivement en pleine couleur et à travers un filtre passe-haut. e et f, une photographie d'une bicouche de phosphore noir vue à travers un filtre passe-haut et une image AFM de la zone encadrée en blanc (en e) déposé sur 305 nm de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

On peut expliquer ce comportement du contraste en se reportant à la figure 2.3c dans laquelle on peut voir qu'à une longueur d'onde d'excitation donnée, il existe plusieurs épaisseurs de même contraste optique. Heureusement, la périodicité à laquelle le contraste optique se répète n'est pas la même pour toutes les longueurs d'onde d'excitation. En fin de compte, l'image en couleur s'avère un bon point de repère puisque la couleur observée est la convolution de tous ces contrastes. La photographie de la figure 2.6d montre une couche mince de phosphore noir verdâtre et donc un processus d'interférence n'impliquant pas une couche mince.

Il est important de considérer également que la mesure du contraste optique d'une

couche mince est convoluée par la limite de diffraction de la lumière à cette énergie. Cela correspond à environ 400 nm pour un faisceau gaussien de photons à  $\lambda = 600$  nm dotée d'une lentille avec une ouverture numérique de 0.5. Ainsi, un petit morceau de phosphore noir verra systématiquement son contraste optique être sous-évalué par l'interférence du substrat adjacent. La figure 2.6e montre un exemple de ce qui semble n'être rien du tout, mais qui s'est ensuite révélé à l'AFM (figure 2.6f) comme une bi-couche de phosphore noir d'environ  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Donc tout ce qui présente avec une taille inférieure à  $1 \mu\text{m}^2$  est intrinsèquement difficile à imager.

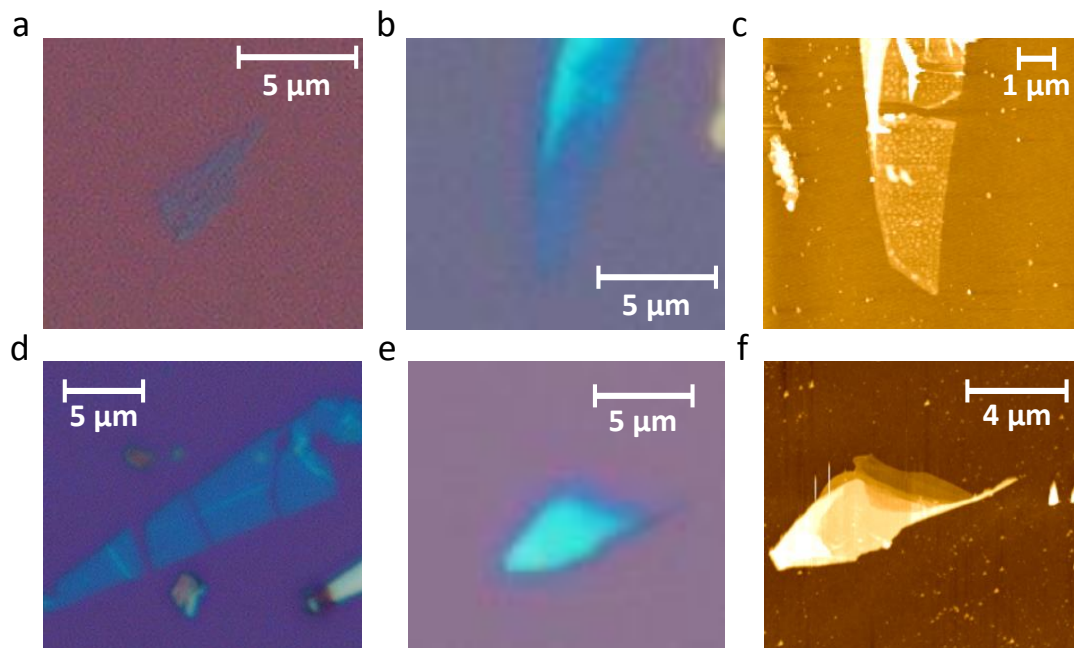


Figure 2.7: Exemple d'images optiques où la résolution est limitée par la dimensionnalité du phosphore noir. a, Photographie d'amas de phosphore noir de mêmes épaisseurs séparés entre eux de sorte que la résolution spatiale soit suffisante pour les distinguer. b, Image optique d'une couche mince d'une couleur non uniforme résolue avec une image AFM, en c, où deux couches minces séparées d'environ 300 nm sont présentées. d, Image d'une couche mince avec des rainures présentes à la surface. e, Image optique d'une couche mince de phosphore noir présentant un dégradé non continu de couleur et une image AFM de la même région avec des plateaux bien définis, mais avec des surfaces inférieurs à la limite de diffraction de la lumière.

De même, en observant des échantillons de tailles supérieures à un micron carré on peut voir des incohérences apparentes qui reflètent les dimensionnalités du phosphore

noir exfolié. La figure 2.7a montre une couche mince de phosphore noir avec juste assez de résolution pour voir que le morceau est composé de différentes minces lanières de phosphore noir. Une séparation entre les couches plus étroites est présentée à la figure 2.7b, d'où il est possible de percevoir une légère modulation de la couleur. L'image AFM nous montre toutefois une séparation d'environ 340 nm qui coupe l'échantillon en deux.

À l'opposé, la figure 2.7d nous montre que parfois des cisaillements d'une largeur comparable à la limite de diffraction peuvent également être observés. Ce cas correspond à un repliement d'une couche mince sur elle-même. Cela peut être pris comme point de repère pour confirmer qu'une couche est bien mince. La plupart du temps, une couche mince est attachée à un morceau volumique et la discrétisation entre la couche mince et épaisse est abrupte et ressemble à des arrêtes bien définis. Encore une fois, un autre phénomène d'interférence peut survenir entre plusieurs couches ayant des surfaces inférieures à 500 nm. La figure 2.7e montre une photographie d'un morceau de phosphore noir avec un dégradé continu de couleur et, en se rapportant à l'image AFM de la même région figure 2.7f on voit que ce dégradé est composé d'une succession de six épaisseurs. Dans le cadre d'une thèse basée sur des mesures optiques, ce type d'échantillon n'est que peu intéressant, puisque les différentes couches ne peuvent pas être isolées avec un laser.

Au niveau de propreté utilisée pour fabriquer du phosphore noir, il peut arriver que des dépôts apparemment biologiques offrent des ressemblances avec du phosphore noir mince. ceux-ci peuvent toutefois être identifiés optiquement. Un premier type de résidus a une couleur semblable à une couche mince, mais avec une morphologie en forme de tache, sans arêtes bien précises, tel que présenté à la figure 2.8a. Dans ce cas, un simple cliché à l'AFM permet de montrer une surface rugueuse et collante pour la pointe, ce qui est incompatible avec un matériau lamellaire. Un autre type de résidus présenté à la figure 2.8b possède une palette de couleur qui peut être confondue avec un échantillon mince avec des arrêtes relativement bien définies, mais les couleurs sont non uniformes avec des taches par endroit. Enfin il s'agit ici de la base, mais la présence d'un flou dans l'image reflète la présence de phosphore noir non attaché à la surface. Un morceau de



phosphore noir entouré d'une bande noire vient d'un morceau très épais. Un exemple de ces deux cas est présenté dans les figures 2.8c et d, respectivement. Dans ces deux derniers cas, on peut voir la présence de taches à la surface; celles-ci sont associées à de l'oxydation.

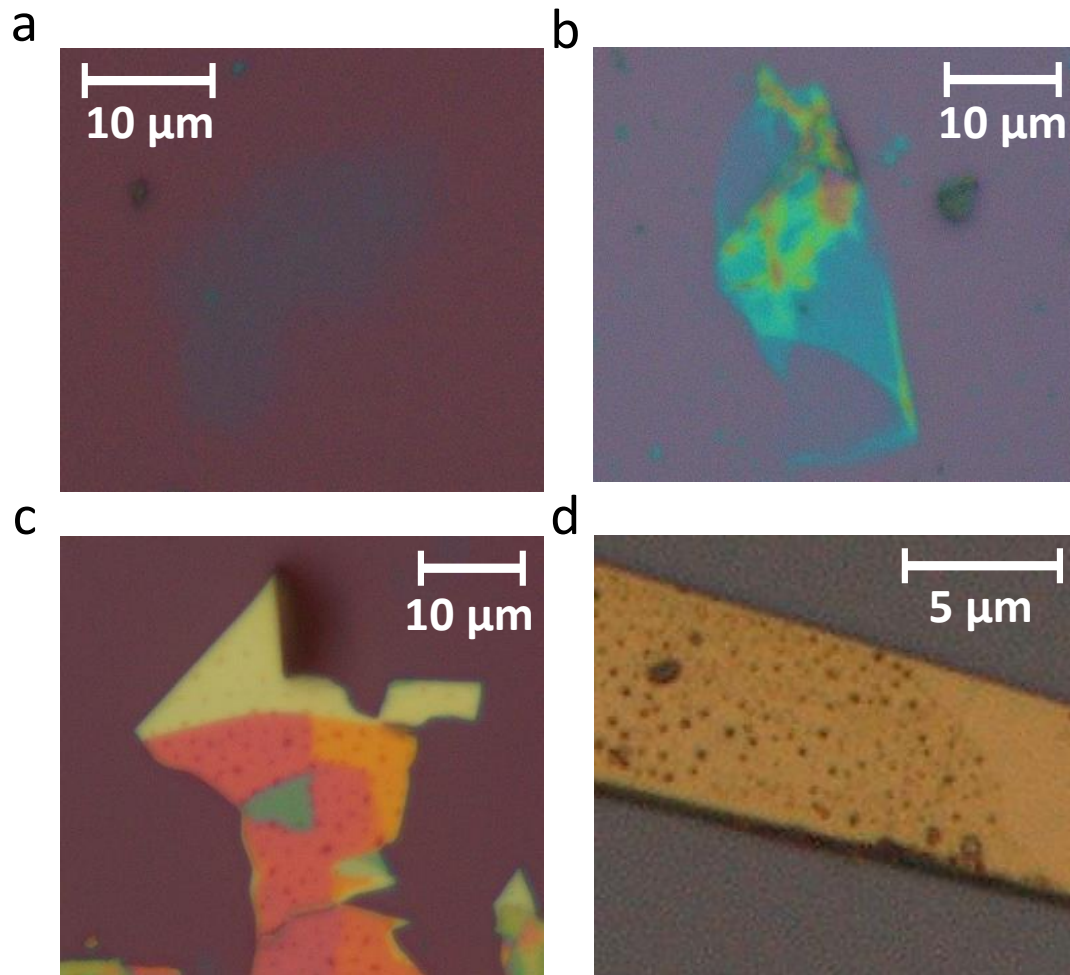


Figure 2.8: Exemples de signature optique ne reflétant pas des couches minces de phosphore noir. a et b, Des résidus sur le substrat qui possèdent une palette de couleur analogue à des couches minces de phosphore noir. c, Image optique d'un morceau épais de phosphore noir possédant des taches à la surface. Une région floue sur l'image reflète un bout du phosphore noir partiellement décollé du substrat. d, Image optique d'un échantillon très épais de phosphore noir marqué par la présence de bulles et un contour très prononcé.

Avec ces indications optiques, on identifie les cristaux de P-noir qui ont l'air uni-

forme et mince. Ceux-ci sont ensuite mesurés en épaisseur par AFM et en rétroaction, le contraste optique est corrélé avec l'épaisseur. La figure 2.9 est tiré du premier article et présente le contraste optique de l'équation 2.1 versus l'épaisseur perçue à l'AFM et ce pour deux épaisseurs d'oxyde de silicium dans le cas des couches minces de phosphore noir. Cette figure est intéressante, car elle montre deux substrats avec des épaisseurs d'oxyde relativement semblable. Toutefois, une monocouche tend à avoir un contraste optique faible avec le 291 nm d'oxyde et nul sur 305 nm d'oxyde. Sans contraste optique, il est quasiment impossible de repérer une MC. Pour illustrer ce propos, à la figure 2.6 présente une bicouche de phosphore noir sur 305 nm d'oxyde. Dans le cas des substrats de 291 nm d'oxyde de silicium, le contraste optique reste constant pour des couches avec un nombre de monocouche ( $n$ ) de 1, 2 ou 3. Une calibration n'a donc pas pu être possible, ce qui n'a pas permis de pouvoir s'affranchir de l'AFM.

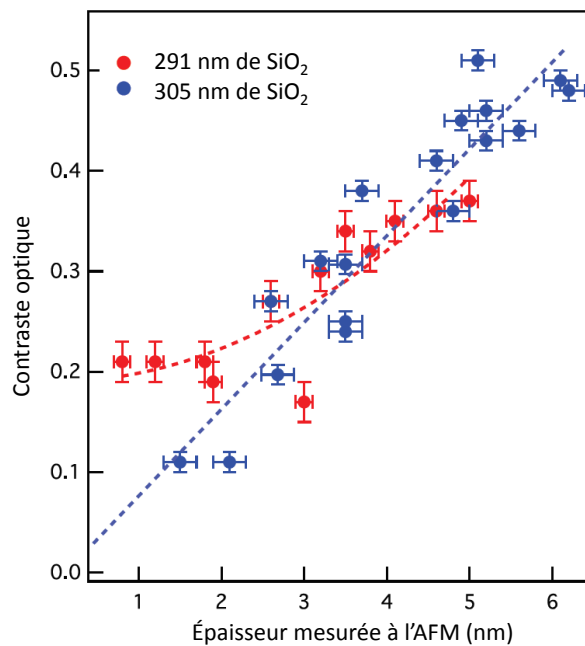


Figure 2.9: Évolution du contraste optique en fonction de l'épaisseur mesurée à l'AFM pour plusieurs couches minces de phosphore noir sur deux substrats différents. En rouge et en bleu: contraste optique pour du phosphore noir déposé sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si avec une épaisseur d'oxyde de silicium de 291 nm et 305 nm respectivement sur silicium.

L'épaisseur mesurée en AFM ne correspond pas exactement à ce qui est attendu et

exige d'être calibré. Pour être plus exact, la distance entre deux plans atomique de phosphore noir est de 0,53 nm [81], tandis que l'épaisseur d'une monocouche est mesurée à environ 0,8 nm, la bicouche à environ 1,3 nm, et la tricouche à 1,8-1,9 nm etc. Plusieurs phénomènes peut expliquer que la distance mesurée entre le substrat et le flocon de P-noir soit un peu plus grande que ce qui est attendu: certains adsorbants à la surface du silicium peut hausser la hauteur et la dureté du phosphore noir n'est pas semblable à celle du substrat de silicium. Néanmoins, la différence mesurée entre  $n = 1$  et  $n = 2$  devrait être égale à la distance interatomique attendue. Partant de ce raisonnement, la calibration en AFM se résume à soustraire 3 Å à la valeur obtenue. Ainsi, la caractérisation du nombre exact de monocouches est devenue routinière.

### 2.1.6 Méthode scotch tape adaptée: le polydiméthylsiloxane

L'exfoliation micromécanique est utilisée par plusieurs centaines de groupes qui étudient le graphène, et ce depuis le début des années 2000. Le procédé est décrit comme un art par certains bonzes du domaine, mais force est de constater qu'il n'est pas trop difficile d'en tirer des monocouches de graphène sur une base régulière, avec de la dextérité et un certain investissement de temps. La pratique nous révèle que la tâche est plus ardue pour le phosphore noir. L'origine de cette problématique semble être liée à l'énergie d'interaction entre les plans lamellaires qu'il faut surmonter pour exfolier le cristal. Pour le graphite, l'énergie qu'il faut appliquer a été calculée et mesurée à environ 30-50 meV par atome [164], alors qu'elle se situerait plutôt à 150 meV [27] dans le cas du phosphore noir. Ce qui ne veut pas dire que l'exfoliation est nécessairement 3 à 5 fois plus «facile» pour le graphène, mais la problématique justifie l'intérêt d'une codification du procédé d'exfoliation.

Cette section se veut donc une tentative d'établir certaines bornes concernant la qualité d'une exfoliation en fonction de certains paramètres qui peuvent être contrôlés tels que: le type de ruban adhésif, le contrôle du niveau de saleté et la forme du cristal de départ.

Le début des travaux menant à cette thèse se focalisait sur l'exfoliation de  $\text{MoS}_2$  à l'aide de ruban adhésif. La méthode d'exfoliation initiale était copiée sur celle schématisée dans la figure 2.1 dans laquelle l'étape d est répétée entre 10 et 50 fois. Mal-

heureusement, un inconvénient majeur avec le ruban adhésif est que l'on dépose toujours beaucoup de résidus sur la surface. S'il est possible de bien discrétiser ce qui est le phosphore noir et la colle, il reste néanmoins que cette méthode apporte beaucoup de saleté à la surface ce qui est souvent indésirable. En général, la méthode demande un nettoyage de la surface avec de l'IPA. Une alternative plus propre que celle impliquant du ruban adhésif est l'utilisation d'un élastomère à base de silicone nommé polydiméthylsiloxane (PDMS). Le PDMS a une texture un peu plus ferme que du Jell-O et ne laisse pas de résidus. Un peu à la façon de certaines colles, on l'obtient en mélangeant un certain dosage de *curing* pour un ratio de 1:10 avec une base liquide. Un ancien étudiant du groupe de Richard Martel, Benoît Cardin-St-Antoine, a adapté une recette qui optimise l'homogénéité du mélange ainsi que la rapidité à laquelle le PDMS peut se former sans perdre ses propriétés élastomères:

- Mélanger vigoureusement le mélange avec une pipette en verre dans une fiole jetable pendant 10 minutes en prenant bien soin de frictionner les parois de la fiole.
- Couler le mélange dans un moule en plastique dans une cloche à vide sur une plaque chauffante à 65°C.
- Actionner le vide primaire pendant 20 s puis casser le vide. Répéter 3-4 fois cette étape. En conditions de vide, le mélange se dégaze et remplit le liquide de bulle. En cassant le vide, la pression ambiante va permettre à ces bulles d'éclater et d'uniformiser le liquide.
- Maintenir le vide et continuer à chauffer à 65°C pendant 3 heures.
- Retirer de la plaque chauffante, le PDMS est prêt. Il est conseillé de se servir de la zone orientée vers le moule.

Il a été démontré que le PDMS pouvait servir à transférer des couches minces d'un substrat à l'autre [165]. La méthode d'exfoliation de base, modifiée par l'introduction de PDMS, est présentée à la figure 3.7 du premier article et a été la recette de base dans

le cadre des exfoliations de phosphore noir. Essentiellement, cette méthode ressemble à la méthode *scotch tape* à ceci près que la partie qui sert au transfert est mise en forme de demi-lune. Cette forme a été choisie afin de permettre un meilleur contrôle de la pression du PDMS sur le substrat. Le transfert est plus efficace si la phase de dépôt est faite lentement, alors que la phase d'exfoliation est favorisée avec un mouvement rapide [165] (voir les figures 2.1b et c).

Le traitement pour utiliser et réutiliser le PDMS consiste à:

- Nettoyer la surface usée avec un chiffon doux imbibé d'IPA pour enlever les résidus (P-noir).
- Soniquer 10 minutes dans de l'IPA (éviter l'acétone, car cela va désagréger le PDMS).
- Rincer avec de l'IPA. Attention à ce que rien d'autre entre en contact physique avec la région d'intérêt du PDMS. Une façon de s'en assurer est de produire du PDMS assez épais pour pouvoir le prendre entre ses doigts et le conserver dans une position stable.
- Sécher le PDMS avec un jet d'azote.
- Conserver dans une fiole en verre préalablement nettoyée à l'IPA et fermer non hermétiquement le contenant.

Le PDMS est bon pour une utilisation avant de devoir être nettoyé et peut être réutilisé des centaines des fois avant qu'il ne perde de ses propriétés de base. À ce moment, le PDMS va commencer à perdre de sa translucidité et devenir opaque. Voici ce qui en est pour ce qui a servi pour les travaux présentés dans cette thèse.

Il a été montré que le PDMS fraîchement produit est de meilleure qualité et plusieurs tentatives ont été faites visant à traiter le PDMS pour qu'il conserve ses propriétés remarquables. Par exemple, le groupe de Novoselov fabrique directement le PDMS en boîte à gants, et donc en atmosphère contrôlée, et l'utilise juste après que le mélange se fige.

Cette option n'était malheureusement pas possible pour cette thèse vu l'étroitesse de la boîte à gants.

Tychoo Roorda, alors stagiaire d'été, a passé un été à travailler sur la capacité de réactiver les propriétés de surface du PDMS avec des traitements à l'ozone et avec des plasmas à oxygène [166, 167]. Une propriété de surface qui suit la réactivité du PDMS est la mouillabilité. L'angle de contact diminue quand la surface est réactive. Ses travaux ont montré que l'effet des traitements est de courte durée de sorte qu'en environ 20 minutes, la mouillabilité était revenue à ce qu'elle était avant. Ceci est malheureusement incompatible avec une boîte à gant qui demande environ 12 heures pour incorporer le PDMS et se débarrasser de l'oxygène.

L'effet attendu est un PDMS pouvant transférer complètement un P-noir sur une surface de SiO<sub>2</sub>/Si vers une autre surface. Des preuves de concepts ont montré que nous étions capables de faire des hétérostructures de matériaux lamellaires (avec du MoS<sub>2</sub>, du h-BN et du P-noir), mais la capacité d'adhésion du PDMS était le facteur limitant de la procédure. Dans des conditions telles que le PDMS était optimalement réactif, Tychoo Roorda a réussi à retirer près de 100 % du phosphore noir à la surface d'un substrat de silicium. La reproductibilité de la méthode n'était toutefois pas parfaite même avec une machine de transfert introduite dans la boîte à gants. Tout un éventail d'échantillons possibles (par exemple hétérostructure de MoS<sub>2</sub>/P-noir) n'a finalement pas été réalisé, même après que l'on ait prouvé sa faisabilité.

### **2.1.7 Diagnostic de l'exfoliation**

L'exfoliation micromécanique peut s'avérer avare en efficacité et en reproductibilité. Le passage obligé dans cette situation est de l'essai-erreur ce qui a permis de faire surgir des combinaisons méthodologiques sous-jacentes permettant à posteriori d'identifier la qualité d'une expérience d'exfoliation et ce qui a pu faire défaut. Mes recherches dans la littérature scientifique ne m'ont toutefois pas permis de trouver une étude complète sur l'exfoliation de couches minces ou de quantification de la qualité d'une exfoliation.

À des fins de comparaison pour le repérage de couches minces au microscope optique, je me suis servi d'une métrique qui permet de quantifier les exfoliations et aussi

donner une rétroaction pertinente. Pour un substrat avec une surface moyenne de  $1 \text{ cm}^2$ , on compte le nombre de couches minces d'une taille minimale de  $1 \mu\text{m}^2$  avec une épaisseur estimée à moins de 10 nm. Pour donner un ordre d'idée, une exfoliation peut produire des dizaines, voire des centaines de milliers de morceaux de taille micrométrique par centimètre carré et entre l'unité et la centaine de couches minces, dépendant du matériau et de la qualité de l'exfoliation. Les couches minces sont identifiées avec le microscope sous un éclairage filtré de la surface avec une longueur d'onde plus grande que  $\lambda = 580 \text{ nm}$ . Les couches minces ont alors une couleur rouge un peu noircie, et sont quasi transparentes pour les plus minces, alors qu'une teinte perçue comme verte est visible pour les couches les plus épaisses ( $> 10 \text{ nm}$ ). Une présence plus abondante de 1, 2 ou 3 MC d'épaisseur aurait permis d'abaisser l'épaisseur seuil, mais la rareté de tels évènements a imposé une limite de 10 nm (ou approximativement 19 MCs).

Dans le cadre de cette thèse, trois recettes d'exfoliation ont été développées et sont ici comparées selon la base du nombre de couches minces produites ( $m$ ) et de la qualité cristalline résultante mesurée par AFM.

### 2.1.7.1 Exfoliation de type 1

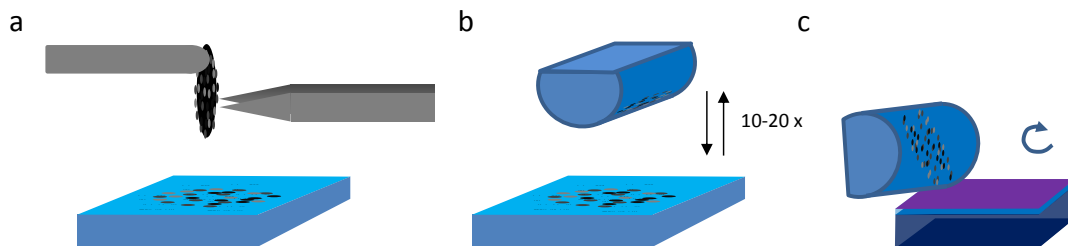


Figure 2.10: Schéma de l'exfoliation de type 1. a, On égraine du P-noir sur un carré de PDMS. b, On exfolie rapidement de 10 à 20 fois le P-noir avec un demi-cylindre de PDMS. c, On roule lentement (1 cm par minute ou moins si possible) le PDMS sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si avec une pression similaire à celle qu'il faut pour décapsuler une boisson gazeuse.

Pour l'exfoliation de type 1, il est implicite que l'on exfolie du phosphore noir multicristalin similaire à ce qui est présenté à la figure 2.2e. La méthode consiste à détacher mécaniquement certains morceaux du volume de P-noir et à les déposer sur un

substrat de PDMS. Ensuite on l'exfolie mécaniquement de 10 à 20 fois avec un demi-cylindre de PDMS et l'on reporte ce qui est sur le demi-cylindre sur un substrat de silicium.

Le problème avec ce type d'exfoliation est la persistance de la contamination qui se caractérise par une densité de bavures à la surface. Certaines couches minces mesurées à l'AFM sont entièrement couvertes de liquide. En 1992, Yau et coll. ont observé sur la surface de phosphore noir volumique fraîchement exfolié à l'air un effet hygroscopique associé à une oxydation de surface [28]. Heureusement, cette contamination ne semble pas se diffuser dans le volume, ce permet de préserver les monocouches avant l'exfoliation. Le phosphore noir cru en phase vapeur présente une grande surface comparativement au volume, ce qui contraste avec les petites tailles obtenues par des croissances en phase liquide à haute pression. Une procédure pour déloger le recouvrement aqueux consiste à rincer le phosphore noir avec du toluène ou de l'IPA, puis de le chauffer à plus de 100°C pendant une heure.

Ce type d'exfoliation nous permet d'exfolier de nombreuses fois. Au fil des expériences, j'ai noté que pour une à cinq exfoliations avant le report, on obtient  $m$  entre 0 et 3 et la taille moyenne des couches minces se situe exclusivement près de la limite de diffraction ( $\sim 1\mu\text{m}^2$ ). Entre 10 et 20 exfoliations semblent optimales avec  $m$  entre 5 et 8 dans les occasions favorables et dans l'absolu toujours inférieure à 15. Avec plus d'exfoliations,  $m$  chute à 0-3 et la taille moyenne des CMs se situe exclusivement près de la limite de diffraction. On peut comprendre qu'un régime optimal d'exfoliation peut être obtenu en considérant que pour chaque exfoliation, le nombre potentiel de CMs devrait à peu près doubler, alors que la saleté couvre graduellement la surface et que l'exfoliation excessive réduit la taille latérale des morceaux de P-noir exfolié. Avec une exfoliation impliquant la procédure de type 1, plusieurs essais-erreurs ont permis de conclure pour une exfoliation ayant un  $m$  élevé, que l'on peut utiliser un demi-cylindre inaltéré et reporter ce qu'il y a sur le PDMS rectangulaire avec une exfoliation qui sera avec un  $m$  similaire. Voici quelques remarques pour le type 1:

- Il n'y a pas de différence notable entre reporter le demi-cylindre ou le PDMS rectangulaire sur un substrat.



- Si une exfoliation n'a pas bien fonctionné, on peut réutiliser le substrat après l'avoir lavé avec un traitement piranha.
- Reporter une deuxième fois des couches minces sur un même substrat, même en exfoliant à partir d'un second demi-cylindre, ne fonctionne pas. À la limite, si le PDMS est très propre ou fraîchement produit et non exposé à l'air, cela peut tout enlever de ce qu'il y a sur la surface. Le report n'amincira toutefois pas les couches minces transférées à la surface.
- Une fois que l'on a déroulé un demi-cylindre sur un substrat, il devient hautement inefficace de le redérouler sur un second substrat propre. En fait, cela a plutôt tendance à déposer beaucoup de particules prévenant du premier substrat et des produits de manipulations.
- Ne pas égrainer la cocotte et directement exfolier le phosphore noir entre deux morceaux de PDMS fait exploser la quantité de saleté et laisse des flocons mouillés sur la surface, même si le phosphore noir a été lavé précédemment.

D'ailleurs, compter le nombre de couches minces n'est pas la seule façon d'identifier le type d'exfoliation, cela se voit également dans la distribution du phosphore noir déposé à la surface. Une exfoliation de type 1 ressemble à un désert, il n'y a presque pas de phosphore noir déposé et les cristaux sont pour la plupart de taille inférieure à  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Il y a également beaucoup de petits morceaux noirs circulaires à la surface de tailles diverses et attribuables à de la saleté.

### **2.1.7.2 Exfoliation de type 2**

La particularité du second type d'exfoliation est qu'après avoir détaché mécaniquement des morceaux de phosphore noir, on prend un second substrat de PDMS et on exfolie une seconde fois. Ensuite, on repère des monocristaux de taille millimétrique et on les transfère avec une pince pointue sur un troisième substrat. Avec le type 2, la surface de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est couverte d'îlots de tailles diverses de phosphore noir épais. Dans

certaines exfoliations ces ilots sont distribués en amas, mais dans certains cas l'étalement est uniforme.

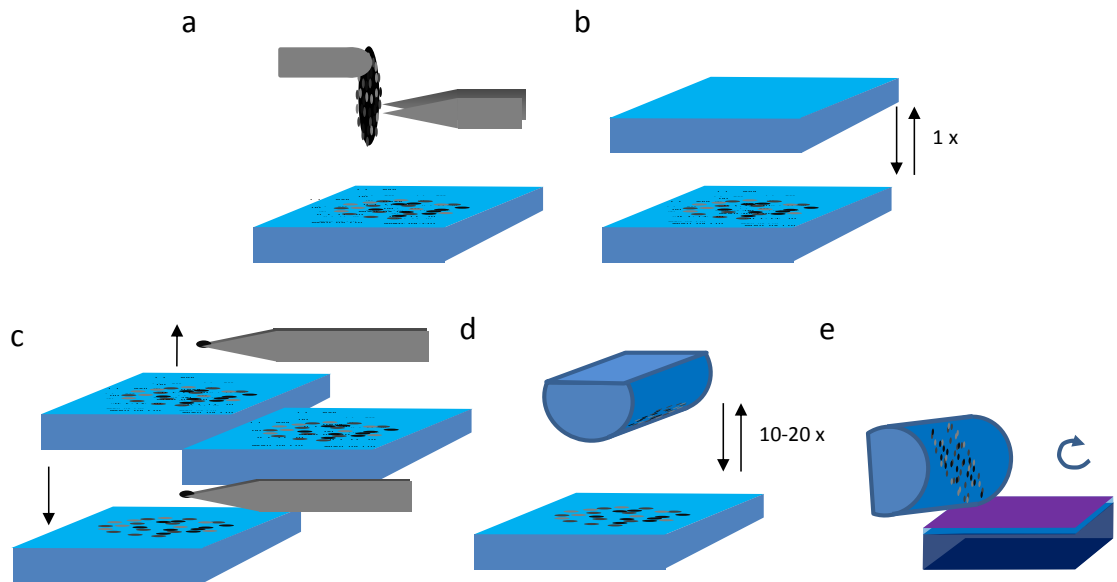


Figure 2.11: Schéma de l'exfoliation de type 2. a, Le P-noir est égrainé sur un carré de PDMS. b, On exfolie rapidement une fois avec un autre carré de PDMS. c, On repère optiquement des monocristaux sur les deux carrés de PDMS, habituellement d'une taille submillimétrique, que l'on reporte avec une pince pointue sur un troisième PDMS. Habituellement, il y a entre 20 et 50 cristaux qui sont reportés pour une exfoliation. d, On exfolie rapidement de 10 à 20 fois le P-noir avec un demi-cylindre de PDMS. e, On roule lentement (1 cm par minute ou moins si possible) le PDMS sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si avec une pression similaire à celle qu'il faut pour décapsuler une boisson gazeuse.

La figure 2.11 présente un schéma de la technique d'exfoliation de type 2. Comme on peut le voir, la méthode 2 est inspirée de la première méthode à ceci près que deux étapes intermédiaires sont ajoutées (entre celles montrées dans les figures 2.10b et c). L'idée de ses étapes consiste à isoler les gros morceaux égrainés tout en minimisant le nombre de particules déposés à la surface de PDMS. Comme pour le type 1, trois régimes d'exfoliation sont présents: entre 1 et 5 exfoliations,  $m$  est inférieur à 10 avec une faible densité de couches épaisses. Pour environ 7-8 exfoliations, ce qui semble optimal, le nombre de couches minces se situant entre 12 et 19 en moyenne. Dans ce cas on remarque parfois la présence de couches minces de grosse taille ( $> 5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ).

Pour plus de 10 exfoliations mécaniques,  $m$  est inférieur à 10 et on retrouve ce qui caractérise une exfoliation de type 1: en moyenne, la taille des couches minces est à la limite de diffraction ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) et la taille moyenne des couches épaisses est plus petite ( $< 50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ).

J'ai noté que l'exfoliation de type 2 n'était pas très reproductible et ne fonctionne qu'environ une sur trois. En cas d'échecs, la densité de couche épaisse est similaire à une exfoliation de type 1. La raison à ce problème de reproductibilité n'a pas pu être cernée complètement, mais peut-être associée à la fluctuation de la propreté qui a pour effet d'arrêter l'exfoliation par manque de contact avec la surface.

### 2.1.7.3 Exfoliation de type 3

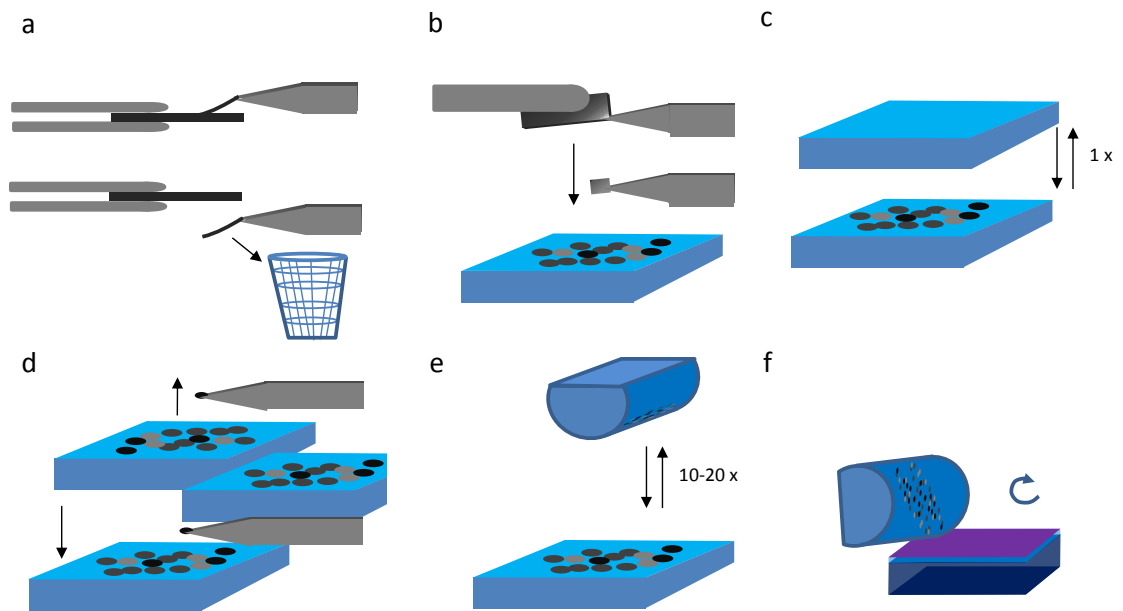


Figure 2.12: Schéma de l'exfoliation de type 3. a, On exfolie mécaniquement la surface du cristal avec une pince que l'on n'utilisera pas pour l'exfoliation. b, On exfolie mécaniquement des morceaux de taille millimétrique que l'on dépose sur un carré de PDMS. c, On exfolie rapidement avec un second carré de PDMS. d, On transfère des monocristaux avec une pince pointue sur un troisième carré de PDMS. e, On exfolie de 10 à 20 fois avec un demi-cylindre de PDMS. f, On transfère le P-noir sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si.

Présenté à la figure 2.12, le troisième type d'exfoliation est beaucoup plus près de l'exfoliation utilisée pour le graphène et les dichalcogénures et tire parti de phosphore noir ayant des monocristaux de plus grandes tailles ( $> 1 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ), tel que produit par *HQ Graphene*. Comme ce phosphore noir est monocristalin, il est virtuellement possible de ne pas avoir de particules, autant sur la surface du phosphore noir que sur le PDMS. Avec un monocristal lamellaire, l'étape de la figure 2.12a consiste à enlever une couche, un peu comme la pelure d'un oignon. Ensuite, on effeuille de larges pans de phosphore noir avec une pince pointue pour les exfolier avec la même méthodologie que le type 2. Pour le type 3, il y a quatre régimes. Le premier avec moins de 5 exfoliations  $m$  est bas. Le deuxième régime se situe entre 5 et 25 exfoliations où  $m$  est de l'ordre de 50 (entre 20 et 110). L'exfoliation donne de grosses couches volumiques et il y a présence de couches minces larges ( $> 5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ). Un troisième régime arrive pour 25 à 50 exfoliations,  $m$  redressant alors à environ 30 (entre 15 et 45) et pour plus de 50 exfoliations, la surface de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  finit par se couvrir de particules et d'une haute densité de petites couches épaisses.

À regarder rapidement, un échantillon de type 3 ressemble à un type 2, à ceci près que la taille des couches épaisses est dans les centaines de  $\mu\text{m}$  en moyenne en largeur et en longueur et le substrat semble optiquement exempt de toute saleté.

### 2.1.8 Comparaison des trois méthodes d'exfoliation

En guise de comparaison, chaque substrat de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  a été scruté au peigne fin avec le microscope optique puis les couches minces ont été caractérisées avec l'AFM. Les monocouches, bicouches et tricouches ont toutes le même contraste optique sur un substrat de 291 nm  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , alors chaque couche repéré au microscope était systématiquement mesuré à l'AFM. Leurs occurrences ont donc été compilées au fil des expériences d'exfoliation. Le tableau 2.I présente l'efficacité moyenne pour obtenir des couches minces, plus exactement des mono-, bi- et tricouches de phosphore noir pour les trois différents types d'exfoliation.

Tableau 2.I: Surface d'exfoliation nécessaire ( cm<sup>2</sup>) pour obtenir une mono- bi- ou tricouche de phosphore noir selon les différentes méthodes.

<b>Méthode d'exfoliation</b>	<b>Monocouche</b>	<b>Bicouche</b>	<b>Tricouche</b>
Méthode 1	>55 cm <sup>2</sup>	16 cm <sup>2</sup>	8 cm <sup>2</sup>
Méthode 2	>50 cm <sup>2</sup>	8 cm <sup>2</sup>	4 cm <sup>2</sup>
Méthode 3	>25 cm <sup>2</sup>	2 cm <sup>2</sup>	1 cm <sup>2</sup>

On voit qu'il est en général plus aisé d'obtenir une tricouche qu'une bicouche. De même, je n'avais obtenu à la fin de ma thèse que trois monocouches de phosphore noir assez grandes pour être résolues optiquement. Dans les trois cas, les couches minces étaient reliées à un phosphore noir volumique. Ce n'est pas explicitement mentionné précédemment, mais le phosphore noir était parfois exfolié sous un certain niveau de contamination, même en boîte à gants, ce qui pourrait expliquer la faible quantité de monocouches présentes. Les chiffres donnés pour le deuxième type d'exfoliation considèrent que les manipulations avaient été couronnées de succès, ce qui ne se produisait qu'une fois sur trois.

Pour donner une estimation du temps nécessaire pour exfolier avec la méthode de type 3, un échantillon peut être inspecté optiquement et analysé à l'AFM en 1 à 2 jours. Ce délai est principalement dû à la quantité de bons candidats qui doivent être inspectés à l'AFM. Pour la méthode de type 2, le nombre de couches minces est considérablement réduit et on peut inspecter de 2 à 3 échantillons par jour, dont le tiers du temps est passé au repérage optique. Enfin avec la méthode le type 1, de 2 à 5 échantillons par jour peuvent être évalués. Le temps de repérage optique se minimise avec le substrat qui est moins couvert. Un peu plus d'échantillons peuvent être évalués si l'on n'a pas, en plus de cela, besoin de faire affaire avec l'AFM.

### 2.1.9 Conclusion

L'exfoliation reste un art en développement. Le repérage optique peut permettre d'identifier des couches minces de façon reproductible. Succinctement, cela implique de fixer l'épaisseur d'oxyde de silicium, de se bâtir une métrique avec le contraste optique

et de savoir repérer les conditions qui invalident cette mesure de contraste optique (la couleur du morceau, la limite de diffraction, la forme de l'échantillon et l'uniformité de la couleur). Une fois que l'on a identifié optiquement une couche mince, l'épaisseur est mesurée avec précision à l'aide d'un microscope à force atomique.

Trois types d'exfoliations ont été développés et il est apparu naturellement que le troisième type était plus efficace pour produire des couches minces. Cependant, le mode de croissance du cristal peut contraindre à utiliser les types 1 et 2 quand la taille des domaines cristallins est limitée. Mon expérience personnelle et à partir de l'information obtenues des conférences auxquelles j'ai participé, la recherche sur le phosphore noir semble limité par la production de phosphore noir ultramince (1, 2 et 3 MC). Nous avons montré que l'utilisation de phosphore noir polycristallin réduisait la productivité de couches minces et l'utilisation de monocristaux est une voie importante afin de résoudre ce problème.

## 2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman s'est imposée comme une méthode fiable pour caractériser l'intégrité des matériaux 2D. Concrètement, la spectroscopie Raman permet de mesurer des modes de vibrations (phonons) possédant une polarisabilité dans un cristal. Ses modes reflètent la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la position des atomes pour un déplacement harmonique [168].

D'un point de vue expérimental, un photon en spectroscopie Raman entre en interaction avec un cristal, lequel va éventuellement créer ou absorber un phonon, avant de réémettre un photon. La mesure consiste à collecter les photons ayant une énergie légèrement décalée. Conventionnellement, l'unité décrivant ce décalage s'exprime en énergie et les unités sont en  $\text{cm}^{-1}$ . Quand le processus implique un phonon émis ou absorbé, les processus sont appelés respectivement diffusion Stokes et anti-Stokes. En pratique, la diffusion Stokes est plus favorable, car elle ne dépend que faiblement de la population de phonon dans le cristal. Plus précisément, l'intensité mesurée est proportionnelle à  $(n(\omega) + 1)$ , où  $n(\omega)$  est le taux d'occupation des phonons avec une énergie  $\hbar\omega$  décrit par

la distribution de Bose-Einstein [113]. À température ambiante, pour des modes à hauts nombres d'ondes (plus de  $100 \text{ cm}^{-1}$ ) le taux d'occupation est négligeable.

Cette section décrit comment ont été produites les expériences se basant sur la spectroscopie Raman. En premier lieu, nous présentons le montage expérimental avec les multiples options amovibles. En second lieu, nous décrivons comment nous avons analysé les spectres bruts. Dans une dernière section, nous décrivons les différentes expériences Raman que nous avons faites au cours de cette thèse et les problématiques auxquelles elles s'attaquent.

### 2.2.1 Montage expérimental

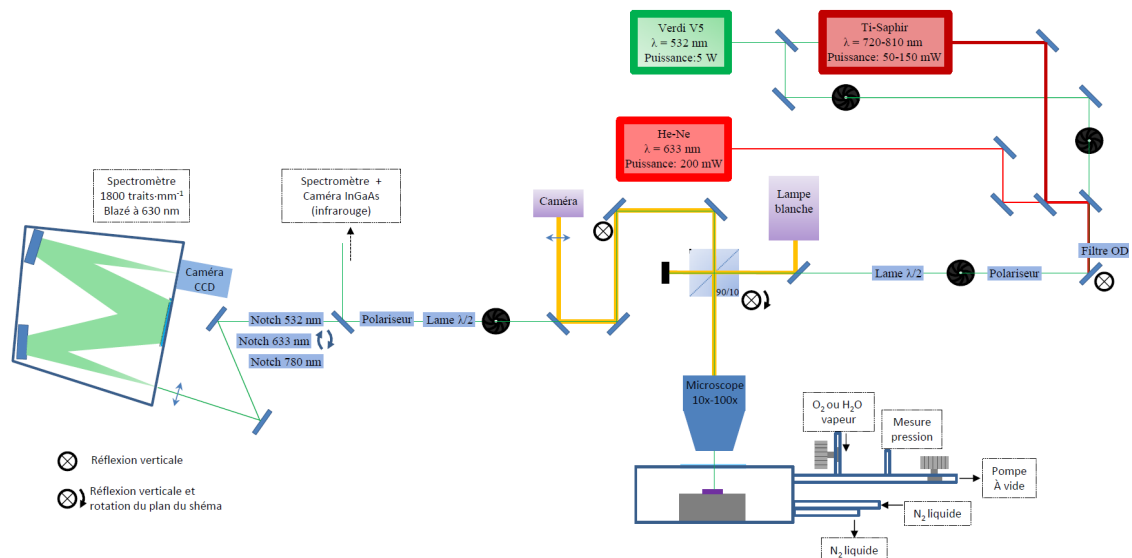


Figure 2.13: Schéma du montage Raman.

La figure 2.13 présente un schéma du montage Raman. Trois sources lasers commencent les trajets optiques et convergent en un seul avec un jeu de miroir amovible. Un cube polariseur est inséré et permet un rapport de 10% en réflexion pour 90% en transmission. L'efficacité de ce type de cube dépend fortement de la polarisation et de la longueur d'onde de la source. Il a été choisi pour être optimal à  $\lambda = 532 \text{ nm}$  et un polariseur filtre la polarisation entrante.

Pour des expériences en polarisation, deux types de dépendances sont étudiés et consistent à exciter le cristal avec une polarisation linéaire que l'on tourne et filtre pour ne mesurer que la projection parallèle ou perpendiculaire à l'excitation. Pour ces expériences, une lame demi-onde motorisée est insérée entre le cube et l'échantillon. À l'aller, la polarisation du laser est tournée pour sonder plusieurs directions cristallines et au retour la lame replace la polarisation dans la direction initiale, ce qui enlève l'influence du cube sur la polarisation. Une seconde lame d'onde est fixée après le cube permettant de ne pas altérer la polarisation ou de la tourner de  $90^\circ$  avant d'être filtrée par un polariseur. Ce polariseur filtre donc la composante parallèle ou perpendiculaire à l'excitation. D'ailleurs la polarisation choisie par le laser n'est pas laissée au hasard, elle est fixée à une polarisation verticale pour optimiser la réponse du spectromètre à la fin du parcours optique. De telles mesures sont partiellement incluses dans cette thèse et sont pleinement exploitées dans la référence [148].

Une lampe blanche s'insère également dans le chemin optique menant à l'échantillon et permet de voir la surface comme avec un microscope. En accord avec la réflexion du laser qui se focalise à la limite de diffraction, on positionne l'excitation exactement à l'endroit désiré. Plus précisément, le laser est focalisé sur l'échantillon par une lentille de microscope Olympus 50X avec une ouverture numérique de 0.5. Cette lentille a une distance de travail d'environ 1 cm, ce qui est nécessaire pour exciter à travers la fenêtre de cryostat. Pour toutes les expériences de spectroscopie Raman, un filtre coupe-bande holographique (notch) est inséré afin d'atténuer la lumière parasite du laser. Avec nos notchs, la limite de détection du montage Raman se situe à environ  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres Raman ont été filtrés par un spectromètre Jobin-Yvon Triax 550 et captés par une caméra CCD (model JY Symphony). Cette caméra multicanal possède  $512 \times 1024$  pixels, la première composant est essentiellement sommée et les spectres se composent de 1024 valeurs.

Les échantillons sont conservés dans un cryostat amovible en circuit ouvert. Le système de refroidissement est compatible avec l'injection d'azote liquide (77 K) et d'hélium liquide (4 K). Dans le cadre de cette thèse, seul l'azote liquide a été utilisé, car les spectres Raman sont peu influencés par un refroidissement à très basse tempéra-



ture.

Le vide dans le cryostat (Janis ST500) est maintenu par une pompe turbo avec une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  torr. Le vide est installé quelques minutes après le transfert de la boîte à gant où les échantillons sont produits et caractérisés à l'AFM. Parallèlement, dans le système à vide, nous avons installé une entrée de gaz et une source de vapeur d'eau permettant d'exposer l'échantillon à différentes conditions atmosphériques. La fenêtre du cryostat est amovible ce qui permet d'exposer l'échantillon aux conditions ambiantes.

D'un point de vue expérimental, les échantillons étaient excités par des lasers avec des fluences de l'ordre de  $5 \cdot 10^4$  Wcm<sup>-2</sup>. Pour une polarisation quelconque, le mode  $A_g^2$  a une réponse de 10 comptes/secondes pour une fluence de  $10^4$  Wcm<sup>-2</sup>. Donc une exposition de une ou deux minutes est suffisante pour obtenir un spectre Raman. La plupart des spectres présentés dans cette thèse proviennent d'accumulations multiples totalisant une heure. Cela nous a permis d'obtenir un rapport d'intensité entre le signal et le bruit d'environ 100 pour le mode  $A_g^1$ .

### 2.2.2 Analyse des spectres Raman

Pour l'analyse des spectres, les raies cosmiques ont été enlevées manuellement. Une ligne de base a été soustraite, en prenant comme référence dans le spectre les zones où il n'y avait pas de pics, par une succession (à tous les 50 pixels) de polynômes de degrés 3. Chaque mode est simulé par une fonction pseudo-voigt:

$$I(E) = \frac{P_{int}A}{1 + \frac{(E - E_{phonon})^2}{2\Gamma^2}} + (1 - P_{int})A \cdot \exp\left(-\frac{(E - E_{phonon})^2}{2\Gamma^2}\right), \quad (2.2)$$

où  $P_{int}$  est un paramètre d'interpolation,  $E_{phonon}$  est l'énergie du phonon,  $A$  est l'amplitude du pic et  $\Gamma$  est la pleine largeur à mi-hauteur (PLHM). En général, dans les simulations le paramètre d'interpolation varie entre 0,4 et 0,6. Ce choix de fonction a été fait en considération de la réponse spectrale du spectromètre. Théoriquement, un mode Raman devrait avoir une réponse de forme lorentzienne (le terme de gauche de

l'équation 2.2) où la pleine largeur à mi-hauteur du pic est liée à la durée du processus Raman. Or, il se trouve que la réponse spectrale du spectromètre apporte une convolution du spectre avec une fonction gaussienne (le terme de droit de l'équation 2.2). La convolution d'une lorentzienne et du gaussienne est une fonction Voigt. Pour des fins de simplifications, nous avons choisi d'appliquer une interpolation linéaire entre une gaussienne et une lorentzienne ou dit autrement, une pseudo-Voigt.

Bien que l'élargissement lorentzien et gaussien de l'équation 2.2 ont une origine différente, nous avons pris la même valeur à cause de certaines considérations pratiques. Il nous est apparu évident lorsqu'on ajustait un seul pic (par exemple le mode du silicium à  $520 \text{ cm}^{-1}$ ), cette supposition permettait de reproduire le spectre. Dans une certaine mesure, le paramètre d'interpolation ( $P_{int}$ ) permet de corriger en partie des variations d'élargissement entre les deux fonctions. En effet, la partie lorentzienne contribue plus fortement à la queue du mode en dehors de la région délimitée par la PLHM. À l'opposé, la partie gaussienne contribue principalement à l'aspect bombé aux environs de la position centrale du pic. Enfin, lorsque l'on présente une valeur de PLHM, cela provient de ce qui est simulé par l'équation 2.2 de laquelle on mesure la séparation entre les deux points se situant exactement à la moitié de l'intensité.

Les paramètres à ajuster convergent rapidement lorsqu'il n'y a qu'un seul mode dans la région du spectre. Pour les spectres les plus complexes, jusqu'à quatre modes ont été ajustés simultanément dans une même région en imposant manuellement certaines bornes aux 16 paramètres variables. Cela nous a permis de bien reproduire le spectre. La figure 2.14 présente des exemples de régions de spectres à un et quatre modes ajustés par l'équation 2.2.

Un risque éventuel avec ce genre d'ajustement est de suranalyser les spectres en simulant trop de modes. Un soin particulier a été mis pour ne jamais ajuster plus que le minimum pouvant être identifié à l'oeil, même si l'on a montré qu'il y en a probablement plus de cachés.

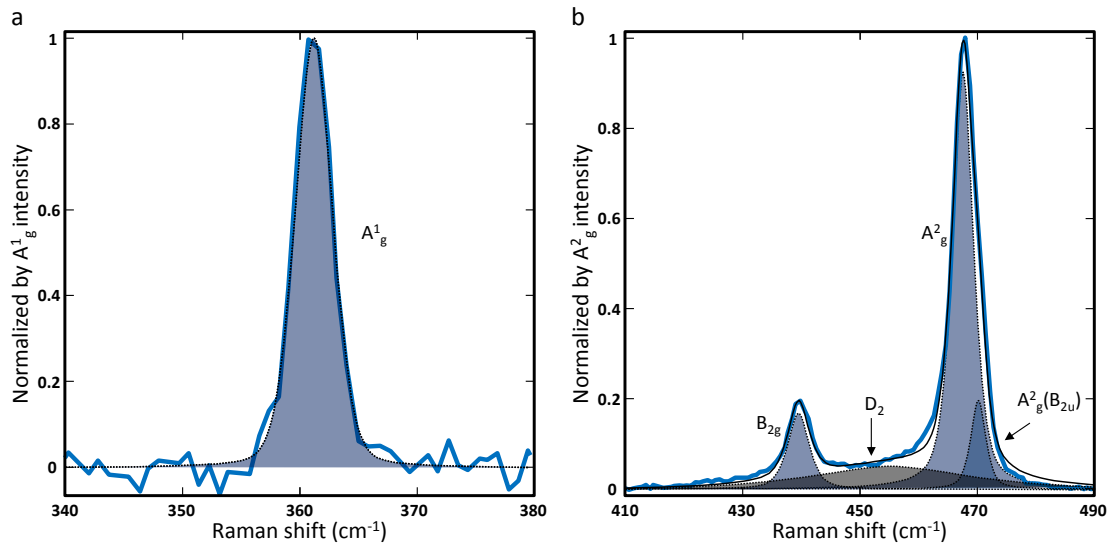


Figure 2.14: Exemple d'ajustement de spectres Raman. a, Spectre Raman autour du mode  $A_g^1$  d'une couche mince de phosphore noir ( $n = 18$ ) excité à  $\lambda = 488$  nm. b, Spectre Raman couvrant les modes  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  d'une couche mince de phosphore noir ( $n = 5$ ) excité à  $\lambda = 532$  nm. La seconde image est tirée de la figure 4.3 présentée au chapitre 4.

### 2.2.3 Discussion

Cette thèse aborde l'étude du phosphore noir avec une approche exploratoire. Cela a été possible avec la spectroscopie Raman qui est un outil très simple d'utilisation sans trop de défis techniques. La planification des différentes expériences et le développement d'une vision plus globale du phosphore noir représente le corps de cette thèse. Dans ce contexte, nous présentons une succession des différentes expériences employées impliquant la spectroscopie Raman.

- Dans un premier temps, nous avons cartographié les spectres Raman pour des couches minces, de 1 à 5 MC, avec une excitation à  $\lambda = 532$  nm.

Avec la limitation spectrale du montage Raman ( $> 100$   $\text{cm}^{-1}$ ) et avec une excitation perpendiculaire au plan lamellaire, trois modes ont été observés. De prime abord, on ne devrait pas s'attendre à voir une dépendance avec la longueur d'onde d'excitation. Cependant, en fonction de l'épaisseur du cristal, l'énergie des phonons varie, car la

perte de périodicité modifie les interactions interatomiques. Nous allons donc tenter d'identifier une signature unique en fonction de l'épaisseur, ce qui a pour but de pouvoir identifier empiriquement le nombre de couches avec la spectroscopie Raman.

- Étudier les conditions ( $O_2$ ,  $H_2O$ , fluence du laser) entraînant une baisse de la réponse Raman du phosphore noir.

Le but avoué est d'identifier les agents responsables de la dégradation. Cette approche va nous permettre de développer un modèle physico-chimique basé sur la théorie de Marcus-Gerischer et de comprendre un mécanisme menant à la photo-oxydation du phosphore noir. Un bonus à cette expérience est d'identifier l'apparition d'une signature Raman plus sensible à la dégradation avec le rapport en intensité Raman des modes  $A_g^1$  et  $A_g^2$ .

- Étudier la réponse en polarisation des couches minces de phosphore noir.

Le phosphore noir est un matériau anisotrope et il nous a semblé intéressant de comprendre l'effet du confinement quantique sur la réponse Raman. Toutefois, cette étude fascinante n'est encore que préliminaire et ne fait donc pas partie de cette thèse.

- Étudier l'effet d'un dopage de surface (par évaporation d'atome de potassium) sur des couches minces de phosphore noir.

Un groupe de recherche a montré que le potassium déposé à la surface a pour effet de doper la couche mince en électron et induit également un champ électrique intense [169]. L'effet Stark associé est assez intense pour abaisser la bande de conduction au point de rendre métallique le phosphore noir mince. Une avenue de recherche consisterait à mesurer si ce phénomène est observable en spectroscopie Raman. Un système d'évaporation de potassium a été inséré dans le montage Raman et nous avons observé un décalage des modes  $A_g$ , mais cette étude est encore en cours.

- Explorer l'origine des signatures Raman qui n'ont pas été identifiées. Ses modes sont étonnamment influencés par la longueur d'onde d'excitation. Le but de cette expérience est de remesurer les couches minces avec les trois longueurs d'onde disponibles et d'identifier des tendances et déterminer leurs origines.

Cette dernière étude tente de cerner l'origine de nouveaux modes. C'est au total cinq modes qui sont identifiés. Une revisite des expériences en dégradation et des simulations permettent d'identifier l'origine de ses modes et apportent une compréhension plus globale de la littérature sur la spectroscopie du phosphore noir.

Pour résumer, cette thèse explore les signatures Raman à haute fréquence ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ ) pour des couches épaisse de 1 MC jusqu'au matériau volumique. L'élément pivot de ses études est de contrôler le niveau de dégradation et de contrôler son effet sur le phosphore noir.

## CHAPITRE 3

### PREMIER ARTICLE: PHOTO-OXYDATION ET CONFINEMENT QUANTIQUE DE PHOSPHORE NOIR EXFOLIÉ

#### 3.1 Introduction

Le problème de l'instabilité est au coeur du développement potentiel du P-noir. Pendant la préparation de cet article, les premières études du phosphore noir mince furent éditées essentiellement sur *ArXiv* et plusieurs indications de dégradation ont été montrées. Castelanos-Gomez et coll. ont montré la formation de bulles sur la surface de phosphore noir menant à une dégradation complète en deux semaines [163]. Ils dénotent qu'avec la destruction complète du phosphore noir, la réponse en diffusion Raman se perd également. En introduisant de l'humidité, ils observent que le phosphore noir se mouille. Par ailleurs, Wood et coll. ont montré qu'une couche mince (9 nm) se mouille à l'air lentement pendant trois jours et ont montré en XPS que des liaisons  $PO_x$  se créent lors du processus de dégradation. Théoriquement, Zilieti et coll. ont calculés que des atomes d'oxygène pouvaient se lier à la surface du phosphore noir et ont plus tard simulé différents types de liaisons de dioxygène sur la surface [170, 171]. Ces études montrent que le processus de dégradation a cours dans le phosphore noir, mais laisse en suspens les détails primordiaux à découvrir pour comprendre les causes de la dégradation.

L'article présenté dans ce chapitre réussit à isoler les trois composantes de la dégradation: l'oxygène, l'humidité et la lumière. L'approche que nous utilisons pour sonder le niveau de dégradation a été de mesurer l'évolution de l'intensité Raman tel que présenté dans la section 1.7.2 à la figure 1.8. En étudiant des couches minces en TEM, nous avons également déterminée une espèce chimique intermédiaire ainsi qu'une dépendance inattendue en épaisseur. Pour des couches plus épaisses ( $n = 20$ ), la dégradation se voit par la présence de bulles d'oxydation clairsemées sur la surface du phosphore noir. Le reste du matériau restant étonnamment inaltéré.

Afin de protéger le phosphore noir de la dégradation, deux tactiques ont été dévelop-

pées: encapsuler ou maintenir sous vide. Wood et coll. proposent d'encapsuler du phosphore noir sous une couche mince de  $\text{AlO}_x$  servant à la fois d'oxyde de surface et de couche de protection dans des transistors [172]. En suivant les performances du dispositif, ils arrivent à quantifier le niveau de protection. Dans le cadre de cette étude, nous montrons dans ce chapitre qu'une couche de parylène peut également protéger le phosphore noir. Une fois que nous nous sommes assuré d'avoir des couches minces de P-noir, nous pouvons en explorer la spectroscopie Raman.

La littérature du Raman du phosphore noir mince du moment était alors plutôt erratique. Li et coll. présentent le spectre Raman pour  $n = 1, 2$  et volumique [173]. Dans une étude décrivant une méthode de fabrication de couches minces de P-noir par gravure plasma, Lu et coll. accompagnent leurs démonstrations de leurs méthodes d'une étude Raman de leurs couches minces inaltérées pour  $n = 2 - 5$  et via leur amincissement par plasma pour  $n = 1 - 5$  [154]. À mon avis, ils auraient pu décrire plusieurs modes non identifiés, mais ils ont sous-analysé leurs spectres et n'identifient en fin de compte que les modes présents pour le phosphore noir volumique. À quelques exceptions près, les premières études présentent peu ou pas de spectres Raman de couches minces de moins de 5 MC [163, 173–176].

Avec une bonne partie de l'étude de dégradation qui se base sur la spectroscopie Raman, l'article qui constitue ce chapitre présente également de spectres des modes à haute fréquence ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ ) pour  $n = 1$  à 5 et pour du P-noir volumique. En plus de montrer une évolution en épaisseur des trois modes attendus ( $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ ), on présente pour la première fois de nouveaux modes. La plupart ne sont pas identifiés, mais un des modes est associé à une séparation de Davydov induisant une conversion du mode infrarouge  $B_{2u}^1$  vers une symétrie  $A_g$  permise en Raman. Associant la spectroscopie Raman de phosphore noir mince ( $n = 1 - 3$ ) inaltéré à des conditions légèrement plus favorables à la dégradation, nous montrons également une signature de dégradation dans le spectre Raman avec le rapport d'intensité intégrée entre les modes  $A_g^1$  et  $A_g^2$ .

Ce travail provient en bonne partie de collaborations et tous les coauteurs ont contribué à l'élaboration du document final. La partie Raman a été conçue par moi sous l'encadrement enthousiaste d'Étienne Gaufrès. J'ai préparé l'exfoliation, le repérage et

la caractérisation par AFM des échantillons et j'ai effectué la majorité des expériences Raman. Nathalie Y-Wa Tang a été une mentore pour la microscopie à force atomique. À un certain point, Anne-Laurence Phaneuf-l'Heureux, alors étudiante à la maîtrise sous la codirection de Sébastien Francoeur et Richard Martel, a pris le relais des mesures Raman. Plus précisément, elle a mesuré la dégradation temporelle qui a mis en lumière le lien entre le rapport d'intensité de  $A_g^1/A_g^2$  et la dégradation. Elle a par la suite poursuivi ses propres recherches sur le Raman du P-noir mince [148]. J'ai analysé les spectres et développé le modèle de la dégradation (théorie de Marcus-Gerischer) sous l'oeil éclairé de Pierre L. Lévesque. La version finale des figures a été faite par Étienne Gaufrès et Richard Martel. La partie impliquant la microscopie électronique à transmission a été conçue par Étienne Gaufrès et moi-même. C'est Étienne Gaufrès qui a exfolié le P-noir et les spectres ont été mesurés par Frédéric Fossard. Les professeurs ont joué leurs rôles essentiels de mentors et ont permis la collaboration entre les différents groupes de recherches. Tout les auteurs ont contribués à la rédaction du document principale et du supplémentaire. L'analyse en symétrie des modes Raman a été menée par Anne-Laurence, sous la supervision de Sébastien Francoeur.



### **3.2 Article 1: Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus**

Alexandre Favron<sup>1&</sup>, Etienne Gaufres<sup>2&</sup>, Frédéric Fossard<sup>3</sup>, Anne-Laurence Phaneuf-L'Heureux<sup>4</sup>, Nathalie Y-W. Tang<sup>2</sup>, Pierre L. Lévesque<sup>2</sup>, Annick Loiseau<sup>3</sup>, Richard Leonelli<sup>1</sup>, Sébastien Francoeur<sup>4</sup> and Richard Martel<sup>2\*</sup>

1 Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP) and Département de physique, Université de Montréal, Montréal QC H3C 3J7, Canada

2 RQMP and Département de chimie, Université de Montréal, Montréal QC H3C 3J7, Canada

3 Laboratoire d'Etude des Microstructures, UMR 104 CNRS-Onera, Châtillon, France

4 RQMP and Département de génie physique, Polytechnique Montréal, Montréal QC H3C 3A7, Canada

& These authors contributed equally to this work.

\*Correspondence to: [r.martel@umontreal.ca](mailto:r.martel@umontreal.ca)

Cette article a été adapté avec la permission de Nature Materials, 2015 14(8) 826-833. Copyright ©2015 Springer Nature

### 3.2.1 Abstract

Thin layers of black phosphorus have recently raised interest for their two-dimensional (2D) semiconducting properties, such as tunable direct bandgap and high carrier mobilities. This lamellar crystal of P atoms can be exfoliated down to monolayer 2D-phosphane (also called phosphorene) using procedures similar to what is used for graphene. Probing the properties has been however challenged by a fast degradation of the thinnest layers upon exposure to ambient conditions. Herein, we investigate this chemistry using in-situ Raman and transmission electron spectroscopies. The results highlight a thickness dependent photo-assisted oxidation reaction with oxygen dissolved in adsorbed water. The oxidation kinetics is consistent with a phenomenological model involving electron transfer and quantum confinement as key parameters. A procedure carried out in a glove box is used to prepare mono-, bi- and multilayer 2D-phosphane in their pristine states for further studies on the effect of layer thickness on the Raman modes. Controlled experiments in ambient conditions is shown to lower the  $A_g^1/A_g^2$  intensity ratio for ultrathin layers, a signature of oxidation.

### 3.2.2 Main text

Black Phosphorus (*P(black)*) stands out from other allotropes of elemental phosphorus, such as the amorphous red and the notoriously unstable white phosphorus polymorphs, for its anisotropic lamellar structure and good stability up to 550°C [58, 81]. Composed of a stack of puckered layers of P atoms, *P(black)* crystals can be exfoliated down to monolayers using techniques similar to what is used to prepare graphene from graphite [18]. Bulk *P(black)* is a direct bandgap semiconductor ( $E_g=0.35$  eV) exhibiting intrinsic electron and hole mobilities of 220 and 350  $cm^2V^{-1}s^{-1}$ , respectively [13, 18, 110]. A recent study on few layers transistors has shown much improved mobility (up to 1000  $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ) and higher *ON/OFF* current ratio [14]. A blue shift of the bandgap energy with decreasing layer thickness was also predicted using ab-initio calculations and observed by luminescence [173, 177]. While these developments bring new and exciting possibilities with exfoliated *P(black)*, [173, 178] past literature suggests

however major hurdles ahead in both synthesis and processing [24, 119]. Early experiments indicated for instances the occurrences of fast oxidation [28] and laser-induced degradation [106] in ambient conditions. It was later shown, however, that pristine surfaces of *P(black)* could be safely prepared by sample cleavage in dry nitrogen gas followed by transfer into vacuum [140]. Similar reports of degradation have resurfaced in recent studies and passivation procedures are now being explored to protect thin layers of *P(black)*[163, 172, 179]. A deeper understanding of this oxidation chemistry appears therefore as an essential milestone towards the establishment of a phosphorus-based electronics.

Here, we present a chemical study on exfoliated *P(black)* in different conditions. A thorough spectroscopic investigation is used to determine the origin of degradation right after exfoliation in ambient conditions. The experiments revealed a thickness dependent photo-activated oxidation by aqueous oxygen and show that pristine (oxygen free) samples can be prepared in a nitrogen-filled glove box. Transmission electron microscopy (*TEM*), Electron Energy Loss (*TEM-EELS*) and Raman spectroscopy were used to explore the physical and chemical properties of pristine and oxidized mono-, bi- and multilayered samples and to gain insight into the oxidation mechanism and quantum confinement effects.

A monolayer of *P(black)* is composed of P atoms covalently bonded to three neighbours by their p-orbitals [180] and hence presents the basal structure of phosphane [181, 182]. Hereafter, the monolayer is called 2D-phosphane, as opposed to phosphorene, in order to comply with this nomenclature[181] and to ensure consistency with other  $sp^2$ - and  $sp^3$ -hybridized monolayers (e.g. graphene, silicene, germanene). The main evidences of degradation are presented in Figure 3.1 with a typical multilayer 2D-phosphane prepared using an adapted scotch-tape exfoliation technique[165] (see Methods). Consistent with previous reports[28, 163, 172, 179], small bumps are seen by atomic force microscopy (*AFM*) shortly after exfoliation in the ambient laboratory conditions (Figure 3.1a). The apparent heights of these bumps can often exceed the flake thickness, composed here of about five monolayers ( $n \cong 5$ ) using  $\sim 0.53$  nm per layer[81]. The bumps are uniformly distributed and appear to grow on top rather than

from the edges, suggesting that a nucleation step is required before growth. After a few days, the degradation leads to large droplets (Figure 3.1b) located in the vicinity of the flake, suggesting a complete transformation into phosphoric acid.[28] The severe degradation illustrates well the hurdles of processing this material. Surprisingly, degradation slows down significantly when the samples are kept in the dark. Raman spectra of a

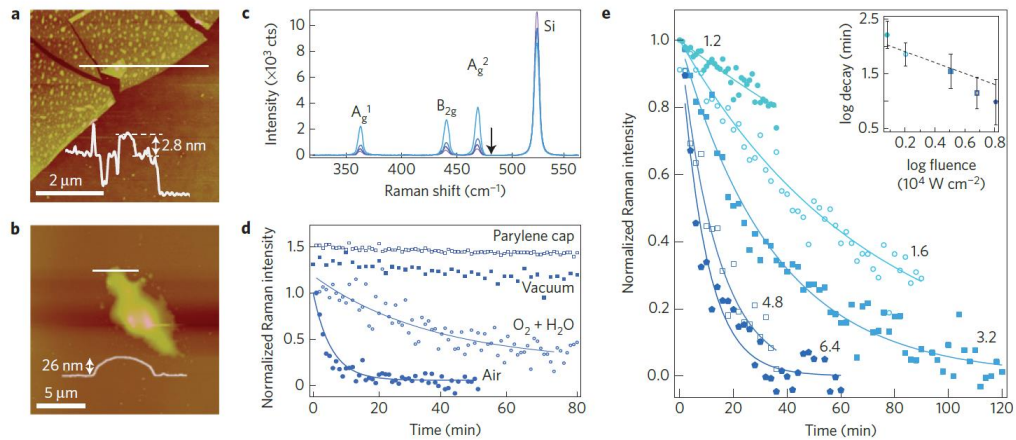


Figure 3.1: Photooxidation of multilayer 2D-phosphane under constant illumination at room temperature. a-b, *AFM* images taken immediately after exfoliation on a  $SiO_2/Si$  substrate (a) and after a few days under ambient conditions (b). Insets: *AFM* height profiles under the white line regions. c, Raman spectra at  $\lambda = 532$  nm on a  $\sim 5$  nm thick sample measured in air at 24, 48, 96 and 120 min after exfoliation (black arrow indicates time progression from light to dark blue, then purple). d, Time dependency of the integrated intensity of the  $A_g^2$  Raman mode in different conditions: Air, vacuum, mixture of  $O_2$  and  $H_2O$ , and in air but encapsulated under a 300 nm layer of parylene cap. Note: faster decay rate in air ( $5.5 \text{ min}^{-1}$ ) compared to  $O_2/H_2O$  ( $36 \text{ min}^{-1}$ ) is due to photon fluxes (i.e.  $1.7 \cdot 10^4 \text{ Wcm}^{-2}$  and  $1.8 \cdot 10^3 \text{ Wcm}^{-2}$ , respectively). Curves are vertically shifted for clarity and time excludes nucleation delay. e, Time evolution of the integrated Raman intensity of the  $A_g^2$  mode at laser fluences on a sample (8 nm thick) immersed in an aqueous solution in air. Inset: Log-Log plot of the decay time vs. of laser fluence (increasing from light to dark blue). The dashed line marks a slope of minus one. Experiments in c-e are made with constant laser illumination and curves in d-e are monoexponential fits to the data (solid lines).

multilayer 2D-phosphane ( $n \approx 10$  monolayers) are shown in Figure 3.1c at 24, 48, 96 and 120 minutes after continuous exposure in air to a laser fluence of  $2 \cdot 10^4 \text{ Wcm}^{-2}$  at  $\lambda = 532$  nm. The Raman modes centered at  $361 \text{ cm}^{-1}$ ,  $438 \text{ cm}^{-1}$  and  $466 \text{ cm}^{-1}$  are

assigned to  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  and  $A_g^2$ , respectively[38, 109, 110, 183]. Although no significant change in position and full-width at half maximum ( $FWHM$ ) is noted (Supplementary Fig. 3.15), the quenching of Raman intensity is directly ascribed to sample degradation.

To gain further insight, a single crystal of multilayer 2D-phosphane was mechanically exfoliated and transferred onto a hydrophobic parylene C layer (20 nm) deposited onto a  $SiO_2/Si$  substrate[184]. A first experiment in vacuum ( $< 5 \cdot 10^{-6}$  Torr) verified that visible light alone induces no significant change (Figure 3.1d), even when exposed to high photon flux (up to  $6 \cdot 10^4 \text{ Wcm}^{-2}$ ). Raman spectra were then recorded under different environmental conditions (see Methods, Supplementary Fig. 3.14). No sign of degradation was noted when exposed separately to oxygen and water at their equivalent partial pressures in air, i.e. higher than 150 and 13 Torr, respectively. Prolonged exposures to oxygen, water and to a mixture of water/oxygen in the dark, even after several hours, provided also no evidence of degradation. Our experiments show that the photo-induced degradation is only activated by air or alternatively by a mixture of pure oxygen and water vapour (Figure 3.1d). Hence, coating the flake with a barrier against water diffusion, such as a capping layer made of 300 nm of *parylene C*, appears effective in preventing degradation (Figure 3.1d).

The oxidation kinetics in Figure 3.1e was acquired on an 8 nm thick sample immersed in an aqueous solution and continuously exposed to laser light. This flake is highly transparent, which ensures a constant laser power density at each atomic site during degradation (Supplementary, Section A6-ii). The kinetics indicate a monoexponential decay,  $\sim e^{-t/\tau}$ , where  $t$  and  $\tau$  represent time and decay time, respectively. A short delay (few minutes) before reaction start is often observed (not shown), suggesting a slow nucleation step. These results reveal that three major environmental parameters are simultaneously required for degradation: water, oxygen and visible light.

Pristine and partially degraded samples in ambient conditions were prepared for further *TEM* analysis using a combination of High Angle Annular Dark Field (*TEM-HAADF*) and hyperspectral *TEM-EELS* in imaging modes. *HAADF* contrast gives the layer thickness while *TEM-EELS* images provide local chemical analysis by considering signals assigned to  $L_{2,3}$ -edges of *P* (pristine) and  $P_xO_y$ , and to K-edge of O at 130.2 eV,

136 eV and 534 eV, respectively (See Methods). The partially degraded samples are described here while *TEM* results on a pristine monolayer and multilayers are shown in the supplementary information (section B2-iv). In Figure 3.2a-d, regions containing  $\sim 7$  layers (Pt-1) and  $\sim 2$ -3 layers (Pt-2 and Pt-3) were analyzed by *TEM-EELS* (Supplementary Fig. 3.23). The spectrum of oxygen at Pt-1 exhibits a low oxygen concentration, whereas the thinnest regions at Pt-2 and Pt-3, contain much higher level. These regions show both *P* and  $P_xO_y$  species (Figure 3.2b and 3.2d), indicating partial oxidation. This thickness dependent reactivity is peculiar and will be explored further below. In an at-

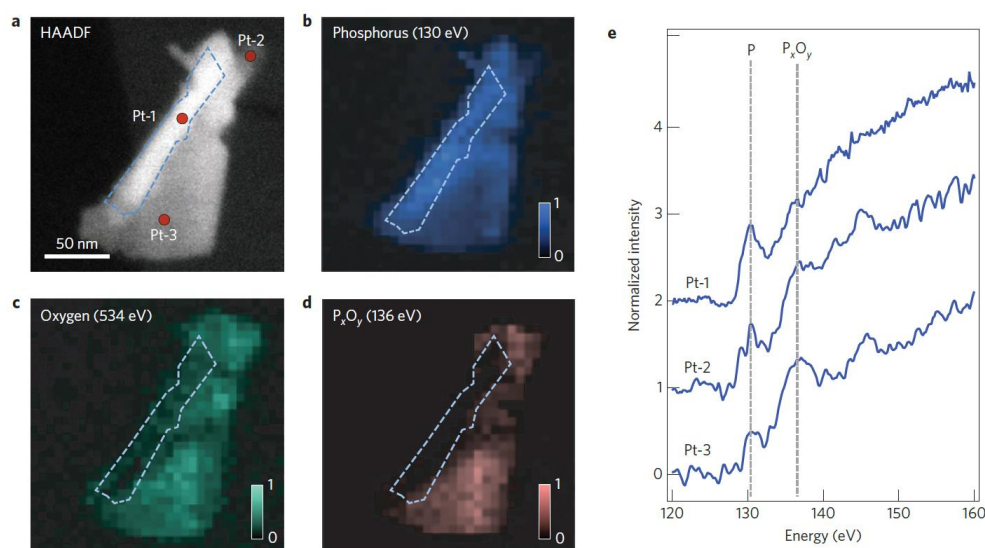


Figure 3.2: Chemical analysis by hyperspectral *TEM-EELS* spectroscopy of a multilayer 2D-phosphane exfoliated under ambient light in air. a High Angle Annular Dark Field (*HAADF*) contrast image taken at 80 kV. b-d *EELS* images extracted from the data cube at the energy of phosphorus L<sub>-2,3</sub> edge (130.2 and 136 eV) and oxygen K-edge (534 eV). e *EELS* spectra corresponding to the selected areas in (a). Color scale bars: normalized intensity relative to the maximum.

tempt to capture different oxidation stages, a large flake was probed by *TEM* at 80 kV right after exfoliation in air under dim light (Figure 3.3a, see Methods) and then after 20 seconds of exposure to normal light conditions (Figure 3.3b). Although freshly exfoliated, the as-prepared flake in regions (1) and (2) with  $n = 2$  and 4 already exhibits clear signs of oxidation (Supplementary Fig. 3.24a). After 20 sec exposure, the suspended re-

gion (1) in Figure 3.3b has collapsed, whereas region (2) has either collapsed or further oxidized. *TEM-EELS* images (Figure 3.3c-d and Supplementary Fig. 3.24e-f) of *O* K-edge reveal uniform oxidation in regions (1) to (3) with higher oxygen content in regions thinner than  $n = 6$ . Here again, the effect of quantum confinement on reactivity is evidenced by the dramatic dependency on layer thickness. Electron beam damage at  $80\text{ kV}$  (even at  $200\text{ kV}$ ) is not observed during the imaging of pristine flakes and hence oxidation induced by beam exposure is unlikely. For instance, thicker regions in Figure 3.3b show no sign of oxidation. We note however that the electron beam disturbs the oxidized regions and further work will be required to determine these effects on degradation.

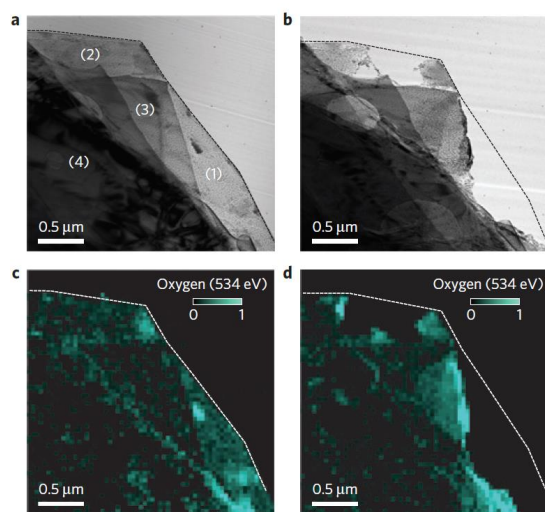


Figure 3.3: Evolution of the photo-oxidation reaction in ambient conditions of multilayer 2D-phosphane probed by *TEM-EELS* analysis. TEM images at  $80\text{ kV}$  of a flake recorded right after exfoliation in air (a) and after further 20 seconds in normal light (b). c-d: Energy filtered TEM images extracted from the data cube at the oxygen K-edge ( $534\text{ eV}$ ) in the same conditions than in panels a and b, respectively. Color scale bars: normalized intensity relative to the maximum.

Much longer light exposure time in normal conditions is required to initiate oxidation in regions thicker than  $n \approx 6$ . For example, in Figure 3.4a, a multilayer 2D-phosphane ( $n \approx 20$ ) after 1-hour exposure show bubbles similar to those seen in Figure 3.1a. A typical bubble is composed of oxidized *P* atoms surrounded by pristine *P* (Figures 3.4b-c). The oxide extends across the full layer thickness, implying a nucleation step followed

by growth in all directions. In Figure 3.4f, the *EELS* spectra at R1 and R2 regions show that the P signal at 130.2 eV can completely vanish at the cost of an increasing  $P_xO_y$  peak, indicating complete oxidation. Finally, *HAADF* and *TEM-EELS* data of the bubble appear similar to what is measured on fully oxidized samples (Figures 3.4d-f, location Pt 3) after many days in ambient conditions with light. Most likely, the  $P_xO_y$  species have reacted with moisture to form phosphoric acid[28].

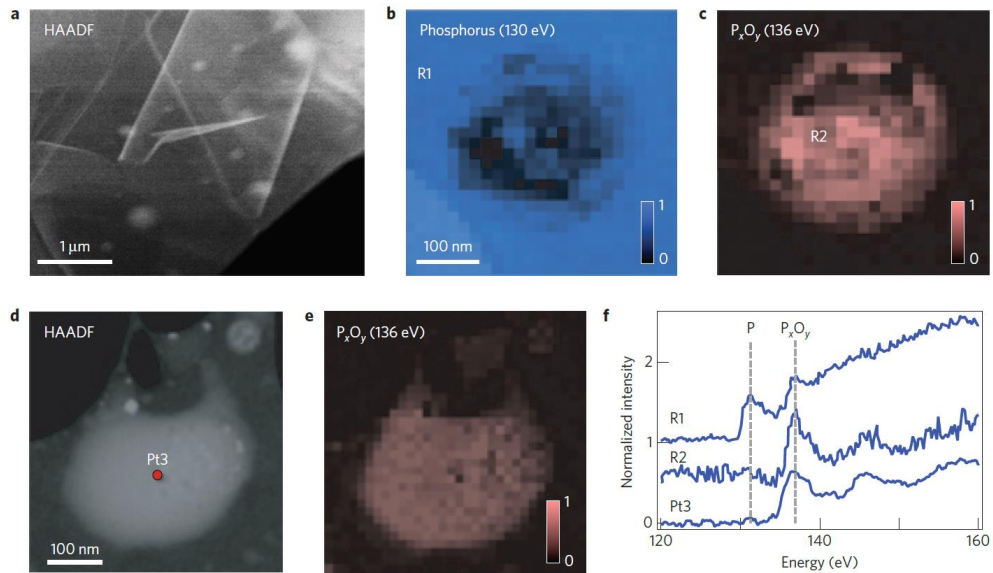
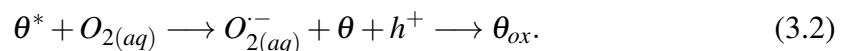


Figure 3.4: High Angle Annular Dark Field (*HAADF*) contrast images and core loss images of oxidized multilayer 2D-phosphane recorded at 80 kV. a) *HAADF* contrast image of a flake ( $n \approx 20$ ) after 1 h light exposure in air. b-c Extracted chemical maps on a bubble based on multiple least square analysis of reference spectra of P-pristine at 130 eV and  $P_xO_y$  at 136 eV, respectively. d-e *HAADF* and core loss images of  $P_xO_y$  feature at 136 eV. f: *EELS* spectra extracted from region R1 and R2 in (b and c) compared to the *TEM-EELS* spectrum in position Pt 3 (in d). Color scale bars: normalized intensity relative to maximum.

From these results, a light-induced oxidation mechanism of 2D-phosphane of coverage  $\theta$  can be sketched as follows:





In Equation (3.1), an optical excitation produces excitons, whose steady-state population,  $\theta^*$ , depends on the photon flux, absorption cross-section and recombination rate. In Equation (3.2), the light-induced excitons produce the charge carriers for transfer reaction towards aqueous oxygen molecules at the surface. This reaction hole ( $h^+$ ) dopes 2D-phosphane and generates reactive intermediate superoxide anions,  $O_2(aq)^{(\cdot-)}$ , that react spontaneously with p-doped 2D-phosphane to form oxides of coverage  $\theta_{ox}$ .

In analogy with previous works on air doping[185–187], the Marcus-Gerischer theory[188] (*MGT*) was used to model the rate  $d\theta/dt$  of charge transfer reaction between 2D-phosphane and aqueous oxygen (Supplementary File, Section C). The overall rate is given by:

$$\frac{d\theta}{dt} \propto -\theta J_{ph}[O_2] \cdot \exp \left[ -\frac{(|E_{g,n}|/2 + E_i - E_{F,redox}^0 - \lambda)^2}{4k_B T \lambda} \right] \quad (3.3)$$

where  $J_{ph}$  is the laser flux,  $[O_2]$  is the concentration of oxygen in surface water,  $E_i$  is the intrinsic Fermi level,  $E_{g,n}$  is the bandgap energy of n-layer 2D-phosphane,  $E_{F,redox}^0$  is the energy level of the oxygen acceptor state, and  $\lambda$  is the renormalization energy of oxygen in water. This equation captures the key role of the parameters identified before ( $[O_2]$ ,  $\lambda$  and  $J_{ph}$ ) and also predicts an exponential dependency with the square of the energy gap. The latter is in essence the effect of quantum confinement on reactivity.

This model is verified in Figure 3.1e on a thin (5 nm) flake immersed in water (Methods) using laser fluences between  $1.2 \cdot 10^4$  and  $6.4 \cdot 10^4 \text{ Wcm}^{-2}$ . In those conditions, water readily transforms  $P_xO_y$  into aqueous  $H_3PO_4$  and prevents oxide accumulation, which ensures that  $[O_2]$  remains roughly constant. As expected, the higher the photon flux, the faster is the oxidation rate. Moreover, the slope on a log-log scale of the decay time vs. laser fluence is about  $-1$  (Figure 3.1e). Interestingly, the model readily explains the thickness dependency described above: Decreasing the layer thickness (i.e. higher confinement) shifts the bandgap towards higher energies[173, 177] and induces stronger overlap between the band edge, where carriers accumulate, and the oxygen acceptor states. Hence, the rate increases significantly (exponential term in Equation (3.3)) from few-layer to a monolayer. Finally, the rate is *pH* independent (Supplementary Fig. 3.13),

which is consistent with a limiting step involving  $O_2/O_2^-$  redox species (Supplementary, Section C2).

The different stages of degradation leading to oxide bubbles cannot be modeled with *MGT* alone. However, the confinement and  $[O_2]$  parameters in Equation(3.3) provide key elements addressing this behaviour. Because the surface is hydrophilic[163], a water layer is readily formed in air, giving initially similar values of  $[O_2]$  irrespective of layer thickness. For highly confined (thin) layers, the oxidation rate is initially low with the top-most layer and accelerates as soon as oxidation proceeds towards the bottom of the flake. For thicker layers, the rate presents small differences between top and subsequent monolayers and is therefore roughly similar in all directions from the nucleation site.  $[O_2]$  becomes, however, the rate controlling parameter when the accumulated oxide impedes oxygen diffusion towards the interface. Alternatively, the oxide barrier is destroyed by a spontaneous reaction with moisture giving aqueous  $H_3PO_4$ [28]. Obviously, a full picture of the mechanism will require further work under different humidity levels. The influence of stacking interaction and lattice deformation induced by the underlying substrate[189] on reactivity could also be further clarified, although our *TEM* experiments on freestanding layers suggest a minor contribution.

For the last part, all procedure steps were performed inside a nitrogen-filled glove box (See Methods) in order to clarify the effects in the Raman spectra of layer confinement from that of degradation. Figure 3.5 shows spectra of the most pristine samples measured so far while Figure 3.6 presents the main trends in our whole Raman dataset and the signatures of oxidation. Irrespective of the oxidation state, all spectra show three main modes labeled  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  and  $A_g^2$ . Consistent with previous work on exfoliated layers [154, 163, 173] and bulk *P(black)* [38], a noticeable shift with decreasing  $n$  of the  $A_g^2$  peak is noted. However, striking differences are observed on pristine samples. Besides a stronger intensity of all Raman modes, the behaviour of the bilayers is consistently distinctive from the other layers. For this reason, we discuss the effect of confinement of  $n \neq 2$  separately from that of the bilayer.

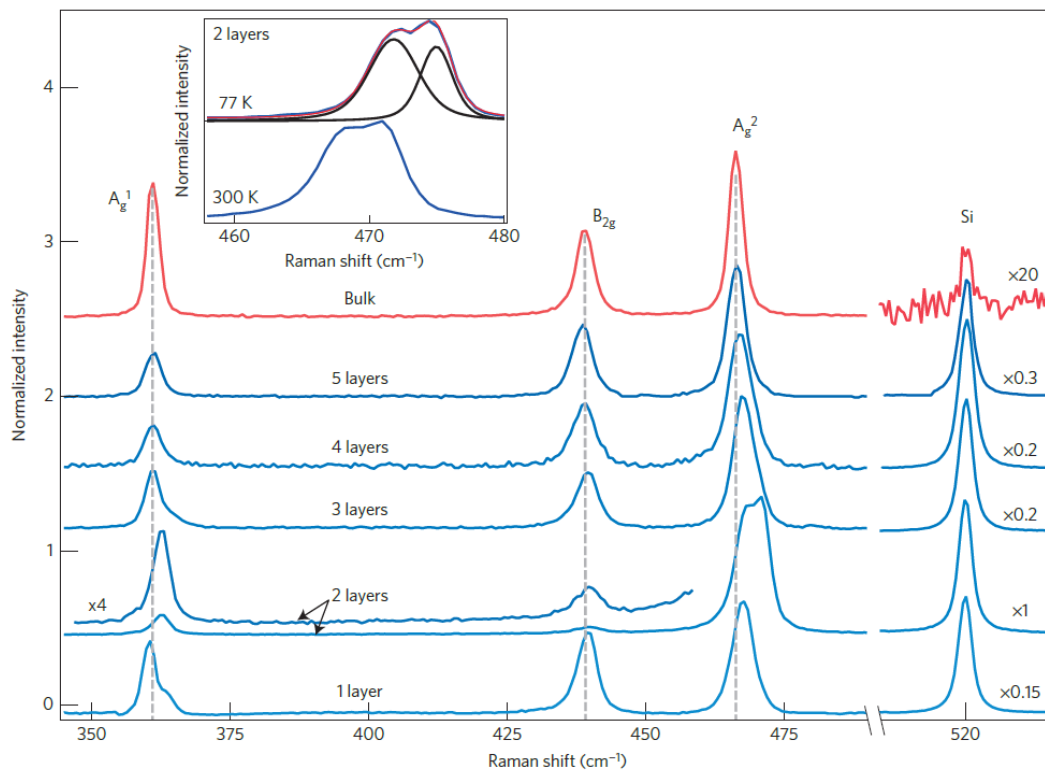


Figure 3.5: Raman spectroscopy ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) at 300 K of n-layer 2D-phosphane and bulk *P* (black) exfoliated using an improved exfoliation method in a glove box. Spectra are normalized to the  $A_g^2$  intensity and vertically shifted for clarity. Scaling factors on right are for the Si peak region at around  $520 \text{ cm}^{-1}$  and the one on left is for the zoom on the bilayer spectrum. Inset : Expanded view of the  $A_g^2$  mode of the bilayer (Bilayer 4) at 300 K and 77 K.

Figures 3.6a-b show the non-monotonic evolution of the width and position of  $A_g^2$  as a function of  $n$ . The width of all three Raman modes increases from that of the bulk, reaches a maximum at  $n = 3$ , and then decreases to an intermediate value at  $n = 1$  (Supplementary, Fig. 3.19). More specifically, the widths of monolayer modes are narrower than those of trilayers by 1.6, 0.9 and 1.3  $cm^{-1}$  for  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  and  $A_g^2$ , respectively. The central frequency of  $A_g^1$ , an out-of-plane mode, does not significantly shift ( $< 0.5 cm^{-1}$ ) with decreasing  $n$ , whereas the  $B_{2g}$  and  $A_g^2$  bands (Figure 3.6b) shift by 1.0  $cm^{-1}$  and 1.9  $cm^{-1}$ , respectively. Similar non-monotonic dependencies have been observed in transition metal dichalcogenides [143, 190, 191]. They are associated to a Davydov spitting induced by a larger number of atoms composing the unit cell. In the case of weak interlayer interactions, the splitting is unresolved and a broadening is observed. Hence, the broadening could result from the larger degree of freedom of phosphorus atoms composing the primitive cell. For multilayers, the primitive cells have  $4n$  atoms, which are larger than the 4 atoms cell of both monolayer and bulk  $P(black)$ . The most sensitive indicator of the number of monolayers is therefore the frequency shift of  $A_g^2$  peak. If the frequency of  $A_g^1$  is least sensitive to  $n$ , it appears however to be the mode that is most affected by interactions with the underlying substrate. The splitting of  $A_g^1$  into two sharp components in Figure 3.5 is not always present and appears connected to the substrate preparation protocol, which can induce perturbations on a length scale smaller than that of the optical probe. In contrast,  $B_{2g}$  and  $A_g^2$  are not noticeably affected by these perturbations and this is consistent in all of our samples.

Bilayer spectra consistently exhibit three distinctive features: the intensity of  $A_g^2$  is disproportionately high with respect to that of  $A_g^1$  and  $B_{2g}$ . The frequency of  $A_g^1$  is higher than that of the monolayer and trilayer, and the  $A_g^2$  splits in two vibrational modes (inset of Figure 3.5). This aspect is particularly interesting since this splitting, which is systematically observed from all bilayers (Figure 3.6d and Supplementary Fig. 3.18), cannot be readily explained by inhomogeneous effects (substrate-related effects, strain, or contamination of the signal from other layers) or by the Davydov broadening described above. However, doubling the number of atoms in the bilayer unit cell allows for the combination of two out-of-phase monolayer  $IR$  modes, thereby generating a Raman allowed

mode. Such bulk and monolayer forbidden Raman modes have been observed in a number of lamellar materials  $Bi_2Te_3$  [192],  $MoSe_2$  [190],  $WSe_2$  [193], and  $MoTe_2$  [194], and are typically most easily observed from bilayers. Assuming that similar combinations occur here, the *IR* mode  $B_{2u}^1$ , found at  $470\text{ cm}^{-1}$  in *P(black)* [38], could explain the peculiar spectra of the bilayer. These Raman results will be fully described and analyzed in a separate report.

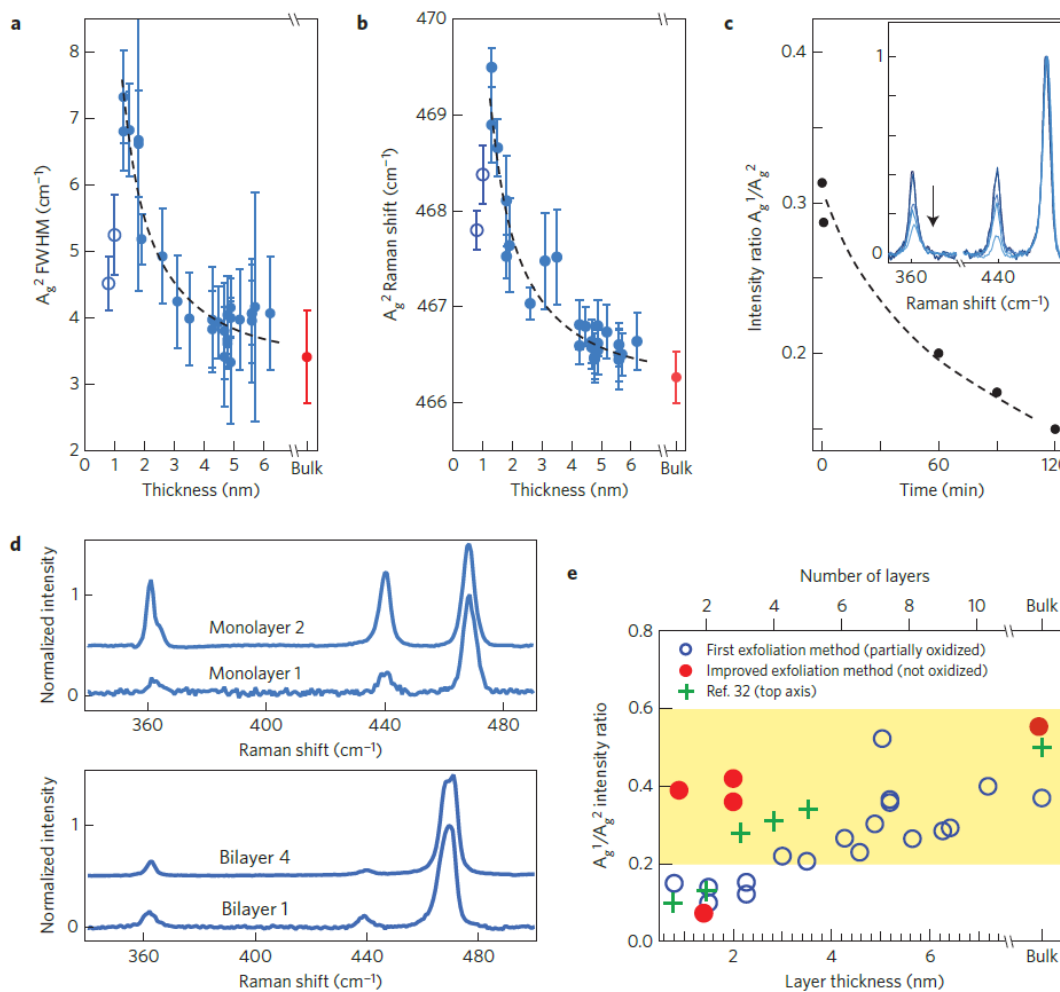


Figure 3.6: Raman characteristics ( $\lambda = 532$  nm) at 300 K of  $n$ -layer 2D-phosphane as a function of  $AFM$  thickness and Raman signature of oxidation for  $n = 1, 2$  and 3. a and b, Evolution of the  $A_g^2$  full-width-at-half-maximum ( $FWHM$ ) (a) and the spectral position (b) as a function of layer thickness. Open blue and solid red circles in (a) and (b) correspond to the monolayer and bulk  $P(black)$ , respectively. Error bars are from least square analysis of fits on the Raman peaks. c, Time evolution of the integrated peak ratio  $A_g^1/A_g^2$  from Raman spectra (inset) of a trilayer during oxidation in ambient conditions under a bright lamp. Dashed lines in a-c are guides for the eyes. d, Raman spectra of different monolayers and bilayers to illustrate the signature of oxidation. Monolayer 2 and Bilayer 4 were obtained using our best exfoliation procedure in a glove box. e, Integrated ratio  $A_g^1/A_g^2$  as a function of layer thickness (open circle: first exfoliation method and filled circle: improved exfoliation method). Yellow colored region indicates ratios for which the oxidation level is low. Crosses in green (Lu et al.) are data taken from Ref. [154].

Recent studies have used the monotonic dependency of intensity ratios on  $n$  to determine the number of layers, but even if the analysis carefully considers crystal anisotropy [195], we find that these ratios also sensitively depend on oxidation. This is demonstrated in Figure 3.6c using an experiment performed on trilayers at time intervals (i.e. sample degraded in air and spectra taken in vacuum) and random locations (Supporting, Fig. 3.17c). The different oxidation states are highlighted using the integrated intensity ratio  $A_g^1/A_g^2$ , which is polarization insensitive (Supplementary Fig. 3.17b). From a ratio of 0.3 obtained with our best exfoliation procedure (See Methods), the ratio decreases gradually down to 0.15 after 120 min exposure. Except for the bilayers, a similar trend is seen from monolayers (Figure 3.6d) and multilayers. The effect of oxidation on this ratio is illustrated in Figure 3.6e using two sets of samples: partially oxidized and most pristine layers. The statistic reveals that  $A_g^1/A_g^2 > 0.2$  are characteristic of low oxidation levels (yellow region). The plot with open blue circles in Figure 3.6e exhibits also a trend in our samples that is probably linked to the enhanced reactivity for decreasing  $n$ . More importantly, it shows that pristine samples have ratios in the range of 0.4-0.6. The behaviour of the bilayers is again distinctive because they consistently give a ratio near 0.1 (Figures 3.6d-e), even for Bilayer 4 prepared using the best procedure. The reason behind the change in  $A_g^1/A_g^2$  ratio is unclear and requires further work. It could be used however to compare preparation methods. For example, Figure 3.6e compares our results with those of Lu et al. [154], indicating consistency with our partially oxidized samples. Lastly, another signature of oxidation is seen through the emergence of a broad feature in the region under the  $B_{2g}$  and  $A_g^2$  modes (Supplementary, Fig. 3.16).

In conclusion, photo-induced oxidation of  $n$ -layer 2D-phosphane in air was identified. A model shows that the rate of oxidation depends linearly on oxygen concentration and light intensity and exponentially on the square of the energy gap. A procedure was devised to exfoliate pristine layers in a glove box and used to gain Raman signatures of mono-, bi- and multilayers in pristine and oxidized states. Several thickness-related spectral effects were identified and discussed using symmetry arguments. This work provides deeper understanding of this chemistry and paves the way to a systematic investigation of the properties of  $n$ -layer 2D-phosphane.

### 3.2.3 Methods

#### 3.2.3.1 Sample fabrication.

The black phosphorous (99.998%) was bought from Smart Elements. Polydimethylsiloxane (*PDMS*) stamps were made using the *PDMS* solutions (Sylgard 184) bought from Dow Corning. *Parylene C* was purchased from Cookson Electronics Specialty Coating Systems.

Samples of n-layer 2D-phosphane were obtained by a modified scotch tape exfoliation technique [165] performed in a glove box under a clean nitrogen flow. First, the *P(black)* crystal is exfoliated onto a flat *PDMS* and then transferred onto a curved *PDMS*. The 2nd *PDMS* stamp covered with flakes is then rolled onto either a 305 nm or a 291 nm *SiO<sub>2</sub>/Si* substrate (Supplemental, Figure 3.7). After transfer, the thinnest flakes are identified inside the glove box, first using optical microscopy with a bandpass filter ( $\lambda > 580$  nm) for optical contrast values, and then by *AFM* for thickness measurements (Supplementary, Section A1-3 and Fig. 3.7,3.8, and 3.9). This procedure is similar to what was used by Zhang et al. [140] to image a pristine surface of a freshly cleaved *P(black)* crystal by Scanning Tunnelling Microscope (*STM*) and ensures that the gas components leading to degradation are significantly reduced.

For the Raman experiments, improved conditions were applied, when indicated, for exfoliating the most pristine samples. It consisted of including an activated carbon filter to the nitrogen gas line of the glove box and of transferring directly the samples from the glove box to a vacuum chamber, which was then pumped down to  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr before transfer to the Raman bench.

For the *TEM* degradation studies, the exfoliation was carried out using *PDMS* stamps in a low-light 'dark' room in ambient air. After three exfoliation steps, the grid was delicately placed in contact with the *PDMS* stamp to transfer thin layers on the carbon thin film of the grid for *TEM* analysis. When indicated, the samples were exposed for a given time to the ambient air and normal light conditions of the laboratory.



### 3.2.3.2 Raman experiments.

*P(black)* crystal is orthorhombic (space group Cmce; no. 64) with the main crystallographic *b* axis normal to the layers. The unit cell is composed of 8 P atoms, disposed in two layers, each containing 4 P atoms that are covalently bonded through p-orbitals to three neighbors[98]. The number of 2D-phosphane monolayers, *n*, forming a multilayer sample can be odd or even, which results in symmetry Pmna or Pbcm, respectively. The factor group remains however  $D_{2h}$  and, conveniently, the same representations can be used to label all Raman modes irrespective of the number of layers.

A large selection of samples with layer number from bulk ( $n = \infty$ ) down to the monolayer ( $n = 1$ ) was produced (Supplementary Fig. 3.16, 3.17, 3.18, and 3.19) using the general procedure in a glove box. The improved conditions described above were also used to prepare the most pristine layers.

For gas experiments, oxygen and water vapour were introduced in the chamber were oxygen at partial pressures of 475 Torr and 13 Torr, respectively. Deionized water was previously deoxygenated using several freeze thaw cycles during pumping. For measurements under water (Figure 3.1), *pH* was adjusted at 5.8 using phosphate buffer and the flakes were kept under water in a homemade liquid cell that is air tight for Raman measurements (See Supplemental, Figure 3.11).

The kinetics of degradation was probed on thin layers by integrating the Raman intensity, *I*, with exposure time. In Raman, *I* is proportional to the number of scatterers under the beam (i.e. pristine P atoms) as  $I = \sigma I_{inc}$ , where  $I[W]$  is light intensity produced by the scattering process,  $\sigma$  [in units of  $cm^2$  per atom] is the cross-section,  $I_{inc} [W cm^{-2}]$  is the power density of the incident light at the atomic position. For thin layers,  $I_{inc}$  is roughly constant during the oxidation, but this is not true for thick (bulk) layers because oxidation changes in the same time the depth of analysis.

The Raman spectrometer is custom built and composed of a laser line at 532 nm (Centenia laser), a 50X (NA 0.5) objective and a nitrogen cooled charged-coupled device camera (JY Symphony) mounted on a Jobin-Yvon Triax 550 Spectrometer (grating 1800 g/mm blazed at 450-880 nm). The spectral region probed was between 200-550  $cm^{-1}$  at

$\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ . The sample stage was equipped with a cryostat (Janis ST500) coupled to a gas manifold and a vacuum pump. The pressure inside the cryostat chamber was below  $2 \times 10^{-5}$  Torr.

### 3.2.3.3 TEM Experiments.

The peak assignments are based on core shifts data from X-ray photoelectron spectroscopy. The main sharp P-L<sub>2,3</sub> edge peak at 130.2 eV is the signature of the pristine *P(black)* structure[196], whereas the peak at 136 eV is assigned to an oxidized P L<sub>2,3</sub>-edge state, which oxidation state is similar to that of *P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* (2p photoemission at 135 eV;ref.[197]). Correlated with the peak at 136 eV is the presence of a small feature at 534 eV, corresponding to the *O-K* edge (Supplementary, Section B2-v).

*TEM* and *HAADF* images were recorded with a Libra 200 MC Zeiss operating at 200 kV and at 80 kV. The microscope is equipped with a monochromatic Schottky FEG source delivering an energy resolution down to 150 meV and a Gatan Ultrascan camera. Point resolution is 2.3 Å and information limit is 1.2 Å at 200 kV. The *TEM* can operate in scanning mode (*STEM*) with a spatial resolution under 1 nm and is equipped with Bright Field (*BF*) and *HAADF* detectors. Finally the machine is equipped with an in-column energy filter making possible energy filtered *TEM* (*EFTEM*), *TEM-EELS* measurements in *STEM* mode and acquisition of spectrum imaging datacubes (or hyperspectral *TEM-EELS*).

### 3.2.4 Acknowledgements

The authors acknowledge the assistance of Andreas Dietrich for early sample preparation and experiments and Thomas Szkopek for insightful discussions. The authors also thank Patricia Moraille, from the Central Facilities at the Université de Montreal, for help on controlled atmosphere *AFM* measurements. This work was made possible by financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (*NSERC*) and the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologie (*FRQNT*). This research has also received partial funding from the European Union

Seventh Framework Program under grant agreement n°604391 Graphene Flagship.

### **3.2.5 Author contributions**

A.F., E.G., F.F., A.P. performed the experiments and analyzed the results. A.F., E.G., P.L. and R.M. designed the experiments and developed the model. N.T. helped with sample preparation. A.L., R.L., S.F. and R.M. supervised the work and discussed the results. All authors contributed to the scientific discussions, the manuscript preparation and final revision.

### **3.2.6 Competing financial interests**

The authors declare no competing financial interests.

### **3.3 Supplementary file for Exfoliating Black Phosphorus Down to the Monolayer: Photo-induced Oxidation and Electronic Confinement Effects**

Alexandre Favron<sup>1</sup>, Etienne Gaufrès<sup>2</sup>, Frédéric Fossard<sup>3</sup>, Pierre L. Lévesque<sup>2</sup>, Anne-Laurence Phaneuf<sup>4</sup>, Nathalie. Y-W. Tang<sup>2</sup>, Annick Loiseau<sup>3</sup> Richard Leonelli<sup>1</sup>, Sébastien Francoeur<sup>4</sup> and Richard Martel<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) and Département de physique, Université de Montréal, Montréal PQ H3C 3J7, Canada

<sup>2</sup> RQMP and Département de chimie, Université de Montréal, Montréal PQ H3C 3J7, Canada

<sup>3</sup> Laboratoire d'Etude des Microstructures, UMR 104 CNRS-Onera, Châtillons, France

<sup>4</sup> RQMP and Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal PQ H3C 3A7, Canada

\* Correspondence to: r.martel@umontreal.ca

### 3.3.1 A. METHODS

#### 3.3.1.1 A1- Exfoliation of Black Phosphorous (P(black))

Mono-, bi- and multilayer 2D-phosphane (i.e. monolayer of black phosphorus and also called phosphorene) were exfoliated from 99.998% pure black phosphorus (Smart Elements using a procedure derived from the scotch-tape exfoliation technique[165]. The modified exfoliation procedure involved two polydimethylsiloxane (*PDMS*) stamps, as depicted in Figure 3.7. The first *PDMS* stamp was reticulated in a petri dish and the second one was reticulated in a cylindrical tube of 1 cm diameter. As described in the main text, the exfoliation was done in a dark room or in a glove box under nitrogen flux.

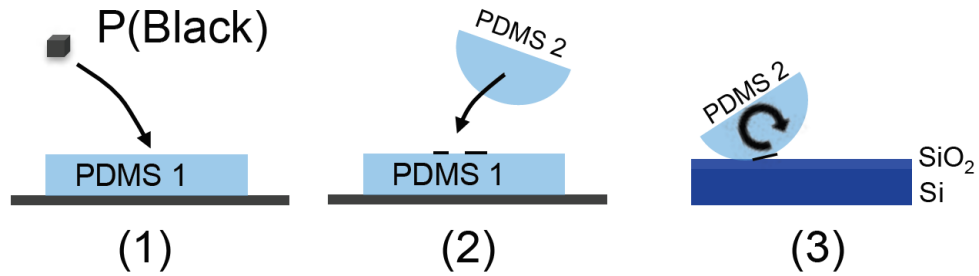


Figure 3.7: | Three step exfoliation procedure of P(black). Step 1: Exfoliation done on the flat *PDMS*-1. Step 2: The flakes were reported on semi-spherical *PDMS*-2 stamp. Step 3: the stamp was rolled on the substrate ( $\text{SiO}_2$  on Si) with an estimated speed of 0.1 cm/s.

#### 3.3.1.2 A2- Optical contrast measurements of n-layer 2D-phosphane

The flakes were localized and characterized under an optical microscope (Olympus BX51) placed in a glove box using red light (glass colored optical filter 580 nm) to limit the photo-oxidation of the flakes and enhance the contrast. The optical contrast,  $C_{red}$ , was measured preferentially at the center of the image and using the following:

$$C_{red} = \frac{R_{sub} - R_{flake}}{R_{sub}} \quad (3.4)$$

where  $R_{sub}$  and  $R_{flake}$  are the reflection signals on the substrate and flake respectively. Some examples of multilayer 2D-phosphane thus produced are presented in Figure 3.8.

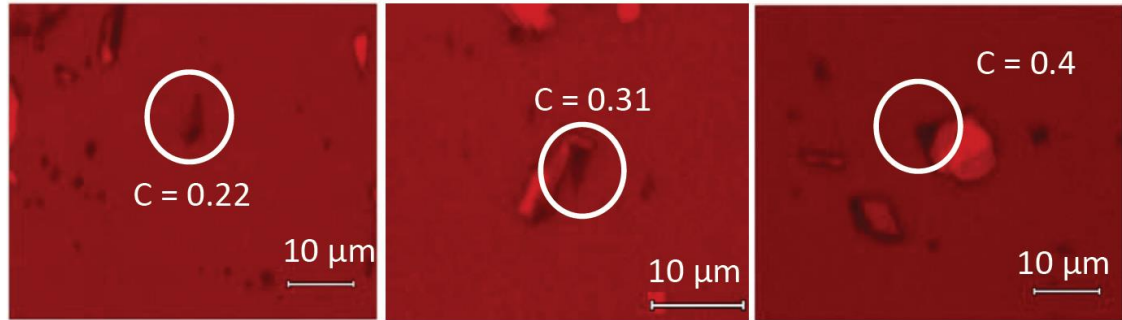


Figure 3.8: | Examples of optical micrographs of the localization of flakes of multilayer 2D-phosphane using different optical contrasts.

### 3.3.1.3 A3- Measurements of the layer thickness using atomic force microscopy (AFM)

The substrate used is a 305 nm (or 291 nm)  $SiO_2$  grown on a  $n^{++}$  Si wafer that was previously patterned with metallic alignment marks by photolithography. Short time before exfoliation, the substrate was annealed at  $300^\circ C$  for 3 hours and then quickly placed in a glove box equipped with an optical microscope fitted with a glass colored optical filter 580 nm and an *AFM* instrument (Auto Probe CP, ThermoMicroscopes). The exfoliation procedure, as well as optical and *AFM* characterizations of the exfoliated P(black) flakes, were all done in the same glove box under a continuous flow of nitrogen (i.e. no contact with ambient air). The thicknesses of the flakes was measured using intermittent imaging mode at 85% damping with silicon cantilever probes (ACTA from AppNano, Si probes with Al coating, tip radius < 10 nm, spring constant 25-75 N/m). The experimental procedure in the glove box established a correlation between optical contrasts and average thicknesses of different flakes and the results for many different flakes are presented in Figure 3.9.

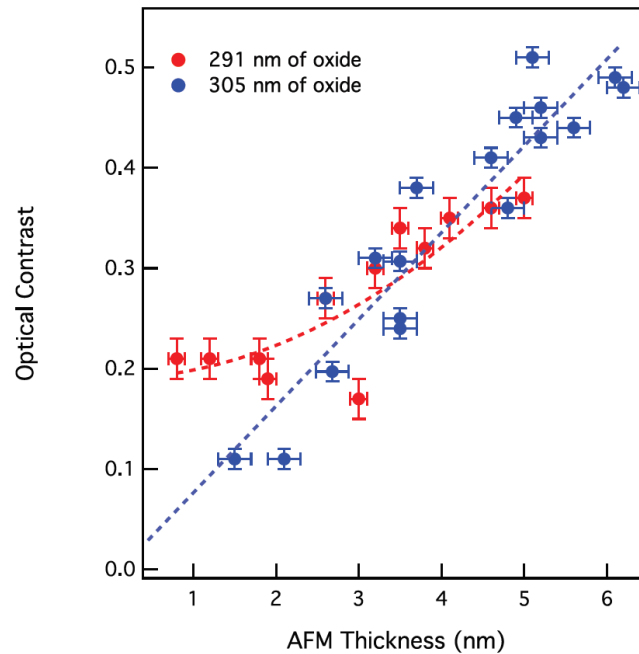


Figure 3.9: | Evolution of the optical contrast as a function of the AFM thickness for many multilayer 2D-phosphanes on two different substrates. Red and blue: Results for  $SiO_2/Si$  substrates with oxide thicknesses of 291 nm and 305 nm, respectively.

### 3.3.1.4 A5- Raman Setup:

The Raman spectrometer is custom built and is composed of a laser line at 532 nm (Centenia laser), a 50X (NA 0.5) objective and a nitrogen cooled charged-coupled device camera (JY Symphony) mounted on a Jobin-Yvon Triax 550 Spectrometer (grating 1800 g/mm blazed at 450-880 nm). The spectral region probed was between 200-550  $cm^{-1}$  with a precision of  $\pm 0.2 cm^{-1}$ . The sample stage was equipped with a cryostat (Janis ST500) coupled to a gas manifold and a pump. The vacuum pressure inside the cryostat chamber was below  $2 \times 10^{-5}$  Torr. The gases introduced in the chamber were oxygen (leak of  $\sim 0.5$  Torr) and water vapor at partial pressures of 475 Torr and 13 Torr, respectively. The deionized water used in this experiment was previously deoxygenated using several freeze thaw cycles during pumping.

### 3.3.1.5 A6- Methods of Photooxidation Monitoring:

#### i) AFM monitoring of oxidation:

A simple way to follow the progression of the photooxidation of flakes was to compare a sequence of optical microscopic images at different exposure times while continuously illuminating with a bright lamp in air. Bumps distributed at the surface of the flake formed several minutes after exposure are shown in Figure 3.10. *AFM* measurements in similar conditions also reveal the presence of bumps even before they become visible in the optical microscope (See for instance Figure 3.1a in the main text).

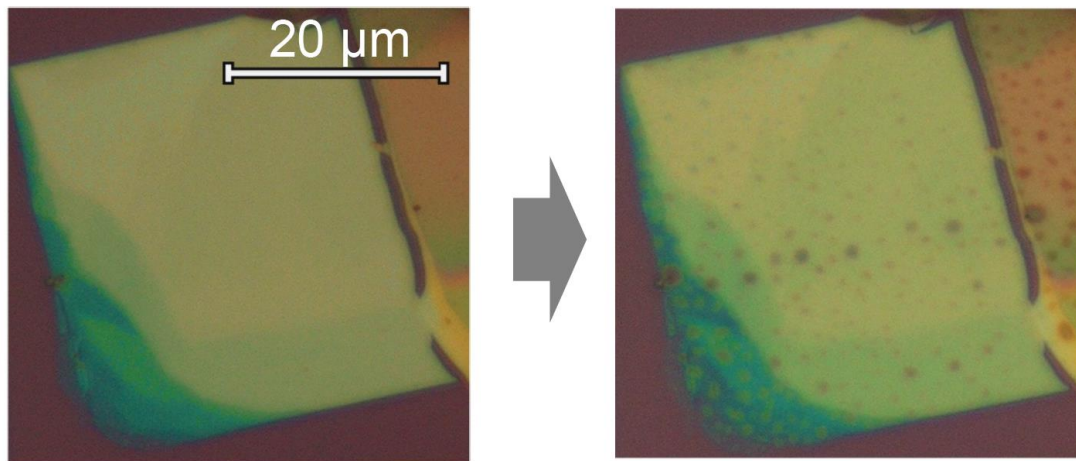


Figure 3.10: | Optical microscopy images of a multilayer 2D-phosphane on  $SiO_2/Si$  substrate taken just after exfoliation (left) and few hours in air with constant light exposure (right).

#### ii) In-situ Raman measurements of oxidation (transparent layers):

We probed the Raman intensity with time (Figure 3.1 main text) in order to assess the kinetics of degradation and this is justified as follows: By definition, the Raman intensity is linked to the Raman cross-section,  $\sigma$  [in units of  $cm^2$  per atom], using  $I = \sigma I_{inc}$ , where  $I$  [W] is light intensity produced by the scattering process and  $I_{inc}$  [ $W\ cm^{-2}$ ] is the power density of the incident light at the atomic position. Assuming that  $I_{inc}$  is constant for a fixed laser position,  $I$  measures the kinetics because  $I$  is proportional to the number of scatterers (here pristine P atoms). The approximation is however valid only for flakes that are mostly transparent, i.e. when they are thin enough so that the light absorption



varies by only few percent during the degradation process. This approximation is not valid for bulk samples because degradation will modify the depth of analysis due to increased light penetration into the sample.

As shown in the Figure 3.11, the samples were placed in a buffer solution maintained at  $pH$  of 5.8 using phosphoric acid and sodium hydroxide. To minimize the laser path length through the solution, a cover glass slide was placed close to the sample with a *PDMS* donut on top. The slide was isolated from the solution using a *PDMS* donut as shown in Figure 3.11.

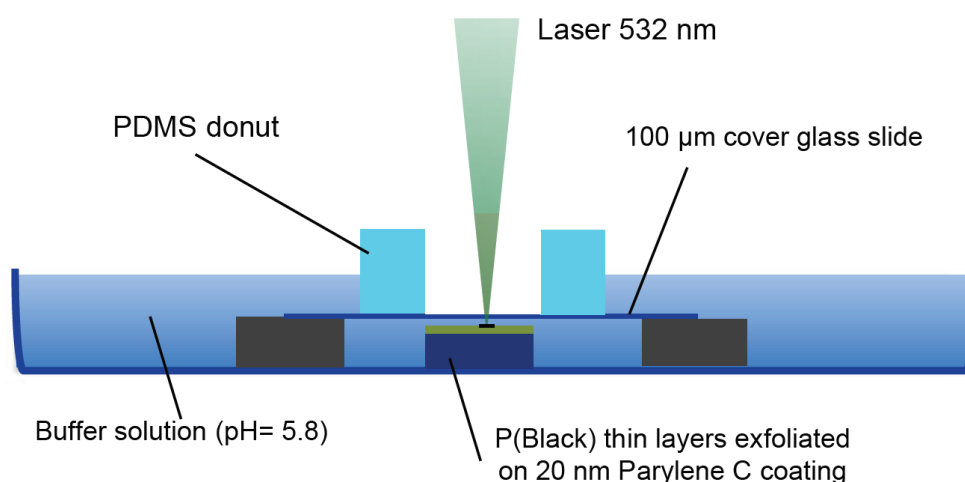


Figure 3.11: | Scheme of the experimental setup for the Raman experiments in deionized water.

### 3.3.1.6 A7- AFM images of monolayer and bilayer 2D-phosphane

AFM images of monolayers and bilayers are shown in Figure 3.12 - note that the samples in Figures 3.12c-d are those used for the Raman spectra shown in Figure 3.4 (main text). The monolayer in Figure 3.12a-b was first isolated, but its small size did not allow for optical contrast measurements. The Raman spectrum of that monolayer was obtained, but the position of the laser spot (at 532 nm, NA 0.55) had to be located on the upper corner (see location in Figure 3.12b) in order to avoid signals from the

multilayers that are adjacent to it. To ensure a good signal-to-noise ratio, long acquisition time (20 min) at a fluence of  $100 \mu W \cdot \mu m^{-2}$  was required in that case due to the small overlap of the laser beam with the monolayer. The second monolayer (Fig. 3.12c) has much larger dimensions, which enabled easy measurements of both optical contrast and Raman spectra at different temperatures.

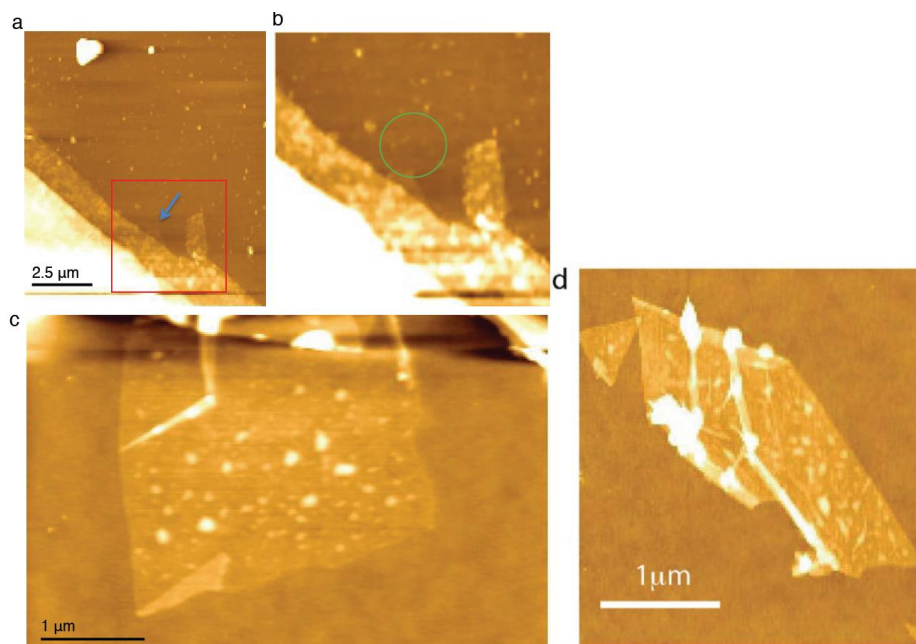


Figure 3.12: | *AFM* images of a bilayer and monolayers. a and b: The Monolayer 1 and a zoom to illustrate the laser position during Raman measurements. c: *AFM* image of Monolayer 2 used for the Raman spectrum shown in Figure 3.4 (main text). d: Bilayer 4 for the Raman spectrum in Figure 3.4 (main text). The thicknesses are Monolayer 1 ( $1.1 \pm 0.1$  nm), Monolayer 2 ( $0.8 \pm 0.1$  nm) and Bilayer 4 ( $1.4 \pm 0.1$  nm).

### 3.3.2 B. ADDITIONAL EXPERIMENTAL RESULTS

#### 3.3.2.1 B1 - Raman Results

#### 3.3.2.2 B2- Transmission electron microscopy (TEM) imaging and spectroscopies

i) Microscope characteristics.

TEM and high-angle annular dark-field (*HAADF*) *STEM* images were recorded with a Libra 200 MC Zeiss operating at 200 kV and at 80 kV. The microscope is equipped

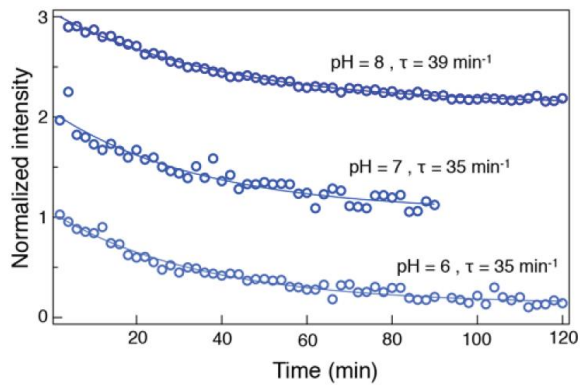


Figure 3.13: | Kinetics of photooxidation of a multilayer 2D-phosphane at different  $pH$ . Evolution of the  $A_g^2$  integrated Raman intensity ( $\lambda = 532$  nm) of multilayer 2D-phosphane placed in a buffer solution and maintained at  $pH$  of 7.8, 6.8 and 5.8, respectively.

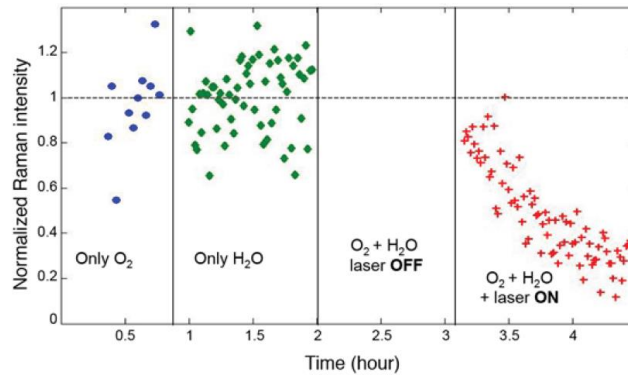


Figure 3.14: | Evolution of the  $A_g^2$  integrated Raman intensity ( $\lambda = 532$  nm) of multilayer 2D-phosphane under different gas exposures. The laser illumination is at a wavelength of 532 nm and a fluence of  $200 \mu W \cdot \mu m^{-2}$ .

with a monochromatic Schottky FEG source delivering an energy resolution down to 150 meV and a Gatan Ultrascan camera. Point resolution is  $2.3 \text{ \AA}$  and information limit is  $1.2 \text{ \AA}$  at 200 kV. The TEM can operate in scanning mode (*STEM*) with a spatial resolution under 1 nm and is equipped with Bright Field (*BF*) and *HAADF* detectors. Finally the machine is equipped with an in-column energy filter making possible energy filtered TEM (*EFTEM*), *EELS* measurements in Scanning *TEM* mode and acquisition of

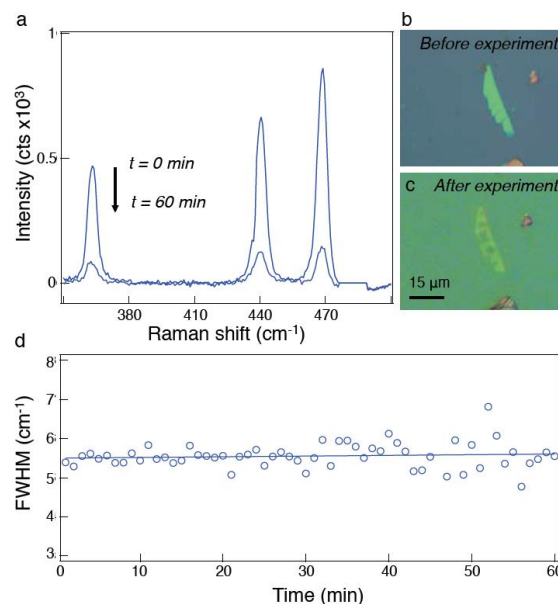


Figure 3.15: | Dependence of the full-width at half maximum ( $FWHM$ ) of the  $A_g^2$  mode during photooxidation ( $\lambda = 532$  nm). a Comparison of the Raman intensity of a 5nm thick flake just after exfoliation and after a laser exposure of one hour with a fluence of  $\mu W \cdot \mu m^{-2}$  ( $\lambda = 532$  nm). b-c Optical image of the multilayer 2D-phosphane at  $t=0$  and at the end of the laser exposure. The difference in background coloration between (b) and (c) comes from the objective lens used to take the picture, 50X and 20X, respectively. d Evolution of the  $FWHM$  of the  $A_g^2$  mode as a function of time exposure.

spectrum imaging datacubes (or hyperspectral *EELS*).

ii) Exfoliation of P(black) on the TEM grid.

P(black) exfoliation was carried out using *PDMS* stamps in a low-light "dark" room. After three exfoliation steps, the grid was delicately placed in contact with the *PDMS* stamp to transfer thin layers on the carbon thin film of the grid for *TEM* analysis.

iii) Simulations of High Resolution *TEM* (*HRTEM*) images.

Experimental *HRTEM* images were simulated using the *JEMS* software with the following *TEM* parameters:

Table S1 : Parameters used in *JEMS* software to simulate *HRTEM* images

iv) *TEM* Analysis and *EELS* measurements of pristine layers.

Different samples of exfoliated P(black) were prepared in ambient conditions under

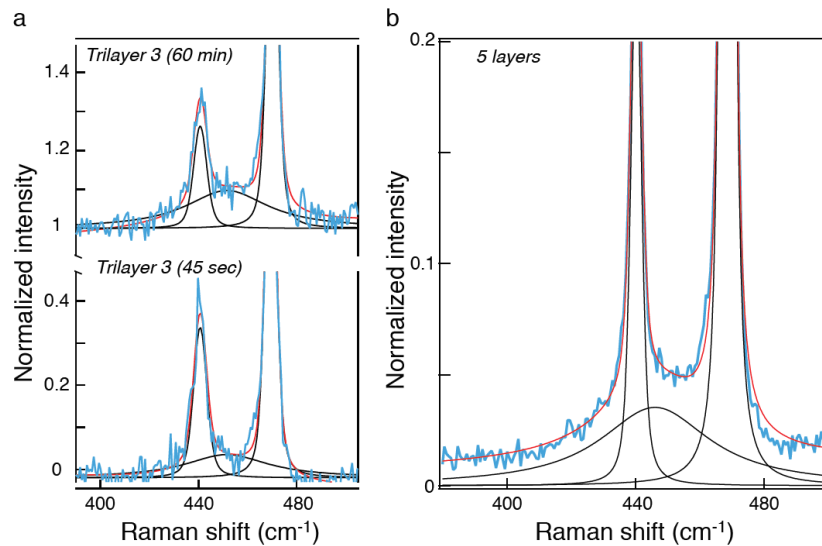


Figure 3.16: | Fit to Raman spectra ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) of the trilayer and 5-layer 2D-Phosphane to illustrate the presence of a broad feature in the region of  $B_{2g}$  and  $A_g^2$  modes after photooxidation in ambient conditions. a: Trilayer taken after 45 sec and 60 min of photo-oxidation under a bright lamp in ambient conditions. b: 5-layer 2D phosphane after degradation in air.

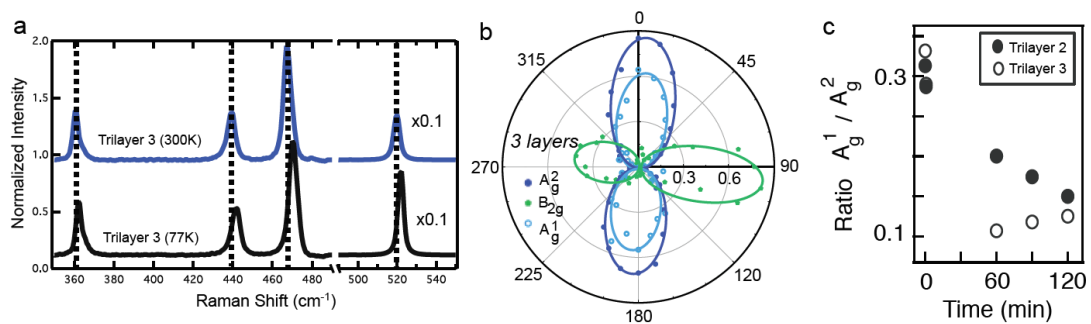


Figure 3.17: | Raman experiments at  $\lambda = 532 \text{ nm}$  on Trilayers 2D-Phosphane. a, Raman spectra of Trilayer 3 at 300 K and 77 K. b, Polarization-resolved integrated Raman intensities of  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  and  $A_g^2$  a trilayer, excited at a polarization corresponding to the  $A_g^2$  intensity maximum. c,  $A_g^1/A_g^2$  ratio evolution as a function of time exposure to a bright lamp in ambient conditions of Trilayer 2 and 3. We note that the intensity of the  $B_{2g}$  mode changes also, but comparison is complicated by different polarization rules.

dim light and quickly transferred on a *TEM* grid for structural analysis. Figure 3.20 presents *TEM* images of monolayer and multilayer 2D-phosphane, Fast Fourier Trans-

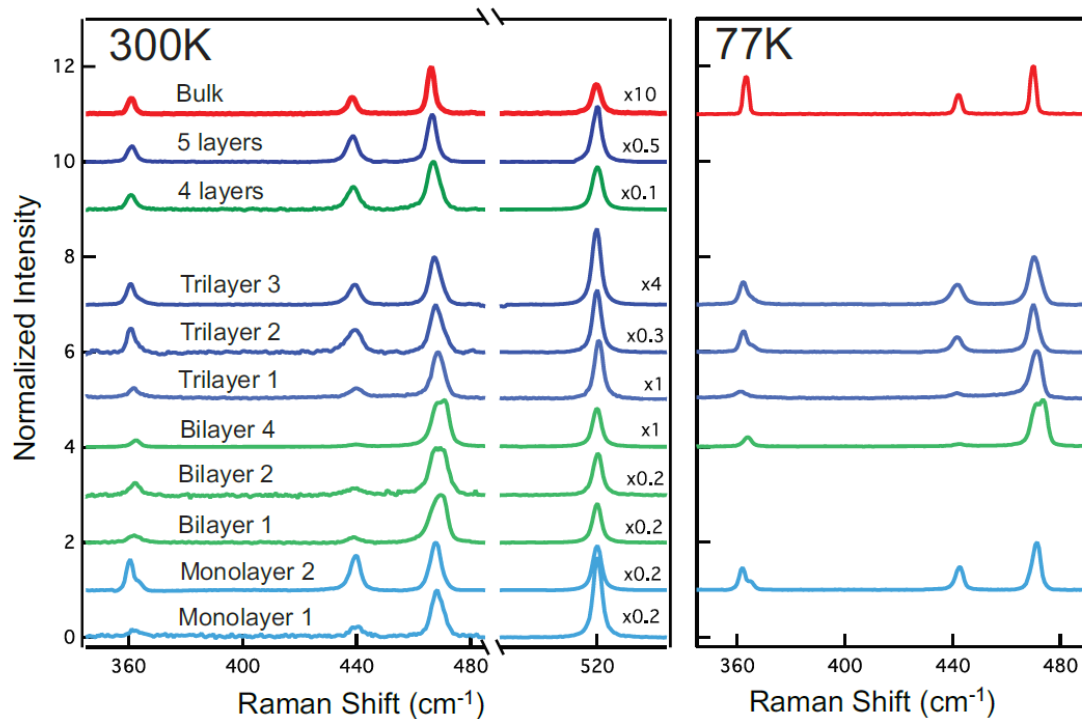


Figure 3.18: | Collection of Raman spectra ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) from different n-layer 2D-phosphane at room temperature and 77 K. The AFM thickness are; Monolayer 1 ( $1.1 \pm 0.1 \text{ nm}$ ), Monolayer 2 ( $0.8 \pm 0.1 \text{ nm}$ ), Bilayer 1 ( $1.5 \pm 0.1 \text{ nm}$ ); Bilayer 2 ( $1.2 \pm 0.1 \text{ nm}$ ); Bilayer 4 ( $1.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ ); Trilayer 1 ( $1.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ ); Trilayer 2 ( $1.8 \pm 0.1 \text{ nm}$ ); Trilayer 3 ( $1.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ ); 4- layer ( $2.6 \pm 0.1 \text{ nm}$ ); 5- layer ( $3.2 \pm 0.1 \text{ nm}$ ).

forms (*FFT*) of selected areas, and image simulations of the layered structure projected along different orientations. The exfoliation provided micrographs with top and side views. The puckered structure of multilayer 2D-phosphane is clearly revealed in Figure 3.20d, thanks to a fold in the layers that provides a view along the b-axis. The structure is confirmed by both the analysis of the *FFT* pattern of the selected area and the image simulation of the layered structure viewed along the (201) zone axis. The same can be said for the monolayer and multilayer in Figure 3.20b and viewed along the c-axis ((110) zone axis). From the image simulations shown in Figure 3.20a, the stacking of the layers can be distinguished and monolayer 2D-phosphane identified. Furthermore, *TEM-EELS* core-loss analysis at the phosphorus K and L edges revealed that the sample

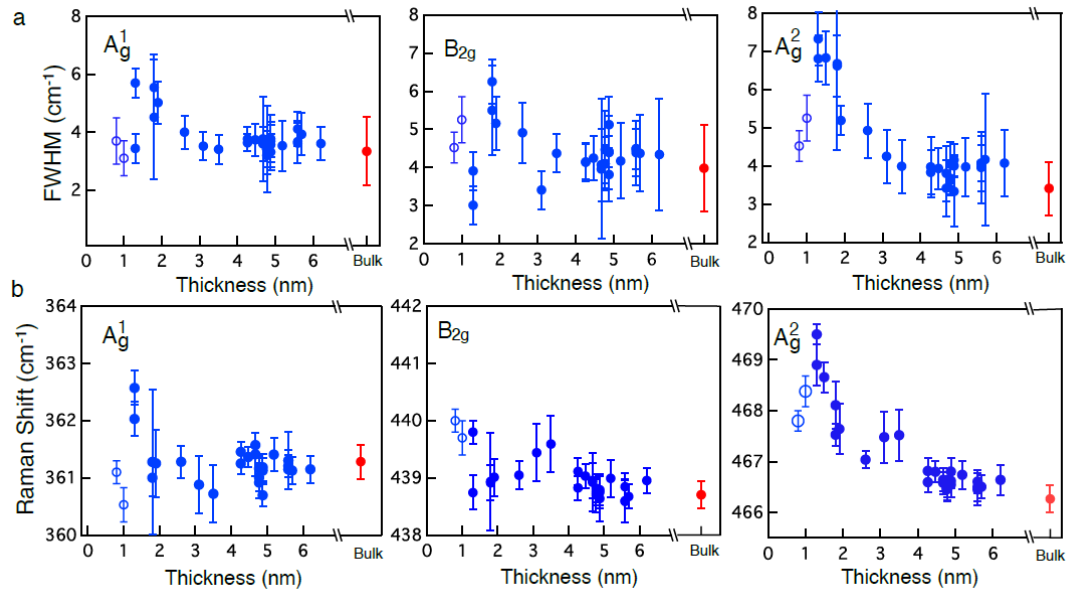


Figure 3.19: | Evolution of the full-width at half maximum ( $FWHM$ ) and peak shift of the  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  and  $A_g^2$  Raman modes of many  $n$ -layer 2D-phosphane as a function of thickness. a,  $FWHM$  and b, Raman shift. Note that  $AFM$  thicknesses of more than 4 nm were obtained from optical contrast plot in Fig. 3.9.

essentially consists mostly of pure phosphorus (i.e. with oxygen content of less than 1%). Scanning  $TEM$  High Angle Annular Dark Field ( $STEM$ - $HAADF$ , Figure 3.20e), which intensity is proportional to the number of phosphorus planes, was used to determine the thickness and the structural integrity of the samples.

v)  $TEM$  Analysis and  $EELS$  measurements of oxidation.

Figure 3.21 displays the full core loss spectra recorded at 80 kV within key regions of the sample for TEM analysis shown in Figure 3.3 (main text). Different oxidation states of phosphorous are clearly identified by inspecting the P- $L_{2,3}$  edge on three different locations. The assignments of the peaks are based on comparison of the core shifts in X-ray photoelectron spectroscopy as given in Refs ([198]) and ([197]). The main sharp P- $L_{2,3}$  edge at 130.2 eV is the main signature of the pristine P(black) structure[198], whereas the weak peak at 136 eV is assigned to an oxidized state of P- $L_{2,3}$ . The oxidation state of this  $P_2O_5$  feature is close to that of  $P_2O_5$  based on similarity with the 2p photoemission of  $P_2O_5$  at 135 eV. Correlated with the peak at 136 eV, the spectrum

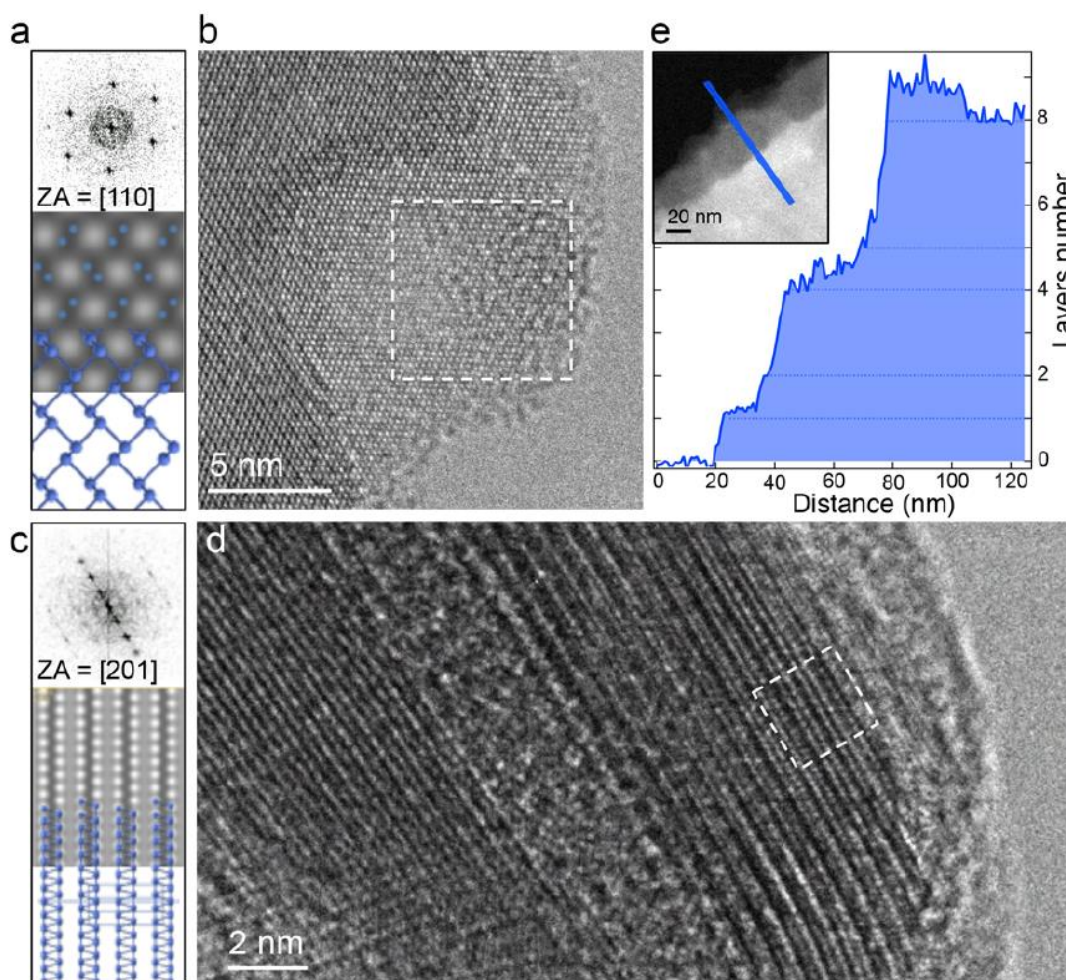


Figure 3.20: | Typical HRTEM images at 200 kV of mono and multilayer 2D-phoaphane viewed in the crystallographic projection along the c-axis ( $(110)$  zone axis corresponding to the edge-on view and slightly ( $17^\circ$ ) top view) in (a)-(b) and along the b-axis ( $(201)$  zone axis) in (c)-(d): HRTEM images are shown in (b) and (d). Fast Fourier Transforms of the white dashed areas highlighted in images (b) and (d) are shown in (a) and (c) respectively together with corresponding simulated images of the structure models depicted in blue. e Evolution of the number of monolayers along the cross line in the inset extracted from the High Angle Annular Dark Field (HAADF) contrast image (inset) taken at the edge of a thin flake.

displays a small feature at 534 eV, corresponding to the O-K edge.



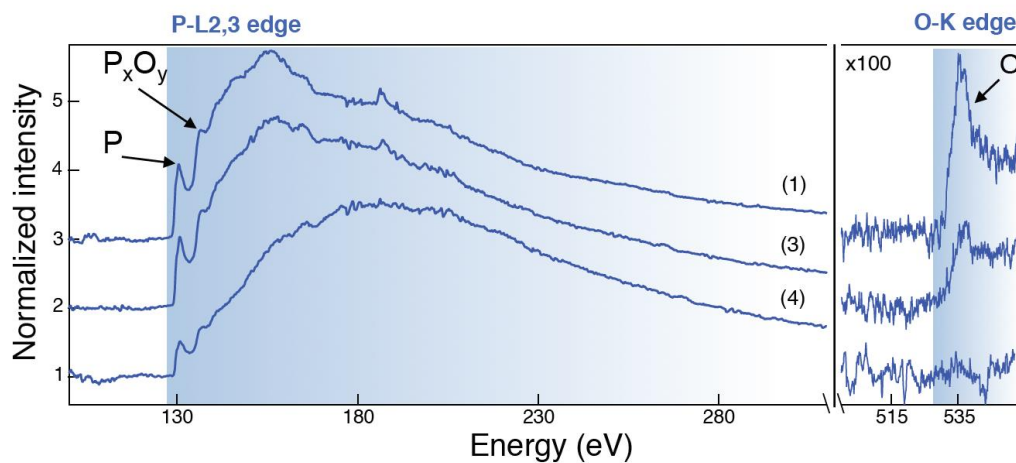


Figure 3.21: | Core loss spectrum recorded at 80 kV with an energy resolution of 0.8 eV on a multilayer 2D-phosphane sample at P-L<sub>2,3</sub> and O-K edges. Spectra ([165]), ([198]) and ([197]) correspond to regions near ([165]), ([198]) and ([197]) in Figure 3.3 (main text), respectively.

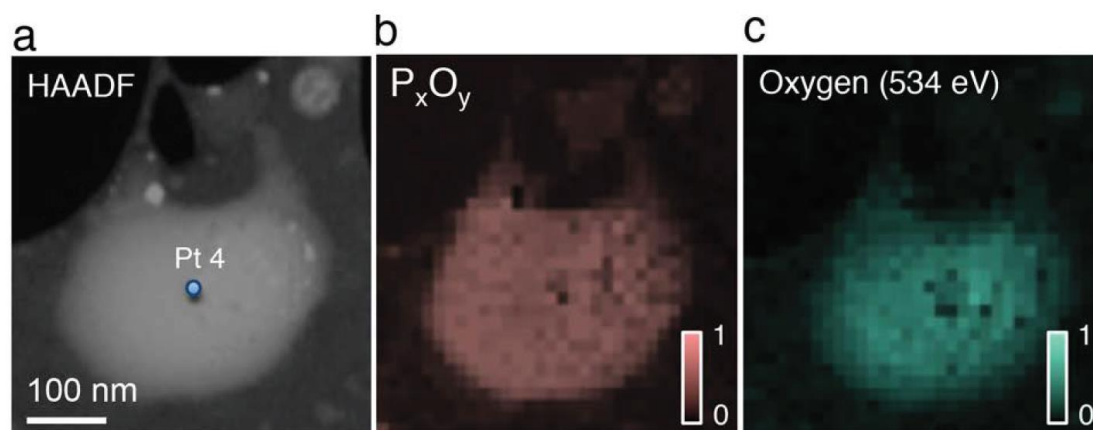


Figure 3.22: | HAADF image (a) and core loss images at 136 eV (b) and 534 eV (c), recorded at 80 kV with an energy resolution of 0.8 eV. The Pt-4 mark in (a) corresponds to the location Pt3 of the EELS spectrum shown in Figures 3.4d-f of the main text.

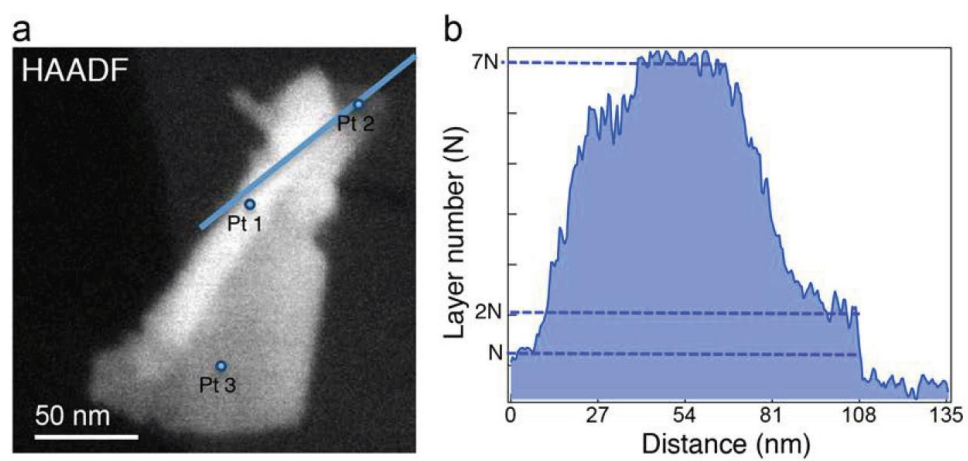


Figure 3.23: | HAADF image and (b) evolution of the number of layer (N) of monolayer 2D-phosphane along the cross-section shown in a. Note: the data were used in Figure 3.2 of the main text.

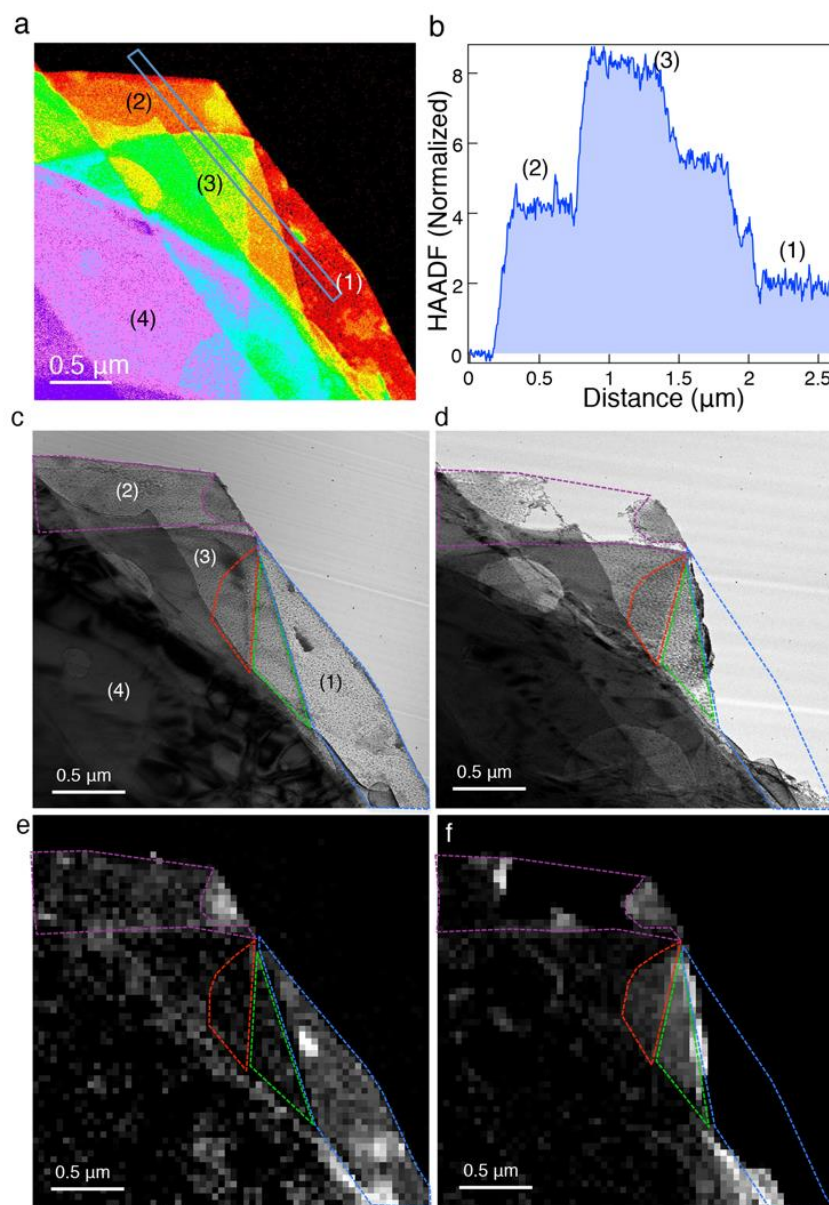


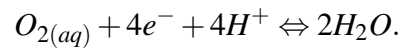
Figure 3.24: | Color-coded HAADF image of the as-prepared flake in Figure 3.3 (main text) and repartition of oxygen by hyperspectral EFTEM on n-layers 2D-phosphane. a, HAADF image of the flake with color codes: Red: 1-2 layers, Orange: 3-4 layers; Yellow: 5-6; Lime Green:7-8; Blue Cyan of Aqua: 9-10; Violet: 11-12; Purple:>13 layers. b, zone profile of the normalized signal in the rectangle region in panel a. TEM images of the flake recorded at 80 kV just after exfoliation in air and in dark conditions (c) e-f EFTEM images extracted from the data cube at the oxygen K-edge (534 eV) in the same conditions than in panels a and b, respectively.

### 3.3.3 C. Marcus-Gerischer theory of photooxidation

We have developed a phenomenological model based on Marcus-Gerischer theory (*MGT*) in order to simulate the photo-induced oxidation process in n-layer 2D-phosphane and its dependency with layer thickness.

### 3.3.4 C1-Charge transfer doping

Charge transfer reaction (*CT*) between 2D-phosphane and the environment is here assumed to take place through partial reaction steps involving the well-known oxygen-water redox couple that is naturally present in air. This redox reaction is given by:

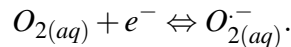


It was previously established that such oxygen-water redox equilibrium reaction, which is *pH* dependent, induces charge transfer that can displace the Fermi level of a semiconductor, such as graphene, towards the Nerstian potential of an aqueous (*aq*) solution of oxygen[188]. This reaction is driven by the potential difference between the two systems while the potential of the solution is fixed because there is an infinite reservoir of oxygen in air. In the case of graphene, it was previously shown that such *CT* reaction in air leads to p-doping since the graphene Fermi level has to move by more than 0.8 eV in order to equilibrate with the Nerstian potential of the solution [186]. In the case of P(black), the driving force of the *CT* is significant because the Nerstian potential of the redox reaction at *pH* 6 is -5.3 V (i.e. -5.3 eV potential energy relative to the vacuum level) whereas the workfunction of intrinsic P(black) is only about 4.2 eV[94]. However, the *CT* reaction induces in this case local oxidation of P atoms and etching of 2D-phosphane (see main text) rather than doping.

### 3.3.5 C2-Rate limiting step

For completion, the oxygen/water redox reaction above involves at least 4 intermediate steps (i.e. a total of 4 electrons) and each step presents different kinetics and inter-

mediate species. The first is an electron transfer from P(black) to the solvated oxygen acceptor state according to:



Because this reaction does not require neither  $H^+$  nor  $OH^-$ , it is  $pH$  independent. Also, its reverse direction is not really favored since  $O_{2(aq)}^-$  species are reactive intermediates against P(black). In the *MGT* framework, this *CT* step is expected to be very slow because aqueous  $O_2$  acceptor state is located at about -3.1 eV relative to vacuum [186], which is well above that of the P(black) band edges (See Figure 3.25). As a result of poor overlap, this *CT* step appears as the rate limiting step for the oxidation of P(black) in air. Two experimental facts described in the main text support this hypothesis: 1) *CT* rate as determined by Raman is very slow in the dark; 2) the photo-oxidation reaction is found to be independent of the  $pH$  of the solution, at least in the range between 5.8 and 7.8.

### 3.3.6 C3-Reaction kinetics based on *MGT*

i) General expression and considerations about energy levels. To access the kinetics of the photo-induced *CT* reaction, we use the *MGT* describing the interaction of the solvent (water) with  $O_{2(aq)}$  and  $O_{2(aq)}^-$ . Because of fast water rearrangements due to the presence of the charge, the level fluctuates in energy over a range of  $\pm 1$  eV,[199] which is expressed in the *MGT* using a total distribution (*TD*) function of the state that follows a Gaussian shape (See Figure 3.25). This *CT* rate is given by:

$$D_{O_2}(E) = [O_2] \cdot b_0 \exp \left[ \frac{-(E - E_{F,redox}^0 - \lambda)^2}{4kT\lambda} \right], \quad (3.5)$$

where  $[O_2]$  is the concentration of oxygen in water,  $E$  is the potential energy (in eV),  $E_{F,redox}^0$  is the electrochemical potential energy (or Fermi level of the solution),  $\lambda$  is the reorganization energy, and  $b_0$  is a normalizing parameter such that  $\int D_{O_2}(E)dE = [O_2]$ . In principle, the *CT* kinetics may be related to the overlap between the density of states

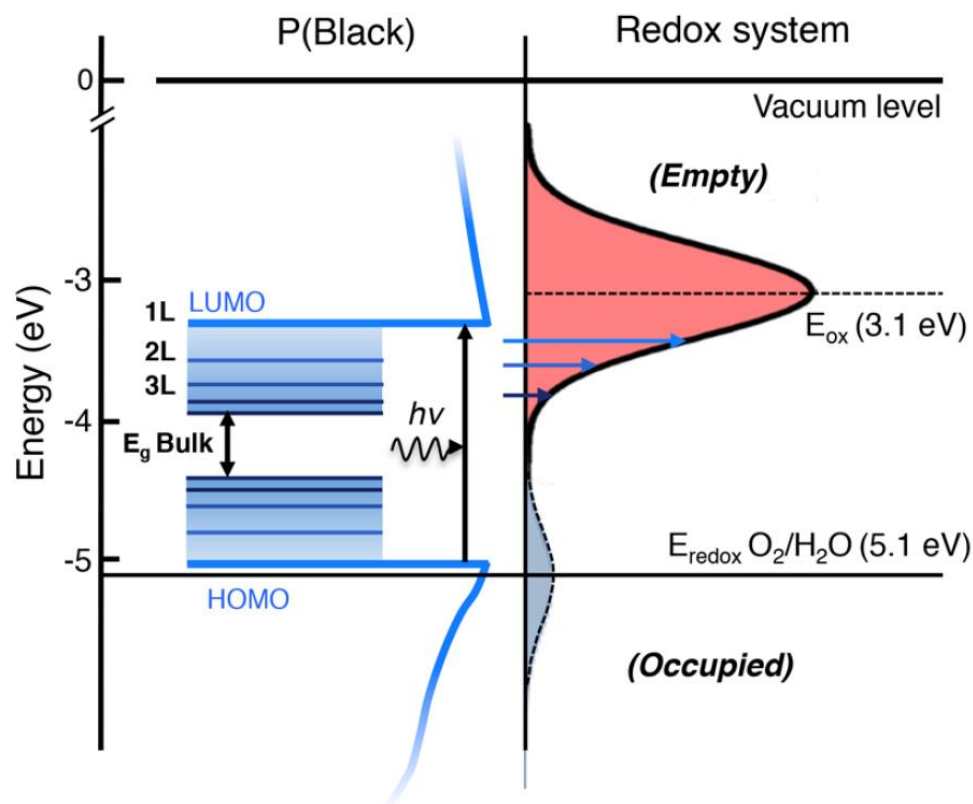
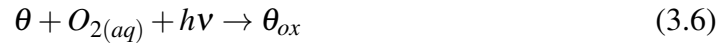


Figure 3.25: | Sketch of the densities of states (DOS) of aqueous oxygen acceptor of *n*-layer 2D-phosphane, as predicted by Marcus-Gerischer theory. On the left: DOS of mono-, bi-, tri-layer 2D-phosphane and bulk P(black) extracted from ref. [94] and [177]. On the right: the energy diagram of the DOS of aqueous oxygen acceptor from ref[94] with the enlargement of the DOS due to solvent reorganization. The figure also illustrates by the blue arrows the proposed *CT* reaction induced by photo-excitation of *n*-layer 2D-phosphane.

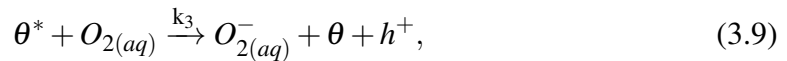
of the *n*-layer 2D-phosphane and the solution, but the levels in the solution are not equivalent, in a conventional sense, to that band. That is, an electron cannot be transferred to aqueous oxygen through a simple physical process, such as band-to-band tunneling, because molecular rearrangements are taking place during the course of the reaction[188]. It remains however possible, energetically, to transfer an electron from P(black) or *n*-layer 2D-phosphane with conduction electrons to the oxygen state because the energy levels are close.

Because  $E_{F,redox}^0 = -3.1$  eV for  $O_{2(aq)}/O_{2(aq)}^-$  and workfunction of P(black) is about 4.2 eV (bandgap,  $E_g = 0.35$  eV), it appears clear in Figure 3.25 that intrinsic (undoped) P(black) should be roughly stable in normal condition, which is consistent with experimental observations of a relatively good stability of the crystal in air, as reported by Bridgman more than 100 years ago [58].

ii) Detail on the kineticx of charge transfer to bulk P(black). The kinetic for the oxidation of the P(black) can be described by the following set of reactions. The overall reaction is:



3.6 can be subdivided into the following mechanism:



In these equations,  $\theta$  is the coverage of pristine P(black);  $\theta^*$  is the coverage of excited P(black) by light - note that  $\theta^*$  is also linked to the carrier concentration of photo-generated electrons,  $\delta\eta$ , at steady state because of the formation of electron-hole pairs;  $\theta_{ox}$  is the coverage of oxidized P(black) in the form of  $PO_2$ ;  $h\nu$  is a photon count;  $\Gamma_x$  regroups all decay channels leading to the relaxation of P(black) excited state to its ground state (phonon generation, fluorescence, etc.);  $k_1, k_2, k_3, k_4$  are the rate constants.

Reaction 3.7 describes the direct photoexcitation of P(black). In this equation, we consider that electron-hole pairs are produced from the excitation and their relaxation towards the *CB* edge is very fast. Thus, carriers are generated and characterized by

the energy of the band edges. Reaction 3.8 represents all the decay channels, radiative or not, of P(black) excited states. Driven by the *CT* to aqueous  $O_2$ , *CT* reaction 3.9 is responsible for the formation of the aqueous oxygen radical anion at the surface of P(black). This reaction is slow and assumed to be the limiting step with a rate constant,  $k_3$ . As detailed below,  $k_3$  can be readily derived by the *MGT*. The last reaction 3.10 is a fast oxidation of P(black) by the oxygen anion oxidative specie or related intermediates, leading to etching.

Note that additional reactions are required in order to complete the reduction of  $O_2$  towards  $H_2O$  (i.e. a total of 4 electrons are involved in the complete water/oxygen redox reaction). However, our experiments indicate a high reactivity of  $O_{2(2aq)}^-$  intermediate species towards P(black) and thus any further electron transfer steps are neglected. To be noted, the reaction 3.9 and 3.10 are p-doping and de-doping processes of P(black), respectively. Thus, these steps overall lead to no doping of P(black). Furthermore,  $O_{2(2aq)}^-$  species can attack any pristine sites on the P(black) surface because the positive charges in reaction 3.9 is delocalized in the P(black).

To simplify the reaction kinetics, we assume that 3.7 and 3.8 are characterized by extremely fast kinetics compared to the *CT* processes in 3.9 and 3.10. Thus, these reactions can be considered as static, while solving 3.7 and 3.8 for the photo-stationary equilibrium situation, which sets the carrier population available for *CT*, as:

$$\frac{d\theta^*}{dt} = k_1\theta \cdot h\nu - k_2 \cdot \theta^* = 0. \quad (3.11)$$

This yields:

$$\theta^* = \frac{k_1}{k_2}\theta \cdot h\nu. \quad (3.12)$$

From this equation, an excess of electron in the conduction band at steady state,  $\delta\eta$ , can be obtained for *CT*, corresponding to a coverage  $\theta^*$ . This excess is therefore directly proportional to the photon flux and surface coverage  $\theta$ . The concentration of thermally generated carriers is neglected in the actual process, which is justified by the significant bandgap of the material (of more than 0.35 eV in n-layer 2D-phosphane).



This is consistent with the good stability of our samples in ambient conditions when kept in the dark.

One can develop further 3.12 for  $n$ -layer 2D-phosphane to get as a first approximation:  $\delta\eta = g_{opt} \tau_\eta = (J_{ph} A \sigma_{n,abs} \rho_A n \theta) \tau_\eta$ , where  $g_{opt}$  is the optical generation, corresponding to  $J_{ph} A \sigma_{n,abs} \rho_A n \theta$ , and  $\tau_\eta = \frac{1}{k_2}$  is the effective carrier lifetime (i.e. electron lifetime in the  $CB$ ). In this expression,  $J_{ph}$  is the laser flux,  $A$  the unit area,  $\sigma_{n,abs}$  is the absorption cross-section per atom,  $\rho_A$  is the phosphorus surface density,  $n$  is the number of layer. Note that for thicker layers, the light attenuation has to be included in  $g_{opt}$  using the following approximation:  $g_{opt} = J_{ph} A \theta (1 - \exp(-\sigma_{abs} \rho_A n))$ . Hence, the optical generation simply tends to  $J_{ph} A$  for bulk material where  $\theta$  is 1.

In the presence of the aqueous oxygen condensed at the surface of P(black), the electron transfers from the  $CB$  edge to the oxygen acceptor state of the solution proceeds according to reaction 3.9. This process generates aqueous superoxide anions,  $O_{2(aq)}^-$ , that react spontaneously with the surface atoms of  $n$ -layer 2D-phosphane and etch them in the process. We can then assume that the oxidation reaction will be mainly limited by the 3.9 reaction step.

In the  $MGT$  framework, the electron transfer rate between the conduction band of P(black) and the acceptor states of the solution, described by 3.9, is explicitly given by:

$$\frac{dO_{2(aq)}^-}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} b_i \theta * (1 - f(E)) D_{O_2}(E) dE. \quad (3.13)$$

Where  $D_{O_2}$  is given by 3.5,  $b_i$  regroups several prefactors related to the geometry of the molecular system and  $f(E)$  is the Fermi-Dirac distribution. Assuming now that all electrons are distributed at the minimum of the  $CB$  of a  $n$ -layer 2D-phosphane,  $E_{c,n}$ , by a Dirac delta function, we obtain after integrating:

$$\frac{dO_{2(aq)}^-}{dt} = b_i \theta * D_{O_2}(E_{c,n}), \quad (3.14)$$

or more explicitly using  $\delta\eta = \theta^*$  and equation 3.5:

$$\frac{dO_2^-(aq)}{dt} = b_i b_0 [O_2] \delta \eta \exp \left[ -\frac{(E_{c,n} - E_{F,redox}^0 - \lambda)^2}{4k_B T \lambda} \right]. \quad (3.15)$$

Because the rate equation for reaction 3.5 is:  $\frac{dO_2^-(aq)}{dt} = k_3 \theta^* [O_2]$ , the reaction constant  $k_3$  therefore become:

$$k_3 = b_i b_0 \exp \left[ -\frac{(E_{c,n} - E_{F,redox}^0 - \lambda)^2}{4k_B T \lambda} \right]. \quad (3.16)$$

Last, we can also write Equation 3.16 by taking into account that  $\frac{dO_2^-(aq)}{dt} = \frac{d\theta_{ox}}{dt} = -\frac{d\theta}{dt}$ . By renaming the variable  $b \equiv b_i b_0$ , the oxidation rate can be formulated by the following kinetic equation:

$$\frac{d\theta}{dt} = -b \delta \eta [O_2] \exp \left[ -\frac{(E_{c,n} - E_{F,redox}^0 - \lambda)^2}{4k_B T \lambda} \right]. \quad (3.17)$$

The above expression can also be rewritten in terms of the energy gap of a n-layer 2D-phosphane,  $E_{g,n}$ , assuming an intrinsic Fermi level,  $E_i$ , *i.e.* in the middle of the gap. With the definitions above, we can develop more explicitly the expression for the oxidation rate of the P(black):

$$\frac{d\theta}{dt} = -b (A \sigma_{abs} \rho_A \tau_n n k_0) \theta J_{ph} [O_2] \cdot \exp \cdot \left[ -\frac{\left( \frac{|E_{g,n}|}{2} + E_i - E_{F,redox}^0 - \lambda \right)^2}{4k_B T \lambda} \right] \quad (3.18)$$

As discussed in the main text, the above expression describes well the observed behavior for the photo-oxidation of the P(black) and of n-layer 2D-phosphane. That is, the Raman intensity is proportional to the coverage  $\theta$ , which then decays exponentially with time. The oxidation rate is also directly proportional to the photon flux, the  $O_2$  concentration (or partial pressure) and more strikingly, as evidenced by *TEM-EELS* results, the rate is fastest for the thinnest n-layer 2D-phosphane. As a final note, the rate increases linearly with n and exponentially with the square of  $E_{g,n}$ . As explain below, quantum

confinement directly influences  $E_{g,n}$  and hence the kinetics.

### 3.3.7 C5-On the consequences of electronic confinement on CT kinetics

The situation of n-layer 2D-phosphane is different than for bulk P(black) because electronic confinement leads to an enlargement of the band gap energy [173, 177]. According to *MGT*, larger bandgaps should indeed improve the energy level alignment between the 2D-phosphane conduction band and the solvated oxygen acceptor state (see illustration in Figure 3.25). Hence, *MGT* predicts faster kinetics for electron transfer reaction toward the solution acceptor states (i.e.  $O_{2(aq)}$ ) with decreasing thickness of the layer. In other words, the rate of transfer from the conduction band increases exponentially with the square of the bandgap energy, as indicated in Equation S15. Note that this is true up to the maximum level of the acceptor states, which is roughly -3.1 eV. This situation is illustrated in Figure 3.25 by the relative length of the arrows in blue. Interestingly, as multilayer 2D-phosphane becomes thinner in some regions, etching is further promoted. The acceleration of the degradation for intermediate thicknesses and the formation of bumps for "bulk sample" is yet another consequence of the change in kinetics for that any disturbance of the local environment will lead to faster kinetics.

For intrinsic n-layer 2D-phosphane kept in the dark, the electron population in the conduction band is rather limited at room temperature and mainly given by the intrinsic carrier concentration. This population decreases with increasing bandgap. This explains the relatively good stability of multilayer 2D-phosphane in the dark in ambient condition. As discussed in the main text, n-layer 2D-phosphane will generate when exposed to light a significant carrier population that is photogenerated by the process. The electrons and holes accumulate at the conduction and valence band edges and become available for transfer to the aqueous oxygen acceptor states.

## 3.4 Discussion

Cette première étude a montré que le processus dominant de la dégradation implique une photo-oxydation médiée par de l'eau. Ce constat a servi de modèle pour des groupes

de recherches qui ont développé l'exfoliation de P-noir en milieux aqueux en désoxygénant leurs solutions [32, 152, 200]. Plus généralement, l'article a servi d'inspiration pour l'exploration de la dégradation de matériaux lamellaires, certains reconnus précédemment comme stables, comme le MoS<sub>2</sub> [201], GaSe [202, 203], GaTe [204], WSe<sub>2</sub> [205], GeS, GeSe, SnS, SnSe [206] et l'arsenène [207].

L'histoire de l'oxydation du P-noir ne s'arrête pas là. Hanlon et coll. ont mesuré une baisse du pH lors de l'oxydation du P-noir lors du processus d'oxydation, ce qui est associé à la formation d'acide phosphorique [32]. Plusieurs études en simulations ont modélisé la dégradation du phosphore noir en présence d'oxygène et d'eau [207]. Des liens directs entre l'oxygène et le phosphore sont favorables seuls, alors que l'eau seule semble non-réactive. L'oxyde de phosphore créé semble être réactif avec l'eau. En suivant l'effet de l'eau, de l'oxygène et un mélange d'eau et d'oxygène par XPS, Kuntz et coll. ont déterminé que le processus de photo-oxydation décrit dans ce chapitre représente un scénario plausible [208]. Dans le cas où seul l'oxygène entre en contact avec la surface, un oxyde stable se forme, mais n'entraîne pas de dégradation. En présence d'eau seulement, un processus lent de dégradation s'actionne à partir des défauts du phosphore.

Le cas de l'oxygène seul n'est d'ailleurs pas nouveau et est au centre d'une tactique de passivation du phosphore noir: Pei et coll. ont montré qu'il était possible de couvrir complètement une couche mince de P-noir d'une couche d'oxyde résiliente à l'air [155]. Cet oxyde peut se voir comme un diélectrique de surface (top gate) et s'avérer utile pour développer des transistors plus performants.

A posteriori, l'impact à long terme de cette étude est d'avoir montré que le ratio d'intensité entre deux modes Raman ( $A_g^1/A_g^2$ ) permet de caractériser la qualité cristalline du phosphore noir. Que ce soit pour déterminer l'efficacité de nouvelles méthodes d'exfoliation, de déterminer la qualité d'un transistor à base de phosphore ou simplement comme caractérisation de base du phosphore noir, le ratio  $A_g^1/A_g^2$  peut être considéré comme un sceau de qualité du matériau. Les spectres pour  $n = 1 - 5$  de phosphore noir peuvent être considérés comme une référence dans le domaine, le décalage du mode  $A_g^2$  avec l'épaisseur peut servir d'indicateur de l'épaisseur, mais l'effet est limité et rend

la procédure peu utile dans les faits. La description d'un nouveau mode Raman et la présence de multiples signatures non identifiées a été source d'inspiration pour de multiples recherches [148, 149] et la suite de cette thèse.

Pour ce qui est des mesures TEM, on présente dans le supplémentaire ce qui était, au moment de la soumission, la première image à haute résolution (HR-TEM) d'une monocouche de phosphore noir. Cela peut paraître futile aujourd'hui, mais c'était la première preuve irréfutable que l'on pouvait isoler 1 MC de phosphore noir.

### 3.5 Conclusion

L'article de photo-oxydation offre un tour d'horizon de l'oxydation et d'identifier les conditions nécessaires à la dégradation.

Cette étude est intéressante, car elle a permis d'identifier les ingrédients essentiels pour la dégradation: l'oxygène, de l'eau et de la lumière. Elle a aussi mis en lumière que le processus est fortement amplifié pour les couches minces. Pour les couches épaisses, on voit la formation de zone dégradée et nous avons mesuré qu'un état  $P_xO_y$  est intermédiaire à dégradation. Enfin, nous avons identifié un marqueur en spectroscopie Raman de la dégradation avec le ratio  $A_g^1/A_g^2$ .

Parmi toutes les questions que propose cet article, une problématique a retenu notre attention: en plus des trois modes Raman attendus pour 1-5 MC, plusieurs autres signatures sont présentées, mais il n'y avait pas assez d'information pour les identifier. Des études Raman plus poussées et de l'ingéniosité devraient être investies pour décrire d'éventuels processus jamais observés jusqu'à présent pour le P-noir. L'article suivant de cette thèse s'attèle à répondre à cette problématique et est le sujet du prochain chapitre.

## CHAPITRE 4

### DEUXIÈME ARTICLE: DIFFUSION RAMAN DE DEUXIÈME ORDRE DE PHOSPHORE NOIR EXFOLIÉ

#### 4.1 Introduction

Entre 2014 et 2017, la littérature de la spectroscopie Raman du phosphore noir a continué à se développer. D'abord les études à basse énergie ( $< 100 \text{ cm}^{-1}$ ), des modes de cisaillement et de battement permis pour  $n > 2$ , mais interdits pour le volumique [36, 209, 210]. Ces modes proviennent essentiellement d'une combinaison linéaire de modes de vibration, déphasés d'une couche à l'autre, de sorte que l'ensemble soit permis en Raman. À plus haute fréquence ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ ), Ribiero et coll. ont montré la présence de modes de vibration sur les bords de cristaux de P-noir très épais [211]. Nous avons démontré dans une étude portant sur la polarisation Raman de CMs la présence d'un nouveau mode ( $A_g^2(B_{2u})$ ) provenant d'un splitting de Davydov qui convertit le mode  $B_{2u}^1$  en mode actif en Raman pour  $n > 1$  [141, 148].

Si on exclut le mode  $A_g^2(B_{2u})$ , la littérature en général ne fait pas mention d'autres modes à haute énergie, mais cela n'a pas limité pour autant les études dans cette plage énergétique. Les effets d'anisotropie ont fait l'objet de plusieurs études dans le cas de phosphore noir mince (bien que volumique) avec des dépendances en polarisation. Nous nous sommes également intéressé au domaine avec les travaux d'Anne-Laurence Phaneuf-L'Heureux en polarisation pour  $n = 2$  à 5 [148]. Cette étude a permis de déterminer le ratio d'éléments de tenseur Raman ( $R_{aa}/R_{cc}$ ) et la phase relative entre ses deux éléments ( $\phi_a - \phi_c$ ) pour les modes  $A_g^1$  et  $A_g^2$ . Sans surprise, l'anisotropie devient très élevée pour les couches les plus minces. Un débat a eu lieu dans le cas des couches plus épaisses où la détermination de ces éléments de tenseurs est maintenant reconnue pour être convoluée par rapport aux spectres Raman en polarisation avec plusieurs propriétés du phosphore noir, telles que l'absorption anisotrope, les règles de sélections du matériau et le degré de dégradation. La détermination même des axes  $a$  et  $c$  à partir des spectres

n'est pas évidente et doit être faites parallèlement par de la diffraction de rayon-X [148].

En ce qui concerne cette thèse, il n'y a pas à ma connaissance d'études décrivant la présence des différentes signatures Raman présentées dans le premier article. Pour faire un rappel, on peut observer dans la figure 3.5 un dédoublement du mode  $A_g^1$  vu pour des couches aussi minces que  $n = 1$ . La présence d'un mode très large ( $> 30 \text{ cm}^{-1}$ ) est également observée entre les modes  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ , ce qui est mis en évidence dans la figure 3.16. Si, pour beaucoup de groupes de recherche, le rapport d'intensité entre  $A_g^1$  et  $A_g^2$  est devenu une référence pour quantifier la qualité cristalline du P-noir, il n'y a pas encore d'explications au mécanisme sous-jacent qui a été proposé: cela marche et c'est tout.

Pour se représenter le casse-tête de la spectroscopie Raman du P-noir mince, nous avons analysé de multiples dépendances pour  $n = 2, 3, 4$  avec une excitation de  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , lesquelles montraient un comportement pour le moins chaotique. Les modes ne se décalent pas dans la même direction pour différentes épaisseurs et des signatures non identifiées suivent leurs propres tendances. De plus, lorsque nous avons commencé des expériences de dopage de CM, nous avons également déterminé que certaines signatures avec des fréquences proches de  $A_g^1$  et  $A_g^2$  se décalaient avec le dopage. L'effet attendu d'un dopage de surface est de monter le niveau de Fermi et d'induire un effet Stark qui a pour effet de fermer la bande interdite [174].

Lors d'un remue-méninge, j'ai cherché parmi les différents processus Raman connus pour les autres matériaux 2D lesquels devraient être fortement influencés par une modification de la structure de bande électronique sans changement de la liaison chimique entre les atomes de phosphore. En comparant l'ensemble des spectres Raman pour  $n = 1$  à 5 excité à  $\lambda = 532$  et  $633 \text{ nm}$ , j'ai été frappé par l'idée que la fréquence de phonons avec des quasi-impulsions hors du point  $\Gamma$  doit être modulable si on modifie la structure de bande. La raison pour cela vient que la fréquences de phonons avec une quasi-impulsion non nulle est habituellement médiée par des résonances impliquant des transitions électroniques à travers la structure de bande électronique. Avec des processus d'ordre supérieur, comme par exemple l'émission de deux phonons avec des impulsions opposées ou d'un phonon assisté par un défaut, une modulation devrait être visible en

faisant varier la structure de bande ou la longueur d'onde d'excitation.

Le seul hic avec cette hypothèse, c'est que pour voir un mode bouger il doit être présent au départ! Le deuxième article de cette thèse tente de montrer que c'est le cas en identifiant au passage quatre nouveaux modes associés à un processus de double résonance impliquant l'émission d'un phonon ( $A_g^1$  ou  $A_g^2$ ) avec une impulsion non-nulle et un défaut (phonon-défaut). Ces quatre modes se reflètent dans une distribution de phonons  $A_g^1$  et  $A_g^2$  soumis à une réponse anisotrope de la structure de bande électronique et phononique. Par la même occasion, ces modes recouvrent toutes les signatures non identifiées précédemment et expliquent le lien entre le ratio  $A_g^1/A_g^2$  et la densité de défauts dans le P-noir.

Cet article est né de plusieurs collaborations. J'ai fait l'exfoliation et la préparation de tous les échantillons dans cet article. À un certain moment, Tycho Roorda et Jean-Francis Germain ont également participé au processus d'exfoliation des couches minces tel que décrit dans le chapitre de méthodologie. Les mesures Raman ont d'abord été entreprises par Anne-Laurence Phaneuf-L'Heureux et Jean-Francis Germain et j'ai analysé les spectres et synthétisé l'ensemble.

À un stade préliminaire de cet article, j'ai fait des simulations des modes de phonons-défauts ainsi que d'un processus d'émission de deux phonons avec des impulsions non nulles pour 1, 2 et 3 MCs. Pour ce faire j'ai numérisé la structure de bande électronique [22] ainsi que la structure de bande des phonons [212] calculées selon les axes de hautes symétries présent dans la littérature. J'ai ensuite fait une interpolation pour obtenir les autres valeurs dans la zone de Brillouin et j'ai simulé la signature Raman en sommant l'ensemble des doubles résonances, en accord avec la théorie que nous développons dans l'article, liés aux phonons-défauts et aux doubles-phonons. Cette dernière simulation est d'ailleurs incorporée dans le supplémentaire de l'article (voir la sous-section 4.3.2.4).

Avec des résultats très prometteurs, mais inévitablement incomplets, nous avons essayé de produire des simulations plus formelles de la signature de phonon-défaut en suivant essentiellement le cadre théorique développé précédemment. Cela a été entrepris par les étudiants du groupe de Michel Côté. Vincent Gosselin a concerté une tactique



afin de calculer les modes de phonon-défaut et calculé la structure électronique pour  $n = 1, 2$  et le P-noir volumique. Julien Groulx a calculé la structure de bande des phonons pour  $n = 1, 2$  et P-noir volumique. Félix-Antoine Goudreault a fait les simulations de phonon-défauts. J'ai rédigé seul l'article principal et le document supplémentaire avec l'aide primordiale de Richard Martel. Félix-Antoine Goudreault a également participé à l'écriture des sections de simulations du document supplémentaire.

## 4.2 Article 2: Second-order Raman scattering in exfoliated black phosphorus

Alexandre Favron, Félix Antoine Goudreault, Vincent Gosselin, Julien Groulx, Michel Côté, and Richard Leonelli

Département de physique and Regroupement Québécois sur les matériaux de Pointe,  
Université de Montréal, C. P. 6128,  
Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7

Jean-Francis Germain, Anne-Laurence Phaneuf-L'Heureux, and Sébastien Francoeur  
Département de génie physique, Ecole Polytechnique de Montréal,  
C. P. 6079, Succursale Centre-ville,  
Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

Richard Martel\*

Département de chimie and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe,  
Université de Montréal, C. P. 6128,  
Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

(Dated: July 10, 2017)

Cette article a été adapté avec la permission de Nano Letter, Nano Lett. 2018 18, 2, 1018-1027. Copyright ©2018 American Chemical Society

### 4.2.1 Abstract

Second-order Raman scattering has been extensively studied in carbon-based nanomaterials, for example, nanotube and graphene, because it activates normally forbidden Raman modes that are sensitive to crystal disorder, such as defects, dopants, strain, and so forth. The  $sp^2$ -hybridized carbon systems are, however, the exception among most nanomaterials, where first-order Raman processes usually dominate. Here we report the identification of four second-order Raman modes, named  $D_1$ ,  $D_1'$ ,  $D_2$  and  $D_2'$ , in exfoliated black phosphorus (P(black)), an elemental direct-gap semi-conductor exhibiting strong mechanical and electronic anisotropies. Located in close proximity to the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  modes, these new modes dominate at an excitation wavelength of 633 nm. Their evolutions as a function of sample thickness, excitation wavelength, and defect density indicate that they are defect-activated and involve high-momentum phonons in a doubly resonant Raman process. Ab initio simulations of a monolayer reveal that the  $D'$  and  $D$  modes occur through intravalley scatterings with split contributions in the armchair and zigzag directions

### 4.2.2 Introduction

Raman spectroscopy produces rich signals involving not only first-order Raman scattering (one phonon processes) but also higher-order processes that can be efficiently exploited to characterize two-dimensional (2D) materials. [142, 213] An intriguing example is the doubly resonant Raman (DRR) mode, [214] known also as the phonon-defect mode, in which an electron-phonon interaction is activated by an impurity, a localized defect, or an edge, and involves a phonon with a large quasi-momentum,  $q$ . As prime examples of the phonon-defect modes (D modes), the so-called D and  $D'$  bands in graphene have played an instrumental role in the development of graphene because they provided valuable information on the number of layers, [215] the carrier mobility, [142] the level of doping, [216] the presence of disorder, [217] and phonon dispersion. [218] Under specific wavelength excitation, few studies only have reported the presence of phonon-defect modes in other 2D materials and most, if not all, involved dichalcogenides, such

as MoS<sub>2</sub>, [214, 219, 220] WS<sub>2</sub>, [221] WSe<sub>2</sub> [222] and ReS<sub>2</sub>. [223] Black phosphorus (P(black)), an elemental semiconductor of P atoms, [18, 34] is a particularly interesting case since it presents some of the key elements found in graphene. Besides its lamellar structure, band structure calculations of the isolated monolayer of P(black) predict low energy bands and multiple valleys, [22] which can promote, in given conditions, high-order resonances. More specifically, the electronic band structure of the monolayer exhibits a single valence band at the center of the Brillouin zone and two valleys in the conduction band, one of lowest energy centered at  $\Gamma$  and another in the zigzag direction. [22] Compared to graphene, few-layer P(black) is, however, significantly different because a reduction of the layer thickness increases the bandgap from 0.34 eV for the bulk [23] to  $\sim 1.7$  eV for the monolayer, [19, 20] whereas graphene remains semimetallic irrespective of the number of layers. Furthermore, P(black) material is anisotropic, [16] which makes it particularly interesting to explore high-order resonances using polarization-resolved Raman spectroscopy.

The monolayer of P(black) is often called phosphorene in the recent literature, but the name 2D-phosphane is used hereafter to better comply with IUPAC nomenclature. [141] Of the six Raman-active modes of the bulk P(black), only three are allowed in the backscattering configuration for all thicknesses down to the monolayer:  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  and  $A_g^2$ . [141, 154, 173, 176] In ref [148], we fully characterized these modes for thin layers with polarization-resolved Raman spectroscopy and reported a new first-order mode, here labeled  $A_g^2(B_{2u})$  (or more precisely a  $A_g(B_{2u})$  mode), in samples with a number of atomic layers,  $n$ , between 2 and 5. The latter is nearly degenerate with  $A_g^2$  and was assigned to a Davydov-induced conversion of the  $B_{2u}$  infrared (IR) mode. Additional unexpected Raman features were also observed from pristine and oxidized 2D-phosphane for thicknesses ranging from  $n = 1$  to 5: (i) relatively intense shoulders or well-resolved peaks in the close vicinity of  $A_g^1$  and  $A_g^2$ ; (ii) a wide band sensitive to degradation located between  $B_{2g}$  and  $A_g^2$ ; [141, 148] and (iii) an evolution of the  $A_g^1/A_g^2$  integrated intensity ratio during sample oxidation in ambient conditions. [141] Unexpected from a first-order Raman analysis, these new Raman features have not yet been the subject of a systematic experimental study and their origins remain largely unexplained.

In this article, we present a Raman study of exfoliated P(black) samples with  $n = 1-7, 9, 12,$  and  $18$  layers performed at three excitation wavelengths ( $\lambda_{ex} = 488, 532$  and  $633$  nm). The spectra are analyzed and structured according to the explicit trends observed for the mode frequency and intensity as a function of  $n$  and excitation wavelengths. Combined with polarization-resolved experiments, this procedure leads to the identification of four new totally symmetric modes, labeled  $D_1, D_1'$  and  $D_2, D_2'$ , which are located very close to the bulk  $A_g^1$  and  $A_g^2$  modes, respectively. The degradation kinetics of the trilayer ( $n = 3$ ) 2D-phosphane indicates that these new Raman modes are sensitive to the presence of defects. Ab initio calculations of the monolayer electronic and phonon band structures and Raman spectra simulations support the assignment that these D modes are phonon-defect modes due to second-order Raman involving high-q phonons with dominant contributions either along the zigzag (D) or armchair (D') directions. This assignment is further supported by the observed dependence of the mode intensities on laser frequency and by the change in the intensity ratio of the second to the first-order  $A_g$  modes with degradation time. Finally, the properties of all Raman modes are reviewed to explain various behaviors reported in the literature, such as shifts in mode frequencies with layer thickness and changes in  $A_g^1/A_g^2$  ratio with degradation.

### 4.2.3 Results

Bulk P(black) has a base-centered orthorhombic Bravais lattice with a primitive cell containing 4 atoms, which falls into a  $D_{2h}^{18}$  space group symmetry [38]. Although this group yields six Raman-allowed modes, the out-of-plane excitation used in typical backscattering experiments allows for the observation of only three modes:  $A_g^1, A_g^2$  and  $B_{2g}$ . The  $A_g$  Raman tensor is composed of three distinct diagonal elements while that of  $B_{2g}$  is composed of two identical nondiagonal elements. For 2D-phosphane, the factor-group  $D_{2h}$  is preserved irrespective of the sample thickness, which implies that all vibrational modes are nondegenerate and that the bulk nomenclature for identifying these modes remains valid for all  $n$ . Figure 4.1a presents typical Raman spectra measured at 300 K from several  $n$ -layer 2D-phosphane samples with an excitation wavelength of  $\lambda_{ex} = 633$  nm and in the polarization configuration which maximizes the  $A_g$  intensity ( $\theta_{ex}$ .

and  $\theta_{meas.}$  both aligned along the armchair direction). As  $B_{2g}$  did not reveal any behavior not already reported in the literature, the following discussion is limited to the totally symmetric modes. In contrast with the single vibrational mode expected from a first-order Raman analysis, excitation at 633 nm leads to rather complex multimode structures in the close vicinity of both  $A_g^1$  and  $A_g^2$ . The spectra of Figure 4.1a alone do not allow resolving the overlapping modes, but, since their relative intensities are sensitive to the excitation wavelength, an analysis of the Raman responses obtained at three distinct excitation wavelengths (488, 532, and 633 nm) allows discriminating the various contributions to these multimode structures (see Figure 4.1b and Supporting Information (SI), Figure 4.6). For example, the bilayer multimode structure in the vicinity of  $A_g^1$  is the sum of three contributions at distinct frequencies: a single mode dominating at 532 nm and two additional and clearly resolved modes at 633 nm.

The frequency and intensity of all Raman modes identified in Figures 4.1 and 4.6 are reported in Figure 4.2 as a function of the number of layer,  $n$ , and excitation wavelength. These results suggest the presence of 6 Raman modes in these two narrow frequency ranges:  $D_1$  and  $D'_1$  are found near  $A_g^1$  and  $D'_2$  accompanies  $A_g^2$  and  $A_g^2(B_{2u})$ . Several important considerations were used to discriminate the overlapping evolution of these Raman modes with thickness. First, the spectra measured on thick samples ( $n > 10$ ) should be dominated by the well-established first-order bulk P(black) vibrational modes and should not be sensitive to excitation wavelength. Second, the frequency evolution of first-order allowed  $A_g^2$  and Davydov-induced  $A_g^2(B_{2u})$  with thickness should be very similar, since they involve nearly degenerate but out-of-phase atomic motions in the armchair direction [148] and have been shown to easily couple and mix character. [149] Third, the intensity of D and D' modes generally increases with the excitation wavelength, reaching a maximum at 633 nm and making it easier to discriminate between first-order ( $A_g^1$ ,  $A_g^2$  and  $A_g^2(B_{2u})$ ) and D or D' modes. The fourth consideration involves resonant effects in the monolayer and bilayer. At  $\lambda_{ex} = 633$  nm (1.96 eV), the excitation is in near resonance with the optical bandgap of the monolayer ( $\sim 1.75$  eV). [19, 20] Similarly, excitation at  $\lambda_{ex} = 532$  nm (2.33 eV) is resonant with the transition between the second valence and second conduction bands of the bilayer. [20, 141, 148] These resonant conditions

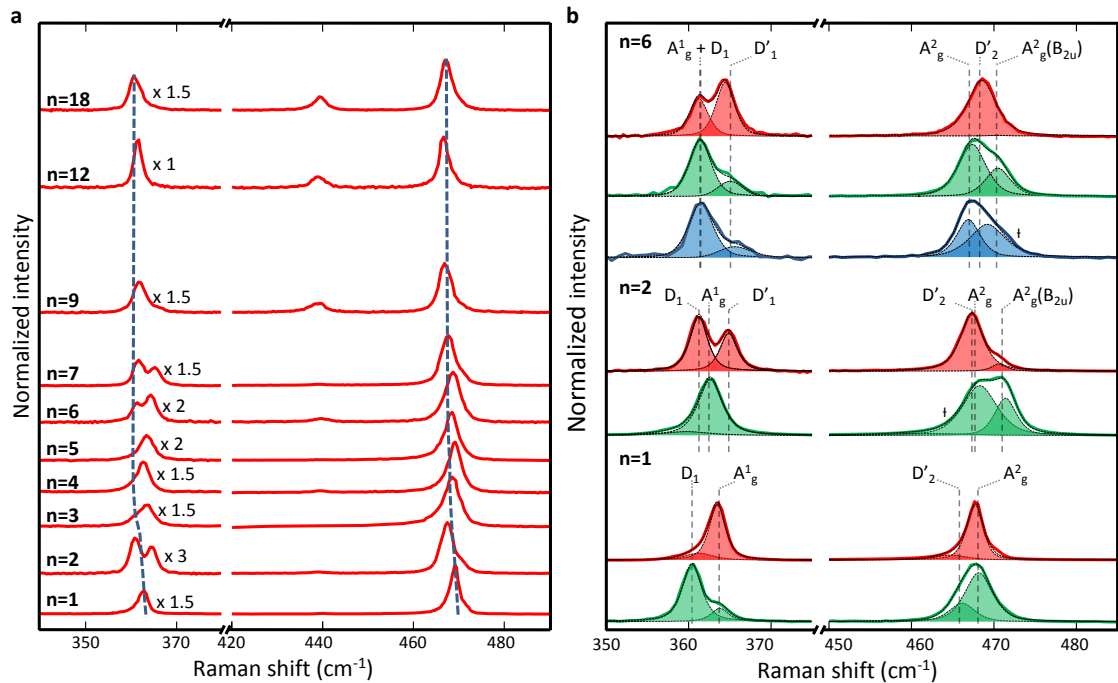


Figure 4.1: Raman experiments on 2D-phosphane samples with  $n = 1-7, 9, 12$  and  $18$  layers deposited on a  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate and measured at  $300\text{ K}$ . **a**, Raman spectra taken at  $\lambda_{ex} = 633\text{ nm}$ . **b**, Zoom of the multimodal structures in the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  regions at  $\lambda_{ex} = 488\text{ nm}$  (blue),  $532\text{ nm}$  (green) and  $633\text{ nm}$  (red). In panel **a**, the spectra are normalized relative to the  $A_g^2$  maximum and they are vertically shifted and scaled to enhance the weaker  $A_g^1$  regions. Fit to the multimodal peaks is shown in panel **b** along with the expected position of each of the D modes. The spread in frequency of the D modes are roughly shown using brackets. Dagger symbols mark the wider peaks and highlight nearly degenerated modes.

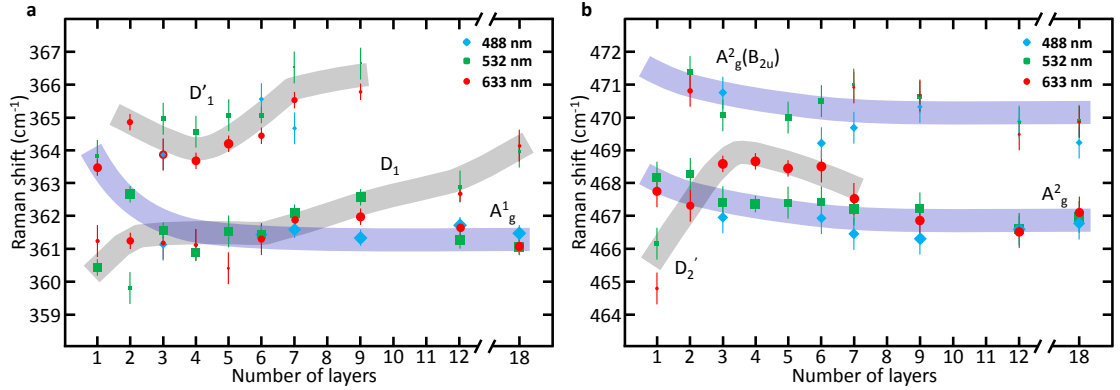


Figure 4.2: Evolution of the first-order (blue-stripes) and second-order (gray stripes) Raman peaks as a function of the number of layers,  $n$ , and wavelength excitation in the  $A_g^1$  (a) and  $A_g^2$  (b) regions. The area of the markers is proportional to the integrated intensity relative to each region. The blue stripes are guides to the eyes for the assignments of the  $A_g^1$ ,  $A_g^2$  and  $A_g^2(B_{2u})$  modes and the gray stripes are the same for the  $D_1$ ,  $D'_1$  and  $D'_2$  modes. The widths of the stripes indicate approximately the spread of the  $D$  modes.

singularly enhance the Raman response from first-order modes and help identify the frequencies of both  $A_g^1$  and  $A_g^2$  in the monolayer and bilayer. Finally, polarization-resolved Raman experiments on the  $D$  modes reveal that the atomic motions involve crystalline vibrations associated with the  $A_g$  representation. As a representative example, the polar dependence of  $D'_1$  on a trilayer in a parallel configuration ( $\theta_{ex.} = \theta_{meas.}$ ), shown in Figure 4.8 (SI), is characteristics of a diagonal Raman tensor composed of two anisotropic elements ( $R_{aa}$  and  $R_{cc}$ ). Like the case for bulk  $A_g$  modes, the armchair element dominates ( $R_{cc} > R_{aa}$ ) at  $\lambda = 532$  nm. [148]

These considerations provide the rationale for the mode assignment illustrated by the colored bands in Figure 4.2: the purple and gray stripes represent the evolution with thickness of first-order ( $A_g^1$ ,  $A_g^2$  and  $A_g^2(B_{2u})$ ) and  $D$  ( $D_1$ ,  $D'_1$ , and  $D'_2$ ) modes, respectively. All first-order vibrational modes soften with increasing layer thickness. This observed trend matches that calculated from density functional theory [212] and confirms the overall validity of the mode assignment. Both  $D'_1$  and  $D_2$  increase in frequency with  $n$ , but  $D'_2$  appears to exhibit a nonmonotonic dependence. The intensity of  $D$  modes fades with  $n$ , which is consistent with bulk-forbidden modes activated through a DRR mechanism. As



will be discussed later, no simple thickness dependence can be expected from D modes.

The results presented above were obtained from pristine samples exfoliated in a controlled environment (see section 4.2.6). However, important clues on the origin of D modes can be obtained from samples exposed to conditions known to induced degradation.[141, 172] We discuss next the appearance of a fourth D mode and the change in intensity of  $D_1$ ,  $D'_1$ , and  $D'_2$ , which are found to be much more sensitive to degradation than first-order modes. These observations suggest additional scattering mechanisms activated by defects.

$D_2$  appears when pristine black phosphorus is exposed to ambient light and humidity conditions. As shown in Figure 4.3a, a broad band appears underneath  $B_{2g}$  and  $A_g^2$  after exposing this five-layer 2D-phosphane sample to ambient light and atmospheric conditions for 15 min. This feature can be observed in samples of suboptimal quality,[141] but it has never been discussed. Subsequent exposures to ambient conditions lead to the spectra shown in Figure 4.7. The ratio of  $D_2$  intensity to that of  $A_g^2$  (green squares in Figure 4.3c) grows for the first 15 min of exposure and then remains constant for up to 120 min of cumulative exposure. The polarization response from  $A_g^1$ ,  $A_g^2$ , and  $D_2$  after 120 min are shown in Figure 4.3a,d. As for the other D modes, the polarization dependence of  $D_2$  is that of a totally symmetric vibrational mode. An analysis of the Raman tensor elements as a function of exposure time is presented in SI, Figure 4.8. Note that the polarization-resolved Raman intensities were adjusted with the dichroism of  $n = 3$  samples and the birefringence of black phosphorus, following the procedure described elsewhere.[148] A detailed analysis of  $D_2$  is complicated by its broad line width, hence we focus next on the other three D modes first presented in Figure 4.2.

At 532 nm, the integrated intensity ratio of all Raman features in the vicinity of  $A_g^1$  to that of all of those in the vicinity of  $A_g^2$ , that is, the  $A_g^1(\text{all})/A_g^2(\text{all})$  ratio, decreases with exposure time to oxidation in ambient conditions (red circles in Figure 4.3c), as previously reported.[141, 224] This ratio can be used as a marker for sample quality, but its strong variation is somewhat unexpected from first-order contributions alone, suggesting again that defect-activated scattering mechanisms are involved. This is further illustrated in Figure 4.4, where the absolute Raman signal measured from a trilayer 2D-phosphane

is shown as a function of exposure time to ambient light and humidity conditions and measured at three distinct excitation wavelengths, 488 nm (panels a,b), 532 nm (panels c,d) and 633 nm (panels e,f). To emphasize the effect of degradation on relative intensities, spectra normalized to the intensity of  $A_g^2$  mode are shown in panels b, d, and f. As noted earlier, the intensity of D modes are enhanced at longer excitation wavelengths. Therefore, the degradation dynamics at 488 nm (panel a and b) are minimally influenced by D modes, which are overlapping with  $A_g^1$  and  $A_g^2$  in the trilayer, and mostly determined by first-order contributions. Although a net decrease in intensity is observed (panel a), the relative intensity of  $A_g^1$  (panel b) barely evolves up to an exposure time of 135 min, indicating that  $A_g^1$  and  $A_g^2$  are similarly affected by sample degradation. At 532 nm, the contribution from D modes becomes more important and significantly affects the relative intensity of  $A_g^1$ . The intensity evolution observed in Figure 4.3c can be explained by the sensitivity of D modes to degradation and the fact that two D modes are found near  $A_g^1$  against only one near  $A_g^2$ .

As already illustrated in Figure 4.2,  $D'_1$  and  $D'_2$  dominate over first-order modes at an excitation wavelength of 633 nm (Figure 4e). However, degradation quickly quenches the intensity, resulting in a significant red-shift and narrowing of the Raman lines. After 135 min, the spectrum is dominated by first-order modes  $A_g^1$  and  $A_g^2$ . Although the intensity of both  $A_g^1$  and  $A_g^2$  is affected by degradation, the ratio is not (panel f), confirming that bulklike modes are equally affected by degradation.

#### 4.2.4 Discussion

Our Raman results unambiguously identify several new bulk-forbidden modes in few-layers 2D-phosphane, named  $D_1$ ,  $D'_1$ ,  $D_2$  and  $D'_2$ . These features add to the other bulk-forbidden modes discussed so far in the literature for  $n \geq 2$  samples: i) The Davydov-induced  $A_g^2(B_{2u})$  mode [148] already presented above and ii) the breathing modes identified in the low frequency region of the spectrum ( $\leq 100 \text{ cm}^{-1}$ ) [36, 209]. These modes involve first-order Raman scattering, whereas the present study highlights that the D modes are rather associated to higher-order Raman scattering, a mechanism that is not obvious at first sight. Some elements come, however, in support of a second-order mech-

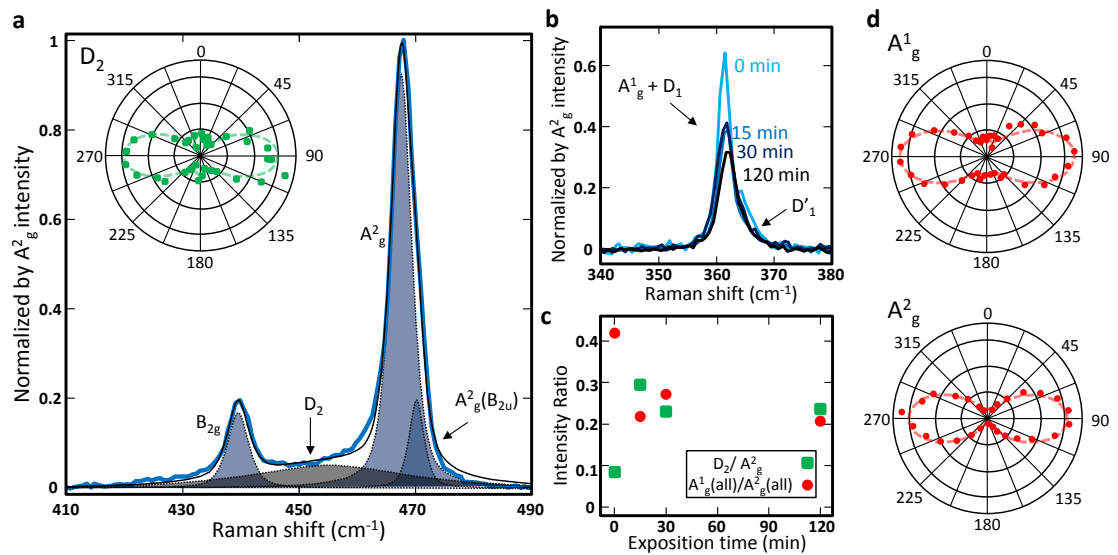


Figure 4.3: Presentation of the mode  $D_2$  along with its polarization properties and evolution during degradation in ambient conditions. **a**, Sample with  $n = 5$  layers at  $\lambda_{ex} = 532$  nm after an exposure of 15 minutes to ambient conditions at  $T = 300$  K. Inset: a polarization plot of the Raman intensity of the  $D_2$  mode in the parallel configuration ( $\theta_{exc} = \theta_{mes}$ ) after 120 minutes in ambient conditions. **b**, Spectra of the  $A_g^1$  region normalized with the  $A_g^2$  peak after 0, 15, 30, and 120 min exposures in ambient conditions. **c**, Temporal evolution of integrated intensity of the  $D_2/A_g^2$  (red circle) and  $A_g^1/A_g^2$  (green square) ratios. **d**, Polarization plot of the Raman intensity of the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  modes in the parallel configuration after 120 minutes in ambient conditions. The spectra in **a** is the sum of all of the parallel polarization spectra.

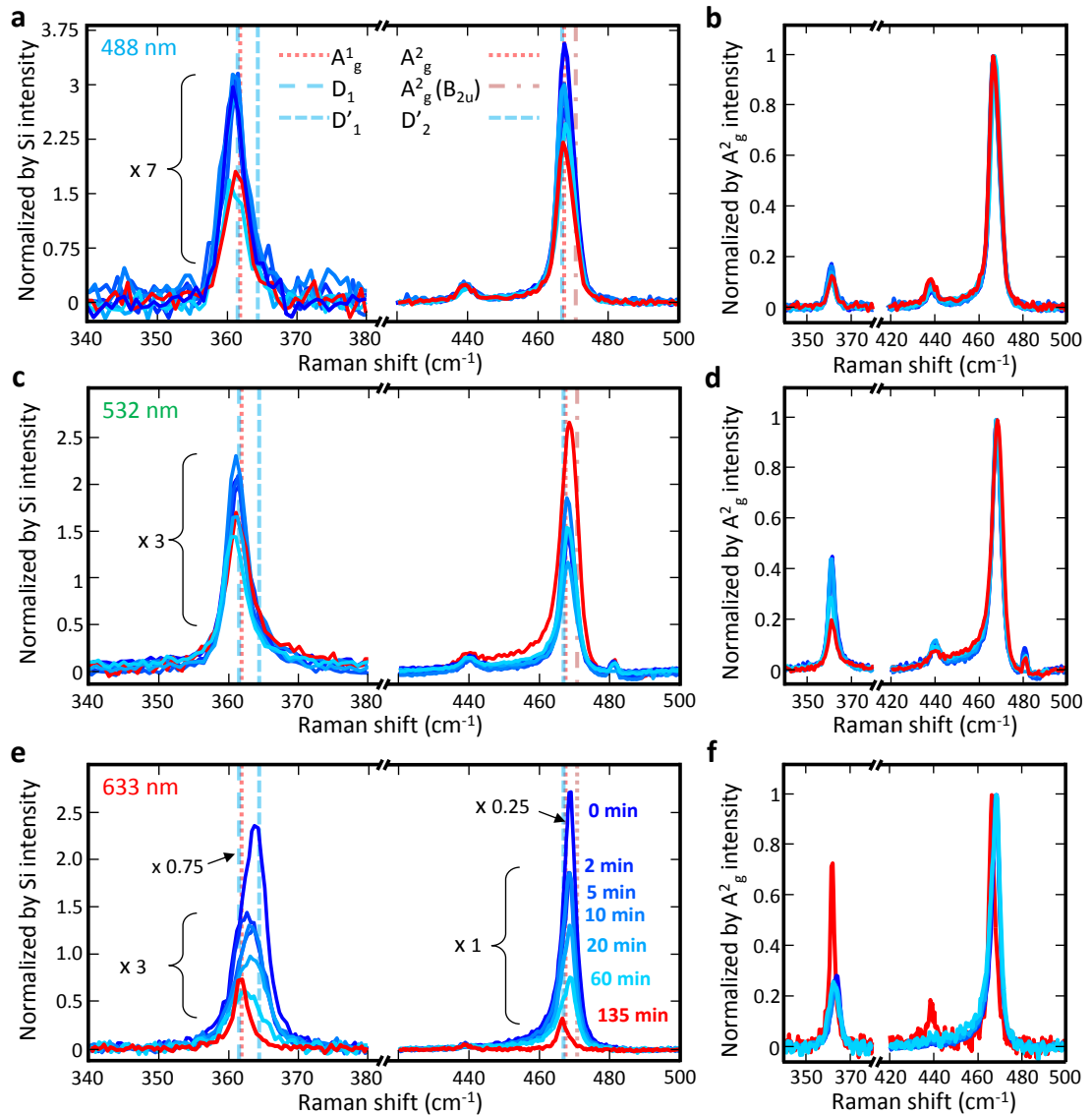


Figure 4.4: Degradation experiment in ambient conditions on a trilayer 2D-phosphane at  $\lambda_{ex} = 488$  nm (a, b), 532 nm (c, d) and 633 nm (e, f) under a constant fluence of  $400 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ . The  $A_g^1$  and  $A_g^2$  regions in panels a, c and e are normalized to the silicon peak at  $\sim 520$  cm<sup>-1</sup>. Panels b, d and f present the complete spectra normalized by the  $A_g^2$  intensity.

anism involving the scattering of a large- $q$  phonon and a defect. First, the  $D$  modes are present even in the case of the monolayer, which allows us to rule out first order processes such as Davydov induced modes due to interlayer coupling, Davydov broadening, and interlayer breathing. Second, the  $A_g$  symmetry of  $D'_1$  and  $D_2$ , as determined by polarization experiments in the inset of Fig. 4.3a (supplementary, Fig. S4.8), suggests that they are crystalline vibrations. Third, the degradation experiments in Fig. 4.3a,c demonstrate that the presence of defects increases the relative intensity of the  $D_2$  mode. Combined together with the analysis in Fig. 4.4, it appears that all four  $D$  modes have the same origin.

Inspired by the second-order Raman effects in graphene, namely the phonon-defect ( $D$  band) and the two-phonons ( $2D$  band) [142], we have explored theoretically all possible mechanisms for the  $D$  modes in 2D-phosphane. Fig. 4.5e presents the calculated electronic band structure (see sub-section 4.2.6) of a monolayer 2D-phosphane, on which we have schematically drawn a phonon-defect scattering process involving a large- $q$  phonon with a localized defect. The representations of the bands is also indicated, which shows that intravalley transitions (mixed colored bands) are not possible within the energy window considered.[14] As for the possible phonons, we have considered processes of both single phonon of momentum  $q$  and two phonons of opposite  $q$  and appropriate symmetry. Because the two-phonon condition is matched by a rather limited number of available phonons, we have calculated all possible cases, i.e. the  $LA+LA$ ,  $LA+B_{2u}$ ,  $B_{2u}+B_{2u}$ ,  $B_{1g}+B_{1g}$ ,  $B_{3g}+B_{3g}$ , and  $A_g^1+LA$  processes, and found no match in the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  regions (SI). We have also considered other multi-phonon processes [142, 191, 225], identified in bulk P(black) crystals using Raman [144] and mid-infrared [107] spectroscopies, but they have also been ruled out. That is, the reported broad responses [23] are inconsistent with the sharp signatures of the  $D$  modes seen here and the most relevant ones with  $A_g$  symmetry, i.e. the  $B_{1g} + B_{1g}$  at  $386 \text{ cm}^{-1}$ , the  $2A_u - A_g^2$  at  $353 \text{ cm}^{-1}$ , and the  $B_{3g} + B_{3g}$  at  $444 \text{ cm}^{-1}$  [35, 38, 210, 212, 226, 227], are all off in frequency. The other alternatives, e.g. the combination of a regular mode and an acoustic phonon of small  $q$ , adds asymmetrical broadening to first-order modes, which is inconsistent with the data. Furthermore, the thickness dependence involves a crossing in frequency between  $A_g^1$  and

$D_1$  and between  $A_g^2$  and  $D_2'$ , which is not compatible with this two phonons hypothesis. Considering the calculated phonon diagram (SI, Figure 4.9), this analysis suggests that the phonons related to the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  phonon bands located in a region near the center of the zone are the most likely candidates for D modes.

The phonon-defect scattering mechanism is simulated using material properties obtained from density functional theory calculations. To highlight second-order processes, we excluded from the simulation first-order Raman scattering processes and concentrated on the second-order factors that involve one phonon and one defect scattering processes. In the context of the rigid band approximation where excited states are given by the differences in the single-electron eigenenergies, the intensity of the second-order Raman scattering mentioned above is given by the following formula [228]:

$$I_{\text{DR}}(\varepsilon) \propto \sum_{q,\mu} \left| \sum_{k,\alpha,v,c} K_\alpha(k,q,\mu) \right|^2 \delta(\varepsilon_L - \varepsilon - \hbar\omega_{-q}^\mu) [n(\omega_{-q}^\mu) + 1], \quad (4.1)$$

where the  $K_\alpha$  represent the different possible processes labeled  $\alpha$ . For instance, the process, illustrated in Fig. 4.5e, where the excited electron is scattered by a phonon and the hole by a defect ( $eh$ ) has an amplitude given by:

$$K_{eh}(k,q,\mu) = \frac{\langle k,v|H_D|k+q,v\rangle \langle k+q,v|D_{\text{out}}|k+q,c\rangle \langle k+q,c|\Delta H_{q\mu}|k,c\rangle \langle k,c|D_{\text{in}}|k,v\rangle}{\left(\varepsilon_L - \varepsilon_{k+q}^c + \varepsilon_{k+q}^v - \hbar\omega_{-q}^\mu\right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{k+q}^c + \varepsilon_k^v - \hbar\omega_{-q}^\mu\right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_k^v\right)}, \quad (4.2)$$

where  $v$  and  $c$  stand for valence and conduction bands, respectively,  $n(\omega_{-q}^\mu)$  is the Bose-Einstein distribution,  $\varepsilon_L$  is the incoming photon energy,  $D_{\text{in}}$  and  $D_{\text{out}}$  are the electron-photon coupling operators for the incoming and outgoing photons, respectively,  $H_D$  is the defect operator,  $\Delta H_{q\mu}$  is the electron-phonon coupling operator and  $|kb\rangle$  represents an electron in the  $k$  state in the  $b$  band. All the other equations describing the scattering processes of either holes or electrons by phonons and defects are given in the supplementary.

A double-resonant process occurs when two of the three factors of the denominators of any of the  $K_\alpha$  in the above equation are zero. As depicted in Fig. 4.5e, the physical

meaning of this condition implies that two of the following are satisfied: i) the laser excites resonantly a band to band transition; ii) one of the produced electron or hole is scattered by a phonon with a quasi-momentum and an energy that matches the electronic band states; iii) one of the produced electron or hole is scattered by a defect with a quasi-momentum that matches the electronic band states. Our goal was to identify the phonon energies of all double-resonant processes as they will contribute to the Raman spectrum. Furthermore, because we expect the resonance to be enhanced when the photon energy matches an electronic transition, we considered only processes that satisfy condition i). Consequently, we only searched for events that satisfy either condition ii) or iii). In all cases, these events occur such that, after all scatterings, the electron can recombine with the hole to emit the outgoing photon. More details on the theory and calculations are provided in the supplementary.

Fig. 4.5a,b present the simulation results of the phonon-defect process and compare them with the actual experimental spectra of the monolayer taken at  $\lambda_{ex} = 633$  nm and 532 nm excitations, respectively. The general signature of the calculated phonon-defect process is the presence of central peaks associated with near-zone-center phonons that are slightly red-shifted from that of the bulk  $A_g^1$  and  $A_g^2$  modes. These bulk modes are not simulated, but their positions are indicated in the figure by dotted lines. Interestingly, the simulations reveal the presence of unexpected features nearby the main peaks. In the  $A_g^1$  region, a second peak appears red-shifted relative to the bulk-like mode and this peak shifts non-monotonically with the excitation energy (supplementary, Fig. S4.10a). In addition we note the presence of a small shoulder at  $\lambda_{ex} = 532$  nm that is blue-shifted relative to the central peak. Changing the excitation energy leaves the central peak largely unperturbed, but shifts the features on each side (SI, Figure 4.10a). The simulation of the  $A_g^2$  region is characterized again by a central dominant peak elongated by a wide shoulder. The shoulder extends in the low energy side to a position even below the  $B_{2g}$  peak. Changing the excitation wavelength accentuates the shoulder at lower energy and produces two peaks near  $B_{2g}$  (SI, Figure 4.10b).

The comparison with the experimental results highlights important similarities between theory and experiment. While the spectral overlaps of the central phonon-defect

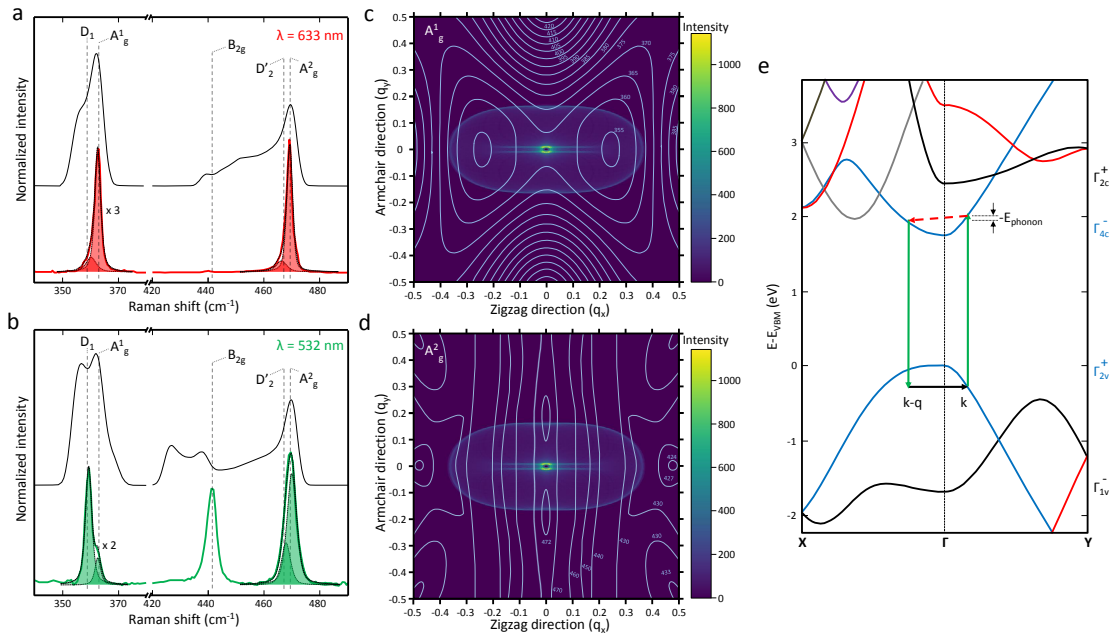


Figure 4.5: Phonon-defect scattering model in a monolayer 2D-phosphane. **a**, Calculated phonon-defect modes of a monolayer (black curve) and corresponding Raman spectrum at  $\lambda_{ex} = 633$  nm (red curve). **b**, Calculated phonon-defect modes of a monolayer (black curve) and corresponding Raman spectrum at  $\lambda_{ex} = 532$  nm (green curve). **c**, **d**, Momentum histogram of the phonon involved in the phonon-defect process at  $\lambda_{ex} = 532$  nm superposed on top of the calculated phonon dispersion for the  $A_1^1_g$  and  $A_2^2_g$  modes, respectively. **e**, The calculated band structure for the monolayer and the symmetry character (on the right) of the bands at  $\Gamma$ . A sketch of an example of a phonon-defect process on top of the electronic band structure of the monolayer in which the excited electron is scattered by a phonon and the hole is scattered by a defect ( $eh$ ) is also shown. A photon is absorbed (upward arrow in green), which promotes the electron-hole pair in the conduction and valence bands. Here, the sketch depicts that the double-resonance occurs through the scattering of a high  $-q$  phonon (red dash line) in which the electron scatters to a non-virtual state with momentum  $k+q$ . The hole is scattered by a defect at  $k+q$  (black line) and a photon is emitted when the electron recombines with the hole (downward arrow in green).



peaks and bulk-allowed modes cannot be disentangled, calculated  $D_1$  and  $D'_2$  modes clearly match the experimentally measured shoulders and peaks found in both the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  regions. We note, however, that the experiments on the monolayer do not exhibit the calculated blue-shifted shoulder near the  $A_g^1$  mode, nor the broad feature between the  $B_{2g}$  and  $A_g^2$  modes. As discussed below, these features are seen, however, in few layers samples.

Considering the approximations made for the evaluations of the matrix elements (see supplementary), it is noteworthy to mention that the simulations can not reproduce the relative intensity between the phonon-defect modes. The simulations of the double resonances at  $\lambda_{ex} = 532$  nm can, however, be rationalized using the phonon dispersion curves as a function of quasi-momentum ( $q_x, q_y$ ) shown in Figure 5c,d and superposed on top of the momentum histograms for the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  regions, respectively. This superposition highlights, for instance, the distortion in the phonon dispersions and momentum histograms along the zigzag direction, which is due to the important crystal anisotropy of P(black). Surprisingly, the calculations also show a nesting in the resonance profile near  $\Gamma$  along the zigzag direction, which is visible in the middle of the histogram as two parallel stripes and pointed doughnut-like shape near  $q = 0$ . This nesting is linked to the strong asymmetry of the valence band dispersion (SI, Figure 4.11) and contributes to the unexpectedly narrow peaks seen in the simulated spectra. Hence, these second-order contributions appear similar to the  $D'$  modes in graphene, except that the strong anisotropy of P(black) splits the contributions according to specific lattice directions.

Further analyses of the diagrams in Fig. 4.5c,d show that the red-shifted features relative to the central peaks emerge mostly from contributions in the zigzag direction, while the blue-shifted features come from the armchair direction. This is visible in the figures by considering the phonon dispersion, which decreases with  $q$  in the zigzag direction and increases in the armchair direction. These characteristics impose a signature or shape for each of the  $D$  modes. For instance, the feature associated to the  $D_1$  modes in Fig. 4.5c is very likely because this is the main direction leading to red-shifted contributions. The strong anisotropy in the dispersion relation was in fact used in our analysis of the  $D$  modes to determine the character of the  $D$  and  $D'$  families associated with domi-

nant contributions in the zigzag and armchair directions, respectively. Obviously, further experiments would be required to provide a more quantitative assignment for each of the  $D$  modes, but this is beyond the scope of the present study. By combining this model and the observations, the origin of the  $D$  modes emerges, nevertheless, as being due to second-order Raman processes involving intravalley interactions with near-zone-center phonons and defects. The simulations show also that the frequency of the  $D$  modes shifts with the excitation wavelength (SI Figures 4.10 S5 and 4.11), but the behavior is rather complex and reflects the anisotropic phonon shifts within the momentum histograms in armchair and zigzag directions.

The evolution of the Raman response with defect density (Fig. 4.3 and 4.4) is consistent with similar simulations of graphene predicting an increase in intensity at low defect density and then a decrease when the exciton diffusion length gets much longer than the defect interaction length [217]. According to this model, only the bulk  $A_g^1$  and  $A_g^2$  should survive at very large defect density, which is clearly seen in the results of Figs. 4.4e. Based on our simulations (see more details in the supplementary), we estimate a defect concentration of about 0.005% for our P(Black) samples before degradation, which is consistent with the number given by the suppliers (see Methods). Using the trilayer 2D-phosphane results after 135 min exposure to ambient conditions (Fig. 4.4), we estimate that a defect concentration of  $\sim 1\%$  is enough to observe sharp bulk-allowed Raman modes, after which broadening and intensity loss are expected. Further experiments using calibrated defect density are required to explore these various regimes.

Because of the nature of the interaction, the Raman intensity of these  $D$  modes should depend on the excitation wavelength, which is also seen in Fig. 4.4. In the case of phonon-defect modes associated to  $A_g^1$ , the wavelength dependence is predicted to follow [229]:

$$\frac{I(D_1 + D'_1)}{I(A_g^1)} \cdot E_{laser}^4 = F_D, \quad (4.3)$$

where  $I(A_g^1)$  and  $I(D_1 + D'_1)$  are the integrated intensity of the first and second-order Raman modes in the  $A_g^1$  region, respectively.  $E_{laser}$  is the energy of the excitation and  $F_D$

is a function with an explicit dependence over the mean distance between defects. The ratio of the Raman spectra presented in Figure 4.4 was fitted using a model based on random defect distribution and the explicit  $E_{laser}^4$  factor for the Raman process. We show in the SI, Figure 4.13, that the experimental  $(D_1 + D'_1)/A_g^1$  ratio overlaps nicely with the simulated  $E_{laser}^4$  dependency. This provides yet another support in favor of a phonon-defect scattering mechanism for D modes. We note that the intensity of the D modes is strong compared to first order modes, which is similar to the D modes in graphene. This behavior contrasts with the D modes in dichalcogenides,[214, 219, 222, 223] which appear much weaker at the defect density considered here.

The peculiar behavior of the  $A_g^1/A_g^2$  ratio at  $\lambda_{ex} = 532$  nm with degradation observed in Figures 4.3 and 4.4 and reported elsewhere [141] can now be rationalized using the phonon-defect model. For example, the apparent blue-shifted  $A_g^1$  peak in Figure 4.3b is associated with a change in intensity of the overlapping  $A_g^1$  and  $D_1$ , while the broadening of the  $A_g^2$  mode (SI, Figure 4.7) is associated with a relative increase of the  $D'_2$  mode with defect density. Because of the peak degeneracy in Figure 4.3, the interplay between bulk-modes and D modes is difficult to resolve, but this could be addressed by considering the results in Figure 4.4 at different excitation wavelengths. At  $\lambda_{ex} = 633$  nm, the spectra are dominated by D modes, and hence the  $A_g^1/A_g^2$  ratio remains constant with oxidation time because of a loss of the D-mode intensities in both the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  regions. The ratio grows only when the intensity of the bulk-allowed modes dominates due to more extensive oxidation. At  $\lambda_{ex} = 532$  nm, the relative contributions of D modes are similar to that of bulk modes, but with a bigger contribution of D modes in the  $A_g^1$  than in the  $A_g^2$  regions, resulting in an overall decrease of the ratio with oxidation. The situation at  $\lambda_{ex} = 488$  nm is similar, but provides lower contributions to the total signal from D modes, which explains the relatively constant ratio with oxidation. In the light of the results in Figure 4.4, it becomes apparent that the situation at  $\lambda_{ex} = 532$  nm fits in a narrow window of excitation energy where defect and bulk mode intensities are well-balanced, giving stronger variations in this ratio for sample quality assessments. On the basis of the model, we estimate that the intensity of D modes at  $\lambda_{ex} = 532$  nm represents nearly half the integrated intensity in the  $A_g^1$  region of Figure 4.4c,d before

degradation and that it decreases much faster than the bulk-allowed  $A_g^1$  and  $A_g^2$  modes. This is consistent with an  $A_g^1/A_g^2$  ratio dominated by the phonondefect modes at low defect level and by the bulk-allowed modes at higher defect level, which favors lower ratios.

A review of the Raman studies reported so far in the literature on mono-, bi- and few-layer 2D-phosphane prepared using different procedures, such as (i) mechanical exfoliation in inert atmosphere [141, 148, 173, 230] and (ii) in ambient conditions, [36, 176, 209, 231] (iii) by ultrasounds in aqueous conditions, [151] and (iv) using plasma treatments in controlled conditions, [154, 155] reveal contradictory results currently undermining the use of Raman spectroscopy for quantitative analysis. For example, no consensus on the frequency evolution of  $A_g^1$  from P(black) to monolayer 2D-phosphane has emerged: some report no obvious shift [36, 154] while others see a red shift. [148, 230] For the bilayer, many have reported blue shifts, [141, 148, 151, 155] while some have seen a red shift. [173] We believe that the influence of the newly characterized D modes with defect density in the  $A_g^1$  region explains these discrepancies. It is interesting to note that red-shifted  $A_g^1$  in both the monolayer and bilayer measured at  $\lambda_{ex} = 532$  nm were obtained from high-quality samples prepared in environmentally controlled conditions. [148, 173, 230] As shown in Figure 4.1b,  $D_1$ , located below  $A_g^1$  in the monolayer, dominates the Raman spectrum at 532 nm. However, slight degradation induces a fast extinction of  $D_1$ , which blue shifts the peak toward that of  $A_g^1$ . Because  $D_1$  appears to be present in the highest quality samples, this defect-activated mode can be used as an indicator of sample quality. The data in Figure 4.1b indicates that  $A_g^1$  blue shifts from the bulk to the monolayer.

Being less affected by the presence of D modes,  $A_g^2$  measured at  $\lambda_{ex} = 532$  nm may prove to be a more useful indicator of sample thickness. Nonetheless, the magnitude of the blue shift of  $A_g^2$  reported in the literature for the monolayer varies considerably. For instance, mechanical exfoliation leads to a blue-shift of about  $2.0 \pm 0.4$   $\text{cm}^{-1}$ . [36, 141, 148, 173, 176, 209, 230] Plasma- and ultrasound-based exfoliation in aqueous conditions leads to slightly larger blue shifts:  $2.2\text{-}3.6$   $\text{cm}^{-1}$  and  $5.0$   $\text{cm}^{-1}$ , respectively. Our results suggest that shorter excitation wavelengths would lead to more

reliable quantitative analyses of few-layer 2D-phosphane by suppressing the influence of D modes.

#### 4.2.5 Conclusion

In conclusion, we have characterized the presence of second-order Raman peaks in the spectra of n-layer black phosphorus. On the basis of the trends observed with sample thickness at three different excitation wavelengths, four new DRR modes,  $D_1$ ,  $D'_1$ ,  $D_2$ , and  $D'_2$ , are identified in the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  regions. Using degradation experiments and simulations, we associate these D modes to bulk-forbidden Raman modes occurring through second-order scattering. The signatures of the  $D_1$ ,  $D_2$  and  $D'_1$ ,  $D'_2$  are due to phonon-defect scattering involving predominantly intravalley contributions in the zigzag and the armchair directions, respectively. These assignments, along with the sensitivity of D modes to defects, explain the evolution of the  $A_g^1/A_g^2$  intensity ratio during oxidation experiments. Through the use of the information obtained from D modes in Raman spectroscopy, the present study rationalizes the discrepancies of Raman peak intensities and frequencies found in the literature and opens new ways to explore the properties of exfoliated P(black), such as carrier mobility, defect density, doping levels as well as chemical reactivity and mechanical stress.

#### 4.2.6 Methods

Two different sources of black phosphorus samples have been used for the study: Smart Element (99.998% purity) and HQgraphene (99.995% purity). Despite a lower nominal purity, HQgraphene provides wider mono-crystal ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) and better processability to make atomically thin layers. The samples were mechanically exfoliated using an adapted scotch-tape method with polydimethylsiloxane (PDMS) stamps [165]. They were transferred on a substrate of oxidized (290 nm) silicon previously cleaned by acid treatments and baked at  $300^\circ\text{C}$  for one hour. The produced thin layers were identified first by optical microscopy using optical contrast measurements and then measured by AFM (AutoProbe CP ThermoMicroscope) to determine the thicknesses before transfer-

ring to a Raman cryostat. The procedures were carried out at all times in a purified nitrogen glovebox.

The Raman measurements were performed in a custom micro-Raman set-up at  $\lambda_{ex} = 488$  nm, 532 nm and 633 nm laser excitations. The laser was focused on the sample with a 50 x (NA 0.5) objective with a resolution approaching the diffraction limit and a fluence ranging between 200 and 500  $\mu W \cdot \mu m^{-2}$ . The spectra were acquired using a nitrogen cooled charged-coupled device camera (JY Symphony) mounted on a Jobin-Yvon Triax iHR550 spectrometer (grating 1,800  $g \cdot mm^{-1}$  blazed at 630 nm) with a precision of 0.2  $cm^{-1}$ . During laser exposure, the sample was maintained in a homemade cell coupled to a vacuum pump providing a residual pressure of  $< 10^{-5}$  Torr. All the spectra were calibrated in energy using the silicon peak at 520  $cm^{-1}$ .

All material properties were calculated in the framework of density functional theory (DFT) with a plane wave basis as implemented in the ABINIT code [232]. We used the PBE functional [233] with a van-der-Waals (vdW) correction [234] and a plane wave cutoff energy of 30 Ha. The vdW correction is needed to get an accurate spacing between the layers in bulk P(black) calculations and was kept in the monolayer calculations for consistency. In order to converge the electronic density, we used  $\mathbf{k}$ -point grids of  $12 \times 12 \times 1$  and  $12 \times 12 \times 12$  for the monolayer and the bulk, respectively. The phonon dispersion was calculated using density functional perturbation theory [235, 236] with the same converged parameters. The phonon eigenenergies were computed on  $12 \times 12 \times 1$  and  $6 \times 6 \times 6$   $\mathbf{q}$ -point grids for the monolayer and bulk, respectively. For the double resonant Raman intensity calculations, band structures for both electrons and phonons required much finer grids. The converged electronic density was used to calculate the electronic band structure on a fine  $1000 \times 1000 \times 1$   $\mathbf{k}$ -point grid. The monolayer phonon band structure was interpolated on a fine  $500 \times 500 \times 1$   $\mathbf{q}$ -point grid. For the sake of comparisons with experimental results, a scissor shift was applied to the electronic band structure to force the band gap to be the same as seen experimentally. [20] Also, for the phonon band structure, a scale factor was applied to get the same experimental phonon eigenenergies at  $\Gamma$  as seen in the Raman spectrum. Details of the electronic structure results are given in the Supporting Information.

#### **4.2.7 Acknowledgements**

The authors acknowledge E. Gaufres, D. Cardinal, and P. L. Lévesque for technical assistance and for insightful discussions. This work was made possible by financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (*NSERC*) and the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologie (*FRQNT*).

#### **4.2.8 Author contributions**

A.F., J.F.G, and A-L.P-L'H. performed the experiments and analysed the results. A.F. and R.M. designed the experiments. A. F., F. A. G., V. G., and J. G. performed the simulations. M.C., R.L., S.F. and R.M. supervised the work and discussed the results. All authors contributed to the scientific discussions, manuscript preparation and final revision.

#### **4.2.9 Additional information**

Supplementary information is available. Correspondence and requests for materials should be addressed to R.M.

#### **4.2.10 Competing financial interests**

The authors declare no competing financial interests.

### 4.3 Supplementary file of Second-order Raman scattering in exfoliated black phosphorus

Alexandre Favron,<sup>†</sup> Félix Antoine Goudreault,<sup>†</sup> Vincent Gosselin,<sup>†</sup> Julien Groulx,<sup>†</sup>  
 Michel Côté,<sup>†</sup> Richard Leonelli,<sup>†</sup> Jean-François Germain,<sup>‡</sup> Anne-Laurence  
 Phaneuf-L'Heureux,<sup>‡</sup> Sébastien Francoeur,<sup>‡</sup> and Richard Martel\*,<sup>¶</sup>

<sup>†</sup> Département de physique and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe,  
 Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C  
 3J7, Canada

<sup>‡</sup> Département de génie physique, Ecole Polytechnique de Montréal, C. P. 6079,  
 Succursale Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

<sup>¶</sup> D'épartement de chimie and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe,  
 Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C  
 3J7, Canada

E-mail: r.martel@umontreal.ca

#### 4.3.1 Abstract

Additional results in support to the main text are presented in this supporting information. The model used to compute the Raman spectra is also developed in greater details.

#### 4.3.2 Additional Results

##### 4.3.2.1 Raw Data and Polarization Experiments

The Fig. S4.6 presents the Raman spectra of all of the exfoliated black phosphorus (P(black)) samples at 300 K taken at three excitation wavelengths in the polarization configuration which maximizes the  $A_g$  signals ( $\theta_{excitation} = \theta_{measured}$ ). Fig. S4.7 presents the spectra of a 5-layer 2D-phosphane, presented in Fig. 4.3, in the  $A_g^1$  region near  $468\text{ cm}^{-1}$  after multiple consecutive exposures to ambient atmosphere and illumination. The  $D_2$  modes increases between 0 and 15 minutes. A small broadening of the  $A_g^2$  mode is



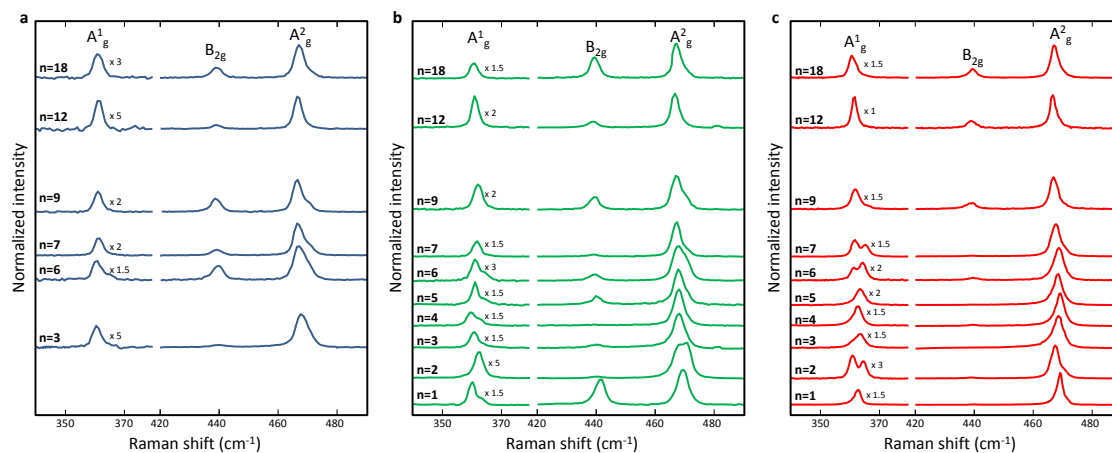


Figure 4.6: Raman experiments on exfoliated 2D-phosphane with  $n = 1-7, 9, 12$  and  $18$  layers deposited on a  $SiO_2/Si$  substrate at  $300$  K. Raman spectra at  $\lambda_{ex} = 488$  nm **(a)**,  $532$  nm **(b)** and  $633$  nm **(c)**. For better clarity, the spectra are normalized relative to the  $A_g^2$  maximum, vertically shifted and scaled to enhance the weaker  $A_g^1$  regions. Note that a calibrated energy offset (less than  $1$   $cm^{-1}$ ) is applied to the monolayer spectrum at  $\lambda_{ex} = 633$  nm (recorded at  $77$  K) to match the Raman shift expected at  $300$  K.

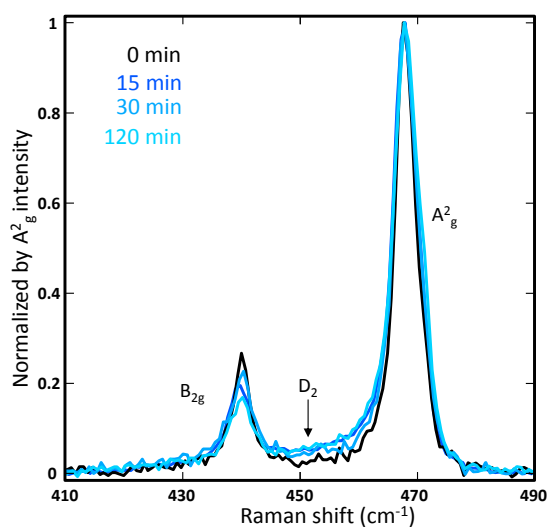


Figure 4.7: Raman spectra of a  $n = 5$  layer 2D-phosphane presented in Fig. 3 after an exposure time of  $0, 15, 30$  and  $120$  minutes to ambient conditions at  $T = 300$  K.

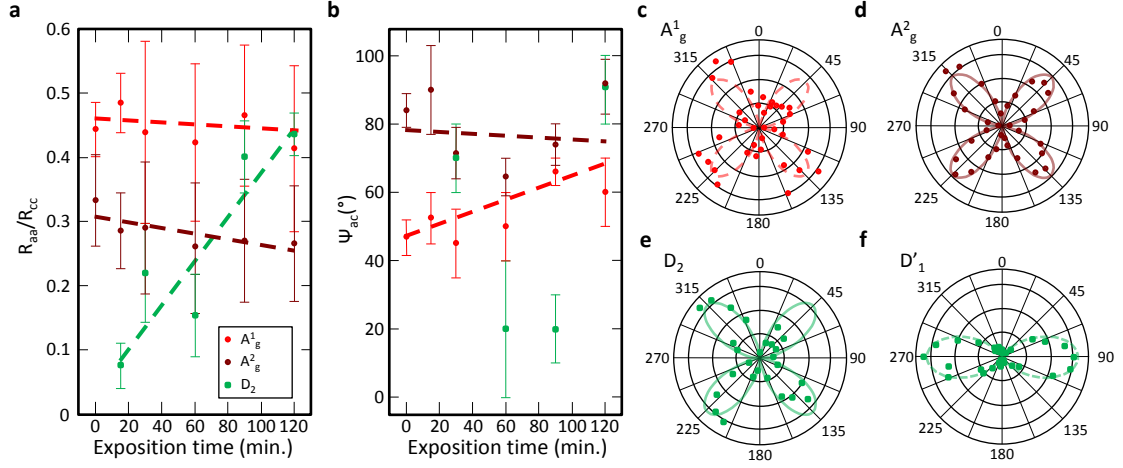


Figure 4.8: Perpendicular polarization measurements performed on a  $n = 5$  layers 2D-phosphane presented in Fig. 4.3a-c, which are the perpendicular counterparts of the measurements for the  $A_g^1$ ,  $A_g^2$  and  $D_2$  modes, respectively, as presented in Fig. 4.3d. The parallel polarization, noted  $D'_1$  in *f*, comes from a trilayer at  $\lambda_{ex} = 532$  nm and  $T = 300$  K, with no exposition to ambient condition.

also observed, which is associated to contributions from the  $D'_2$  mode.

The evolution of the fitted Raman tensor elements of  $A_g^1$ ,  $A_g^2$  and  $D_2$  as a function of cumulative degradation is presented in Fig. 4.8. The  $R_{aa}$  and  $R_{cc}$  represent the diagonal elements in the zigzag and armchair directions, respectively.  $\psi_{ac}$  is the relative phase between the  $a$  and  $c$  directions. Information on the simulation details are available in Ref. [148]. For both the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  modes, the  $R_{aa}/R_{cc}$  ratios decrease with degradation due to a loss in anisotropy. In contrast, the ratio is significantly lower for the  $D_2$  mode after 20 min exposure in ambient conditions ( $R_{aa}/R_{cc} \sim 0.1$ ) and increases by a factor 5 after 120 min degradation. The Fig.4.8b presents the relative phase  $\psi_{ac}$ , but no trend for  $D_2$  can be established. The Fig. 4.8c-e presents the polarization measurements in perpendicular polarization ( $\theta_{excitation} = \theta_{measured} + 90$ ), which complements of the polarization presented in Fig. 4.3d. The figure also presents the polarization measurements on a  $n = 3$  layers 2D-phosphane and focuses on the  $D'_1$  mode for which simulations were performed. The  $R_{aa}/R_{cc}$  were fitted to  $0.32 \pm 0.04$  and  $\psi_{ac}$  to  $119 \pm 17^\circ$ . The tensor ratio (not shown) is very close to that of  $A_g^1$ , but with a slightly high relative phase ( $R_{aa}/R_{cc} = 0.45 \pm 0.09$  and  $\psi_{ac} = 91 \pm 12^\circ$ ).

### 4.3.2.2 Electronic structure calculations

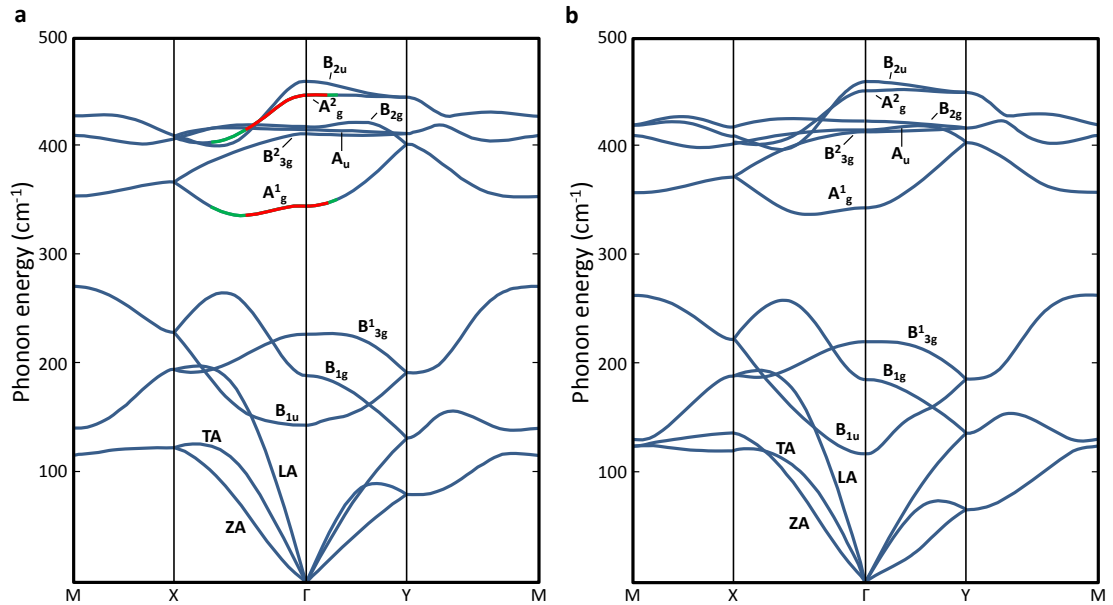


Figure 4.9: **a, b**, Phonon energy calculated respectively for the monolayer 2D-Phosphane and bulk P(black). The red and green curves in **a** represent the phonon range that is involved in the phonon-defect process simulated for an excitation of  $\lambda_{ex} = 633$  nm and 532 nm, respectively.

The relaxed lattice parameters obtained are: for the bulk case along the zigzag atom arrangement,  $a_1 = 3.324$  Å, along the armchair atom arrangement,  $a_2 = 4.425$  Å and perpendicular to the layers,  $a_3 = 10.470$  Å, and for the monolayer case,  $a_1 = 3.306$  Å and  $a_2 = 4.570$  Å. These values are less than 1 % away from previous calculations and experimental values. [237]

Fig. 4.9a and Fig. 4.9b shows the phonon band structures on a conventional path in reciprocal space for the monolayer P(black) and bulk P(black), respectively, where branches labels are shown and interesting regions highlighted in green and red. Few differences are noted between both diagrams from what is seen in the figures. Since the monolayer band structure should approach the bulk band structure when adding layers, this gives a good idea of the phonon band structure for any number of layers.

The calculated phonon energies at  $\Gamma$  for the monolayer is  $352.6$  cm<sup>-1</sup> for the A<sub>1g</sub>

mode and  $455.9 \text{ cm}^{-1}$  for the  $A_g^1 = 2$  mode which are within 3 % of the measured values. Note that the phonon energies have been scaled to the experimental values to ease the comparison. Furthermore, the electronic band gap which is known to be underestimated with the functional used has been corrected to the experimental value to ensure that the appropriate electronic states involved in the transition are considered in the calculations.

#### **4.3.2.3 Phonon-defect model**

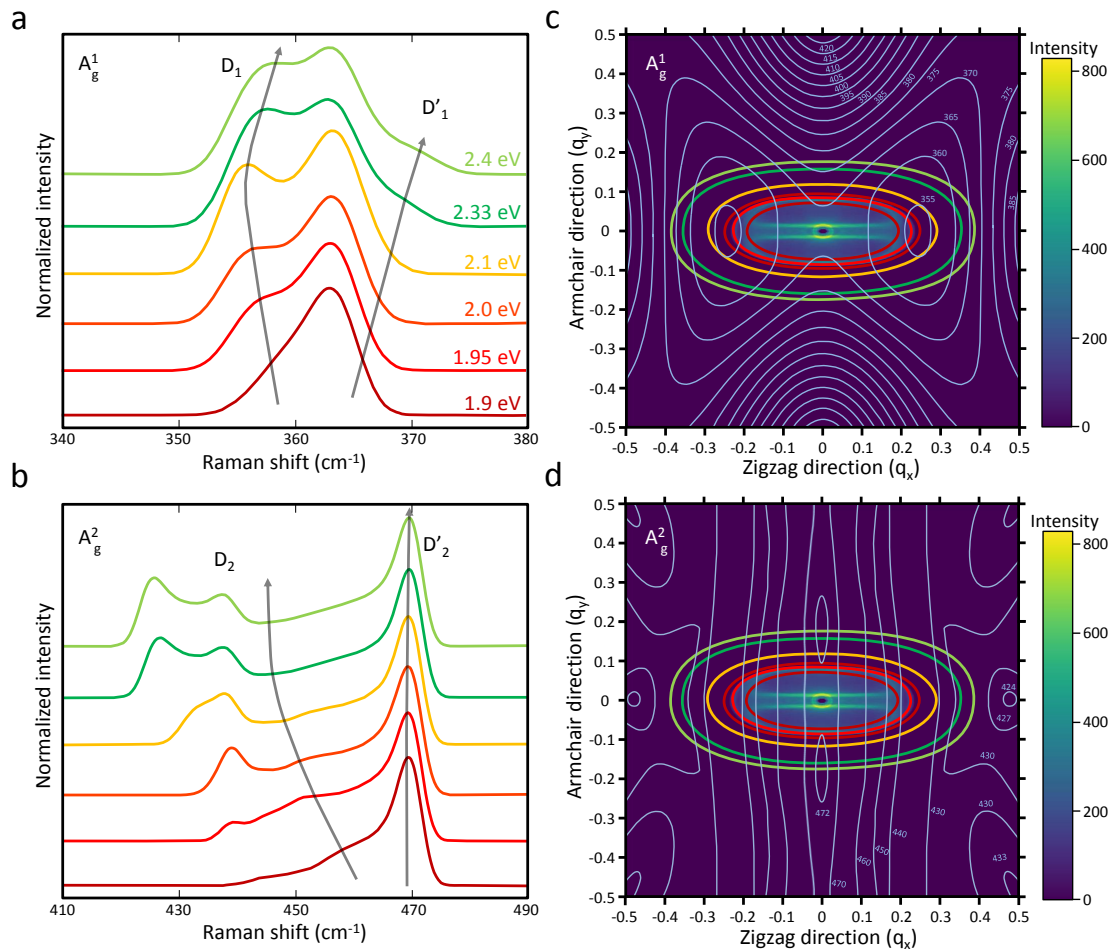


Figure 4.10: Simulations of the phonon-defect process. **a, b**, Simulated Raman spectra of phonon-defect modes for a monolayer excited at energies between 1.9 and 2.4 eV in the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  mode regions, respectively. **c, d**, Simulated momentum histogram of the phonons involved in the phonon-defect process at  $\lambda_{ex} = 633$  nm in the mode  $A_g^1$  and  $A_g^2$  mode regions, respectively. For comparison, the colored line show the region that can participate to the momentum histograms are also shown for excitation energies between 1.9 and 2.4 eV.

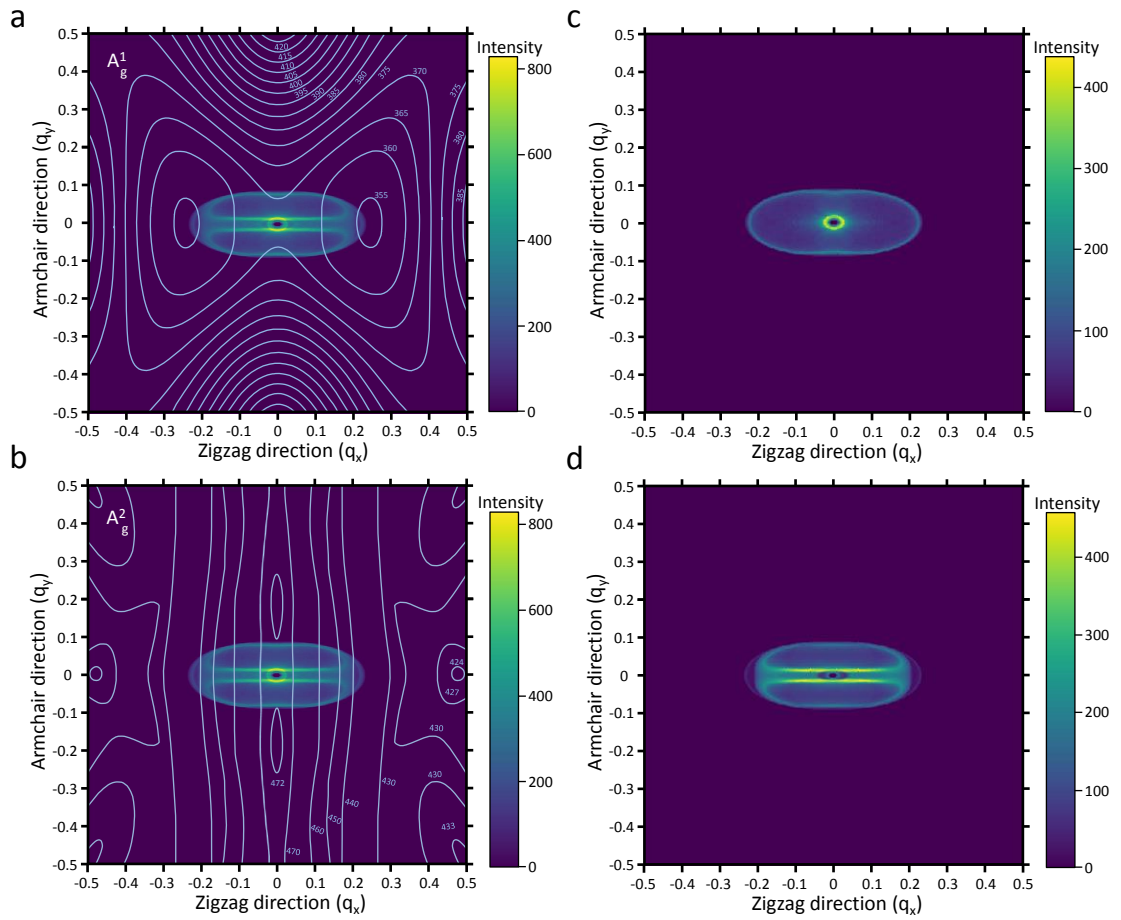


Figure 4.11: Simulation details of the phonon-defect process. **a, b**, Simulated momentum histograms of the phonon involved in the phonon-defect process at  $\lambda_{ex} = 633$  nm in the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  mode regions, respectively. **c, d**, Momentum histograms of the phonons distributed following the contribution of the path where the phonons are emitted in the conduction band and in the valence band, respectively. A nesting is clearly seen in **a, b, d** in the middle of the histograms as two narrow stripes in the zigzag direction.

As mentioned in section 4.2.4, we used equation (4.1) to compute the double resonant Raman spectra:

$$I_{\text{DR}}(\varepsilon) \propto \sum_{q,\mu} \left| \sum_{k,\alpha,v,c} K_{\alpha}(k,q,\mu) \right|^2 \delta(\varepsilon_L - \varepsilon - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) [n(\omega_{-q}^{\mu}) + 1],$$

where all the considered  $K_{\alpha}$  factors are listed below:

$$K_{ee}(k,q,\mu) = \frac{\langle k,v|D_{\text{out}}|k,c\rangle \langle k,c|H_D|k+q,c\rangle \langle k+q,c|\Delta H_{q\mu}|k,c\rangle \langle k,c|D_{\text{in}}|k,v\rangle}{(\varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_k^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\varepsilon_L - \varepsilon_{k+q}^c + \varepsilon_k^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_k^v)}, \quad (4.4)$$

$$K_{eh}(k,q,\mu) = \frac{\langle k,v|H_D|k+q,v\rangle \langle k+q,v|D_{\text{out}}|k+q,c\rangle \langle k+q,c|\Delta H_{q\mu}|k,c\rangle \langle k,c|D_{\text{in}}|k,v\rangle}{(\varepsilon_L - \varepsilon_{k+q}^c + \varepsilon_{k+q}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\varepsilon_L - \varepsilon_{k+q}^c + \varepsilon_k^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_k^v)}, \quad (4.5)$$

$$K_{he}(k,q,\mu) = \frac{\langle k,v|\Delta H_{q\mu}|k-q,v\rangle \langle k-q,v|D_{\text{out}}|k-q,c\rangle \langle k-q,c|H_D|k,c\rangle \langle k,c|D_{\text{in}}|k,v\rangle}{(\varepsilon_L - \varepsilon_{k-q}^c + \varepsilon_{k-q}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_{k-q}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_k^v)}, \quad (4.6)$$

$$K_{hh}(k,q,\mu) = \frac{\langle k,c|D_{\text{in}}|k,v\rangle \langle k,v|\Delta H_{q\mu}|k-q,v\rangle \langle k-q,v|H_D|k,v\rangle \langle k,v|D_{\text{out}}|k,c\rangle}{(\varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_k^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_{k-q}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_k^v)}. \quad (4.7)$$

The sum on  $\alpha$  is done over all possible scattering processes. All the considered  $K$  are listed in equations (4.4) to (4.7) and each of them represents a different scattering process. In all cases, the represented scattering process starts with the production of an electron-hole pair by the incoming photon. Before the electron and the hole are recombined, they can both scatter on a phonon and/or on a defect as long as the scattering process gets them on the same  $k$ -point in the end. Equation (4.4) represents a process where both the electron scatters on a phonon and a defect ( $ee$ ), equation (4.5) represents a diffusion of the electron by a phonon and the hole by a defect ( $eh$ ), equation (4.6) represents the scattering of the hole by a phonon and the electron by a defect ( $he$ ) and, finally, equation(4.7) represents a process where the hole is scattered by both a phonon and a defect ( $hh$ ). It is noteworthy that, due to electron-phonon coupling and defect scattering, the electronic eigenstates yield a finite lifetime which would appear as an

imaginary addition to all the factors in the denominator of equations (4.4) to (4.7). But, for simplicity, they have been left out as they should only broaden the simulated peaks.

A double-resonance is defined as a particular event for which the corresponding  $K_\alpha$  factor diverges because two of its three factors in the denominator being close to 0. In other words, when the difference between the total system energy (the sum of each quasiparticle's energies) and the laser energy is zero. Because of numerical discretization (see below) and to make sure not to miss any resonances, we defined that a transition is resonant if this difference is below a certain threshold  $a$ . For all our calculations, we have set  $a = 0.005$  eV, which is large enough to not miss any double-resonance events and low enough to prevent an excessive broadening of the resonance line. The same threshold is used for scattering over a phonon or a defect. Moreover, one could find this threshold of 0.005 eV is physically meaningful as it acts like a lifetime factor of  $\sim 100$  fs, which is the same order of magnitude of measured relaxation times in monolayered black phosphorus [238, 239] for visible light excitations

The calculated Raman spectrum is a histogram of all the phonon energies involved in a double-resonant process described above. We approximated all matrix elements in the numerators of the  $K_\alpha$  factors to be 1 or 0 depending of whether the process was allowed due to wavefunction symmetries considerations. Thus, the allowed  $K_{ee}$  factors can be written as following:

$$K_{ee}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \nu) = \begin{cases} 1 & \text{if } \left| \varepsilon_L - \varepsilon_{k+q}^c + \varepsilon_k^\nu - \hbar\omega_{-q}^\nu \right| \leq a \text{ or if } \left| \varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_k^\nu - \hbar\omega_{-q}^\nu \right| \leq a \\ 0 & \text{otherwise or if } \left| \varepsilon_L - \varepsilon_k^c + \varepsilon_k^\nu \right| > a \end{cases} \quad (4.8)$$

Similar rules apply to the other  $K_\alpha$  factors for all considered events. The resulting energy histogram is then convolved using a Gaussian kernel with a  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  FWHM to smooth the histogram and replicate the experimental resolution.

As mentioned in the section 4.2.6, calculations were done on discrete dense  $k$ -point and  $q$ -point grids. This discretization imposed the introduced threshold factor  $a$  to accommodate the numerical broadening between adjacent points in the grids. In all considered double-resonance processes, the electron-hole pair always scatters first on a phonon



before scattering on a defect. If we had considered that the pair could scatter first on a defect (momentum transfer only), it was subject to an almost null scattering in  $k$ -space since the particle could just scatter on a neighbor state with an energy difference of less than  $a$  from the initial state. Thus, this would increase the signal from near  $\Gamma$  phonons by an arbitrarily factor for no apparent physical reasons. It was then decided not to consider those processes.

Finally, as discussed in the main text, we only considered phonon transitions using  $A_g^1$  and  $A_g^2$  branches. The  $A_g^2$  phonon dispersion had to be corrected manually to preserve the band character throughout the whole Brillouin zone because the calculated eigenvalues are given by the software in ascending order, preventing any crossing between branches. Also, electronic transitions to the second conduction valley in the armchair direction are forbidden due to the symmetries of the wavefunction (see main text). To prevent such transitions to occur, we applied a mask such that electrons do not scatter far from the first resonances.

#### 4.3.2.4 Double-phonon simulations

A model based on the scattering of two phonons of opposite momenta,  $q$ , was investigated for the monolayer using Eq.4.1 with the same assumptions than for the phonon-defect mode. As possible candidates, we retain every combinations that can be considered as plausible prospects due to the total energy of the sum compared to the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  energies at some point in the Brillouin zone.

In addition, we consider for the double resonance only two-phonons having specific momenta that could contribute to the Raman process. The momenta that are not accessible, which are delimited in the Fig. 4.5c,d for the  $n = 1$  2D-phosphane are avoided. Based on the polarization experiments, the final transition should have the  $A_g$  symmetry. With this in hand, only four possibilities remain in the  $363 \text{ cm}^{-1}$  region ( $LA+LA$ ,  $LA+B_{2u}$ ,  $B_{2u}+B_{2u}$  and  $B_{1g}+B_{1g}$ ) and two in the  $468 \text{ cm}^{-1}$  region ( $B_{3g}+B_{3g}$  and  $A_g^1+LA$ ).

The simulation over these six candidates of two-phonon modes for  $n = 1$  2D-phosphane is presented in Fig. S4.12 for different excitation wavelengths. In general, the FWHMs are too high and the simulated frequencies are completely off. In addition, the simulation

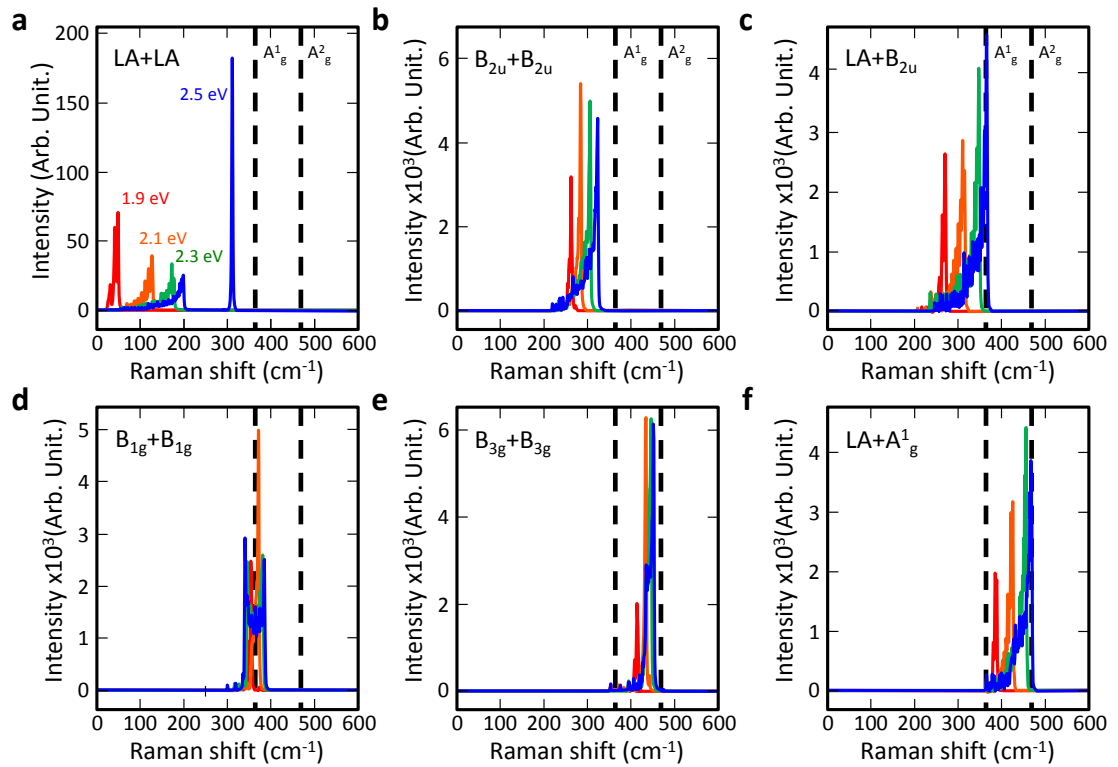


Figure 4.12: Simulation of different combinations of double-phonon resonances at four excitation wavelengths (1.9, 2.1 2.3 and 2.5 eV) for  $n = 1$  2D-Phosphane. **a – d**, The combination of double-phonon candidates expected to appear around  $363 \text{ cm}^{-1}$ : LA+LA, LA+B<sub>2u</sub>, B<sub>2u</sub>+B<sub>2u</sub> and B<sub>1g</sub>+B<sub>1g</sub>. **e – f**, The two combinations of double-phonon candidates expected to appear around  $468 \text{ cm}^{-1}$ : B<sub>3g</sub>+B<sub>3g</sub> and A<sub>g</sub><sup>1</sup>+LA. The dash line marks the position of the A<sub>g</sub><sup>1</sup> and A<sub>g</sub><sup>2</sup> modes.

predicts a large shift of the peaks between  $\lambda_{ex} = 532$  nm and 633 nm, which is not observed in our experiments. The two-phonon mode simulated cannot, however, produce sharp modes with Raman shift comparable to  $A_g^1$  or  $A_g^2$  modes, nor that can they follow the trend seen with excitation energy.

#### 4.3.2.5 Defect:phonon ratio

There is no calibration in our experiments of the density of defects with exposure time, but this number can be inferred in the limits of the experiments performed on the sample degradation. We first considered similar experiments on graphene that have shown that the Raman signatures (*e.g.* the G band) is weakly affected with defects, even when the concentration reach 1:2 (defect:C atoms) [217]. Although black phosphorus in the presence of disorder is probably more reactive than graphene [28], its Raman characteristic with disorder should nevertheless exhibit a similar behavior: *i.e.* we expect a gradual increase of the FWHM of the Raman modes with defect density. As for the G band of graphene, the FWHM of the bulk modes should roughly remain constant up to a disorder level of  $\sim 1\%$ . Interestingly, the FWHMs of the  $A_g^1$  and  $A_g^2$  modes remains constant in Fig. 4e. Hence, we estimate that an exposition of 135 minutes for the  $n = 3$  layer 2D-phosphane, which is the upper limit of degradation considered here, induces a defect density that is most likely lower than 1%. Assuming a defect density proportional to exposition time, the density defects should therefore be limited to  $\sim 6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  per minute.

In the pristine state, few-layer 2D-phosphane cannot have a lower defect density than the nominal purity of the exfoliated black phosphorus, which is for some samples  $\sim 0.005 \%$ , giving a surface density of  $\sim 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Hence, we assume that the minimum damage induced in this experiment is at least superior to that value. While we did not know the initial degradation state of the  $n=3$  2D-phosphane, it is clear therefore that it is most likely higher than  $3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  in the initial state right after the exfoliation of the sample. Moreover, we estimate a degradation rate of  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  for the  $n = 3$  2D-phosphane, which gives an initial density of defects of  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . The simulation in Fig.4.13 presents the dependence of  $(D_1 + D'_1)/A_g^1$  ratio for three different

wavelengths with the mean distance between defect ( $L_D$ ) based on the estimation of the density.

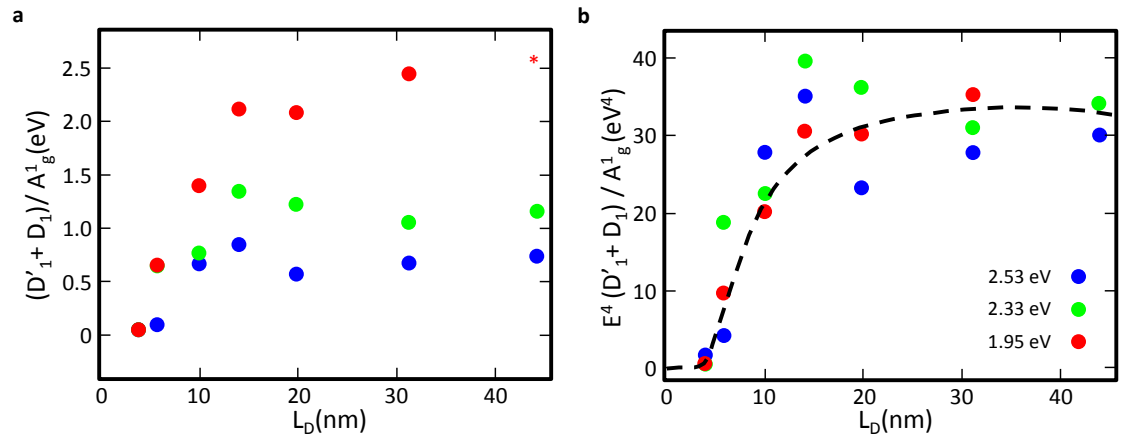


Figure 4.13:  $D$  modes in  $A_g^1$  to  $A_g^1$  ratio versus the estimated mean distance between defects ( $L_D$ ) at  $\lambda_{ex} = 488$  nm, 532 nm and 633 nm. **a**, **b**, are respectively the direct  $(D_1 + D'_1)/A_g^1$  ratio and the ratio multiplied by the fourth power of the excitation energy. Note that the first Raman spectrum at  $\lambda_{ex} = 633$  nm is excluded from the analysis and added by a red star in panel *a*. The dash line in panel *b* is a fit based on equation of the Ref. [217].

#### 4.4 Discussion/conclusion

L'article porte sur la présence de modes de phonon-défaut résolu en spectroscopie Raman. Cette étude se veut être un travail de pionnier dans une identification complète de la spectroscopie Raman à haute fréquence du P-noir. Là où quatre modes étaient identifiés ( $A_g^1$ ,  $B_{2g}$ ,  $A_g^2$  et  $A_g^2(B_{2u})$ ), nous avons mis en évidence quatre nouveaux modes et retracer la dépendance en fréquence avec l'épaisseur.

La présence dans le spectre Raman de modes de phonon-défauts pourrait avoir un rôle crucial dans l'élaboration de technologies à base de phosphore noir. L'utilité de modes médiés par la présence de défauts est d'autant plus évidente quand on considère l'impact qu'ont eu les modes phonon-défauts sur l'avancé du développement du graphène [142]. Pour ce matériau, la bande D du graphène sert avant tout à quantifier le désordre de façon reproductible et efficace. Ce côté pratique rejoint également la

problématique globale de cette thèse, qui est de s'attaquer aux causes et influence de la photo-oxydation du phosphore noir. En quantifiant les bandes Raman du P-noir liées aux défauts, ce sont tous les dispositifs ou méthodes de croissance du phosphore noir qui peuvent être aisément évaluées par diffusion Raman. L'idée est déjà largement utilisée avec le ratio  $A_g^1/A_g^2$ , qui est la signature qui trahit l'existence de bandes de phonon-défauts dans le P-noir.

Avec mise en évidence de ces quatre modes D, le plus intéressant reste encore à venir. Avec un bon étalonnage, la valeur du rapport d'intensité intégrée  $A_g^1/A_g^2$  pourrait donner la concentration exacte de défauts. D'autant plus que la présence de ses modes sont décrits dans un contexte où les conditions expérimentales devraient minimiser le niveau de dégradation des couches minces. Cela veut dire que les modes de phonon-défauts représentent des marqueurs Raman qui peut être utile à l'identification d'un faible niveau de dégradation. L'estimation que l'on donne dans la section précédente, entre 0.01% et 1%, s'avèrerait très utile pour caractériser des dispositifs avec un bas niveau de contamination.

À titre de comparaison, dans le cas de la monocouche de MoS<sub>2</sub> [219] le rapport d'intensité entre les modes phonon-défauts et les modes réguliers est faible à moins d'avoir une concentration de défauts. Pour obtenir un ratio de 1 entre un mode phonon-défaut et un mode régulier ( $I(LA)/I(E')$ ) avec un laser à  $\lambda = 532$  nm, Mignuzzi et coll. ont mesuré que la distance moyenne entre les défauts ( $L_D$ ) se situe à environ 1 nm, ce qui correspond à un niveau de défaut à peu près égal à 10 % [219]. À l'opposé, un niveau de défaut de 0,1% ( $L_D = 10$  nm) permet d'obtenir un rapport de 0,01. Ce constat des ordres de grandeur impliqués dans ce processus nous permet d'identifier que la spectroscopie Raman est sensible à des concentrations de défauts supérieures à environ  $10^{12}$  défauts/cm<sup>2</sup>, ce qui est relativement élevé. Dans le cas de la figure du graphène, le lien entre concentration de défaut et rapport d'intensité entre des modes de phonon-défauts et phonon régulier (bande-D/bande-G) semble se rapprocher plus de ce que nous avons mesuré pour le phosphore noir. Avec une excitation de  $\lambda = 532$  nm, un rapport d'intensité de 0,01 est observé pour une distance moyenne entre les défauts de 120 nm. Ce rapport augmente avec une concentration plus élevée de défaut [229]. Ce qui correspond à un

seuil de détectabilité d'environ  $7 \cdot 10^9$  défauts·cm<sup>-2</sup>.

En pratique, le rapport d'intensité entre la bande D et la bande G du graphène est reconnu comme étant une méthode fiable permettant de caractériser la concentration de défauts dans le graphène. Ce constat n'est pas le même pour le MoS<sub>2</sub> et il a fallu à Mignuzzi et coll. induire de forte dose de défaut pour arriver à démontrer la présence de phonon-défaut. À l'instar du graphène, cet article peut se voir comme un premier pas vers la concrétisation d'un outil quantifiable de premier plan permettant d'identifier la qualité cristalline de phosphore noir mince. Pour arriver à ce niveau, il faudra dans une étude postérieure, calibrer le niveau de défaut avec l'intensité des modes de phonon-défauts. On pourra alors estimer que la concentration de défauts nécessaire pour avoir un rapport d'intensité (dissons entre  $D_1+D_1'$  et  $A_g^1$ ) de 0,01 permettrait de quantifier la limite inférieure de concentration de défauts que la spectroscopie Raman peut identifier. Ensuite, il serait intéressant d'étudier le type de défauts nécessaires pour promouvoir ce processus, peut-être ces modes sont-ils visibles avec les niveaux de défauts présents dans le phosphore noir inaltéré. Cela pourrait permettre, entre autre, d'explorer les défauts intrinsèques dans les croissances de P-noir.

## CHAPITRE 5

### CONCLUSION, IMPACT DES TRAVAUX ET PERSPECTIVES

#### 5.1 Sommaire des contributions

Cette thèse a permis de contribuer à plusieurs niveaux à l'avancement de la compréhension de la physique et de la chimie de couches minces de phosphore noir. Pour arriver à mettre en place un environnement fertile à la recherche, le premier objectif de cette thèse a été de développer une expertise pour produire des couches minces par la méthode *scotch tape*. Les avancées importantes pour le P-noir dans cette direction ont été traitées dans le chapitre de la méthodologie. Nous avons ensuite apporté des contributions importantes sur la compréhension des mécanismes de photo-oxydation et de la spectroscopie Raman du phosphore noir. Les deux prochaines sections explicitent les grandes conclusions de cette thèse.

##### 5.1.1 Spectroscopie Raman

Nous avons abordé dans cette thèse la spectroscopie Raman afin de caractériser les couches minces de phosphore noir. Une dépendance en fréquence des trois modes principaux avec le nombre de couches atomiques (pour 1 à 5 MC) ouvre une fenêtre vers l'identification de l'épaisseur du phosphore noir avec la spectroscopie Raman. Cela nous a permis de découvrir la présence d'un mode Raman que nous avons identifié comme étant un mode permis par une conversion de Davydov d'un mode infrarouge en Raman pour  $n > 1$  [141, 148]. La sensibilité du P-noir à l'environnement a pu également être sondée avec la spectroscopie Raman, ce qui a mené à deux découvertes de premier plan. D'abord, nous avons identifié que le rapport d'intensité entre les modes  $A_g^1$  et  $A_g^2$  évoluait avec le niveau de défauts dans le phosphore noir.

Ensuite, nous avons découvert la présence de quatre nouveaux modes Raman qui correspondent à une diffusion de phonons avec des quasi-impulsions non nulles et de défauts. Ceux-ci sont émis à partir de transitions électroniques intravallées qui reflètent

l'anisotropie à la fois de la structure de bande électronique et phononique du phosphore noir. Ces modes ont pu être identifiés, entre autres, à l'aide de la modélisation par calculs *ab initio* et par la dépendance singulière avec l'énergie d'excitation. Cela nous a permis de comprendre le lien entre le rapport  $A_g^1/A_g^2$  et la dégradation du phosphore noir. Plus généralement, nous montrons que ses modes phonons-défauts sont liés au niveau de défauts dans le matériau et que la spectroscopie Raman est sensible à en détecter une faible concentration. Enfin, notre étude explique les discordances de la littérature face à l'intensité et la fréquence du mode  $A_g^1$  pour 1 et 2 MC et clarifie la compréhension de la spectroscopie Raman du P-noir.

Pour résumer les contributions en spectroscopie Raman de cette thèse, on peut dire que de trois modes Raman insensible aux conditions ambiantes, on connaît maintenant huit modes ayant une riche information sur le niveau de dégradation du phosphore noir. Plus généralement, nous avons maintenant une compréhension plus détaillée de la spectroscopie Raman du P-noir, que ce soit pour identifier l'épaisseur ou appréhender le problème de l'oxydation.

### 5.1.2 Photo-oxydation et confinement quantique

Cette thèse a permis d'identifier que l'oxygène, la vapeur d'eau et la lumière sont les trois ingrédients de la dégradation du phosphore noir. Nous avons exploré l'origine du phénomène avec l'aide d'une théorie physico-chimique basée sur la théorie de Marcus-Gerischer. La théorie de Marcus-Gerischer se fonde sur un couple d'oxydoréduction de l'oxygène dans l'eau et se produit en plusieurs étapes. Nous avons identifié une des étapes intermédiaires menant à des composés  $P_xO_y$  comme produits intermédiaires à la dégradation. Cela nous a permis de modéliser le taux de dégradation du phosphore noir en fonction de divers paramètres. En plus des trois composantes liées à la photo-oxydation, le modèle prédit également une dépendance forte avec l'épaisseur du P-noir relié au confinement quantique des couches. Nous avons d'ailleurs explicitement mesuré pour la première fois la dépendance avec l'épaisseur en microscopie électronique en transmission. Cette propriété est cruciale dans l'élaboration de futurs dispositifs à base de phosphore noir mince où des conditions de fabrication suffisante pour des couches



épaisses deviendraient instables pour une monocouche de P-noir.

## 5.2 Impact potentiel des travaux

Cette thèse nous a permis de développer une compréhension plus approfondie du phosphore noir mince et devrait avoir des impacts dans trois domaines en particulier: la méthodologie de l'exfoliation, un approfondissement de la spectroscopie Raman du matériau et des mécanismes d'oxydation du phosphore noir. La portée de l'impact peut se voir à plusieurs niveaux.

D'abord, le travail pour obtenir des CMs de phosphore noir nous a permis de comprendre que le type de croissance pouvait avoir une influence sur l'exfoliation. Une retombée importante a été de populariser l'usage du phosphore noir monocristallin au lieu des cocottes polycristallines.

Un premier impact de la spectroscopie Raman a été de pouvoir identifier l'épaisseur des couches avec la dépendance du mode  $A_g^2$ . Afin d'évaluer le problème de la dégradation, nous avons mis en évidence un marqueur de l'intégrité du phosphore noir avec le rapport d'intensité des modes  $A_g^1$  et  $A_g^2$ . Cette découverte s'est intégrée dans toutes les travaux de recherches sur l'isolation de phosphore noir mince. Mieux encore, l'identification des modes de phonon-défauts cerne l'origine du marqueur Raman des défauts qui offre une calibration optique de leur concentration dans le phosphore noir. Plus prosaïquement, mes travaux ont permis d'apporter une compréhension plus complète de la spectroscopie Raman du phosphore noir et sont en voie de devenir un incontournable dans l'interprétation des futures études scientifiques sur le matériau.

À la lumière de cette étude, le phosphore noir est apparu comme un terrain fertile pour étudier la photo-stabilité de matériaux 2D. La compréhension du rôle du couple rédox de l'oxygène peut être utilisée comme modèle possible pour expliquer la dégradation dans d'autres systèmes et mener à de nouvelles méthodes de passivation. Ces résultats ont déjà inspiré plusieurs groupes de recherches à approfondir la chimie de surface du phosphore noir. La principale avenue de recherche dans ce domaine est de concevoir un moyen d'améliorer la stabilité du phosphore noir mince. Un pas dans cette direction a

été d'inhiber l'effet de l'eau et de produire un oxyde stable de surface [240]. En plus de protéger le matériau, cela permet de faire croître un diélectrique à base d'oxyde de phosphore avec une épaisseur contrôlée sur la surface du matériau [155]. Cela pourrait permettre de produire des transistors stables et d'induire un voltage de grille à la surface.

### **5.3 Perspectives pour des travaux futurs**

De par sa structure anisotropique et ses propriétés optiques, le potentiel du phosphore noir est intéressant, mais l'avenir n'est pas garanti pour autant. Plusieurs problèmes fondamentaux restent à régler avant qu'il ne puisse se retrouver dans les applications. On peut aisément imaginer des projets de doctorat tournant autour de différents aspects du phosphore noir. Voici quelques projets de recherches de grand intérêt pour la compréhension du phosphore noir.

#### **5.3.1 Croissance**

Une approche viable serait d'investir dans une méthode de fabrication de monocouche de phosphore noir à grande échelle. L'état actuel est que la recherche se base essentiellement sur l'exfoliation mécanique du phosphore noir volumique. Plusieurs groupes ont développé des méthodes pour exfolier en milieu aqueux, mais une taille restreinte des domaines et une distribution en épaisseur est devenu inévitable. L'élaboration d'un procédé de croissance autolimité comme ce qui est le cas pour le  $\text{MoS}_2$  ou le graphène permettrait d'envisager son utilisation dans l'industrie de l'optoélectronique.

Le but ultime d'un tel projet serait d'arriver à produire de grandes surfaces de P-noir à faible coût et de développer des dispositifs électroniques.

#### **5.3.2 Études Raman**

La polyvalence de la spectroscopie Raman pour caractériser la qualité des matériaux 2D n'est plus à prouver. La découverte de modes liés à des défauts pourrait rapidement mener à identifier rapidement la concentration de défauts. Pour ce faire, un travail de calibration serait nécessaire. Une façon de procéder consiste à bombarder une

couche mince avec un accélérateur de particules, un peu comme ce qui a été fait pour le graphène [229]. Une autre approche consisterait à induire des greffons de surface avec un traitement chimique et d'en étudier la distribution en STM. Un avantage de cette méthode serait de pouvoir isoler le type de défaut participant au processus Raman. L'influence d'une distribution de défauts non uniformes, lié à la distribution de l'eau à la surface pourrait aussi être examiner.

La présence de phonon-défaut devrait également être influencée par un changement du niveau de Fermi, de la structure de bande ou encore par des effets de stress. Dans cette optique, une calibration en fréquence de ses modes pourrait s'avérer un outil utile pour l'élaboration de dispositifs électroniques.

### **5.3.3 Expériences de dopages et modulation de la bande interdite**

Un aspect intéressant du phosphore noir est qu'il possède une bande interdite de 0,35 eV et celle-ci augmente pour les couches minces et atteint 1,75 eV pour 1 MC [25]. Et si l'on pouvait étendre cette fenêtre spectrale vers de plus basses énergies ? Une étude intéressante publiée dans la revue Science en 2015 par Kim et coll. a montré qu'un dépôt d'atomes de potassium à la surface de 4 MCs de phosphore noir, non seulement avait pour effet d'élever le niveau de Fermi, mais de produire une distribution de charge qui induit un effet Stark dans le plan cristallin [169]. Cela a eu pour conséquence de monter le niveau de Fermi au-dessus du niveau de la première bande de conduction, le matériau se comporte comme un métal, mais a permis également de fermer complètement la bande interdite.

Plus récemment, Liu et coll. [241] ont reproduit des conditions similaires à un dépôt d'atomes de potassium en appliquant un voltage de grille. Ils ont réussi à abaisser la bande interdite tout en maintenant le niveau de Fermi dans la bande interdite. Dans leur cas, une modulation de la bande interdite était possible même pour un échantillon de P-noir quasi volumique (10 nm). Une application future d'un tel phosphore noir modifié serait de développer des photo-détecteurs dans le moyen infrarouge. De plus, en appliquant un voltage de grille il devrait être possible de balayer spectralement la bande interdite et donc l'efficacité du détecteur, ce qui équivaut à ajuster l'énergie de détection

au photo-détecteur.

Une avenue de développement de ce problème serait de montrer que la spectroscopie Raman permettrait de calibrer la bande interdite du phosphore noir d'un tel détecteur. Nous avons montré dans le chapitre 4 que la fréquence des modes phonons-défauts dépend de la structure de bande.

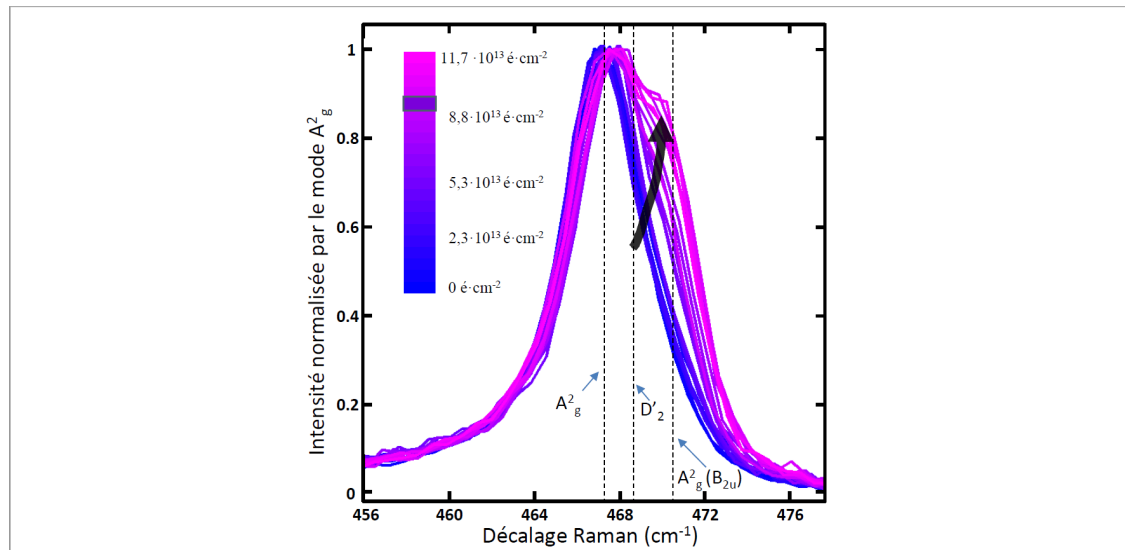


Figure 5.1: Expérience de dopage d'une 4 MC de phosphore noir. Spectres Raman de la région entourant le mode  $A_g^2$  avec un dépôt d'atomes de potassium (entre 0 et  $1,17 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ) avec une excitation de  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Les lignes pointillées montrent la position des modes  $A_g^2$ ,  $D'_2$  et  $A_g^2(B_{2u})$ .

L'étude de modes phonons-défauts continue depuis un certain temps, en collaboration avec Jean-François Germain, un étudiant à la maîtrise sous la codirection de Sébastien Francoeur et Richard Martel, avec des expériences de dopage. En évaporant des atomes de potassium sur du phosphore mince, cela a pour effet de doper en électron et de reproduire l'expérience de Kim et coll. [174]. Les résultats préliminaires de l'étude tendent à montrer que les modes phonon-défauts se décalaient avec le dopage. La figure 5.1 montre l'évolution du spectre Raman dans la région entourant le mode du  $A_g^2$  d'une 4 MC de P-noir. L'analyse des spectres nous indique que le mode  $D'_2$  se décale pour un dopage équivalent à ce que Kim et coll. ont appliqué pour rendre métallique une couche mince de même épaisseur [174]. Notre étude montre que les phonons-défauts sont liés

intrinsèquement à la structure électronique et une étude systématique pourrait permettre d'établir un étalonnage du décalage Raman des modes phonons-défauts avec le changement de la bande interdite. Moduler la bande interdite par des expériences de dopage devrait donc se refléter dans les spectres Raman de ces nouveaux modes.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Rifkin. *La troisième révolution industrielle: comment le pouvoir lateral va transformer l'énergie, l'économie et le monde*. Editions Les liens qui liberent, 2012.
- [2] <https://en.wikipedia.org/wiki/Moore%27slaw>.
- [3] <https://en.wikipedia.org/wiki/Rock%27slaw>.
- [4] <http://www.sciencemag.org/news/2016/05/us-lawmaker-orders-nasa-plan-trip-alpha-centauri-100th-anniversary-moonlanding>.
- [5] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. D. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9):351–355, 2008.
- [6] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [7] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Falco, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Boggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, and N. Pugno. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11):4598–4810, 2015.
- [8] <https://apps.webofknowledge.com/WOSCombineSearches;input.do?product=WOS&SID=3DTafYSfabQry8GIDJ2&searchmode=CombineSearches>.
- [9] <https://graphene-flagship.eu/project/Pages/AboutGraphene-Flagship.aspx>.
- [10] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11):699–712, 2012.

- [11] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, and K. L. Hebard. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10):722–726, 2010.
- [12] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, and A. H. C. Neto. Phosphorene: from theory to applications. *Nature Reviews Materials*, 1:16061, 2016.
- [13] D. Warschauer. Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus. *Journal of Applied Physics*, 34(7):1853–1860, 1963.
- [14] L. Li, Y. Yu, G. Jun Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. i Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, 9(5):372–377, 2014.
- [15] G. Long, D. Maryenko, J. Shen, S. Xu, J. Hou, Z. Wu, W. K. Wong, T. Han, J. Lin, and Y. Cai. Achieving ultrahigh carrier mobility in two-dimensional hole gas of black phosphorus. *Nano Letters*, 16(12):7768–7773, 2016.
- [16] J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang, and W. Ji. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature Communications*, 5:4475, 2014.
- [17] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [18] R. W. Keyes. The electrical properties of black phosphorus. *Physical Review*, 92(3):580, 1953.
- [19] J. Yang, R. J. Xu, J. J. Pei, Y. W. Myint, F. Wang, Z. Wang, S. Zhang, Z. F. Yu, and Y. R. Lu. Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene. *Light-Science and Applications*, 4:e312, 2015.
- [20] L. Li, J. Kim, C. Jin, G. J. Ye, D. Y. Qiu, H. Felipe, Z. Shi, L. Chen, Z. Zhang, and F. Yang. Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene. *Nature nanotechnology*, 12(1):21, 2017.

- [21] M. Baba, Y. Takeda, K. Shibata, T. Ikeda, and A. Morita. Optical properties of black phosphorus and its application to the infrared detector. *Japanese journal of applied physics*, 28(11A):L2104, 1989.
- [22] Y. Cai, G. Zhang, and Y. W. Zhang. Layer-dependent band alignment and work function of few-layer phosphorene. *Scientific Reports*, 4:6677, 2014.
- [23] A. Morita. Semiconducting black phosphorus. *Applied Physics A*, 39(4):227–242, 1986.
- [24] H. Asahina, K. Shindo, and A. Morita. Electronic structure of black phosphorus in self-consistent pseudopotential approach. *Journal of the Physical Society of Japan*, 51(4):1193–1199, 1982.
- [25] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, and L. Yang. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Physical Review B*, 89(23):235319, 2014.
- [26] R. Fei, A. Faghaninia, R. Soklaski, J.-A. Yan, C. Lo, and L. Yang. Enhanced thermoelectric efficiency via orthogonal electrical and thermal conductances in phosphorene. *Nano Letters*, 14(11):6393–6399, 2014.
- [27] G. Sansone, L. Maschio, D. Usvyat, M. Schutz, and A. Karttunen. Toward an accurate estimate of the exfoliation energy of black phosphorus: a periodic quantum chemical approach. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(1):131–136, 2015.
- [28] S. L. Yau, T. P. Moffat, A. J. Bard, Z. W. Zhang, and M. M. Lerner. Stm of the (010) surface of orthorhombic phosphorus. *Chemical Physics Letters*, 198(3-4):383–388, 1992.
- [29] R. Wang, G. Pandey and S. P. Karna. Physics and chemistry of oxidation of two dimensional nanomaterials by molecular oxygen. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 7(1), 2017.



- [30] T. Nilges, M. Kersting, and T. Pfeifer. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(8):1707–1711, 2008.
- [31] S. S. Boksha. Equipment for the growth of crystals at very high gas pressures. *Journal of Crystal Growth*, 3:426–429, 1968.
- [32] D. Hanlon, C. Backes, E. Doherty, C. S Cucinotta, N. C Berner, C. Boland, K. Lee, A. Harvey, P. Lynch, and Z. Gholamvand. Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics. *Nature Communications*, 6:8563, 2015.
- [33] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, and Y. I. Song. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5(8):574–578, 2010.
- [34] A. Brown and S. Rundqvist. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Crystallographica*, 19(4):684–685, 1965.
- [35] A. Morita, C. Kaneta, and H. Katayama-Yoshida. Lattice dynamics of black phosphorus. *Physica B+ C*, 117:517–519, 1983.
- [36] X. Ling, L. B. Liang, S. X. Huang, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, B. G. Sumpter, J. Kong, V. Meunier, and M. S. Dresselhaus. Low-frequency interlayer breathing modes in few-layer black phosphorus. *Nano Letters*, 15(6):4080–4088, 2015.
- [37] T. Sugai, S. Ueda and K. Murase. Pressure dependence of the lattice vibration in the orthorhombic and rhombohedral structures of black phosphorus. *Journal of the Physical Society of Japan*, 50(10):3356–3361, 1981.
- [38] S. Sugai and I. Shirovani. Raman and infrared reflection spectroscopy in black phosphorus. *Solid State Communications*, 53(9):753–755, 1985.

- [39] Y. Hayasi, T. Takahashi, H. Asahina, T. Sagawa, A. Morita, and I. Shirotni. Electronic structure of black phosphorus studied by polarized soft-x-ray emission and absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 30(4):1891, 1984.
- [40] H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, Y. Gotoh, H. Yamawaki, M. Sakashita, S. Takeya, and K. Honda. Incommensurate structure of phosphorus phase iv. *Physical Review Letters*, 98(17):175501, 2007.
- [41] W. Hittorf. Zur kenntniss des phosphors. *Annalen der Physik*, 202(10):193–228, 1865.
- [42] <https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorus>.
- [43] G. Linck. Über die heteromorphen modifikationen der phosphor arsengruppe. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 56(1):393–400, 1907.
- [44] G. Linck and P. Moller. Über den roten phosphor. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 41(1):1404–1410, 1908.
- [45] G. Linck and H. Jung. Röntgenographische untersuchung des schwarzen (metallischen) phosphors. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 147(1):288–292, 1925.
- [46] P. W. Bridgman. Change of phase under pressure. i. the phase diagram of eleven substances with especial reference to the melting curve. *Physical Review*, 3(3):153, 1914.
- [47] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, and O. Shimomura. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus. *Nature*, 403(6766):170, 2000.
- [48] M. Ushio and Y. Sumiyoshi. Formation of single-crystal of black phosphorus from melt under high-temperature and high-pressure. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1978(2):175–180, 1978.
- [49] A. Marani and G. B. Guarise. Fusion of fine black phosphorous at 16000 atm, 1968.

- [50] V. P. Butuzov. Study of phase transformations at very high pressures. *Soviet Physics, Crystallography*, 2(4):533–543, 1957.
- [51] L. J. Long, G. B. Guarise, and A. Marani. Phase transitions of phosphorus at high pressure. *Corsi. Semin. Chim.*, 5:97–104, 1967.
- [52] L. F. Vereshchagin and E. V. Zubova. Measurement of the electrical resistance of iodine and black phosphorus under a pressure of up to 200,000 atm. *Soviet Physics-Solid State*, 2(11):2473–2478, 1961.
- [53] P. W. Bridgman. The compression of 39 substances to 100.000 kg/cm. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 76:55–70, 1948.
- [54] J. C. Jamieson. Crystal structures adopted by black phosphorus at high pressures. *Science*, 139(3561):1291–1292, 1963.
- [55] T. Kikegawa, H. Iwasaki, T. Fujimura, S. Endo, Y. Akahama, T. Akai, O. Shimomura, T. Yagi, S. Akimoto, and I. Shirotnani. Synchrotron-radiation study of phase transitions in phosphorus at high pressures and temperatures. *Journal of Applied Crystallography*, 20(5):406–410, 1987.
- [56] I. Shirotnani. Growth of large single crystals of black phosphorus at high pressures and temperatures, and its electrical properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 86(1):203–211, 1982.
- [57] Y. Akahama, W. Utsumi, S. Endo, T. Kikegawa, H. Iwasaki, O. Shimomura, T. Yagi, and S. Akimoto. Melting curve of black phosphorous. *Physics Letters A*, 122(2):129–131, 1987.
- [58] P. W. Bridgman. Two new modifications of phosphorus. *Journal of the American chemical society*, 36(7):1344–1363, 1914.
- [59] A. Smits, G. Meyer, and R. P. Beck. On black phosphorus. *KNAW, Proceedings*, 18(II):992–1007, 1916.

- [60] I. Shirotni, R. Maniwa, H. Sato, A. Fukizawa, N. Sato, Y. Maruyama, T. Kajiwara, H. Inokuchi, and S. Akimoto. Preparation, growth of large single crystals, and physicochemical properties of black phosphorus at high pressures and temperatures. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1981(10):1604–1609, 1981.
- [61] P. W. Bridgman. Shearing phenomena at high pressures, particularly in inorganic compounds. In *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, volume 71, pages 387–460. JSTOR, 1937.
- [62] R. E. Harris, R. J. Vaisnys, H. Stromberg, and G. Jura. Resistance and thermal gap measurements to 400,000 atmospheres. *Progress in Very High Pressure Research*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961.
- [63] R. B. Jacobs. Phosphorus at high temperatures and pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 5(12):945–953, 1937.
- [64] I. Shirotni, H. Kawamura, K. Tsuji, K. Tsuburaya, O. Shimomura, and K. Tachikawa. Pressure-induced phase transition and superconductivity in phosphorus. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 61(1):211–216, 1988.
- [65] I. Shirotni, K. Tsuji, M. Imai, H. Kawamura, O. Shimomura, T. Kikegawa, and T. Nakajima. Phase transitions in black phosphorus at low temperature and high pressure. *Physics Letters A*, 144(2):102–104, 1990.
- [66] V. V. Brazhkin and A. J. Zerr. Relative stability of red and black phosphorus at  $p < 1$  gpa. *Journal of materials science*, 27(10):2677–2681, 1992.
- [67] M. Okajima, S. Endo, Y. Akahama, and S.-I. Narita. Electrical investigation of phase transition in black phosphorus under high pressure. *Japanese Journal of Applied Physics*, 23(1R):15, 1984.
- [68] P. L. Gunther, P. Gesslle, and W. Rebentisch. Darstellung und stabilitätsverhältnisse von schwarzem phosphor. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 250(3 4):373–376, 1943.

- [69] T. Kikegawa and H. Iwasaki. An x-ray diffraction study of lattice compression and phase transition of crystalline phosphorus. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 39(2):158–164, 1983.
- [70] P. W. Bridgman. Further note on black phosphorus. *Journal of the American Chemical Society*, 38(3):609–612, 1916.
- [71] P. W. Bridgman. Two new phenomena at very high pressure. *Physical Review*, 45(11):844, 1934.
- [72] P. W. Bridgman. Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure. *Physical Review*, 48(10):825, 1935.
- [73] P. W. Bridgman. Electrical resistances and volume changes up to 20,000 kg./cm<sup>2</sup>. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 21(2):109–113, 1935.
- [74] K. Patz. Untersuchungen der temperatur und druckbeziehungen bei der umwandlung des weiffen phosphors in die schwarze modifikation. *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie*, 285(1 2):29–48, 1956.
- [75] I. Sorgato, G. B. Guarise, and A. Marini. Red to black phosphorus transition up to 65 kbar. *High Temp. High Pressures*, 2:405–111, 1970.
- [76] J. Wittig and B. T. Matthias. Superconducting phosphorus. *Science*, 160(3831):994–995, 1968.
- [77] J. F. Cannon. Behavior of the elements at high pressures. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 3(3):781–824, 1974.
- [78] G. Monaco, S. Falconi, W. A. Crichton, and M. Mezouar. Nature of the first-order phase transition in fluid phosphorus at high temperature and pressure. *Physical Review Letters*, 90(25):255701, 2003.
- [79] Y. Katayama and K. Tsuji. X-ray structural studies on elemental liquids under high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(36):6085, 2003.

- [80] A. Smits, S. C. Bokhorst, and J. W. Terwen. On the vapour pressure lines of the system phosphorus. i. In *KNAW, Proceedings*, volume 16, pages 1913–1914, 1914.
- [81] R. Hultgren, N. S. Gingrich, and B. E. Warren. The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus. *The Journal of Chemical Physics*, 3(6):351–355, 1935.
- [82] R. P. Beck, G. Meyer, and A. Smits. On black phosphorus. i. *Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences*, 18:992–1007, 1916.
- [83] A. Stock and F. Gomolka. Über roten, insbesondere den sog. hittorfschen phosphor. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 42(4):4510–4527, 1909.
- [84] Y. Maruyama, S. Suzuki, K. Kobayashi, and S. Tanuma. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+ c*, 105(1-3):99–102, 1981.
- [85] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5):1175, 1957.
- [86] B. T. Matthias. Three groups of superconductors. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1(S1):773–774, 1967.
- [87] I. V. Berman and N. B. Brandt. Superconductivity of phosphorus at high pressures. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 7:323, 1968.
- [88] J. Guo, H. Wang, F. von Rohr, W. Yi, Y. Zhou, Z. Wang, S. Cai, S. Zhang, X. Li, and Y. Li. The vital role of hole carriers for superconductivity in pressurized black phosphorus. *arXiv preprint arXiv:1611.03330*, 2016.

- [89] M. Karuzawa, M. Ishizuka, and S. Endo. The pressure effect on the superconducting transition temperature of black phosphorus. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(44):10759, 2002.
- [90] Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura. Simple cubic simple hexagonal transition in phosphorus under pressure. *Physical Review B*, 59(13):8520, 1999.
- [91] Y. Akahama, H. Kawamura, S. Carlson, T. Le Bihan, and D. Hausermann. Structural stability and equation of state of simple-hexagonal phosphorus to 280 gpa: Phase transition at 262 gpa. *Physical Review B*, 61(5):3139, 2000.
- [92] S. Endo, Y. Akahama, S.-I. Terada, and S.-I. Narita. Growth of large single crystals of black phosphorus under high pressure. *Japanese Journal of Applied Physics*, 21(8A):L482, 1982.
- [93] Y. Takao, H. Asahina, and A. Morita. Electronic structure of black phosphorus in tight binding approach. *Journal of the Physical Society of Japan*, 50(10):3362–3369, 1981.
- [94] N. B. Goodman, L. Ley, and D. W. Bullett. Valence-band structures of phosphorus allotropes. *Physical Review B*, 27(12):7440, 1983.
- [95] K. Shibata, J. Takahashi, T. Sasaki, and A. Morita. Revised results for the band properties of black phosphorus. *Journal of the Physical Society of Japan*, 57(6):1876–1879, 1988.
- [96] B. Nolang, O. Eriksson, and B. Johansson. The cohesive energy and band structure of black phosphorus. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51(9):1025–1032, 1990.
- [97] O. Prytz and E. Flage-Larsen. The influence of exact exchange corrections in van der waals layered narrow bandgap black phosphorus. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(1):015502, 2009.

- [98] Y. Du, C. Ouyang, S. Shi, and M. Lei. Ab initio studies on atomic and electronic structures of black phosphorus. *Journal of Applied Physics*, 107(9):093718, 2010.
- [99] K. Shibata, T. Sasaki, and A. Morita. The energy band structure of black phosphorus and angle-resolved ultraviolet photoelectron spectra. *Journal of the Physical Society of Japan*, 56(6):1928–1931, 1987.
- [100] M. Taniguchi, S. Suga, M. Seki, A. Mikuni, S. Asaoka, H. Kanzaki, Y. Akahama, S. Endo, and S. Narita. Core excitons and conduction-band structures in layered semiconductor black phosphorus. *Physical Review B*, 30(8):4555, 1984.
- [101] Y. Harada, K. Murano, I. Shirotni, T. Takahashi, and Y. Maruyama. Electronic structure of black phosphorus studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *Solid State Communications*, 44(6):877–879, 1982.
- [102] B. L. H. Wilson. *Physics of Semiconductors 1978*. Taylor and Francis, 1979.
- [103] Y. Fujii, Y. Akahama, S. Endo, S. Narita, Y. Yamada, and G. Shirane. Inelastic neutron scattering study of acoustic phonons of black phosphorus. *Solid State Communications*, 44(5):579–582, 1982.
- [104] Y. Yamada, Y. Fujii, Y. Akahama, S. Endo, S. Narita, J. D. Axe, and D. B. McWhan. Lattice-dynamical properties of black phosphorus under pressure studied by inelastic neutron scattering. *Physical Review B*, 30(5):2410, 1984.
- [105] A. Yoshihara, T. Fujimura, Y. Oka, H. Fujisaki, and I. Shirotni. Surface brillouin scattering in black phosphorus. *Physical Review B*, 34(10):7467, 1986.
- [106] A. Yoshihara, T. Fujimura, Y. Oka, H. Fujisaki, and I. Shirotni. Brillouin scattering studies on low frequency surface dynamics in black phosphorus. *Journal of the Physical Society of Japan*, 56(3):1223–1232, 1987.
- [107] M. Ikezawa, Y. Kondo, and I. Shirotni. Infrared optical absorption due to one and two phonon processes in black phosphorus. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52(5):1518–1520, 1983.



- [108] C. Kaneta, H. Katayama-Yoshida, and A. Morita. Lattice dynamics of black phosphorus. *Solid State Communications*, 44(5):613–617, 1982.
- [109] C. A. Vanderborgh and D. Schiferl. Raman studies of black phosphorus from 0.25 to 7.7 gpa at 15 k. *Physical Review B*, 40(14):9595, 1989.
- [110] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebegue, N. E. Christensen, and A. Svane. Effect of van der waals interactions on the structural and elastic properties of black phosphorus. *Physical Review B*, 86(3):035105, 2012.
- [111] C. Kaneta, H. Katayama-Yoshida, and A. Morita. Lattice dynamics of black phosphorus. i. valence force field model. *Journal of the Physical Society of Japan*, 55(4):1213–1223, 1986.
- [112] C. Kaneta and A. Morita. Lattice dynamics of black phosphorus. ii. adiabatic bond charge model. *Journal of the Physical Society of Japan*, 55(4):1224–1232, 1986.
- [113] M.I Cardona and Y. Y. Peter. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005.
- [114] Y. Akahama, S. Endo, and S. Narita. Electrical properties of black phosphorus single crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52(6):2148–2155, 1983.
- [115] S. Narita, Y. Akahama, Y. Tsukiyama, K. Muro, S. Mori, S. Endo, M. Taniguchi, M. Seki, S. Suga, and A. Mikuni. Electrical and optical properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+ c*, 117:422–424, 1983.
- [116] S. Lange and T. Nilges. Au<sub>3</sub>sn<sub>10</sub> and au<sub>3</sub>sn<sub>7</sub>: Preparation and crystal structures of au<sub>3</sub>sn heterocluster polyphosphides. *Zeitschrift fur Naturforschung B*, 61(7):871–881, 2006.
- [117] S. Lange, P. Schmidt, and T. Nilges. Au<sub>3</sub>sn<sub>7</sub>@ black phosphorus: an easy access to black phosphorus. *Inorganic chemistry*, 46(10):4028–4035, 2007.

- [118] M. Kopf, N. Eckstein, D. Pfister, C. Grotz, I. Kruger, M. Greiwe, T. Hansen, H. Kohlmann, and T. Nilges. Access and in situ growth of phosphorene-precursor black phosphorus. *Journal of Crystal Growth*, 405:6–10, 2014.
- [119] C. M. Park and H. J. Sohn. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries. *Advanced Materials*, 19(18):2465–2468, 2007.
- [120] C. Liu, F. Li, L. P. Ma, and H. M. Cheng. Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials*, 22(8), 2010.
- [121] Z. I Alferov. Nobel lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology. *Reviews of Modern Physics*, 73(3):767, 2001.
- [122] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [123] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56, 1991.
- [124] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic metals*, 103(1-3):2555–2558, 1999.
- [125] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [126] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, and T. Taniguchi. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Letters*, 11(6):2396–2399, 2011.
- [127] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Falko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, and A. K. Geim. Unconventional quantum

- hall effect and berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene. *arXiv preprint cond-mat/0602565*, 2006.
- [128] A.H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [129] K. S. Novoselov. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics*, 83(3):837, 2011.
- [130] D. M. Caughey and R. E. Thomas. Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field. *Proceedings of the IEEE*, 55(12):2192–2193, 1967.
- [131] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlogl. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Physical Review B*, 84(15):153402, 2011.
- [132] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, I. V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer mos2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3):147–150, 2011.
- [133] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [134] B. Radisavljevic and A. Kis. Reply to measurement of mobility in dual-gated mos2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 8(3):147–148, 2013.
- [135] M. S. Fuhrer and J. Hone. Measurement of mobility in dual-gated mos2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 8(3):146–147, 2013.
- [136] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz. Control of valley polarization in monolayer mos2 by optical helicity. *Nature Nanotechnology*, 7(8):494–498, 2012.
- [137] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, and P. L. McEuen. The valley hall effect in mos2 transistors. *Science*, 344(6191):1489–1492, 2014.

- [138] Q. Wang, S. Ge, X. Li, J. Qiu, Y. Ji, J. Feng, and D. Sun. Valley carrier dynamics in monolayer molybdenum disulfide from helicity-resolved ultrafast pump probe spectroscopy. *ACS Nano*, 7(12):11087–11093, 2013.
- [139] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R Gutierrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, and A. F. Ismach. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, 7(4):2898–2926, 2013.
- [140] C. D. Zhang, J. C. Lian, W. Yi, Y. H. Jiang, L. W. Liu, H. Hu, W. D. Xiao, S. X. Du, L. L. Sun, and H. J. Gao. Surface structures of black phosphorus investigated with scanning tunneling microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(43):18823–18826, 2009.
- [141] A. Favron, E. Gaufres, F. Fossard, A. L. Phaneuf-L’Heureux, N. Y. W. Tang, P. L. Levesque, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur, and R. Martel. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus. *Nature Materials*, 14(8):826–+, 2015.
- [142] A. C. Ferrari and D. M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4):235–246, 2013.
- [143] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu. Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer mos<sub>2</sub>. *ACS nano*, 4(5):2695–2700, 2010.
- [144] J. S. Lannin, B. V. Shanabrook, and B. L. H. Wilson. Physics of semiconductors 1978. In *Institute of Physics Conference Series*, page 643, 1979.
- [145] A. C. Ferrari and J. F. Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20):14095, 2000.
- [146] A. Molina-Sanchez and L. Wirtz. Phonons in single-layer and few-layer mos<sub>2</sub> and ws<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 84(15):155413, 2011.
- [147] X. Luo, X. Lu, G. K. W. Koon, A. H. Castro Neto, B. Ozyilmaz, Q. Xiong, and S. Y. Quek. Large frequency change with thickness in interlayer breathing mode

- significant interlayer interactions in few layer black phosphorus. *Nano Letters*, 15(6):3931–3938, 2015.
- [148] A.-L. Phaneuf-L’Heureux, A. Favron, J.-F. Germain, P. Lavoie, P. Desjardins, R. Leonelli, R. Martel, and S. Francoeur. Polarization-resolved raman study of bulk-like and davydov-induced vibrational modes of exfoliated black phosphorus. *Nano Letters*, 16(12):7761–7767, 2016.
- [149] Y. Y. Sun and S. B. Zhang. Communication: Effect of accidental mode degeneracy on raman intensity in 2d materials: Hybrid functional study of bilayer phosphorene. *Journal of Chemical Physics*, 145(2):021102, 2016.
- [150] P. Yasaei, B. Kumar, T. Foroozan, C. Wang, M. Asadi, D. Tuschel, J. E. Indacochea, R. F. Klie, and A. Salehi Khojin. High quality black phosphorus atomic layers by liquid phase exfoliation. *Advanced Materials*, 27(11):1887–1892, 2015.
- [151] Z. Guo, H. Zhang, S. Lu, Z. Wang, S. Tang, J. Shao, Z. Sun, H. Xie, H. Wang, and X. F. Yu. From black phosphorus to phosphorene: basic solvent exfoliation, evolution of raman scattering, and applications to ultrafast photonics. *Advanced Functional Materials*, 25(45):6996–7002, 2015.
- [152] A. H. Woomer, T. W. Farnsworth, J. Hu, R. A. Wells, C. L. Donley, and S. C. Warren. Phosphorene: synthesis, scale-up, and quantitative optical spectroscopy. *ACS Nano*, 9(9):8869–8884, 2015.
- [153] X. Zhu, T. Zhang, Z. Sun, H. Chen, J. Guan, X. Chen, H. Ji, P. Du, and S. Yang. Black phosphorus revisited: A missing metal free elemental photocatalyst for visible light hydrogen evolution. *Advanced Materials*, 29(17), 2017.
- [154] W. Lu, H. Nan, J. Hong, Y. Chen, C. Zhu, Z. Liang, X. Ma, Z. Ni, C. Jin, and Z. Zhang. Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its raman characterization. *Nano Research*, 7(6):853–859, 2014.

- [155] J. Pei, X. Gai, J. Yang, X. Wang, Z. Yu, D.-Y. Choi, B. Luther-Davies, and Y. Lu. Producing air-stable monolayers of phosphorene and their defect engineering. *Nature Communications*, 7:10450, 2016.
- [156] X. Li, B. Deng, X. Wang, S. Chen, M. Vaisman, S.-I Karato, G. Pan, M. Larry Lee, J.y Cha, and H. Wang. Synthesis of thin-film black phosphorus on a flexible substrate. *2D Materials*, 2(3):031002, 2015.
- [157] Q. Jiang, L. Xu, N. Chen, H. Zhang, L. Dai, and S. Wang. Facile synthesis of black phosphorus: an efficient electrocatalyst for the oxygen evolving reaction. *Angewandte Chemie*, 128(44):14053–14057, 2016.
- [158] J. B. Smith, D. Hagaman, and H.-F. Ji. Growth of 2d black phosphorus film from chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, 27(21):215602, 2016.
- [159] T. Cheiwchanchamnangij and W. R. L. Lambrecht. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk mos 2. *Physical Review B*, 85(20):205302, 2012.
- [160] D. J. Late, B. Liu, H. S. S. Matte, C. N. R. Rao, and V. P. Dravid. Rapid characterization of ultrathin layers of chalcogenides on sio2/si substrates. *Advanced Functional Materials*, 22(9):1894–1905, 2012.
- [161] S.-L. Li, H. Miyazaki, H.g Song, H. Kuramochi, S. Nakaharai, and K. Tsukagoshi. Quantitative raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates. *ACS Nano*, 6(8):7381–7388, 2012.
- [162] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz. Atomically thin mos2: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13):136805, 2010.
- [163] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, and J. V. Alvarez. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Materials*, 1(2):025001, 2014.

- [164] L. X. Benedict, N. G. Chopra, M. L. Cohen, A. Zettl, S. G. Louie, and V. H. Crespi. Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite. *Chemical Physics Letters*, 286(5):490–496, 1998.
- [165] M. A Meitl, Z.-T. Zhu, V. Kumar, K. J. Lee, X. Feng, Y. Y. Huang, I. Adesida, R. G. Nuzzo, and J. A. Rogers. Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp. *Nature Materials*, 5(1):33–38, 2006.
- [166] K. Efimenko, W. E Wallace, and J. Genzer. Surface modification of sylgard-184 poly (dimethyl siloxane) networks by ultraviolet and ultraviolet/ozone treatment. *Journal of colloid and interface science*, 254(2):306–315, 2002.
- [167] S. Bhattacharya, A. Datta, J. M. Berg, and S. Gangopadhyay. Studies on surface wettability of poly (dimethyl) siloxane (pdms) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength. *Journal of microelectromechanical systems*, 14(3):590–597, 2005.
- [168] N. W Ashcroft and N. D. Mermin. Solid state physics (holt, rinehart and winston, new york, 1976). 403, 2005.
- [169] J. Kim, S. S. Baik, S. H. Ryu, Y. Sohn, S. Park, B.-G. Park, J. Denlinger, Y. Yi, H. J. Choi, and K. S. Kim. Observation of tunable band gap and anisotropic dirac semimetal state in black phosphorus. *Science*, 349(6249):723–726, 2015.
- [170] A. Ziletti, A. Carvalho, D. K. Campbell, D. F. Coker, and A. H. C. Neto. Oxygen defects in phosphorene. *Physical Review Letters*, 114(4):046801, 2015.
- [171] A. Ziletti, A. Carvalho, P. E. Trevisanutto, D. K. Campbell, D. F. Coker, and A. H. C. Neto. Phosphorene oxides: Bandgap engineering of phosphorene by oxidation. *Physical Review B*, 91(8):085407, 2015.
- [172] J. D. Wood, S. A. Wells, D. Jariwala, K.-S. Chen, E. Cho, V. K. Sangwan, X. Liu, L. J. Lauhon, T. J Marks, and M. C. Hersam. Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation. *Nano Letters*, 14(12):6964–6970, 2014.

- [173] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. F. Xu, D. Tomanek, and P. D. Ye. Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, 8(4):4033–4041, 2014.
- [174] J. Kim, J.-U. Lee, J. Lee, H. J. Park, Z. Lee, C. Lee, and H. Cheong. Anomalous polarization dependence of raman scattering and crystallographic orientation of black phosphorus. *Nanoscale*, 7(44):18708–18715, 2015.
- [175] S. Liu, N. Huo, S. Gan, Y. Li, Z. Wei, B. Huang, J. Liu, J. Li, and H. Chen. Thickness-dependent raman spectra, transport properties and infrared photoreponse of few-layer black phosphorus. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(42):10974–10980, 2015.
- [176] X. M. Wang, A. M. Jones, K. L. Seyler, V. Tran, Y. C. Jia, H. Zhao, H. Wang, L. Yang, X. D. Xu, and F. N. Xia. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. *Nature Nanotechnology*, 10(6):517–521, 2015.
- [177] S. Zhang, J. Yang, R. Xu, F. Wang, W. Li, M. Ghufran, Y.-W. Zhang, Z. Yu, G. Zhang, and Q. Qin. Extraordinary photoluminescence and strong temperature/angle-dependent raman responses in few-layer phosphorene. *ACS Nano*, 8(9):9590–9596, 2014.
- [178] E. S. Reich. Phosphorene excites materials scientists. *Nature*, 506(7486):19, 2014.
- [179] S. P. Koenig, R. A. Doganov, H. Schmidt, A. H. Castro Neto, and B. Ozyilmaz. Electric field effect in ultrathin black phosphorus. *Applied Physics Letters*, 104(10):103106, 2014.
- [180] Y. Du, H. Liu, Y. Deng, and P. D. Ye. Device perspective for black phosphorus field-effect transistors: contact resistance, ambipolar behavior, and scaling. *ACS Nano*, 8(10):10035–10042, 2014.
- [181] A. D. McNaught and A. D. McNaught. *Compendium of chemical terminology*, volume 1669. Blackwell Science Oxford, 1997.



- [182] A. F. Holleman. Holleman-wiberg inorganic chemistry, 2001.
- [183] Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura. Raman study of black phosphorus up to 13 gpa. *Solid State Communications*, 104(6):311–315, 1997.
- [184] S. S. Sabri, P. L. Levesque, C. M. Aguirre, J. Guillemette, R. Martel, and T. Szkopek. Graphene field effect transistors with parylene gate dielectric. *Applied Physics Letters*, 95(24):242104, 2009.
- [185] C. M Aguirre, P. L Levesque, M. Paillet, F. Lapointe, B.C St Antoine, P. Desjardins, and R. Martel. The role of the oxygen/water redox couple in suppressing electron conduction in field effect transistors. *Advanced Materials*, 21(30):3087–3091, 2009.
- [186] P. L. Levesque, S. S. Sabri, C. M. Aguirre, J. Guillemette, M. Siaj, P. Desjardins, T. Szkopek, and R. Martel. Probing charge transfer at surfaces using graphene transistors. *Nano Letters*, 11(1):132–137, 2010.
- [187] D. Brunel, P. L. Levesque, F. Ardiaca, R. Martel, and V. Derycke. Control over the interface properties of carbon nanotube-based optoelectronic memory devices. *Applied Physics Letters*, 102(1):013103, 2013.
- [188] R. Memming. Electron transfer theories. *Semiconductor Electrochemistry, 2nd Edition*, pages 127–168, 2001.
- [189] S. Ryu, M. Y. Han, J. Maultzsch, T. F. Heinz, P. Kim, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus. Reversible basal plane hydrogenation of graphene. *Nano Letters*, 8(12):4597–4602, 2008.
- [190] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Bottger, X. Zhang, J. Borner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, and D. R. T. Zahn. Photoluminescence emission and raman response of monolayer mos<sub>2</sub>, mose<sub>2</sub>, and wse<sub>2</sub>. *Optics Express*, 21(4):4908–4916, 2013.

- [191] H. Terrones, E. Del Corro, S. Feng, J. M. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N. R. Pradhan, Z. Lin, M. A. T. Nguyen, and A. L. Elias. New first order raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides. *Scientific Reports*, 4:4215, 2014.
- [192] K. M. F. Shahil, M. Z. Hossain, V. Goyal, and A. A. Balandin. Micro-raman spectroscopy of mechanically exfoliated few-quintuple layers of  $\text{bi}_2\text{te}_3$ ,  $\text{bi}_2\text{se}_3$ , and  $\text{sb}_2\text{te}_3$  materials. *Journal of Applied Physics*, 111(5):054305, 2012.
- [193] X. Luo, Y. Zhao, J. Zhang, M. Toh, C. Kloc, Q. Xiong, and S. Y. Quek. Effects of lower symmetry and dimensionality on raman spectra in two-dimensional wse 2. *Physical Review B*, 88(19):195313, 2013.
- [194] M. Yamamoto, S. T. Wang, M. Ni, Y.-F. Lin, S.-L. Li, S. Aikawa, W.-B. Jian, K.i Ueno, K.i Wakabayashi, and K. Tsukagoshi. Strong enhancement of raman scattering from a bulk-inactive vibrational mode in few-layer mote2. *ACS Nano*, 8(4):3895–3903, 2014.
- [195] F. Xia, H. Wang, and Y. Jia. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature Communications*, 5:4458, 2014.
- [196] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN*, 52, 1992.
- [197] Y. Wang and P. M. A. Sherwood. Phosphorus pentoxide ( $\text{p}_2\text{o}_5$ ) by xps. *Surface Science Spectra*, 9(1):159–165, 2002.
- [198] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. (*Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1979*), 1992.
- [199] A. Ignaczak, W. Schmickler, and S. Bartenschlager. Electrochemical reduction of the  $\text{o}_2$  molecule to the radical ion a theoretical approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586(2):297–307, 2006.

- [200] J. Kang, J. D. Wood, S. A. Wells, J.-H. Lee, X. Liu, K.-S. Chen, and M. C. Hersam. Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus. *ACS Nano*, 9(4):3596–3604, 2015.
- [201] J. Gao, B. Li, J. Tan, P. Chow, T.-M. Lu, and N. Koratkar. Aging of transition metal dichalcogenide monolayers. *ACS nano*, 10(2):2628–2635, 2016.
- [202] A. Bergeron, J. Ibrahim, R. Leonelli, and S. Francoeur. Oxidation dynamics of ultrathin gase probed through raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 110(24):241901, 2017.
- [203] T. E. Beechem, B. M. Kowalski, M. T. Brumbach, A. E. McDonald, C. D. Spataru, S. W. Howell, T. Ohta, J. A. Pask, and N. G. Kalugin. Oxidation of ultrathin gase. *Applied Physics Letters*, 107(17):173103, 2015.
- [204] J. J. Fonseca, S. Tongay, M. Topsakal, A. R. Chew, A. J Lin, C. Ko, A. V. Luce, A. Salleo, J. Wu, and O. D. Dubon. Bandgap restructuring of the layered semiconductor gallium telluride in air. *Advanced Materials*, 28(30):6465–6470, 2016.
- [205] C. Tan, Y. Liu, H. Chou, J.-S. Kim, D. Wu, D. Akinwande, and K. Lai. Laser-assisted oxidation of multi-layer tungsten diselenide nanosheets. *Applied Physics Letters*, 108(8):083112, 2016.
- [206] Y. Guo, S. Zhou, Y. Bai, and J. Zhao. Oxidation resistance of monolayer group-iv monochalcogenides. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(13):12013–12020, 2017.
- [207] Y.-J. Wang, K.-G. Zhou, G. Yu, X. Zhong, and H.-L. Zhang. Partial oxidized arsenene: Emerging tunable direct bandgap semiconductor. *Scientific Reports*, 6:srep24981, 2016.
- [208] K. L Kuntz, R. A. Wells, J. Hu, T. Yang, B. Dong, H. Guo, A. H. Woomer, D. L. Druffel, A. Alabanza, and D. Tomanek. Control of surface and edge oxidation on phosphorene. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(10):9126–9135, 2017.

- [209] S. Dong, A. Zhang, K.i Liu, J. Ji, Y. G. Ye, X. G. Luo, X. H. Chen, X. Ma, Y. Jie, and C. Chen. Ultralow-frequency collective compression mode and strong interlayer coupling in multilayer black phosphorus. *Physical Review Letters*, 116(8):087401, 2016.
- [210] Y. Cai, Q. Ke, G. Zhang, Y. P. Feng, V. B. Shenoy, and Y. W. Zhang. Giant phononic anisotropy and unusual anharmonicity of phosphorene: Interlayer coupling and strain engineering. *Advanced Functional Materials*, 25(15):2230–2236, 2015.
- [211] H. B. Ribeiro, C. E. P. Villegas, D. A. Bahamon, D. Muraca, A. H. C. Neto, E. A. T. De Souza, A. R. Rocha, M. A. Pimenta, and C. J. S. De Matos. Edge phonons in black phosphorus. *Nature Communications*, 7:12191, 2016.
- [212] Z. X. Hu, X. H. Kong, J. S. Qiao, B. Normand, and W. Ji. Interlayer electronic hybridization leads to exceptional thickness-dependent vibrational properties in few-layer black phosphorus. *Nanoscale*, 8(5):2740–2750, 2016.
- [213] X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang, and P.-H. Tan. Phonon and raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chemical Society Reviews*, 44(9):2757–2785, 2015.
- [214] B. R. Carvalho, Y. Wang, S. Mignuzzi, D. Roy, M. Terrones, C. Fantini, V. H. Crespi, L. M. Malard, and M. A. Pimenta. Intervalley scattering by acoustic phonons in two-dimensional mos<sub>2</sub> revealed by double-resonance raman spectroscopy. *Nature communications*, 8:14670, 2017.
- [215] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, and S. Roth. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18):187401, 2006.
- [216] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, and A. C. Ferrari. Monitoring

- dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnology*, 3(4):210–215, 2008.
- [217] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. M. Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, and A. Jorio. Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5):1592–1597, 2010.
- [218] D. L. Mafra, G. Samsonidze, L. M. Malard, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, and M. A. Pimenta. Determination of  $\Gamma$  and  $\Lambda$  phonon dispersion relations of graphene near the dirac point by double resonance raman scattering. *Physical Review B*, 76(23):233407, 2007.
- [219] S. Mignuzzi, A. J. Pollard, N. Bonini, B. Brennan, I. S. Gilmore, M. A. Pimenta, D. Richards, and D. Roy. Effect of disorder on raman scattering of single layer  $\text{ws}_2$ . *Physical Review B*, 91(19):195411, 2015.
- [220] J. B. Wu, H. Zhao, Y. Li, D. Ohlberg, W. Shi, W. Wu, H. Wang, and P. H. Tan. Monolayer molybdenum disulfide nanoribbons with high optical anisotropy. *Advanced Optical Materials*, 4(5):756–762, 2016.
- [221] Q.-H. Tan, Y.-J. Sun, X.-L. Liu, Y. Zhao, Q. Xiong, P.-H. Tan, and J. Zhang. Observation of forbidden phonons, fano resonance and dark excitons by resonance raman scattering in few-layer  $\text{ws}_2$ . *2D Materials*, 4(3):031007, 2017.
- [222] W. Shi, M.-L. Lin, Q.-H. Tan, X.-F. Qiao, J. Zhang, and P.-H. Tan. Raman and photoluminescence spectra of two-dimensional nanocrystallites of monolayer  $\text{ws}_2$  and  $\text{wse}_2$ . *2D Materials*, 3(2):025016, 2016.
- [223] A. McCreary, J. R. Simpson, Y. Wang, D. Rhodes, K. Fujisawa, L. Balicas, M. Dubey, V. H. Crespi, M. Terrones, and A. R. Hight Walker. Intricate resonant raman response in anisotropic  $\text{res}_2$ . *Nano letters*, 17(10):5897–5907, 2017.
- [224] G. Hu, T. Albrow-Owen, X. Jin, A. Ali, Y. Hu, R. C.T. Howe, K. Shehzad, Z. Yang, X. Zhu, and R. I. Woodward. Black phosphorus ink formulation

- for inkjet printing of optoelectronics and photonics. *Nature communications*, 8(1):278, 2017.
- [225] M. Thripuranthaka and D. J. Late. Temperature dependent phonon shifts in single-layer ws2. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(2):1158–1163, 2014.
- [226] C. Kaneta, H. Katayama-Yoshida, and A. Morita. Lattice dynamics of black phosphorus. *Solid State Communications*, 44(5):613–617, 1982.
- [227] R. Fei and L. Yang. Lattice vibrational modes and raman scattering spectra of strained phosphorene. *Applied Physics Letters*, 105(8):083120, 2014.
- [228] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri. Theory of double-resonant raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B*, 84(3):035433, 2011.
- [229] L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari. Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, 11(8):3190–3196, 2011.
- [230] A. Surrente, A. A. Mitioglu, K. Galkowski, W. Tabis, D. K. Maude, and P. Plochocka. Excitons in atomically thin black phosphorus. *Physical Review B*, 93(12):121405, 2016.
- [231] H. Kwon, S. W. Seo, T. G. Kim, E. S. Lee, P. T. Lanh, S. Yang, S. Ryu, and J. W. Kim. Ultrathin and flat layer black phosphorus fabricated by reactive oxygen and water rinse. *ACS Nano*, 10(9):8723–8731, 2016.
- [232] X. Gonze, F. Jollet, F. A. Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J.-M. Beuken, J. Bieder, and A. Bokhanchuk. Recent developments in the abinit software package. *Computer Physics Communications*, 205:106–131, 2016.

- [233] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [234] S. Grimme. Semiempirical gga type density functional constructed with a long range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.
- [235] X. Gonze and C. Lee. Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 55(16):10355, 1997.
- [236] X. Gonze. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Physical Review B*, 55(16):10337, 1997.
- [237] Y. Feng, J. Zhou, Y. Du, F. Miao, C.-G. Duan, B. Wang, and X. Wan. Raman spectra of few-layer phosphorene studied from first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(18):185302, 2015.
- [238] Y. Wang, G. Huang, H. Mu, S. Lin, J. Chen, S. Xiao, Q. Bao, and J. He. Ultrafast recovery time and broadband saturable absorption properties of black phosphorus suspension. *Applied Physics Letters*, 107(9):091905, 2015.
- [239] K. Wang, B. M. Szydłowska, G. Wang, X. Zhang, J. J. Wang, J. J. Magan, L. Zhang, J. N. Coleman, J. Wang, and W. J. Blau. Ultrafast nonlinear excitation dynamics of black phosphorus nanosheets from visible to mid-infrared. *ACS nano*, 10(7):6923–6932, 2016.
- [240] M. T. Edmonds, A. Tadich, A. Carvalho, A. Ziletti, K. M. O'Donnell, S. P. Koenig, D. F. Coker, B. Ozyilmaz, A. H. C. Neto, and M. S. Fuhrer. Creating a stable oxide at the surface of black phosphorus. *ACS applied materials and interfaces*, 7(27):14557–14562, 2015.

- [241] Y. Liu, Z. Qiu, A. Carvalho, Y. Bao, H. Xu, S. J. R. Tan, W. Liu, A. H. Castro Neto, K. P. Loh, and J. Lu. Gate-tunable giant stark effect in few-layer black phosphorus. *Nano Letters*, 17(3):1970–1977, 2017.
- [242] <https://en.wikipedia.org/wiki/Numericalaperture>.
- [243] D. M. Basko. Theory of resonant multiphonon raman scattering in graphene. *Physical Review B*, 79(12), 2009.
- [244] Y. Cao, A. Mishchenko, G. L. Yu, E. Khestanova, A. P. Rooney, E. Prestat, A. V. Kretinin, P. Blake, M. B. Shalom, C. Woods, J. Chapman, G. Balakrishnan, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, B. A. Piot, M. Potemski, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, and R. V. Gorbachev. Quality heterostructures from two-dimensional crystals unstable in air by their assembly in inert atmosphere. *Nano Letters*, 15(8):4914–4921, 2015.
- [245] X. L. Chen, Y. Y. Wu, Z. F. Wu, Y. Han, S. G. Xu, L. Wang, W. G. Ye, T. Y. Han, Y. H. He, Y. Cai, and N. Wang. High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations. *Nature Communications*, 6:7315, 2015.
- [246] S. M. Collyer and T. B. McMahon. Proton affinity of water. a scale of gas-phase basicities including ethylene and water from ion cyclotron resonance proton transfer equilibrium measurements. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(6):909–911, 1983.
- [247] R. A. Doganov, S. P. Koenig, Y. Yeo, K. Watanabe, T. Taniguchi, and B. Ozyilmaz. Transport properties of ultrathin black phosphorus on hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 106(8):083505, 2015.
- [248] N. Gillgren, D. Wickramaratne, Y. M. Shi, T. Espiritu, J. W. Yang, J. Hu, J. Wei, X. Liu, Z. Q. Mao, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Bockrath, Y. Barlas, R. K. Lake, and C. N. Lau. Gate tunable quantum oscillations in air-stable and high mobility few-layer phosphorene heterostructures. *2D Materials*, 2(1), 2015.



- [249] N. Hemsworth, V. Tayari, F. Telesio, S. Xiang, S. Roddaro, M. Caporali, A. Ienco, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, and G. Gervais. Dephasing in strongly anisotropic black phosphorus. *arXiv preprint arXiv:1607.08677*, 2016.
- [250] J. O. Island, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, and A. Castellanos-Gomez. Environmental instability of few-layer black phosphorus. *2D Materials*, 2(1):011002, 2015.
- [251] J.-W. Jiang and H. S. Park. Mechanical properties of single-layer black phosphorus. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(38):385304, 2014.
- [252] N. Laanait, E. B. R. Callagon, Z. Zhang, N. C. Sturchio, S. S. Lee, and P. Fenter. X ray driven reaction front dynamics at calcite water interfaces. *Science*, 349(6254):1330–1334, 2015.
- [253] L. K. Li, F. Y. Yang, G. J. Ye, Z. C. Zhang, Z. W. Zhu, W. K. Lou, X. Y. Zhou, L. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Chang, Y. Y. Wang, X. H. Chen, and Y. B. Zhang. Quantum hall effect in black phosphorus two-dimensional electron system. *Nature Nanotechnology*, 11(7):592–596, 2016.
- [254] L. K. Li, G. J. Ye, V. Tran, R. X. Fei, G. R. Chen, H. C. Wang, J. Wang, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Yang, X. H. Chen, and Y. B. Zhang. Quantum oscillations in a two-dimensional electron gas in black phosphorus thin films. *Nature Nanotechnology*, 10(7):608–+, 2015.
- [255] P. Li and I. Appelbaum. Electrons and holes in phosphorene. *Physical Review B*, 90(11):115439, 2014.
- [256] K. N. Marsh and K. N. Marsh. *Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties*. Blackwell Scientific Publications Oxford, UK, 1987.
- [257] A. S. Rodin, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto. Strain-induced gap modification in black phosphorus. *Physical Review Letters*, 112(17):176801, 2014.

- [258] A. C. Simonsen, P. L. Hansen, and B. Klosgen. Nanobubbles give evidence of incomplete wetting at a hydrophobic interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1):291–299, 2004.
- [259] J. Song, Q. Li, X. Wang, J. Li, J. Zhang, S. and Kjems, F. Besenbacher, and M. Dong. Evidence of stranski krastanov growth at the initial stage of atmospheric water condensation. *Nature Communications*, 5:4837, 2014.
- [260] R. Tadmor. Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles. *Langmuir*, 20(18):7659–7664, 2004.
- [261] T. Takahashi, H. Tokailin, S. Suzuki, T. Sagawa, and I. Shirotani. Highly-angle-resolved ultraviolet photoemission study of a black-phosphorus single crystal. *Physical Review B*, 29(2):1105, 1984.
- [262] V. Tayari, N. Hemsworth, I. Fakhri, A. Favron, E. Gaufres, G. Gervais, R. Martel, and T. Szkopek. Two-dimensional magnetotransport in a black phosphorus naked quantum well. *Nature Communications*, 6:7702, 2015.
- [263] K. L. Utt, P. Rivero, M. Mehboudi, E. O. Harriss, M. F. Borunda, A. A. P. SanJuan, and S. Barraza-Lopez. Intrinsic defects, fluctuations of the local shape, and the photo-oxidation of black phosphorus. *ACS Central Science*, 1(6):320–327, 2015.
- [264] S. T. Van Der Post, C.-S. Hsieh, M. Okuno, Y. Nagata, H. J. Bakker, M. Bonn, and J. Hunger. Strong frequency dependence of vibrational relaxation in bulk and surface water reveals sub-picosecond structural heterogeneity. *Nature Communications*, 6:8384, 2015.
- [265] J. O. Varghese, P. Agbo, A. M. Sutherland, V. W. Brar, G. R. Rossman, H. B. Gray, and J. R. Heath. The influence of water on the optical properties of single layer molybdenum disulfide. *Advanced Materials*, 27(17):2734–2740, 2015.
- [266] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4):399, 1984.

- [267] G. Wang, R. Pandey, and S. P. Karna. Effects of extrinsic point defects in phosphorene: B, c, n, o, and f adatoms. *Applied Physics Letters*, 106(17):173104, 2015.
- [268] G. Wang, W. J. Slough, R. Pandey, and S. P. Karna. Degradation of phosphorene in air: understanding at atomic level. *2D Materials*, 3(2):025011, 2016.
- [269] P. Wang, A. Anderko, and R. D. Young. Modeling surface tension of concentrated and mixed-solvent electrolyte systems. *Industrial and engineering chemistry research*, 50(7):4086–4098, 2011.
- [270] Q. Wu, L. Shen, M. Yang, Z. G. Huang, and Y. P. Feng. Band gaps and giant stark effect in nonchiral phosphorene nanoribbons. *arXiv preprint arXiv:1405.3077*, 2014.
- [271] R. Xu, J. Yang, Y. Win Myint, J. Pei, H. Yan, F. Wang, and Y. Lu. Exciton brightening in monolayer phosphorene via dimensionality modification. *Advanced Materials*, 28(18):3493–3498, 2016.
- [272] T. Yang, B. Dong, J. Wang, Z. Zhang, J. Guan, K.i Kuntz, S. C. Warren, and D. Tomanek. Interpreting core-level spectra of oxidizing phosphorene: Theory and experiment. *Physical Review B*, 92(12):125412, 2015.
- [273] T. Zhang, X. Li, and H. Gao. Fracture of graphene: a review. *International Journal of Fracture*, 196(1-2):1–31, 2015.
- [274] X. Zhang, Q.-H. Tan, J.-B. Wu, W. Shi, and P.-H. Tan. Review on the raman spectroscopy of different types of layered materials. *Nanoscale*, 8(12):6435–6450, 2016.
- [275] H. Zhu, S. McDonnell, X. Qin, A. Azcatl, L. Cheng, R. Addou, J. Kim, P. D. Ye, and R. M. Wallace. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on black phosphorus by atomic layer deposition: an in situ interface study. *ACS applied materials and interfaces*, 7(23):13038–13043, 2015.