



**HAL**  
open science

# Synthèse, caractérisation et simulation de matériaux d'anode à base de phosphorene pour l'application batterie à ion de lithium

Habiba Mamori

► **To cite this version:**

Habiba Mamori. Synthèse, caractérisation et simulation de matériaux d'anode à base de phosphorene pour l'application batterie à ion de lithium. Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres; Université Mohammed V-Agdal (Rabat, Maroc). Faculté des sciences, 2021. Français. NNT : 2021UPSLC011 . tel-03956202

**HAL Id: tel-03956202**

**<https://pastel.hal.science/tel-03956202v1>**

Submitted on 25 Jan 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris  
Dans le cadre d'une cotutelle avec l'Université Mohammed V de Rabat,  
Faculté des Sciences

**Synthèse, caractérisation et simulation de matériaux  
d'anode à base de phosphorene pour l'application  
batterie à ion de lithium**

Soutenue par **Habiba MAMORI**  
Le 3 décembre 2021

Ecole doctorale n° 388  
**Chimie Physique et Chimie  
Analytique**

Spécialité  
**Chimie Physique**

**Composition du jury :**

Abdelmajid, AINANE *Président et rapporteur*  
Professeur, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismail de Meknès

Frederik, TIELENS *Rapporteur*  
Professeur, Vrije Universiteit Brussel (Belgium)

Aouatif, DEZAIRI *Examinatrice*  
Professeur, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Université Hassan II de Casablanca (UHIIC)

Dominique, COSTA *Examinatrice*  
Directrice de recherche, École nationale supérieure de chimie de Paris (ENSCP)

Abdallah, EL KENZ *Co-Directeur de thèse*  
Professeur, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat

Abdelhafed, TALEB *Directeur de thèse*  
Maitre de conférences, Sorbonne Université / ENSCP





# Remerciement

Les dernières gouttes d'encre nécessaires à la finalisation de ce manuscrit sont dédiées au remerciement de toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont gravité autour de ce travail. Sans eux, sans leurs conseils, sans leur expérience, ce travail ne serait pas à la hauteur de celui qui est présenté dans les pages qui suivent. Ces quelques lignes sont bien peu de choses pour vous remercier mais témoignent de ma reconnaissance envers vous.

Je voudrais tout d'abord remercier le soutien de l'OCP à travers l'initiative R&D - Appel à projets autour des phosphates APPHOS– OCP (Fondation OCP, R&D OCP, Université Mohammed VI Polytechnique, Centre National de la Recherche Scientifique et Technique CNRST, Ministère de l'Enseignement Supérieur, Recherche Scientifique et Formation Professionnelle du Maroc MESRSFC) dans le cadre du projet intitulé « Le potentiel du phosphore pour le stockage et la conversion de l'énergie », ID de projet « MAT-MOU 01/2017 ». Je remercie nos commanditaires qui ont fourni des informations, une expertise et un suivi qui ont grandement aidé mes travaux de recherche. Aussi je tiens à remercier la fondation OCP qui ont financé une partie de mes travaux de recherche dans le cadre du projet « Towards phosphorene Materials and devices: projet OCP AS70 ». Un remerciement particulier au partenaire du projet la Fondation MAScIR (Morrocan Foundation for advances Science and Innovation Research).

Un remerciement très sincère à tous les membres du jury qui ont jugé ce travail de thèse. Merci au professeur Abdelmajid Ainane d'avoir accepté de présider cette assemblée, aux professeurs Frederik Tielens, Aouatif Dezairi, Hamid Ez-zahraouy et Dominique Costa pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail et d'y avoir activement participé.

La richesse de ce travail est intimement liée aux nombreuses collaborations. Merci au professeurs Abdelilah Benyoussef et Omar Mounkachi d'avoir mis leur expérience dans la simulation, la modélisation et la synthèse du phosphorene et du phosphore noir. Les nombreux échanges que nous avons eu au cours de ce travail ont été un réel avantage dans notre étude. Merci d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

J'aimerais sincèrement remercier mes directeurs de thèse Abdelhafed Taleb et Abdallah El kenz pour votre disponibilité, vos conseils, et votre bonne humeur, permettant de très bons échanges scientifiques. Vous avez été très importants pour ma progression scientifique, vos remarques toujours très pertinentes et constructives ainsi vos conseils avisés m'ont permis d'avancer et d'enrichir nos travaux, je vous en remercie grandement. Merci de m'avoir fait confiance pour ce sujet de thèse. C'était un réel plaisir de travailler avec vous.

Je remercie également le professeur Ahmed Ennaoui pour les nombreuses discussions et pour son expertise sur la photocatalyse.

Un grand merci au professeur Mohammed Hamedoun pour Les nombreux échanges et les discussions scientifiques que nous avons eu au cours de ce travail.

Merci au Dr. Khadija El maalam pour ses compétences dans la chimie et les techniques de caractérisation.

Je tiens également à remercier le Dr. Sandrine Zana pour son partage d'expertise dans le traitement des spectres XPS du phosphorene.

Merci également à tous mes amis d'ici et de là qui savent rendre mon quotidien aussi agréable.

Je remercie de tout mon cœur ma famille, mes frères et sœurs, mes parents, pour leur éternel soutien et tout leur amour. Pour finir, je voudrais aussi remercier mon mari, Mohamed Hayyan qui m'a accompagnée tout au long de cette thèse.

Je dédie cette thèse à ma fille, Rim Hayyan, qui vient d'arriver au monde.

# Sommaire

Remerciement.....	4
Introduction.....	9
CHAPITRE I : Etat de l'art bibliographique.....	134
I.1.    Etat d'art sur les matériaux 2D.....	13
I.2.    Contexte théorique des matériaux 2D.....	16
I.3.    Phosphorene et ses applications.....	16
I.4.    Méthodes de synthèses de phosphore noir et du phosphorène.....	19
I.5.    Instabilité du phosphorène.....	29
CHAPITRE II : Méthodologie de prédiction et de caractérisation théorique des matériaux.....	36
II.1.   Introduction.....	35
II.2.   La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	35
II.3.   Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	37
II.3.1.  Théorème 1.....	37
II.3.2.  Théorème 2.....	38
II.4.   L'approximation de gradient généralisé (GGA).....	39
II.5.   Résolution de l'équation Kohn-Sham par La méthode du pseudo potentiel.....	40
II.6.   Approches correctives.....	41
II.6.1.  Introduction.....	41
II.6.2.  L'approximation VDW.....	42
II.6.3.  L'approximation DFT-D3.....	43
II.6.4.  L'approximation HSE.....	45
II.7.   Optimization, prediction, and characterization of 2D materials.....	46
II.7.1.  Optimisation structurale.....	46
II.7.2.  Vibration du réseau et dispersion des phonons.....	46
II.7.3.  Densité électronique et structure de bande.....	48
II.8.   La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....	49
CHAPITRE III : Enhanced photocatalytic activity of phosphorene under different pH values using density functional theory (DFT).....	53
RSC Adv. 11 (2021) 16004-16014	
III.1   Résumé.....	54
III.2   Introduction.....	55
III.3   Details de calcul.....	56

III.4	Résultats et discussion.....	56
III.4.1	Adsorption des molécules et ions à la surface du phosphorène.....	64
III.4.2	Propriétés optiques.....	64
III.4.3	Propriétés photo catalytique.....	67
III.5	Conclusion.....	70
CHAPITRE IV : Dynamical stability in phosphorene bilayer with different stacking orders : A first principal study.....72		
<a href="#">Materials Science in Semiconductor Processing. 140 (2022) 1369-8001</a>		
IV.1	Résumé.....	73
IV.2	Introduction.....	74
IV.3	Détail de calcul.....	74
IV.3.1	Structure cristalline.....	75
IV.3.2	Propriétés électroniques et densité de charge.....	77
IV.3.3	Propriétés dynamiques.....	80
IV.4	Conclusion.....	88
CHAPITRE V : First principles study of the impact of oxygen molecule adsorption and dissociation on the optical properties of phosphorene.....90		
V.1	Résumé.....	91
V.2	Introduction.....	92
V.3	Détail de calcul.....	93
V.4	Résultats et discussion .....	93
V.4.1	Favorable adsorption site.....	94
V.4.2	Oxygen molecule adsorption on the hollow site of phosphorene structure.....	94
V.4.3	Oxygen molecule adsorption on the bridge site of phosphorene structure.....	94
V.4.4	Oxygen molecule adsorption on the top site of phosphorene structure.....	95
V.4.5	Calculation of the angle $\theta_1$ and $\theta_2$ for O <sub>2</sub> physisorbed on the hollow site of phosphorene.....	97
V.4.6	Electronic properties for the adsorbed O <sub>2</sub> on phosphorene at hollow site for $(\theta_1, \theta_2) = (90^\circ, 43.85^\circ)$ .....	98
V.4.7	Optical properties of phosphorene and phosphorene oxide.....	100
V.4.8	Effect of second O <sub>2</sub> molecule adsorbed on neighboring sites at hollow site for $(\theta_1, \theta_2) = (90^\circ, 43.85^\circ)$ .....	101
V.5	Conclusion.....	103
CHAPITRE VI : Synthèse et caractérisation des agrégats de phosphorene.....104		

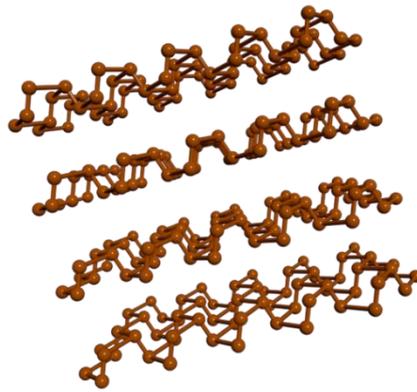
VI.1.	Principe de la synthèse.....	106
VI.2.	Synthèse des agrégats de phosphorene.....	108
VI.3.	Méthodes de caractérisation des agrégats de phosphorene synthétisés.....	109
VI.3.1.	Technique de diffraction des rayons X.....	109
VI.3.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	113
VI.3.3.	Spectroscopie Raman.....	117
VI.3.4.	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	122
VI.3.5.	La spectroscopie UV-Visible.....	125
VI.4.	Etude d'agrégation des couches du phosphorène.....	131
VI.5.	Conclusion.....	133
	Conclusion générale et perspectives.....	134
	Références.....	136

# Introduction

Les matériaux bidimensionnels, appelés aussi matériaux monocouches ou matériaux 2D, sont caractérisés par une structure en une seule couche d'atomes ou de molécules. En 2004, les premières monocouches de graphène ont été préparées à partir du graphite, et depuis d'autres matériaux bidimensionnels ont vu le jour, tels que les dichalcogénures de métaux de transition, le graphène, les nitrure de bore etc.

Les matériaux bi-dimensionnels, se sont imposés comme une nouvelle génération de matériaux, qui suscitent un engouement de la part de la communauté scientifique à travers le monde, et ceci en raison de leurs propriétés inhabituelles et intéressantes, pour les nouvelles technologies dans différents domaines, telles que le photovoltaïque, le stockage de l'énergie, les semi-conducteurs, la purification de l'eau etc. L'agencement des couches de ces matériaux 2D, ainsi que leur épaisseur, ont été identifiés comme des paramètres cruciaux pour contrôler leurs propriétés. L'émergence d'industrie à base de graphène a stimulé le développement spectaculaire d'approches de synthèse et de contrôle des propriétés électroniques du graphène et de nouveaux matériaux bidimensionnels (2D). Très récemment, les nanostructures bidimensionnels, tels que celles de MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>... ont montré leurs potentiels, pour différentes applications dans le domaine de l'optique, de l'électronique etc.

Dans cette famille de matériaux 2D, le phosphorène apparait comme l'un des matériaux, qui offre la possibilité d'avoir une structure anisotrope à l'origine de multiples propriétés, selon les différentes directions du matériau. Le phosphorène a une structure en forme de couche mince formée de quelque feuillets de phosphore noir, dont la cohésion est assurée par des forces de van der Waals ou par des liaisons ioniques. Les feuillets de phosphorène à base de phosphore qui s'agence en structure pyramidale quadrangulaire, dont trois électrons d'un atome de phosphore se lient à trois autres atomes de phosphore avec des liaisons covalentes de 218 pm, toute en conservant un doublet non liant. Deux des atomes de phosphore sont dans le plan du feuillet à 99° l'un de l'autre, tandis que le troisième est situé entre les feuillets à 103°, formant un angle moyen de 102° (Figure 1).



**Fig. 1** Structure de phosphorène en plusieurs feuillets

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour modéliser la structure du phosphorène. Les calculs ont montré que cette dernière se présente en structure cristalline asymétrique, comme un nid d'abeilles non plan, dont la structure tridimensionnelle comporte des arêtes [1]. Cela montre que la structure du phosphore noir est anisotrope, et les forces de van des Waals peuvent être fortement compressées dans la direction  $z$ , orthogonale à celle des feuillets de phosphorène.

Le phosphorène a été testé pour différentes applications, telles que la photocatalyse, le photovoltaïque, le stockage de l'énergie, et a montrés des performances très intéressantes, mais souffre de plusieurs handicapes pour son éventuelle industrialisation. L'un des obstacles majeurs pour l'implémentation du phosphorène dans des dispositifs fonctionnels est son instabilité à l'air libre [2,3,4], par exemple le phosphorène est réactif au vapeur d'eau et à l'oxygène en présence de lumière dans le domaine du visible [8], et se dégrade au bout de quelques heures. L'une des voies pour surmonter cet obstacle consiste à développer des techniques de passivation du phosphorène pendant le processus de synthèse ou après [5,6,7].

Nous nous proposons dans ce travail de thèse, d'étudier les propriétés du phosphorène, dans différents environnements chimiques, par des méthodes théoriques basées sur la fonctionnelles de la densité. Le but principal de ce travail est de comprendre la variation des propriétés du phosphorène en fonction de son environnement, et d'identifier une éventuelle approche pour le stabiliser. L'autre but est de développer un protocole de synthèse pour préparer du phosphorène stable et de tester ses performances dans un dispositif de batterie à ion de lithium.

Le Chapitre I est une étude bibliographique de l'état de l'art, sur les matériaux 2D et le phosphorène. La première partie abordera le contexte théorique des matériaux 2D, et par la suite les différentes applications du phosphorène. La troisième partie sera dédiée principalement aux méthodes de synthèses de phosphorène, avec une attention particulière à la méthode hydrothermale. Nous présenterons dans cette partie, les différents paramètres caractérisant le phosphorène. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux problèmes d'instabilité du phosphorène, et aux différentes approches pour y remédier. Une attention particulière sera apportée au positionnement des travaux réalisés, par rapport à la littérature dans le domaine. Nous allons présenter aussi les défis potentiels du matériau du phosphorène.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des différentes méthodes théoriques utilisées, pour étudier les propriétés des matériaux en particulier 2D. Par la suite, le manuscrit est structuré en articles exposant les résultats obtenus, et chaque article est précédé par un résumé, décrivant de manière succincte les résultats reportés dans cet article. Les différents résultats théoriques reportés, discutent des propriétés du phosphorène, dans différents environnements chimiques, ainsi que la stabilité de différentes configurations de phosphorène. Le dernier chapitre présente des résultats expérimentaux décrivant un protocole de synthèse de phosphorène, basé sur la méthode hydrothermale.

La dernière partie du manuscrit de thèse sera consacré à la conclusion générale, qui fait la synthèse des résultats marquants de la thèse, et fait ressortir l'apport des travaux réalisés à l'identification des paramètres clés, pour le contrôle des propriétés du phosphorène. Des voies pour l'amélioration de la stabilité du phosphorène, pour une éventuelle utilisation comme matériau d'anode, pour les batteries à ion de lithium sont évoquées. Cette application pourra être l'objet de perspectives pour la suite de ces travaux de thèse.

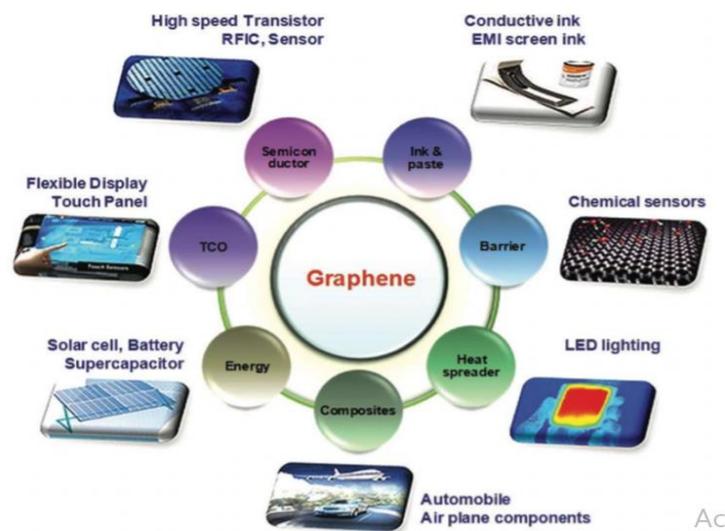
## Références

- [1] John C. Jamieson, « Crystal Structures Adopted by Black Phosphorus at High Pressures », *Science*, 139(3561), 1291-1292, 1963.
- [2] Steven P. Koenig, Rostislav A. Doganov, Hennrik Schmidt, A. H. Castro Neto et Barbaros Özyilmaz, Electric field effect in ultrathin black phosphorus, *Applied Physics Letters*, 104 (10), 103106, 2014,
- [3] Joshua O. Island, Gary A. Steele, Herre S. J. van der Zant et Andres Castellanos-Gomez, Environmental instability of few-layer black phosphorus, *2D Materials*, 2(1), 011002, 2015, article no 011002
- [4] Andres Castellanos-Gomez, Leonardo Vicarelli, Elsa Prada, Joshua O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, Sofya I. Blanter, Dirk J. Groenendijk, Michele Buscema, Gary A. Steele, J. V. Alvarez, Henny W. Zandbergen, J. J. Palacios et Herre S. J. van der Zant, Isolation and characterization of few-layer black phosphorus, *2D Materials*, 1(2), 025001, 2014
- [5] Joon-Seok Kim, Yingnan Liu, Weinan Zhu, Seohee Kim, Di Wu, Li Tao, Ananth Dodabalapur, Keji Lai et Deji Akinwande, Toward air-stable multilayer phosphorene thin-films and transistors, *Scientific Reports*, 5, 8989, 2015,
- [6] Xi Luo, Yaghoob Rahbariagh, James C. M. Hwang, Han Liu, Yuchen Du et Peide D. Ye, Temporal and Thermal Stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Passivated Phosphorene MOSFETs, *IEEE Electron Device Letters*, 35(12), 1314-1316, 2014,
- [7] Joshua D. Wood, Spencer A. Wells, Deep Jariwala, Kan-Sheng Chen, EunKyung Cho, Vinod K. Sangwan, Xiaolong Liu, Lincoln J. Lauhon, Tobin J. Marks et Mark C. Hersam, Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation, *Nano Letters*, 14(12), 6964-6970 2014
- [8] A. Favron, E. Gaufrès, F. Fossard, P.L. Lévesque, A-L. Phaneuf-L'Heureux, N. Y-W. Tang, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur et R. Martel, Exfoliating pristine black phosphorus down to the monolayer: photo-oxidation and electronic confinement effects, arXiv, août 2014.

# CHAPITRE I : Etat de l'art bibliographique

## I.1. Etat d'art sur les matériaux 2D

L'intérêt de la communauté scientifique aux matériaux bidimensionnels (2D) a commencé très récemment après la découverte du Graphene, [1]. Ce matériau miracle se présente sous forme d'une monocouche exfoliée mécaniquement de sa structure tridimensionnel (3D) appelée le graphite. Par ailleurs, ce cristal à l'épaisseur d'un atome et manifeste une multitude de propriétés intéressantes et uniques (illustrées dans la figure 1). Cette découverte contredit les résultats des travaux antérieurs, qui affirment que les matériaux bidimensionnels ne peuvent pas exister, en raison de leurs instabilités thermodynamiques. Ces travaux sont basés sur l'existence d'une divergence de contribution des fluctuations thermiques dans les réseaux cristallins à faible dimension, ce qui devrait conduire à des déplacements d'atomes comparable aux distances interatomiques à température finie [2-4]. Ce phénomène existait dans les observations expérimentales, où la température de fusion des films minces avait tendance à décroître rapidement, quand l'épaisseur des films devient très faible [5, 6]. Cette découverte des matériaux bidimensionnels a été couronnée par un prix Nobel de physique en 2010. Aujourd'hui la famille des matériaux 2D comprend non seulement du Graphene, mais une liste très large de matériaux 2D qui peuvent être à la base de plusieurs applications dans différents domaines (illustré à la figure 2).

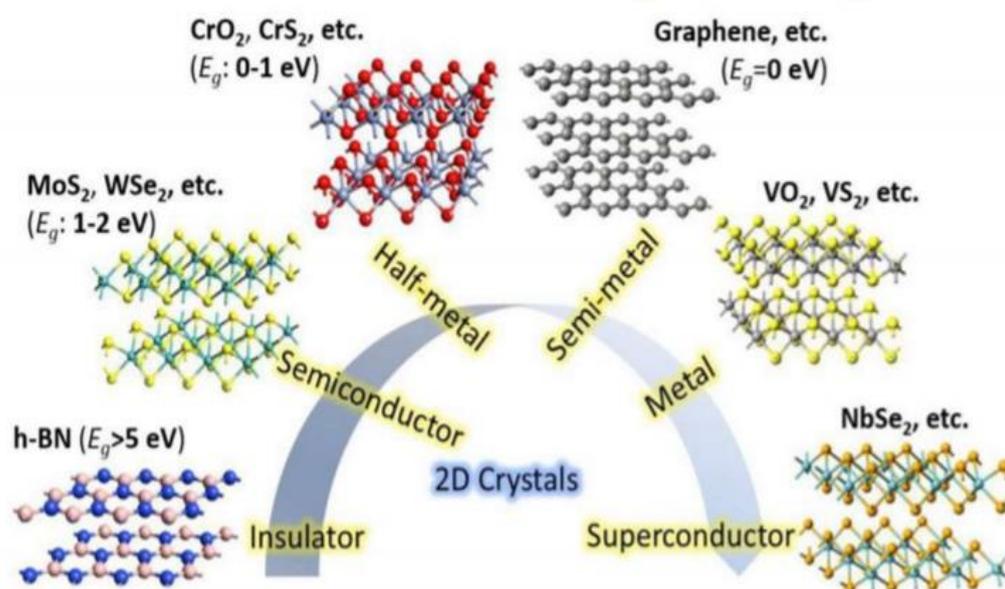


**Fig. 1** Aperçu sur les applications de Graphene dans différent domaines [7].

La raison principale qui rend les matériaux 2D très intéressants est leur dimension nanométrique, qui leur confèrent de nouvelles propriétés, chimiques, mécaniques, optiques et

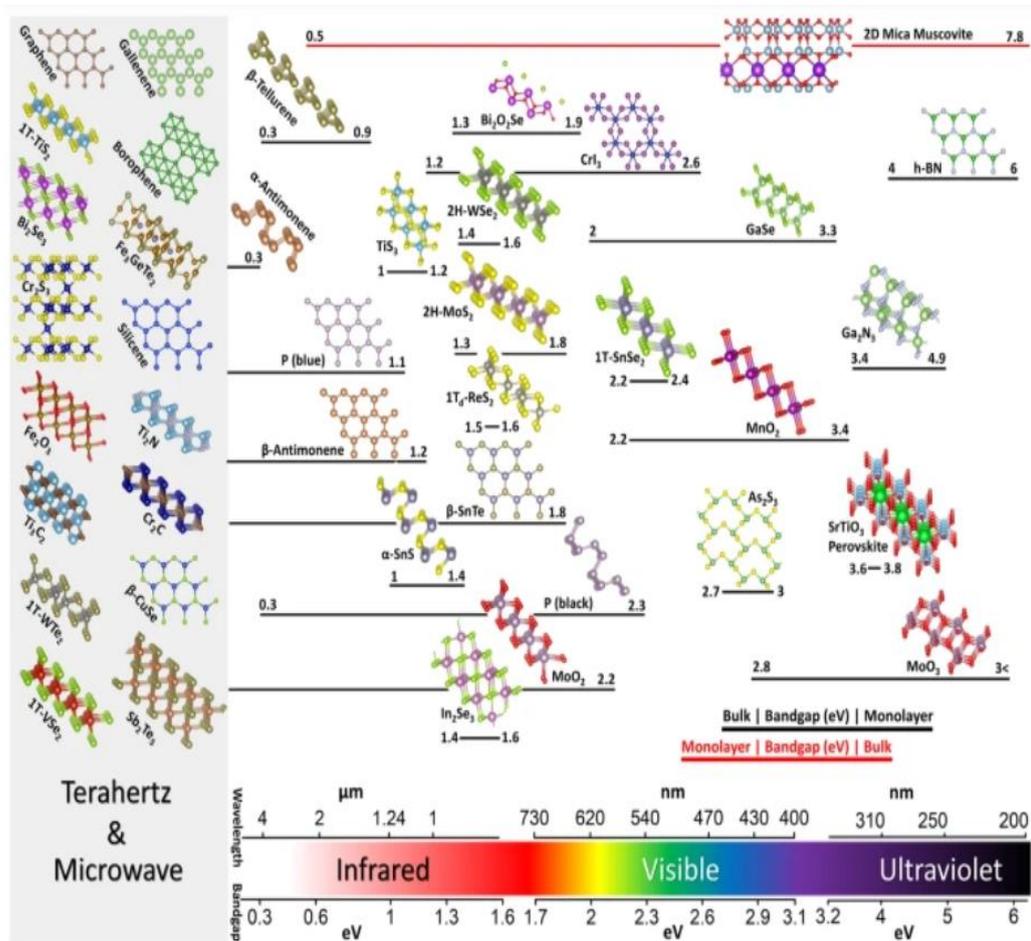
électronique. Ces propriétés sont souvent liées aussi à la géométrie de ces matériaux, à leur rapport surface sur volume très élevé et aux faibles interactions entre les couches, [8]

La figure 2 montre certains matériaux 2D découverts avant le phosphorène, et synthétisés avec succès. Les matériaux 2D peuvent exister sous forme de couches plates, déformées ou en sandwich, et peuvent être soit des isolants, soit des semi-conducteurs, soit des métaux, soit des semi-métaux, ou soit des supraconducteurs. Cette large gamme de propriétés a permis leur utilisation pour plusieurs applications dans différents domaines. Le Graphene et le h-BN ont la même structure nid d'abeille plat, mais totalement différent dans les propriétés électroniques, le Graphene a un écart nul au cône de Dirac, tandis que le h-BN a une large bande interdite avec une énergie de 4.69 eV [9]. D'autre part, les couches des dichalcogénures de métaux de transition (TMD), sont formées par un atome de métal de transition attaché à deux atomes du groupe VI du tableau périodique, et peuvent être soit des semi-conducteurs, soit des semi-métaux, soit des métaux, ou même des supraconducteurs.



**Fig. 2** Les matériaux 2D qui ont été découverts avant le phosphorène [10].

Une nouvelle génération d'appareils électroniques à la base des matériaux 2D pourrait bientôt voir le jour, avec de meilleures performances que leur structure 3D. Parmi les caractéristiques des matériaux 2D, on peut citer, l'ajustabilité de la bande interdite par simple modification du nombre de couches, ce qui est pratique pour les expérimentateurs afin de concevoir des dispositifs avec une large bande d'absorption pour les applications photovoltaïques (Figure 3).



**Fig. 3** Les spectres électromagnétiques, les structures atomiques et les gammes spectrales possibles que couvrent les différents matériaux 2D.

Par ailleurs, leur distance inter-couches augmente avec la décroissance du nombre de couches, ce qui permet plus d'espace d'insertion et moins d'interactions entre les couches. En conséquence, les matériaux 2D offrent une capacité de stockage par intercalation et une vitesse de diffusion des ions plus importante par rapport à leur structure 3D. Ceci les rend de potentiels candidats pour le stockage d'énergie, comme pour les cas du stockage d'hydrogène et des batteries à ion lithium.

Enfin, dans le cas des matériaux 2D semi-conducteurs les porteurs de charge sont confinés dans leur mince structure à l'échelle atomique. Ce qui permet aux porteurs de charge d'être facilement contrôlé par la tension de grille, conduisant à une excellente électrostatique de grille.

Toutes ces propriétés et d'autres rendent les matériaux 2D de potentiels candidats pour une large gamme d'applications dans les domaines d'électroniques, des capteurs, du stockage d'énergie, des batteries, de l'optoélectronique, et du photovoltaïque, etc. [9-13, 14-20, 21-24].

## **I.2. Contexte théorique des matériaux 2D**

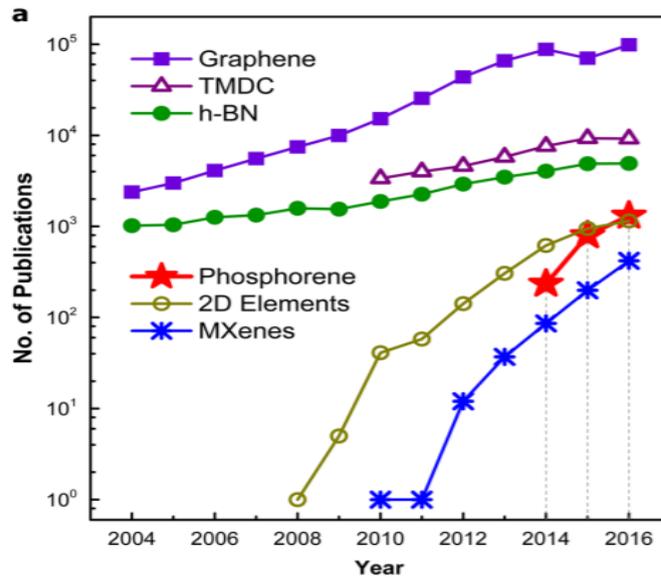
La compréhension fondamentale des propriétés des matériaux nécessite la combinaison à la fois de calculs théoriques et d'expériences. Les travaux théoriques sont très importants pour motiver, aider, prédire les phénomènes, et aussi corroborer les travaux expérimentaux. Les études théoriques permettent d'explorer la structure optimisée, d'étudier la stabilité structurale et dynamiques, de caractériser les propriétés y compris les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques, thermiques, et dynamiques. Généralement les recherches expérimentales sont souvent difficiles ou impossibles à réaliser, très coûteuses et parfois inexploitable. Pour ces raisons, la modélisation ou la simulation numérique sont des approches assez utilisées pour l'étude des systèmes complexes dans des conditions très difficile à réaliser expérimentalement (par exemple, les hautes pressions, les très basses/grandes températures, l'utilisation des gaz toxiques, l'études des matériaux instables).

Aujourd'hui, un certain nombre de méthodes et d'outils de calcul ont prouvées leurs efficacités à simuler et à prédire les propriétés des matériaux observées expérimentalement. Parmi ces méthodes, on trouve la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [25, 26], la dynamique moléculaire atomique [27, 28], Les techniques de Monte Carlo [29] et la méthode du champ de phase [30-32]. Le développement des méthodes de simulation numérique, pour l'étude des matériaux s'oriente de plus en plus progressivement vers la découverte et la conception de nouveaux matériaux guidés principalement par le calcul théorique, l'exploration de données ou par une combinaison étroitement liée de prédictions et de validation des résultats expérimentaux [33]. Les matériaux 2D se sont imposés comme des matériaux de fort intérêt, qui préoccupent les chercheurs à travers le monde. Cela, en raison de leurs propriétés uniques, qui sont différent de celles des matériaux 3D et de leurs larges applications potentielles. L'étude de ces matériaux 2D par les méthodes théoriques ou par la combinaison à la fois de ces dernières et des techniques expérimentales est l'un des principaux axes de la recherche dans le domaine des matériaux.

## **I.3. Phosphorene et ses applications**

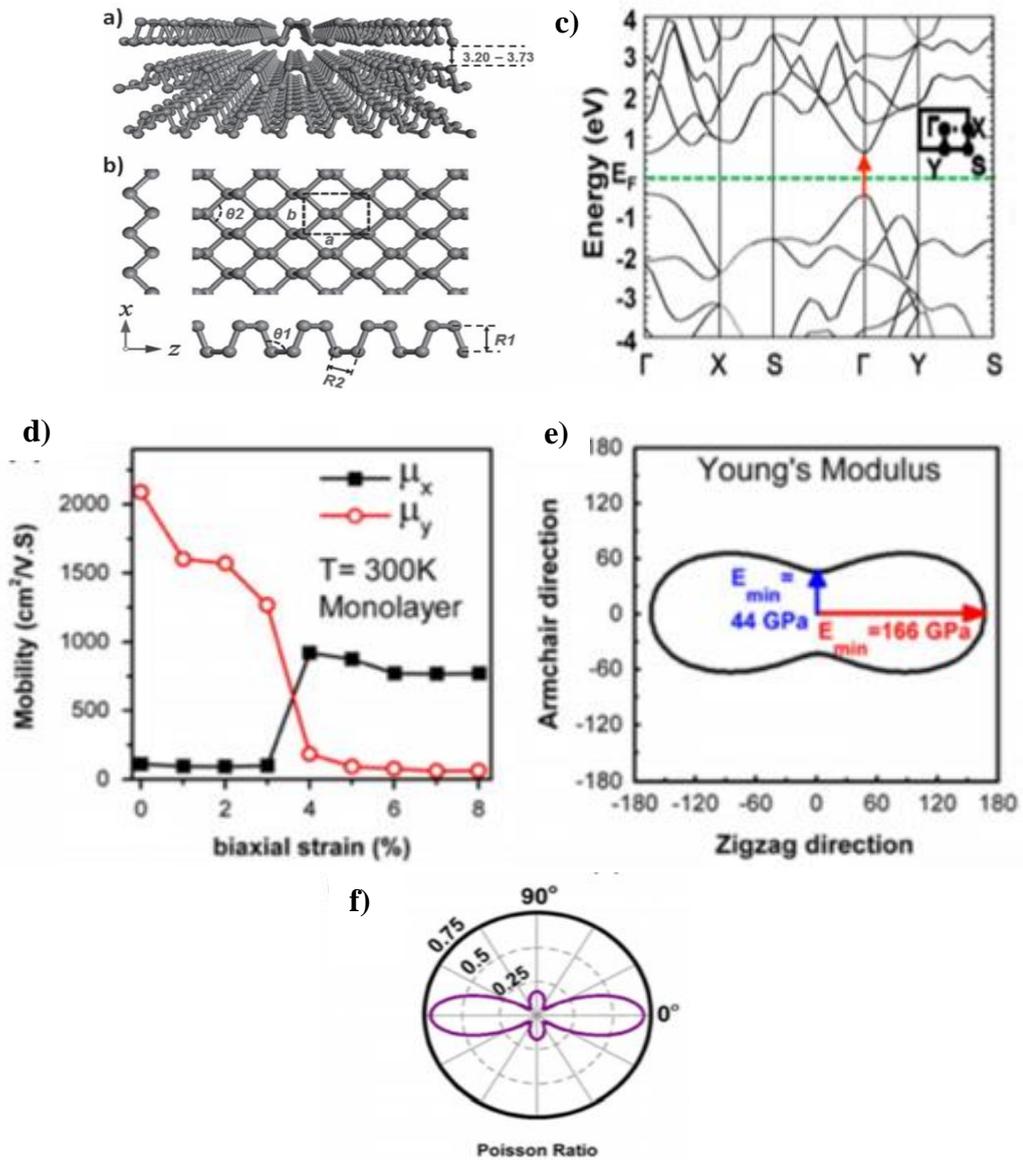
Le phosphorène est un matériau 2D, récemment découvert en 2014 [34-36], mais malgré sa jeune existence beaucoup de chercheurs à travers le monde se sont intéressé à ce matériau qui est différent de tous autres matériaux 2D synthétisés (Figure 4). En effet, le phosphorène est un matériau avec un comportement structurellement anisotrope, ce qui lui confère des propriétés électroniques, mécaniques et thermiques très anisotropes. Cette nature anisotrope de ses propriétés, rend le matériau du phosphorène très prometteur pour différentes applications dans de nombreux domaines,

notamment dans celui des dispositifs électroniques, les capteurs, les dispositifs thermoélectriques, le stockage d'énergie comme les batteries, etc. [37].



**Fig. 4** Comparaison entre les matériaux 2D par rapport aux nombres de publications

Les résultats théoriques basé sur la DFT, ont montré que la structure de bande du phosphorène (Figure 5 (c)) est celle d'un semi-conducteur avec une bande interdite directe au point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin. La figure 5 (a, b) illustre le comportement anisotrope entre les deux directions  $\Gamma$ -X et  $\Gamma$ -Y, de la conductance électrique et la mobilité électronique comme rapporté dans la littérature (Figure 5 (d)) [38], et où la valeur de la mobilité le long de la direction du fauteuil ( $\Gamma$ -Y) est de trois fois plus grande que celle le long de la direction zigzag ( $\Gamma$ -X). Par conséquent, le phosphorène est considéré comme un matériau parfait pour les dispositifs électroniques, tels que les transistors à effet de champ. La figure 5 (e) montre la dépendance de l'orientation de Module de Young [39] le long de la direction zigzag (166 GPa) et la direction fauteuil (44 GPa). Une autre indication forte de la nature anisotrope du phosphorène est la dépendance du coefficient de Poisson à la direction d'observation [40] (Figure 5 (f)). Le coefficient de Poisson le long de la direction zigzag (0.703) est environ quatre fois plus grand, que celui le long de la direction fauteuil (0.175). Ses propriétés mécaniques, qui varient avec la direction d'observation font du phosphorène un nouveau matériau prometteur pour les systèmes et les dispositifs nano-électromécaniques.

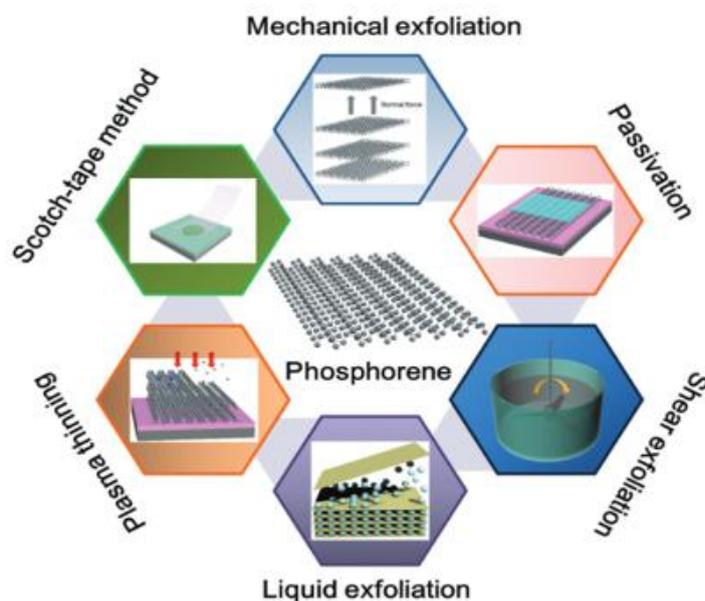


**Fig. 5** les propriétés anisotropes du phosphorène [37].

Le phosphorène est caractérisé par une structure pyramidale quadrangulaire (Figure 5 (a, b)), qui conduit à l'existence de ponts le long de la direction en fauteuil et des vallées le long de la direction en zigzag. Par conséquent, la vitesse de migration des ions lithium le long de la direction en zigzag devrait être beaucoup plus rapide, que celle le long de la direction en fauteuil, ce qui peut conduire à une diffusion élevée le long de la direction en zigzag. D'autre part, la structure pyramidale quadrangulaire devrait également offrir un grand espace entre les couches de phosphorène, ce qui augmenterait la possibilité d'accueillir plus d'ions de lithium, et donc, une meilleure capacité d'intercalation des ions de lithium dans le phosphorène. Sur la base de ces considérations, nous allons nous intéresser au phosphorène comme matériau promoteur et très puissant en illustrant ses propriétés et son potentiel application.

## I.4. Méthodes de synthèses de phosphore noir et du phosphorène

La qualité du phosphore noir et du phosphorene dépend beaucoup de la méthode de synthèse utilisée. En 1914 Bridgman et al ont réussi à synthétiser le phosphore noir à partir du phosphore blanc sous une forte pression (200°C, 1.2GPa) [41], quarante années après il a bien réussi à synthétiser le phosphore noir en utilisant le phosphore rouge à température ambiante avec et sans contrainte (4.5 GPa/8.0GPa) [42]. En 1980 la recristallisation du phosphore blanc dans le bismuth liquide a 300-400 °C produits de larges cristaux de phosphore noir ( $5 \times 0.1 \times 0.01 \text{ mm}^3$ ) [43]. Par la suite Endo et al ont d'abord converti le phosphore rouge en phosphore noir polycristallin sous 1.0 GPa et 550 °C, après refroidissement progressive et solidification, le produit final présente une forte cristallinité (la taille des cristaux est  $5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ ) [44]. En 2012 Rissi et al [45] ont aussi démontré la possibilité de transformer le phosphore rouge amorphe en phosphore noir rhomboédrique et par la suite le phosphore noir cubique sous de forte pression (12GPa). Un nouveau procédé a basse pression et haute température (600°C) a été développé par Lange et al [46], ils ont obtenu par cette méthode des monocristaux de phosphore noir, en utilisant le phosphore rouge, l'étain, l'iode, et une faible quantité d'or dans un tube de silice, avec le composé SnI<sub>4</sub> comme élément catalyseur de la réaction.



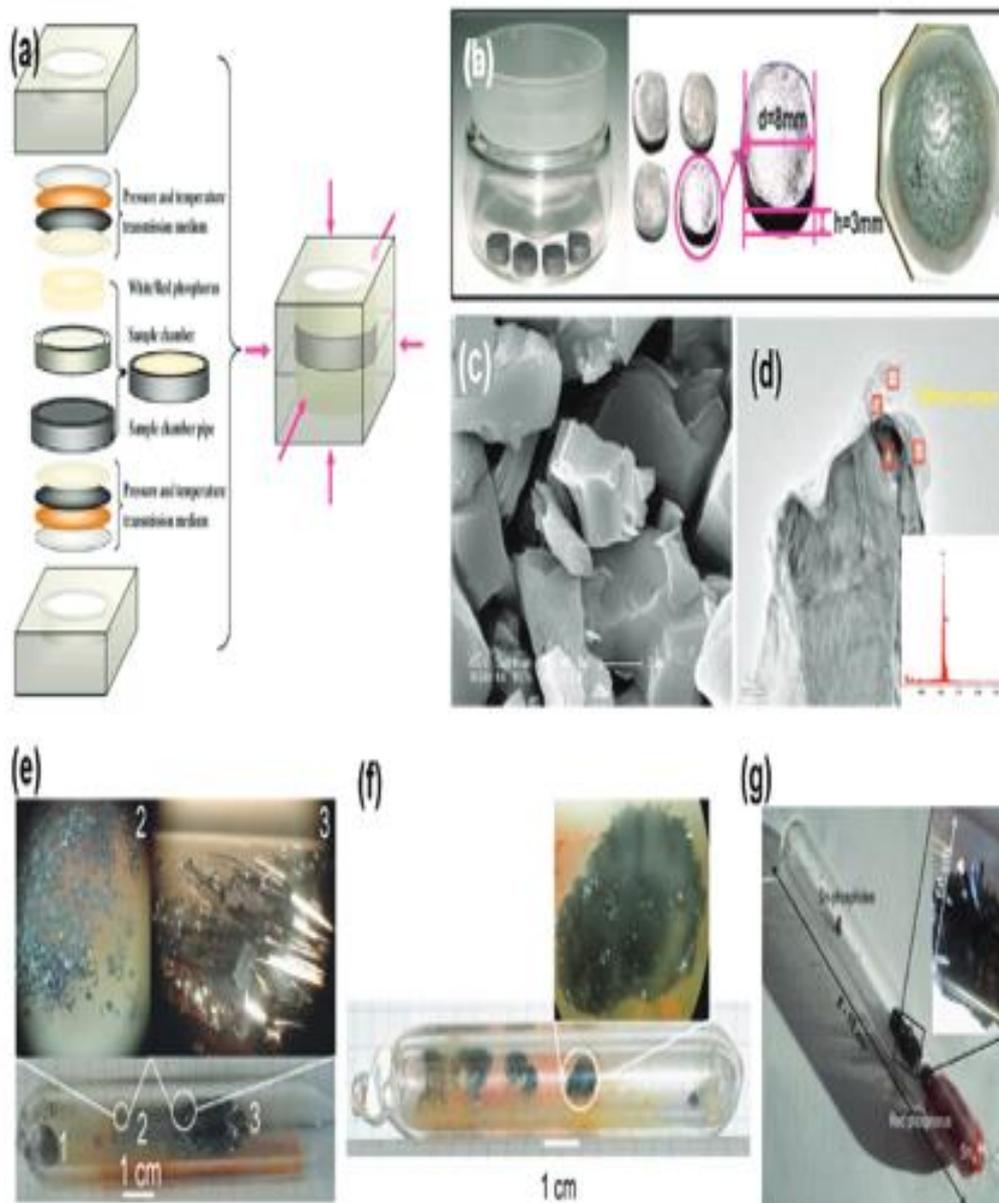
**Fig. 6** Représentation des différentes méthodes de synthèse du phosphorene

Le procédé reporté par Lange et al a été amélioré par Nilges et al [47] en utilisant SnI<sub>4</sub> et AuSn comme des précurseurs, et Au, Sn, et SnI<sub>4</sub> comme des agents minéralisant, de ce procédé résulte des cristaux de large taille de l'ordre de 1cm, mais avec la génération de produits toxiques

comme  $\text{Au}_3\text{SnP}_7$  et  $\text{AuSn}$ . Ce dernier procédé a été simplifié par Kopf et al [48], en remplaçant l'or par l'étain, ce qui a diminué aussi le coût. D'autres travaux ont montré que la croissance cristalline du phosphore noir (taille des cristaux est supérieure à 5  $\mu$ -mètre) peut être amorcée en remplaçant l'or par une quantité de cuivre [49]. Jiang et al [50] ont proposé une nouvelle méthode de synthèse du phosphore noir en utilisant la voie thermique et le phosphore rouge, ce dernier est traité à 650 °C dans un four tubulaire pendant 5h, ce qui engendre la croissance des cristaux de phosphore noir. Récemment une nouvelle méthode de synthèse très simple a été développée par Aldave et al [51], cette méthode consiste à produire du phosphore noir à partir du phosphore rouge en utilisant le processus sonochimique. Ce processeur est basé sur la dispersion du phosphore rouge dans l'eau non ionisé, par sonification cinq fois durant 30 min, pour briser les liaisons atomiques du phosphore rouge et former par la suite le phosphore noir. L'inconvénient de cette méthode est que le phosphore noir synthétisé est un mélange de deux phases le phosphore noir rhomboédrique et octaédrique. Les méthodes de synthèse utilisées pour préparer le phosphore noir sous haute pression sont répertoriées dans le Tab. 1.

**Tableau. 1** Les méthodes de synthèse utilisées pour préparer le phosphore noir en utilisant les méthodes à haute pression.

<b>Méthode</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Réactifs de départ</b>	<b>Produit final</b>	<b>Référence</b>
<b>Haute pression</b>	Pression (11000 à 13000 Kg cm <sup>-2</sup> ), 200 °C	Phosphore blanc	Phosphore noir	[52]
<b>Haute pression</b>	10 Kbar, 1000°C refroidi à 600 °C	Phosphore rouge	Phosphore noir	[53, 54]
<b>Haute pression</b>	10 Kbar, 1000°C refroidi à 600 °C	Phosphore rouge	Phosphore noir	[55]
<b>Haute pression- Haute température</b>	2 to 5 GPa	Phosphore blanc, phosphore rouge	Phosphore noir	[56]
<b>Haute pression- Haute température</b>	4 GPa, 800 °C, 10 min	Phosphore rouge	Phosphore noir	[57]
<b>Bi-flux</b>	Ampoule de quartz, Ar, 400°C, 48h	Phosphore blanc, phosphore rouhe (1g), Bi (20g)	Phosphore noir	[58]
<b>CVT</b>	873 K/10h	Phosphore rouge (500 mg), AuSn (364 mg), SnI4 (10 mg)	Phosphore noir	[59]
<b>CVT</b>	Ampoule (10 cm longueur, 1.0 cm diametre, épaisseur de paroi de 0.25 cm) / 7.5h / 550 °C	Phosphore rouge (500 mg) Sn (20 mg), SnI4 (10 mg)	Phosphore noir	[60]
<b>CVT- Basse pression</b>	Ampoule en verre de silice (10 cm en longueur, 1.14 cm diametre) / 1*10 <sup>-5</sup> Torr / 700 °C / 3h	Phosphore rouge (500 mg), AuSn (364 mg), SnI4 (10 mg)	Phosphore noir	[61]
<b>CVT</b>	Ampoule en verre de silice (15 cm en longueur, 1.14 cm diametre) / 1*10 <sup>-5</sup> Torr / 700 °C / 3h	Phosphore rouge (1 g), Sn (40 mg), SnI4 (20 mg)	Phosphore noir	[62]
<b>CVT-basse pression</b>	Ampoule de Quartz (12 cm en longueur) / 873K / 24h	Phosphore rouge (500 mg), AuSn (364 mg) et SnI4 (10 mg)	Phosphore noir	[59]
<b>CVT-basse pression</b>	Tube (Pyrex) / 923 K / 5h	Phosphore rouge (500 mg), Sn (20 mg), SnI4 (10 mg)	Phosphore noir	[63]
<b>Broyage mécanique</b>	10 Billes en acier inoxydable (10 mm or 12.7 mm en diametre) / sous Ar / 1h	Phosphore rouge	Phosphore noir, Phosphore noir- acétylène noir	[64]
<b>Broyage mécanique</b>	7g, 9, 20 mm, 20, 10 mm, 30, 6 mm en diameter / Ar (1.2 MPa), 400 rpm / 12h	Phosphore rouge	Phosphore noir	[65]

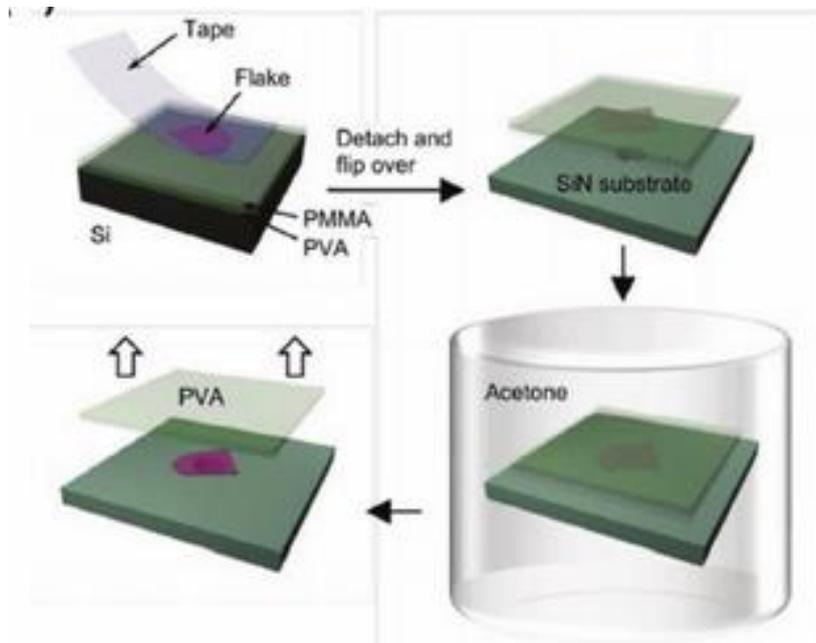


**Fig. 6** Synthèse du phosphore noir : a) schéma du protocole expérimentale HTHP. b) Image de la transition phosphore blanc en phosphore noir. c,d) les images MEB et TEM de phosphore noir. [66]  
Image du tube après la méthode CVT à température de e) 873K et f)923K. [61]

Les premières synthèses de quelques feuillés de phosphorene ont été réalisées, en utilisant la méthode d'exfoliation mécanique (Tableau. 2) largement utilisée pour synthétiser le Graphene, ainsi que d'autres matériaux bidimensionnels, elle est basé sur le micro-clivage en utilisant la technique de scotch -tape (Figure 7), [67-83, 54, 53, 59].

**Tableau. 2** Méthode d'exfoliation mécanique du phosphore noir.

Méthode	Epaisseur (nm)	Substrat	Couche protectrice	Référence
EM	0.7 (=1L), 1.1 à 1.6	SiO <sub>2</sub> /Si	-	[67]
EM	1.3 (=2L)	SiO <sub>2</sub> /Si	-	[68]
EM	=200-20	Glass	PDMS	[54]
EM	20, <5	SiO <sub>2</sub> /Si	ZEP520A	[69]
EM	=10-12	SiO <sub>2</sub> /Si	PMMA	[69]
EM	25	SiO <sub>2</sub>	-	[59]
EM	2L, 3L, 4L	SiO <sub>2</sub> /Si	-	[70]
EM	1L, 2L à 5L	SiO <sub>2</sub> /Si	-	[71]
EM	=25	-	PDMS	[55]
EM-Scotch-PDMS	1.6 (=2L)	SiO <sub>2</sub> /Si	PDMS	[72]
EM-Scotch-PDMS	8-30	SiO <sub>2</sub> /Si	PDMS	[73]
EM-Scotch-PDMS	2.8 (=5L)	SiO <sub>2</sub> /Si	PDMS	[74]
EM-Scotch-PDMS	6 to 47 (=11L to 90L)	SiO <sub>2</sub> /Si	PMMA/MMA	[75]
EM-Scotch	>15	SiO <sub>2</sub> /Si	AlO <sub>x</sub>	[76]
EM-Scotch	10, 8, 5	SiO <sub>2</sub> /Si	-	[53]
EM-Scotch	9.5-29.6	SiN (free standing)	PMMA/PVA	[77]
EM-Scotch	12	SiO <sub>2</sub> /Si, glass	PDMS	[78]
EM-Scotch	=10	SiO <sub>2</sub> /Si	PMMA	[79]
EM-Scotch	2.8 (=5L)	SiO <sub>2</sub> /Si	-	[54]
EM-Scotch	10L, 15L, 25L	-	-	[80]
EM-Scotch	4.8	SiO <sub>2</sub> /Si	-	[81]
EM-Scotch	1L à 6L	SiO <sub>2</sub> /Si	-	[82]

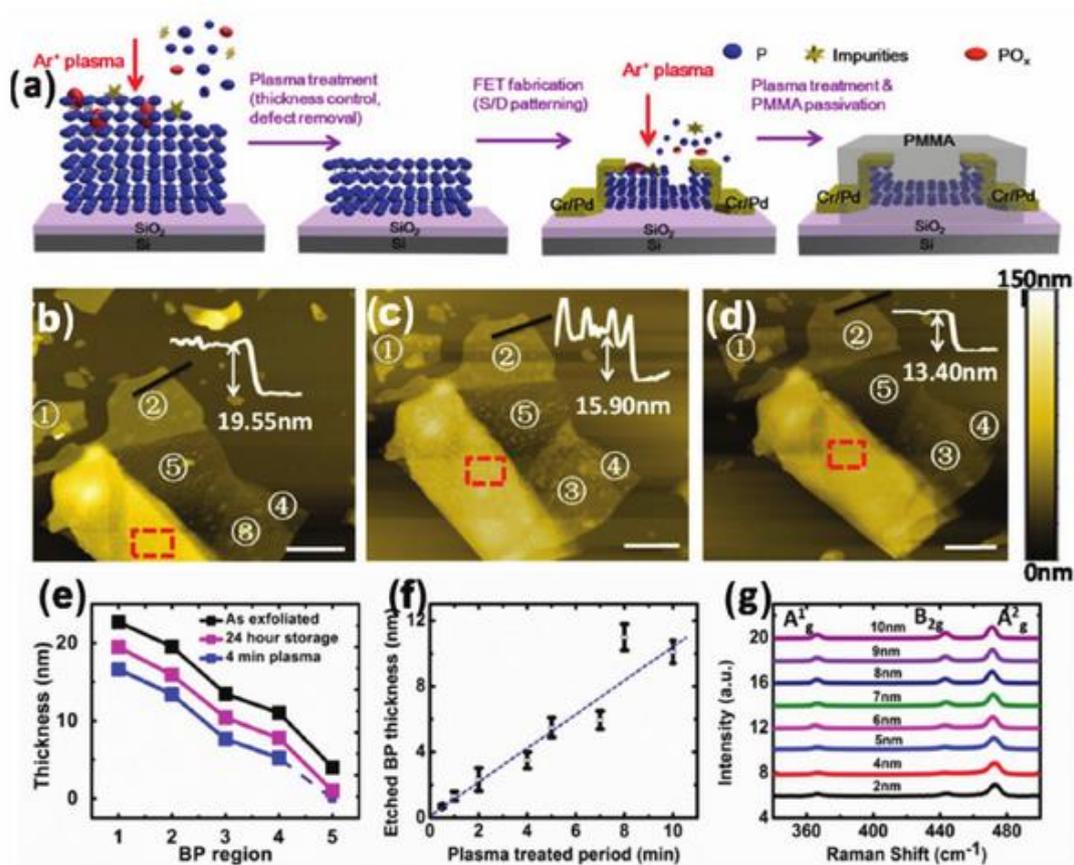


**Fig. 7** Protocole d'exfoliation mécanique du phosphore noir et le processus de transfert [66].

L'énergie cohésive inter-couche de phosphore noir a été évaluée à  $-151$  meV par atome [66], ce qui est un peu plus grand, que celle du graphite évalué à environ  $-35$  meV par atome, ce qui contribue à l'application réussie de l'exfoliation mécanique pour obtenir le phosphorène 2D. Les nanofeuilles de phosphorène sont ensuite transférées sur un substrat Si / SiO<sub>2</sub>, après nettoyage avec de l'acétone, de l'alcool isopropylique et du méthanol, pour éliminer tout résidu de scotch. Des images MEB typiques de phosphore noir et de phosphorène sont présentées à la figure 7. Cependant, l'expérience a montré que l'exfoliation mécanique, ne peut produire que des feuilles de phosphorene multicouches pouvant contenir jusqu'à 50 couches. L'obtention de phosphore noir monocouche (phosphorène) par exfoliation mécanique a échoué. Après de nombreuses expériences, il a été constaté que les formes les plus minces de feuilles de phosphore noir obtenues par exfoliation mécanique étaient des flocons bicouches. Malheureusement, la raison d'un tel effet n'est toujours pas claire. Il est suggéré que les flocons de phosphore noir multicouches sont plus faciles d'accès en raison du fort couplage inter-couche. Lu et al. [83] ont montré que ce problème peut être résolu par la combinaison du clivage mécanique et de l'ablation par plasma (Tableau. 3). Ils ont rapporté que lors de l'utilisation de plasma Ar<sup>+</sup>, il est possible d'amincir quelques couches de phosphore noir (nanofeuillets) en une monocouche de phosphorène, permettant ainsi un meilleur control du nombre de couches dans les nanofeuilles de phosphore noir.

**Tableau. 3** Autres méthodes d'exfoliation du phosphore noir.

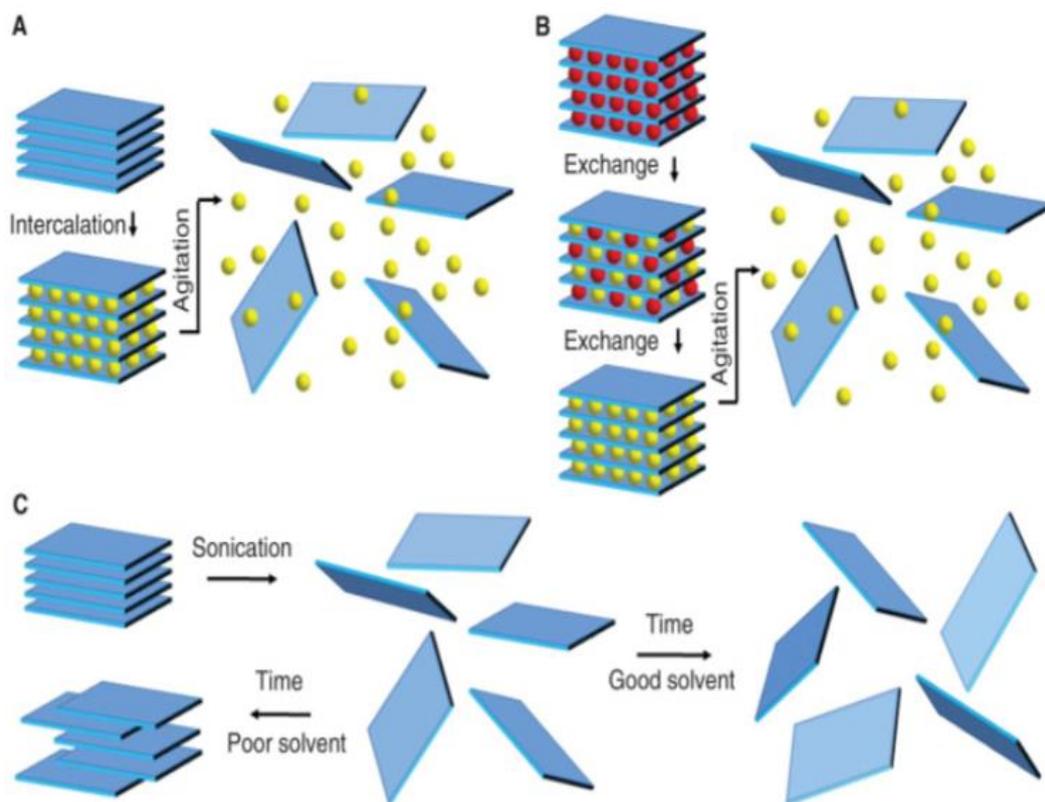
Méthode	Paramètres	Substrat	Epaisseur (nm)	Nombre de couches	Référence
<b>Amincissement par plasma</b>	Source plasma d'Ar 30 W, 30Pa, 20 s at RT	SiO <sub>2</sub> /Si	300 (SiO <sub>2</sub> )	> 5	[83]
<b>Exfoliation par plasma</b>	30 mTorr / 5 min, 350 W	SiO <sub>2</sub> /Si	285 (SiO <sub>2</sub> )	4 à 50 (après exfoliation), 2 à 10 (après exfoliation par plasma)	[84]
<b>PLD</b>	Laser KrF ( $\lambda = 248$ nm), 5 Hz Taux de répétition, 150 °C $1.5 \cdot 10^{-7}$ Torr	SiO <sub>2</sub> /Si	-	2 à 10 nm (a- phosphore noir)	[85]



**Fig. 8** Protocole de synthèse du phosphorene par bombardement avec Plasma d'argent

Pour un meilleur control, du plasma Ar<sup>+</sup> (source RF commerciale 13.56 MHz) avec une puissance de 30 W et une pression de 30 Pa a été utilisé [83]. Le traitement au plasma Ar<sup>+</sup> répété a été effectué pendant 20 s à température ambiante (Figure 8). Il a été établi que les nanofeuillets de phosphore noir après le traitement indiqué étaient très uniformes. Cela a montré que l'amincissement au plasma est une technique hautement contrôlable pour concevoir du phosphorene monocouche

homogène. De plus, la monocouche de phosphorène était également hautement cristalline. En outre, l'efficacité du traitement au plasma pour le contrôle de l'épaisseur des flocons de phosphore noir a également été démontrée par Jia et al. [86] et Lee et al [87]. Malheureusement cette méthode de synthèse a beaucoup d'inconvénients, elle souffre d'un faible rendement et une incapacité de contrôler systématiquement la taille, forme, et l'épaisseur des monocouches, en plus elle ne fournit pas de paramètres reproductibles de feuilles de phosphorène. Un autre inconvénient est la contamination organique résiduelle résultant des bandes adhésives, qui peut avoir un effet significatif sur les propriétés de surface des couches de phosphorène.



**Fig. 9** Description du protocole d'exfoliation liquide : a) intercalation des ions ; b) échange d'ions ; c) sonication. [88]

Afin d'éviter cette limitation, une exfoliation en phase liquide (LPE) a été développée, et cette méthode a été rapportée comme une méthode fiable, pour produire du phosphorène à une ou plusieurs couches en quantités importantes. Comme le montre la figure 9, les principales méthodes de l'exfoliation en phase liquide comprennent l'intercalation d'ions, l'échange d'ions et l'exfoliation assistée par sonication [88]. Cependant, parmi ces méthodes, la plus courante dans la formation des structures bidimensionnels est la méthode d'exfoliation assistée par sonication. Dans ce cas, les dispersions stables de nanofeuilles de phosphorène sont obtenues par ultra-sonication, dans laquelle

l'effondrement des bulles de cavitation a produit des champs de tension et de cisaillement intenses, qui cassent les cristallites en couches, et ainsi exfolient, fragmentent les cristaux de phosphore noir et produisent des feuilles de phosphorène exfoliées. En ce qui concerne l'intercalation ionique, dans cette méthode, des molécules appelées complexes d'inclusion, sont absorbées entre les couches de matériaux. Ces espèces ioniques augmentent la distance entre les couches et affaiblissent l'interaction entre elles, ce qui réduit la barrière énergétique nécessaire à l'exfoliation. Par conséquent, après cette intercalation, l'introduction même d'une petite énergie entre les couches comme un choc thermique ou une ultrasonication peut séparer les feuilles les unes des autres, produisant des nanofeuilles. Des exemples de cette approche de la formation du phosphorène sont les intercalations de lithium [89] et de sodium [90]. Actuellement, un grand nombre de solvants ont été testés, pour la préparation de nanofeuillets de phosphore noir par exfoliation liquide [91]. En particulier, Brent et al. [92] et Guo et al. [93] ont produit des nanofeuilles de phosphorène par sonication de phosphore noir dans une solution basique de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) pendant une durée 24 h. Les résultats de l'AFM ont montré que les nanofeuilles ont majoritairement une épaisseur de trois à cinq couches. Yasaei et al. [94, 95] ont testé plusieurs solvants dont les propriétés sont différentes, tels que les alcools, les solvants chloro-organiques, les acétones, les pyrrolidones cycliques ou aliphatiques, les amides à substitution N-alkyle et les composés organosulfurés. Ces solvants couvraient une large gamme de tensions de surface et de paramètres d'interaction polaire. La méthode consiste à faire une sonication à 130 W d'une durée 6h de 0.2 mg de phosphore noir dans 10 ml de solvants (DMF et DMSO), suivi d'une centrifugation à 2000 tr/min pendant 30 min, une dispersion uniforme et stable de couche de phosphorène avec des concentrations jusqu'à 0.01 mg/ml a été obtenue. Yasael et coll, ont conclu que les solvants aprotiques et polaires comme le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont les plus appropriés pour l'exfoliation du phosphore noir en nanofeuilles de phosphorène. Kang et al. [96] ont également comparé les suspensions préparées en exfoliant le phosphore noir dans l'acétone, le chloroforme, l'hexane, l'éthanol, l'alcool isopropylique, le diméthylformamide et la N-méthylpyrrolidone. Ils ont montré que la concentration des dispersions de phosphore noir dépend fortement des propriétés du solvant et augmente de manière monotone avec le point d'ébullition et la tension superficielle des solvants. Kang et al, ont également montré que la NMP était le meilleur solvant pour produire des suspensions de phosphore noir stables avec la plus forte concentration de nanofeuille de phosphorène. Hanlon et al. [97] ont montré qu'après sonication pendant 5h et centrifugation de la solution composée de phosphore noir et du solvant CHP à 1000 tr/min pendant 180 min, la concentration de nanofeuilles de phosphorène est augmentée jusqu'à 1 mg/mL. Il est important de noter que la centrifugation des solutions de phosphore noir dispersées à des vitesses différentes est une méthode couramment utilisée pour une sélection en taille des nanofeuilles de phosphorène. Xu et al. [98] ont rapporté que l'acide phytique ( $C_6H_{18}O_{24}P_6$ ) est un additif prometteur pendant l'exfoliation liquide dans le DMF, pour préparer des nanofeuilles de

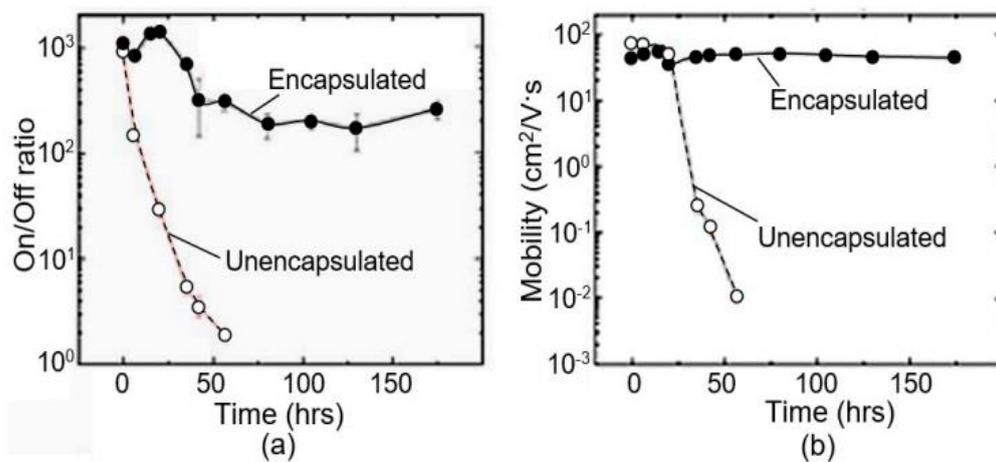
phosphorène uniformes et ultrafines de grande taille (plusieurs dizaines de micromètres). Kang et al. [99] ont montré que les tensioactifs à 2% p/v de dodécyl sulfate de sodium (SDS), ajoutés dans la NMP peuvent améliorer la stabilité de la solution et produire des nanofeuilles de phosphorène plus minces. Kumar et al. [100] et Brent et al. [101] ont également rapporté que l'ajout d'un tensioactif, le Triton X-100, permettait d'optimiser le procédé et de limiter la dégradation par oxydation du phosphorène. Erande et al. [102, 103] ont obtenu des nanofeuilles de phosphorène de faible épaisseur atomique après application d'une tension entre deux électrodes, le cristal de phosphore noir est fixé sur une électrode métallique hautement conductrice et un fil de platine, des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\cdot\text{O}$  se forment autour du cristal de phosphore noir et affaiblissent l'interaction de van der Waals entre les couches. Plus tard, la même approche a été utilisée par Mayorga-Martinez et al. [85] pour la préparation des nanofeuilles de phosphorène.

L'expérience a montré que les méthodes ascendantes telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la synthèse chimique par voie humide (Figure 6) peuvent également être utilisées pour préparer des films de phosphorène [104-106]. Il convient de noter que la CVD est une méthode ascendante typique, utilisée pour fabriquer divers nanomatériaux bidimensionnels. Les couches des matériaux bidimensionnels ont été déposées à partir de la phase gazeuse contenant le précurseur nécessaire sur des substrats à haute température. Cependant, par rapport aux méthodes descendantes, décrites ci-dessus, les méthodes ascendantes utilisées pour préparer les couches de phosphorène sont beaucoup moins courantes. Bien que les méthodes chimiques ascendantes n'aient pas fait de percée dans le dépôt de couches de phosphorène de bonne qualité, ces méthodes en particulier la CVD ont sans aucun doute un avenir prometteur, comme avec le développement de l'électronique à base de phosphorène et de l'optoélectronique. Ces applications ont des exigences qui ne cessent d'augmenter en termes de qualité et de contrôlabilité des paramètres des couches de phosphorène. De plus, le procédé CVD permet de préparer du phosphorène avec une bonne cristallinité et une grande pureté [107]. Malgré le fait que de grandes quantités de phosphorène peuvent être produites par les méthodes d'exfoliation liquide, cette approche introduit généralement des défauts structuraux ou des transformations de phase dans les couches de phosphorène, qui dégradent les propriétés électroniques. Par conséquent, cette méthode ne convient pas pour fabriquer du phosphorène de haute qualité. Puisque la sonication comme source de puissance, pour séparer les couches du phosphore noir peut endommager les nanofeuilles de phosphorène produites, Xu et al. [108] ont développé une méthode douce basée sur un processus de cisaillement pour l'exfoliation dans un bio solvant tel que le NMP [109].

## I.5. Instabilité du phosphorène

L'un des principaux problèmes qui entravent l'application du phosphorène dans les appareils modernes est son manque de stabilité sous conditions ambiante. En raison des deux paires d'électrons non couplées dans chaque atome de phosphore (causée par hybridation  $sp^3$ ) et du rapport surface / volume extrêmement élevé, le phosphorène est très réactif aux combinaisons d'oxygène, d'eau, de lumière, et de température. Dans de telles conditions, il subit une dégradation où des espèces de phosphore oxydé et d'acide phosphorique se forment. Le mécanisme le plus probable de la dégradation chimique est l'oxydation suivie d'une réaction exothermique avec l'eau. [113-116]

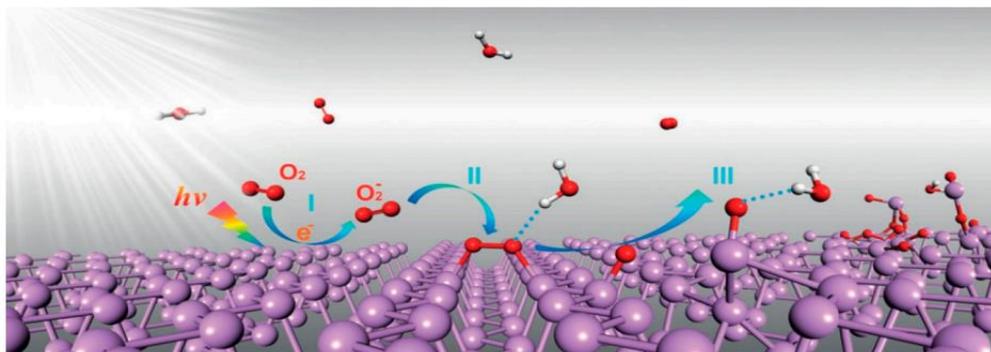
Le mécanisme de dégradation du phosphorène n'est pas assez clair [117,118]. Dans la plupart des études précédentes, les chercheurs ont simplement attribué la dégradation du phosphorène dans des conditions ambiantes à l'humidité et à la forte hydrophilie de sa structure. Cependant, l'expérience a montré qu'il existe plus de facteurs conduisant à une instabilité des paramètres du phosphorène et du phosphore noir. Mais les plus importantes sont les dégradations causées par l'oxygène, la lumière, l'eau et la température [119, 120, 121].



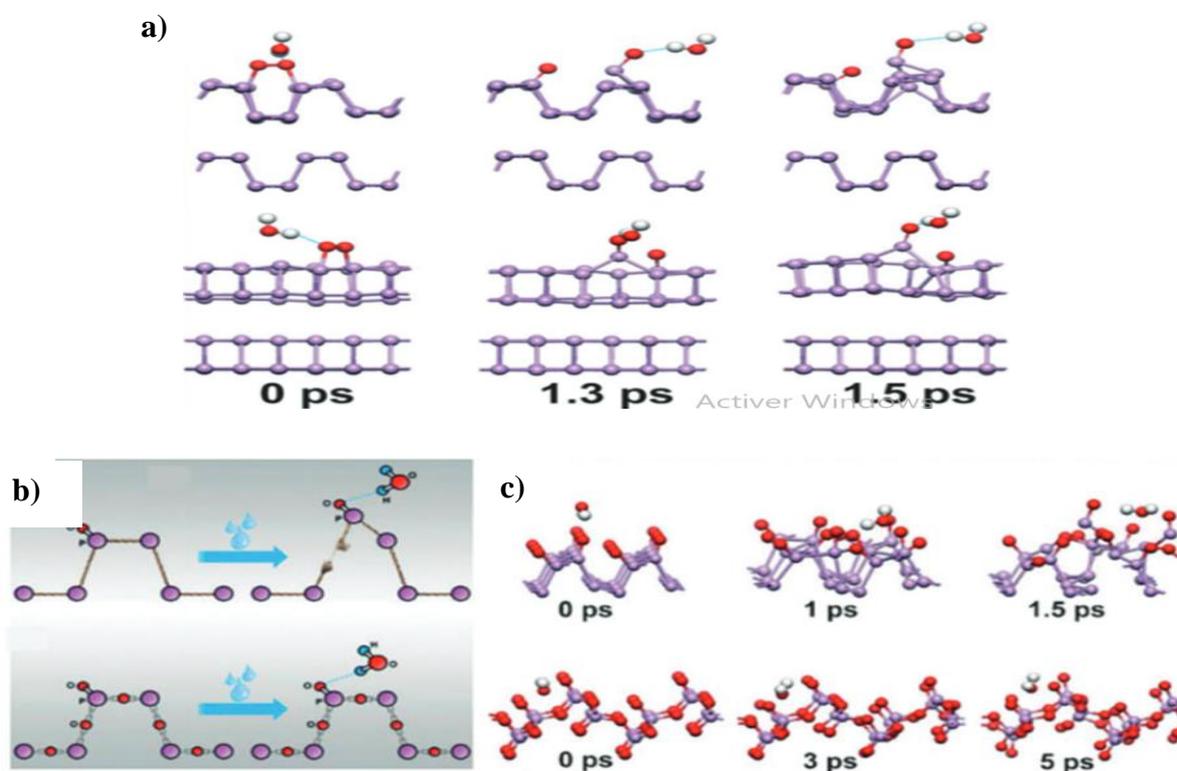
**Fig. 10** Rapport marche / arrêt et mobilité des trous du transistor à effet de champ à base de phosphore noir encapsulé ou non [122].

La figure 10, montre la possibilité d'identifier la progression de la dégradation du phosphore noir dans les conditions ambiantes. La présence de dégradations provoquées par les molécules d'oxygène et d'eau est particulièrement critique pour la performance des capteurs à gaz. L'interaction du phosphore noir avec l'oxygène a été établie à la fois par le calcul et par l'expérience. Il a été constaté que la dissociation de l'oxygène sur le phosphore noir est une réaction endothermique dont l'énergie

est  $-4.07$  eV. La barrière de dissociation de la molécule d'oxygène à la surface du phosphorène, calculée théoriquement est de  $0.54$  eV [123]. Cela signifie que pendant l'interaction, la molécule d'oxygène se dissocie facilement et se chimisorbe à la surface du phosphorène déjà à température ambiante [123, 124]. Également il a été établi qu'à la suite de cette réaction, en plus de l'oxygène chimisorbé à la surface du phosphorène, de l'oxygène interstitiel peut apparaître dans le réseau cristallin du phosphorène, qui avec l'oxygène chimisorbé, influence les propriétés des dispositifs fabriqués à la base du phosphorène, amorçant leur dégradation. De plus, l'interaction avec l'oxygène crée une déformation structurelle avec l'apparition de niveaux profonds de donneur / accepteur dans la structure de bande, accélérant la recombinaison des porteurs de charge à la surface du phosphorène [124]. D'après Wang et al. [126], la molécule d'eau ( $H_2O$ ) n'interagira pas fortement avec le phosphorène sans défauts, cependant, une réaction exothermique entre le phosphorène et l' $H_2O$  pourrait se produire si le phosphorène est d'abord oxydé. Ils ont procédé à ce que le phosphorène avec l'oxygène chimisorbé a une forte affinité pour la molécule d'eau. Par conséquent, le phosphorène acquiert une propriété hydrophilique, ce qui crée les conditions nécessaires à la dégradation par la présence d'eau et de l'oxygène. Par exemple, il a été constaté que la forte interaction dipôle – dipôle entre la molécule d'eau et le phosphore en présence de l'oxygène chimisorbé provoque une distorsion significative de la structure du phosphorène conduisant à la création de phosphine et de l'acide phosphorique [125]. En même temps, Zhou et al. [127] estiment que l'oxydation seule ne décompose pas la structure du phosphorène. Wang et al. [126] estiment également que l'oxydation du phosphore noir suivie d'une réaction exothermique avec l'eau est la voie la plus probable, pour la dégradation chimique des dispositifs à base du phosphorène. Par calculs ab-initio, Zhou et al. [127] ont suggéré un mécanisme de dégradation ambiante du phosphorène en trois étapes. Premièrement, les anions superoxyde ( $O_2^-$ ) sont générés via une réaction de transfert de charge à la surface du phosphorène en présence de la lumière et sous conditions ambiantes. Cela signifie que la lumière est le déclencheur du processus de dégradation du phosphorène dans les conditions ambiantes. Puis, les  $O_2$  dissociés réagissent avec les atomes de phosphore à la surface du phosphorène pour produire deux liaisons P – O, puis les molécules d'eau interagissent avec l'oxygène lié par des interactions de liaison hydrogène, ce qui résulte d'une brisure de la couche supérieure du phosphorène (Figure 11). En outre, Island et al. [129] ont montré que pendant la présence du phosphore noir dans l'air, contenant de la vapeur d'eau, une expansion volumique jusqu'à 200% du volume initiale a été observée.



**Fig. 11** Le processus de dégradation du phosphorène (Ph) sous conditions ambiantes induit par la lumière. [129]

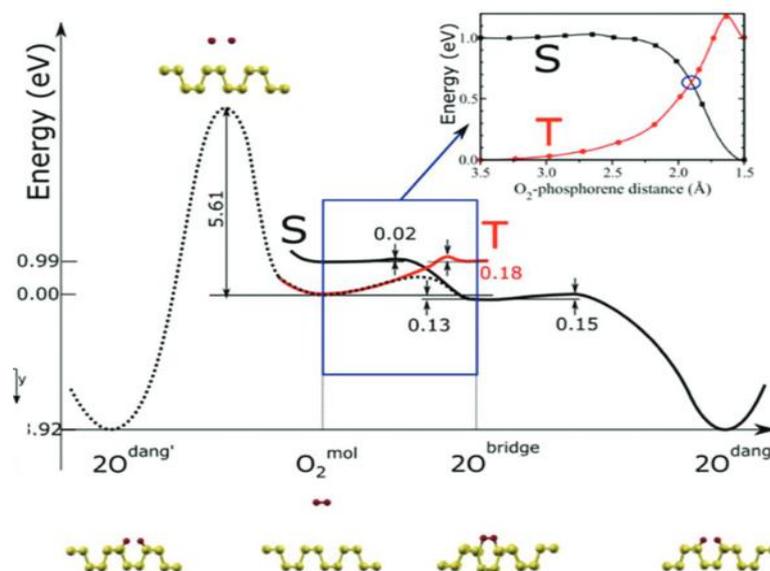


**Fig. 12** (a) Simulations en utilisant ABMD de  $\text{H}_2\text{O}$  sur une bicouche de phosphore noir adsorbée d'oxygène. (b) Gauche : La stabilité des liaisons P – P en présence d' $\text{H}_2\text{O}$ . À droite : Simulations ABMD de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbé partiellement sur une monocouche de phosphorène (en haut) et entièrement oxydé (en bas). [128]

Un autre mécanisme de dégradation a été identifié par Island et al. [129]. Ils ont établi qu'une exposition à long terme du phosphore noir aux conditions ambiantes a entraîné un processus de gravure couche par couche des cristaux de phosphore noir. A un certain moment cette gravure conduit

à la formation d'une seule couche de phosphore noir, appelée phosphorène. Le processus de gravure s'explique par la formation d'acide phosphorique, lors de l'oxydation, qui est en outre éliminé par évaporation soit dans l'environnement ambiant, soit lorsque l'échantillon est mis sous vide pendant les mesures [130]. Liu et al. [131] ont montré que la décomposition du phosphorène était observée à  $\sim 400$  °C sous vide.

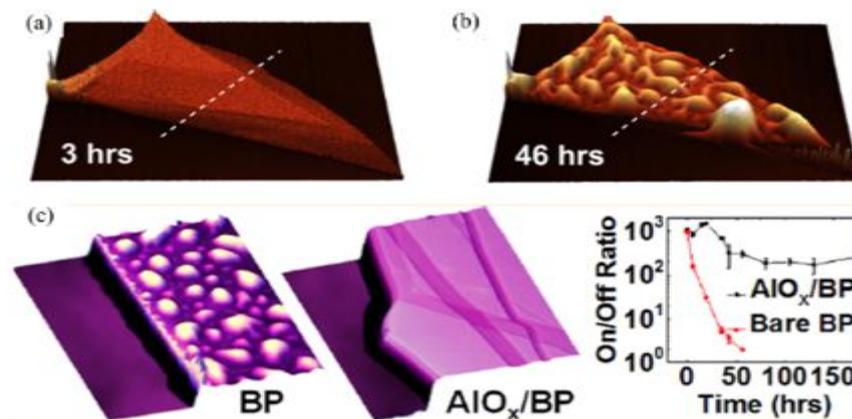
Ziletti et al [132]. Propose que lorsque la molécule d'oxygène se rapproche de la surface, les orbitales  $\pi^* 2p$  doublement dégénérées sont soulevés en raison de l'hybridation avec les paires isolées de phosphorène. Comme illustré dans la figure 12, le croisement du triplet à l'état singulet se produit lorsque la molécule d'oxygène est à  $1.9$  Å au-dessus de la surface du phosphorène. Ensuite, la molécule d'oxygène relie les atomes de phosphore voisins pour former un pont diagonal. La dissociation de ce pont n'a besoin que d'une énergie de  $0.15$  eV. Ils ont conclu que l'oxydation du phosphorène est limitée à la fois par la barrière d'énergie nécessaire pour dissocier la molécule d'oxygène, et également par la conversion triplet en singulet (Figure 13).



**Fig. 13** Mécanisme proposé pour l'oxydation d'une couche de phosphorène.

Des efforts supplémentaires sont nécessaires pour surmonter le problème d'oxydation. plusieurs approches, en particulier l'utilisation de couches protectrices, ont déjà été évaluées pour obtenir un phosphorène de stabilité plus élevée, y compris l'encapsulation de phosphorène par dépôt de couche atomique (ALD), d'une couche diélectrique (par exemple l'alumine) (Figure 14), [133] de couches supérieures oxydantes de phosphorène par gravure sèche au plasma d'oxygène pour protéger le

phosphorène restant avec une couche d'alumine (ALD), [134] passivation de van der Waals par graphène et / ou hBN, [135] et exfoliation au solvant avec des solvants organiques anhydres, tels que N-méthylpyrrolidone (NMP) .[136] Lors de l'utilisation de la NMP, Kang et al. s'est rendu compte que le NMP résiduelle protège le phosphorène contre une dégradation rapide et a émis l'hypothèse que cela est potentiellement causé par l'encapsulation ou l'intercalation du NMP. Très peu de temps après ces travaux, Guo et al.[137] ont rapporté que l'utilisation d'une solution de NMP saturée de NaOH, pour l'exfoliation liquide de phosphore noir augmente considérablement la stabilité du phosphorène. Ils ont découvert que les ions  $\text{OH}^-$  étaient adsorbés sur le phosphorène, et empêchaient l'eau de dégrader le matériau. Les résultats de leur caractérisation montrent une nette amélioration par rapport aux résultats donnés par Kang et al. Le rôle important des solvants pour stabiliser le phosphorène exfolié liquide a été souligné dans d'autres recherches par Hanlon et al.[138] Ils ont également suggéré que certains solvants (par exemple, la N-cyclohexyl-2-pyrrolidone) peuvent protéger BP contre l'oxydation en encapsulant le phosphorène pendant l'exfoliation liquide. Après séparation des nanofeuilles du solvant, l'échantillon est resté intact dans les conditions ambiantes pendant plusieurs jours, car la coquille de solvation l'encapsule encore. Par conséquent, dans l'approche d'exfoliation liquide, la sélection d'un solvant qui forme la coque de solvation en plus d'avoir une énergie de surface suffisante peut améliorer la qualité de la production du phosphorene stable.



**Fig. 14** Dégradation et encapsulation du phosphorène. a) et b) images AFM obtenues dans le cas de couches de phosphorène dans l'air à 3h et 46h après exfoliation, respectivement. c) images AFM et le rapport ON/OFF du phosphore noir avec/sans AlO.

[133]



# CHAPITRE II : Méthodologie de prédiction et de caractérisation théorique des matériaux

## II.1. Introduction

De nombreux modèles sont proposés pour étudier le comportement des matériaux, le premier modèle appelé modèle de Drude [139]. La théorie de Drude est basée sur la théorie cinétique des gaz, dont il n'existe qu'un seul type de particules. Dans l'étude de l'état solide, elle est nécessaire d'introduire deux types de charges différentes, une charge négative qui reflète les électrons et une charge positive qui reflète les trous. [140]. Le modèle de Drude a été corrigé par Pauli, en tenant compte de la nature quantique des électrons et en introduisant la notion de fermions. Sur la base de ce modèle amélioré, Fermi a vu qu'il peut être utile de traiter les électrons dans un atome (ou ion), comme s'ils se déplaçaient indépendamment dans un potentiel efficace, et sur cette base, il a développé les conséquences du principe d'exclusion de Pauli vers une formule générale de la statistique des particules indépendantes. [141] Partant d'un système mono-électronique vers un système à plusieurs électrons, les équations d'états deviennent plus compliquées et difficiles à résoudre sur la base du modèle décrit, et par conséquent il a fallu chercher d'autres formalismes dans le but de mieux décrire les propriétés d'un système avec  $N$  électrons.

En 1967, la naissance d'une nouvelle théorie nommée théorie de la fonctionnelle de la densité "DFT" et les méthodes ab-initio, ont donné un nouveau souffle aux recherches dans le domaine des matériaux. [142]

## II.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier postule qu'une densité d'électrons donnée correspond à une seule fonction d'onde. Le second théorème postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité,  $E[\rho]$ , obéit au principe variationnel dont l'énergie calculée à partir d'une fonction d'essai orthonormée est une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. La conséquence de ces deux théorèmes est qu'il est possible de connaître totalement l'état d'un système électronique "simple" en déterminant sa densité électronique, qui permet de retrouver cette densité pour l'état fondamental en minimisant  $E[\rho]$ . La résolution des équations de Kohn et Sham, basée sur le passage d'une description d'une fonction d'onde avec  $N$  électrons, à  $N$  fonctions d'onde avec un seul électron, qui permettent d'isoler le terme de la corrélation d'échange dans le hamiltonien total dont tous les termes compliqués et difficiles à évaluer sont dans ce terme  $E_{xc}[n]$  :

$$E_{KS} = E[n] + \int d^3 r V_{ext}(r) = T_s[n] + E_{xc}[n] + \int d^3 r V_{ext}(r) \quad (1)$$

Où,  $T_s$ : L'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes plongé dans un potentiel effectif (énergie cinétique du système réel).

$E_H$ : L'énergie de Hartree ou énergie d'interaction coulomb associée à l'auto-interaction de la densité électronique définie par :

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (2)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i|^2 \quad (3)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente. Nous commençons par donner la densité initiale pour calculer le potentiel. Nous obtenons l'énergie et les valeurs propres et la résolution des vecteurs propres correspondante de l'hamiltonien obtenu. Ces vecteurs propres ont servi à recalculer une nouvelle densité, qui s'est implémentée dans le cycle suivant, jusqu'à ce que la solution converge, nous pouvons considérer le problème comme un problème de minimisation, dans lequel tous les termes contiennent la densité, la variation de la densité signifie la possibilité de faire varier les fonctions d'onde.

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial \phi_i^*(r)} = \frac{\partial T_s}{\partial \phi_i^*(r)} + \left[ \frac{\partial E_{ext}}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial n(r)} \right] \frac{\partial n(r)}{\partial \phi_i^*(r)} = 0 \quad (4)$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (5)$$

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \phi_i(r) = 0 \quad (6)$$

$\varepsilon_i, H_{KS}$  représentent respectivement les valeurs propres de l'hamiltonien et l'hamiltonien effectif.

$$H_{KS} = \frac{-\nabla^2}{2} + V_{KS}(r) \quad (7)$$

$$H_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial n(r)} \quad (8)$$

Les équations (7)-(8) sont connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham, avec la densité  $n(r)$  et l'énergie totale résultante  $E_{KS}$ . Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle  $E_{KS}[n]$ , leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et de l'énergie de l'état fondamental du système en interaction, à condition que la  $E_{xc}[n]$  exacte soit connue. Ce dernier peut être décrit en termes de Hohenberg Kohn fonctionnel,

$$E_{XC}[n] = E_{HK}[n] \pm (T_s[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (9)$$

Or,

$$E_{XC}[n] = \langle T \rangle - T_s[n] - E_{Hartree}[n] \quad (10)$$

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial n(r)} \quad (11)$$

La DFT est basée sur les équations de Kohn-Sham, qui est une théorie exacte lorsque la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. L'ambiguïté dans l'approche de Kohn-Sham (KS) est la présence du terme de corrélation d'échange qui est inconnu, ce qui rend difficile la résolution des équations KS. Le terme d'échange et de corrélation peut s'écrire :

$$E_{XC}[n] = \int n(r) \epsilon_{XC}([n], r) d^3 r \quad (12)$$

Où,  $E_{XC}([n], r)$  est l'énergie de corrélation d'échange des électrons au point  $r$ , elle dépend de  $n(r)$  au voisinage de  $r$ .

## II.3. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn dans le cas d'une solution exacte à un système constitué d'électrons se déplaçant sous influence d'un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , comme suivants :

### II.3.1. Théorème 1

Le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est une fonction unique de la densité électronique  $n(r)$  pour un système avec N électrons en interaction. L'énergie en fonction de la densité  $E[n(r)]$  peut être écrite en termes de potentiel externe  $V_{ext}(r)$  comme suivant,

$$E[n(r)] = \int n(r)V_{ext}(r) dr + F[n(r)], \quad (13)$$

Où  $F[n(r)]$  est une fonction inconnue. L'hamiltonien du système peut s'écrire en fonction de la fonction d'onde  $\psi$  qui minimise l'énergie  $E[n(r)] = \langle \psi | H | \psi \rangle$ .

Le hamiltonien peut s'écrire :

$$H = F + V_{ext} \quad (14)$$

$F$  est l'hamiltonien électronique de l'opérateur énergie cinétique  $T$  et  $V_{ee}$  est l'opérateur d'interaction,

$$F = T + V_{ee} \quad (15)$$

L'hamiltonien électronique  $F$  est le même pour tous les  $N$  électrons, donc  $H$  est complètement défini par,  $N$ , le nombre d'électrons, et  $V_{ext}(r)$  est le potentiel externe. Ce théorème confirme une correspondance unique entre le potentiel externe et la densité électronique, cela prouve que le hamiltonien est juste une fonction de la densité électronique variable unique, qui nous permet de calculer toutes les propriétés du système.

### II.3.2. Théorème 2

L'énergie de l'état fondamental peut être obtenue de manière variable, la densité qui minimise l'énergie totale est la densité exacte de l'état fondamental,  $E_0 = E(\rho_0) = \min_{\rho} E(\rho)$ . Pour avoir  $\rho_0$  correspondant à l'état fondamental, il faut minimiser  $E(\rho)$  par rapport à la condition  $\int \rho(r)d^3r = N$ .

$$\frac{\delta\{E(\rho) - \lambda \int \rho(r)d^3r\}}{\delta\rho} = 0 \quad (16)$$

Le problème consiste à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régies par la contrainte sur le nombre de particules  $\int n(r)d^3r = Ne$ , à ce stade la DFT permet de reformuler le problème, mais pas le résoudre vu le manque de connaissance de la forme de la fonction  $E_{HK}[n]$ , quand,

$$\begin{aligned} \int E[n] + \int V_{ext}(r)d^3r + E_{nn}(R) \\ E_{HK}[n] = T[n] + E_{nn} \end{aligned} \quad (17)$$

Bien que les théorèmes de Hohenberg-Kohn soient extrêmement puissants, ils n'offrent pas un moyen de calculer la densité à l'état fondamental du système. Environ un an après, Kohn-Sham suggèrent une méthode simple pour remédier à ce problème.

## II.4. L'approximation de gradient généralisé (GGA)

Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus uniquement en fonction de la densité, mais plus généralement en fonction de la densité  $n$  et de sa variation locale  $\nabla_n \epsilon$ . Une première approche ; L'approximation du gradient d'expansion (GEA) a été introduite par Kohn-Sham, puis elle sera utilisée par d'autres auteurs, notamment dans les travaux d'Herman et al. [144]. Cependant, cette approximation n'a pas entraîné les améliorations attendues de la LDA (approximation de la densité locale), ce qui a donné de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux grandes variations de manière à conserver les propriétés recherchées. L'expression du terme d'échange-corrélation s'écrit sous sa forme générale [145],

$$E_{xc}[n_\alpha, n_\beta]^{GGA} = \int n(r) \epsilon_{xc} [n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r \quad (18)$$

Le potentiel d'échange de corrélation est calculé à partir de,

$$V_{xc}^{LDA}(x) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{xc}(\rho_{up}, \rho_{down}) + \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho_{up}, \rho_{down})}{\delta \rho_\sigma(r)} \rho(r) \quad (19)$$

## II.5. Résolution de l'équation Kohn-Sham par la méthode du pseudo-potentiel

Dans la théorie des pseudo-potentiels, la liaison chimique dans les molécules et les solides est dominée par les électrons de valence des atomes. Un pseudo-potentiel est une approximation du potentiel réel. En effet, cette approximation a considéré le potentiel d'interaction de Coulomb du noyau et les effets des électrons du noyau sont fortement liés à un potentiel efficace, n'interagissant qu'avec les électrons de valence. Le problème n'est traité donc qu'avec les électrons qui participent à la formation des liaisons chimiques. Cette approximation est très avantageuse en termes de réduction du temps de calcul. L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence, ce qui confirme que seuls les électrons périphériques (minoritaires) contribuent à la formation de liaisons chimiques, alors que les électrons du noyau sont fortement liés au noyau atomique et sont peu sensibles à l'environnement proche des électrons de valence. Cette approximation consiste à résoudre des équations plus réduites, puisque seuls les électrons de valence sont pris en compte, les orbitales du cœur sont figées "approximation à cœur gelé".

Une base d'onde plane nécessite un très grand nombre d'ondes, pour mieux décrire le système. Les vagues de faible participation au développement de la base (de quoi) sont alors supprimées, celles dont l'énergie est inférieure en valeur absolue à une certaine énergie nommée  $E_{\text{cut-off}}$  (et après c'est quoi la suite). Cette base (de quoi), bien que réduite, n'est cependant pas bien adaptée, car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales électroniques fortement liées. Une amélioration significative a été l'introduction de la condition de conservation des normes [146], qui a permis de définir des pseudo-potentiels sans paramètres ajustables, et d'obtenir des résultats plus précis.

Parce que les pseudo-potentiels pour un système donné ne sont pas uniques, mais ils peuvent être créés pour un système spécifique afin de reproduire les propriétés des électrons de valence dans un calcul tout électronique. Malgré les performances de cette méthode, un problème numérique de taille persiste du fait de la "dureté" de ces pseudo-potentiels, qui nécessite un très grand nombre d'ondes planes. L'approche « ab-initio norm-conserving » a été étendue par David Vanderbilt [147], avec la création de pseudopotentiels ultra-mous. En effet, les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure élevées sont appelés "durs", par rapport aux pseudo-potentiels dits "mous".

Vanderbilt a développé une base d'onde inférieure à ces pseudo-potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure inférieures. Ces pseudo-potentiels sont appelés "ultra-doux", et permettent d'étudier des systèmes complexes et volumineux. Une autre approche du noyau gelé qui évite les problèmes dus

aux pseudo-potentiels "ultra-doux" est le PAW (Projector Augmented-Wave), développé par Blöchl [148] implémenté dans le code QUANTUM ESPRESSO. [149] Comme les fonctions d'onde de cœur oscillent énormément dans la région proche du noyau, un grand nombre d'ondes planes sera donc nécessaire pour les décrire correctement. La taille de la base d'onde plane est équivalente à celle des pseudo-potentiels ultra-doux (taille minimale), mais nous ont permis d'avoir également accès à la "vraie" densité électronique du système. La méthode PAW est une méthode précise comme une méthode "tous électrons".

## II.6. Approches correctives

### II.6.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été reconnue, pour sa capacité théorique à décrire les propriétés de l'état fondamental des molécules et des solides. Cette méthode est valable pour de petites densités variables. Le potentiel de cette théorie réside dans le fait qu'elle traite également l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation, ce qui n'est pas réalisé avec la méthode Hartree-Fock. Cependant, certaines prévisions de la LDA sont en désaccord avec l'expérience. Par exemple, l'énergie cohésive de la plupart des solides et l'énergie de liaison des molécules sont souvent surestimées, tandis que leur distance d'équilibre est sous-estimée. Un autre exemple est celui de l'approximation LSDA basée sur la théorie des gaz d'électrons homogènes. Il semble logique d'attribuer le désaccord observé pour ce type de matériau à la présence d'électrons fortement localisés, ce qui engendre une densité qui n'est plus lentement variable et génère des inhomogénéités dans les résultats. L'énergie de corrélation évaluée par LSDA est alors sous-évaluée et ne corrige pas suffisamment le terme de répulsion de Coulomb. Pour réduire le désaccord résultant de l'application pratique de la théorie de Kohn-Sham, de nombreuses améliorations ont été proposées pour corriger l'approximation. La question est donc de savoir si ce désaccord et en particulier l'erreur sur la prédiction de la bande interdite dans les calculs DFT-GGA est imputable à l'utilisation du GGA ou inhérente à la DFT elle-même. Pour les systèmes périodiques, l'équation KS pour une fonction d'onde à un seul électron s'écrit :

$$\left( \frac{-\nabla^2}{2} + V_{eff,\sigma}^{KS}(r) \right) \psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma} \psi_{i,\sigma}(r) \quad (20)$$

Avec  $V_{eff,\sigma}^{KS}(r) = V_{ext} + V_H + V_{XC,\sigma}$  est le potentiel effectif multiplicatif, qui est la somme du potentiel externe, Hartree et le terme de corrélation d'échange (XC). Le dernier terme est donné approximativement, tandis que les autres termes sont calculés numériquement.

La DFT ne peut pas prédire les propriétés des états excités, bien que les équations KS sous-estiment l'écart des semi-conducteurs ou des isolants. Une des méthodes pour mieux estimer l'écart est la fonction hybride [150], qui est une fraction de l'échange exact et qui remplace une fraction de l'approximation LDA / GGA. Nous proposons d'étudier les approches suivantes :

## II.6.2. L'approximation VDW

Les interactions de Van der Waals (vdW) sont omniprésentes dans les molécules et la matière condensée, et jouent un rôle crucial dans la détermination de la géométrie, de la stabilité et des propriétés d'une grande variété de systèmes. La prédiction précise de ces interactions à partir des premiers principes est un défi important, car ce sont des phénomènes mécaniques quantiques intrinsèques qui résultent de corrélations entre de nombreux électrons au sein d'un système moléculaire donné. L'interaction de van der Waals (vdW) ou de dispersion entre des sections éloignées d'un système de matière moléculaire ou condensée est une composante de l'énergie de corrélation. La partie de l'énergie de corrélation que l'on peut clairement distinguer comme énergie de vdW est généralement beaucoup plus petite que, disons, une énergie de liaison covalente. L'énergie de vdW-MB [151] est calculée par diagonalisation exacte de l'hamiltonien correspondant à un ensemble d'oscillateurs harmoniques quantiques tridimensionnels isotropes couplés :

$$H = \frac{-1}{2} \sum_{p=1}^N \nabla_{\vec{x}_p}^2 + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \omega_p^2 \omega_p^2 + \sum_{p>q}^N \omega_p \omega_q F_{pq} \sqrt{\alpha_p \alpha_q} \chi_p \chi_q \quad (21)$$

où  $\chi_p = \sqrt{m_p \mu_p}$  est défini en termes de  $\mu_p$ , le déplacement d'un oscillateur donné  $p$  par rapport à sa position d'équilibre, et  $m_p = (p \omega_p^2)^{-1}$ . Dans l'équation ci-dessus, les deux premiers termes correspondent respectivement à l'énergie cinétique et potentielle pour les oscillateurs individuels. Le dernier terme de l'hamiltonien décrit le couplage entre oscillateurs via le tenseur d'interaction dipôle-dipôle. Les paramètres d'entrée  $\alpha_p$  and  $\omega_p$ , pour chaque oscillateur sont définis comme des fonctionnelles de la densité électronique auto-cohérente, en utilisant la méthode de Tkatchenko-Scheffler [152]. Pour tous les calculs DFT, la fonction Perdew-Burke-Ernzerhof a été utilisée [153]. L'énergie d'interaction vdW-MB pour le système à plusieurs corps complet est calculée comme la différence entre les énergies du point zéro des oscillateurs couplés et non couplés, dans laquelle  $\lambda_p$  sont les valeurs propres de la matrice hamiltonienne vdW-MB. Dans la formulation standard de l'hamiltonien, dans laquelle l'expression classique pour le tenseur d'interaction dipôle-dipôle est utilisée, l'énergie vdW-MB aurait une composante imaginaire du fait que l'interaction dipôle-dipôle diverge sur

de courtes distances, c'est-à-dire, la catastrophe de polarisation bien connue. Parce que nous ne sommes intéressés qu'au calcul de l'énergie de vdW à plusieurs corps à longue distance, le tenseur d'interaction dipôle-dipôle dérivé du potentiel de Coulomb a été utilisé, et il est atténué à de courtes distances inter oscillateurs, selon l'expression suivante (26) :

$$W(r_{pq}) = \left( 1 - \exp \left( - \left( \frac{r_{pq}}{R_{pq}^{vdW}} \right)^\beta \right) \right) / r_{pq}, \quad (22)$$

où  $r_{pq}$  est la distance entre les oscillateurs p et q,  $\beta$  est un paramètre de séparation de plage qui contrôle la vitesse à laquelle  $W(r_{pq})$  atteint l'asymptote  $1/r_{pq}$  à longue portée, et  $R_{pq}^{vdW} = R_p^{vdW} \pm R_q^{vdW}$  définit la Longueur de corrélation de vdW en termes de rayons de vdW individuels, également définis comme la fonctionnelles de la densité (25). En utilisant ce tenseur d'interaction dipôle-dipôle modifié dans l'équation 22 on peut éviter la divergence en champ proche, et par conséquent toutes les composantes d'énergie vdW-MB rapportées ici sont réelles. Les valeurs optimisées du paramètre  $\beta$  ont été montrées être égales à 2.56 et 2.76 pour les modèles vdW-MB et vdW-TB, respectivement.

### II.6.3. L'approximation DFT-D3

La Force de dispersion est présente lorsque la distribution de charge dans une molécule n'est pas statique, mais elle fluctue même pour des positions fixes des noyaux. La distribution du nuage électronique à un instant t peut être différente de la distribution moyenne. La molécule présente alors un moment dipolaire instantané, qui influence la distribution du nuage électronique des molécules proches, induisant des nouveaux moments dipolaires. L'énergie de dispersion est d'autant plus importante, que les molécules sont volumineuses (e.g. la polarisabilité des deux molécules est grande). Grimme a proposé une forme de correction pour le traitement des effets de dispersion manquante dans la DFT, et elle est actuellement la plus utilisée. Cette correction se fait par l'ajout de termes correctifs empiriques dépendant du nombre d'atomes N, du coefficient de dispersion  $C_{ij}$  pour la paire d'atome i et j, de la distance interatomique  $R_{ij}$ , d'un facteur d'échelle  $S_6$  et d'une fonction d'amortissement  $f_{dmp}(R_{ij})$  telle que :

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} - E_D \quad (23)$$

Où  $E_D$  l'énergie de dispersion est exprimé comme suivant :

$$E_D = -S_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (24)$$

Avec

$$f_{dmp}(R) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha(\frac{R}{R_0}-1)}} \quad (25)$$

$\alpha$  est un paramètre qui est ajusté, et  $R_0$  est la somme des rayons atomiques de Van der Waals [154]. Cette correction de dispersion a été développée par Grimme en incluant un terme de non-additivité à trois corps noté  $E^{ijk}$  [155], la correction de dispersion résultante est qualifiée de correction de troisième génération « D3 » :

$$E_{disp} = E^{(2)} - E^{(3)}, \quad (26)$$

Avec

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \sum_{n=6,8,10,\dots} S_n \frac{C_n^{ij}}{r_{ij}^n} f_{d,n}(R_{ij}), \quad (27)$$

Tel que:

$$f_{d,n}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6\left(\frac{R_{ij}}{s_{r,n}R_0}\right)^{-a_n}} \quad (28)$$

où  $a_n$  est un paramètre qui est ajusté. Le dernier terme de  $E_{disp}$  a pour expression :

$$E^{(3)} = \sum_{ijk} f_{d,(3)}(\bar{R}_{ijk}) E^{ijk} \quad (29)$$

Plus récemment, Tkatchenko et Scheffler ont calculé d'une manière non empirique les coefficients de dispersion  $C_6$  [156]. La nouvelle méthode D3 peut être couplée avec toute sorte de DFT standard, elle est applicable à tous les éléments (molécule et solide), et réalise une précision d'environ 10% en dessous de la méthode Cluster couplé simple-double et triple perturbatif (CCSD(T)). Ceci est valable pour les

complexes en interaction de vdW, ainsi que pour les interactions intramoléculaires non covalentes, qui produisent très souvent des problèmes conformationnels.

#### II.6.4. L'approximation HSE

Le Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) a examiné le potentiel hybride fonctionnel de Coulomb [157,158]. HSE offre une alternative efficace aux hybrides traditionnels. Les résultats pour diverses propriétés moléculaires sont comparables aux fonctionnels hybrides traditionnels. Pour rendre l'échange Hartree-Fock (HF) traitable dans des systèmes étendus, les interactions d'échange doivent être tronquées artificiellement ou leur décroissance spatiale accélérée. Les schémas de troncature sont très utiles pour les systèmes avec des distributions de charges localisées où l'échange HF se désintègre rapidement sur la distance. Dans les systèmes délocalisés, cependant, la troncature entraîne de graves problèmes de convergence dans la procédure de calcul de champ auto-cohérent (SCF), ainsi que des incertitudes dans l'énergie prédite du système. La deuxième option, accélérant la décroissance spatiale, contourne ces deux problèmes, mais néglige toujours les interactions qui pourraient être physiquement importantes. La fonctionnelle HSE reprend cette seconde approche, mais compense les interactions négligées. La décroissance de l'interaction d'échange HF est accélérée en remplaçant le potentiel de Coulomb en  $1/r$  complet par un potentiel filtré. Ces potentiels de Coulomb blindés sont largement utilisés en physique du solide [159]. Le potentiel de Coulomb blindé est basé sur une division de l'opérateur de Coulomb en composants à courte portée (SR) et à longue portée (LR). La fonction HSE utilise la fonction d'erreur, pour effectuer cette division, car elle conduit à des avantages de calcul dans l'évaluation des intégrales d'échange HF à courte portée. [160,161] Le partitionnement suivant est utilisé :

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \quad (30)$$

$$\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} = SR \text{ and } \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} = LR \quad (31)$$

Où  $\text{erfc}$  est la fonction d'erreur complémentaire  $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$ , et  $\omega$  est un paramètre ajustable. Pour 0, le terme à longue portée devient nul et le terme à courte portée est équivalent à l'opérateur Coulomb complet. L'inverse est le cas pour  $\omega \rightarrow \infty$ .

La fonction hybride HSE est basée sur la fonction hybride d'échange-corrélation PBE (PBE0) développée par Adamo. [162] Cependant, le terme d'énergie d'échange est divisé en composants SR et LR et le terme de longue portée HF est négligée, mais compensée par le terme de longue portée PBE. Il en résulte la forme suivante pour l'énergie d'échange et corrélation :

$$E_{XC}^{HSE} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_X^{\omega PBE,SR}(\omega) + E_X^{\omega PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE} \quad (32)$$

Où  $E_X^{HF,SR}(\omega)$  est l'échange SR HF.  $E_X^{\omega PBE,SR}(\omega)$  et  $E_X^{\omega PBE,LR}(\omega)$  sont les composants à courte et longue portée de la fonction d'échange PBE,  $\omega = 0.15a_0^{-1}$  est le paramètre de division et  $a = 1/4$  est la constante de mélange HF.

## II.7. Optimisation, prédiction, et caractérisation des matériaux 2D.

### II.7.1. Optimisation structurale

Dans le processus d'optimisation structurale, on effectue un calcul de l'énergie totale du système en résolvant l'équation de Schrödinger du système à plusieurs corps ( $H|\psi_\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda|\psi_\lambda\rangle$ ,  $E_{tot} = \sum_\lambda f_\lambda \varepsilon_\lambda + E_{ion}$ ), et les forces sur chaque atome ( $\vec{F} = \nabla_i E_{tot} = -\nabla_i(\sum_\lambda f_\lambda \varepsilon_\lambda) - \nabla_i E_{ion}$ ). Sur la base des forces exercées sur chaque atome, un nouvel ensemble de coordonnées du système est prédit en résolvant l'équation du mouvement (réf dans l'espresso quantique). Lorsque la différence d'énergie et les forces obtenues à partir de deux étapes adjacentes atteignent les critères (par exemple,  $10^{-4}$  eV pour l'énergie et  $10^{-3}$  pour eV/Å pour la force, respectivement), le système est considéré comme complètement détendu. La structure optimisée avec une symétrie donnée sera obtenue en mettant à l'échelle les constantes de réseau du système et en répétant le même processus de relaxation mentionné ci-dessus, pour chaque ensemble de constantes de réseau mises à l'échelle. Enfin, le système mis à l'échelle avec la plus faible énergie est la structure optimisée à l'équilibre.

Pour prédire les nouvelles structures, un processus d'optimisation globale est nécessaire, où les structures avec différentes symétries géométriques seront optimisées. Les structures sans minimum d'énergie locale, pendant le processus d'optimisation, indiquent que de telles structures sont énergétiquement instables, et les structures avec un minimum d'énergie locale démontrent qu'elles sont énergétiquement stables et existent.

### II.7.2. Vibration du réseau et dispersion des phonons

Même si les structures cristallines étudiées pourraient être énergétiquement stables à partir du processus d'optimisation, elles peuvent ne pas être dynamiquement stables, si l'une de leurs basses fréquences de vibration du réseau est négative. Par conséquent, pour prédire une nouvelle structure 2D, il faut vérifier, en plus du calcul de l'énergie totale, les fréquences de vibration du réseau et le spectre de dispersion des phonons. La stabilité dynamique des matériaux 2D peut être examinée à partir de l'analyse des modes vibrationnels du réseau en utilisant la combinaison de l'équation de

transport de phonon de Boltzmann et des calculs de phonons des premiers principes, tels qu'implémentés dans le code PHONOPY [163] ou dans le code Quantum Espresso [164], qui peuvent utiliser directement les constantes de force calculées par la théorie des perturbations de la fonctionnelles de la densité. Généralement, le spectre de phonons d'un matériau peut être déterminé par les premiers principes des calculs de phonons, en se basant sur l'approximation harmonique, et en considérant le déplacement de chaque atome autour de sa position d'équilibre. La matrice de constante de force s'exprime comme suit :

$$C_{i\alpha,j\beta}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{i\alpha}(\vec{R}) \partial u_{j\beta}(\vec{R}')} \quad (33)$$

Tel que,  $E$ ,  $u$ ,  $\vec{R}$  et  $\vec{R}'$ ,  $i$  et  $j$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ , sont respectivement l'énergie total du system, le déplacement atomique autour de la position d'équilibre, les vecteurs de réseau, et les positions atomiques dans la cellule unitaire et les directions des axes de coordonnées. La matrice dynamique s'exprime comme suit :

$$D_{i\alpha,j\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\vec{R}} C_{i\alpha,j\beta}(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \quad (34)$$

Tel que,  $M_i$  et  $M_j$  sont les masses des  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  atomes, et  $\vec{q}$  est le vecteur d'onde. La propriété dynamique des atomes dans l'approximation harmonique est obtenue en résolvant le problème des valeurs propres de la matrice dynamique :

$$\omega^2(\vec{q}) u_{i\alpha}(\vec{q}) = \sum_{j\beta} D_{i\alpha,j\beta}(\vec{q}) u_{j\beta}(\vec{q}) \quad (35)$$

L'activité de diffusion Raman associée à un mode vibrationnel donné est liée au changement de polarisabilité électrique des matériaux, dû aux déplacements en mode normal des atomes. Les ingrédients essentiels sont les gradients de polarisabilité par rapport aux coordonnées nucléaires [165] :

$$\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial R_k} = - \frac{\partial^3 E}{\partial G_i \partial G_j \partial R_k} = \frac{\partial^2 F_k}{\partial G_i \partial G_j} \quad (36)$$

Avec  $G_i$  et  $G_j$  sont la  $i^{\text{ème}}$  et la  $j^{\text{ème}}$  composante d'un champ électrique externe, et  $F_k$  est la force calculée sur la  $k^{\text{ème}}$  coordonnée atomique.

### II.7.3. Densité électronique et structure de bande

En physique de la matière condensée, la densité électronique d'états (DOS) d'un système décrit le nombre d'états par intervalle d'énergie, à chaque niveau d'énergie disponible il quantifie le nombre d'états électroniques susceptibles d'être occupés. La densité d'états est obtenue comme le nombre d'états électroniques par unité de volume, par unité d'énergie, pour des énergies d'électrons proches de  $\varepsilon$ :

$$\vec{n}(\varepsilon_i) = (N(\varepsilon_i) - N(\varepsilon_{i-1}))/\Delta\varepsilon, \quad (37)$$

où  $\Delta\varepsilon$  est la distance entre deux points très proches, et  $N(\varepsilon_i)$  est l'intégrale du

$$DOS: N(\varepsilon_i) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_i} n(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (38)$$

Cette méthode conserve exactement le nombre total d'électrons. Le DOS élevé à un niveau d'énergie spécifique signifie qu'il existe de nombreux états disponibles pour l'occupation. Un DOS de zéro signifie qu'aucun état ne peut être occupé à ce niveau d'énergie. La fonction de densité d'états est importante pour les calculs d'effets, basés sur la théorie des bandes. La structure de bande électronique d'un solide décrit la gamme d'énergies,  $\varepsilon \rightarrow_{ik}$ , qu'un électron dans le solide peut avoir (appelées bandes autorisées) et les gammes d'énergie qu'il ne peut pas occuper (appelés bandes interdites). Il est déterminé en résolvant l'équation de Schrödinger à un seul électron :  $H\psi \rightarrow_{ik} = \varepsilon\psi \rightarrow_{ik}$ , avec  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde donné par  $\vec{k} = n_1 \vec{B}_1 + n_2 \vec{B}_2 + n_3 \vec{B}_3$ . Les vecteurs de réseau réciproques  $\{\vec{B}_i\}$  dans l'espace des k sont déterminés à partir des vecteurs de réseau réel :  $\vec{B}_1 = \frac{2\pi(\vec{A}_2 \times \vec{A}_3)}{A_3 \cdot (\vec{A}_1 \times \vec{A}_2)}$ ,  $\vec{B}_2 = \frac{2\pi(\vec{A}_3 \times \vec{A}_1)}{A_3 \cdot (\vec{A}_1 \times \vec{A}_2)}$ ,  $\vec{B}_3 = \frac{2\pi(\vec{A}_1 \times \vec{A}_2)}{A_3 \cdot (\vec{A}_1 \times \vec{A}_2)}$ . Pour les systèmes à deux dimensions (2D),  $\vec{k} = n_1 \vec{B}_1 + n_2 \vec{B}_2$ , avec  $\vec{B}_1 = \frac{2\pi(\vec{A}_2 \times \vec{n})}{|\vec{A}_1 \times \vec{A}_2|}$ ,  $\vec{B}_2 = \frac{2\pi(\vec{n} \times \vec{A}_1)}{|\vec{A}_1 \times \vec{A}_2|}$ , avec  $\vec{n}$  est le vecteur unité perpendiculaire au plan 2D. La théorie des bandes est une représentation des bandes de la structure électronique, en examinant les fonctions d'onde de la mécanique quantique autorisées, pour un électron dans un grand réseau périodique d'atomes ou de molécules. La formation de bandes est principalement une caractéristique des électrons les plus externes (électrons de valence) de l'atome, qui sont ceux impliqués dans la liaison chimique et la conductivité électrique. Les orbitales internes des électrons ne se chevauchent pas à un degré significatif, leurs bandes sont donc très étroites.

## II.8. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) est une approche, qui décrit les excitations électroniques. Similairement au premier théorème de Hohenberg et Kohn de la DFT, le théorème de Runge-Gross [166] établit une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel dépendant aussi du temps  $v[\rho(r,t)]$ ; dès lors le potentiel et la fonction d'onde seront dépendantes de la densité. Récemment van Leeuwen a généralisé le théorème de Runge-Gross aux systèmes moléculaires [167]. De la même manière, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps devront être dérivées. En supposant qu'il existe un système de référence dépendant du temps sans interaction avec un potentiel extérieur  $v_s(r,t)$ , dont la densité électronique  $\rho_s(r,t)$  est égale à la densité exacte du système réel avec interaction  $\rho(r,t)$ .

$$\rho(r, t) = \rho_s(r, t) = \sum_i^N |\phi(r, t)|^2 \quad (39)$$

Si le potentiel extérieur existe, on peut déduire les équations de Kohn et Sham dépendantes du temps :

$$E[\rho(r), t] = T_s[\rho(r)] + \int V_{eff}[\rho(r, t)] \rho(r, t) dr \quad (40)$$

$$V_{eff}[\rho(r, t)] = V_{ne}(r, t) + \int \frac{\rho(r', t)}{r-r'} dr' + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r, t)} \quad (41)$$

Il suffit ensuite de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$[T_s + v_{eff}] \psi_i(r, t) = i \frac{\partial \psi_i(r, t)}{\partial t} \quad (42)$$

Le calcul des états excités avec la TD-DFT est plus rapide que les méthodes ab initio. La théorie de la réponse linéaire est appliquée à la densité de charge d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant dans le temps. La polarisabilité dynamique est obtenue à partir de la réponse du moment dipolaire, et les énergies d'excitations sont alors calculées comme les pôles et les forces d'oscillateurs comme les résidus de cette réponse développé dans la base des états propres de l'opérateur hamiltonien DFT. Des fonctions d'onde sont déterminées à posteriori, pour les états excités, sous la forme de combinaisons linéaires de simples excitations à partir du déterminant Kohn-Sham. Cette méthode n'est valable que dans la limite d'une fonctionnelle de la densité exacte. En pratique, elle est très sensible au mauvais comportement du potentiel d'échange-corrélation à longue

portée, là où la densité est la plus polarisable. En conséquence les énergies calculées pour les états excités à transfert de charge peuvent s'en trouver gravement affectées [168, 169]. Cette méthode, adaptée aux systèmes de grande taille du fait de son coût modique, n'est donc pas encore fiable dans tous les cas, et doit être utilisée avec précaution.



# CHAPITRE III: Enhanced photocatalytic activity of phosphorene under different pH values using density functional theory (DFT)

H. Mamori<sup>a,b,c</sup>, O. Mounkachi<sup>a</sup>, A. El kenz<sup>a</sup>, A. Taleb<sup>c,d</sup>, M. Hamedoun<sup>b</sup>, A. Benyoussef<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI), Faculty of science-Mohammed V University, B.P. 1014, Rabat, Morocco*

<sup>b</sup>*Materials and Nanomaterials Centre, Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research, MAScIR, Rabat, Morocco*

<sup>c</sup>*PSL Research University, Chimie ParisTech - CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France*

<sup>d</sup>*Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75231 - Paris France.*

### III.1. Résumé

Le phosphorène, un nouveau matériau bidimensionnel, qui a fait l'objet de plusieurs études théoriques en tant que matériau prometteur dans le domaine de la photocatalyse. Les propriétés structurales et électroniques du phosphorène ont été étudiées, en utilisant l'approximation HSE à la base de la fonction hybride. L'effet d'adsorbats de molécules à la surface du phosphorène a été étudié, pour diverses espèces chimiques, tels que la molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), l'ion hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), l'atome et l'ion d'hydrogène ( $\text{H} / \text{H}^+$ ), la molécule d'hydroxyde ( $\text{OH}$ ), et enfin l'ion hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ). L'efficacité du phosphorène comme photocatalyseur sous vide a été évaluée à différentes valeurs de pH. Le pH=8 a été montré être la valeur appropriée, pour que le phosphorène pure sans adsorbats en surface soit un meilleur photocatalyseur. Le cas de la bande plate a été corrigé pour les potentiels oxydants et réducteurs du phosphorène, mais les ions  $\text{OH}^-$  des solutions basiques limitent les propriétés photocatalytique du phosphorène. Les résultats obtenus ont montré que le phosphorène, dans une solution neutre (pH = 7) manifeste des propriétés photocatalytiques, qui peuvent favoriser la séparation de la molécule d'eau.

## III.2. Introduction

A photocatalyst is a material where the absorption of photons from sunlight can induce the creation of pairs electron-hole to initiate redox reactions for Hydrogen production [170,171], a number of photocatalyst materials have been developed and they can be divided into three generations. The first generation was based on metals with only ultraviolet absorption, the second generation concerns also metals but with a visible light absorption and the third one was based on two dimensional materials with visible light absorption. The first and second generations gives low hydrogen conversion which induce a low photocatalytic efficiency, while the third is the one who can remediate this issue due to the unique structural, electronics, and optical properties [171]. Recently, a new two-dimensional material named phosphorene has been successfully synthesized from bulk black phosphorus structure [172]. The material presents a new and interesting structural [173], electronic [174], and optical properties [175]. Black phosphorus is the most stable structure of phosphorus than others allotropic forms like white, red, and violet phosphorus [176]. The research on the potential application of phosphorene in single- or few-layers has been demonstrated for several applications such as photovoltaic [177], photocatalysis [171,178] electronics [179], photonics [180], and batteries [181, 182]. This large area of applications, in contrast to those of graphene and transition-metal dichalcogenides, can explained by the intrinsic structure, mechanical anisotropy, the electronic, optoelectronic, and thermoelectric properties of phosphorene. These properties are related to its puckered structure, where the bond angle along the zigzag direction is  $96.34^\circ$  and the adjacent P-P bond length is  $2.224 \text{ \AA}$ , the corresponding dihedral angle along the zigzag direction is  $103.09^\circ$  with the connecting bond length P-P is  $2.244 \text{ \AA}$ .

A few layers of phosphorene have a weak Van der Waals interlayer interaction and a strong one in covalent bonding plan [183]. The interlayer distance depends on the stacking order and can be adjusted from  $3.21 \text{ \AA}$  to  $3.73 \text{ \AA}$  [184], which facilitate the mechanical exfoliation for single- or few-layers of phosphorene production. Phosphorene is a p-type semi-conductor material with a band gap dependence on layers number and can be changed from  $0.3 \text{ eV}$  to  $2 \text{ eV}$ , this character was named quantum confinement effect and result in high absorption range [185]. Although black phosphorus is the most stable allotrope of phosphorus, whereas it is still unstable under ambient conditions due to the  $sp^3$  hybridization, which affects its applications under ambient conditions [186, 187].

In this theoretical work based on the DFT calculations, we have studied the effect of different adsorbed chemical elements such as H,  $H^+$ , OH,  $OH^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_2O$  on the structural and electronic properties for one-layer of phosphorene. Also, the potential application of ML phosphorene as a photocatalyst in vacuum was described and analyzed using different pH values.

### III.3. Calculation details

This work was based on density functional theory (DFT), using Quantum espresso code (PW) [188], with  $2 \times 2 \times 1$  supercell using Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) approximation [189]. The cell parameters and atomic positions were successfully relaxed to find the equilibrium structure. The structure convergence was achieved with a cutoff energy of 500 eV, K-points of  $5 \times 5 \times 1$  for structural relaxation, and  $15 \times 15 \times 1$  for properties calculation. In order to prevent interaction between periodic images, we introduced a vacuum thickness of 12 Å in the z-axis. The relaxation convergence for ions and electrons was about  $1 \times 10^{-6}$  eV. Based on the optimized structure, self-consistent calculation was applied to extract the electronic properties using norm conserving pseudopotential and the projector augmented wave (PAW) functional [190]. As it is known, the exchange-correlation (XC) functionals in the local DFT methods like the generalized gradient approximation (GGA) [191,192], underestimate dramatically the band gap ( $E_g$ ) due to the existence of a derivative discontinuity of the energy with respect to the number of electrons in the system. To substantially improved the band gap value, we include 25% of the exact Hartree-Fock (HF) exchange in the Coulomb potential by using the screened hybrid functional of Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [193]. The optical response for phosphorene was obtained using HSE and time dependent density functional theory (TDDFT). All The atomic positions and lattice vectors are kept the same as those in the lowest energy structure found for GGA-PBE functional.

### III.4. Results and discussion

The relaxed phosphorene structure using GGA-PBE approximation has an orthorhombic crystal structure with the space group  $Cmca$  (64), each P atom is directly bonded to three other neighbouring atoms via covalent bonds as shown in Figure 15 (a), where each atom has two neighbours at 2.224 Å, and a third one at 2.26 Å. The structure of phosphorene is puckered; result from the remaining lone pairs in each P atom, having a single-layer with honeycomb-like lattice with bond angles of  $96.34^\circ$  and  $103.09^\circ$  which is consistent with reference [194]. The x axis is referred to the zigzag direction, whereas the y axis is referred to as the armchair direction. The obtained band gap using GGA-PBE and HSE are 0.9 eV (Figure 15(b)) and 1.66 eV (Figure 15(c)), respectively, which is in good agreement with other theoretical works [195, 196].

#### III.4.1. Phosphorene adsorbed molecules and ions

The adsorption structures of molecules and ions on different phosphorene sites are investigated. In our calculations, four different adsorption sites on the phosphorene surface are modeled: the top site, the hollow site, the bridge1 site, and the bridge2 site [(Figure 16), we now

examine the energetic and thermodynamical stability of the adsorbed molecules and ions on the stable site by calculating the cohesive energy per unit area at different concentration.

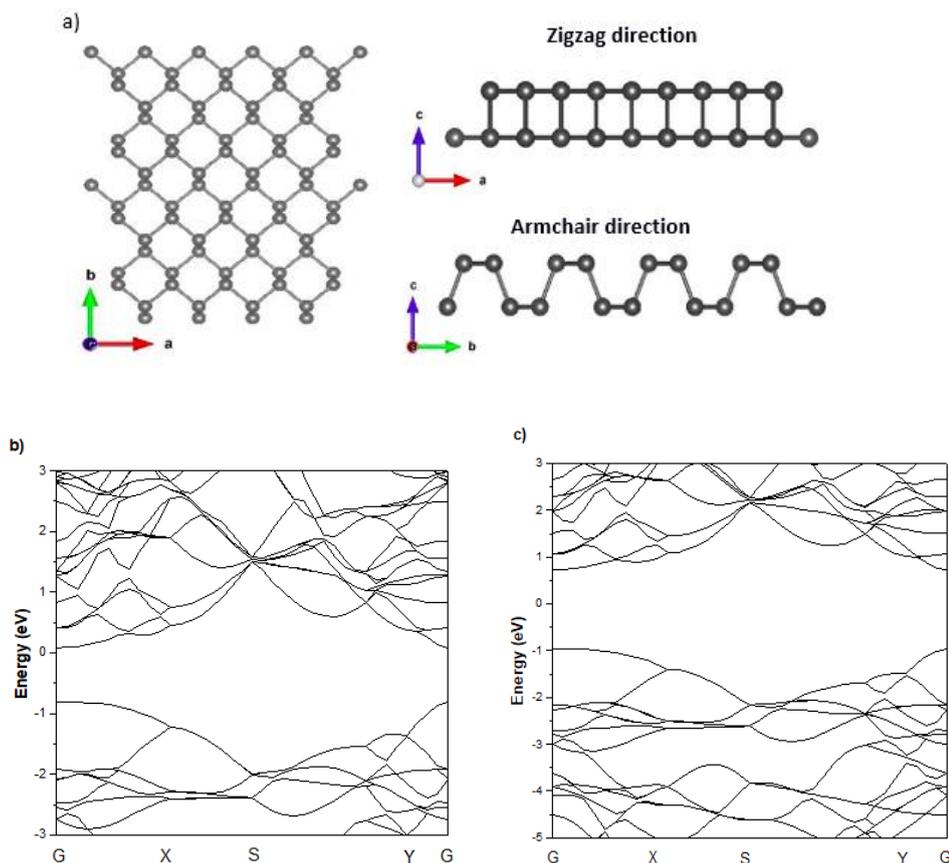
$$E_{coh} = [E_{slab+Ad} - n_P E_P - n_{Ad} E_{Ad}] / S, \quad (43)$$

and the adsorption energy per unit area [197].

$$E_{ad} = [E_{slab+Ad} - E_{slab} - n_{Ad} E_{Ad}] / S. \quad (44)$$

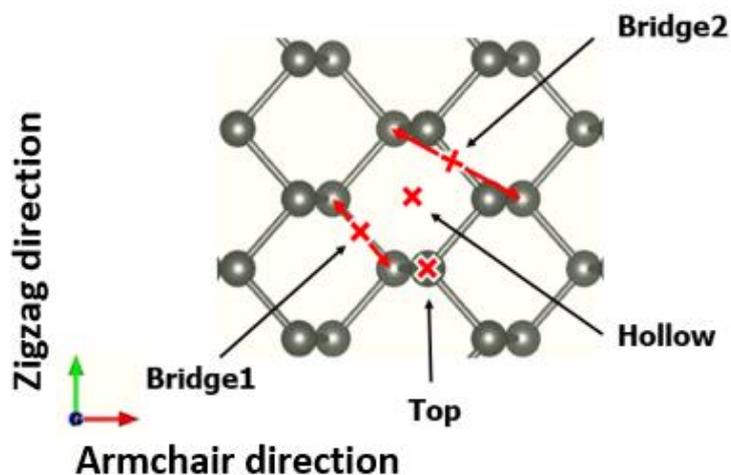
Here,  $n_{P/Ad}$  is the total number of P atoms and Adsorbed adatoms, molecules or ions in the system,  $E_{P/Ad}$  is the total energy of the isolated P atom and Adsorbed adatoms, molecules or ions, S is the area of the surface,  $E_{slab+Ad}$  and  $E_{slab}$  are the total energies of the phosphorene surface with Adsorbed molecules or ions and the clean phosphorene surface, respectively. The calculated energy requires to break the chemical bonds between the phosphorene surface and the adsorbed adatoms, molecules or ions is defined as the binding energy ( $E_b$ ) [198]:

$$E_b = - [E_{slab+Ad} - E_{slab} - E_{Ad}] \quad (45)$$



**Fig. 15** Structural properties of single-layer phosphorene (a), and electronic band structure of ML phosphorene using GGA-PBE (b) and HSE approximations (c).

The calculated  $E_{\text{coh}}$  and  $E_{\text{ad}}$  are presented in *Table 4* for the adsorbed molecules and ions at the most stable site on the phosphorene surface at different concentrations. The  $E_{\text{ad}}$  of these systems are all negative, which indicates that the structures are stable, except in the case of  $\text{OH}^-$  ions where a small positive value is shown indicate that the adsorption process is exothermic. Moreover, it can be seen from the table. 1 that the absolute adsorption and cohesive energy increases as the surface coverage increases from 0.0625 ML to 0.5 ML, which reflects that the structural stability of the adsorbed molecules and ions can be improved by increasing the surface coverage. The energy required for breaking the p- $\text{H}^+$  bond present to be the most energetic. While p- $\text{H}_2\text{O}$  present the lowest binding energy due to the weak interaction.



**Fig. 16** Four different adsorption sites on the phosphorene surface, including top, bridge1, bridge2, and hollow.

**Table 4.** Adsorption energy and surface cohesion energy for different molecules and ions adsorbed on the phosphorene surface.

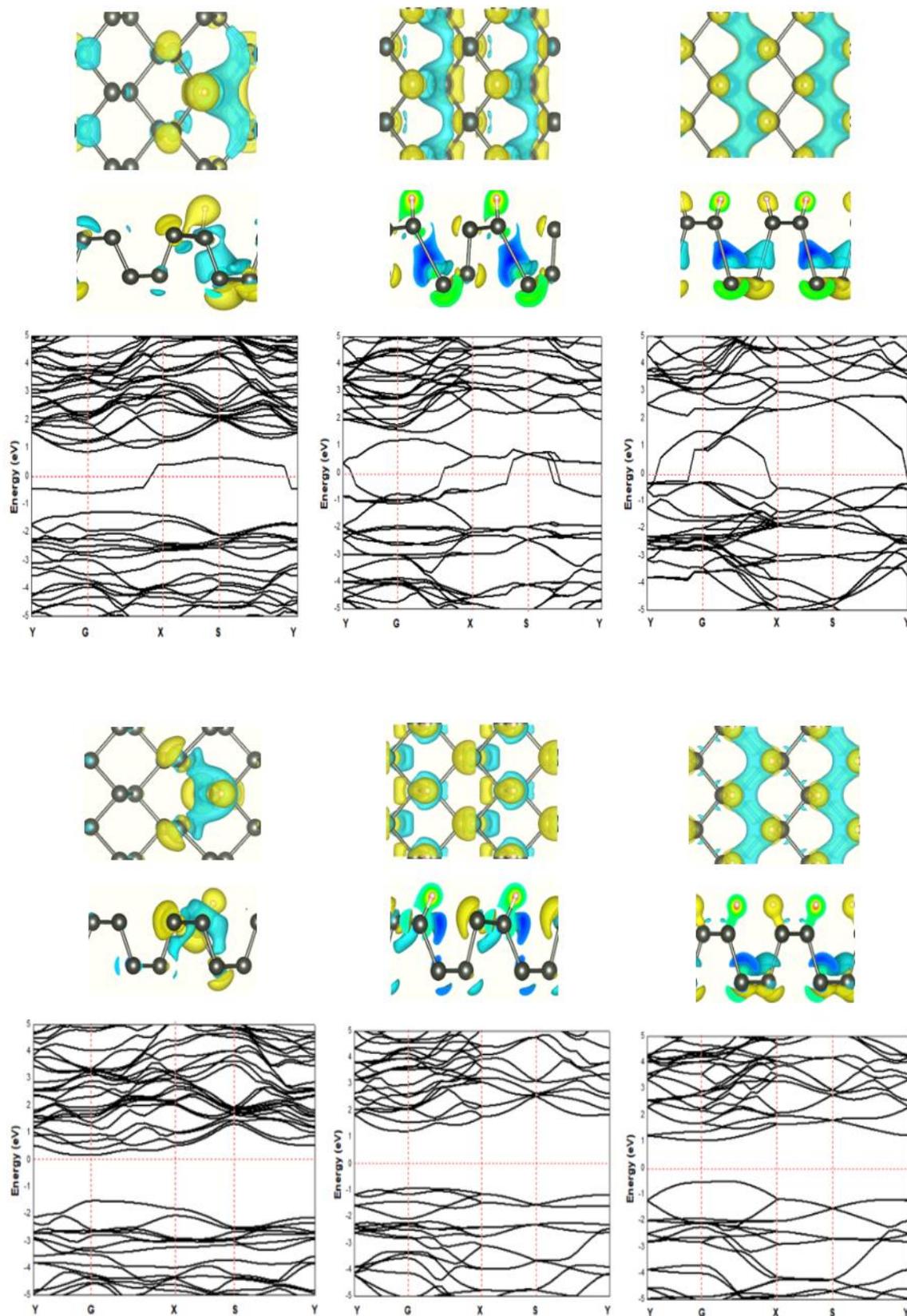
Systems	H	H <sup>+</sup>	OH	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	
<b>Adsorption Site</b>	Top	Top	Top	Top	Hollow	Bridge2	
<b>E<sub>ad</sub> (eV/Å<sup>2</sup>)</b>	<b>0.0625 ML</b>	-0.0038	-0.0249	-0.0035	0.0041	-0.0001	-0.0117
	<b>0.25 ML</b>	-0.0173	-0.0921	-0.0167	0.0194	-0.0025	-0.0553
	<b>0.5 ML</b>	-0.0392	-0.1629	-0.0388	0.0401	-0.0064	-0.0897
<b>E<sub>coh</sub> (eV/Å<sup>2</sup>)</b>	<b>0.0625 ML</b>	-0.1514	-0.1725	-0.1511	-0.1435	-0.1477	-0.1593
	<b>0.25 ML</b>	-0.1650	-0.2397	-0.1643	-0.1282	-0.1501	-0.2029
	<b>0.5 ML</b>	-0.1868	-0.3105	-0.1864	-0.1075	-0.1541	-0.2373
<b>E<sub>b</sub> (eV)</b>	<b>0.0625 ML</b>	2.0108	13.1766	1.8521	2.1696	0.0529	6.1914

The modified surface structure can extremely change the electronic properties of the phosphorene by forming new bonds at the surface of the phosphorene [188,185,191]. In order to analyze the adsorption effect of the adatoms and ions on the phosphorene surface, we first studied the charge density difference for H adatom and H<sup>+</sup> ion adsorbed on phosphorene surface, as shown in *Figure 17*. For H, the charge density is mainly shared by the H adatom and the P atom to form covalent bonds. Also, it can be seen that the H atom has a strong interaction with P atoms, result from

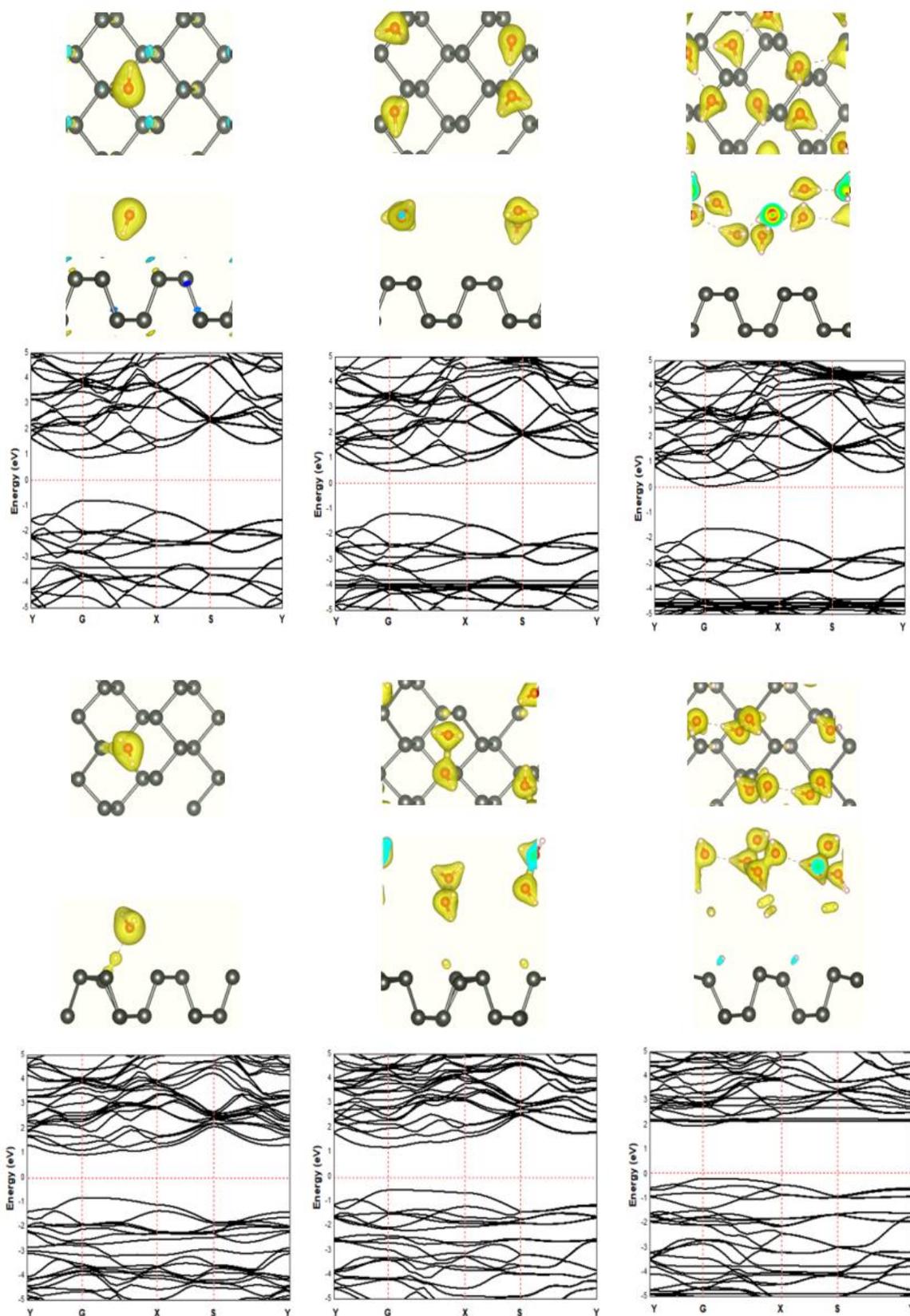
the charge accumulation between the H adatoms and P atoms. For  $H^+$  ions adsorption the results depicts that there is remarkably charge transfer from phosphorene valence band to  $H^+$  ions, leading to phosphorus- $H^+$  coordination bonds feature.

As the concentration increase from 0.0625 ML to 0.5 ML, the vdw interaction between the two planes of the phosphorene monolayer become weak due to the increase of the increase of the distance during the formation of covalent bonds between H adatoms and P atoms, while in the  $H^+$  ions the structure of phosphorene is not perturbed. To illustrate the electronic structure of the H adatoms and  $H^+$  ions adsorbed phosphorene, the band structure is presented in *Figure 17*. The H adatom with all the concentrations studied (0.0625 ML, 0.25 ML, and 0.5 ML) cause a metallic transition of the started semi-conductor nature in phosphorene, result from adding new bonds in the band gap region, while adding  $H^+$  ions, the semi-conductor nature of the phosphorene is maintained, while the fermi level shift to the valence band as the concentration of  $H^+$  ions increase causing a p-type doping, making  $H^+$  an acceptor (*Figure17*).

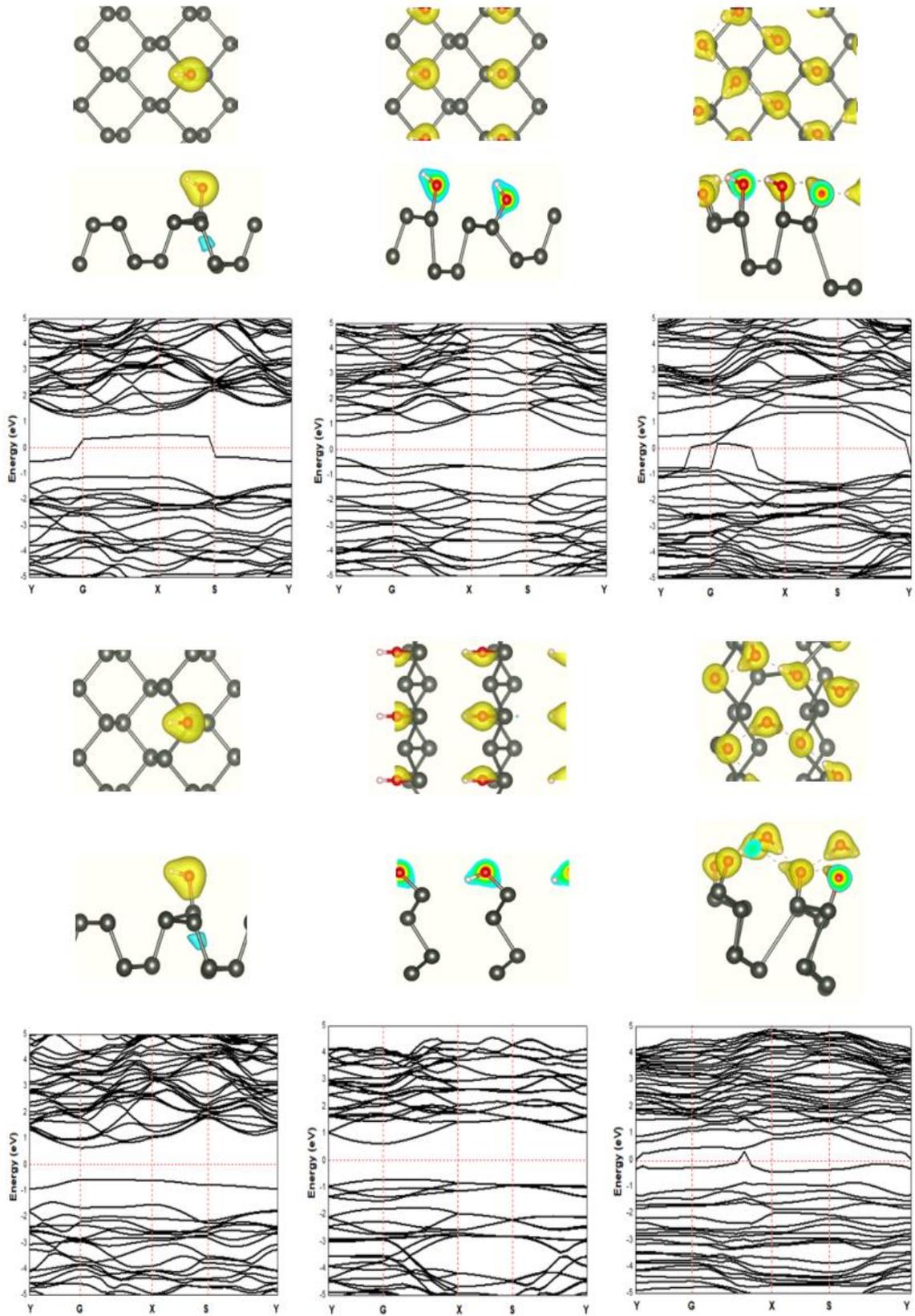
As a result of the adsorption of  $H_3O^+$  ions and  $H_2O$  molecule on the phosphorene surface (*Figure 18*), the  $H_3O^+$  ion decomposed and form  $H^+$  ion that was adsorbed on the surface and  $H_2O$  molecule that was located close to the adsorbed  $H^+$  ion, this geometry suppose that the  $H_2O$  molecule is attracted to the adsorbed  $H^+$  ion forming a  $H$  bond between the O atom and the  $H^+$  ion. As the concentration increase the  $H_2O$  molecule desorb from the phosphorene surface. For 0.5 ML concentration of adsorbed  $H_3O^+$ , some  $H^+$  ions were shown to detach from the phosphorene surface and reattach briefly to reform  $H_3O^+$  ions, before dissociating again.



**Fig. 17** The charge density difference of H and H<sup>+</sup> at a concentration at (a, g) 0.0625 ML, (b, h) 0.25 ML, and (c, i) 0.5 ML, respectively, on the phosphorene surface; the band structure of H and H<sup>+</sup> at (d, j) 0.0625 ML, (e, k) 0.25 ML, and (f, l) 0.5 ML, respectively.



**Fig. 18** The charge density difference of H<sub>2</sub>O and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> at a concentration at (a, g) 0.0625 ML, (b, h) 0.25 ML, and (c, i) 0.5 ML, respectively, on the ML phosphorene surface; the band structure of H<sub>2</sub>O and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> at (d, j) 0.0625 ML, (e, k) 0.25 ML, and (f, l) 0.5 ML, respectively.



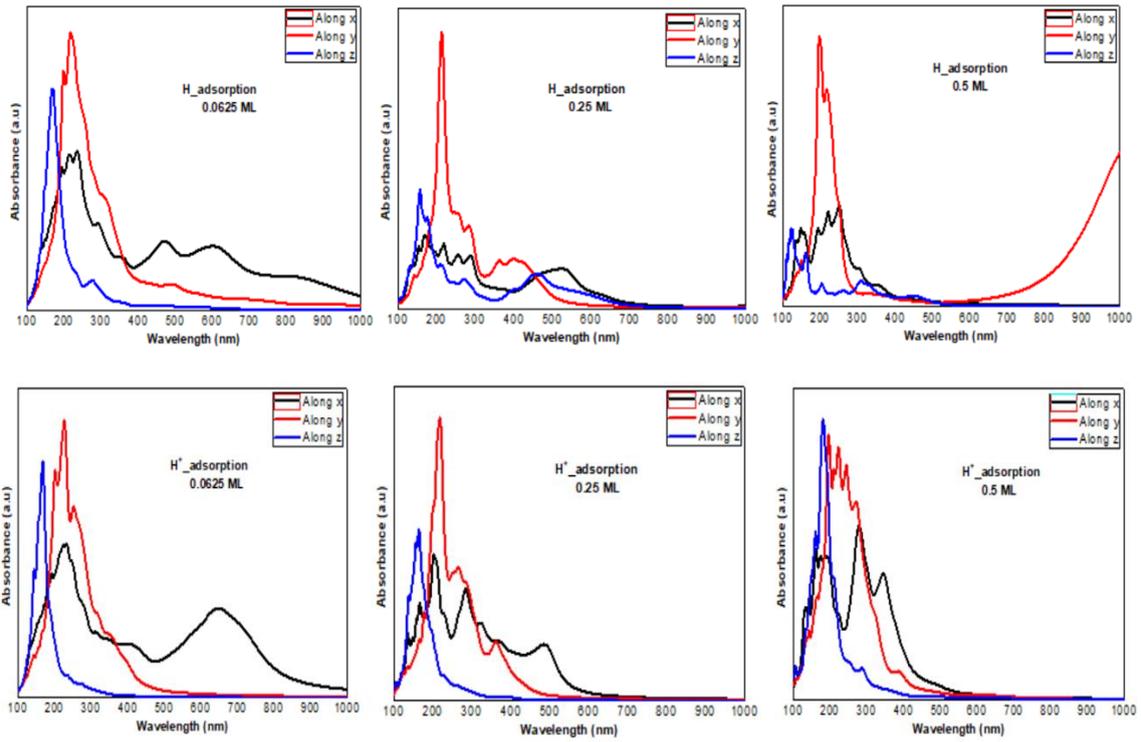
**Fig. 19** The charge density difference of OH and OH<sup>-</sup> at a concentration at (a, g) 0.0625 ML, (b, h) 0.25 ML, and (c, i) 0.5 ML, respectively, on the ML phosphorene surface; the band structure of OH and OH<sup>-</sup> at (d, j) 0.0625 ML, (e, k) 0.25 ML, and (f, l) 0.5 ML, respectively.

The structure shows minor changes for all the concentrations and the semi-conductor property of phosphorene is conserved; however, it causes a shift in the Fermi level into the valence bands and form a p-type doping. The adsorption of the H<sub>2</sub>O molecule on the surface of phosphorene causes a charge depletion from H<sub>2</sub>O molecule and charge accumulation on P atoms with a large charge redistribution result from the large dipole moment of H<sub>2</sub>O molecule, this prominent effect does not substantially change the electronic structure, but it moves the Fermi level to the conduction bands as the concentration increase causing n-type doping, result from the donator nature of H<sub>2</sub>O molecule on phosphorene surface. The adsorption of OH molecules and OH<sup>-</sup> ions on the surface of the phosphorene, cause a charge accumulation in the OH molecule and OH<sup>-</sup> ion whereas a loss of electrons in phosphorene, this charge transfer causes a distortion of the phosphorene structure suggested by orbital hybridization between O and P atoms.

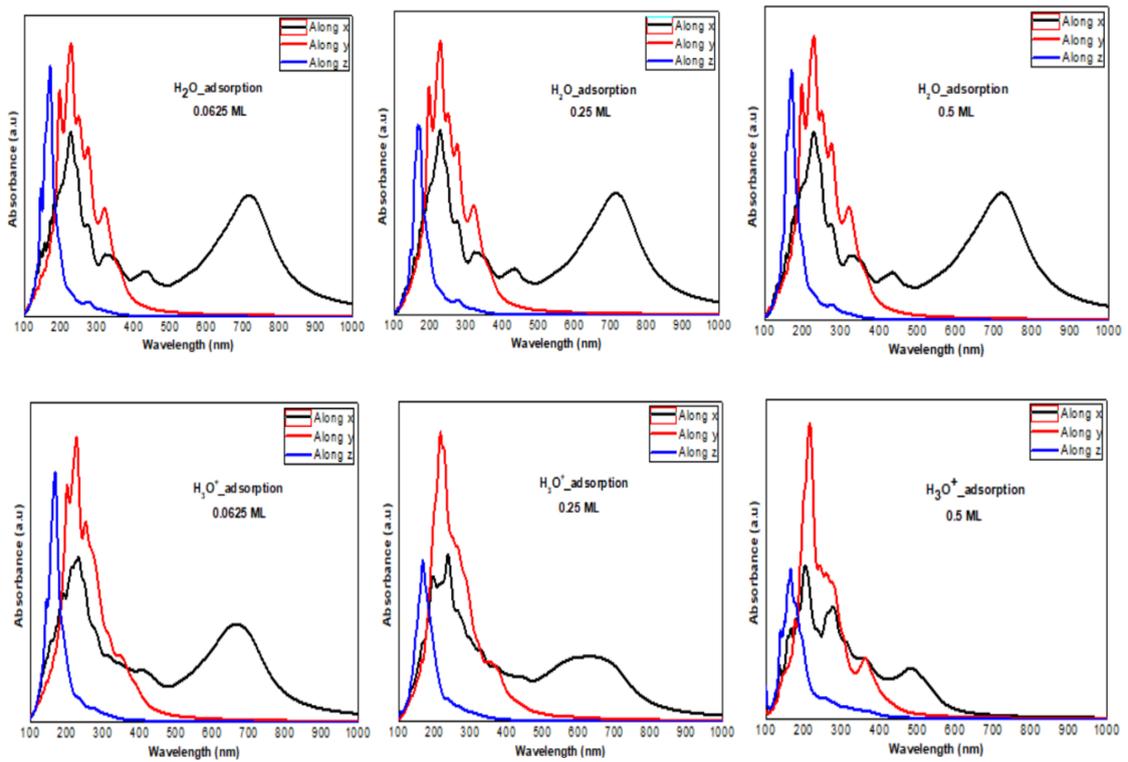
The electronic structure illustrates that at low OH concentration (0.0625 ML) the orbitals of the OH molecule locates in the band gap region and create defect states into the ML phosphorene. As the concentration increase to 0.25 ML, the band gap of phosphorene is reduced to 0.89 eV with a direct nature at the Y point. While for 0.5 ML concentration the orbital hybridization between P atoms and OH molecules induce the transition from the semi-conductor to the metallic nature. While for OH<sup>-</sup> ions at low concentration (0.0625 ML) the semi-conductor nature of phosphorene is maintained but the band gap is decreased caused by the defect states in the band gap region, however the structure of the phosphorene has been destroyed, forming new nanostructures at 0.25 ML, the semi-conductor with a direct band gap (1.34 eV) at G point is present. Whereas for 0.5 ML concentration the semi-conductive becomes metallic (*Figure 19*).

### **III.4.2. Optical properties**

The optical absorption response for H adatoms adsorption (*Figure 20*) induce changes in the optical response of phosphorene (*Figure 23*) result from the defect states formation in the band gap, which cause the absorption limit to move to the infrared region. For H<sup>+</sup> ions the optical absorption maintains the visible absorption response with a good cover of the visible light spectra at low concentration (0.0625 ML).

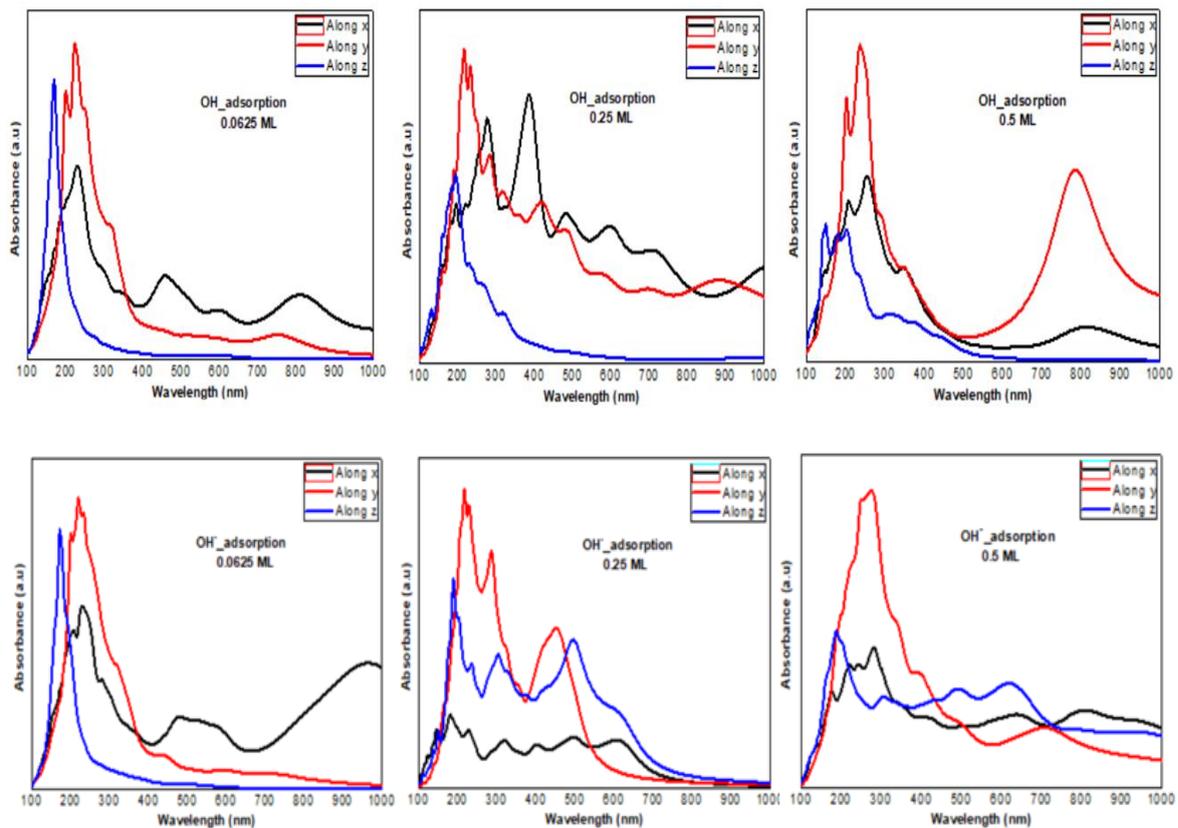


**Fig. 20** The calculated optical absorption curves of H molecules and  $H^+$  ions adsorbed on ML phosphorene surface at different concentrations along the three directions.



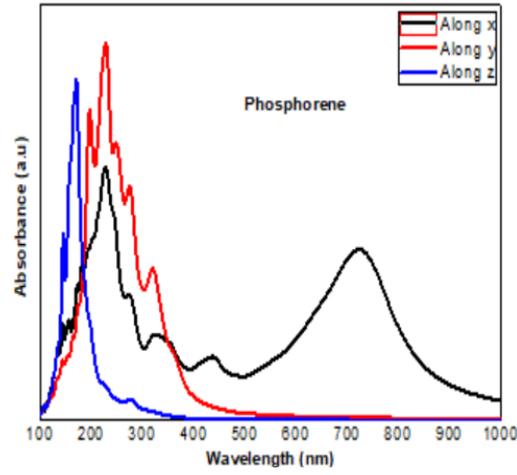
**Fig. 21** The calculated optical absorption curves of  $H_2O$  molecules and  $H_3O^+$  ions adsorbed on ML phosphorene surface at different concentrations along the three directions.

The calculated optical properties of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules and  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions adsorbed on phosphorene surface are shown in *Figure 22*. The optical absorption curves indicate that the adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  molecule has no effect on the optical absorption of phosphorene (*Figure 23*). While the  $\text{H}_3\text{O}^+$  has little changes at 0.0625 ML and 0.25 ML concentration maintains an absorption curve in the visible region (around 650 nm), and at 0.5 ML concentration the system has an absorption curve at 500 nm, suggesting that the systems with both  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_3\text{O}^+$  adsorption maintains a positive light response.



**Fig. 22** The calculated optical absorption curves of OH molecules and  $\text{OH}^-$  ions adsorbed on phosphorene surface at different concentrations along the three directions.

The optical response for OH molecules and  $\text{OH}^-$  ions adsorption on phosphorene, show a good cover of the visible light spectra (400 nm-800 nm). As the concentration increase the absorption response become more significant and this adsorption is a way to improve the optical properties of phosphorene (*Figure 22*).



**Fig. 23** The calculated optical absorption curve of clean phosphorene along the three directions, in agreement with experimental result obtained at ambient conditions [199].

### III.4.3. Photocatalytic properties

In order to evaluate the photocatalytic activity of the clean phosphorene and the adsorbed surface, we evaluate the relative position of the calculated band edge energy levels with respect to water redox potential. In this calculation, the potential in the vacuum region is defined as the reference vacuum level. The voltage of the water splitting reaction is 1.23 V. The reduction and oxidation potentials of  $H^+/H_2$  and  $O_2/H_2O$  with reference to the vacuum level [200] is defined as:

$$E_{H^+/H_2} = -4.44 + pH \times 0.059 \text{ eV} \quad (46)$$

$$E_{O_2/H_2O} = -5.67 - pH \times 0.059 \text{ eV} \quad (47)$$

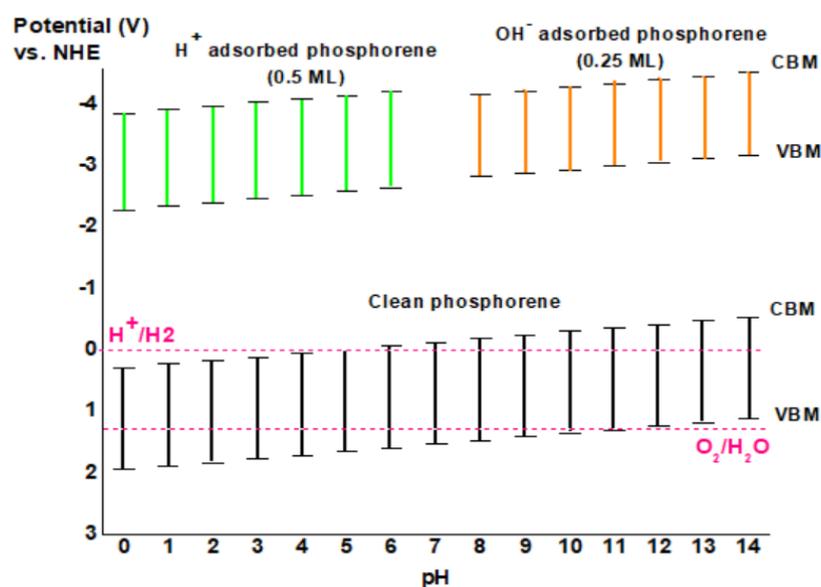
The theoretical band edge values of the clean phosphorene and all the molecules and ions adsorbed on the phosphorene surface are illustrated in *Fig. 10*, the standard water reduction and oxidation at the point of zero charge solution is writing as shown below [201]

$$E_{VB} = \chi - E_0 + 0.5 \times E_g \quad (48)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (49)$$

Where,  $\chi_p$ ,  $E_0$ , and  $E_g$  are respectively, the Mulliken electronegativity of atoms [202], the scaling factor relating the hydrogen electrode scale (NHE) to absolute vacuum scale (AVS) ( $\sim 4.5$  eV vs. AVS for 0 V vs. NHE), and the electronic band gap energy (1.66 eV) for phosphorene calculated using HSE approximation.

The CBM of phosphorene is located more negative than the redox potential of  $H^+/H_2$  corresponding to the potential 0V vs NHE, while the VBM of phosphorene does not be occupied more positive than the redox potential of  $O_2/H_2O$  corresponding to the potential 1.23 V vs NHE (*Figure 10*). As a result, phosphorene under vacuum conditions is not enough to produce hydrogen from photocatalytic water-splitting because of its too low band edge position. The presence of  $OH^-$  for basic solution and  $H^+$  for acidic solution, can lead to adsorbed  $H^+$  and  $OH^-$  on phosphorene surface, which can adjust the position of the band edge of clean phosphorene, making it not suitable for photocatalysis for hydrogen generation from water splitting at low or high ions concentration (*Figure 10*). Although, for clean phosphorene surface, and to equilibrate both the oxidizing and reducing potentials in phosphorene the pH of the solution could shift the band edge alignment making it suitable to the redox potential of  $H^+/H_2$  and  $O_2/H_2O$ . For instance, in a basic solution (pH = 8), the oxidation potential as well as the reduction potential are shifted from the initial value making phosphorene appropriate for hydrogen production for photocatalysis application, but with adsorbed  $OH^-$  ions on the surface of phosphorene, neutral solution with pH = 7 can be more appropriate for using phosphorene as a photocatalyst (*Figure 24*).



**Fig. 24** The band edges of clean phosphorene as function of pH value, and phosphorene adsorbed ions  $H^+$  at 0.5 ML concentration and  $OH^-$  at 0.25 ML concentration.

**Table 5.** The band edges positions of clean phosphorene as function of pH value, and phosphorene adsorbed ions H<sup>+</sup> at 0.5 ML concentration and OH<sup>-</sup> at 0.25 ML concentration.

pH	Clean phosphorene		H+ (0.5 ML)		OH- (0.25 ML)	
	VBM	CBM	VBM	CBM	VBM	CBM
0	1,95	0,29	-2,285	-3,855	-	-
1	1,891	0,231	-2,344	-3,914	-	-
2	1,832	0,172	-2,403	-3,973	-	-
3	1,773	0,113	-2,462	-4,032	-	-
4	1,714	0,054	-2,521	-4,091	-	-
5	1,655	-0,005	-2,58	-4,15	-	-
6	1,596	-0,064	-2,639	-4,209	-	-
7	1,537	-0,123	-	-	-	-
8	1,478	-0,182	-	-	-2,822	-4,162
9	1,419	-0,241	-	-	-2,881	-4,221
10	1,36	-0,3	-	-	-2,94	-4,28
11	1,301	-0,359	-	-	-2,999	-4,339
12	1,242	-0,418	-	-	-3,058	-4,398
13	1,183	-0,477	-	-	-3,117	-4,457
14	1,124	-0,536	-	-	-3,176	-4,516

### III.5. Conclusion

This work presents a detail theoretical study based on hybrid density functional theory calculation for the structural, electronic, and optical properties of phosphorene. Where the effect of adsorbed water molecule ( $\text{H}_2\text{O}$ ), hydronium ion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), hydrogen atom ( $\text{H}$ ) and hydrogen ion ( $\text{H}^+$ ), hydroxide molecule ( $\text{OH}$ ), and finally hydroxide ion ( $\text{OH}^-$ ) at different concentrations on the phosphorene surface show to create defect states on the clean phosphorene surface. For all the molecules, ions, and adatoms concentrations the absolute adsorption energy increase when the surface coverage increase. In addition, the optical response show that at a specific concentration the phosphorene surface still maintains the positive optical response to visible light. The photocatalytic activity of the phosphorene shows to be very poor in vacuum, where this value has been tuned to cover the oxidizing and reducing potential at  $\text{pH}=8$ . The presence of adsorbed molecules, ions, and adatoms on the phosphorene surface provide changes in the band edge position of the clean phosphorene, making it a bad photocatalyst material for water splitting to hydrogen production. This study suggests the application of phosphorene as a photocatalyst in neutral solution ( $\text{pH} = 7$ ), or to encapsulate the surface maintaining the electronic, optical, and the photocatalytic activity of the clean phosphorene surface unchangeable.



# CHAPITRE IV: Dynamical stability in phosphorene bilayer with different stacking orders: A first principal study

H. Mamori<sup>a,b,c</sup>, O. Mounkachi<sup>a</sup>, A. El kenz<sup>a</sup>, A. Taleb<sup>c,d</sup>, M. Hamedoun<sup>b</sup>, A. Benyoussef<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCScl), Faculty of science-Mohammed V University, B.P. 1014, Rabat, Morocco*

<sup>b</sup>*Materials and Nanomaterials Centre, Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research, MAScIR, Rabat, Morocco*

<sup>c</sup>*PSL Research University, Chimie ParisTech - CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France*

<sup>d</sup>*Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75231 - Paris France.*

## IV.1. Résumé

Le phosphorène est un matériau bidimensionnel (2D), qui peut être obtenu par exfoliation chimique ou mécanique, à partir du phosphore noir qui est sa structure tridimensionnel (3D). Dans le processus d'exfoliation chimique, l'intercalation d'ion est au centre de son mécanisme. En effet, l'intercalation par exemple du lithium et du sodium dans les multicouches de phosphorène peut modifier l'ordre de leur empilement, et par conséquent la modification de leurs propriétés. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au phosphorène avec une structure en bicouche, agencée en quatre ordres d'empilement différent. Nous avons étudié les caractéristiques des quatre types d'empilement, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), y compris l'approximation de Van der Waals. Une comparaison entre les propriétés électroniques, et vibrationnels des différents ordres d'empilement a été réalisée en utilisant les spectres phonons et Raman. Cette approche a été montrée être un outil efficace, pour identifier les différents empilements de phosphorène en bicouche préparés expérimentalement. La nature semi-conductrice avec une bande interdite directe a été démontrée pour les quatre structures bicouches AA, AB, AC et AD. De large variations d'énergie de la bande interdite électronique ont été observée, pour les quatre structures. Les spectres Raman de ces structures ont également été étudiés. Nous avons analysé l'effet de petit déplacement atomique le long des directions armchair et zigzag sur les propriétés électroniques, dans les différentes structures, et une ingénierie de la bande interdite a été observée.

## IV.2. Introduction

Monolayer and multilayer phosphorene two-dimensional structures have attracted a high attention due to their interesting electronic, optical, mechanical, and dynamical properties. Phosphorene has an orthorhombic puckered structure, caused by the covalent bonds observed between one phosphorus atom and his three neighboring atoms. [203, 204] Phosphorene structure is anisotropic, and all the electronic and optical properties depend on the observed direction. However monolayer phosphorene and his bulk structure has a direct band gap (2.05 eV for monolayer and 0.3 eV for bulk black phosphorus), [205, 206, 207, 208] the direct nature of the semiconductor undergoes direct-indirect-direct transition by applying tensile or compression strain in the armchair or the zigzag direction.<sup>7</sup> More than strain the vertically stacked heterostructures composed of the same material or different two-dimensional materials provide the opportunity to attain desired properties. [209, 210] Recently, it has been predicted using first principles calculations that the stacking order in multilayer phosphorene can be changed from AB to AA by lithium or sodium intercalation, [211] while another published work has been predicted that the transition from the stacking order AB to AC became possible in bilayer phosphorene with the intercalation of lithium ions in black phosphorus. [212, 213] In this work we provide a comparative study in identifying the four high symmetry stacking orders in bilayer phosphorene based on the phonon structure and the Raman spectra obtained from the density functional theory (DFT), namely AA, AB, AC, and AD. Where, in the AA stacking the top layer is stacked vertically on the bottom layer, while the AB stacking the bottom layer with respect to the top layer is shifted by half of unit cell along the zigzag or the armchair direction, in the AC stacking the top layer is a mirror of the bottom layer due to its shift by one unit cell along zigzag or armchair direction, and the AD stacking which is obtained by shifting the bottom layer by 3/2 unit cells along zigzag or armchair direction with respect to the top layer (Figure 25).

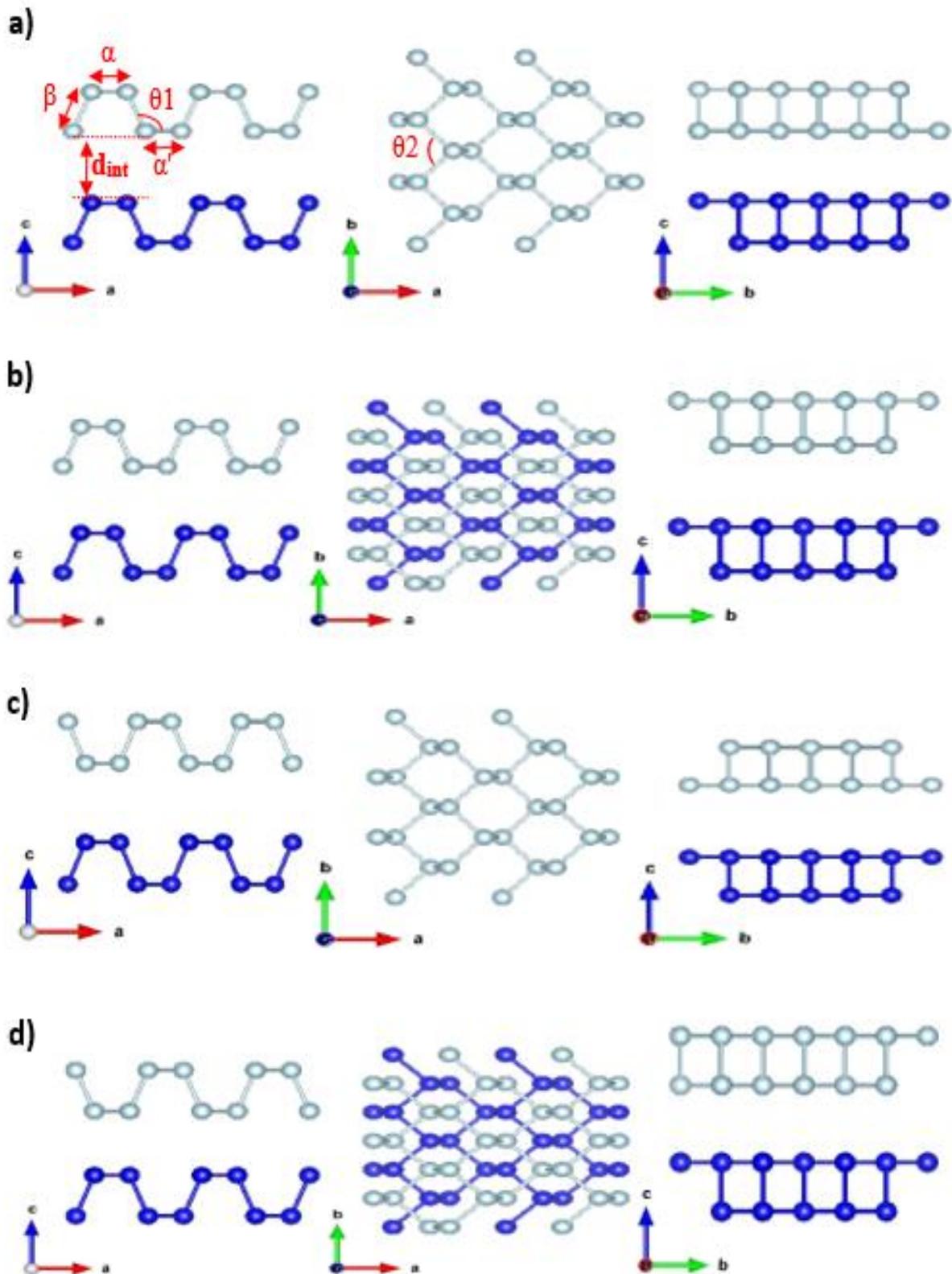
## IV.3. Calculation details

The calculation in bilayer phosphorene with different stacking orders was performed using the DFT calculation, as implemented in quantum espresso package (pwscf). [214] The unit cell of the different stacking orders, namely AA, AB, AC, and AD consists of eight atoms as shown in Figure 25 (a, b, c, d). The atomic optimization and electronic calculations were performed within the Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) functional of the Generalized Gradient Approximation (GGA). [215] The Brillouin zone was sampled with a well-converged Gamma-centered k-mesh of  $15 \times 15 \times 1$ . A plane-wave cutoff energy of 612 eV was applied. The convergence criterion of the self-consistent field calculations was set to  $10^{-5}$  eV for the total energy, and  $10^{-4}$  eV for the total force. A vacuum of 20 Å is included vertically along the z-axis to avoid interactions between the periodic bilayers. The van-der-Waals (vdW) interactions between layers was performed using Grimme's (DFT-D2) correction

functionals. [216] A constrained structural relaxation was performed until the absolute value of the components of forces were converged to within 0.005 eV/Å. Phonon dispersions and the Raman active modes were obtained from density functional perturbation theory (DFPT) by the linear response theory as implemented in Quantum Espresso package, [217] with a strict energy convergence criterion of  $1 \times 10^{-18}$  eV in order to obtain accurate forces.

### **IV.3.1. Crystalline structure**

The crystal structure of bilayer phosphorene (Figure 25) can be obtained from the bulk crystal structure of black phosphorus (space group Cmca), generally the exfoliation process led to the formation of various stacking orders due to the weak van der Waals (vdW) interlayer interaction, as shown in Figure 25 (a, b, c, d). Four possible high symmetry stacking orders are considered: namely AA, AB, AC, and AD. In the AA stacking ((space group Pmna)) the top layer is stacked vertically on the bottom layer, while the AB stacking (space group Pbcm) the bottom layer with respect to the top layer is shifted by half of unit cell along the zigzag or the armchair direction, in the AC stacking (space group Pmma) the top layer is a mirror of the bottom layer due to its shift by one unit cell along zigzag or armchair direction, and the AD stacking (space group Pccm) which is obtained by shifting the bottom layer by 3/2 unit cells along zigzag or armchair direction with respect to the top layer.



**Fig. 25.** Phosphorene bilayer stacked (a) AA, (b) AB, (c) AC, (d) AD.

The optimized lattice parameters, the bond lengths, the bond angles, the smallest interlayer distance, the binding energy between the top and bottom layer and the cohesive energy of one phosphorus atom in the bilayer phosphorene for the four stacking orders (Table 5), is shown to be

consistent with the previously theoretical work [210]. For the different stacking orders, the bond length  $\alpha$  and  $\alpha'$  are almost the same, being shorter than the bond length  $\beta$ . The bond angles  $\theta_1$  is smaller than  $\theta_2$ . The interlayer distance in the four stacking orders (dint) is 3.493 Å (AA), 3.100 Å (AB), 3.723 Å (AC) and 3.321 Å (AD), respectively. Among the four-stacking sequence, the AB stacking order is shown to be the most stable structure with a lowest binding energy ( $E_b = -0.322$  eV). A larger cohesive energy has been shown in the AA, AC, and the AD stacking orders comparing to the AB stacking order, indicates also a high structural stability in the AA, AC and AD stacking orders. The small values in the binding energy and cohesive energy indicates that the structure transition from AB to the AA, AC, and AD stacking orders can take place simply in any experimental synthesis of bilayer phosphorene.

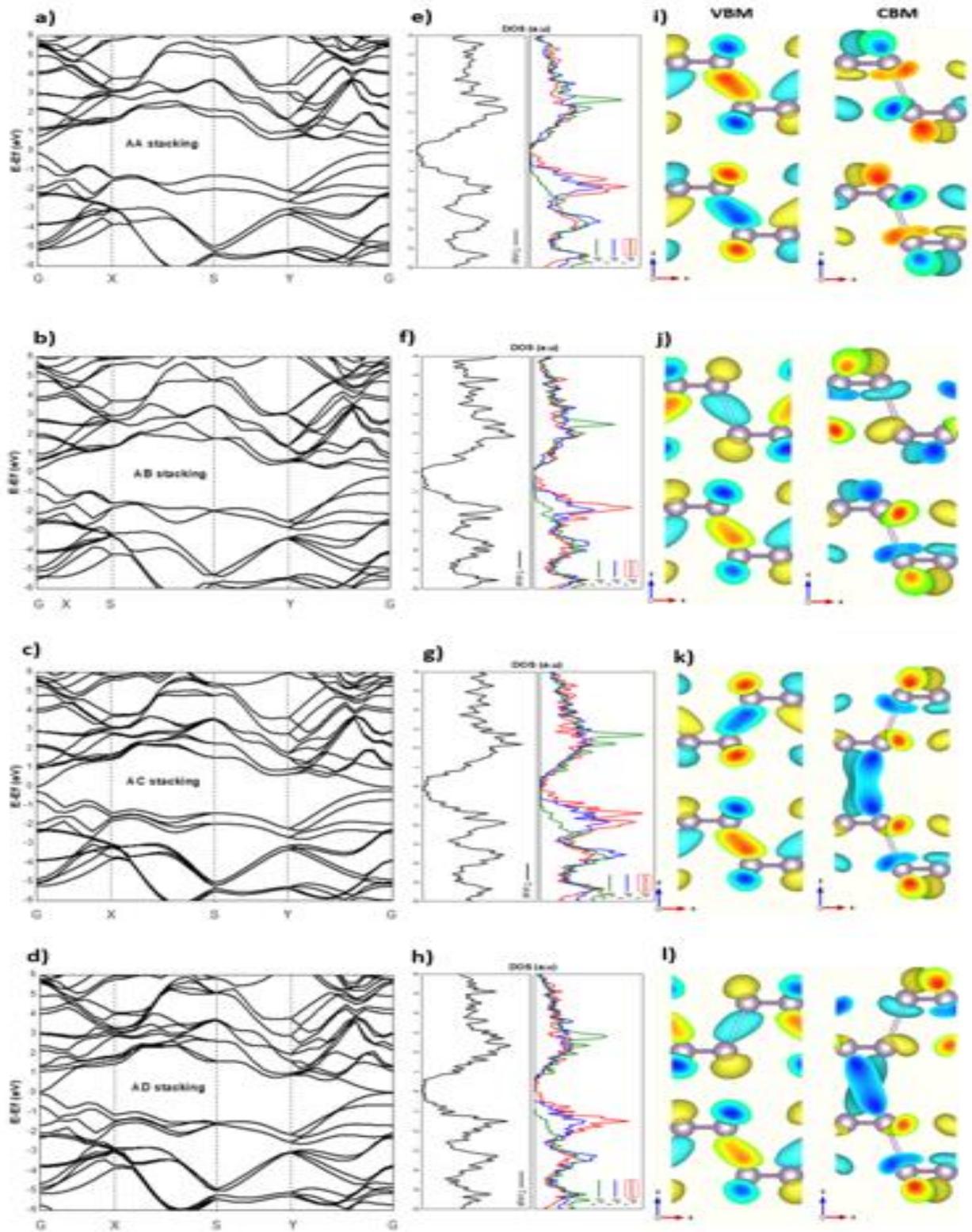
**Table 5.** Structural properties in bilayer phosphorene with different stacking orders as compared with other theoretical work using the same approximation used in this work (DFT-D2 with GGA-PBE) [210]

	a (Å)	b (Å)	$\alpha$ (Å)	$\beta$ (Å)	$\alpha'$ (Å)	$\theta_1$ (°)	$\theta_2$ (°)	dint (Å)	Binding energy (eV)	Cohesive energy (eV)
AA [210]	4.519	3.314	2.221	2.256	2.226	96.45	103.097	3.503		- 3.655
AA (This work)	4.509	3.312	2.228	2.263	2.223	96.052	103.135	3.493	- 0.214	- 3.767
AB [210]	4.505	3.319	2.223	2.253	2.226	96.55	103.048	3.108		- 3.663
AB (This work)	4.502	3.317	2.228	2.260	2.225	96.193	103.073	3.100	- 0.322	- 3.785
AC [210]	4.546	3.312	2.223	2.251	2.224	96.34	103.424	3.739		- 3.656
AC (This work)	4.541	3.308	2.223	2.261	2.222	96.124	103.434	3.723	- 0.167	- 3.708
AD [210]	4.524	3.315	2.221	2.255	2.225	96.34	103.300	3.291		- 3.656
AD (This work)	4.529	3.315	2.228	2.256	2.225	96.135	103.322	3.321	- 0.245	- 3.779

### IV.3.2. Electronic properties and charge density

The band structures (Figure 26 (a-d)) and the corresponding density of states (Figure 26 (e-h)) of the four different stacking orders obtained by using GGA approximation with the Grimmes correction, gives the electronic band gap  $E_g = 0.385$  eV (AA), 0.423 eV (AB), 0.200 eV (AC) and 0.037 eV (AD) at G point. Therefore, the distribution of the valence bands and the conduction bands

confirmed the semiconductor nature with a direct band gap in bilayer phosphorene throughout the four different stacking orders which confirm another way for tuning the electronic properties in bilayers phosphorene without applying strain or changing the interlayer distance between two phosphorene layers [210, 211], just by modifying the stacking order in bilayer phosphorene, where a new semiconductor with direct band gap tuned from 0.037 eV to 0.423 eV can be easily formed, where the VBM and the CBM are originated from the Figure 26 ( i-1) present the charge density distributions of the VBM and CBM in phosphorene bilayer for different stacking order, it is visible that the VBM present an anti-bonding-like feature in one sublayer and a bonding-like feature between two sublayers, while in the CBM an anti-bonding-like features shown to be between two sublayers and a bonding-like features is shown in one sublayer. On the contrary, between layers the charge density distribution of the VBM and CBM depends on the stacking order, in the AC and AD stacking orders the CBM present a chemical bonding-like character result from the low band gap energy, while in the AA and AB stacking a chemical anti-bonding-like character related to the high band gap energy.

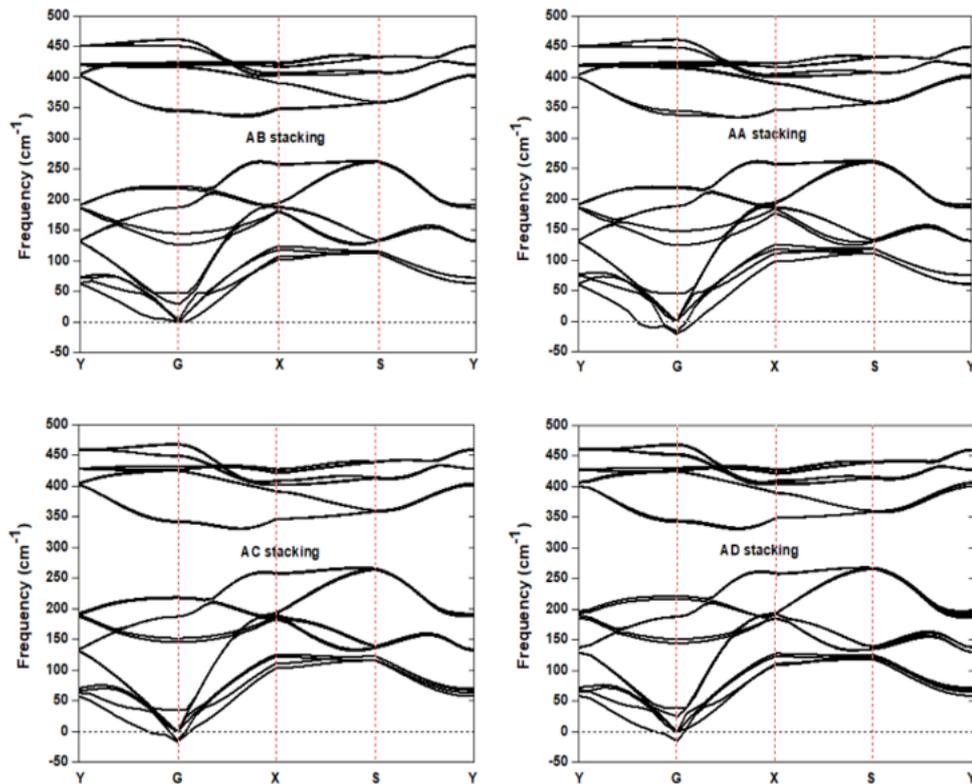


**Fig. 26** Electronic band structure and density of state (DOS) in bilayer phosphorene stacked AA, AB, AC, AD (a-d) and (e-h) respectively. The charge density distributions of the VBM and CBM in phosphorene bilayer for different stacking orders on the armchair direction in the (x-z) plane of VBM and CBM (i-l)

### IV.3.3. Dynamic properties

#### IV.3.3.1. Phonon theory

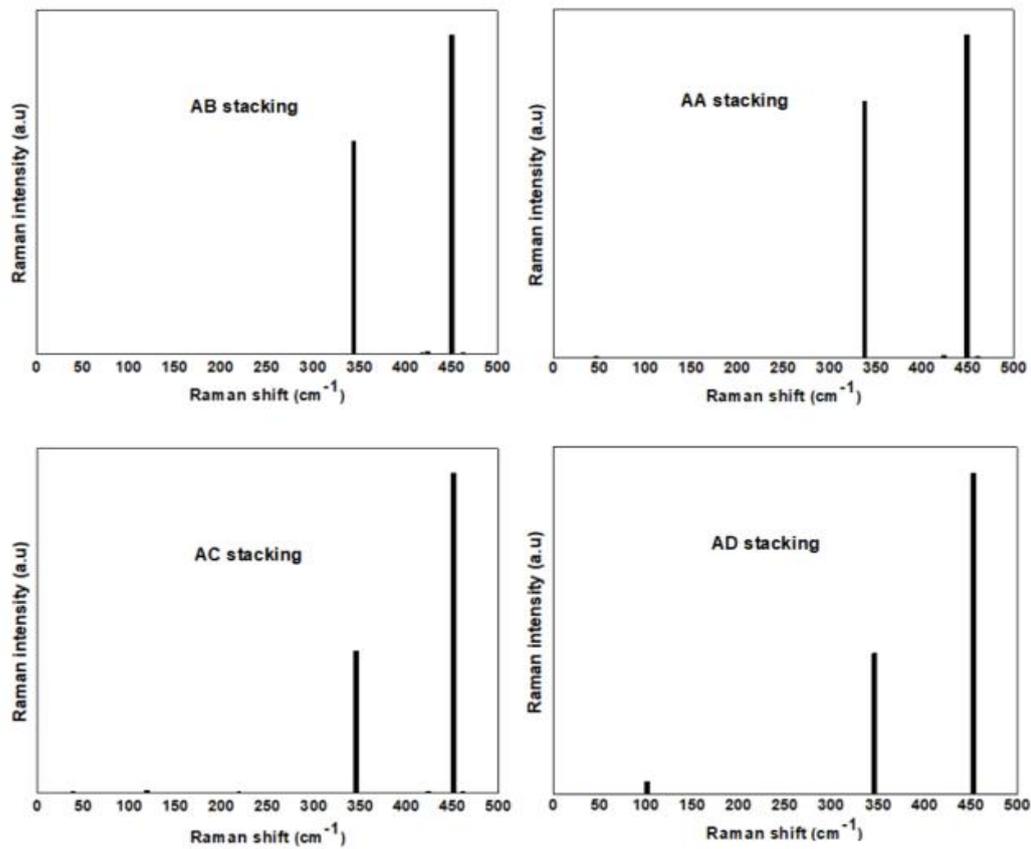
We investigate the evolution of the phonon spectrum in bilayer phosphorene throughout the Brillouin zone with different stacking orders, using DFT calculation (Figure 27). Therefore, the phonon spectrum of the different stacking order AA, AB, AC, and AD are further calculated using Grimmes-D3 correction. The phonon band structure result from the small structural perturbation of the different stacking orders shows a high stability in the AB stacking, where no negative frequency have been shown. The modified space group observed (Pmna has been obtained in AA, Pbcm in AB, Pmma in AC, and Pccm space group in AD stacking order) can break the crystal symmetry in the bilayer phosphorene structure, which induce the appearance of small negative frequencies in the AA, AC, and AD structures throughout the Brillouin zone between G and X edge points and between Y and G edge points. Where the highest negative value ( $-20 \text{ cm}^{-1}$ ) has been observed in the AA stacking order, resulting in the most unstable structure in the fundamental state.



**Fig. 27** Phonon structure in bilayer phosphorene stacked AA, AB, AC, AD.

### IV.3.3.2. Raman theory

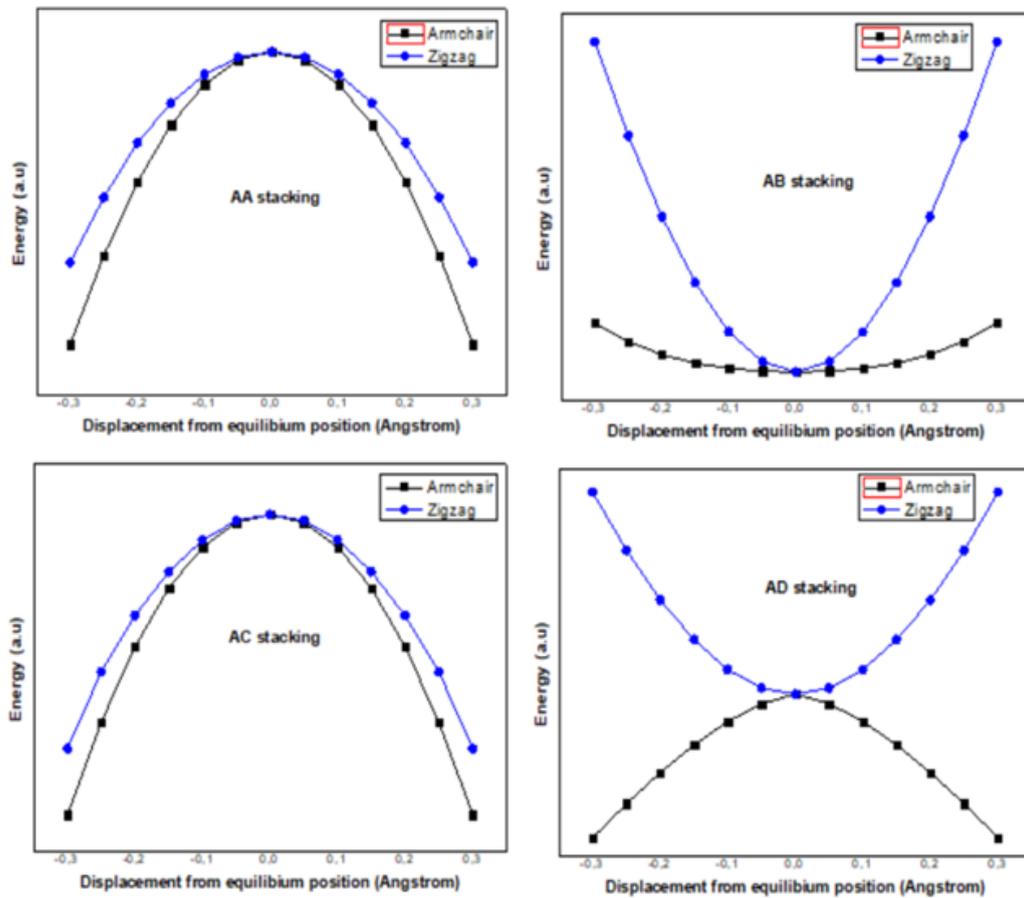
Raman spectroscopy is one of the powerful techniques used in studying the lattice vibration and the electron-phonon coupling in two dimensional materials, and detecting all the deterioration result from strain, defect, and adsorbate, where this characterization tool shows great interest in the development of 2D materials. The polarization dependence of the Raman modes in anisotropic 2D materials have been employed to identify the crystal orientation [25-28]. The identification of the layer thickness has been also employed where the Raman spectra shows sensitive dependence to the layer number. All these important scientific findings push researchers to study the vibrational response related new phenomena in 2D materials. We calculate in this work the Raman spectra as a function of phosphorene bilayer with different stacking orders (Figure 28). Here, only three modes,  $A_{g1}$ ,  $B_{2g}$ , and  $A_{g2}$  exhibit prominent Raman scattering peaks. The out-of-plane  $A_{g1}$  mode occurs due to opposing vibrations of top and bottom P atoms with respect to each other within the same layer. The  $B_{2g}$  and  $A_{g2}$  modes are associated with the in-plane vibrations of the phosphorus atoms in opposite directions to one another. As shown in Figure 28. These peaks are located at 338.00, 423.56, and 448.46  $\text{cm}^{-1}$  for AA stacking order, at 343.68, 424.18, and 450.43  $\text{cm}^{-1}$  for AB stacking, [218] at 345.85, 423.91, and 451.09  $\text{cm}^{-1}$  for AC stacking order, at 346.15, 423.41, and 452.13  $\text{cm}^{-1}$  for AD stacking order. Therefore, one small intense mode has been observed at low energy (101.10  $\text{cm}^{-1}$ ) result from the high interlayer interaction between the top and the bottom layer, which leads to the activation of the modes from the vdW interaction. We present in this work the Raman spectra as an effective and simple way for monitoring the changes in the bilayer phosphorene structure.



**Fig. 28** Raman spectra in bilayer phosphorene stacked AA, AB, AC, AD.

### IV.3.3.3. Surface potential energy

The surface potential energies are computed by calculating the total energy as a function of the atomic displacement from the equilibrium position, we further moved laterally the top layer of phosphorene with respect to the bottom layer considering small relative displacements in the zigzag (y), and armchair (x) directions in order to study the nature of instability in bilayer phosphorene for the three different stacking order AA, AC, and AD. It is seen from figure 29 that all the bilayer stacking phosphorene beyond the fundamental stacking (AB), the structures AA, and AC, present a form of a potential hill and not a potential well which confirms their unstable stacking order, the AD stacking order presents a different character, where the displacement of atoms from their equilibrium position in the armchair direction presents a potential hill form, and in the zigzag direction presents a potential well form, which results that the AD stacking bilayer phosphorene is stable at the equilibrium position in the zigzag direction and becomes more stable beyond the equilibrium position in the armchair direction.



**Fig. 29** The potential energy surfaces as a function of the atomic displacement from equilibrium position in bilayer phosphorene stacked AA, AB, AC, and AD along the zigzag (y), and armchair (x) directions.

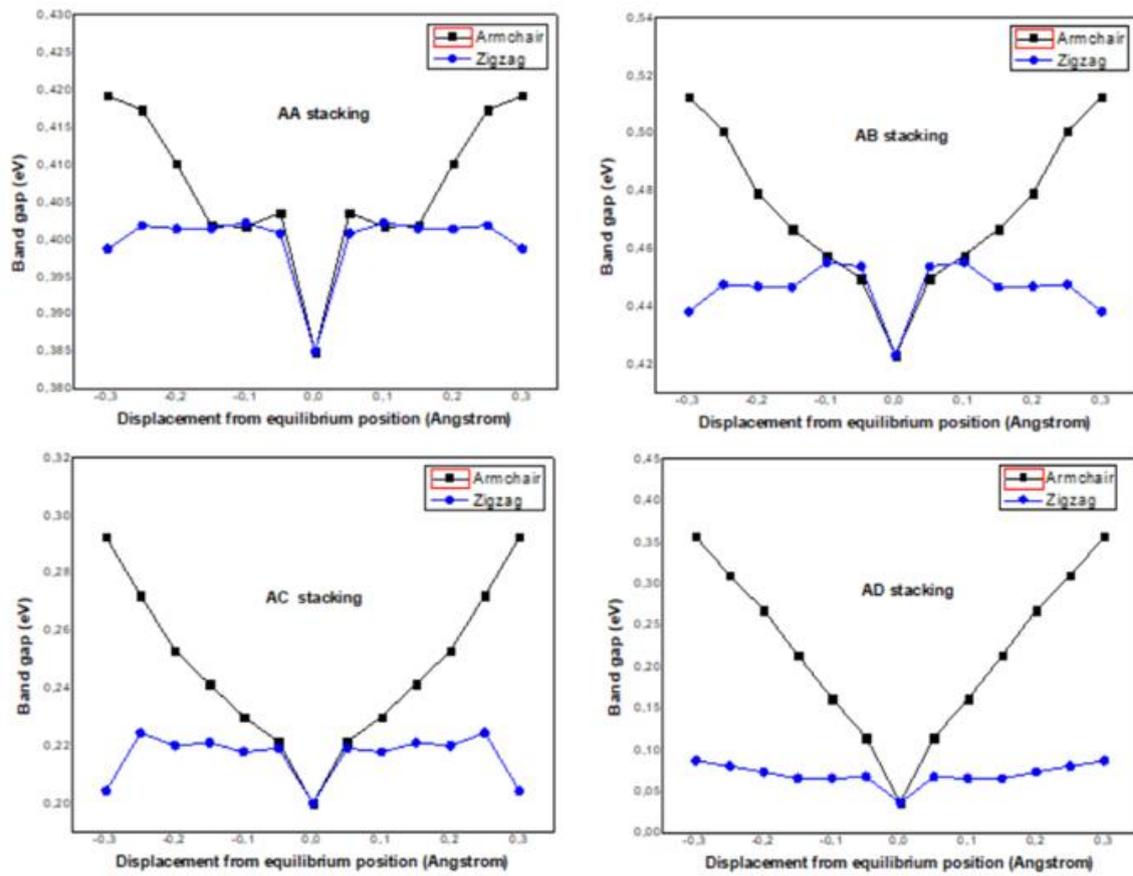
#### IV.3.3.4. Band gap evolution with atomic displacement

The lateral atomic displacement of one layer with respect to the second layer in the different stacking orders are expected to have significant effect on the electronic properties of bilayer phosphorene. The evolution of the band gap with the lateral atomic displacement is summarized in Figure 30, the band gap of bilayer phosphorene for all the different stacking orders are quite insensitive to the atomic displacement along the zigzag direction, where the band gap in AA stacking order is tuned from 0.385 eV to 0.399 eV along the zigzag direction and from 0.385 eV to 0.419 eV along the armchair direction, in the AB stacking order the band gap is tuned from 0.423 eV to 0.438 eV along the zigzag direction and from 0.423 eV to 0.513 eV along the armchair direction, for AC stacking order it is shown to be tuned from 0.219 eV to 0.204 eV along the zigzag direction and from 0.200 eV to 0.292 eV along the armchair direction, for the AD stacking order the band gap is tuned from

**Table 2.** The interlayer distance as a function of the atomic displacement from equilibrium position in bilayer phosphorene stacked AA, AB, AC, AD along the zigzag (y), and armchair (x) directions.

Displacement from equilibrium position(Å)	$\pm 0.3$	$\pm 0.25$	$\pm 0.2$	$+0.15$	$\pm 0.1$	$\pm 0.05$	<b>0</b>
<b>AA</b>							
<b>d</b> <sub>int-Armchair</sub> (Å)	3.453	3.463	3.473	3.486	3.489	3.493	3.493
<b>d</b> <sub>int-Zigzag</sub> (Å)	3.472	3.478	3.493	3.493	3.493	3.493	3.493
<b>AB</b>							
<b>d</b> <sub>int-Armchair</sub> (Å)	3.085	3.086	3.088	3.090	3.093	3.095	3.100
<b>d</b> <sub>int-Zigzag</sub> (Å)	3.138	3.125	3.110	3.100	3.100	3.100	3.100
<b>AC</b>							
<b>d</b> <sub>int-Armchair</sub> (Å)	3.690	3.700	3.708	3.722	3.723	3.723	3.723
<b>d</b> <sub>int-Zigzag</sub> (Å)	3.696	3.722	3.723	3.723	3.723	3.723	3.723
<b>AD</b>							
<b>d</b> <sub>int-Armchair</sub> (Å)	3.289	3.295	3.301	3.306	3.317	3.319	3.321
<b>d</b> <sub>int-Zigzag</sub> (Å)	3.362	3.350	3.340	3.322	3.321	3.321	3.321

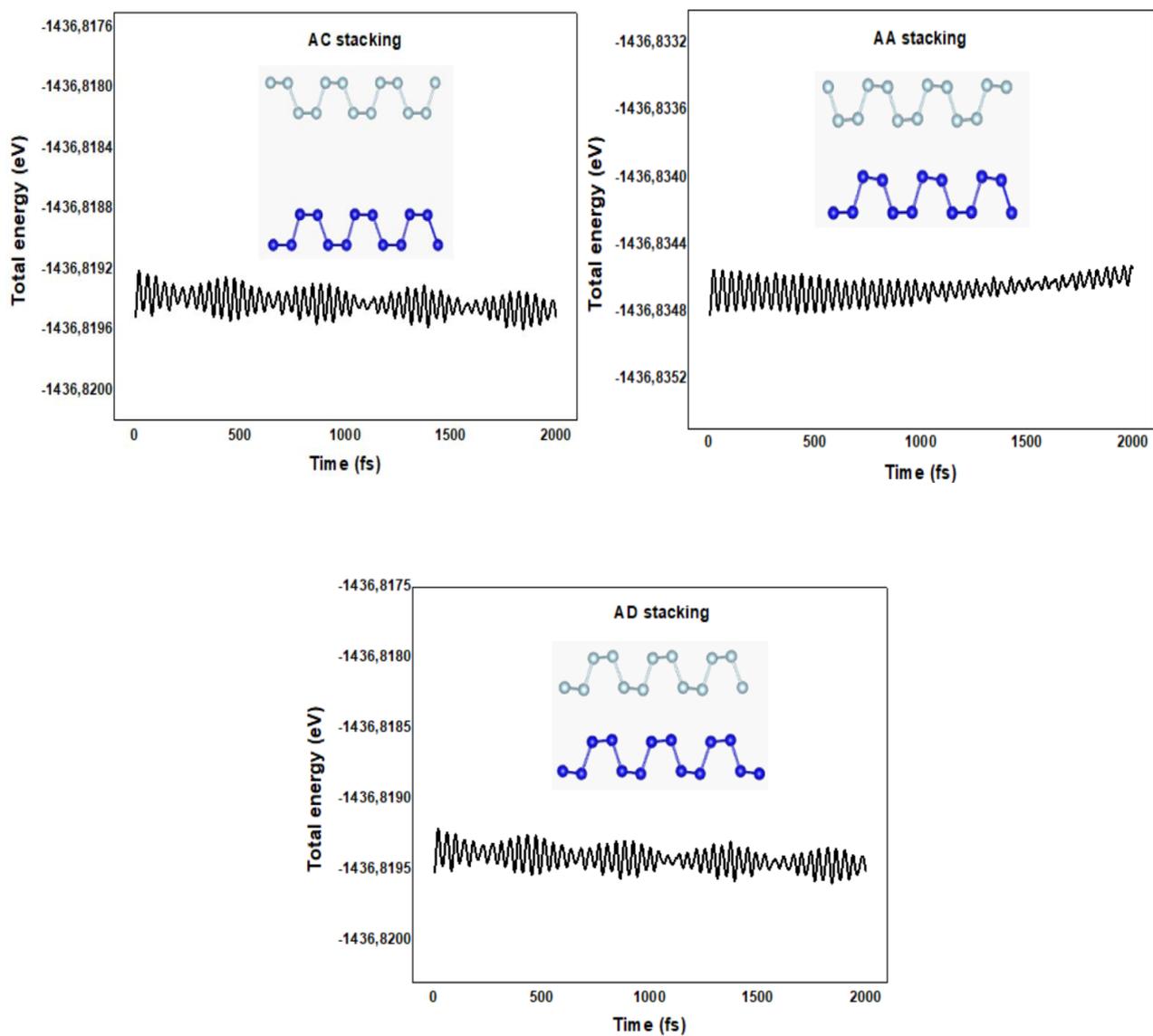
0.037 eV to 0.087 eV along the zigzag direction and from 0.037 eV to 0.357 eV along the armchair direction. Meanwhile it is interesting to note that the band gap is still have a direct behavior. The changes in the band gap is relative to the variation in the interlayer coupling determined by the interlayer distance with respect to the atomic displacement (Table 2).



**Fig. 30** The band gap evolution with respect to the atomic displacement from equilibrium position in bilayer phosphorene stacked AA, AB, AC, and AD along the zigzag (y), and armchair (x) directions.

#### IV.3.3.5. Stability of phosphorene bilayer at 300 K.

Since the phonon calculations does not take temperature into account, we further do AIMD simulations at temperature of 300 K to confirm the dynamic stability in bilayer phosphorene stacked AA, AC, and AD. The results are plotted in Figure 32. One can see that the atoms are displaced around their equilibrium positions throughout the simulations for AA and AD stacking orders and converge to the stable structure AB, while the unstrained AC bilayer phosphorene structure at 300 K suffer from drastic distortion result from broken the vdW interaction between the phosphorene layers and loses the long-range order of the AC crystal structure. The total energy only fluctuates around a constant value, which demonstrates that the structure transition from AA or AD to the AB structure occur at small energy variation. The snapshot of structures at the end of the simulations is included in Figure 32.



**Fig. 32.** Evolution of total energy versus simulation time in AIMD for unstrained bilayer phosphorene stacked AA, AC, and AD at 300 K.

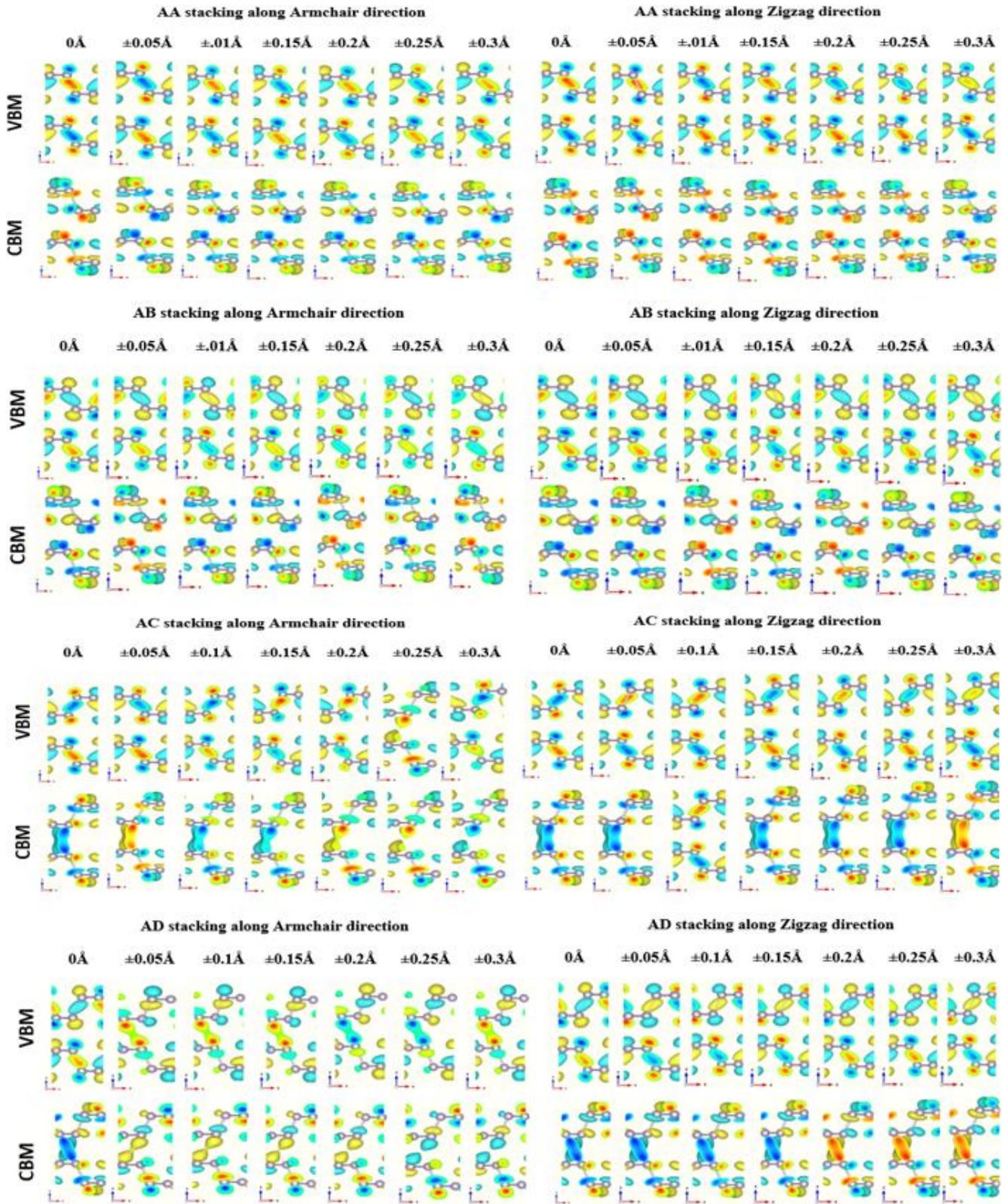


Fig. 31 The charge density distributions of the VBM and CBM in phosphorene bilayer for different stacking orders on the armchair direction in the  $(x-z)$  plane of VBM and CBM as function of the atomic displacement from equilibrium position.

### III.6. Conclusion

In conclusion, we report a tunable band gap semiconductor by varying the stacking order in bilayer phosphorene. The bandgap can be tuned with a large energy range from 0.037 eV to 0.423 eV. Therefore, we calculate the phonon band structure for the four different stacking orders, and we demonstrate that only the stacking AB is dynamically stable, and all the other stacking AA, AC, and AD form imaginary modes result from the dynamically instable structures. Furthermore, the Raman spectra for the different stacking is shown to be a powerful tool to identify the stacking nature experimentally, where the only three modes, Ag1, B2g, and Ag2 exhibit prominent Raman scattering peaks with different position modes in the AA, AB, AC, and AD stacking orders, also we note that the interlayer interaction changes can lead to the formation of the low Raman modes ( $<100\text{ cm}^{-1}$ ), where a high intense pick has been observed at  $73\text{ cm}^{-1}$  in the AD stacking, result from the modes obtained from the interlayer coupling interaction. We analyze also the effect of the small atomic displacement along the armchair and the zigzag direction on the electronic properties, where a band gap engineering has been observed in bilayer phosphorene with different stacking orders result from the interlayer coupling where a change in the charge transfer has been confirmed with the computed charge density distribution of the VBM and CBM in the AA, AB, AC, and AD stacking orders.



# CHAPITRE V: First principles study of the impact of oxygen molecule adsorption and dissociation on the optical properties of phosphorene

H. Mamori<sup>a,b,c</sup>, O. Mounkachi<sup>a</sup>, A. El kenz<sup>a</sup>, A. Taleb<sup>c,d</sup>, A. Benyoussef<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSi), Faculty of science-Mohammed V University, B.P. 1014, Rabat, Morocco*

<sup>b</sup>*Materials and Nanomaterials Centre, Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research, MAScIR, Rabat, Morocco*

<sup>c</sup>*PSL Research University, Chimie ParisTech - CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France*

<sup>d</sup>*Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75231 - Paris France.*

## V.1. Résumé

L'impact de l'adsorption des molécules d'oxygène sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du phosphorène monocouche a été étudié. La relation entre les structures oxydées et la valeur de la bande interdite est encore mal comprise, et elle a besoin de profondes investigations. Dans ce travail, nous avons étudié différents systèmes d'oxyde de phosphorène et analysé leurs propriétés électroniques et optiques pour comprendre l'effet des adsorbats d'oxygène sur leur surface. Nous avons identifié le site d'adsorption le plus favorable, pour l'adsorption de l'oxygène sur la surface du phosphorène et la distance minimale, ainsi que l'angle de liaison par rapport à la surface requis pour l'adsorption de l'oxygène. Cela en utilisant la densité de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation HSE et en introduisant l'effet d'interaction Van der Waals par la correction de Grimme- D2.

## V.2. Introduction

Phosphorene, a single layer of black phosphorus [225, 226], has revealed extraordinary functional properties which make it a promising material not only for exploring novel physical phenomena but also for practical applications. phosphorene is a semiconductor with a quasiparticle band gap of 2 eV. Phosphorene's anisotropic structure leads to vary the electronic properties, as well as the optical absorption with the respect to the orientation axis [227–229]. The research on the potential application of phosphorene in single- or few-layers has been demonstrated for several applications, such as photovoltaic [231], photocatalysis [230, 231] electronics [232], photonics [233], and batteries [234, 235]. This large area of applications can be explained by the anisotropic properties in phosphorene structure. These properties are related to its puckered structure, where the bond angle along the zigzag direction is  $96.34^\circ$  and the adjacent P-P bond length is  $2.224 \text{ \AA}$ , the corresponding dihedral angle along the armchair direction is  $103.09^\circ$  with the connecting bond length P-P is  $2.244 \text{ \AA}$ .

However, practical application of phosphorene is still not ideal due to its chemical instability under ambient conditions. Furthermore, it has been verified recently, that the oxidation of phosphorene will result in its degradation by the formation of molecular compounds such as phosphorus trioxide ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ), and phosphorus pentoxide ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) or phosphates [236, 237]. However, such conjecture has not yet been verified by experimental or theoretical studies.

The impact of oxygen adsorption concentrations on the structural stability and electronic structures of 2D monolayer phosphorene, and the relationship between the oxidized structures and various photoelectric properties are still confusing. So, we carried on 2D structure prediction on different P/O stoichiometry systems and analyzed their properties for exploring the effect of oxygen on stability and electronic structures. Adsorbed oxygen leads to band gap tunable and broadens the application of phosphorene.

We present in this work the results of our theoretical study based on density functional theory on the oxide configurations of phosphorene. We first predict the preferred binding site and both bonds and angle to dissociate the oxygen molecule adsorbed on phosphorene surface. The degree effect of the oxygen functionalization on the electronic and optical band gap of phosphorene will be examined.

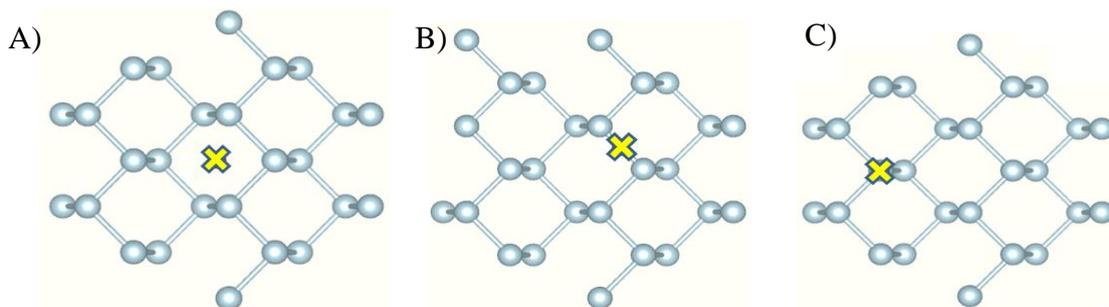
### V.3. Computational details

This work was based on density functional theory (DFT), using Quantum espresso code (PW) [238], with  $2 \times 2 \times 1$  supercell structure, using Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) approximation [239]. The cell parameters and atomic positions were successfully relaxed to find the equilibrium structure. The structure convergence was achieved with a cutoff energy of 500 eV, K-points of  $5 \times 5 \times 1$  for structural relaxation, and  $15 \times 15 \times 1$  for properties calculation. In order to prevent interaction between periodic images, we introduced a vacuum thickness of 12 Å in the z-axis. The relaxation convergence for ions and electrons was about  $1 \times 10^{-6}$  eV. Based on the optimized structure, self-consistent calculation was applied to extract the electronic properties using projector augmented wave (PAW) pseudopotential [240]. To accurately describe the electronic structures, the hybrid density functional as prescribed by Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [241, 242]. HSE approximation was conjoined with TD-DFT to perform the optical response.

### V.4. Results and discussion

#### V.4.1. Favorable adsorption site

In this study, we first investigate the interaction of a single oxygen molecule with phosphorene surface. Figure 32 modeled the three favorable sites observed for the oxygen approaching phosphorene: the top site, the hollow site, and the bridge site.

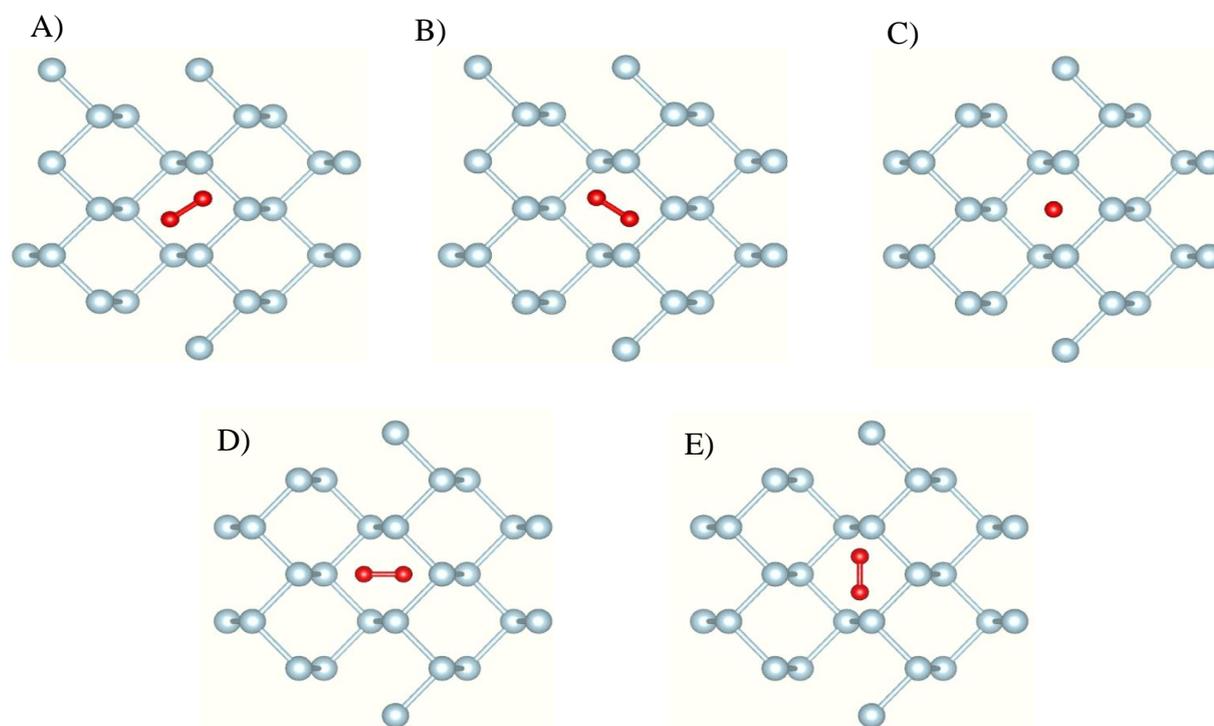


**Fig. 32** The various phosphorene favorable site: A) Hollow, B) Bridge, C) Top.

The adsorption energies of the oxygen phosphorene systems were computed for different configurations, where the separation  $z$  between the phosphorene substrate and the center of mass of the  $O_2$  molecule was varied between 1.5 and 4 Å, thus allowing for the computation of the adsorption potential  $E_{ad}$  in the relevant separation range and for the location of the energy minimum value and position. The adsorption potential  $E_{ad}$  of  $O_2$  molecule (at the equilibrium distance  $z_{min}$ ) to various adsorption sites on phosphorene is obtained using the formula:  $E_{ad} = E_{tot} - (E_{sub} + E_{O_2})$  where  $E_{tot}$ ,  $E_{sub}$ ,

and  $E_{O_2}$  are the total minimized energies of  $O_2$  plus substrate, substrate, and  $O_2$ , respectively.  $Z_{\min}$  is the vertical equilibrium distance from the center of mass of  $O_2$  to the phosphorene layer provided that all the energies are minimized.

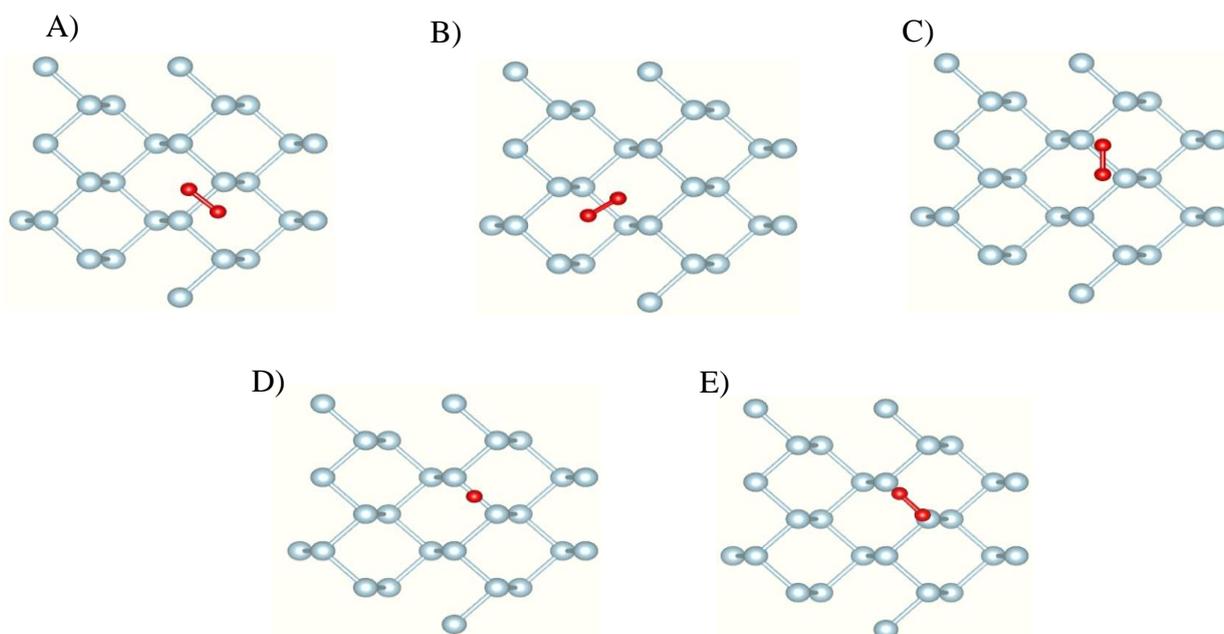
#### V.4.2. Oxygen molecule adsorption on the hollow site of phosphorene structure



**Fig. 33** The various molecular oxygen adsorption configurations studied with different orientation at hollow site.

Five preferred orientation of oxygen molecule adsorbed on phosphorene structure are investigated, presenting oxygen adsorbed vertically on the hollow site, and four other different adsorbed oxygen with different angles with respect to the phosphorus rings. The oxygen molecule was shown to be adsorbed parallel to the bridge (Figure 33 (a)), perpendicular to the hollow (Figure 33 (b)) and forming  $45^\circ$  with respect to the hollow (Figure 33 (d, e)). The calculated adsorption energy for all the possible configurations (Figure 5), show that the hollow at the configuration A present the lowest adsorption energy ( $-0.29$  eV at  $Z_{\min} = 2.57$  Å) for oxygen adsorbed phosphorene surface.

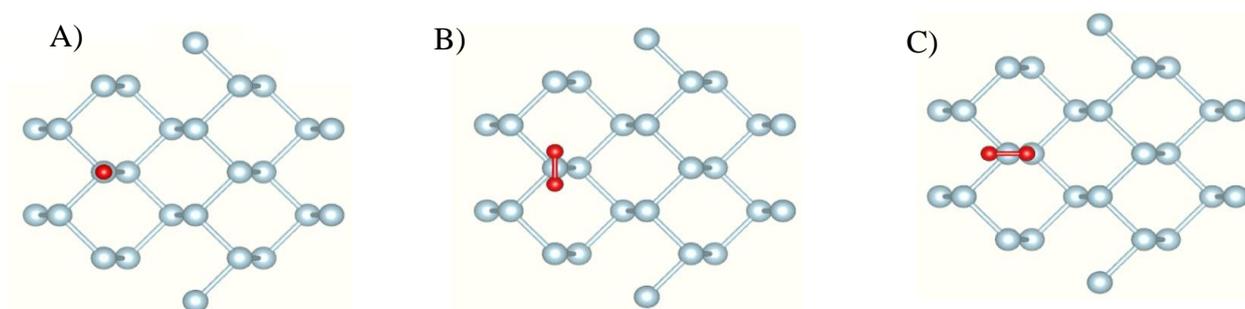
#### V.4.3. Oxygen molecule adsorption on the bridge site of phosphorene structure



**Fig. 34** The various molecular oxygen adsorption configurations studied with different orientation at bridge site.

Five preferred orientations for the oxygen molecule adsorbed on phosphorene structure at the bridge site are investigated, presenting oxygen adsorbed vertically on the bridge site (Figure 34 (A, B, D)), and three other different adsorbed oxygens, with different angles with respect to the phosphorene bridge site. The oxygen molecule was shown to be adsorbed parallel to the bridge (Figure 34 (E)) and forming  $45^\circ$  with respect to the bridge (Figure 34 (C)). The calculated adsorption energy for all the possible configurations (Figure 36), show that the hollow site at the configuration A present the lowest adsorption energy ( $-0.25$  eV at  $Z_{\min} = 2.7$  Å) for oxygen adsorbed phosphorene surface.

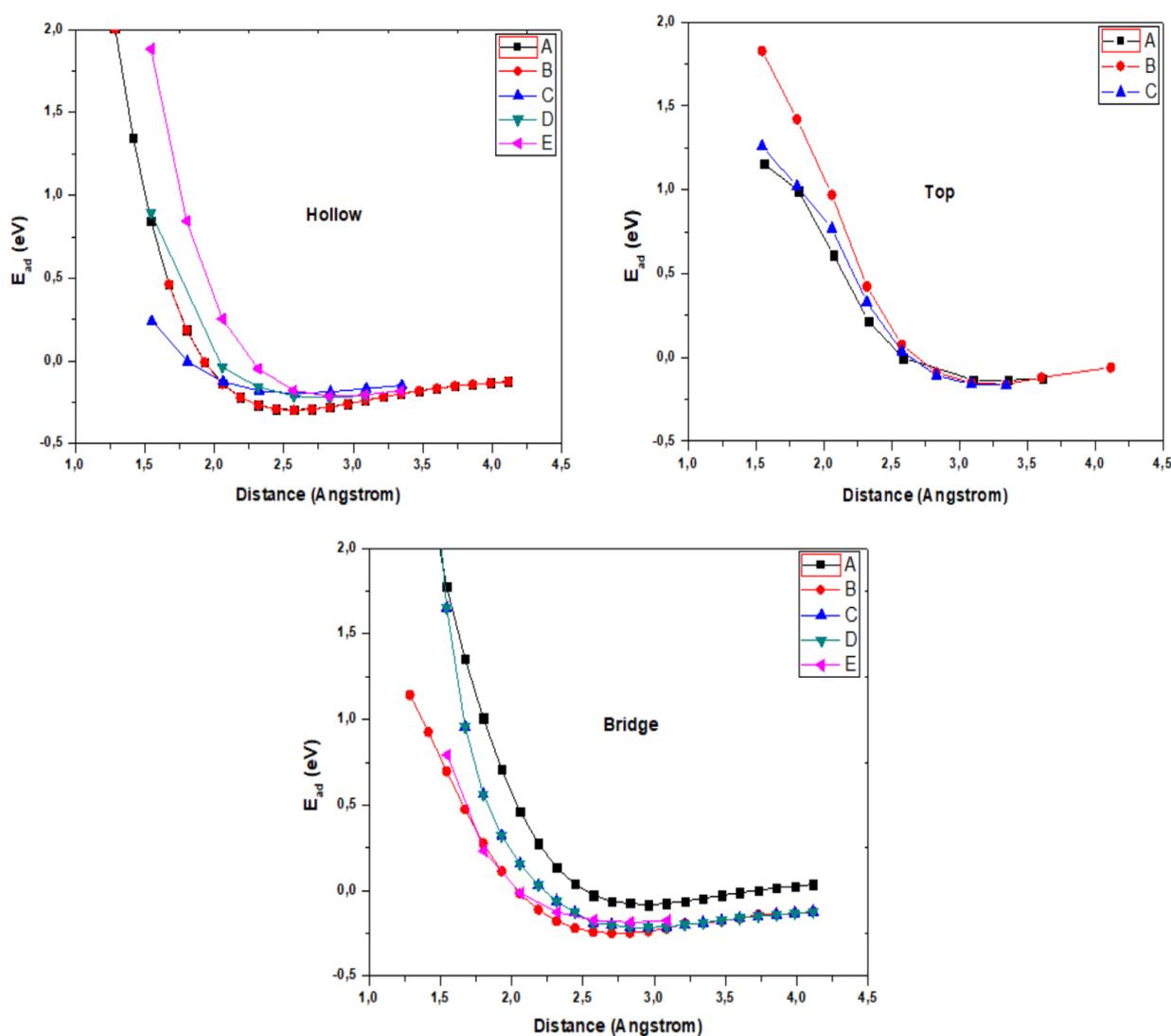
#### V.4.4. Oxygen molecule adsorption on the top site of phosphorene structure



**Fig. 35** The various molecular oxygen adsorption configurations studied with different orientation at top site.

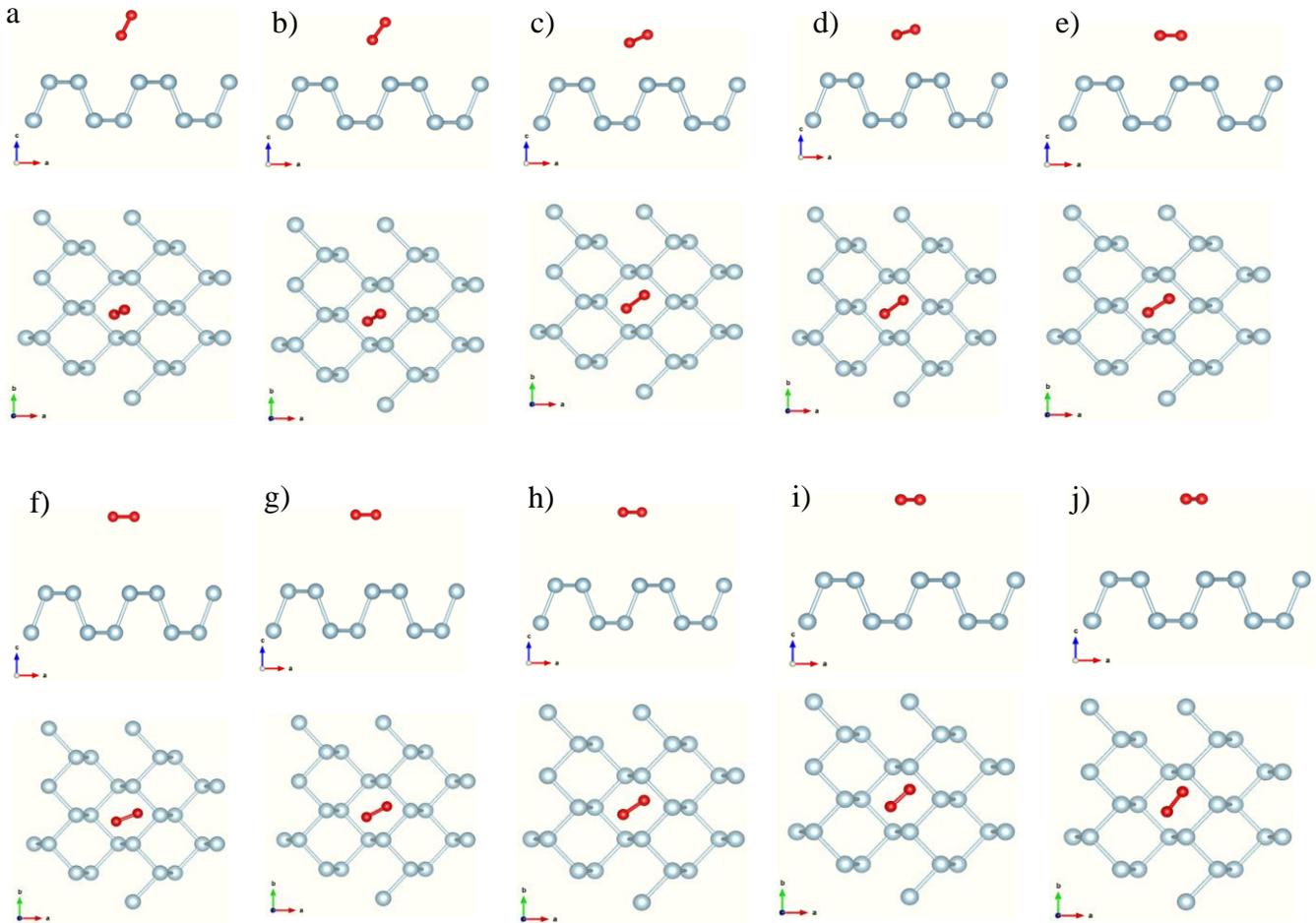
Three different configurations for the oxygen molecule adsorbed on phosphorene surface on the top site are shown to be modeled in Figure 35, where the oxygen molecule is adsorbed vertically on the top site (Figure 35 (A)), and horizontally on the top site of phosphorene surface structure (Figure 35 (B, C)). The calculated adsorption energy for all the three possible adsorption configurations (Figure 36), show that the configuration C for oxygen to be adsorbed on phosphorene surface present the lowest adsorption energy ( -0.17 eV at  $Z_{\min}= 3.34 \text{ \AA}$ ).

From all the above results we conclude that the hollow site with the configuration A was shown to be the most preferred site for the adsorption of oxygen molecule on phosphorene surface. The next study will be based on these results, and we will try to investigate the bond angle needed to decrease the adsorption potential of the O<sub>2</sub> molecule on phosphorene surface.



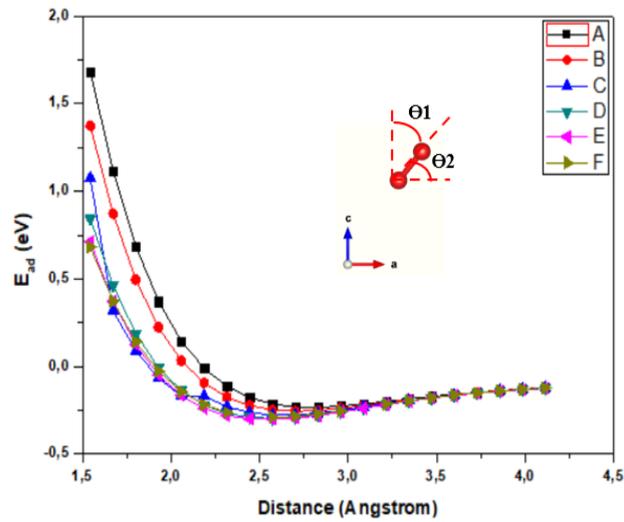
**Fig. 36** The various molecular oxygen adsorption configurations studied: Hollow, Top and Bridge.

### V.4.5. Calculation of the angle $\theta_1$ and $\theta_2$ for $O_2$ physisorbed on the hollow site of phosphorene



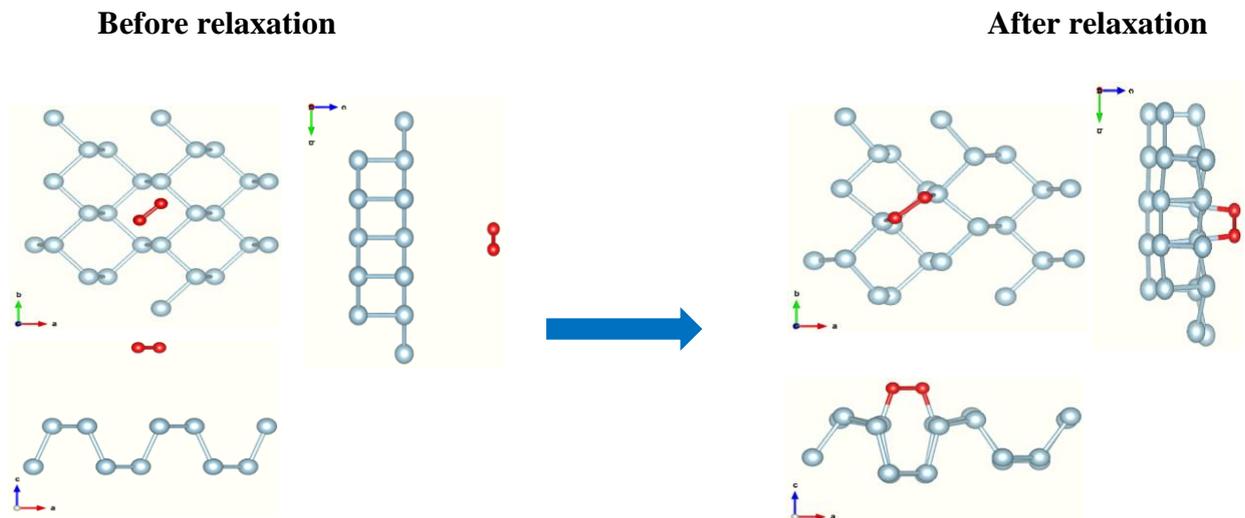
**Fig. 6** Physiosorbed of  $O_2$  molecule on phosphorene surface at different angles ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ) in the hollow site: a) ( $27.48^\circ$ ,  $36.43^\circ$ ), b) ( $38.28^\circ$ ,  $36.43^\circ$ ), c) ( $69.28^\circ$ ,  $36.43^\circ$ ), d) ( $76.89^\circ$ ,  $36.43^\circ$ ), e) ( $90^\circ$ ,  $36.43^\circ$ ), f) ( $90^\circ$ ,  $22.13^\circ$ ), g) ( $90^\circ$ ,  $28.82^\circ$ ), h) ( $90^\circ$ ,  $36.43^\circ$ ), i) ( $90^\circ$ ,  $43.85^\circ$ ), j) ( $90^\circ$ ,  $54.01^\circ$ ).

Besides the minimum distance separating phosphorene surface and oxygen molecule ( $2.57 \text{ \AA}$ ), we kept this distance fixed and we considered the variations of the angle  $\theta_1$  and  $\theta_2$ . Oxygen adsorption and dissociation on phosphorene is barely dependent on these additional structural variables. The total energies of the oxygen phosphorene systems were computed for different configurations, where six angle values for  $\theta_1$  ( $27.48^\circ$ ,  $38.28^\circ$ ,  $69.28^\circ$ ,  $76.89^\circ$ ,  $90^\circ$ ), and other different six angle values for  $\theta_2$  ( $22.13^\circ$ ,  $28.82^\circ$ ,  $36.43^\circ$ ,  $43.85^\circ$ ,  $54.01^\circ$ ) was studied. The minimum angle values for  $\theta_1$  and  $\theta_2$  are  $90^\circ$  and  $43.85^\circ$ , and the calculated adsorption energy is  $-0.3 \text{ eV}$  (Figure 37).



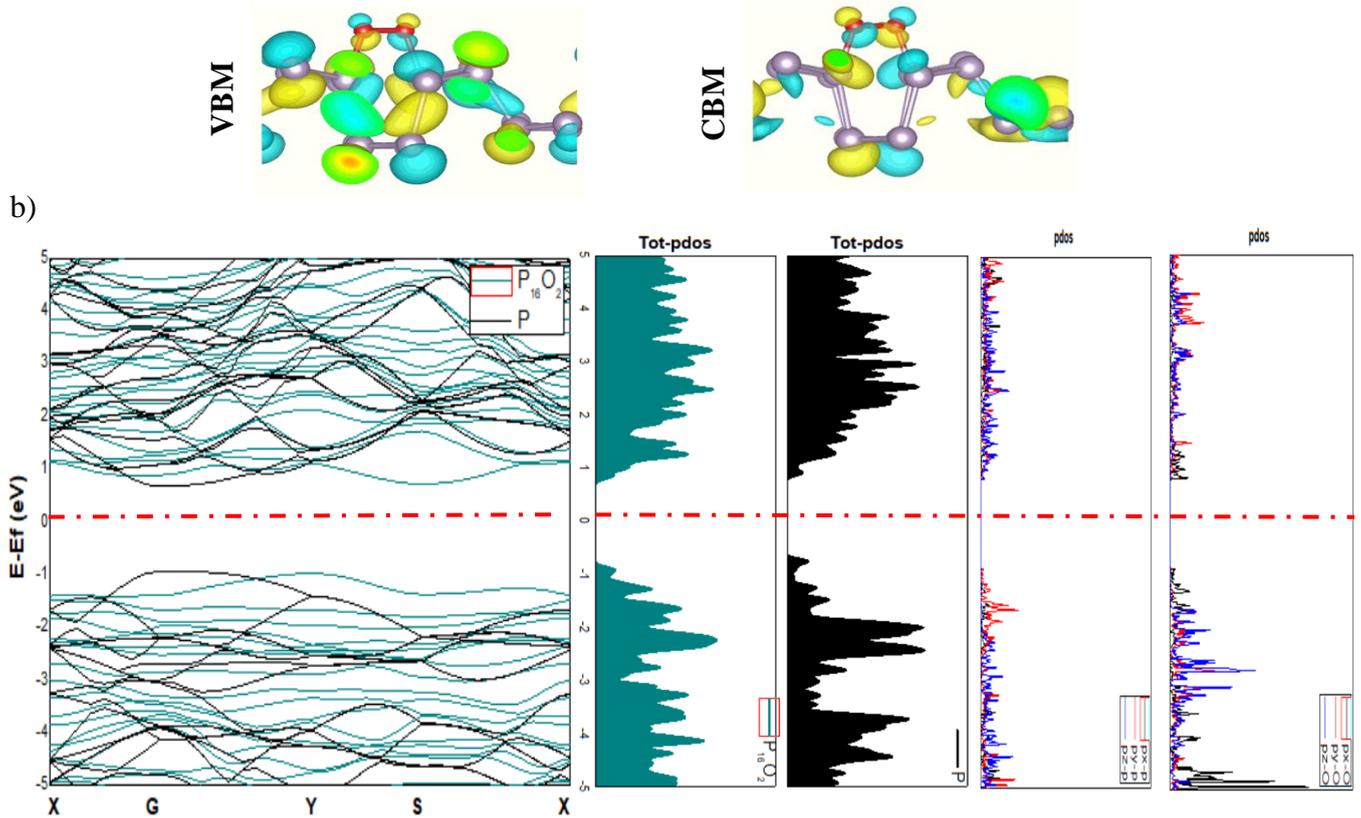
**Fig. 37** Calculation of the  $Z_{\min}$  for the physisorption of  $O_2$  on phosphorene, in the hollow configuration for  $(90^\circ, 43.85^\circ)$

#### V.4.6. Electronic properties of the adsorbed $O_2$ on phosphorene at hollow site for $(\theta_1, \theta_2) = (90^\circ, 43.85^\circ)$



**Fig. 38** phosphorene surface before and after relaxation using GGA-D2 approximation

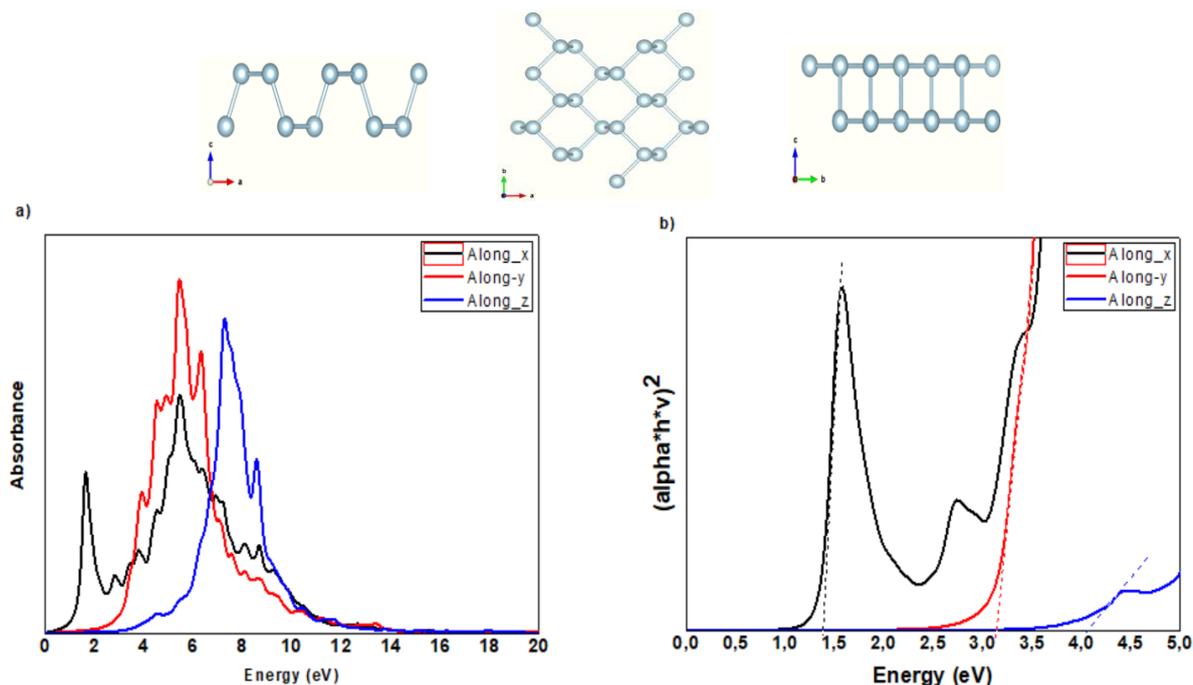
a)



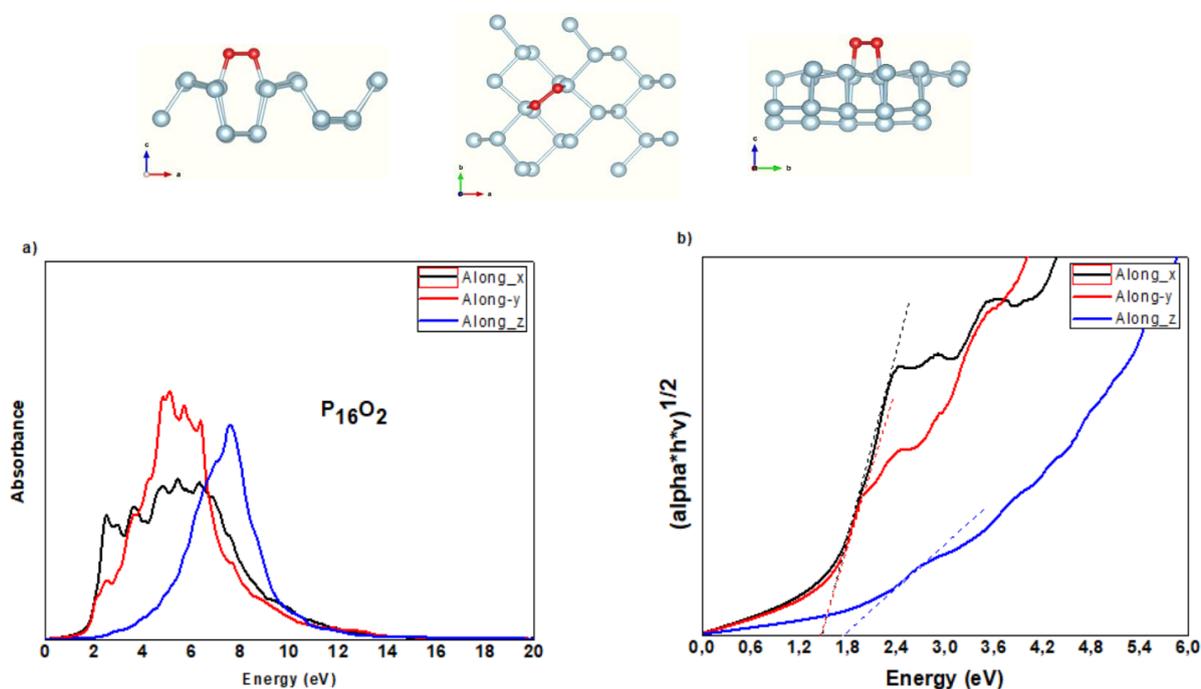
**Fig. 39** (a) Electronic band structure, density of state (DOS), and partial density of states in phosphorene adsorbed  $O_2$  with respect to phosphorene pristine surface. (b) The charge density distributions of the VBM and CBM in phosphorene adsorbed  $O_2$ .

The band structures, and the corresponding density of states (Figure 39 (b)) for phosphorene and phosphorene oxide obtained by using HSE approximation with the Grimmes correction, gives the electronic band gap  $E_g=1.52$  eV for phosphorene pristine in good agreement with other theoretical works. While for phosphorene oxide the optical band gap is  $E_g=1.68$  eV. Therefore, the distribution of the valence bands and the conduction bands for phosphorene confirmed the semiconductor nature with a direct band gap at the G point, while in phosphorene oxide the semiconductor is maintained but with indirect transition nature. The charge density distribution of the VBM and CBM in phosphorene oxide show that the VBM present an anti-bonding-like feature in one sublayer phosphorene and a bonding-like feature between two sublayers phosphorene, while in the CBM an anti-bonding-like features shown to be between two sublayers and a bonding-like features is shown in one sublayer. On the other hand, the adsorbed oxygen molecule forms a covalent bond with phosphorene due to the charge accumulation between phosphorene and oxygen.

## V.4.7. Optical properties of phosphorene and phosphorene oxide



**Fig. 40** Optical properties of phosphorene pristine, a) Absorbance and b) optical band gap obtained from the Tauc plot.



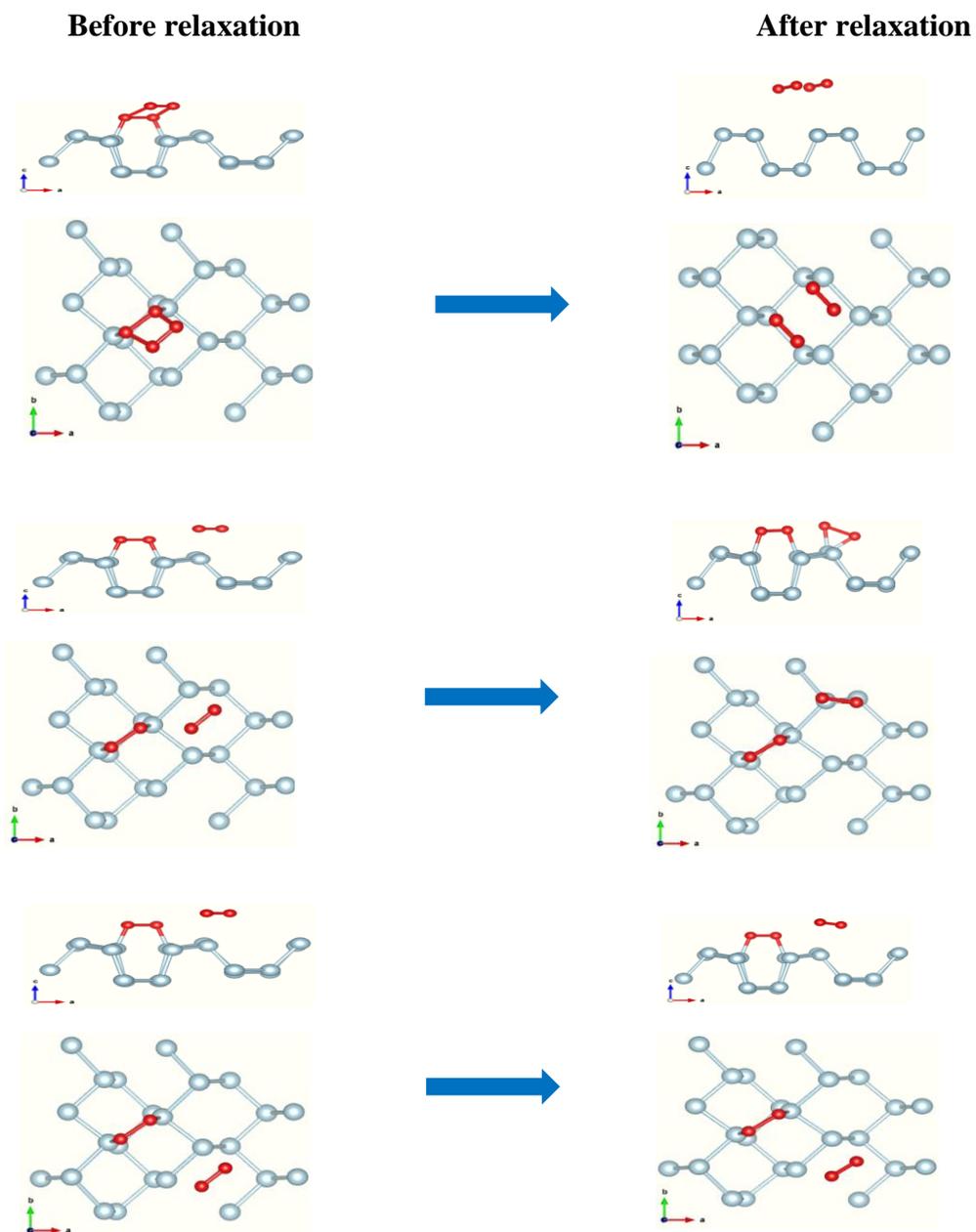
**Fig. 41** Optical properties of phosphorene with oxygen adsorbed on the surface, a) Absorbance and b) optical band gap obtained from the Tauc plot.

The calculated optical properties of the single phosphorene and the adsorbed oxygen molecule on phosphorene surface are shown in *Fig. 40* and *Fig. 41*. The optical absorption curves

present high absorption response in the visible region for both phosphorene pristine and phosphorene adsorbed oxygen. The absorbance in some regions is increased with the presence of oxygen molecule. The optical band gap of phosphorene is shown to be 1.51 eV corresponding to the first excitonic transition, while in phosphorene oxide the first transition is shifted to 1.57 eV. As a result, the oxygen adsorbed phosphorene surface is shown to increase the optical band gap and change the excitonic transition present in phosphorene pristine maintaining a positive light response.

#### **V.4.8. Effect of second O<sub>2</sub> molecule adsorbed on neighboring sites at hollow site for ( $\theta_1, \theta_2$ ) = (90°, 43.85°)**

The Figure 42 shows the effect of second O<sub>2</sub> molecule adsorbed at different neighboring hollow sites of phosphorene, where the adsorption of oxygen molecule at the nearest hollow site shows to be physisorbed on the phosphorene surface (Figure 42 (a)), the adsorption of oxygen molecule at the second nearest and the third neighboring sites of the first oxygen adsorbed phosphorene surface (Figure 42).



**Fig. 42** Adsorbed O<sub>2</sub> on the neighboring sites of O<sub>2</sub>-phosphorene structure at hollow site.

## **V.5. Conclusion**

Oxygen molecule adsorbed on phosphorene shows to include defects on its surface structure. These structural changes induce the electronic properties modifications, where the semi-conductor nature has been conserved but the direct properties at G point change to be indirect. The band gap value of phosphorene with adsorbed oxygen increases from 1.552 eV to 1.648 eV. The optical response show to decrease the excitonic transitions, with oxygen adsorption maintaining a good cover of the visible light.



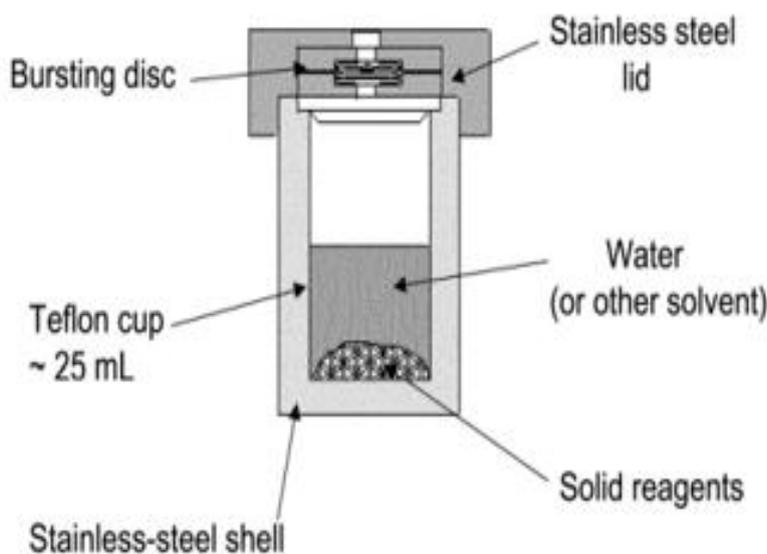
## **CHAPITRE VI : Synthèse et caractérisation des agrégats de phosphorene**

L'objectif de ce chapitre est la description du protocole expérimentale utilisé, pour réaliser la synthèse des agrégats de phosphorene. La méthode hydrothermale a été choisie, pour la synthèse du phosphorène et différentes techniques de caractérisation ont été utilisé pour la caractérisation du matériau du phosphorène préparé. La première est de mettre en place un procédé, permettant de synthétiser le phosphorene immédiatement à partir du phosphore rouge par un protocole chimique simple et non couteux, l'optimisation du procédé et l'étude du mécanisme de synthèse s'appuient sur la caractérisation des agrégats de phosphorene. La seconde est la mise en place d'une méthodologie de caractérisation des échantillons. La première partie traite de la préparation des échantillons et de la synthèse du phosphorene. La seconde partie est dédiée aux techniques de caractérisations complémentaires.

# Synthèse d'agrégats de phosphorène par la méthode hydrothermale

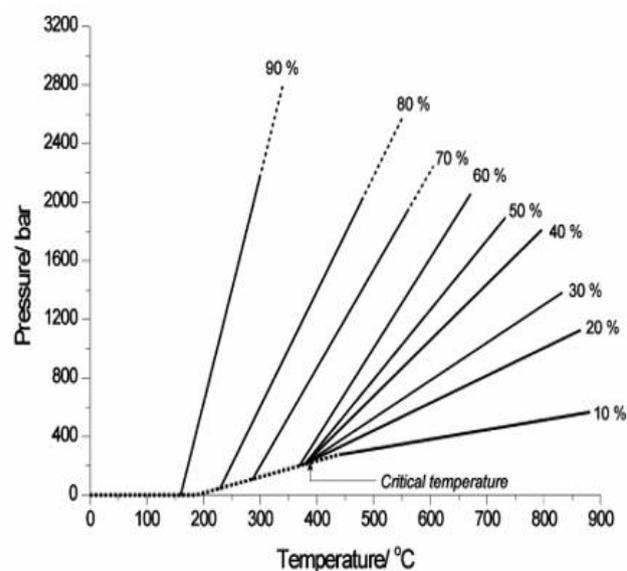
## VI.4. Principe de la synthèse

La synthèse hydrothermale a pour principe de mélanger l'eau comme solvant et d'autres réactifs de la réaction envisagée dans un récipient d'acier inoxydable bien scellé (autoclave), Figure 243), l'ensemble est porté à une température élevée au-dessus de 100 °C et une pression interne autogénérée (c'est-à-dire auto-développée et non appliquée par dispositif extérieur). La pression à l'intérieur de l'autoclave augmente considérablement avec la température, mais dépendra également d'autres facteurs expérimentaux, tels que le pourcentage de remplissage du réacteur (autoclave) et la nature des réactifs utilisés. Cet effet synergique d'une température et d'une pression élevées fournit un processus chimique en une seule étape, pour produire des matériaux hautement cristallins sans avoir besoin de traitements de post-recuit. Des stratégies hydrothermales ont également été développées pour synthétiser une large gamme de nanomatériaux, y compris les nanomatériaux magnétiques. Les paramètres de la réaction, tels que le type et la concentration des précurseurs, le solvant, les agents stabilisants, ainsi que la température et la durée de la réaction, influencent considérablement le produit final. La synthèse hydrothermale permet de préparer des nanomatériaux de très bonne cristallinité en raison des conditions de synthèse à haute température et haute pression.



**Fig. 243** Schéma d'un autoclave en acier inoxydable utilisé dans les laboratoires, pour la synthèse hydrothermale.

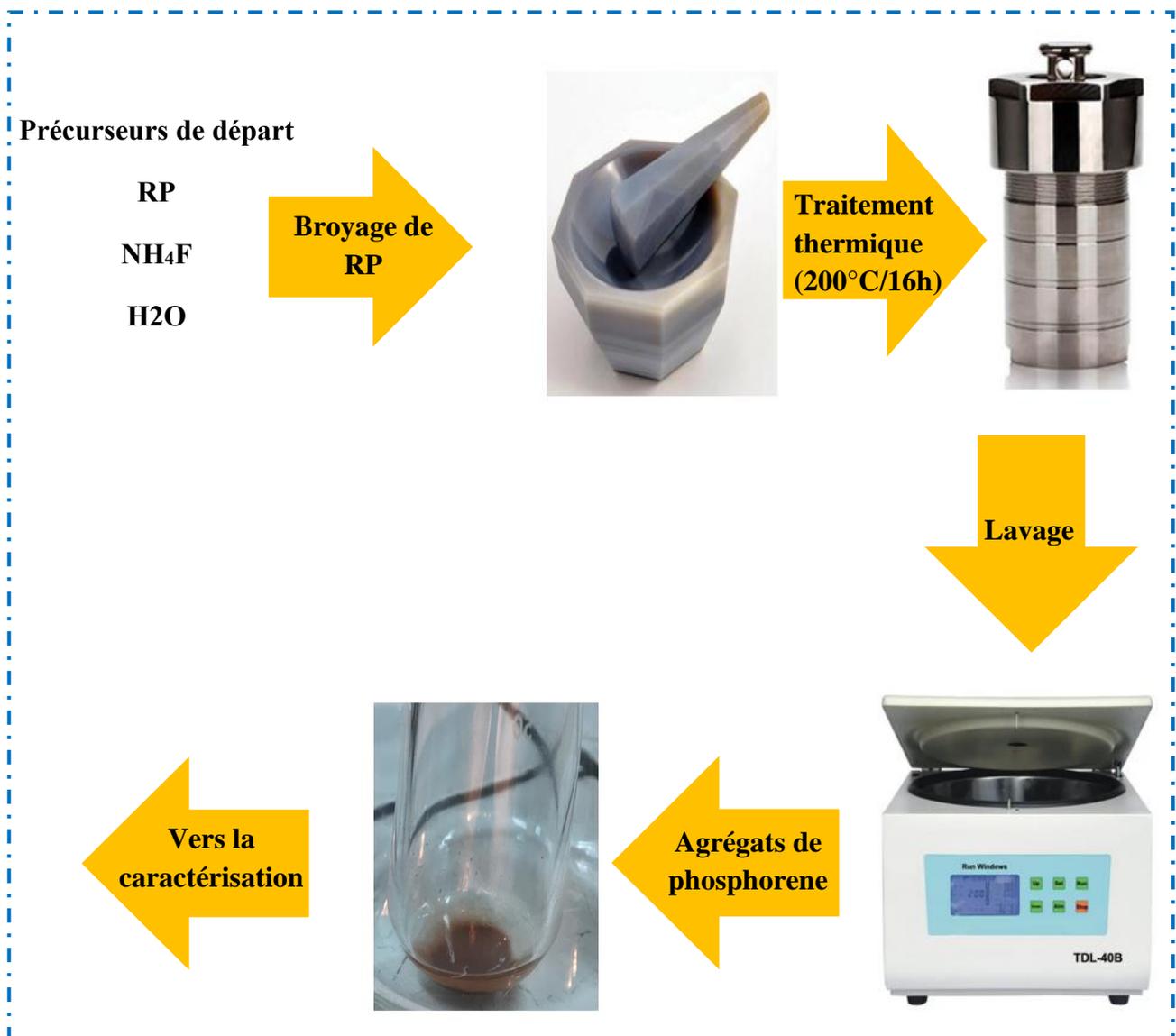
Un certain nombre de propriétés fondamentales de l'eau sont grandement affectées, par la pression et la température. Par exemple, la viscosité de l'eau diminue avec l'augmentation de la température, et à 500 °C et 10 bars elle ne représente que 10% de son ampleur dans les conditions ambiantes. Même dans les conditions plus douces, la viscosité diminue, et on peut donc considérer que la mobilité des ions et des molécules dissous est plus élevée dans les conditions hydrothermales, qu'à pression et température ambiantes. De même, la constante diélectrique de l'eau est affectée par la température et la pression, et est considérablement réduite au-dessus du point critique ; ceci peut avoir des implications majeures sur la solubilité des réactifs solides dans les conditions de réaction. Lors de la synthèse hydrothermale, les paramètres influençant la pression à l'intérieur du réacteur scellé sont le pourcentage de remplissage du réacteur et la température appliquée. La figure 224 présente l'évolution de la pression en fonction du taux de remplissage du réacteur et de la température. On peut remarquer qu'en dessous du point critique de l'eau, et même en dessous de 200 °C, un pourcentage de remplissage élevé du réacteur permet d'augmenter considérablement la pression jusqu'à atteindre des pressions de centaines d'atmosphère.



**Fig. 244** Courbe présentant l'évolution de la pression en fonction de la température et du pourcentage de remplissage d'eau dans un autoclave [247].

## VI.5. Synthèse des agrégats de phosphorene

Le protocole de synthèse hydrothermale, que nous avons mis en œuvre dans le cadre de ce travail a permis de transformer le phosphore rouge en agrégats de phosphorene (Figure 245). Cela a été rendu possible par l'utilisation d'un autoclave porté à une température de 200 °C pendant une durée de 16h, et d'un mélange de réactifs. Le précurseur de départ est un mélange formé de phosphore rouge amorphe (RP) et de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), dissout dans une quantité d'eau pulvérisé avec du nitrogène, pour se débarrasser des molécules d'oxygène libres. La poudre préparée suit une séquence de lavage, pour éliminer le résidu de  $\text{NH}_4\text{F}$  et le reste du phosphore rouge non transformé.



**Fig. 245** Schéma montrant les différentes étapes utilisées pour la synthèse du phosphorene.

## VI.6. Méthodes de caractérisation des agrégats de phosphorene synthétisés

### VI.3.6. Technique de diffraction des rayons X

#### VI.3.1.1. Principe

Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux (par exemple leur texture et leur degré de cristallinité). Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est couramment utilisée pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  (comprise entre  $0.1 \text{ \AA}$  (rayons X durs) et  $50 \text{ \AA}$  (rayons X mous)) est rayonné sur un matériau cristallin avec un angle d'incidence  $\theta$ , les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de  $d_{hkl}$  (distances inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée (Eq. 50), La figure 246 illustre le principe de la Loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (50)$$

Avec

$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau de rayons X

$d_{hkl}$ : La distance inter-réticulaire

$\theta_{hkl}$  : L'angle d'incidence des rayons X

$n$  : L'ordre de diffraction.

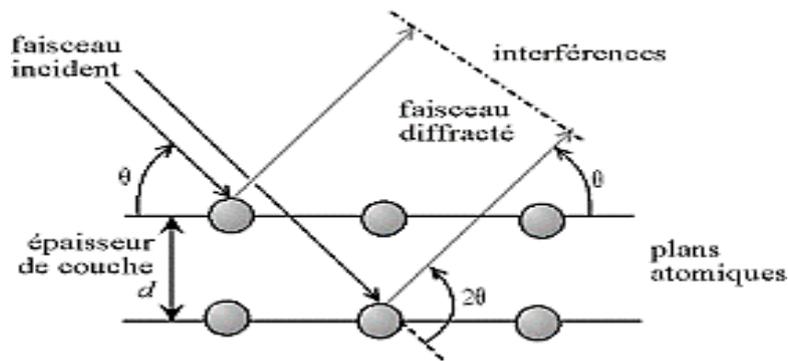
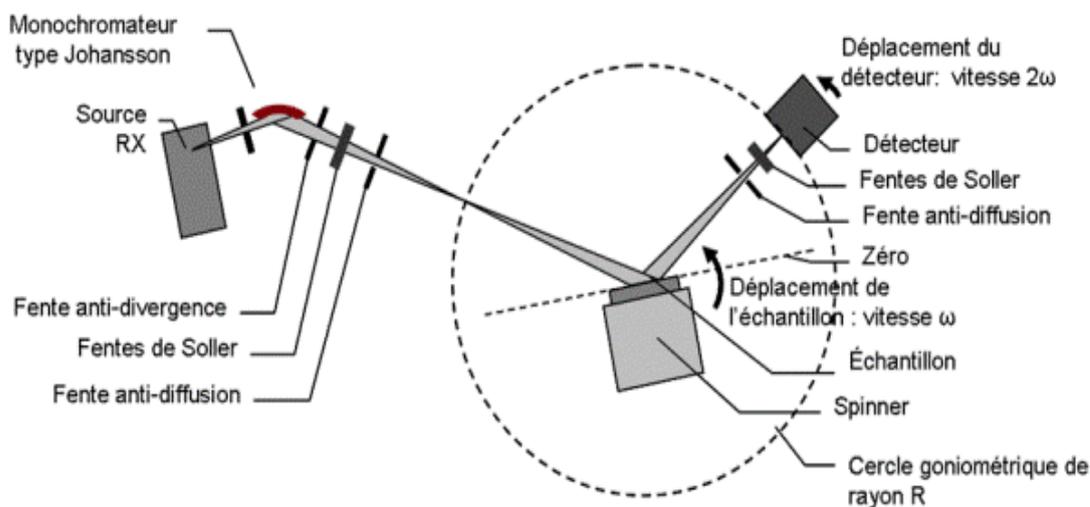


Fig. 246 Principe de la loi de Bragg.

Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples  $(\theta, I)$ , et la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle  $\theta$  en distance inter-réticulaire selon l'équation suivante :

$$d_{hkl} = n\lambda / \sin\theta_{hkl} \quad (51)$$

La Figure 247 présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C, et tourne autour de cet axe avec une vitesse  $\omega$  réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double,  $2\omega$ . Pour un angle d'incidence nul, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage  $(\theta, 2\theta)$ .

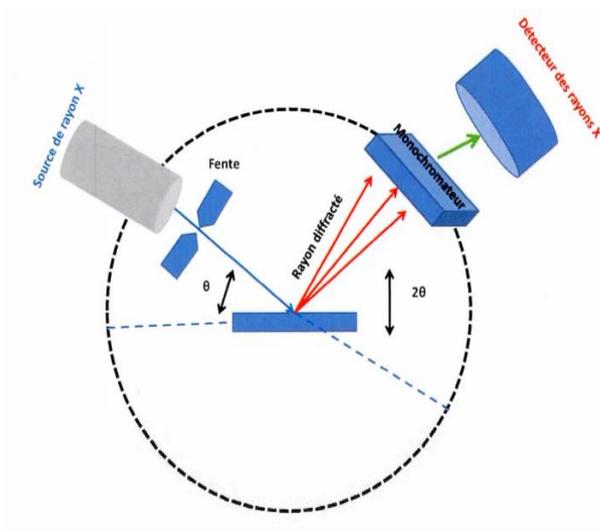


**Fig. 247** Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

Le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification. Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données, sous forme de PDF - Powder Diffraction File (anciennement JCPDS). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance inter-réticulaire (calculée à partir de la position  $2\theta$  par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.

### VI.3.1.2. Appareillage

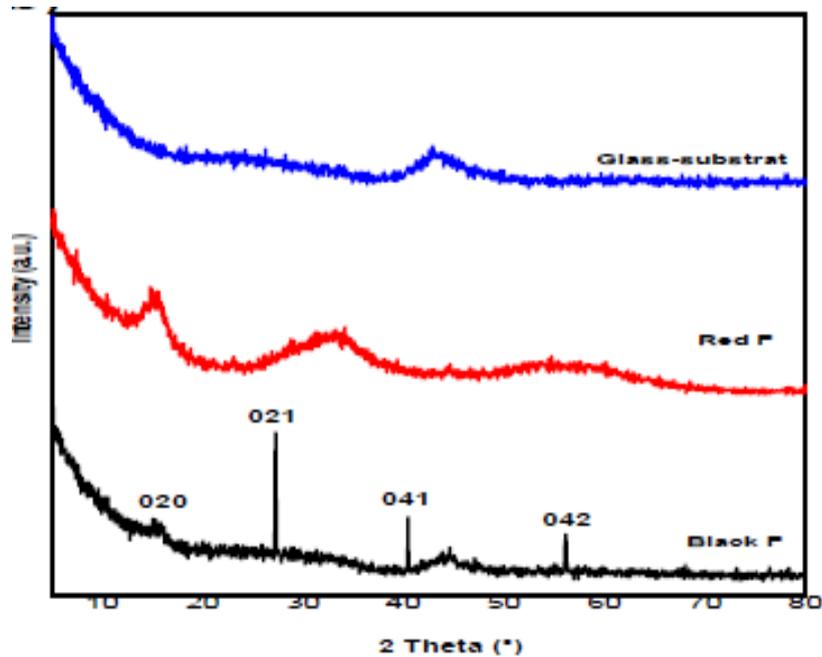
Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'Pert (Figure 248). Le diffractomètre utilisé est un Siemens D5000 avec 45 kV et 45 mA, avec un tube de rayons X à anticathode de cuivre Cu  $K\alpha$  avec  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . La géométrie est de type Bragg-Brentano, et un montage  $\theta$ - $2\theta$  est utilisé : dans cette configuration, le faisceau incident fait un angle  $\theta$  avec la surface de l'échantillon et le détecteur est en position  $2\theta$  par rapport au faisceau incident, comme indiqué sur la Figure 248. L'acquisition des données du diffractogramme se fait entre  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , avec un pas de mesure de  $0.02^\circ$  et un temps d'acquisition de 15 s/pas. Les poudres ont été dispersées sur des porte-échantillons en aluminium.



**Fig. 248** Photographie de l'appareil utilisé pour réaliser DRX.

### **VI.3.1.3. Résultats de caractérisation**

L'identification des pics de diffraction des rayons X (Figure. 249) confirme que la poudre obtenue après synthèse est bien du phosphorene. Les pics localisés aux angles  $16^\circ$ ,  $26.83^\circ$ ,  $40.83^\circ$  et  $56.12^\circ$  correspondent aux plans cristallographiques (020), (021), (041) et (042) de la structure orthorhombique du phosphorene dont le groupe d'espace est  $Cmca$  (64) avec les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ , et  $c$  qui sont respectivement  $3.3182 \text{ \AA}$ ,  $10.3744 \text{ \AA}$ , et  $4.3227 \text{ \AA}$ . Par ailleurs, les spectres de diffraction des rayons X ont confirmé la transformation du phosphore rouge en phosphorene et l'obtention de pics fins et intenses montre que les couches obtenues sont de très large surface. [243]



**Fig. 249** Spectre de diffraction du phosphorene (Black P), phosphore rouge (Red P), substrat de verre (Glass-substrat).

### VI.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### VI.3.2.1. Principe

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon, ainsi que sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires, émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique, qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière. Ces dernières ont lieu dans une zone appelée poire d'interaction, détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. On distingue plusieurs types d'électrons réémis :

- Les électrons secondaires : sont des électrons initialement liés à l'atome et éjectés par absorption d'une partie de l'énergie d'un électron incident. Ces électrons servent en imagerie, pour donner des informations topographiques de la surface de l'échantillon d'une profondeur moins de 10 nm.

Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images rendant compte du relief de la surface et de renseigner sur la taille des grains et des agglomérats. C'est aussi une très bonne technique pour repérer les défauts, tels que les porosités ou les fissures même si l'information acquise ne rend pas compte de l'étendue volumique des défauts sous la surface étudiée.

- Les électrons rétrodiffusés : sont des électrons produits par l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux des atomes. Ils ont une énergie élevée et sont réémis dans une zone pouvant atteindre le micromètre de profondeur.

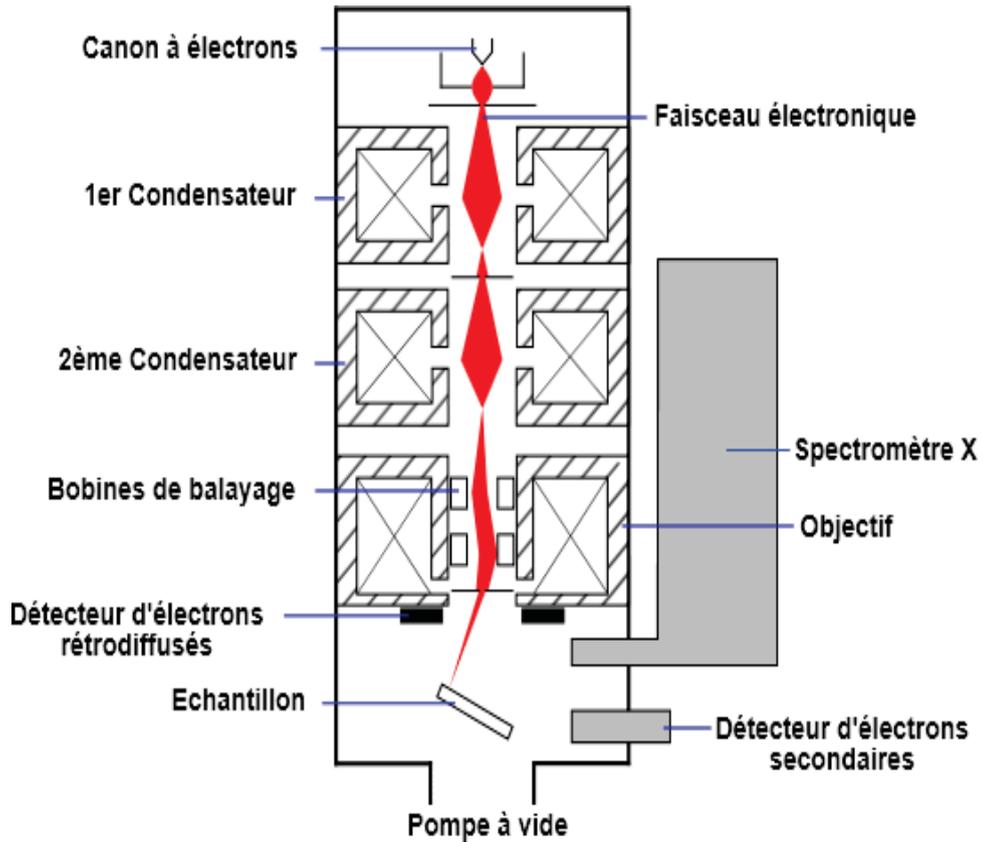
Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images en « contraste chimique ». Les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs, et les plus légers plus sombres. Cela permet de repérer la répartition des différentes phases dans les matériaux composites, mais on perd l'information sur le relief de la surface. Sauf indication contraire, les micrographes présentés dans ce rapport sont des clichés obtenus en mode électrons rétrodiffusés.

- Les photons X : émis par désexcitation du cortège électronique des atomes dont un électron de cœur a été attaché sous l'impact électronique. Ce type de rayonnement X, donne des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy).

Donc L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de  $1 \mu\text{m}^3$  environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface.

Toutefois, l'analyse quantitative par la technique d'EDS n'est fiable, que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B).

La Figure 250 illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS : Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie, qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact, qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.



**Fig. 250** Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS.

### VI.3.2.2. Appareillage

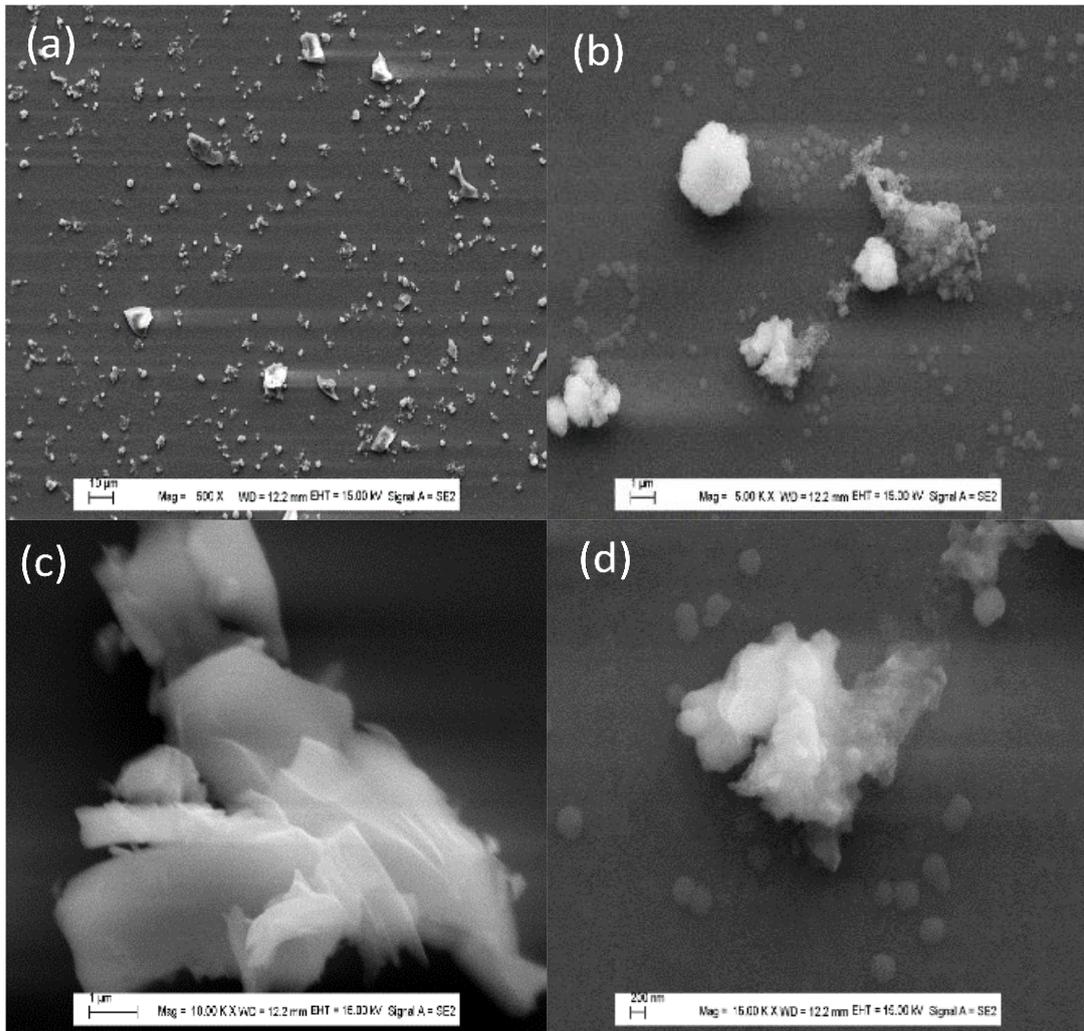
La figure 250 présente une vue d'ensemble de l'appareillage utilisé. Le microscope est un (MEB, LEO 1455 VP, tension d'accélération de 20 kV) à une distance de travail de 15 mm équipé d'un spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDS, Inca X - sight, Oxford Instrument). Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur des supports en aluminium.



**Fig. 251** Photographie d'un appareil MEB équipé d'un détecteur EDS.

### **VI.3.2.3. Résultats de caractérisation**

A partir de la caractérisation MEB (**Figure 252**), on peut observer que la poudre du phosphorene apparait comme un ensemble de particules nanométriques et micrométrique de forme variée. Par ailleurs, un fort grossissement de ces particules fait apparaître une structure d'agglomérat de plaquettes nanométriques. Cette dernière structure sous forme de plaquette, a été déjà reportée dans la littérature dans le cas du phosphore noir comme étant un empilement de couche 2D de ce même matériau (phosphorene) [248,249]. Ceci apporte une preuve supplémentaire au fait que la transformation du phosphore rouge en phosphorene a été réalisé avec succès lors de la synthèse.



**Fig. 252** Images MEB obtenues à différentes régions de l'échantillon et à différents grossissements.

## VI.3.8. Spectroscopie Raman

### VI.3.3.1. Principe

La spectroscopie a été définie précédemment comme l'étude de l'interaction lumière-matière. A l'échelle macroscopique, cela fait référence à l'optique géométrique gouvernée par les phénomènes suivants :

- Réflexion (2<sup>e</sup> loi de Snell-Descartes)
- Réfraction (3<sup>e</sup> loi de Snell-Descartes)

Ces lois permettent de décrire un trajet lumineux à l'aide de concepts géométriques, en fonction des milieux traversés. Lorsque l'échelle des objets considérés est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière considérée, ou inférieure à celle-ci, l'optique géométrique ne suffit plus à décrire les phénomènes d'interaction lumière-matière. Il faut dès

lors faire appel à l'optique ondulatoire, ainsi qu'à la physique quantique des particules, permettant de prendre en compte les aspects ondulatoire et corpusculaire de la lumière. Il est dès lors possible de décrire, pour en citer quelques-uns, les phénomènes de diffraction, d'interférences et de diffusion de la lumière.

La diffusion élastique de la lumière à travers un milieu peut être décrite à l'aide de la théorie de la diffusion de Rayleigh d'une onde (en l'occurrence électromagnétique). Ce modèle permet de décrire l'interaction élastique entre le champ électrique oscillant du rayonnement incident, avec les particules diffusantes, pour autant qu'elles soient bien plus petites que la longueur d'onde de la lumière considérée (rayon de la particule  $< 0.03\lambda$ ). Le champ électrique incident va induire un dipôle électrique (déplacement des charges du nuage électronique de la particule considérée), qui va produire un rayonnement diffusé dans toutes les directions, possédant la même énergie, et donc même longueur d'onde (par la loi de Planck) que le rayonnement incident.

L'intensité diffusée dans le modèle de Rayleigh est :

$$I = I_0 \cdot 8\pi^4 \cdot N\alpha^2 \cdot \frac{1 + \cos^2(\theta)}{\lambda^4 \cdot R^2} \quad (52)$$

où ;

$N$  est le nombre de particules

$\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière incidente

$\alpha$  est la polarisabilité

$\theta$  est l'angle entre l'onde incidente et l'observateur

Un autre phénomène naturel a inspiré les scientifiques concernant les interactions lumière-matière : la couleur bleue des océans. En effet, c'est lors d'un voyage en bateau en 1921, que cette question a inspiré Sir Chandrasekhar Venkata Raman, qui chercha alors à expliquer ce phénomène en étudiant de plus près la diffusion de la lumière dans les fluides (Raman, 1930). Il en résultera qu'il s'agit en effet d'une diffusion de la lumière par les molécules d'eau, mais aussi l'absorption du rayonnement infrarouge, ainsi qu'une infime composante provenant de la réflexion de la couleur bleu du ciel à la surface de l'eau. La théorie de Rayleigh prend en compte l'aspect ondulatoire (électromagnétique) de la lumière, afin d'expliquer la diffusion,

mais omet la nature corpusculaire du rayonnement. Les études de Raman et Krishnan (Krishnan, 1928 ; Raman & Krishnan, 1928a, 1928b, 1928c) de la diffusion ont permis de mettre en évidence un deuxième type de radiation (différent de la diffusion de Rayleigh), ayant une intensité bien plus faible que la diffusion classique, et comportant une longueur d'onde différente de celle du rayonnement incident.

Afin de comprendre ce phénomène, il est possible de l'aborder comme étant l'analogie optique de l'effet Compton (Raman, 1930). Pour ce faire, il faut tout d'abord introduire l'effet photoélectrique, décrit par Einstein (Arons & Peppard, 1965; Einstein, 1905). Les électrons à la surface d'un métal (électrons libres) peuvent être « éjectés » avec une énergie correspondant au travail nécessaire ( $W$ ), caractéristique de la substance considérée. Il s'agit d'appliquer un champ électrique (provenant de l'onde électromagnétique) capable d'éjecter les électrons de la surface. Il a ainsi été démontré que peu importe la force du champ (intensité), aucun électron n'était enlevé du métal. Par contre, en augmentant la fréquence de la lumière incidente (et donc en diminuant la longueur d'onde), il y a une valeur limite au-delà de laquelle les électrons sont émis. Ce phénomène ne peut en effet pas être expliqué par la théorie classique ondulatoire de la lumière (un faible champ électrique mais à haute fréquence pouvant éjecter des électrons, contrairement à un fort champ électrique à basse fréquence). Il faut pour cela utiliser la notion de quanta d'énergie (photons) propagés par la lumière : l'augmentation de l'intensité du rayonnement électromagnétique produit ainsi une augmentation du nombre de photons, mais chacun n'ayant pas suffisamment d'énergie pour éjecter un électron. Alors qu'avec des photons ayant une plus grande énergie, il devient possible d'émettre des électrons.

Lors de la collision entre un photon de haute énergie (rayon-X ou  $\gamma$ ) et un électron, décrit précédemment, un photon peut être réémis (diffusé) avec une longueur d'onde différente du rayonnement incident, dépendant de l'angle de la lumière incidente. Le photon est diffusé avec une énergie plus faible et donc une longueur d'onde plus grande : il s'agit de l'effet Compton.

$$\delta \lambda = h \frac{1 - \cos(\theta)}{mc} \quad (53)$$

Où  $\delta \lambda$  est la différence de longueur d'onde,  $h$  est la constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{m}^2 \text{kg s}^{-1}$ ),  $m$  la masse d'un électron au repos,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide ( $2.997 \cdot 10^8 \text{m s}^{-1}$ ) et  $\theta$  l'angle entre le photon incident et le photon diffusé.

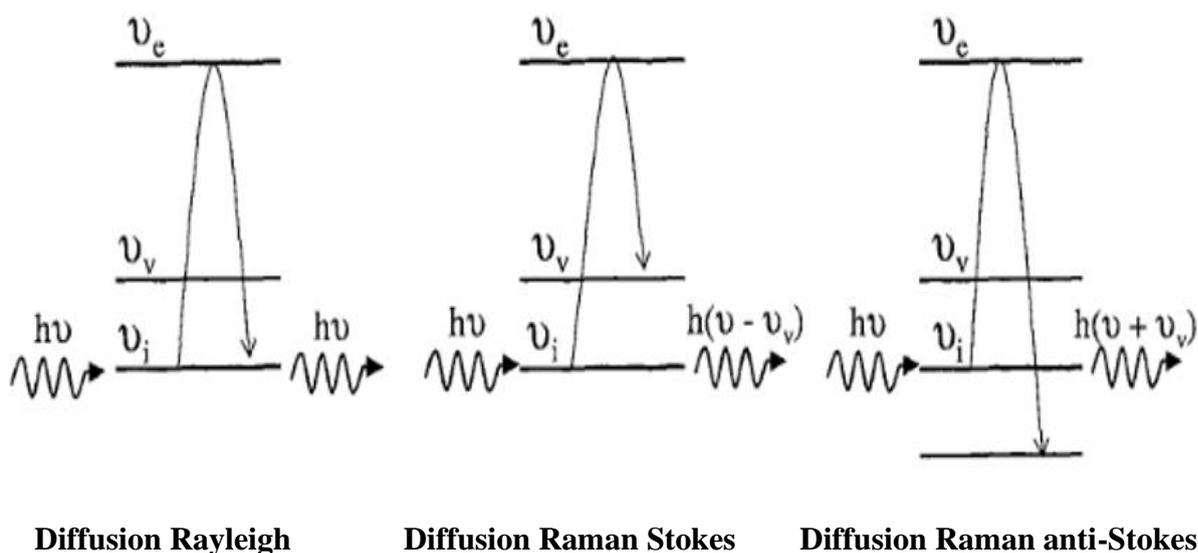
La technique de spectroscopie Raman permet l'observation des états vibrationnels du

composé étudié et fournit ainsi des informations concernant l'agencement des atomes et des groupements atomiques dans un composé. La diffusion Raman résulte de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la composition atomique, lors de cette interaction l'énergie vibrationnelle d'un groupement atomique passe d'un niveau  $\nu_i$  (initial) à un niveau  $\nu_e$  (excité), supérieur en énergie, puis redescend à nouveau un niveau  $\nu_f$  (final) (Figure 253). Trois cas de figures peuvent se présenter :

$\nu_f = \nu_i$  , c'est la diffusion Rayleigh.

$\nu_f = \nu_v$  , c'est la diffusion Raman Stokes.

$\nu_f = \nu_i - 1$  , c'est la diffusion Raman anti-Stokes.



**Fig. 253** Interaction entre un photon et un composé donnant lieu à une diffusion Rayleigh ou Raman.

### VI.3.3.2. Appareillage

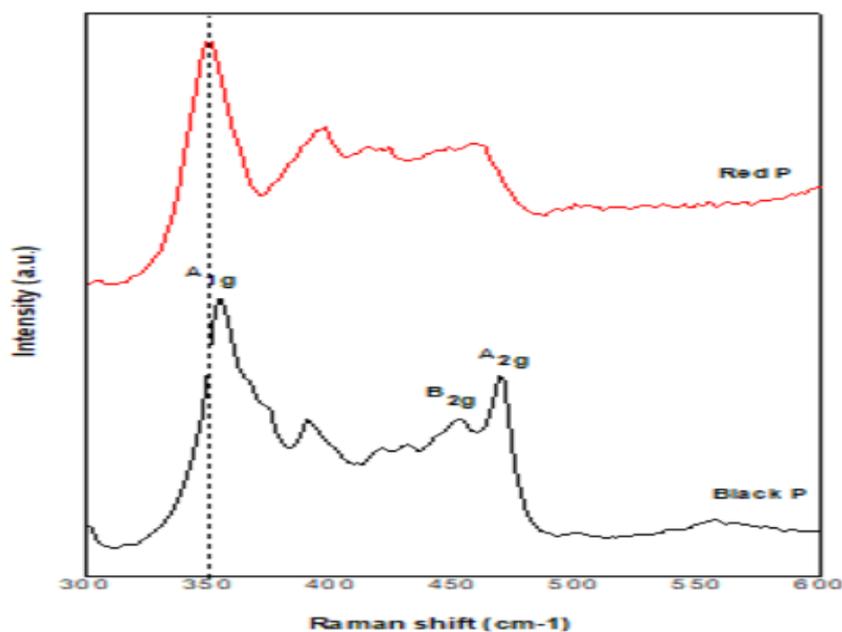
Les spectres de microscopie Raman ont été enregistrés en utilisant un microscope Raman confocal Renishaw InVia Reflex (Wotton-under-Edge, UK) avec un détecteur CCD refroidi par Peltier (203 K). Pour la caractérisation de nos échantillons, la puissance de sortie maximale du laser à 532 nm est de 5 mW. L'instrument comprenait un microscope optique Leica avec des objectifs air 5 ×, 20 × et 50 × (Figure 254)



**Fig. 254** Equipement utilisé pour la spectroscopie Raman (Renishaw).

### VI.3.3.3. Résultats de caractérisation

Les spectres Raman obtenus (**Figure 255**) confirment la transformation du phosphore rouge en phosphorene lors de la synthèse. Ils montrent aussi l'existence de pics caractéristiques de la monocouche de phosphorene, qui apparaissent au même endroit et localisés à  $354.57\text{ cm}^{-1}$ ,  $451.75\text{ cm}^{-1}$  et  $469.53\text{ cm}^{-1}$ . Ces pics correspondent aux vibrations inter-plan  $A_{1g}$  et intra-plan  $A_{2g}$  et  $B_{2g}$ . On peut clairement observer que les intensités des modes  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{2g}$  augmentent avec le nombre de couches. Ces résultats sont en bon accord avec ceux mentionnés dans la littérature. [244]



**Fig. 255** Spectre Raman de phosphore noir obtenue (Black P), et du phosphore rouge (Red P).

## VI.3.9. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

### VI.3.4.1. Principe

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface, qui permet de déterminer la composition chimique du matériau étudié. Cette technique donne également des informations sur l'état d'oxydation de certains éléments et sur la nature des liaisons. Elle nous a ainsi permis de suivre les modifications chimiques de surface induites par l'irradiation.

Au cours d'une analyse XPS, des photons (Al K $\alpha$  ou Mg K $\alpha$ ) sont envoyés sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence, caractéristiques respectivement des atomes et du solide. Si l'énergie fournie par les photons est suffisante, les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique  $E_c$ . Les électrons sont classés et comptés en fonction de leur énergie de liaison  $E_l$  ou de leur énergie cinétique  $E_c$ . Le bilan énergétique liant ces deux énergies est le suivant

$$h\nu = E_l + E_c + \phi_{\text{Equation}} \quad (54)$$

Avec :

$h\nu$  est l'énergie du photon incident (pour notre étude : Al K $\alpha$  = 1486.6 eV)

$\phi$  est la fonction d'extraction du spectromètre

$E_l$  est l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau

$E_c$  est l'énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté

L'énergie de liaison d'un électron est caractéristique de l'atome d'où il provient et de son environnement chimique. Des processus de désexcitation peuvent également se produire amenant à l'émission d'électrons Auger. Les spectres obtenus en classant et comptant les électrons en fonction de l'énergie de liaison donnent des informations chimiques quantitatives et qualitatives de la surface de l'échantillon sur une profondeur de 10 à 15 nm. Cette technique détecte et identifie tous les éléments du matériau analysé, exceptés l'hydrogène et l'hélium.

Lors d'une analyse XPS, des électrons sont éjectés de l'échantillon entraînant dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs, l'apparition d'un potentiel positif. Cet effet de charge ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. Au niveau du spectre, il se traduit par un décalage en énergie d'une même quantité, de tous les pics. Pour corriger ce phénomène, il faut choisir

une énergie de référence qui va permettre d'effectuer un décalage de tous les pics vers une gamme d'énergie cinétique (ou de liaison) plus appropriée. Le carbone de contamination (pic C1s à une énergie de liaison de 285 eV) est un élément régulièrement utilisé pour ces corrections. Avant irradiation, nous avons considéré cet élément comme référence pour calibrer l'énergie des pics et dans ce cas, le pic Si2p s'est placé à  $E_l = 101.9$  eV. Au cours de nos expériences, le carbone de contamination est éliminé de la surface par les irradiations ioniques. Par conséquent, nous avons réalisé un changement de référence en utilisant le pic Si2p à 101.9 eV comme nouvelle référence pour la calibration des pics, considérant que cet élément reste dans un état chimique stable dans les silicates étudiés.

#### VI.3.4.2. Appareillage

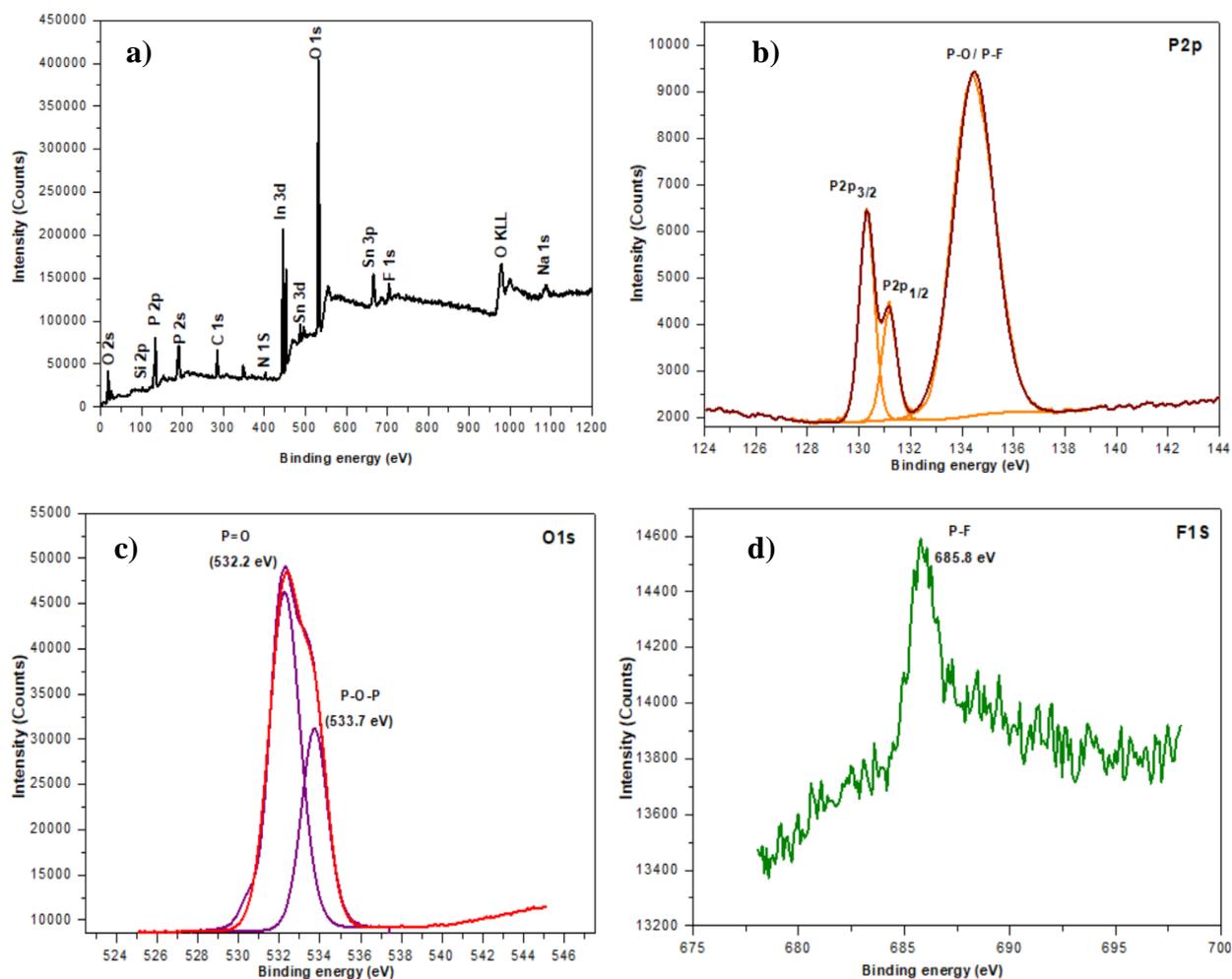
Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Vacuum Generators Escalab 220XL (Figure 256) équipé d'une source de rayons X non monochromatique d'aluminium ( $Al K\alpha = 1486,6$  eV). Cet appareil est équipé de deux parties : une chambre de préparation à  $10^{-6}$  Pa et une chambre d'analyse à  $10^{-8}$  Pa qui sont directement reliées. Le transfert de l'échantillon entre ces deux chambres se fait donc sans remise à l'air. La chambre de préparation contient un réacteur qui réalise des traitements thermiques jusque  $500$  °C sous atmosphère contrôlée. Elle possède aussi une source de Penning (VG-AG 500), qui peut effectuer des irradiations ioniques en incidence normale. La chambre d'analyse contient une source ionique (VG-EX 05) qui permet une irradiation ionique avec un angle de  $38^\circ$  par rapport au plan de l'échantillon. Elle possède une source d'électrons (« flood gun ») qui permet une irradiation électronique de l'échantillon ou qui est utilisée afin de compenser les effets de charge dus à l'analyse (l'énergie de ces électrons ne dépasse pas 14 eV).



**Fig. 256** Equipement utilisé pour la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

### VI.3.4.3. Résultats de caractérisations

Les poudres obtenues ont été aussi caractérisées par XPS (Figure 257), dont les spectres montrent la présence d'un signal P2p bien défini, et qui peut être décomposé en deux signaux localisés à 130.23 eV et 131.07 eV et attribués aux énergies de liaison, P2p<sub>3/2</sub> et P2p<sub>1/2</sub> respectivement. On peut aussi observer un signal très intense localisé aux environ de 134.65 eV, qu'on peut attribuer à la fois à la présence du phosphorene sous forme d'oxydes et de fluorure [246]. La présence d'une quantité très faible de fluor (0.57%) adsorbé en surface des couches du phosphorene synthétisées augmente la stabilité des couches à travers le caractère antioxydant des ions du fluor.



**Fig. 257** Les spectres XPS des matériaux synthétisés et déposés sur un substrat d'ITO. Le spectre de survol XPS du phosphorene après synthèse (a). Spectre à haute résolution XPS dans la gamme d'énergie du signal P2p (b), du signal O1s (c), du signal F1s (d).

## VI.3.10. La spectroscopie UV-Visible

### VI.3.5.1. Principe

La spectrophotométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie, qui met en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont comprises dans le domaine du visible et de l'ultraviolet (400-750 nm et 100-400 nm respectivement). Elle permet une analyse qualitative et quantitative d'une substance en solution. Certaines molécules possèdent la particularité d'absorber les photons à ces longueurs d'onde et la spectrophotométrie UV-Visible se base sur l'étude de ces propriétés. La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'étude de cette absorption en exploitant la loi d'absorption de la lumière, également appelée loi de Beer-Lambert.

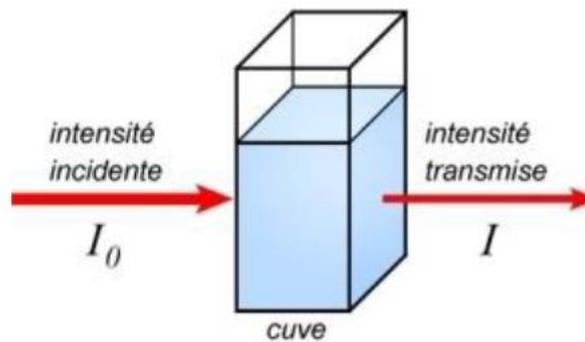


Fig. 258 Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Lorsqu'un rayonnement  $I_0$  est projeté sur une substance, une partie sera absorbée et une autre partie sera transmise qu'on appellera  $I$  (Figure 258). La loi de Beer-Lambert exprime la relation entre ces deux grandeurs, suivant la relation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad (55)$$

Où  $A$  correspond à l'absorbance,  $\epsilon_\lambda$  au coefficient d'extinction molaire,  $c$  est la concentration des espèces absorbantes et  $l$  est la distance traversée par le faisceau lumineux. Le coefficient d'extinction molaire est spécifique à la substance étudiée, pour une longueur d'onde donnée.

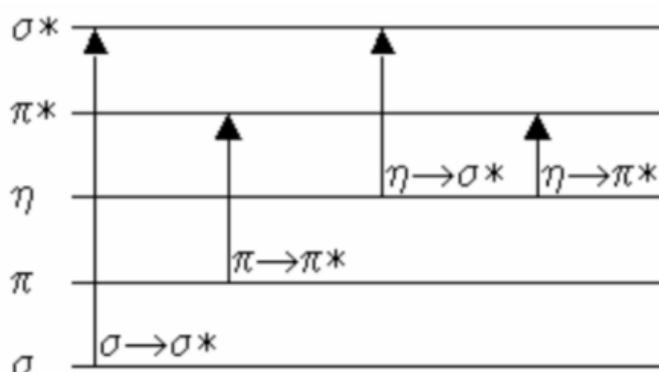
Le rapport entre  $I_0$  et  $I$  peut également être exprimé par la transmittance  $T$ , avec l'équation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (56)$$

La loi de Beer-Lambert n'est applicable que pour des radiations monochromatiques et pour des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules. Cette loi est également additive. Ainsi, si plusieurs espèces sont présentes dans une solution, l'équation de la loi sera la suivante :

$$A = \sum(\epsilon_{i,\lambda} \cdot C_i) \cdot l \quad (57)$$

Toutes les molécules ne présentent pas des propriétés d'absorption dans le domaine spectral UV. Pour en avoir, elles doivent posséder des liaisons chimiques permettant d'obtenir des transitions électroniques mesurables dans le domaine UV. Une transition énergétique correspond à un changement dans la répartition des électrons de liaison d'une molécule. Il y a un passage depuis des orbitales liantes et non-liantes remplies vers des orbitales anti-liantes non remplies. Pour qu'une transition soit permise, il faut que l'énergie apportée par le faisceau lumineux soit suffisant pour assurer le passage des électrons d'un niveau énergétique fondamental à un niveau énergétique excité. Différents types de transitions électroniques existent et la longueur d'onde d'absorption d'une substance dépendra des orbitales impliqués. La Figure 259 représente les types de transitions pouvant exister.



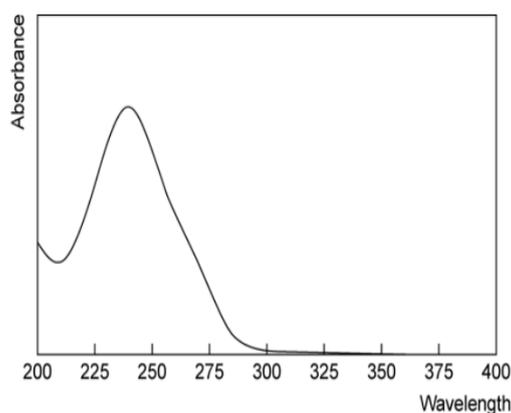
**Fig. 259** Transitions électroniques disponibles

En revanche, toutes ces transitions ne sont pas exploitables. Ainsi, en spectrophotométrie UV-Vis, seules les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  sont utiles. Les transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  et  $n \rightarrow \sigma^*$  absorberont

pour des longueurs d'onde inférieures à 140 nm, ce qui n'est donc pas analysable en spectrophotométrie UV-Vis. Ces deux transitions sont retrouvées pour les molécules saturées (par exemple : les alcanes). La transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  sera possible pour les molécules insaturées et aromatiques tandis que la transition  $n \rightarrow \pi^*$  existera pour les fonctions permettant un transfert des électrons d'un doublet libre vers une orbitale  $\pi^*$  (fonctions organiques aldéhydes, cétones, amides, imines...). Ainsi en fonction des transitions électroniques possibles dans une molécule, on obtiendra des groupements chimiques responsables de l'absorption dans le domaine spectral UV-Vis. Deux grands types de groupements existent :

- Si ces groupements sont directement responsables de l'absorption (groupements insaturés), on parlera de chromophores. Ils feront apparaître des bandes sur le spectre UV ;
- Si ces groupements ne sont pas directement responsables de l'absorption, on parlera d'auxochromes. Dans ce cas, ils ne feront pas apparaître de bandes sur le spectre UV mais modifieront celles des groupements chromophores.

Le spectre UV-Vis d'une molécule est issu de sa composition en groupements chromophores et auxochromes. Il correspond à la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du faisceau lumineux (Figure 260). L'établissement du spectre UV d'une molécule de concentration connue permettra de définir ses caractéristiques d'absorption moléculaire (maximum d'absorption, coefficient d'extinction moléculaire...).



**Fig. 260** Exemple de spectre ultraviolet (cas de la Bétaméthasone)

En plus des groupements chromophores et auxochromes, d'autres facteurs peuvent avoir une influence sur le spectre d'une molécule. On parlera d'effet hyperchrome ou hypochrome, si ces facteurs font augmenter ou diminuer l'intensité d'absorption. On parlera également d'effet bathochrome ou hypochrome, si ces facteurs entraînent un déplacement du maximum d'absorption vers de plus grandes ou de plus petites longueurs d'onde. Parmi ces facteurs, on peut citer :

- Le nombre de groupements chromophores sur la molécule. En effet, une augmentation de ce nombre par conjugaison des doubles liaisons ou par fusion des noyaux aromatiques provoquera un effet hyperchrome et bathochrome.
- Les propriétés acido-basiques (pH) d'une molécule interviendront dans ces caractéristiques d'absorption. En effet, la perte d'un proton entraîne un effet hyperchrome et bathochrome. Ainsi, pour un acide, sa forme moléculaire aura un maximum d'absorption à une longueur d'onde plus faible que celle de sa forme ionisée. Cette propriété est exploitée, lors de l'usage d'indicateurs colorés, comme la phénolphtaléine ou encore dans la monographies de certaines molécules comme la morphine ou le paracétamol.
- La nature du solvant. Certains solvants présentent également des propriétés d'absorption. Le choix du solvant est donc important pour obtenir un spectre exploitable pour une molécule.

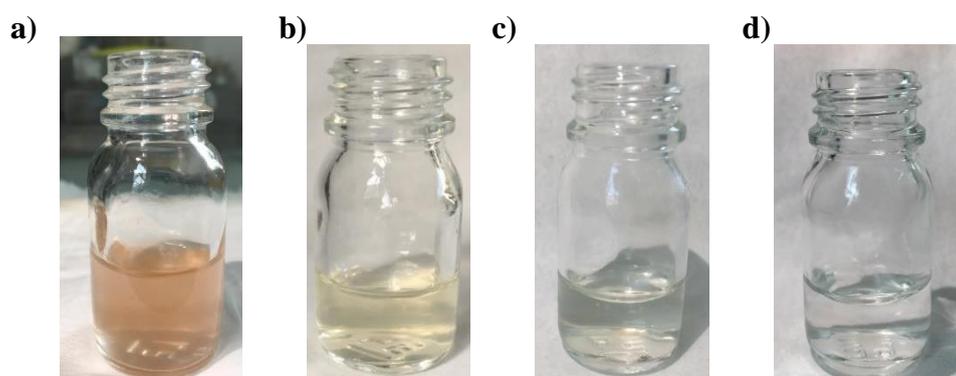
La spectrophotométrie UV-Vis permet ainsi une évaluation quantitative (par la loi de Beer-Lambert) et qualitative (détermination des caractéristiques d'absorption moléculaire) d'une molécule.

### VI.3.5.2. Appareillage



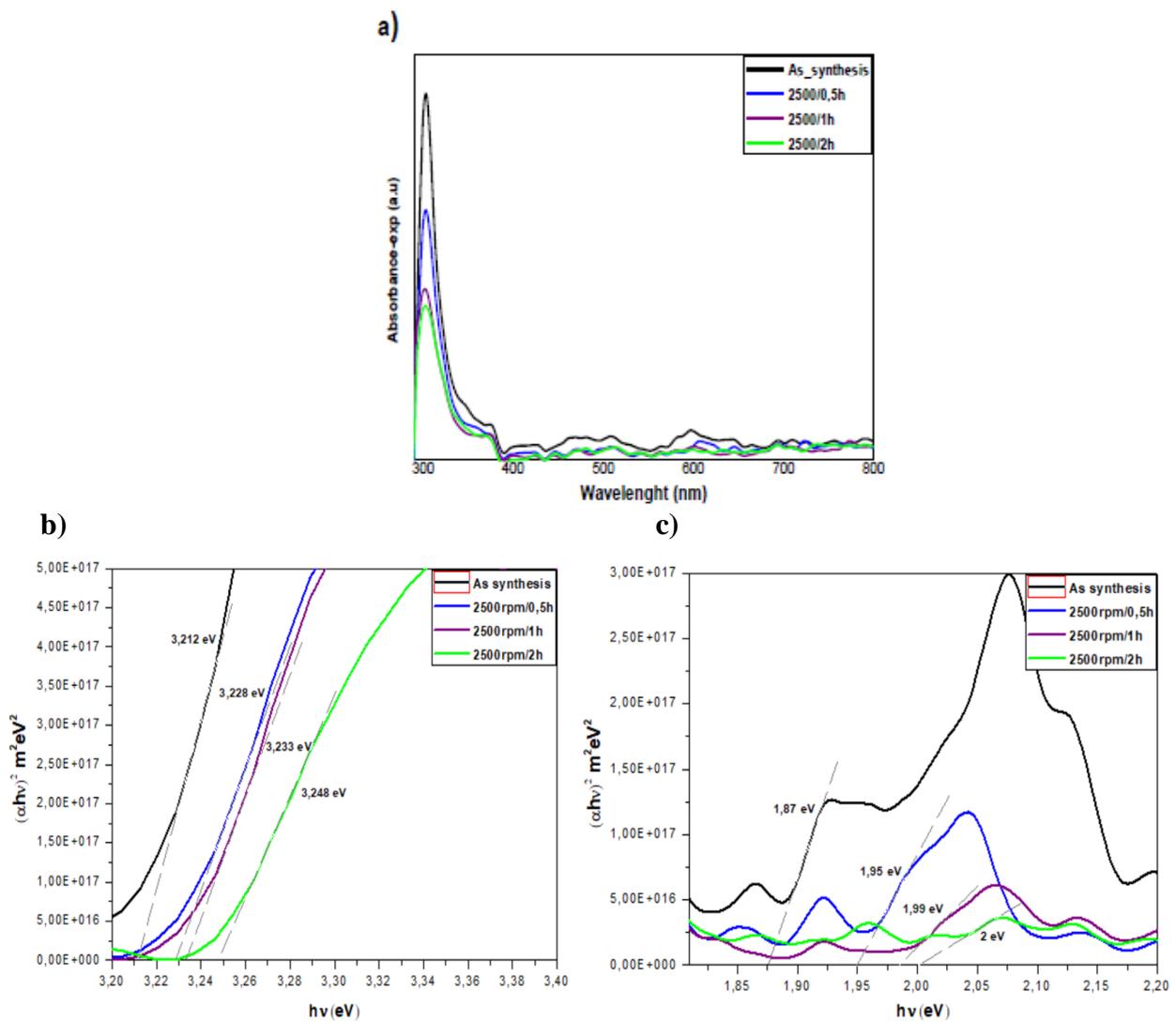
**Fig. 261** Equipement utilisé en UV-visible

### VI.3.5.3 Résultats de la caractérisation



**Fig 262** Dispersion de phosphorene après synthèse dans le solvant NMP (a) et après centrifugation dans le solvant NMP à 2500tr/min à des temps variables 0.5h (b), 1h (c), et 2h (d).

La courbe d'absorbance (Figure 262 (a)) montre que la dispersion des agrégats de phosphorene après synthèse, présente une polydispersité en taille allant de deux couches à plusieurs couches. Pour avoir des poudres homogènes avec une distribution en taille la plus étroite possible, il est nécessaire de faire une sélection en taille. Les courbes obtenues en utilisant la méthode de Tauc, montrent que la région linéaire des courbes apparait dans la zone des transitions à haute énergie. Dans la région des transitions à faible énergies, il est très difficile d'identifier la région linéaire des courbes en utilisant la méthode de Tauc. Cela peut être dû à plusieurs raisons, la faible absorption du matériau relative à la transition à basse énergie par rapport à celle à haute énergie et aussi à la polydispersité de nos échantillons qui donne lieu à plusieurs absorptions dans la région à basse énergie par rapport à celle à haute énergie. Par ailleurs, la transition à haute énergie est moins sensible au nombre de couches des agrégats de phosphorene, que celle à basse énergie (Figure 263). [245] En utilisant la centrifugation à différents temps, on a mis en évidence une sélection en taille des agrégats de phosphorene et leur caractérisation par spectroscopie Uv-Visible a montré une band interdite qui varie de 1.87 eV à 2 eV (Figure 263), ce qui est en bon accord avec les résultats théoriques de la bande interdite optique obtenu pour une couche, bicouches, tricouches, et massif de phosphorene [250] (Voir tableau. 6).



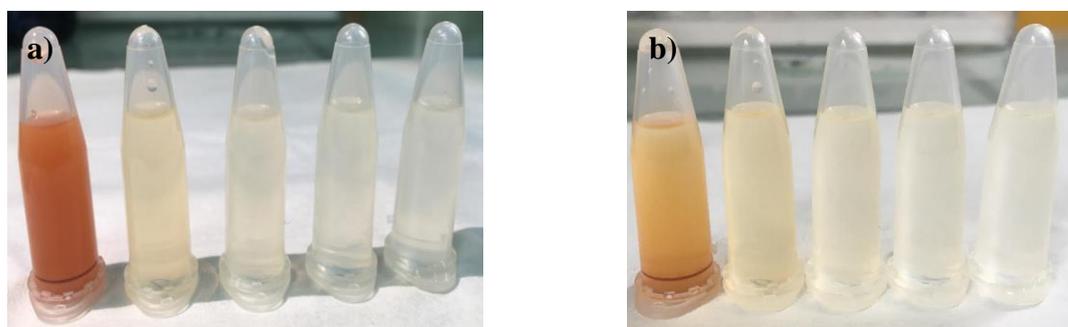
**Fig 263 :** Absorbance du phosphorene juste après synthèse et après centrifugation à vitesse constante et temps variables (2500 rpm/0.5h, 2500 rpm/1h et 2500 rpm/2h) comme indiqué. Le gap optique à haute énergie (b) et faible énergie (c) en utilisant la formule de Tauc du phosphorène juste après synthèse et centrifugation.

**Tableau. 6** La band interdite du phosphorene théoriques et expérimentales à différentes conditions.

Gap optique théorique (eV)	Gap optique expérimental à faible énergie (eV)	Gap optique expérimental à haute énergie (eV)
0.3 (Phosphore noir d'épaisseur 10nm)	1.87 (Phosphorene juste après synthétisé)	3.212 (Phosphorene juste après synthétisé)
0.84 (Trois couches de phosphore noir)	1.95 (Phosphorene après centrifugation, 0.5h/2500 rpm)	3.228 (Phosphorene après centrifugation 0.5h/2500 rpm)
1.13 (Deux couches de phosphore noir)	1.99 (Phosphorene après centrifugation 0.5h/2500 rpm)	3.233 (Phosphorene après centrifugation 0.5h/2500 rpm)
1.88 (Monocouche de phosphore noir)	2 (Phosphorene après centrifugation 0.5h/2500 rpm)	3.248 (Phosphorene après centrifugation 0.5h/2500 rpm)

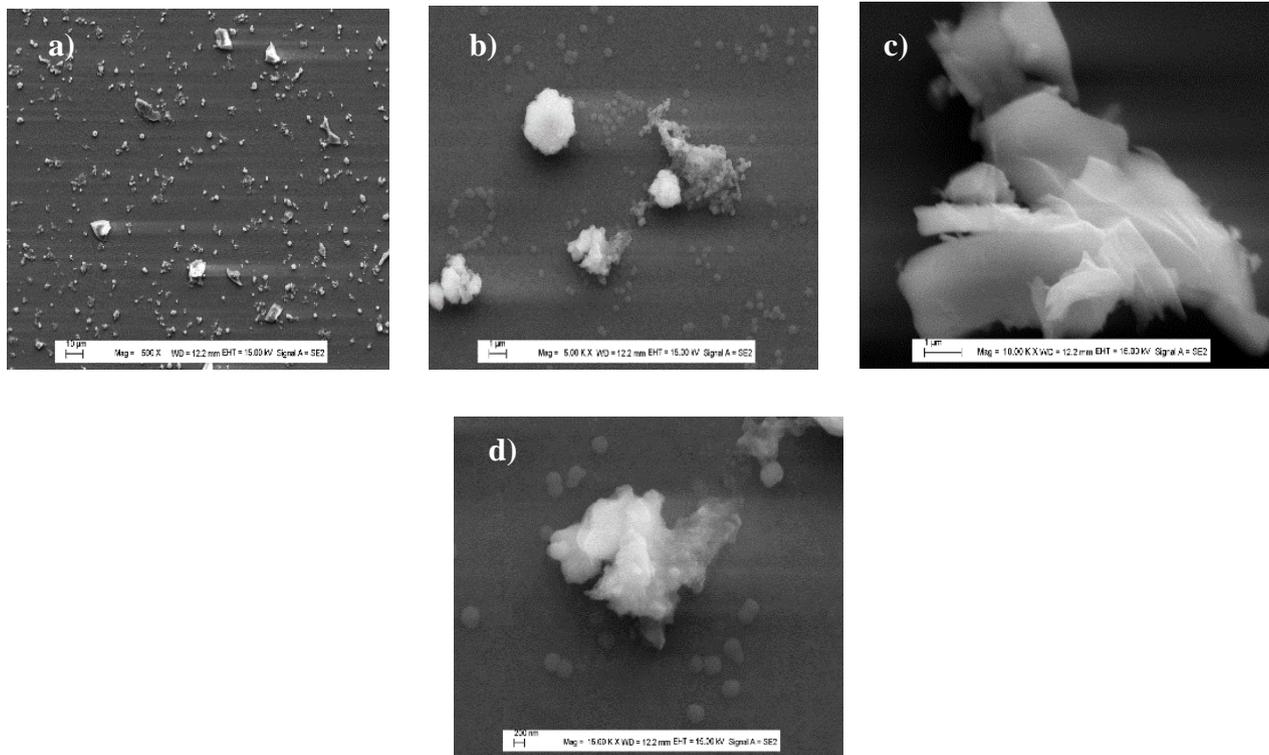
## VI.6. Etude d'agrégation des couches du phosphorène

Les couches du phosphorene obtenues après centrifugation (Figure 264 (a)) avaient tendance à s'agréger dans le solvant NMP, du fait de leur géométrie sous forme de plaquette. Cela facilite une grande surface de contact entre les particules et génère une forte attraction entre les couches de phosphorène, pour former des 'crumpled phosphorene balls' après agglomération des couches de phosphorène et leur sédimentation après 14h (Figure 264 (b)). Au contraire, les feuilles de phosphorène restent finement dispersées dans le solvant NMP après centrifugation. Nous constatons également que lors de l'agitation de la solution du phosphorène, les feuilles sédimentées peuvent être temporairement suspendues dans le solvant NMP et précipiter à nouveau rapidement en raison de la taille des gros agrégats de l'ordre du micromètre présents dans la solution.

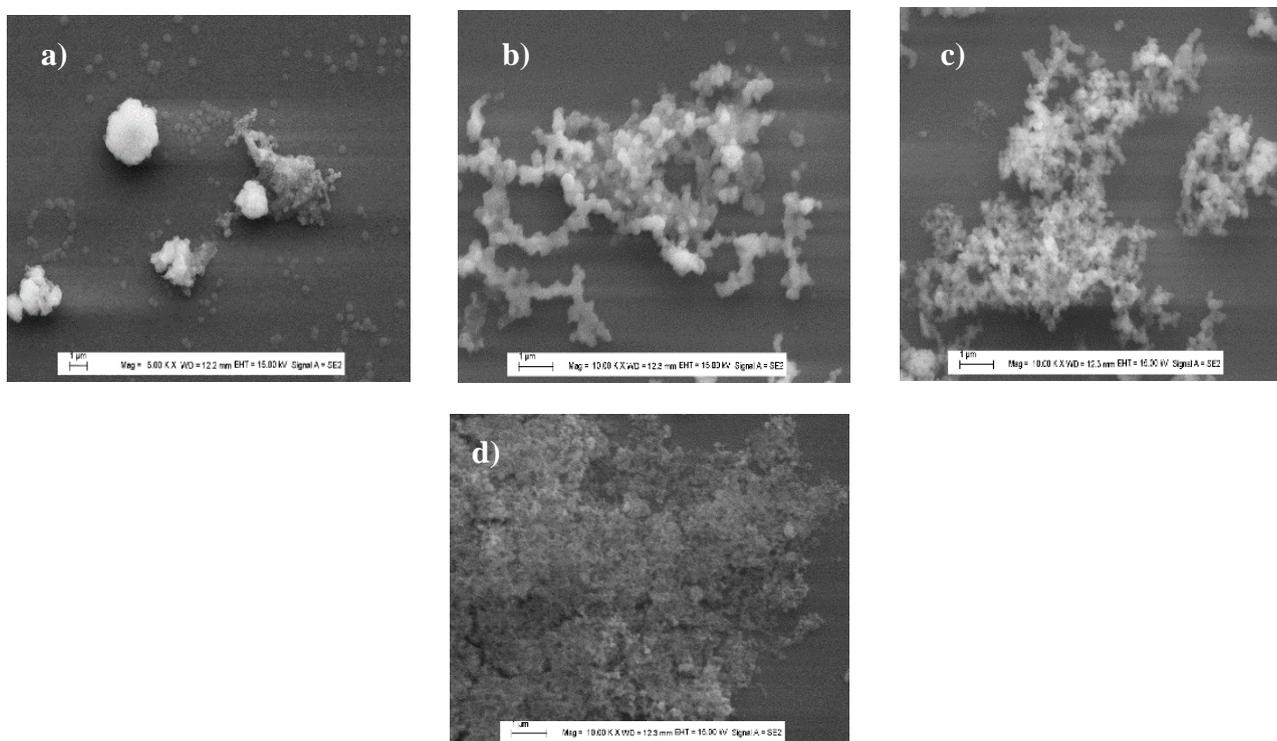


**Fig. 264** De gauche à droite, phosphorene après synthèse dispersé dans le NMP, et après centrifugation dans le même solvant à 2500rpm et à des temps différents 0.5h, 1h, 1.5h, et 2h, (a), et après 4h de sédimentation (b)

Après centrifugation du phosphorène synthétisé, les images SEM illustrées sur la figure 265 montrent que les 'crumpled phosphorene balls' obtenues par notre protocole de synthèse, sont formés par un empilement de couche de phosphorène dont la cohésion est assurée par les forces de van der Waals. La centrifugation à différents temps (Figure 264) visait à sélectionner différents diamètres de feuilles du phosphorène. Les conditions de centrifugation à une vitesse de 2500rpm et à différents temps 0.5 h, 1,5h et 2h, ont permis d'obtenir des agrégats de diamètre 280.4 nm, 134.2 nm et 64.1 nm respectivement. Cette sélection en taille permet un contrôle de la surface spécifique des feuilles de phosphorène à travers leur taille (Figure 266).



**Fig. 265** Images MEB de ‘Crumpled phosphorene balls’ après synthétisé à différent région du substrat et à différents grossissements.



**Fig. 266** Images MEB du phosphorene juste après synthétise (a), et après centrifugation à 2500rpm et différents temps 0.5h (b), 1h (c) et 2h (d).

## VI.7. Conclusion

Nous avons montré que notre protocole de synthèse, basé sur la méthode hydrothermale a permis de synthétiser du phosphorène formé d'une couche à quelques couches. Durant la synthèse nous avons utilisé le phosphore rouge et le fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$ , comme réactifs de départ. L'adsorption des ions de fluor  $\text{F}^-$  à la surface des couches de phosphore noir après transformation du phosphore rouge en phosphore noir, donne une meilleure stabilité au phosphorène préparé. Pour confirmer la nature des poudres obtenues, une série de caractérisation a été réalisée en utilisant différentes techniques, telles que, la XRD, le MEB, et le Raman. Les caractéristiques de la structure orthorhombique ont été identifiées par XRD, et l'empilement de couches de phosphorène a été mis en évidence par microscopie électronique à balayage. Les spectres Raman, que nous avons réalisés, confirment la transformation du phosphore rouge en phosphorène multicouches, avec l'existence de vibrations caractérisant la cristallinité de phosphore noir. Les résultats de spectrométrie UV-Visible ont montré, que le produit synthétisé après dispersion et centrifugation dans le liquide ionique NMP à un gap de l'ordre de  $2\text{eV}$ , avec une polydispersité en taille, allant de deux couches à plusieurs couches.

## Conclusion générale et perspectives

Dans les présents travaux de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, dynamique, et catalytiques d'une monocouche de phosphorene, en utilisant les méthodes ab-initio. Parallèlement, une étude de la stabilité structurale de différentes configurations de phosphorene en bicouche a été réalisée. Les méthodes de calculs utilisées sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes implémentée dans le code Quantum espresso, avec l'utilisation des pseudos potentiels. Pour le traitement du potentiel d'échanges et de corrélation, l'approximation PBE-GGA a été utilisée avec introduction de la correction de vdW, par l'emploi des approches : Grimme-D2 et Grimme-D3. En plus, nous avons introduit l'approximation hybride HSE dans le calcul des propriétés électroniques et optiques, dans le but d'améliorer les gaps énergétiques sous-estimés par l'approximation GGA-PBE. Les propriétés optiques ont été déterminées, en utilisant la méthode TD-DFT implémentée dans le code Quantum espresso, alors que l'étude des propriétés dynamiques, telles que l'étude de la stabilité thermique, a été basée sur la méthode AIMD implémentée aussi dans le même code.

En premier lieu, nous avons présenté une étude sur l'effet d'adsorbats d'atomes, d'ions, et de molécules telles que H, H<sup>+</sup>, OH, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, à différentes concentrations à la surface d'une monocouche de phosphorene, sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et photocatalytiques. Nous avons montré que la présence de H<sub>2</sub>O en surface n'entraîne aucune modification structurale de la surface du phosphorène, ainsi que de ses propriétés électroniques et optiques. En revanche, dans le cas des autres molécules, ions, et atomes nous avons montré qu'une forte perturbation structurale se produit avec l'augmentation de la concentration. Nous avons aussi mis en évidence, l'effet de ces adsorbants sur les propriétés optiques, et nous avons démontré que le phosphorène conserve toujours une réponse positive dans le domaine spectral du visible. Cela est très demandé dans le cas de l'application du phosphorène en photocatalyse. En plus nous avons démontré, que le pH le plus favorable pour l'utilisation du phosphorène comme photocatalyseur sans endommager sa structure, c'est celui des solvants neutres (pH=7).

Par ailleurs, nous avons étudié les quatre configurations possibles pour l'empilement de deux couches de phosphorène, telles que les configurations AA, AB, AC, et AD. Nous avons aussi démontré, que les quatre configurations peuvent exister en se basant sur les valeurs obtenues de l'énergie cohésive qui sont tous négatives. On a aussi démontré que le spectre des phonons donne des valeurs négatives, pour les empilements AA, AC, et AD ; et des valeurs positives pour

l'empilement AB. Cela signifie qu'à  $T=0K$  la configuration AB est la plus stable, alors que les autres configurations AA, AC, et AD sont instables. Nous avons aussi réalisé cette étude à température ambiante (300K), les résultats ont démontré que l'interaction de vdW a été brisée et que la distance inter couches augmente jusqu'à 7Å pour l'empilements AB et AA après 2000fs. Alors que dans le cas de l'empilement AC et AD, les deux structures convergent vers la structure AB et restent dans cette structure après 2000fs.

En plus de la stabilité structurale en présence d'ions, de molécules et d'atomes, tels que H,  $H^+$ , OH,  $OH^-$ ,  $H_2O$ , et  $H_3O^+$ , ainsi que de la stabilité dynamique dans le cas d'un empilement composé de deux couches de phosphorène, nous avons étudié la stabilité structurale en présence de l'oxygène. L'effet de l'oxygène sur les propriétés électroniques et optiques du phosphorène a été aussi traité, dans le cadre de ce travail. L'étude révèle que la structure du phosphorène subit de faible perturbation locale à la surface, lors de l'adsorption d'une molécule d'oxygène en site hollow à distance optimal de  $Z_{min}=2.7Å$ , avec les angles d'inclinaison de l'oxygène par rapport à la surface de  $\theta_1=90^\circ$  et  $\theta_2=43^\circ$ . De plus les propriétés électroniques montrent une augmentation de la bande interdite passant de 1,552eV (phosphorene nu) à 1.648 eV en présence d'une seule molécule à la surface de phosphorène ( $P_{16}O_2$ ).

Cette étude théorique basée sur la DFT, nous a permis de prédire les différentes propriétés physiques des configurations de phosphorène. Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont montré, que le contrôle de l'environnement et de la configuration du phosphorène a permis de mieux maîtriser ses propriétés pour une application donnée telle la photocatalyse.

En plus de la partie théorique, nous avons mis au point un protocole de synthèse expérimentale basé sur le processus hydrothermal, comme moyen simple et non coûteux, pour la synthèse du phosphorene. Cela, en utilisant le phosphore rouge amorphe comme précurseur de base. Les résultats des caractérisations, en utilisant XRD, XPS, MEB, et Raman ont mis en évidence l'efficacité du processus de synthèse.

Des résultats préliminaires ont été obtenus, pour l'utilisation du phosphorène préparé comme matériau d'anode dans les batteries à ions de lithium. Les valeurs obtenues de la capacités spécifiques sont très encourageant. Une amélioration des conditions de synthèse, afin de garantir l'absence d'oxygène à la surface du phosphorène, semble être une nécessité pour atteindre de meilleure performance de batterie à ion de lithium, en termes de capacité spécifique. Par ailleurs, le contrôle de la surface spécifique et l'épaisseur des couches du phosphorène sont aussi des paramètres très important à prendre en considération, pour la compréhension approfondie du comportement électrochimique du phosphorene, comme matériau d'anode dans le cas des batteries à ion de lithium.

# Références

- [1] Peierls, R., Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l'institut Henri Poincaré*, 1935. 5(3): p. 177-222.
- [2] Landau, L.D., Zur Theorie der phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion*, 1937. 11(545): p. 26-35.
- [3] Geim, A.K. and K.S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007. 6: p. 183.
- [4] Mermin, N.D., Crystalline Order in Two Dimensions. *Physical Review*, 1968. 176(1): p. 250-254.
- [5] Venables, J.A., G.D.T. Spiller, and M. Hanbucken, Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 1984. 47(4): p. 399.
- [6] Novoselov, K.S., et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004. 306(5696): p. 666.
- [7] Topsakal, M., E. Aktürk, and S. Ciraci, First-principles study of two- and onedimensional honeycomb structures of boron nitride. *Physical Review B*, 2009. 79(11): p. 115442.
- [8] Zhi, C., et al., Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties. Vol. 21. 2009. 2889-2893.
- [9] Yu, M., C.S. Jayanthi, and S.Y. Wu, Geometric and electronic structures of graphitic-like and tubular silicon carbides: Ab-initio studies. *Physical Review B*, 2010. 82(7): p. 075407.
- [10] Yang, H., et al., Structural and quantum-state phase transition in van der Waals layered materials. Vol. 13. 2017.
- [11] Yamamoto, M., et al., Strong Enhancement of Raman Scattering from a Bulk Inactive Vibrational Mode in Few-Layer MoTe<sub>2</sub>. *ACS Nano*, 2014. 8(4): p. 3895- 3903.
- [12] Horzum, S., et al., Phonon softening and direct to indirect band gap crossover in strained single-layer MoSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 2013. 87(12): p. 125415.

- [13] Bertolazzi, S., J. Brivio, and A. Kis, Stretching and Breaking of Ultrathin MoS<sub>2</sub>. ACS Nano, 2011. 5(12): p. 9703-9709.
- [14] Wang, Q.H., et al., Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. Nature Nanotechnology, 2012. 7: p. 699.
- [15] Bjorkman, T., et al., van der Waals Bonding in Layered Compounds from Advanced Density-Functional First-Principles Calculations. Physical Review Letters, 2012. 108(23).
- [16] Bernardi, M., M. Palummo, and J.C. Grossman, Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials. Nano Letters, 2013. 13(8): p. 3664-3670.
- [17] Ferrari, A.C., et al., Science and technology roadmap for graphene, related twodimensional crystals, and hybrid systems. Nanoscale, 2015. 7(11): p. 4598-4810.
- [18] Gupta, A., T. Sakhivel, and S. Seal, Recent development in 2D materials beyond graphene. Progress in Materials Science, 2015. 73: p. 44-126.
- [19] Kim, H., et al., All-graphene-battery: bridging the gap between supercapacitors and lithium ion batteries. Scientific Reports, 2014. 4: p. 5278.
- [20] Neumark, G.F., Defects in wide band gap II-VI crystals. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1997. 21(1): p. iii-46.
- [21] Björkman, T., et al., van der Waals Bonding in Layered Compounds from Advanced Density-Functional First-Principles Calculations. Physical Review Letters, 2012. 108(23): p. 235502.
- [22] Lu, W., et al., Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization. Nano Research, 2014. 7(6): p. 853-859.
- [23] Liu, H., et al., Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. ACS Nano, 2014. 8(4): p. 4033-4041.
- [24] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 1964. 136(3B): p. B864-B871.
- [25] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.

- [26] Alder, B.J. and T.E. Wainwright, Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. The Journal of Chemical Physics, 1959. 31(2): p. 459-466.
- [27] Rahman, A., Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. Physical Review, 1964. 136(2A): p. A405-A411.
- [28] Binder, K., The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics. Springer, 1995. New York, NY, USA.
- [29] Chen, L.-Q., Phase-Field Models for Microstructure Evolution. Annual Review of Materials Research, 2002. 32(1): p. 113-140.
- [30] Ingo, S., Phase-field models in materials science. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2009. 17(7): p. 073001.
- [31] W. J. Boettinger, et al., Phase-Field Simulation of Solidification. Annual Review of Materials Research, 2002. 32(1): p. 163-194.
- [32] Chen, L.-Q., et al., Design and discovery of materials guided by theory and computation. Npj Computational Materials, 2015. 1: p. 15007.
- [33] Lu, W.L., et al., Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization. Nano Research, 2014. 7(6): p. 853-859.
- [34] Buscema, M., et al., Fast and Broadband Photoresponse of Few-Layer Black Phosphorus Field-Effect Transistors. Nano Letters, 2014. 14(6): p. 3347-3352.
- [35] Liu, H., et al., Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. ACS Nano, 2014. 8(4): p. 4033-4041.
- [36] Akhtar, M., et al., Recent advances in synthesis, properties, and applications of phosphorene. npj 2D Materials and Applications, 2017. 1(1): p. 5.
- [37] Fei, R. and L. Yang, Strain-Engineering the Anisotropic Electrical Conductance of Few-Layer Black Phosphorus. Nano Letters, 2014. 14(5): p. 2884-2889.
- [38] Wei, Q. and X. Peng, Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus. Applied Physics Letters, 2014. 104(25): p. 251915.
- [39] Wang, L., et al., Electro-mechanical anisotropy of phosphorene. Nanoscale, 2015. 7(21): p. 9746-9751.

- [40] Wang, L., Kutana, A., Zou, X. & Yakobson, B. I. Electro-mechanical anisotropy of phosphorene. *Nanoscale* 7, 9746–9751 (2015).
- [41] Bridgman, P. W. Two new modifications of phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* 36, 1344–1363 (1914).
- [42] P. W. Bridgman, *Phys Rev*, 1935,48, 825-847.
- [43] Jain, R.; Narayan, R.; Sasikala, S.P.; Lee, K.E.; Jung, H.J.; Kim, S.O. Phosphorene for energy and catalytic application—Filling the gap between graphene and 2D metal chalcogenides. *2D Mater.* 2017, 4, 042006. [CrossRef]
- [44] Wu, S.; Hui, K.S.; Hui, K.N. 2D black phosphorus: From preparation to applications for electrochemical energy storage. *Adv. Sci.* 2018, 5, 1700491. [CrossRef] [PubMed]
- [45] Lee, T.H.; Kim, S.Y.; Jang, H.W. Black phosphorus: Critical review and potential for water splitting photocatalyst. *Nanomaterials* 2016, 6, 194. [CrossRef] [PubMed]
- [46] Huang, Y.; Qiao, J.; He, K.; Bliznakov, S.; Sutter, E.; Chen, X.; Luo, D.; Meng, F.; Su, D.; Decker, J.; et al. Degradation of black phosphorus: The role of oxygen and water. *Chem. Mater.* 2016, 28, 8330–8339. [CrossRef]
- [47] Nilges, T., Kersting, M. & Pfeifer, T. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals. *J. Solid State Chem.* 181, 1707–1711 (2008).
- [48] Köpf, M. et al. Access and in situ growth of phosphorene-precursor black phosphorus. *J. Cryst. Growth* 405, 6–10 (2014).
- [49] G. Tiouitchi, M. Ait Ali, A. Benyoussef, M. Hamedoun, A. Lachgar, M. Benaissa, A. Kara, A. Ennaoui, A. Mahmoud, F. Boschini, H. Oughaddou, A. El Kenz, O. Mounkachi, An easy route to synthesize high-quality black phosphorus from amorphous red phosphorus, *Materials Letters*, 236, 2019, 56-59.
- [50] Jiang, J.-W. & Park, H. S. Negative poisson's ratio in single-layer black phosphorus. *Nat. Commun.* 5, 4727 (2014).
- [51] Aldave, S.H.; Yogeesh, M.N.; Zhu, W.N.; Kim, J.; Sonde, S.S.; Nayak, A.P.; Akinwande, D. Characterization and sonochemical synthesis of black phosphorus from red phosphorus. *2D Mater.* 2016, 3, 014007. [CrossRef]
- [52] P. Bridgman, *J. Am. Chem. Soc.* 1914, 36, 1344.

- [53] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, Y. Zhang, *Nat. Nanotechnol.*2014, 9, 372.
- [54] Z. Wang, H. Jia, X. Zheng, R. Yang, Z. Wang, G. Ye, X. Chen, J. Shan, P. X.-L. Feng, *Nanoscale*2015, 7, 877.
- [55] D. Li, H. Jussila, L. Karvonen, G. Ye, H. Lipsanen, X. Chen, Z. Sun, *Sci. Rep.*2015, 5, 15899
- [56] L.-Q. Sun, M.-J. Li, K. Sun, S.-H. Yu, R.-S. Wang, H.-M. Xie, *J. Phys. Chem. C*2012, 116, 14772.
- [57] X. Zhang, H. Xie, Z. Liu, C. Tan, Z. Luo, H. Li, J. Lin, L. Sun, W. Chen, Z. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*2015, 54, 3653
- [58] M. Baba, F. Izumida, Y. Takeda, A. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys.*1989, 28, 1019.
- [59] S. Ge, C. Li, Z. Zhang, C. Zhang, Y. Zhang, J. Qiu, Q. Wang, J. Liu, S. Jia, J. Feng, *Nano Lett.*2015, 15, 4650.
- [60] M. Köpf, N. Eckstein, D. Pfister, C. Grotz, I. Krüger, M. Greiwe, T. Hansen, H. Kohlmann, T. Nilges, *J. Cryst. Growth*2014, 405, 6.
- [61] T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer, *J. Solid State Chem.*2008, 181, 1707.
- [62] S. Lee, F. Yang, J. Suh, S. Yang, Y. Lee, G. Li, H. S. Choe, A. Suslu, Y. Chen, C. Ko, *Nat. Commun.*2015, 6, 8573
- [63] H. Wang, X. Yang, W. Shao, S. Chen, J. Xie, X. Zhang, J. Wang, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.*2015, 137, 11376.
- [64] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*2011, 196, 6902.
- [65] J. Sun, G. Zheng, H.-W. Lee, N. Liu, H. Wang, H. Yao, W. Yang, Y. Cui, *Nano Lett.*2014, 14, 4573.
- [66] Sansone, G., Maschio, L., Usvyat, D., Schtz, M. & Karttunen, A. Toward an accurate estimate of the exfoliation energy of black phosphorus: a periodic quantum chemical approach. *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 131–136 (2015).
- [67] X. Wang, A. M. Jones, K. L. Seyler, V. Tran, Y. Jia, H. Zhao, H. Wang, L. Yang, X. Xu, F. Xia, *Nat. Nanotechnol.*2015, 10, 517.

- [68] S. Zhang, J. Yang, R. Xu, F. Wang, W. Li, M. Ghufran, Y.-W. Zhang, Z. Yu, G. Zhang, Q. Qin, ACS Nano 2014, 8, 9590.
- [69] R. Xu, S. Zhang, F. Wang, J. Yang, Z. Wang, J. Pei, Y. W. Myint, B. Xing, Z. Yu, L. Fu, ACS Nano 2015.
- [70] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. Alvarez, 2D Mater. 2014, 1, 025001.
- [71] J. O. Island, G. A. Steele, H. S. van der Zant, A. Castellanos-Gomez, 2D Mater. 2015, 2, 011002
- [72] V. Tayari, N. Hemsworth, I. Fasih, A. Favron, E. Gaufres, G. Gervais, R. Martel, T. Szkopek, Nat. Commun. 2015, 6, 7702.
- [73] J. D. Wood, S. A. Wells, D. Jariwala, K.-S. Chen, E. Cho, V. K. Sangwan, X. Liu, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, Nano Lett. 2014, 14, 6964.
- [74] Z. Luo, J. Maassen, Y. Deng, Y. Du, R. P. Garrelts, M. S. Lundstrom, D. Y. Peide, X. Xu, Nat. Commun. 2015, 6, 8572.
- [75] J. S. Kim, P. J. Jeon, J. Lee, K. Choi, H. S. Lee, Y. Cho, Y. T. Lee, D. K. Hwang, S. Im, Nano Lett. 2015, 15, 5778.
- [76] S. P. Koenig, R. A. Doganov, H. Schmidt, A. C. Neto, B. Oezylmaz, Appl. Phys. Lett. 2014, 104, 103106.
- [77] Z. Luo, J. Maassen, Y. Deng, Y. Du, R. P. Garrelts, M. S. Lundstrom, D. Y. Peide, X. Xu, Nat. Commun. 2015, 6, 8572.
- [78] J. S. Kim, P. J. Jeon, J. Lee, K. Choi, H. S. Lee, Y. Cho, Y. T. Lee, D. K. Hwang, S. Im, Nano Lett. 2015, 15, 5778
- [79] S. P. Koenig, R. A. Doganov, H. Schmidt, A. C. Neto, B. Oezylmaz, Appl. Phys. Lett. 2014, 104, 103106.
- [80] Y. Chen, G. Jiang, S. Chen, Z. Guo, X. Yu, C. Zhao, H. Zhang, Q. Bao, S. Wen, D. Tang, Opt. Express 2015, 23, 12823
- [81] S. Cui, H. Pu, S. A. Wells, Z. Wen, S. Mao, J. Chang, M. C. Hersam, J. Chen, Nat. Commun. 2015, 6, 8632

- [82] J. Yang, R. Xu, J. Pei, Y. W. Myint, F. Wang, Z. Wang, S. Zhang, Z. Yu, Y. Lu, 2014, arXiv:1412.6701.
- [83] W. Lu, H. Nan, J. Hong, Y. Chen, C. Zhu, Z. Liang, X. Ma, Z. Ni, C. Jin, Z. Zhang, *Nano Res.* 2014, 7, 853.
- [84] J. Jia, S. K. Jang, S. Lai, J. Xu, Y. J. Choi, J.-H. Park, S. Lee, *ACS Nano* 2015, 9, 8729.
- [85] Z. Yang, J. Hao, S. Yuan, S. Lin, H. M. Yau, J. Dai, S. P. Lau, *Adv. Mater.* 2015, 27, 3748.
- [86] T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer, *J. Solid State Chem.* 2008, 181, 1707.
- [87] Zeng, X.M.; Yan, H.J.; Ouyang, C.Y. First principles investigation of dynamic performance in the process of lithium intercalation into black phosphorus. *Acta Phys. Sin. Chin. Ed.* 2012, 61, 247101.
- [88] Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M.G.; Strano, M.S.; Coleman, J.N. Liquid exfoliation of layered materials. *Science* 2013, 340, 1226419. [CrossRef]
- [89] Zeng, X.M.; Yan, H.J.; Ouyang, C.Y. First principles investigation of dynamic performance in the process of lithium intercalation into black phosphorus. *Acta Phys. Sin. Chin. Ed.* 2012, 61, 247101.
- [90] Sun, J.; Lee, H.-W.; Pasta, M.; Yuan, H.; Zheng, G.; Sun, Y.; Li, Y.; Cui, Y. A phosphorene–graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries. *Nat. Nanotechnol.* 2015, 10, 980–985.
- [91] Lewis, E.A.; Brent, J.R.; Derby, B.; Haigh, S.J.; Lewis, D.J. Solution processing of two-dimensional black phosphorus. *Chem. Commun.* 2017, 53, 1445–1458.
- [92] Brent, J.R.; Savjani, N.; Lewis, E.A.; Haigh, S.J.; Lewis, D.J.; O’Brien, P. Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chem. Commun.* 2014, 50, 13338–13341.
- [93] Guo, Z.; Zhang, H.; Lu, S.; Wang, Z.; Tang, S.; Sha, J.; Sun, Z.; Xie, H.; Wang, H.; Yu, X.-F. From black phosphorus to phosphorene: Basic solvent exfoliation; evolution of Raman scattering; and applications to ultrafast photonics. *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25, 6996–7002.
- [94] Yasaei, P.; Kumar, B.; Foroozan, T.; Wang, C.; Asadi, M.; Tuschel, D.; Indacochea, J.E.; Klie, R.F.; Salehi-Khojin, A. High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation. *Adv. Mater.* 2015, 27, 1887–1892.

- [95] Yasaei, P.; Behranginia, A.; Foroozan, T.; Asadi, M.; Kim, K.; Khalili-Araghi, F.; Salehi-Khojin, A. Stable and selective humidity sensing using stacked black phosphorus flakes. *ACS Nano* 2015, 9, 9898–9905.
- [96] Kang, J.; Wood, J.D.; Wells, S.A.; Lee, J.-H.; Liu, X.; Chen, K.-S.; Hersam, M.C. Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus. *ACS Nano* 2015,9, 3596–3604.
- [97] Hanlon, D.; Backes, C.; Doherty, E.; Cucinotta, C.S.; Berner, N.C.; Boland, C.; Lee, K.; Harvey, A.; Lynch, P.; Gholamyand, Z.; et al. Liquid exfoliation of solvent-stabilised black phosphorus: Applications beyond electronics. *Nat. Commun.* 2015,6, 8563.
- [98] Xu, J.-Y.; Gao, L.-F.; Hu, C.-X.; Zhu, Z.-Y.; Zhao, M.; Wang, Q.; Zhang, H.-L. Preparation of large size, few-layer black phosphorus nanosheets via phytic acid-assisted liquid exfoliation. *Chem. Commun.* 2016, 52, 8107–8110.
- [99] Kang, J.; Wells, S.A.; Wood, J.D.; Lee, J.-H.; Liu, X.; Ryder, C.R.; Zhu, J.; Guest, J.R.; Husko, C.A.; Hersam, M.C. Stable aqueous dispersions of optically and electronically active phosphorene. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2016,113, 11688–11693.
- [100] Kumar, V.; Brent, J.R.; Shorie, M.; Kaur, H.; Chadha, G.; Thomas, A.G.; Lewis, E.A.; Rooney, A.; Nguyen, L.; Zhong, X.L.; et al. Nanostructured aptamer-functionalized black phosphorus sensing platform for label-free detection of myoglobin, a cardiovascular disease biomarker. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 22860–22868.
- [101] Brent, J.R.; Ganguli, A.K.; Kumar, V.; Lewis, D.J.; McNaughten, P.D.; O'Brien, P.; Sabherwal, P.; Tedstone, A.A. On the stability of surfactant-stabilised few-layer black phosphorus in aqueous media. *RSC Adv.* 2016, 6, 86955–86958.
- [102] Erande, M.B.; Pawar, M.S.; Late, D.J. Humidity sensing and photodetection behavior of electrochemically exfoliated atomically thin-layered black phosphorus nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 11548–11556.
- [103] Erande, M.B.; Suryawanshi, S.R.; More, M.A.; Late, D.J. Electrochemically exfoliated black phosphorus nanosheets—Prospective field emitters. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015,2015, 3102–3107.
- [104] Mayorga-Martinez, C.C.; Latiff, N.M.; Eng, A.Y.S.; Sofer, Z.; Pumera, M. Black phosphorus nanoparticle labels for immunoassays via hydrogen evolution reaction mediation. *Anal. Chem.* 2016, 88, 10074–10079.

- [105] Yoo, D.; Kim, M.; Jeong, S.; Han, J.; Cheon, J. Chemical synthetic strategy for single-layer transition-metal chalcogenides. *J. Am. Chem. Soc.* 2014,136, 14670–14673. [CrossRef]
- [106] Zhang, Y.; Rui, X.; Tang, Y.; Liu, Y.; Wei, J.; Chen, S.; Li, W.; Liu, Y.; Deng, J.; Ma, B. Wet-chemical processing of phosphorus composite nanosheets for high-rate and high-capacity Lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.* 2016,6, 1502409.
- [107] Bagher, S.; Mansouri, N.; Aghaie, E. Phosphorene: A new competitor for graphene. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016,41, 4085–4095.
- [108] Xu, F.; Ge, B.; Chen, J.; Nathan, A.; Xin, L.L.; Ma, H.; Min, H.; Zhu, C.; Xia, W.; Li, Z.; et al. Scalable shear-exfoliation of high-quality phosphorene nanoflakes with reliable electrochemical cycleability in nano batteries. *2D Mater.* 2016,3, 025005.
- [109] Chen, X.; Dobson, J.F.; Raston, C.L. Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride. *Chem. Commun.* 2012,48, 3703–3705.
- [113] C.-G. Andres, V. Leonardo, P. Elsa, O. I. Joshua, K. L. Narasimha-Acharya, I. B. Sofya, J. G. Dirk, B. Michele, A. S. Gary, J. V. Alvarez, W. Z. Henny, J. J. Palacios and S. J. v. d. Z. Herre, *2D Materials*, 2014, 1, 025001.
- [114] Favron, E. Gaufres, F. Fossard, A.-L. Phaneuf-Lheureux, N. Y. W. Tang, P. L. Levesque, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur and R. Martel, *Nat. Mater.*, 2015, 14, 826-832.
- [115] Ziletti, A. Carvalho, D. K. Campbell, D. F. Coker and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114, 046801.
- [116] Liu, J. D. Wood, K.-S. Chen, E. Cho and M. C. Hersam, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6, 773-778.
- [117] Jain, R.; Narayan, R.; Sasikala, S.P.; Lee, K.E.; Jung, H.J.; Kim, S.O. Phosphorene for energy and catalytic application—Filling the gap between graphene and 2D metal chalcogenides. *2D Mater.* 2017, 4, 042006.
- [118] Wu, S.; Hui, K.S.; Hui, K.N. 2D black phosphorus: From preparation to applications for electrochemical energy storage. *Adv. Sci.* 2018,5, 1700491.
- [119] Lee, T.H.; Kim, S.Y.; Jang, H.W. Black phosphorus: Critical review and potential for water splitting photocatalyst. *Nanomaterials* 2016,6, 194.

- [120] Huang, Y.; Qiao, J.; He, K.; Bliznakov, S.; Sutter, E.; Chen, X.; Luo, D.; Meng, F.; Su, D.; Decker, J.; et al. Degradation of black phosphorus: The role of oxygen and water. *Chem. Mater.* 2016, 28, 8330–8339.
- [121] Wang, G.; Slough, W.J.; Pandey, R.; Karna, S.P. Degradation of phosphorene in air: Understanding at atomic level. *2D Mater.* 2016, 3, 025011.
- [122] Chen, C.M.; Xu, J.; Yao, Y. SIW resonator humidity sensor based on layered black phosphorus. *Electron. Lett.* 2017, 53, 249–251.
- [123] Wang, G.; Slough, W.J.; Pandey, R.; Karna, S.P. Degradation of phosphorene in air: Understanding at atomic level. *2D Mater.* 2016, 3, 025011. [CrossRef] 139. Ziletti, A.; Carvalho, A.; Campbell, D.K.; Coker, D.F.; Neto, A.C. Oxygen defects in phosphorene. *Phys. Rev. Lett.* 2015, 114, 046801.
- [124] Edmonds, M.T.; Tadich, A.; Carvalho, A.; Ziletti, A.; Donnell, K.M.O.; Koenig, S.P.; Coker, D.F.; Ozyilmaz, B.; Castro Neto, A.H.; Fuhrer, M.S. Creating a stable oxide at the surface of black phosphorus. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 14557–14562.
- [125] Hanlon, D.; Backes, C.; Doherty, E.; Cucinotta, C.S.; Berner, N.C.; Boland, C.; Lee, K.; Harvey, A.; Lynch, P.; Gholamyand, Z.; et al. Liquid exfoliation of solvent-stabilised black phosphorus: Applications beyond electronics. *Nat. Commun.* 2015, 6, 8563.
- [126] Wang, G.; Pandey, R.; Karna, S.P. Phosphorene oxide: Stability and electronic properties of a novel two-dimensional material. *Nanoscale* 2015, 7, 524–531.
- [127] Zhou, Q.; Chen, Q.; Tong, Y.; Wang, J. Light-induced ambient degradation of few-layer black phosphorus: Mechanism and protection. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 11437–11441.
- [128] John Wiley and Sons; (b, c) ref. 19, Copyright 2015, American Physical Society
- [129] Island, J.O.; Steele, G.A.; van der Zant, H.S.; Castellanos-Gomez, A. Environmental instability of few-layer black phosphorus. *2D Mater.* 2015, 2, 011002.
- [130] Edmonds, M.T.; Tadich, A.; Carvalho, A.; Ziletti, A.; Donnell, K.M.O.; Koenig, S.P.; Coker, D.F.; Ozyilmaz, B.; Castro Neto, A.H.; Fuhrer, M.S. Creating a stable oxide at the surface of black phosphorus. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 14557–14562.
- [131] Liu, X.; Wood, J.D.; Chen, K.-S.; Cho, E.; Hersam, M.C. In situ thermal decomposition of exfoliated two-dimensional black phosphorus. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 773–778.

- [132] Ziletti, A.; Carvalho, A.; Campbell, D.K.; Coker, D.F.; Neto, A.C. Oxygen defects in phosphorene. *Phys. Rev. Lett.* 2015, 114, 046801.
- [133] Wang, G.; Slough, W.J.; Pandey, R.; Karna, S.P. Degradation of phosphorene in air: Understanding at atomic level. *2D Mater.* 2016,3, 025011.
- [134] Lee, G.; Lee, J.Y.; Lee, G.H.; Kim, J. Tuning the thickness of black phosphorus via ion bombardment-free plasma etching for device performance improvement. *J. Mater. Chem. C* 2016,4, 6234–6239.
- [135] Cai, Y.Q.; Zhang, G.; Zhang, Y.W. Electronic properties of phosphorene/graphene and phosphorene/hexagonal boron nitride heterostructures. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 13929–13936.
- [136] Kang, J.; Wood, J.D.; Wells, S.A.; Lee, J.-H.; Liu, X.; Chen, K.-S.; Hersam, M.C. Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus. *ACS Nano* 2015,9, 3596–3604.
- [137] Guo, Z.; Zhang, H.; Lu, S.; Wang, Z.; Tang, S.; Sha, J.; Sun, Z.; Xie, H.; Wang, H.; Yu, X.-F. From black phosphorus to phosphorene: Basic solvent exfoliation; evolution of Raman scattering; and applications to ultrafast photonics. *Adv. Funct. Mater.* 2015,25, 6996–7002.
- [138] Hanlon, D.; Backes, C.; Doherty, E.; Cucinotta, C.S.; Berner, N.C.; Boland, C.; Lee, K.; Harvey, A.; Lynch, P.; Gholamyand, Z.; et al. Liquid exfoliation of solvent-stabilised black phosphorus: Applications beyond electronics. *Nat. Commun.* 2015,6, 8563.
- [139]. H.Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris, 1996
- [140]. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [141]. Ludwig Boltzmann, *Leçons sur la théorie des gaz*, Gauthier-Villars, 1902-1905 (Réédition Jacques Gabay (1987).
- [142]. R. Brendel, D. Bormann, *J. Appl. Phys.*, vol. 71, p. 1, (1992).
- [143]. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, (1980).
- [144]. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048(1981)
- [145]. G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64, 19, 1951341 (2001)
- [146]. Vanderbilt D. *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990)

- [147]. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B, vol. 50, 17953 (1994)
- [148]. P. Gianozzi et al. <http://www.quantum-espresso.org>. 7
- [149]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. 136, B864 (1964)
- [150]. J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 118, 8207~2003.
- [151] Distasio Robert, von Lilienfeld Anatole, Tkatchenko Alexandre, 2012/08/24, 14791, 5, Collective many-body van der Waals interactions in molecular systems, 109, 10.1073/pnas.1208121109, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.
- [152] Phys. Rev. Lett. 102 073005 (2009)
- [153] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997)
- [154] S. Grimme, J. Comput. Chem. 25, 1463-1473 (2004)
- [155] S. Grimme, J. Antony. S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. 132, 154104-1-19 (2010)
- [156] A. Tkatchenko, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett.102, 073005-1-4 (2009)
- [157] J. Heyd, G.E Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)
- [158] J. Heyd, G.E Scuseria, J. Chem. Phys. 120, 7274 (2004)
- [159] Quantum Chemistry of Solids: The LCAO First Principles Treatment of Crystals de Robert A. Evarestov
- [160] J. P. Perdrew, J. Tao, V. N. Staroverov, J. Chem. Phys.120, 6898(2004)
- [161] J. Harris, R. O. Jones, Phys. F: Met. Phys, 4, 1170, (1974)
- [162] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 108, 664 (1998)
- [163] Atsushi Togo, Laurent Chaput, Isao Tanaka, Gilles Hug, Phys. Rev. B, **81**, 174301-1-6 (2010)
- [164] R. di Meo, A. Dal Corso, P. Giannozzi, and S. Cozzini, Calculation of phonon dispersions on the GRID using Quantum ESPRESSO, ICTP lecture notes 24, 163 (2009)
- [165] (R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 1955, 23, 1997; 1956, 24, 1118)
- [166] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett.52, 997 (1984).
- [167] R. van Leeuwen, Int. J. Mod. Phys. B14, 1969 (2001).

- [168] I.R. Laskar and T.-M. Chen, *Chem. Mater.* 16, 111 (2004).
- [169] M. G. Colombo and H. U. Güdel: *Inorg. Chem.* 32, 3081 (1993).
- [170] T. Jafari, E. Moharrerri, AS. Amin, R. Miao, W. Song, SL. Suib. *Photocatalytic Water Splitting-The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. Molecules:* 21, 900, 2016.
- [171] Mohammad Ziaur Rahman, Chi Wai Kwong, Kenneth Davey, Shi Zhang Qiao. 2D phosphorene as a water splitting photocatalyst: fundamentals to applications: *Energy Environ. Sci.* 9, 709-728, 2016.
- [172] Han Liu, Yuchen Du, Yexin Deng, Peide D. Ye. Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications: *Chem. Soc. Rev.* 44, 2732-2743, 2015.
- [173] Shuhei Fukuoka, Toshihiro Taen, Toshihito Osada. Electronic Structure and the Properties of Phosphorene Systems: *J. Phys. Soc. Jpn.* 84, 121004, 2015
- [174] Jiong Yang, Yuerui Lu. Optical properties of phosphorene: *Chinese Phys. B* 26 034201, 2017.
- [175] Gusmao R, Sofer Z, Pumera M. Black Phosphorus Rediscovered: From Bulk Material to Monolayers: *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.201610512.
- [176] Buscema, M. et al. Photovoltaic effect in few-layer black phosphorus PN junctions defined by local electrostatic gating. *Nat. Commun.* 5:4651 doi: 10.1038/ncomms5651 (2014).
- [177] Ingrun Ran, Bicheng Zhu, and Shi-Zhang Qiao. Phosphorene Co-catalyst Advancing Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production: *Angew. Chem.* 129,1–6, 2017
- [178] Alexandra Carvalho, Min Wang, Xi Zhu, Aleksandr S. Rodin, Haibin Su and Antonio H. Castro Neto. Phosphorene: from theory to applications: *Nature Reviews Materials*, Volume 1, Issue 11, pp. 16061, 2016.
- [179] Mehrshad Mehboudi, Kainen Utt, Humberto Terrones, Edmund O. Harriss, Alejandro A. Pacheco SanJuan, and Salvador Barraza-Lopez. Strain and the optoelectronic properties of non planar phosphorene monolayers: *May 12; 112(19): 5888–5892 (2015).*
- [180] Congyan Zhang, George Anderson, Ruchira Ravinath Dharmasena, Gamini Sumanasekera, Ming Yu. Phosphorene as an Anode Material for High Performance Lithium-Ion Battery: First Principle Study and Experimental Measurement: *Cond-mat. ArXiv:1607.00317 (2016).*

- [181] Jie Sun, Hyun-Wook Lee, Mauro Pasta, Hongtao Yuan, Guangyuan Zheng, Yongming Sun, Yuzhang Li and Yi Cui. A phosphorene–graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries: *Nature Nanotechnology* volume 10, pages 980–985 (2015).
- [182] Hulliger, F. *Physics and Chemistry of Layered Materials Vol. 5* (Reidel, 1977).
- [183] Yongging Cai, Gang Zhang and Yong-Wei Zhang. Layer-dependent Band Alignment and Work Function of Few-Layer Phosphorene: *Scientific Reports* volume 4, Article number: 6677 (2014).
- [184] Baisheng Sa, Yan-Ling Li, Jingshan Qi, Rajeev Ahuja, and Zhimei Sun. Strain Engineering for Phosphorene: The Potential Application as a Photocatalyst: *J. Phys. Chem. C*, 118 (46), pp 26560–26568 (2014).
- [185] Andrew Cupo and Vincent Meunier. Quantum confinement in black phosphorus based nanostructures: *J. Phys.: Condens. Matter* 29, 283001 (2017).
- [186] Jun Dai and Xiao Cheng Zeng. Structure and stability of two dimensional phosphorene with =O or =NH functionalization: *RSC Adv.*, 4, 48017-48021 (2014).
- [187] Jing, Y.; Tang, Q.; He, P.; Zhou, Z.; and Shen, P.; Small Molecules Make Big Differences: Molecular Doping Effects on Electronic and Optical Properties of Phosphorene, *Nanotechnology*, 26, 095201 (2015).
- [188] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, 21, 395502.
- [189] Matthias Ernzerhof and Gustavo E. Scuseria. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional: *The Journal of Chemical Physics* 110, 5029 (1999).
- [190] Hulliger, F. *Physics and Chemistry of Layered Materials Vol. 5* (Reidel, 1977).
- [191] Perdew, J. P.; Levy, M. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. *Phys. Rev. Lett.* 1983, 51, 1884–1887.
- [192] Sham, L. J.; Schluter, M. Density-Functional Theory of the Energy Gap. *Phys. Rev. Lett.* 1983, 51, 1888–1891

- [193] F. Gygi and A. Baldereschi, *Physical review letters*, 62,2160 (1989).
- [194] Yongging Cai, Qingging Ke, Gang Zhang, and Yong-Wei Zhang. Energetics, Charge Transfer, and Magnetism of Small Molecules Physisorbed on Phosphorene: *J. Phys. Chem. C*, 119 (6), pp 3102–3110 (2015).
- [195] Srivastava Pooja, Hembram Kp, Mizuseki Hiroshi, Lee Kwang-Ryeol. Han Sang Soo. Kim Seungchul, 2015/03/09. 150309162401004. Tuning the Electronic and Magnetic Properties of Phosphorene by Vacancies and Adatoms. 119. 10.1021/jp5110938, *The Journal of Physical Chemistry C*.
- [196] Malyi, Oleksandr, Sopiha, Kostiantyn, Radchenko, Ihor, Wu, Ping, Persson, Clas. 2017/10/22. Tailoring electronic properties of multilayer phosphorene by siliconization, 20, 10.1039/C7CP06196J, *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- [197] Soon, A.; Todorova, M.; Delley, B.; Stampfl, C. Thermodynamic stability and structure of copper oxide surfaces: A first-principles investigation. *Phys. Rev. B* 2007, 75, 125420.
- [198] Huang Jialiang, Chu Jifeng, Wang Zhenyu, Zhang Jinying, Yang Aijun, Li Xin, Chen Gao, Huang Hongyang, Wang X, Cheng Y.H, Rong Mingzhe, 2019/06/19, Chemisorption of NO<sub>2</sub> to MoS<sub>2</sub> Nanostructures and its Effects for MoS<sub>2</sub> Sensors, 5, 10.1002/cnma.201900350, *ChemNanoMat*.
- [199] Baisheng Sa, Yan-Ling Li, Jingshan Qi, Rajeev Ahuja, Zhimei Sun, Strain Engineering for Phosphorene: The Potential Application as a Photocatalyst, 10.1021/jp508618t, *J. Phys. Chem. C* 118, 26560 (2014).
- [200] Chakrapani, V.; Angus, J.C.; Anderson, A.B.; Wolter, S.D.; Stoner, B.R.; Sumanasekera, G.U. Charge Transfer Equilibria Between Diamond and an Aqueous Oxygen Electrochemical Redox Couple. *Science* 2007, 318, 1424–1430.
- [201] Y. Xu and A. A. Schoonen, *Am. Mineral.*, 2000, 85, 543.
- [202] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, 782.
- [203] P.W. Bridgman, Two new modifications of phosphorus, *J. Am. Chem. Soc.* 36 (7)(1914) 1344–1363.

- [204] Du, Haiwei, Lin, Xi, Xu, Zhemi, Chu, Dewei, 2015/07/31, Recent Development in Black Phosphorus Transistors, 3, 10.1039/C5TC01484KJ. **Mater. Chem. C.**
- [205] Li, Pengke, Appelbaum, Ian, 2014/08/04, Electrons and holes in phosphorene, 90, 10.1103/PhysRevB.90.115439, Physical Review B
- [206] Tran, V., Soklaski, R., Liang, Y., and Yang, L.: Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 89(23), 235319 (2014)
- [207] Li, L., Kim, J., Jin, C., Ye, G., Qiu, D.Y., da Jornada, F.H., Shi, Z., Chen, L., Zhang, Z., and Yang, F.: Direct observation of layer-dependent electronic structure in phosphorene. arXiv preprint arXiv:1601.03103 (2016)
- [208] Das, S., Zhang, W., Demarteau, M., Hoffmann, A., Dubey, M., and Roelofs, A.: Tunable transport gap in phosphorene. *Nano Lett.* 14(10), 5733 (2014).
- [209] G. Tiouitchi, M.A. Ali, A. Benyoussef, M. Hamedoun, A. Lachgar, M. Benaissa, A. Kara, A. Ennaoui, A. Mahmoud, F. Boschini, H. Oughaddou, A. El Kenz, O. Mounkachi, An easy route to synthesis high-quality black phosphorus from amorphous red phosphorus, *Materials Letters* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.019>
- [210] Peng, Xihong, Copple, Andrew, Wei, Qun, 2014/03/15, Strain engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in 2D phosphorene, 90, 10.1103/PhysRevB.90.085402, Physical Review B
- [211] Zhang, Tian, Lin, Jia-He, Yu, Yan-Mei, Chen. Q, Liu, Wu-Ming, 2015/09/15, 13927, Stacked bilayer phosphorene: Strain-induced quantum spin Hall state and optical measurement, 5, 10.1038/srep13927, Scientific reports
- [212] Dai, Jun, Cheng, Zeng, 2014/03/24, Bilayer Phosphorene: Effect of Stacking Order on Bandgap and Its Potential Applications in Thin-Film Solar Cells, 5, 10.1021/jz500409m, The Journal of Physical Chemistry Letters

- [213] Yu, X.F, Ushiyama, Hiroshi, Yamashita, Koichi, 2014/12/05, 1940 - 1942, Comparative Study of Sodium and Lithium Intercalation and Diffusion Mechanism in Black Phosphorus from First-principles Simulation, 43, 10.1246/cl.140741, Chemistry Letters.
- [214] Cheng, Yingchun, Zhu, Yihan, Han, Yu, Liu, Zhongyuan, Yang, Bingchao, Nie, Anmin, Huang, Wei, Shahbazian-Yassar, Reza, Mashayek, Farzad, 2017/01/12, Sodium-Induced Reordering of Atomic Stacks in Black Phosphorus, 29, 10.1021/acs.chemmater.6b05052, Chemistry of Materials
- [215] Huang, Guiqin, Xing. Z, Xing. D, 2015/03/16, 113107, Prediction of superconductivity in Li-intercalated bilayer phosphorene, 106, 10.1063/1.4916100, Applied Physics Letters.
- [216] Giannozzi, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* 21, 395502 (2009).
- [224] Tokar, Kamil, Brndiar, Jan, Stich, Ivan, 2019/12/18, Raman Activity of Multilayer Phosphorene under Strain, XXXX, 10.1021/acsomega.9b02969, ACS Omega.
- [225] A. S. Rodin, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* 112, 176801 (2014).
- [226] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek, and P. D. Ye, *ACS Nano* 8, 4033 (2014).
- [227] Jiong Yang, Yuerui Lu. Optical properties of phosphorene: *Chinese Phys. B* 26 034201, 2017.
- [228] Gusmao R, Sofer Z, Pumera M. Black Phosphorus Rediscovered: From Bulk Material to Monolayers: *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.201610512.
- [229] Buscema, M. et al. Photovoltaic effect in few-layer black phosphorus PN junctions defined by local electrostatic gating. *Nat. Commun.* 5:4651 doi: 10.1038/ncomms5651 (2014).
- [230] Ingrun Ran, Bicheng Zhu, and Shi-Zhang Qiao. Phosphorene Co-catalyst Advancing Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production: *Angew. Chem.* 129,1–6, 2017
- [231] Alexandra Carvalho, Min Wang, Xi Zhu, Aleksandr S. Rodin, Haibin Su and Antonio H. Castro Neto. Phosphorene: from theory to applications: *Nature Reviews Materials*, Volume 1, Issue 11, pp. 16061, 2016.
- [232] Mehrshad Mehboudi, Kainen Utt, Humberto Terrones, Edmund O. Harriss, Alejandro A. Pacheco SanJuan, and Salvador Barraza-Lopez. Strain and the optoelectronic properties of non-planar phosphorene monolayers: *May 12; 112(19): 5888–5892* (2015).

- [233] Congyan Zhang, George Anderson, Ruchira Ravinath Dharmasena, Gamini Sumanasekera, Ming Yu. Phosphorene as an Anode Material for High Performance Lithium-Ion Battery: First Principle Study and Experimental Measurement: Cond-mat. ArXiv:1607.00317 (2016).
- [234] Jie Sun, Hyun-Wook Lee, Mauro Pasta, Hongtao Yuan, Guangyuan Zheng, Yongming Sun, Yuzhang Li and Yi Cui. A phosphorene–graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries: Nature Nanotechnology volume 10, pages 980–985 (2015).
- [235] Koenig, S.P., et al., Electric field effect in ultrathin black phosphorus. Applied Physics Letters, 2014. 104(10).
- [236] Ziletti, A., et al., Oxygen defects in phosphorene. arXiv preprint arXiv:1407.5880, 2014.
- [237] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, J. Phys.: Condens. Matter, 2009, 21, 395502.
- [238] Matthias Ernzerhof and Gustavo E. Scuseria. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional: The Journal of Chemical Physics 110, 5029 (1999).
- [239] Hulliger, F. Physics and Chemistry of Layered Materials Vol. 5 (Reidel, 1977).
- [240] Perdew, J. P.; Levy, M. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. Phys. Rev. Lett. 1983, 51, 1884–1887.
- [241] Sham, L. J.; Schluter, M. Density-Functional Theory of the Energy Gap. Phys. Rev. Lett. 1983, 51, 1888–1891
- [242] F. Gygi and A. Baldereschi, Physical review letters, 62, 2160 (1989).
- [243] C.-M. Park, Black Phosphorus and its Composite for Lithium Rechargeable Batteries, Advanced materials, 19 (2007) 2465-2468.
- [244] Shan Dong, Ultralow-frequency collective compression mode and strong interlayer coupling in multilayer black phosphorus, Phys. Rev. Lett. 116 (2016) 087401.

- [245] Adam H. Woomer, Phosphorene: Synthesis, Scale-up, and Quantitative Optical Spectroscopy, *acsnano.5b02599*, August 13, 2015.
- [246] Jan Plutnar, Fluorination of Black Phosphorus—Will Black Phosphorus Burn Down in the Elemental Fluorine?, *Advanced Functional Materials*, July 2018.
- [247] R. I. Walton, Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, 31, 230–238.
- [248] New solvent-stabilized few-layer black phosphorus for antibacterial applications, *Nanoscale*, 2018,10, 12543-12553].
- [249] Liu, Honghong et al, The preparation of holey phosphorene by electrochemical assistance, 98, 10.1016/j.elecom.2018.12.007, *Electrochemistry Communications*.
- [250] Woomer Adam et al, Phosphorene: Synthesis, Scale-Up, and Quantitative Optical Spectroscopy, 9, 10.1021/acsnano.5b02599, *ACS nano*, 2.

## RÉSUMÉ

---

Dans les présents travaux de thèse, nous avons présenté une étude ab-initio basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), pour explorer les propriétés structurales, électroniques, et photocatalytiques de phosphorène 2D, en présence des espèces chimiques suivant : H, H<sup>+</sup>, OH, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> à sa surface. Nous avons montré que l'effet de ces adsorbants, sur les propriétés optiques du phosphorène, se traduit par une réponse positive dans le domaine spectral du visible, très demandée dans l'application photocatalytique. Nos résultats ont démontré que l'utilisation du phosphorène comme photocatalyseur toute en conservant sa structure nécessite des solvants neutres (pH=7). Par ailleurs, nous avons étudié la stabilité de quatre empilements de deux couches de phosphorène, telles que les configurations AA, AB, AC, et AD, cette étude nous a permis de conclure qu'à T=0K la configuration AB est le plus stable, alors que les configurations AA, AC, et AD sont instables. En revanche, à température ambiante (300K) les configurations AA et AD convergent vers celle de AB. Après 2000fs, nous avons montré que la structure de la configuration AC perd l'ordre à longue distance par la brisure des interactions vdW entre les deux couches de l'empilement AC. Parallèlement, nous avons aussi étudié la stabilité structurale du phosphorène en présence de l'oxygène, ainsi que les propriétés électroniques et optiques. La structure du phosphorène a été montrée subir de faible perturbation locale à la surface, lors de l'adsorption de l'oxygène sur des sites préférentiels. Comme conséquence, une augmentation de sa bande interdite de 1.52 eV à 1.68 eV a été observée. En plus de l'étude théorique, nous avons mis au point un protocole de synthèse expérimentale basé sur la méthode hydrothermale, comme moyen simple et non couteux, pour la synthèse du phosphorène, en utilisant le phosphore rouge amorphe comme précurseur de base. En utilisant différentes techniques, telles que XRD, XPS, MEB, et Raman, nous avons montré l'efficacité de notre processus de synthèse à préparer le phosphorène 2D.

## MOTS CLÉS

---

Phosphorene, DFT, simulation, synthèse, caractérisation, stabilité, batteries à ion de lithium

## ABSTRACT

---

In the present thesis work, we presented an ab-initio study based on Density Functional Theory (DFT), to explore the structural, electronic, and photocatalytic properties of 2D phosphorene in the presence of the following chemical species: H, H<sup>+</sup>, OH, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> on its surface. We have shown that the effect of these adsorbents on the optical properties of phosphorene results in a positive response in the visible spectral range, which is very much in demand in photocatalytic applications. Our results showed that the use of phosphorene as a photocatalyst while preserving its structure requires neutral solvents (pH=7). Furthermore, we studied the stability of four two-layer phosphorene stacks, such as AA, AB, AC, and AD configurations; this study allowed us to conclude that at T=0K the AB configuration is the most stable, while AA, AC, and AD are unstable. On the other hand, at room temperature (300K) the AA and AD configurations converge to that of AB. After 2000fs, we have shown that the structure of the AC configuration loses long-range order through the breaking of the vdW interactions between the two layers of the AC stack. In parallel, we also studied the structural stability of phosphorene in the presence of oxygen, as well as the electronic and optical properties. The structure of phosphorene was shown to undergo small local perturbation at the surface, upon adsorption of oxygen on preferential sites. As a consequence, an increase of its band gap from 1.52 eV to 1.68 eV has been observed. In addition to the theoretical study, we have developed an experimental synthesis protocol based on the hydrothermal method, as a simple and inexpensive way for the synthesis of phosphorene, using amorphous red phosphorus as a basic precursor. Using different techniques, such as XRD, XPS, SEM, and Raman, we have shown the efficiency of our synthesis process to prepare 2D phosphorene.

## KEYWORDS

---

Phosphorene, DFT, simulation, synthesis, characterization, stability, ion-lithium batteries