

Université de Montréal

**Calculs numériques du spectre Raman double-résonant
du phosphorène**

par

Félix Antoine Goudreault

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

août 2018

Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé

**Calculs numériques du spectre Raman double-résonant
du phosphorène**

présenté par

Félix Antoine Goudreault

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Normand Mousseau

(président-rapporteur)

Michel Côté

(directeur de recherche)

Andrea Bianchi

(membre du jury)

Mémoire accepté en
automne 2018

RÉSUMÉ

Ce mémoire présente une étude du spectre Raman de second-ordre du phosphorène. Quatre nouveaux modes Raman induits par des défauts ont été identifiés dans les régions de A_g^1 et A_g^2 pour des couches minces de phosphore noir. Dans le but de comprendre leur origine, nous avons effectué le calcul du spectre Raman double-résonant du phosphorène à partir de données ab initio calculées en DFT. L'étude effectuée corrobore l'identification de ces modes médiés par un phonon de momentum non nul et par un défaut. De plus, on conclut que les pics correspondants sont le résultat de l'accumulation des électrons et des trous dans une certaine région de la première vallée de la structure électronique. Des prédictions sur la dispersion de ces pics en fonction de l'énergie incidente sont ensuite établies. Cette étude pose les fondations d'une compréhension du spectre Raman de minces couches de phosphore noir en présence de défauts. Elle ouvre la voie à une possible caractérisation de ce matériau à partir de son spectre. Ce projet est le fruit d'une collaboration entre le groupe de recherche de Michel Côté du département de physique et celui de Richard Martel du département de chimie de l'Université de Montréal.

Mots clés : spectroscopie Raman de deuxième ordre, phosphore noir, phosphorène, couches minces, double-résonances, modes phonons-défauts.

ABSTRACT

Presented here is a study on the second-order Raman spectrum of exfoliated black phosphorus. Four new defect-induced Raman modes were identified in the A_g^1 and A_g^2 regions in few-layers black phosphorus samples. In order to understand the origins of these modes, we computed the double-resonant Raman spectrum of phosphorene from DFT calculations. We confirm the identification of these modes caused by a phonon with a non-zero momentum and a defect. Furthermore, we conclude that the corresponding peaks are the result of nesting of electrons and holes in the first electronic valley. Predictions of the dispersion of these peaks versus the incident energy were made. This study lays down the basic understanding of the Raman spectra of few-layers black phosphorus samples in presence of defects. It opens new ways for possible characterizations of black phosphorus from its Raman spectrum. This project is the result of a collaboration between Michel Côté's group from the Physics Department and Richard Martel's group from the Chemistry Department at Université de Montréal.

Keywords : second-order Raman spectroscopy, black phosphorus, phosphorene, double-resonances, defect-induced modes.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	iii
Abstract	v
Liste des figures	ix
Liste des sigles et abréviations	xi
Remerciements	xiii
Chapitre 1. Introduction	1
1.1. Mise en contexte	1
1.2. La spectroscopie Raman et la caractérisation de matériaux	4
1.3. Le phosphorène	4
1.4. Plan du mémoire	7
Chapitre 2. La théorie de la spectroscopie Raman	9
2.1. Introduction à la spectroscopie Raman	9
2.1.1. Rapport d'intensité des pics anti-Stokes/Stokes	10
2.1.2. La spectroscopie Raman pour identifier les énergies des phonons	10
2.2. Théorie classique de la spectroscopie Raman	11
2.2.1. Polarisation, susceptibilité et tenseur Raman	11
2.2.2. Tenseur Raman	14
2.2.3. Perturbations d'ordre supérieur	14
2.3. Description quantique de la spectroscopie Raman	15
2.3.1. Hamiltonien	16
2.3.2. Amplitude de diffusion via les diagrammes de Feynman	16
2.3.3. Liens entre la description classique et la description quantique	19
2.3.4. Spectroscopie Raman résonante	20
2.3.5. Projection dans l'espace des bandes et approximation des bandes rigides	21

2.4. Spectroscopie Raman de deuxième ordre	22
2.4.1. Exemples de pics de deuxième ordre	23
2.4.2. Dérivation de l'intensité Raman double-résonante.....	24
2.5. La DFT et la DFPT	25
Chapitre 3. Spectroscopie Raman de second ordre dans une monocouche de phosphore noir	29
3.1. Introduction	29
3.2. Rôle des différents auteurs	30
3.3. Article : Second-Order Raman Scattering in Exfoliated Black Phosphorus	32
3.3.1. Abstract.....	32
3.3.2. Introduction.....	32
3.3.3. Results.....	34
3.3.4. Conclusions	46
3.3.5. Methods.....	46
3.3.6. Acknowledgements	47
3.4. Supplementary file : Second-Order Raman Scattering in Exfoliated Black Phosphorus.....	48
3.4.1. Abstract.....	48
3.4.2. Additional Results.....	48
3.4.2.1. Raw Data and Polarization Experiments.....	48
3.4.2.2. Electronic structure calculations	50
3.4.2.3. Phonon-defect model	51
3.4.2.4. Double-phonon simulations	54
3.4.2.5. Defect:phonon ratio	56
Chapitre 4. Conclusion	59
Bibliographie	63

LISTE DES FIGURES

1.1	Structure cristalline du phosphore noir.....	6
1.2	Modes de phonons A_g^1 , B_{2g} et A_g^2 du phosphore noir.....	6
2.1	Diagrammes de Feynman pour une diffusion Raman de premier ordre.....	18
2.2	Spectre Raman du graphène en fonction de la concentration de défauts.....	24
2.3	Diagrammes de Feynman pour une diffusion Raman double-résonante impliquant un phonon et un défaut ou deux phonons.....	26
3.1	Raman experiments on 2D-phosphane samples with $n = 1-7, 9, 12$ and 18 layers.....	35
3.2	Evolution of the first-order and second-order Raman peaks as a function of the number of layers and wavelength excitation in the A_g^1 and A_g^2 regions. ...	36
3.3	Presentation of the mode D_2 along with its polarization and evolution during degradation in ambient conditions.	37
3.4	Degradation experiment in ambient conditions on a trilayer 2D-phosphane. .	39
3.5	Phonon-defect scattering model in a monolayer 2D-phosphane.....	42
3.6	Raman experiments on exfoliated 2D-phosphane WITH $N = 1-7, 9, 12$ and 18 layers.....	49
3.7	Raman spectra of a $n = 5$ layer 2D-phosphane presented in Fig. 3.3 after an exposure time of 0, 15, 30 and 120 minutes to ambient conditions at $T = 300$ K.....	49
3.8	Perpendicular polarization measurements performed on a $n = 5$ layer 2D-phosphane presented in Fig. 3.3a-c.....	50
3.9	Phonon energy calculated for the monolayer 2D-Phosphane and bulk P(black)	51
3.10	Simulations of the phonon-defect process.....	54
3.11	Simulation details of the phonon-defect process.	55

3.12	Simulation of different combinations of double-phonon resonances at four excitation energies for $n = 1$ layer 2D-phosphane.....	56
3.13	D modes in A_g^1 to A_g^1 ratio versus the estimated mean distance between defects.....	58

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

DFPT	Théorie de la fonctionnelle de densité perturbative, de l'anglais <i>Density Functional Perturbative Theory</i>
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité, de l'anglais <i>Density Functional Theory</i>
FET	Transistor à effet de champ, de l'anglais <i>Field Effect Transistor</i>
gap	Bande d'énergie interdite, de l'anglais <i>Forbidden Energy Gap</i>
Matériaux 2D	Matériaux confinés en deux dimensions
TMD	Dichalcogénures de métaux de transition, de l'anglais <i>Transition Metal Dichalgonenides</i>

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je veux remercier ma soeur, mes parents et ma famille qui furent toujours là pour moi. Je suis grandement reconnaissant de leur support et de leur aide tout au long de mes études autant pendant les bons moments que pendant les moments difficiles.

En second lieu, je remercie mon superviseur Michel Côté de m'avoir donné l'opportunité d'étudier au sein de son groupe de recherche. Par-dessus tout, je suis quelqu'un qui aime se surpasser et je considère comme un grand privilège de pouvoir travailler dans un groupe aussi motivant et travaillant que le sien! J'ai eu la chance d'effectuer un stage de recherche sous sa supervision pendant l'été 2015 et c'est cette expérience qui m'a motivé à poursuivre des études supérieures dans son groupe. De plus, je considère que son soutien est fondamental à la poursuite de mes études et de ma formation scientifique.

Comme toute bonne équipe de hockey, il n'y a pas que l'entraîneur qui est responsable du succès de l'équipe. C'est aussi en grande partie la conséquence d'une bonne chimie entre les joueurs. Je veux donc remercier tous mes amis et toutes mes amies du A-427 que j'ai côtoyé durant mes études à la maîtrise. Grâce à eux, j'ai passé des moments très agréables même lorsque l'air climatisé tombait en panne! De près ou de loin, j'ai reçu leur aide autant dans ma vie professionnelle que personnelle. Que ce soit en m'aidant directement à résoudre mes problèmes ou simplement en me regardant trouver les solutions par moi-même après m'avoir écouté. Ainsi, je remercie Hamutal Bary-Soroker, Véronique Brousseau-Couture, Tobi Carvalho, Lucie Maude Fournier, Josiane Gaudreau, Daniel Gendron, Olivier Gingras, Vincent Gosselin, Julien Groulx, Olivier Malenfant-Thuot, Maxime Morinière, Reza Nourafkan et Joris Paret. Je consacre aussi une pensée pour mes autres collègues de l'aile A : Gabrielle Beaudin, Massimiliano Comin, Simon Daneau, Vlad Dragomir, Jérémie Dudemaine, Éric Dupuis, Louis Harbour, Jimmy Leroux, Sami Mahmoud, Amanda Narayanen, Marie-Maude Roy, Mickaël Trochet, Sergueï Tchoumakov et j'en passe.

Sur cette lignée, je remercie également tous mes collègues dans la PHYSUM, dans la FAÉCUM et ailleurs dans l'Université de Montréal avec qui j'ai pu interagir dans le cadre

de mon implication étudiante. Leur dévouement envers la population étudiante, que ce soit pour servir le café, pour organiser des partys, pour améliorer l'enseignement ou pour aider nos autres compatriotes étudiants, fut une grande source d'inspiration pour moi. Cela m'a permis de me dépasser autant du point de vue personnel que professionnel et de connaître la merveilleuse aventure de l'implication étudiante. Entre autres, je tiens à souligner l'existence du meilleur café étudiant au monde : le Café La Planck. Ce lieu mythique qui est à la fois une source (quasi infinie) de café, de plaisir et d'inspiration divine est au coeur de la plupart des moments les plus agréables de mes études universitaires. J'espère au plus profond de moi que son âme survive au déménagement vers le campus MIL.

Finalement, les travaux de ce mémoire n'auraient pas été possibles sans Alexandre Favron et le groupe de Richard Martel qui nous ont offert cette opportunité de recherche unique. Je veux donc les remercier pour cela en espérant que ce genre de collaboration entre des groupes de différentes spécialités puisse se réitérer dans l'avenir. Selon moi, ces conjonctions de disciplines ont le pouvoir de créer des pépinières d'idées dont la communauté scientifique et la société en général peuvent grandement bénéficier.

Chapitre 1

INTRODUCTION

1.1. MISE EN CONTEXTE

Après plus de 50 ans d'existence, on peut sans l'ombre d'un doute affirmer que la loi de Moore a régné sur le domaine de l'électronique en tant que guide du progrès technologique. En effet, cette loi stipulant que le nombre de transistors dans un circuit intégré doublerait à environ chaque deux ans a littéralement dicté les efforts de recherche et développement dans l'industrie de l'électronique et des semi-conducteurs[1, 2]. L'influence de cette loi fut telle, qu'elle fut généralisée au fil des années pour inclure n'importe quelle donnée qui peut être tracée sur un graphique à échelle logarithmique et où la courbe approxime une ligne droite[3] !

Or, les progrès technologiques en lien avec la loi de Moore proviennent en majeure partie de la miniaturisation des transistors ainsi que de l'augmentation de la surface disponible pour les encastrer (*chip area*)[4]. L'atteinte de tailles nanométriques pour l'électronique traditionnelle (à base de silicium) fait sonner le glas de la loi de Moore depuis le début des années 2000. En effet, sachant qu'il faut une certaine épaisseur minimale au silicium pour que les modèles de transistor à effet de champ (FET) fonctionnent[5] et en raison du bruit thermique qui devient non négligeable pour des tailles nanométriques[6], il est possible d'utiliser la loi de Moore afin de prédire à partir de quand les transistors conventionnels atteindront leur taille limite. La fin de cette loi fut donc prédite vers le milieu des années 2010.

Les propriétés des matériaux utilisés pour fabriquer les FET dépendent de leur dimensionnalité. Ainsi, à force de miniaturiser ces dispositifs, on finit par atteindre un seuil où les propriétés désirées de ces constituants sont perdues et les FET résultants deviennent moins performants, voire dysfonctionnels. Afin de miniaturiser davantage, il faut utiliser des matériaux qui possèdent les propriétés désirées au niveau atomique. Il s'agit de design à partir du bas (*bottom up*) au lieu d'à partir du haut (*top down*). Cela veut dire qu'au lieu d'utiliser des matériaux qui possèdent les propriétés voulues à grand échelle, comme le silicium, et de

les tailler jusqu'à la plus petite taille possible, on utilise des matériaux qui ont déjà les propriétés voulues à l'échelle atomique et on les assemble de sorte à obtenir un dispositif optimal.

L'arrivée des nanomatériaux comme les nanotubes de carbone, le graphène, les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) et, plus récemment, le silicène et le phosphorène a donc créé un certain engouement pour cette industrie où de nouvelles avenues sont envisagées pour la conception des transistors[7]. Ces matériaux sont intéressants de par le confinement quantique des électrons dû à la réduction en dimensionnalité par rapport aux matériaux volumiques. Ce confinement fait émerger certaines propriétés particulières qui ne sont pas présentes dans leur équivalent volumique et qui sont attrayantes non seulement pour des applications en électronique, mais également pour la recherche fondamentale. Par exemple, le graphène possède des cônes de Dirac dans sa structure électronique. Les électrons qui sont dans un état au sein de ces cônes se comportent comme des particules relativistes sans masse qui obéissent à l'équation de Dirac[8]. L'effet de Hall quantique demi-entier fut observé dans le graphène [8, 9] et il a été montré que le graphène possédait des propriétés topologiques et qu'il serait possible d'observer l'effet de Hall quantique de spin (QSH)[10]. Plus récemment, une phase supraconductrice non conventionnelle à très basse température fut observée dans une bicouche de graphène où les couches sont orientées d'un certain angle l'une par rapport à l'autre[11, 12]. Un matériau similaire au graphène, mais plus difficile à fabriquer, le silicène, présente également des cônes de Dirac dans sa dispersion électronique et des études théoriques suggèrent qu'il serait en fait un isolant topologique[13, 14] pouvant également réaliser le QSH[15]. Mis à part l'émergence d'états exotiques de la matière, les matériaux à basse dimensionnalité possèdent parfois des propriétés ajustables en fonction d'un certain paramètre. Par exemple, certains TMD comme le MoS_2 présentent une transition d'un semi-conducteur à gap (bande d'énergie interdite) indirect à gap direct en passant du matériau volumique à la monocouche[16, 17]. Le phosphorène, quant à lui, possède une largeur de gap électronique variable en fonction du nombre de couches, mais reste un semi-conducteur à gap direct[18]. Ces effets rendent ces matériaux attrayants pour des applications technologiques où des propriétés très précises peuvent être désirées. Un exemple de confinement unidimensionnel est donné par les nanotubes de carbone. Dépendamment de leur chiralité, les nanotubes peuvent être soit métalliques ou soit semi-conducteurs[19].

Dans le contexte de l'électronique et des FET, la propriété la plus regardée est celle de la mobilité électronique et la conductivité thermique. En ce qui concerne le graphène, sa très grande mobilité électronique est probablement sa caractéristique la plus connue [20]. La mobilité des porteurs de charge peut aller jusqu'à $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [21, 22] et la conductivité thermique jusqu'à $\sim 5000 \text{ W/mK}$ [23]. À titre comparatif, à température de la pièce, le

silicium possède une mobilité électronique de $\sim 1350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et une conductivité thermique de $\sim 150 \text{ W/mK}$ alors que le cuivre a une conductivité thermique de $\sim 400 \text{ W/mK}$ [24]. Ces caractéristiques ont provoqué une explosion d'études sur ce matériau dans l'optique de pouvoir exploiter ces propriétés pour l'industrie de l'électronique. L'utilisation du graphène pourrait, entre autres, permettre une plus grande fréquence d'opération des transistors, une meilleure gestion de la chaleur, un plus bas voltage d'opération et bien plus [25]. Cependant, le graphène étant un semi-métal, cela rend particulièrement difficile toute implémentation en électronique. En effet, l'absence de gap fait qu'il est difficile à fonctionnaliser pour des applications pratiques. Sans gap, il est impossible de distinguer efficacement le passage d'un courant d'une absence de courant : le ratio de courant $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ est trop petit pour créer un transistor viable. Il est possible de fonctionnaliser le graphène (induire un gap artificiellement) en le dopant[26, 27], en l'imbriquant dans des hétérostructures[28, 29] ou encore en appliquant un champ électrique sur une bicouche[30]. Toutefois, ces solutions viennent complexifier considérablement soit la fabrication ou soit l'implémentation du graphène dans des dispositifs réels.

Une solution possiblement plus évidente pour contourner le problème du gap est de se tourner vers des matériaux similaires qui en possèdent un naturellement. On peut penser à la monocouche de nitrure de bore sous forme hexagonale, un matériau isolant quasiment identique au graphène à l'exception de sa composition chimique. Lorsqu'il est assemblé en hétérostructure avec le graphène, il permet de créer des dispositifs électroniques avec de grandes performances[31, 32]. Un autre exemple de semi-conducteur bidimensionnel est la famille des TMD. Ces matériaux peuvent être fabriqués en 2D et certains sont naturellement semi-conducteurs. En particulier, on peut penser aux couches minces de MoS_2 qui, grâce à un gap électronique qui se trouve dans l'intervalle d'énergie de la lumière visible, ont déjà montré un potentiel d'application dans le domaine de la détection de lumière[33, 34]. Cependant, pour une application dans les transistors, la faible mobilité mesurée de $0.5\text{-}3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [8] (pouvant être optimisée jusqu'à $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ avec des matériaux particuliers au sein d'un transistor[35]) est très en deçà des attentes pour des percées dans ce domaine. C'est pourquoi d'autres groupes de recherche ont commencé à explorer le phosphorène pour des applications en électroniques. Il s'agit d'un matériau composé uniquement d'atomes de phosphore noir et qui possède une meilleure mobilité que les TMD (voir section 1.3). Cependant, son grand défaut est qu'il se dégrade rapidement dans des conditions ambiantes. C'est sur ce matériau que ce mémoire est axé, plus particulièrement sur l'étude des modes Raman induits par des défauts.

1.2. LA SPECTROSCOPIE RAMAN ET LA CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX

À l'heure actuelle, plusieurs applications possibles sont envisagées pour des matériaux bidimensionnels comme le graphène[36], les nanofeuilles de TMD[37] ou encore pour le phosphorène[38]. Étant donné que la spectroscopie Raman est une sonde de surface non destructive, elle se présente comme un outil de caractérisation de choix pour ces nanomatériaux.

Il s'agit d'une technique optique tirant profit de la diffusion inélastique de la lumière au sein d'un matériau. L'analyse du spectre permet d'obtenir beaucoup d'information concernant les propriétés microscopiques du matériau sondé. Par exemple, le spectre Raman du graphène fut grandement étudié dans les années suivant sa première réalisation expérimentale et il a été possible d'établir certaines relations empiriques afin de caractériser le matériau. Un exemple notable est la quantification de la concentration de défauts et de désordre qui peut être estimée à partir du ratio des intensités de certains pics du spectre Raman[39, 40, 41]. Il est également possible de déterminer l'épaisseur du graphène (nombre de couches)[42] et d'évaluer le stress appliqué[43, 44].

Il est indéniable qu'obtenir ces informations à propos d'un échantillon seulement en mesurant son spectre Raman peut s'avérer d'une grande utilité pour des applications industrielles, surtout concernant la mesure de la qualité de l'échantillon. Ces percées ont été établies notamment grâce à la grande compréhension de la structure électronique et de la dispersion de phonons du graphène et de son équivalent volumique le graphite. En effet, le spectre Raman étant dépendant de cette dispersion, le fait de comprendre comment les électrons se comportent dans le matériau et comment ils interagissent avec les phonons permet de faire des prédictions sur le comportement du spectre dans des conditions particulières.

Dans le cas du phosphorène, on voudrait être en mesure de répéter l'exploit du graphène afin de pouvoir le caractériser avec son spectre Raman. En particulier, on va s'attarder à essayer de comprendre les pics activés par des défauts dans le but de déterminer s'il est possible de faire comme pour le graphène et estimer la concentration de défauts dans le phosphorène. Ceci serait particulièrement utile sachant que le phosphore noir se dégrade assez rapidement dans des conditions ambiantes (voir section 1.3).

1.3. LE PHOSPHORÈNE

Le phosphorène est produit à partir du phosphore noir qui est simplement un empilement de couches de phosphorène liées par des forces de Van der Waals, comme le graphite l'est avec le graphène. Il est donc possible de fabriquer du phosphorène en l'exfoliant

mécaniquement, comme pour le graphène[45].

L'intérêt envers le phosphorène est en pleine croissance depuis les dernières années. Sa structure électronique anisotropique fait de lui un matériau très intéressant pour diverses applications technologiques, notamment pour l'industrie des semi-conducteurs. De plus, au contraire du graphène, il s'agit d'un semi-conducteur avec un gap électronique de 1.75 eV qui varie en fonction du nombre de couches. La grandeur du gap diminue avec le nombre de couches pour atteindre 0.3 eV dans le phosphore noir volumique[18]. La mobilité des porteurs de charge du phosphorène de $\sim 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [46] laisse croire que ce matériau serait un meilleur candidat que le MoS_2 pour des applications en électronique.

La structure lamellaire du phosphore noir est illustrée sur la figure 1.1. Il s'agit d'une structure orthorhombique et la cellule primitive possède quatre atomes de phosphore, autant pour le phosphore noir que pour le phosphorène¹. On dénote les deux axes cristallins dans le plan du phosphorène comme étant les axes *armchair* et *zigzag* (directions respectivement en x et y sur la figure 1.1). Le phosphorène et son équivalent volumique sont similaires structurellement : ils partagent le même groupe de symétrie D_{2h} [47]. Quatre atomes dans la cellule primitive signifie qu'il y a 12 modes de phonons possibles pour les deux types de cristaux. À Γ dans la zone de Brillouin, on peut décomposer les modes de vibration selon leur symétrie[47] :

$$2A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{3g} \oplus A_u \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3u}. \quad (1.3.1)$$

Parmi les 12 modes de phonons permis, seulement 6 sont actifs en Raman (les deux modes A_g et B_{3g} , B_{1g} et B_{2g}) et les autres sont soit des modes infrarouges ou sont inactifs optiquement.

Dans la configuration expérimentale utilisée pour l'étude au chapitre 3 (*backscattering configuration*), seulement trois sont actifs : les deux modes A_g , respectivement dénotés A_g^1 et A_g^2 , ainsi que le mode B_{2g} [48]. Ces modes sont présentés sur la figure 1.2. Un exemple de spectre Raman présentant ces modes est illustré sur la figure 3.1a où les mesures sont prises pour différents nombres de couches de phosphorène avec un laser d'une longueur d'onde de $\lambda \sim 633 \text{ nm}$. La figure 3.1b montre les spectres pour différentes longueurs d'onde de laser. Pour le phosphore noir volumique, ces modes induisent les mêmes déplacements atomiques pour chaque couche de phosphorène. Ainsi, les pics correspondants sont environ aux mêmes endroits lorsqu'on compare les spectres du phosphore noir et des couches minces (en

1. La différence entre les deux étant la présence ou non de périodicité dans la direction z .

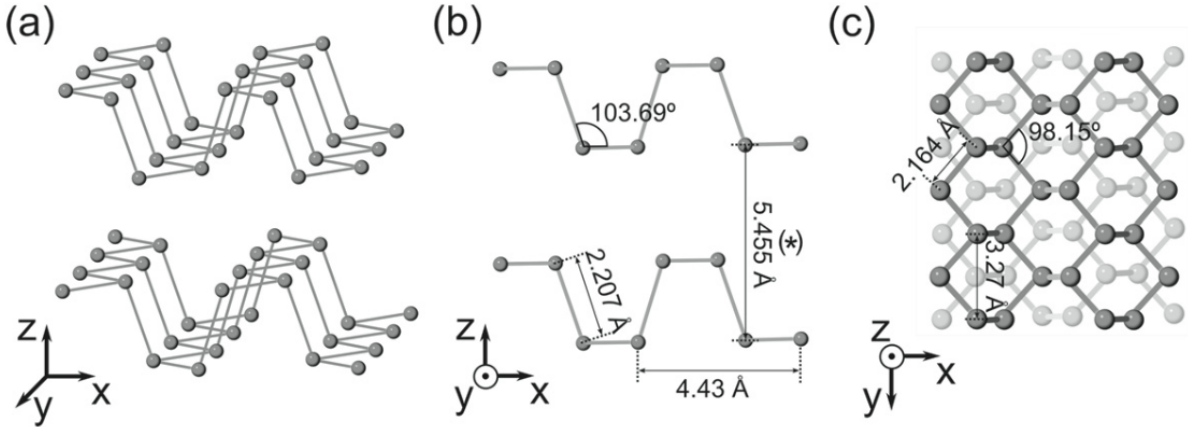


FIGURE 1.1. Structure cristalline du phosphore noir. Figure reproduite avec la permission de [49], ©IOP Publishing, tous droits réservés.

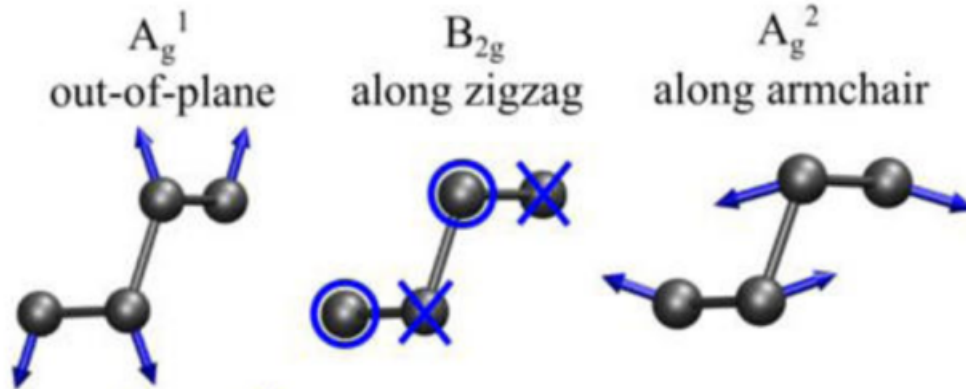


FIGURE 1.2. Modes de phonons A_g^1 , B_{2g} et A_g^2 du phosphore noir. Figure adaptée avec la permission de [48], ©2015 American Chemical Society.

pratique, on peut considérer que $n = 18$ couches correspond à du phosphore noir volumique).

Comme mentionné à la section 1.1, une particularité du phosphore noir est qu'il se dégrade rapidement dans des conditions ambiantes et plusieurs études ont tenté d'élucider le mécanisme de dégradation [49, 50, 51, 52]. Pour des applications en industrie, il faut donc trouver un moyen de protéger le phosphorène de la dégradation, plusieurs groupes se sont déjà penchés sur le sujet à ce jour [38].

La dégradation du phosphorène, comme pour le graphène, entraîne des changements significatifs au spectre Raman. En 2015, Favron et coll. ont remarqué que le ratio des intensités Raman des modes A_g^1 et A_g^2 peut être utilisé comme un marqueur de qualité de l'échantillon[50]. Ceci est prometteur : il pourrait être possible de quantifier la concentration de défauts dans le phosphorène, exactement comme l'ont fait Cançado et coll. pour le

graphène[41]. Mais d'abord, il faut être en mesure de confirmer que ce qui est vu dans le spectre Raman est bel et bien dû à des défauts. Ceci constitue donc la prémisse d'une étude faite avec le groupe de Richard Martel afin de confirmer l'origine de certains pics dans le spectre Raman du phosphorène et comprendre leur dépendance sur l'énergie du laser.

1.4. PLAN DU MÉMOIRE

Ce mémoire est construit autour d'une étude sur le spectre Raman de second ordre de minces couches de phosphore noir, présentée au chapitre 3. Le chapitre 2, quant à lui, constitue une introduction à la théorie et aux stratégies numériques utilisées dans cette étude. L'origine des principales équations utilisées dans le projet du chapitre 3 y est développée.

Chapitre 2

LA THÉORIE DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Ce chapitre est une introduction générale à la théorie de la spectroscopie Raman. Il s'agit d'un préambule à l'étude réalisée au chapitre 3 et il précise d'où viennent les équations utilisées. D'abord, une introduction à l'expérience en tant que telle est présentée à la section 2.1, suivie par une description classique de la théorie à la section 2.2. Ensuite, la description quantique de la spectroscopie Raman est établie ; d'abord au premier ordre à la section 2.3 suivie de l'expansion au deuxième ordre à la section 2.4.

2.1. INTRODUCTION À LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Avant d'aborder la théorie de la spectroscopie Raman, il est utile d'introduire le principe expérimental. La spectroscopie Raman étudie la diffusion inélastique de la lumière dans un matériau ou sur des molécules en solution. La façon typique de procéder est de pointer une source de lumière monochromatique et polarisée sur un matériau et de mesurer l'intensité $I(\epsilon)$ de la lumière diffusée en fonction de son énergie ϵ . C'est cette fonction de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'énergie qu'on appelle le spectre Raman. Ce genre de spectre comporte toujours un pic central qui domine tous les autres pics à l'énergie de la lumière incidente $\epsilon = \epsilon_L$. Ce pic correspond à de la lumière diffusée élastiquement (sans perte d'énergie), communément appelée de la diffusion Rayleigh. Tous les autres pics qui ne sont pas centrés à l'énergie du laser sont des pics de diffusion inélastique. Il est à noter que chaque pic de diffusion inélastique est doublé : si la lumière incidente est d'énergie ϵ_L , alors il y aura deux pics positionnés en $\epsilon_{\pm} \equiv \epsilon_L \pm \Delta\epsilon$ où $\Delta\epsilon$ est appelé le décalage Raman (*Raman shift*). On note que ϵ_- est un décalage «Stokes» et ϵ_+ est un décalage «anti-Stokes».

En pratique, l'intensité lumineuse sur les spectres Raman est présentée en unités arbitraires en fonction du décalage Raman, ce dernier étant usuellement exprimé en nombre d'onde : en cm^{-1} . Le zéro de l'axe des abscisses correspond à l'énergie de la lumière incidente. La relation entre les cm^{-1} et les Joules est $1 \text{ cm}^{-1} = 100hc \times 1 \text{ J} \approx 2 \times 10^{-23} \text{ J}$.

2.1.1. Rapport d'intensité des pics anti-Stokes/Stokes

Le rapport d'intensité des pics Stokes et anti-Stokes dépend de la température. En effet, pour gagner ou perdre de l'énergie, il est nécessaire que les porteurs de charge dans le matériau étudié interagissent avec d'autres excitations. Pour que la lumière perde de l'énergie (diffusion Stokes), ces excitations intermédiaires doivent être créées alors que pour en gagner (anti-Stokes), les excitations doivent être présentes au préalable. Évidemment, on peut s'attendre qu'à basse température, peu d'excitations soient déjà présentes dans le matériau et donc que la diffusion anti-Stokes soit moins probable que la diffusion Stokes. Le rapport d'intensité est donné par

$$\frac{I_a}{I_s} \propto \frac{n(\omega)}{n(\omega) + 1} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right), \quad (2.1.1)$$

où I_a est l'intensité du pic anti-Stokes, I_s l'intensité du pic Stokes, $n(\omega)$ est le facteur de Bose-Einstein évalué à ω la fréquence associée à l'excitation intermédiaire ($\hbar\omega \equiv \Delta\epsilon$), k_B la constante de Boltzman et T la température[53]. En règle générale, on voit de l'équation (2.1.1) que $I_a/I_s < 1$ et donc que les pics Stokes sont toujours plus intenses que les pics anti-Stokes. Ainsi, on voudra toujours travailler de ce côté du spectre. Par ailleurs, on peut voir que si $T \rightarrow 0$ alors $I_a/I_s \rightarrow 0$ et donc que les pics anti-Stokes sont complètement absents du spectre.

2.1.2. La spectroscopie Raman pour identifier les énergies des phonons

Il est possible d'extraire du spectre Raman expérimental les énergies des modes de phonons optiques du matériau ou de la molécule étudiée si les règles de sélections le permettent. Combinée avec un étude de diffusion de neutrons et d'une analyse en polarisation des pics d'intensités du spectre Raman, il est possible de caractériser en grande partie la dispersion des phonons et les symmétries des modes de phonons. Dans le cas de molécules, les pics du spectre Raman peuvent être identifiés comme étant soit des énergies vibrationnelles, soit des énergies rotationnelles ou soit une combinaison des deux[53]. Pour analyser le spectre d'une molécule, il faut donc savoir distinguer les deux types d'excitations. Toutefois, ce qui va nous intéresser ce sont les spectres pour les cristaux.

Pour un cristal, il n'y a pas d'énergie de rotation, mais seulement de vibration. Or, la périodicité des cristaux implique que les niveaux d'énergie de vibration sont des bandes, au contraire des molécules qui ont des niveaux discrets. Ainsi, lors d'une diffusion Raman, il y a possiblement un continuum d'énergie accessible par les excitations intermédiaires et cela pourrait techniquement apparaître dans le spectre Raman sous forme de pics très étendus. En théorie, lorsque la lumière incidente interagit avec le matériau, il peut y avoir

un nombre arbitrairement grand de diffusions sur ces excitations secondaires. Cependant, chaque diffusion vient avec une certaine probabilité et plus la chaîne d'évènements s'allonge, plus la probabilité qu'elle ait lieu diminue. Par conséquent, plus la diffusion est simple, plus elle a de chance d'apparaître dans le spectre. Au premier ordre, seulement une interaction impliquant un phonon est permise et, comme il est mentionné à la section 2.2, les pics correspondants seront placés à des énergies spécifiques. Ces énergies correspondent aux énergies des phonons optiques qui sont actifs en Raman, visibles selon la configuration expérimentale et positionnés à Γ dans la zone de Brillouin.

Toutefois, afin de comprendre le spectre Raman observé dans sa totalité, il faut considérer l'ensemble des diffusions possibles et cela vient compliquer considérablement l'analyse du spectre. La tâche s'alourdit encore plus si on considère que les excitations intermédiaires du matériau peuvent avoir différentes origines. Par exemple, en présence de défauts, il peut y avoir des diffusions Raman d'ordre supérieur qui impliquent à la fois des défauts et des phonons qui ne se trouvent pas à Γ . C'est le cas du graphène pour qui le pic G est un pic de premier ordre alors que le pic D est un pic de deuxième ordre impliquant un phonon et un défaut (voir figure 2.2) [42, 54, 55].

Concernant l'étude au chapitre 3, on veut tester l'hypothèse des modes induits par des défauts. Pour ce faire, on doit s'attarder aux processus qui sont au moins de deuxième ordre afin de permettre les diffusions à la fois sur un défaut et un phonon. En effet, sachant que les diffusions sur un défaut ne permettent pas de transfert d'énergie, il faut absolument considérer au moins un phonon pour que ces pics apparaissent dans le spectre Raman.

2.2. THÉORIE CLASSIQUE DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Cette section présente un point de vue classique de la spectroscopie Raman dans des cristaux. Les dérivations sont inspirées principalement du livre *Symmetry and Spectroscopy* de Harris et Bertolucci [56], du livre *Fundamentals of Semiconductors* de Yu et Cardona [57] et des deux premiers tomes de la série *Light Scattering in Solids* [53, 58].

2.2.1. Polarisation, susceptibilité et tenseur Raman

Avant d'introduire la mécanique quantique dans le calcul du spectre Raman, il peut être utile de commencer par une description classique du phénomène. Pour la suite de l'analyse, on considère que la lumière incidente est une onde lumineuse classique monochromatique cohérente. Cette onde peut être décrite par l'équation du champ électrique incident :

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{e}_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_L t) \quad (2.2.1)$$

où \mathbf{k} est le vecteur d'onde, ω_L est sa fréquence, E_0 son amplitude et \mathbf{e}_i le vecteur de polarisation. On représente \mathbf{r} comme la position dans l'espace et t comme le temps. Le champ électrique incident vient polariser les porteurs de charge dans le matériau. La réponse du matériau vient sous la forme d'une onde de polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ induite par le champ incident. L'équation décrivant cette polarisation est

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega_L) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_L t). \quad (2.2.2)$$

On peut approximer que l'amplitude $\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega_L)$ de la polarisation est linéairement proportionnelle à l'amplitude du champ incident E_0 si cette dernière n'est pas trop grande :

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega_L) = E_0 \boldsymbol{\chi}(\mathbf{k}, \omega_L) \cdot \mathbf{e}_i. \quad (2.2.3)$$

Le facteur de proportionnalité $\boldsymbol{\chi}(\mathbf{k}, \omega_L)$ est le tenseur de susceptibilité du matériau¹. $\boldsymbol{\chi}$ est un tenseur de rang 2 à valeurs complexes. Plus généralement, il peut y avoir un déphasage entre l'onde de polarisation et l'onde incidente. Pour des fins de simplicités, on n'en ne considérera pas.

D'un point de vue microscopique, $\boldsymbol{\chi}$ dépend de la structure atomique et électronique du matériau. Ainsi, tout changement dans la structure du matériau va affecter cette quantité. Par exemple, la présence de phonons va influencer $\boldsymbol{\chi}$. En première approximation, on peut considérer un phonon de fréquence Ω et de vecteur d'onde \mathbf{q} comme étant une onde de déplacements atomiques : $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}_0(\mathbf{q}, \Omega) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t)$. En assumant que $\Omega \ll \omega_L$, on peut faire un développement adiabatique de $\boldsymbol{\chi}$ au premier ordre en \mathbf{Q} . On obtient ainsi que chaque élément ij du tenseur $\boldsymbol{\chi}$ est décrit par

$$\begin{aligned} \chi_{ij} &= \chi_{ij}(\mathbf{Q} = 0) + \left. \nabla_{\mathbf{Q}} \chi_{ij}(\mathbf{Q}) \right|_{\mathbf{Q}=0} \cdot \mathbf{Q} + O(\mathbf{Q}^2), \\ &\equiv \chi_{ij}^0 + \Delta \chi_{ij}(\mathbf{q}, \Omega) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t) + O(\mathbf{Q}^2), \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

où χ^0 est le tenseur de susceptibilité en absence de phonon[57].

En insérant (2.2.4) dans (2.2.3) puis dans (2.2.2) et en utilisant l'identité trigonométrique $\cos(x) \cos(y) = \frac{1}{2}[\cos(x+y) + \cos(x-y)]$, on obtient que l'onde de polarisation modifiée par un phonon est donnée par

1. Pour des molécules, il est commun d'utiliser le terme polarisabilité (*polarizability*) au lieu de susceptibilité. La susceptibilité d'un cristal correspond à la somme des polarisabilités de ses constituants fondamentaux.

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = E_0 \left(\chi^0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_L t) + \frac{\Delta\chi}{2} [\cos\{(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_L + \Omega)t\} + \cos\{(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_L - \Omega)t\}] \right) \cdot \mathbf{e}_i. \quad (2.2.5)$$

L'électromagnétisme classique nous enseigne qu'un moment dipolaire oscillant à une certaine fréquence va émettre de la lumière avec cette même fréquence et l'amplitude du champ électrique résultant sera proportionnelle au produit scalaire du vecteur de polarisation de la lumière sortante avec le moment dipolaire[57]. Ainsi, l'intensité lumineuse émise par l'onde de polarisation (2.2.5) aura une amplitude proportionnelle à $|\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{P}|^2$ où \mathbf{e}_s est la polarisation de la lumière sortante. Cette lumière aura des composantes de fréquence ω_L (diffusion élastique), de fréquence $\omega_L - \Omega$ (diffusion Stokes) et de fréquence $\omega_L + \Omega$ (diffusion anti-Stokes). Le spectre Raman sera donc composé de ces trois pics distincts.

La conservation de la quantité de mouvement totale du système impose que le photon sortant possède le même vecteur d'onde que le photon entrant ($|\mathbf{k}_{\text{entrant}}| = |\mathbf{k}_{\text{sortant}}|$). Comme le vecteur d'onde d'un photon est négligeable pour un cristal réel (\mathbf{k} est petit par rapport aux frontières de la zone de Brillouin), ceci implique que les processus internes de diffusion dans le matériau ne doivent pas donner ou enlever de la quantité de mouvement au photon incident. Pour respecter cela, on doit donc avoir que \mathbf{q} doit être nul ou doit pouvoir se rabattre à Γ dans la zone de Brillouin. On conclut que la spectroscopie Raman impliquant un seul phonon ne peut sonder que les phonons au centre de la zone de Brillouin (à Γ). Comme on s'intéresse aux pics de diffusions inélastiques et qu'en général, il y a plusieurs modes de phonons à Γ , on peut conclure que l'intensité du signal Raman peut être réduite à

$$I_{\text{Raman}}(\omega) \propto \sum_{\mu} \left| \mathbf{e}_s \cdot \mathbf{R}(\mathbf{Q}_{\mu}) \cdot \mathbf{e}_i \right|^2 \delta(\omega_L - \omega \pm \Omega_{\mu}), \quad (2.2.6)$$

où la somme sur μ est faite sur les branches de phonons à Γ et $\mathbf{R}(\mathbf{Q}_{\mu})$ est le tenseur Raman. Les éléments ij de ce tenseur sont définis comme : $\mathbf{R}_{ij}(\mathbf{Q}_{\mu}) \equiv \nabla_{\mathbf{Q}_{\mu}} \chi_{ij} \Big|_{\mathbf{Q}=0} \cdot \hat{\mathbf{Q}}_{\mu}$ où $\mathbf{Q}_{\mu} \equiv |\mathbf{Q}_{\mu}| \hat{\mathbf{Q}}_{\mu}$ [53, 56, 57]. La fonction δ est présente uniquement pour forcer la conservation de l'énergie totale du processus de diffusion. En plus du fait que les pics du spectre Raman correspondent aux énergies des modes de phonons à Γ , on déduit de l'équation (2.2.6) que l'intensité des modes de phonons dans le spectre peut être prédite dépendamment des symétries de \mathbf{R} et de la configuration expérimentale (\mathbf{e}_i et \mathbf{e}_s mesurés). Bref, la spectroscopie Raman est sensible à la polarisation de la lumière incidente et sortante.

2.2.2. Tenseur Raman

Le tenseur Raman est un outil très utile en spectroscopie Raman. En effet, ce tenseur permet de calculer les règles de sélection pour cette technique spectroscopique. Dépendamment du phonon étudié, cet objet adopte une forme spécifique qui doit conserver les symétries du mode. Ainsi, pour un mode qui est actif en Raman, le tenseur permet de calculer si la diffusion sera visible ou non pour une certaine polarisation d'entrée et de sortie donnée[53, 56, 57].

Comme mentionné à la section 1.3, parmi les 6 modes de phonons qui sont actifs en Raman dans le phosphore noir volumique, seulement trois sont visibles pour une monocouche dans la configuration *backscattering* utilisée pour l'étude au chapitre 3 : A_g^1 , A_g^2 et B_{2g} . À noter que le spectre Raman observé pour des couches ultraminces de phosphore noir (≤ 2 couches de phosphorène) comporte un quatrième pic de premier ordre noté $A_g(B_{2u})$. Ce pic a été assigné à un mode infrarouge converti en mode Raman via le mécanisme de Davydov[59] et il n'est pas analysé dans l'étude faite à la section 3.3 puisqu'on s'intéresse aux modes qui sont visibles peu importe le nombre de couches. Le tenseur Raman des modes A_g prédit que l'intensité des pics correspondants est maximale si \mathbf{e}_s et \mathbf{e}_i sont alignés selon la direction *armchair*[60]. Il est possible d'utiliser ce genre d'astuce robuste afin de trouver l'enlignement d'un cristal en cherchant quelle orientation maximise les pics d'intérêts.

En pratique, les éléments du tenseur Raman sont difficiles à calculer ou à mesurer directement. Toutefois, la symétrie du tenseur peut-être déduite grâce à des mesures de polarisation. Comme ces symétries sont dictées par les symétries des modes de phonons, il est possible d'assigner les pics du spectre Raman au mode vibrationnel correspondant en corroborant la symétrie du pic via une étude de polarisation et en calculant l'énergie du mode d'une certaine façon (par exemple via des calculs DFT)[57]. Aussi il est possible de mesurer le rapport et la phase relative entre certains éléments du tenseur. Cela peut être utile pour trouver des marqueurs de qualité étant donné que la présence de défauts peut venir affecter ces deux quantités.

2.2.3. Perturbations d'ordre supérieur

La dérivation de l'intensité du spectre Raman de la section 2.2.1 était au premier ordre. Cela implique qu'il n'y a qu'une seule interaction avec une seule excitation intermédiaire. Il est possible d'aller plus loin. Pour ce faire, on n'a qu'à développer l'équation (2.2.4) à un ordre supérieur. Le tenseur Raman des ordres supérieurs aura également un rang supérieur à celui du premier ordre de sorte qu'il sera possible de le contracter avec un nombre conséquent de vecteurs de déplacements atomiques.

Aux ordres supérieurs, n'importe quelle combinaison de phonons serait techniquement visible dans le spectre si la somme des vecteurs d'onde donne 0 et si les symétries du tenseur Raman correspondant le permettent. Cela fait donc augmenter considérablement le spectre des possibilités de diffusion en ajoutant des sommes sur tous les modes \mathbf{q} possibles à l'équation (2.2.6). Comme pour les processus de premier ordre, les pics Raman causés par des processus d'ordre supérieur contiennent de l'information sur l'énergie des dites interactions intermédiaires. Par exemple, si deux phonons de fréquence Ω_1 et Ω_2 sont impliqués dans une diffusion Raman, le pic correspondant sera positionné à $\omega_L \pm \Omega_1 \pm \Omega_2$ et l'assignation des signes dépend de si les phonons ont été créés ou détruits. De plus, si les interactions impliquées sont très proches en énergie (par exemple lorsque les branches de phonons sont peu dispersives), alors ces pics secondaires peuvent être dissimulés sous le pic de premier ordre. Il faut alors une bonne résolution expérimentale pour les voir. Considérer des ordres supérieurs vient complexifier considérablement l'analyse du spectre, mais permet de comprendre des phénomènes qui ne sont pas expliqués avec la théorie au premier ordre.

Des exemples célèbres de pics de second ordre sont les pics D , D' et $2D$ dans le graphène [61]. Les pics D et D' sont des pics phonon-défaut² où à la fois un phonon ayant un vecteur d'onde non nul et un défaut sont impliqués dans le processus de diffusion. La caractéristique d'une diffusion avec un défaut est que le défaut n'induit qu'un transfert de quantité de mouvement et ne transfère aucune énergie. Quant au pic $2D$, c'est un pic provenant de la diffusion sur deux phonons de même énergie (même énergie que pour le pic D) mais de quantité de mouvement opposées[62, 63].

Un autre exemple important concerne la découverte des pics phonon-défaut dans le phosphore tel qu'exposé dans les travaux de Favron et coll. Ce sont ces pics de second ordre qui ont fait l'objet d'une étude théorique présentée au chapitre 3.

2.3. DESCRIPTION QUANTIQUE DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN

La description classique de la section 2.2 est utile pour comprendre les règles de sélection avec l'aide des symétries du tenseur Raman. En fait, l'électromagnétisme classique indique qu'un des facteurs de proportionnalité de l'équation (2.2.6) est ω_s^4 . Cependant, cela est valide uniquement si la lumière incidente ne permet pas de transitions électroniques. S'il y en a une, la puissance radiée ne va plus en ω_s^4 et une théorie quantique est nécessaire pour décrire le phénomène[56].

2. Le pic D est parfois libellé G' car il est proche du pic G qui est un processus de premier ordre

2.3.1. Hamiltonien

D'un point de vue microscopique, la diffusion Raman est un processus d'interactions entre des quasi-particules dans un matériau : des paires électron-trou sont générées par la lumière incidente et interagissent avec des phonons optiques³. L'hamiltonien général décrivant le système est

$$H = H_e + H_{e-ph} + H_{eR}, \quad (2.3.1)$$

où H_e est l'hamiltonien du système d'électrons, H_{e-ph} est l'hamiltonien de couplage électron-phonon et H_{eR} est l'hamiltonien de couplage électron-radiation (on traite la lumière de façon semi-classique). Le processus quantique complet d'une diffusion Raman est décrit comme suit :

1. Le matériau est initialement dans un état initial $|i\rangle$, le photon incident crée une paire électron-trou en excitant le matériau grâce à H_{eR} , laissant le système dans un état excité $|a\rangle$.
2. La paire électron-trou diffuse vers un autre état $|b\rangle$ en créant ou en détruisant un phonon via l'hamiltonien H_{e-ph} .
3. La paire électron-trou dans l'état $|b\rangle$ se recombine en émettant un photon, laissant le système dans un état final $|f\rangle$.

Les amplitudes de transitions énumérées ci-dessus peuvent techniquement être dérivées via la théorie des perturbations généralisée au 3^e ordre (si les différents hamiltoniens de couplages sont faibles comparativement à l'hamiltonien électronique). Une autre méthode plus imagée permet de dériver ces amplitudes en utilisant l'approche des diagrammes de Feynman (section 2.3.2). Pour le processus de premier ordre décrit ci-dessus, l'amplitude de transition sera la somme de tous les diagrammes impliquant une paire électron-trou, un photon entrant, un photon sortant ainsi qu'un phonon entrant ou sortant. À partir de ce point, on va considérer qu'on travaille à une température suffisamment basse de sorte qu'il n'y a aucun phonon optique présent dans le système ; il n'y aura que des interactions Stokes (création de phonons uniquement).

2.3.2. Amplitude de diffusion via les diagrammes de Feynman

Selon les conditions énumérées à la section 2.3.1, la figure 2.1 trace les six diagrammes de Feynman possibles. Pour chacun de ces diagrammes, un trait pointillé correspond à un photon entrant ou sortant, une ligne ondulée représente un phonon, une ligne

3. Les phonons acoustiques peuvent aussi être étudiés, mais on parle alors de diffusion de Brillouin et cela requiert un montage expérimental complètement différent[64].

double correspond à une paire électron-trou, un point noir est le vertex d'interaction lumière-matière et le carré blanc est le vertex d'interaction électron-phonon. La fréquence du laser incident est représentée par ω_L , alors que ω et ω' représentent les fréquences de la paire électron-trou avant et après la création du phonon et ω_s est la fréquence de la lumière sortante. La fréquence et le vecteur d'onde du phonon impliqué dans le processus de diffusion sont respectivement représentés par ν et \mathbf{q} . Finalement, $|i\rangle$, $|a\rangle$, $|b\rangle$ et $|f\rangle$ décrivent respectivement les états quantiques du système dans état initial, ses états intermédiaires et son état final. En mécanique quantique, tous les processus dessinés sur cette figure sont indistinguables. Ils sont donc tous sommés afin de déterminer l'amplitude totale de diffusion Raman de premier ordre. Comme chaque diagramme est un nombre complexe, cela peut engendrer de l'interférence entre les processus.

En utilisant les règles de Feynman, on peut calculer l'amplitude de probabilité pour chaque diagramme. Chaque ligne vient avec son propagateur : bosonique pour les phonons et fermionique pour les électrons et les trous, chaque vertex vient avec son élément de matrice donnant l'amplitude de transition entre deux états via l'hamiltonien de couplage correspondant et les degrés de liberté internes sont intégrés. En imposant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement aux vertex, on obtient l'expression désirée. Par exemple, pour le diagramme 2.1a, l'amplitude de ce diagramme est

$$\sum_{a,b,\mu} \frac{\langle f|H_{eR}(\omega_L)|b\rangle \langle b|H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})|a\rangle \langle a|H_{eR}(\omega_s)|i\rangle}{(\hbar\omega_L - \epsilon_a)(\hbar\omega_L - \hbar\omega_s - \hbar\omega_q^\mu)(\hbar\omega_L - \hbar\omega_q^\mu - \epsilon_b)}, \quad (2.3.2)$$

où l'indice μ de $H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})$ indique la branche de phonon et où $\hbar\omega_q^\mu$ est l'énergie du phonon en question selon cet hamiltonien. Au premier ordre, il n'y a pas de somme sur \mathbf{q} , car la conservation du vecteur d'onde impose que les phonons soient à Γ uniquement.

Selon la conservation de l'énergie totale du système, le terme $\hbar\omega_L - \hbar\omega_s - \hbar\omega_q^\mu$ devrait toujours être nul, on peut donc l'échanger pour une fonction δ afin de ne sélectionner que les états qui permettent la conservation de l'énergie à la fin du processus de diffusion[57]. Au final, en prenant la norme au carré de l'amplitude de ce diagramme, on obtient la probabilité que ce processus survienne qui est

$$P_a(\omega_s) \propto \left| \sum_{a,b,\mu} \frac{\langle f|H_{eR}|b\rangle \langle b|H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})|a\rangle \langle a|H_{eR}|i\rangle}{(\hbar\omega_L - \epsilon_a)(\hbar\omega_L - \hbar\omega_q^\mu - \epsilon_b)} \delta(\omega_L - \omega_s - \omega_q^\mu) \right|^2. \quad (2.3.3)$$

En procédant de la même manière pour les autres diagrammes, on trouve l'amplitude de probabilité de diffusion Raman de premier ordre [57, chap. 7, p.385] :

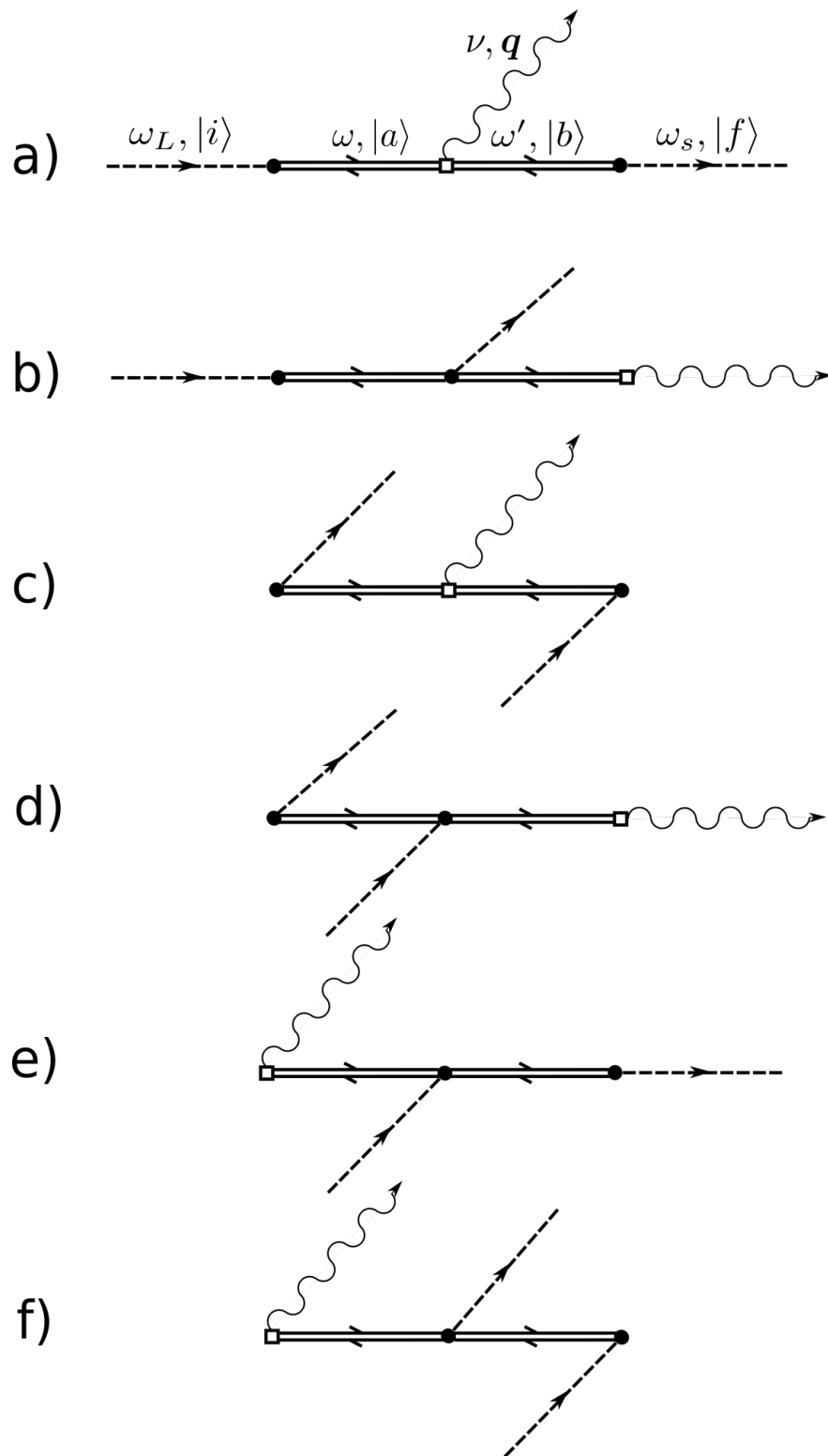


FIGURE 2.1. Diagrammes de Feynman pour une diffusion Raman de premier ordre. Figure reproduite avec permission de [57, chap. 7], ©1996 Springer nature.

$$\begin{aligned}
P_{\text{tot}}(\omega_s) \propto & \left| \sum_{a,b,\mu} \left(\frac{\langle f|H_{eR}(\omega_s)|b\rangle \langle b|H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})|a\rangle \langle a|H_{eR}(\omega_L)|i\rangle}{(\hbar\omega_L - \epsilon_a)(\hbar\omega_L - \hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \epsilon_b)} \right. \right. \\
& + \frac{\langle f|H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})|b\rangle \langle b|H_{eR}(\omega_s)|a\rangle \langle a|H_{eR}(\omega_L)|i\rangle}{(\hbar\omega_L - \epsilon_a)(\hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \epsilon_b)} \\
& + \frac{\langle f|H_{eR}(\omega_L)|b\rangle \langle b|H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})|a\rangle \langle a|H_{eR}(\omega_s)|i\rangle}{(\hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \hbar\omega_L - \epsilon_a)(-\hbar\omega_L - \epsilon_b)} \\
& + \frac{\langle f|H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})|b\rangle \langle b|H_{eR}(\omega_L)|a\rangle \langle a|H_{eR}(\omega_s)|i\rangle}{(\hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \hbar\omega_L - \epsilon_a)(\hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \epsilon_b)} \\
& + \frac{\langle f|H_{eR}(\omega_s)|b\rangle \langle b|H_{eR}(\omega_L)|a\rangle \langle a|H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})|i\rangle}{(-\hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \epsilon_a)(\hbar\omega_L - \hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \epsilon_b)} \\
& \left. + \frac{\langle f|H_{eR}(\omega_L)|b\rangle \langle b|H_{eR}(\omega_s)|a\rangle \langle a|H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})|i\rangle}{(-\hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \epsilon_a)(\hbar\omega_L - \epsilon_b)} \right) \delta(\omega_L - \omega_s - \omega_{\mathbf{q}}^\mu) \Big|^2. \tag{2.3.4}
\end{aligned}$$

Sachant que l'intensité lumineuse diffusée est proportionnelle à la probabilité que le processus de diffusion survienne, l'équation (2.3.4) donne une idée de ce à quoi le spectre Raman de premier ordre devrait ressembler pourvu qu'on soit capable de la calculer ! On peut remarquer que si les énergies des états intermédiaires ($\epsilon_{a,b}$) sont égales aux énergies des autres particules en jeu (photons et phonons), certains dénominateurs peuvent tomber à 0 et on parle alors d'un phénomène de résonance (voir section 2.3.4). Lorsque cela survient, il est suffisant de ne conserver que les termes dominants de l'équation (2.3.4). Cette équation constitue la base de l'étude faite au chapitre 3 sur le spectre Raman du phosphorène, plus particulièrement sa version au deuxième ordre en ne conservant que les termes résonants.

2.3.3. Liens entre la description classique et la description quantique

Il n'est pas évident de voir comment l'équation (2.3.4) est l'équivalent quantique de l'équation (2.2.6). D'abord, il y a la correspondance directe que $\Omega_\mu \equiv \omega_{\mathbf{q}=0}^\mu$. Ensuite, toute l'information du tenseur Raman est encodée dans les éléments de matrice. Les produits tensoriels avec les vecteurs de polarisation viennent de H_{eR} . Ces vecteurs pourraient être factorisés de ces opérateurs pour une correspondance plus directe. Quant aux règles de sélection des modes, elles sont cachées dans $H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})$ et dans les états quantiques intermédiaires $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Ils déterminent si les symétries du mode de phonon correspondant permettent les transitions d'états du système.

En principe, si on est capable de calculer l'équation (2.3.4), on peut calculer le tenseur Raman de premier ordre du système. En pratique, elle est trop difficile à résoudre et on se rabat sur des modèles ou des approximations numériques pour en tirer de l'information.

Dans le cas de l'étude sur le phosphorène, les caractères de symétrie des bandes électroniques furent calculées à Γ (voir figure 3.5e). Dans le but de calculer le spectre Raman, il a donc fallu tenir compte des règles de sélection dipolaires afin d'éviter de traiter des transitions électroniques interdites. Une transition via un phonon ou un défaut ne permet pas de transitions électroniques entre deux bandes ayant des caractères différents. On note que même si le caractère des bandes est uniquement calculé à Γ , on fait l'hypothèse qu'il varie continûment entre les points de haute symétrie et donc qu'il ne change pas de façon significative à travers la zone de Brillouin. Nous avons donc négligé les processus de diffusion qui impliquent un changement de bande pour l'électron ou le trou.

2.3.4. Spectroscopie Raman résonante

Dans le cas d'un matériau isolant, si l'énergie du laser est inférieure à l'énergie du gap, un électron qui absorbe la lumière incidente ne peut pas faire le saut de la bande de valence à la bande de conduction. Toutefois, il peut tomber dans un état virtuel : un état ayant une courte durée de vie, qui n'est pas un état propre du système et dont l'énergie n'est pas bien définie. Ce genre d'état s'apparente à une superposition d'états quantiques et l'énergie $\epsilon_{a,b}$ de l'équation (2.3.4) serait l'énergie de l'état propre dans lequel il s'effondre. Le résultat d'une telle transition est que le signal Raman résultant est relativement faible, car les dénominateurs correspondants ont une valeur finie. Cela peut devenir problématique pour certains matériaux par exemple pour des matériaux de basse dimensionnalité ou pour certaines molécules où le signal Raman de certains modes de phonons est trop faible pour être observé dans les mesures expérimentales.

Un moyen pour augmenter l'intensité des pics de diffusions inélastiques de plusieurs ordres de grandeur est de faire de la spectroscopie Raman résonante[65]. On définit qu'une diffusion est résonante si l'énergie de la lumière incidente ou de la lumière sortante est très proche de l'énergie d'un état propre excité du système. C'est-à-dire lorsque $\hbar\omega_L = \epsilon_a$ et/ou lorsque $\hbar\omega_s = \epsilon_b$ pour des états propres $|a\rangle$ et $|b\rangle$ donnés.

Lorsque cela se produit, les termes correspondants au dénominateur de l'équation (2.3.4) sont nuls et la probabilité de diffusion diverge au sens où elle devient significativement plus grande. Dans ces conditions, on peut approximer cette équation seulement par son terme dominant, soit le premier terme, additionné d'un bruit de fond constant (négligé par la suite) qui provient des autres termes non résonants [57] :

$$P \sim \left| \sum_{\substack{a,b,\mu \\ \epsilon_a=\omega_L \\ \text{et/ou} \\ \epsilon_b=\omega_s}} \frac{\langle i|H_{eR}(\omega_s)|b\rangle \langle b|H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q})|a\rangle \langle a|H_{eR}(\omega_L)|i\rangle}{(\hbar\omega_L - \epsilon_a - i\gamma_a)(\hbar\omega_L - \hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \epsilon_b - i\gamma_b)} \right|^2 \delta(\omega_L - \omega_s - \omega_{\mathbf{q}}^\mu). \quad (2.3.5)$$

À partir de ce point on approxime également que $|i\rangle \approx |f\rangle$ puisque les énergies des excitations intermédiaires sont généralement négligeables face aux énergies électroniques. Le phonon créé se perd donc dans le matériau et ce dernier revient très près de son état initial.

Physiquement parlant, il ne peut pas y avoir de divergence pure. Une manière d'éviter cela mathématiquement est d'introduire un temps de vie aux paires électron-trou en ajoutant un terme imaginaire $i\gamma$ aux différents termes au dénominateur. L'ajout des temps de vie peut être vu comme l'ajout des effets d'interactions entre les électrons. En comparaison avec la théorie à plusieurs corps, on peut comparer cet ajout à la *self énergie* qui agit à titre de correction à l'énergie des états propres non-interagissant [66]. Les facteurs $i\gamma$ correspondraient donc à la partie imaginaire de cette *self énergie*.

2.3.5. Projection dans l'espace des bandes et approximation des bandes rigides

Lorsqu'on considère des matériaux périodiques tels que des cristaux, il est utile de travailler dans l'espace réciproque. En prévision d'utiliser la DFT pour calculer le spectre Raman, il est d'abord utile de définir l'approximation des bandes rigides qui sera employée. Cette approximation suppose que la structure de bande calculée en DFT correspond au spectre d'énergie de l'état fondamental et des états excités du système (les états inoccupés font office d'états excités). En réalité ce n'est pas tout à fait le cas, car il faut tenir compte des interactions électroniques pour les états excités et la DFT n'est qu'une théorie de l'état fondamental et donc n'est pas valide pour les états excités. Or, pour un semi-conducteur comme le phosphorène, les dispersions électroniques des bandes inoccupées calculées en DFT peuvent être considérées comme proches de la réalité de par les faibles interactions entre les électrons. Cela nous permettra donc d'utiliser la structure de bande calculée en DFT pour les $\epsilon_{a,b}$. La seule correction à effectuer est la valeur du gap qui est typiquement sous-estimée par la DFT.

Dans l'espace réciproque et en utilisant cette approximation, l'état initial $|i\rangle$ peut être décrit comme un état $|\mathbf{k},v\rangle$ où \mathbf{k} est le vecteur d'onde de la paire électron-trou qui sera impliquée dans le processus de diffusion et v est la bande de valence à partir de laquelle

l'électron va diffuser. Lorsque l'électron absorbe un photon de façon résonante, l'électron va atterrir sur une bande de conduction qui est exactement $\hbar\omega_L$ plus haute en énergie que son énergie de départ (transition verticale). L'état intermédiaire est donc $|a\rangle = |\mathbf{k}, c\rangle$ avec $\epsilon_a = \epsilon_{\mathbf{k}}^c - \epsilon_{\mathbf{k}}^v$ où $\epsilon_{\mathbf{k}}^c$ est l'énergie de l'électron dans la bande de conduction c où il atterrit et $\epsilon_{\mathbf{k}}^v$ est l'énergie du trou laissé derrière dans la bande de valence v . Ensuite, la diffusion avec un phonon permet à l'électron ou au trou de diffuser dans l'autre état intermédiaire. Pour un vecteur d'onde de phonon \mathbf{q} arbitraire, la diffusion peut se faire soit avec le trou ou l'électron. Ainsi, comme il est impossible de différencier ces deux processus microscopiques, les deux peuvent survenir et doivent être sommés. Si c'est l'électron qui diffuse, le 2^e état intermédiaire sera $|b\rangle = |\mathbf{k} - \mathbf{q}, c\rangle$ alors que si c'est le trou qui diffuse, on aura $|b\rangle = |\mathbf{k} - \mathbf{q}, v\rangle$. Comme mentionné à la section 2.2.1, dans le cas d'une diffusion de premier ordre, on doit avoir $\mathbf{q} = 0$ pour conserver la quantité de mouvement totale du système. On aura donc également que $\epsilon_b = \epsilon_{\mathbf{k}}^c - \epsilon_{\mathbf{k}}^v$. L'équation (2.3.5) projetée dans cette base devient donc :

$$P \sim \left| \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mu \\ \epsilon_{\mathbf{k}}^c - \epsilon_{\mathbf{k}}^v = \omega_L \\ \text{et/ou} \\ \epsilon_{\mathbf{k}}^c - \epsilon_{\mathbf{k}}^v = \omega_s}} \left(\frac{\langle \mathbf{k}, v | H_{eR}(\omega_s) | \mathbf{k}, c \rangle \langle \mathbf{k}, c | H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q}) | \mathbf{k}, c \rangle \langle \mathbf{k}, c | H_{eR}(\omega_L) | \mathbf{k}, v \rangle}{(\hbar\omega_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - i\gamma_{\mathbf{k}}^a)(\hbar\omega_L - \hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - i\gamma_{\mathbf{k}}^b)} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\langle \mathbf{k}, c | H_{eR}(\omega_L) | \mathbf{k}, v \rangle \langle \mathbf{k}, v | H_{e-ph}^\mu(\mathbf{q}) | \mathbf{k}, v \rangle \langle \mathbf{k}, v | H_{eR}(\omega_s) | \mathbf{k}, c \rangle}{(\hbar\omega_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - i\gamma_{\mathbf{k}}^a)(\hbar\omega_L - \hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - i\gamma_{\mathbf{k}}^b)} \right) \delta(\omega_L - \omega_s - \omega_{\mathbf{q}}^\mu) \right|^2. \quad (2.3.6)$$

Une diffusion Raman sera donc définie comme résonante si $\hbar\omega_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v = 0$ et/ou si $\hbar\omega_L - \hbar\omega_{\mathbf{q}}^\mu - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v = 0$.

L'équation (2.3.6) constitue l'équivalent au premier ordre des équations de l'intensité Raman double-résonante de second ordre utilisées dans l'étude au chapitre 3 (équations (3.3.1), (3.4.1)-(3.4.4)) pour simuler le spectre Raman du phosphorène. Une explication plus détaillée de comment elles sont employées est donnée à la fin du présent chapitre.

2.4. SPECTROSCOPIE RAMAN DE DEUXIÈME ORDRE

La spectroscopie Raman de premier ordre explique à merveille l'apparition des pics de diffusion inélastique dans le spectre de diffusion. On s'attend à ce que chaque pic soit positionné à une énergie d'une branche de phonon à Γ qui soit active en Raman. Toutefois,

la présence de certains pics, par exemple les pics D , D' et $2D$ dans le graphène, ne peut pas être expliquée par la théorie de premier ordre et il faut aller au deuxième ordre.

2.4.1. Exemples de pics de deuxième ordre

La spectroscopie Raman de deuxième ordre est relativement similaire à celle de premier ordre mis à part qu'il y a deux diffusions comparativement à une seule. Cette deuxième diffusion permet des excitations intermédiaires avec des vecteurs d'onde non nuls ; tant que leur somme est nulle. Par exemple, les pics D et D' du graphène viennent d'un phonon qui ne se situe pas à Γ ($\mathbf{q} \neq 0$) mais qui vient de la même branche que le pic G . La différence entre ces deux pics est le vecteur \mathbf{q} du phonon impliqué. Pour D' , ce vecteur est plus proche de Γ que pour celui du pic D , d'où la plus grande proximité de D' à G dans le spectre. L'autre excitation permettant de faire respecter la conservation des vecteurs d'onde est une diffusion via un défaut qui permet à l'électron ou au trou de pouvoir se recombinaison après avoir échangé de la quantité de mouvement avec le phonon. En effet, en regardant la figure 2.2, on peut voir que ces modes sont inexistant dans le graphène sans défaut, mais qu'ils augmentent en intensité au fur et à mesure que la concentration de défauts augmente. C'est ce qu'on appelle des modes induits par des défauts (*defect induced modes*). La présence de défauts permet un phénomène de double-résonance qui rend les pics correspondants facilement observables. Cet effet fut expliqué pour la première fois dans le graphite par Thomsen et Reich [62]. Quant au pic $2D$, situé à $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, ce dernier est présent dans le graphène sans défauts. Comme il n'existe pas de modes de phonons à Γ possédant cette énergie, la seule explication est qu'il y a plus d'un phonon impliqué dans le processus. Il s'avère que ce mode est provoqué par deux phonons qui sont les mêmes que pour le pic D , d'où l'étiquetage $2D$ [55, 63].

La dépendance de l'amplitude de ces modes sur la concentration de défauts a permis à Cançado et coll. d'établir une relation empirique permettant de quantifier la concentration de défauts dans le graphène à partir du ratio d'intensité des pics G et D [41] ! Ainsi, cela fait de la spectroscopie Raman un puissant outil de caractérisation de défauts non destructif. Par conséquent, il devient maintenant possible de déterminer précisément la qualité d'un échantillon seulement en prélevant son spectre Raman, ce qui peut s'avérer très avantageux pour des applications industrielles.

Dans le cas du phosphorène, l'idée serait de répéter l'exploit du graphène. Favron et coll. ont d'abord réussi à observer quatre nouveaux pics induits par des défauts qui sont très rapprochés des pics de premier ordre A_g^1 et A_g^2 , via de la spectroscopie Raman résonante. Ces modes secondaires ont une origine similaire au pic D' du graphène de par leur proximité aux

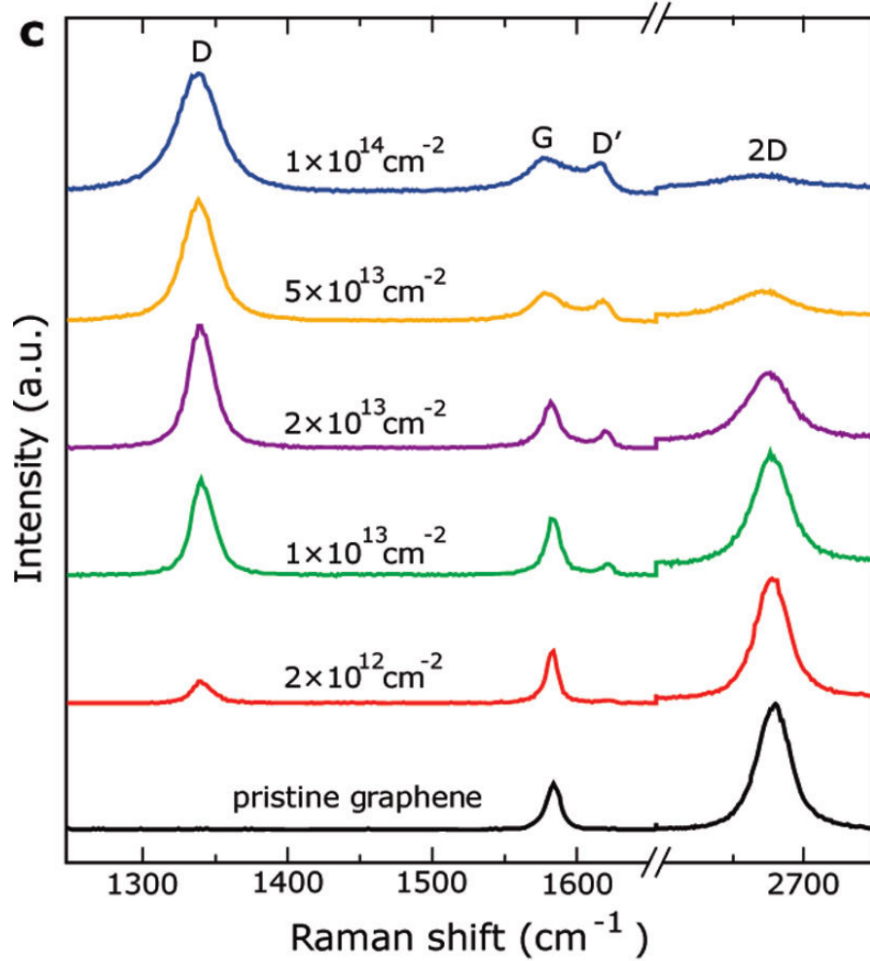


FIGURE 2.2. Spectre Raman du graphène en fonction de la concentration de défauts. Figure reproduite avec la permission de [67], ©2010 American Chemical Society.

modes de premier ordre [60]. Il faut ensuite identifier l'origine précise de ces modes et leur relation avec l'énergie d'excitation.

2.4.2. Dérivation de l'intensité Raman double-résonante

Pour inclure les effets des défauts, on introduit un nouvel Hamiltonien d'interaction électron-défauts H_D qu'on ajoute à (2.3.1). Ainsi, au second ordre, on peut avoir trois contributions différentes aux diagrammes de Feynman : des diagrammes avec deux termes en H_{e-ph} , deux termes en H_D et une combinaison d'un terme en H_D et un terme en H_{e-ph} . Comme les défauts ne permettent pas de transfert d'énergie, on peut ignorer les termes en $O(H_D^2)$ car ils ne contribueront pas à l'intensité des pics de diffusion inélastiques.

En considérant toutes les possibilités de diffusion, il est possible de dériver les diagrammes de Feynman et les amplitudes correspondantes. La différence par rapport au premier ordre est qu'il y aura 24 diagrammes au lieu de 6 qui viennent de l'ajout d'un autre vertex d'interaction. Sans tous les écrire, on va tout de suite s'attarder aux diagrammes d'intérêt qui influenceront le plus le spectre Raman mesuré, c'est-à-dire les diagrammes dominants en spectroscopie Raman résonante.

Afin d'obtenir une équation permettant d'estimer l'intensité Raman résonante de second ordre, on va faire deux approximations importantes similaires à celles utilisées pour la dérivation de (2.3.5). La première approximation consiste à assumer que la paire électron-trou est créée de façon résonante avec un laser ayant une énergie suffisamment grande. Sachant cela, on limite donc les diagrammes de Feynman à ceux dont les vertex d'interaction avec les phonons ou les défauts se situent temporellement entre les vertex d'interaction et où la création de la paire électron-trou a lieu en premier dans le processus de diffusion.

La figure 2.3 trace tous les diagrammes résonants possibles où on peut y décortiquer si les phonons et les défauts interagissent avec l'électron ou le trou. Au nombre de 16, ce sont ces diagrammes qui sont intéressants pour calculer le spectre Raman double-résonant de second ordre. Or, comme ce sont les modes phonon-défaut qui nous intéressent dans le phosphorène, on va seulement s'attarder aux huit diagrammes de gauche.

Les équations décrivant les amplitudes de diffusion de second ordre sont énumérées dans l'article de Venezuela et coll.[63] et leur adaptation pour le phosphorène sont à la section 3.4 (équations (3.3.1), (3.4.1)-(3.4.4)). Pour l'étude dans le phosphorène, les diagrammes où la diffusion a lieu sur un défaut en premier ont été ignorés pour des raisons numériques (voir section 3.3).

La deuxième approximation est l'hypothèse que la diffusion passe par autant d'états virtuels que pour du Raman de premier ordre. Ce faisant, on impose que les divergences dues aux zéros des termes au dénominateur soient du même ordre que pour les modes de premier ordre (de sorte qu'ils soient visibles dans le spectre Raman). Bref, on impose qu'au moins une des deux diffusions intermédiaires soit résonante.

2.5. LA DFT ET LA DFPT

Dans le but de faire une simulation du spectre Raman double-résonant du phosphorène, on a utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi que son équivalent

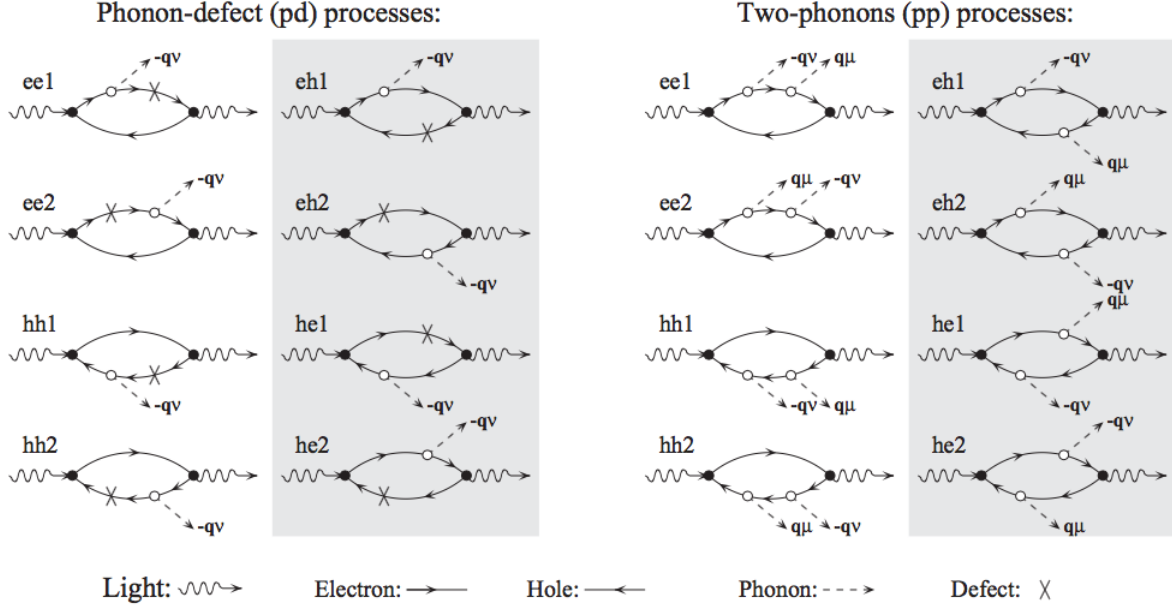


FIGURE 2.3. Diagrammes de Feynman double-résonants impliquant (à gauche) un phonon et un défaut ou (à droite) deux phonons. Les X représentent les vertex d'interaction avec les défauts, les lignes pointillées sont les phonons, les lignes ondulées sont les photons et les lignes pleines représentent les paires électron-trou. Reproduit avec la permission de [63], ©2011 American Physical Society.

perturbatif (DFPT) afin de calculer les énergies $\epsilon_{\mathbf{k}}^{c,v}$ et $\omega_{\mathbf{q}}^{\mu}$ apparaissant dans les équations des probabilités de diffusion. La DFT est une théorie permettant de calculer exactement la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs corps. Sans entrer dans les détails, en DFT, on calcule une densité électronique d'un système à N corps en solutionnant de manière autocohérente N équations de Kohn et Sham qui sont des équations de Schrödinger à un corps [68]. Ces équations permettent de passer d'un problème à N corps à N problèmes à un corps, ce qui est exponentiellement moins difficile !

L'idée de Kohn et Sham est de remplacer les électrons interagissants du système étudié par un système auxiliaire d'électrons non interagissant plongé dans un potentiel externe effectif. La contrainte étant que la densité électronique de ce système auxiliaire soit la même que celle de l'état fondamental. Le théorème de Hohenberg et Kohn permet de calculer une énergie à partir de cette densité électronique et, en procédant itérativement, on minimise cette énergie afin de trouver l'état fondamental du système [68, 69, 70].

Résoudre les équations de Kohn et Sham donne un spectre de valeurs propres $\epsilon_{\mathbf{k}}$ des électrons du système auxiliaire. Ces valeurs propres sont normalement sommées pour avoir l'énergie de l'état fondamental, mais prises individuellement, elles n'ont pas d'interprétation

physique formelle. Or, elles sont couramment utilisées pour tracer la structure de bande de systèmes réels[70, 71]. Cela est justifiable pour des matériaux peu corrélés (où les interactions électroniques sont relativement faibles). Dans ces cas-là, l'utilisation du système d'électrons non-interagissant apparaît comme une bonne approximation du système réel. Cette façon de faire peut donner une bonne idée de la structure électronique réelle, à l'exception de la grandeur du gap électronique. En effet, la DFT est reconnue pour sous-estimer cette quantité. Pour avoir une valeur plus proche des expériences, il est commun de corriger ces valeurs avec des outils plus avancés basés sur des principes fondamentaux de la théorie à plusieurs corps. Par exemple, l'approximation GW est souvent utilisée pour cela [72].

Une autre utilité de la DFT est qu'il est possible d'utiliser un algorithme de minimisation afin de calculer les paramètres de maille des matériaux. Pour ce faire, on minimise l'énergie totale du système en faisant varier les positions atomiques. Typiquement, les valeurs des paramètres de maille obtenus en DFT sont à moins de 3% de différence des valeurs expérimentales[73]. Pour les calculs des fréquences de phonons, il est important d'avoir une très bonne géométrie pour avoir les bonnes valeurs des fréquences. En effet, si on imagine qu'un cristal est analogue à un système de masses reliées par des ressorts, les forces entre les atomes vont varier plus rapidement si les ressorts sont étirés ou comprimés en raison de la mauvaise géométrie du matériau. En d'autres termes, la courbure de l'énergie sera plus ou moins prononcée et donc, les fréquences de phonons n'auront pas la bonne valeur.

Pour calculer les fréquences des phonons à partir de la DFT, il faut considérer la version perturbative : la DFPT. Pour ce faire, on remarque que l'énergie de l'état fondamental peut être développée au deuxième ordre en fonction des déplacements atomiques. Cela est représenté par

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,a,b,\alpha,\beta} \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{ia}^\alpha \partial \tau_{jb}^\beta} \Delta \tau_{ia}^\alpha \Delta \tau_{jb}^\beta + O(\Delta \tau^3), \quad (2.5.1)$$

où τ_{ai} représente la position de l'atome i dans la cellule a du cristal qui, elle-même, se trouve à une position \mathbf{R}_a . Les indices en exposant représentent les composantes des vecteurs[74]. On remarque que la première dérivée de l'équation (2.5.1) est absente, car dans une situation d'équilibre, les forces sont nulles. Comme la structure cristalline est périodique dans l'espace, on peut prendre la transformée de Fourier de la deuxième dérivée qui apparaît dans cette équation et en la renormalisant par les masses atomiques des atomes déplacés, on obtient ce qu'on appelle la matrice dynamique $D_{i,j}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q})$ tel que

$$D_{i,j}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{a,b} \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{ia}^\alpha \partial \tau_{jb}^\beta} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b)}. \quad (2.5.2)$$

Diagonaliser cette matrice nous donne les vecteurs propres des modes normaux de vibration ainsi que les fréquences $\omega_{\mathbf{q}}^{\mu}$ de ces modes[74] :

$$\sum_{j,\beta} D_{i,j}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) e_j^{\beta}(\mu, \mathbf{q}) = \omega_{\mathbf{q}}^{\mu} e_i^{\alpha}(\mu, \mathbf{q}). \quad (2.5.3)$$

Dans l'étude sur le phosphorène au chapitre 3, nous avons utilisé le logiciel ABINIT qui implémente la DFT et la DFPT afin de calculer la structure de bande et les dispersions des phonons[75]. Les énergies des états inoccupés furent directement utilisées comme énergies des états excités du système après avoir été translatées à la hausse pour avoir une valeur de gap similaire à l'expérience. L'imprécision sur la géométrie calculée en DFT fait qu'il faut parfois corriger manuellement les énergies de phonons en les multipliant par un certain facteur. C'est ce qui a été fait également pour l'étude au chapitre 3 où un préfacteur a été appliqué à la structure de phonon afin d'avoir les bonnes énergies pour les modes A_g^1 et A_g^2 . Le spectre Raman double-résonant du phosphorène fut simulé en utilisant les équations (3.3.1), (3.4.1)- (3.4.4) où on a corrigé les valeurs propres obtenues en DFT pour les $\epsilon_{\mathbf{k}}^{c,v}$ en déplaçant de façon uniforme les énergies des bandes de conduction (voir section 3.3.5). Le calcul des éléments de matrice fut simplifié considérablement en raison de la difficulté du calcul et du nombre de termes à calculer. Seules les règles de sélections furent considérées, sans faire les calculs explicitement. La simulation du spectre s'est donc résumée à faire un histogramme énergétique des phonons impliqués dans des processus de diffusion doublement résonants (équation (3.4.5)). La structure électronique et la dispersion des énergies de phonons furent donc uniquement utilisées afin de trouver les transitions résonantes possibles (section 3.4.2.3), c'est-à-dire aux endroits où au moins deux des termes au dénominateur de chacun des K_{α} sont nuls.

Chapitre 3

SPECTROSCOPIE RAMAN DE SECOND ORDRE DANS UNE MONOCOUCHE DE PHOSPHORE NOIR

Ce chapitre présente les résultats d'une collaboration expérimentale et théorique à propos de modes Raman induits par des défauts dans des couches minces de phosphore noir. Le projet a culminé par un article : *Second-Order Raman Scattering in Exfoliated Black Phosphorus* qui fut publié dans *Nano Letters* et reproduit à la section 3.3. Le fichier d'informations supplémentaires contenant les détails des calculs du spectre Raman est reproduit à la section 3.4. Les reproductions sont faites avec la permission de [60], ©2018 American Chemical Society.

3.1. INTRODUCTION

Comme mentionné à la section 1.3, une caractéristique du phosphore noir est qu'il se dégrade rapidement aux conditions ambiantes. Dans le travail exposé dans ce chapitre, Favron et coll. ont étudié les couches minces de phosphore noir avec de la spectroscopie Raman résonante et ont identifié quatre nouveaux modes pour la première fois. Ces modes furent étiquetés D_1 , D'_1 , D_2 et D'_2 et se situent respectivement aux alentours des modes A_g^1 et A_g^2 . Ils ont été identifiés comme des modes de deuxième ordre induits par des défauts (voir figure 3.1b et 3.2). Ainsi, dans l'étude publiée à la section 3.3, une grande partie de l'article concerne l'identification et l'analyse de ces modes. L'autre partie concerne des simulations du spectre Raman de second ordre doublement résonant afin de corroborer ces assignations. En supposant des diffusions de second ordre, comme mentionné à la section 2.4, deux scénarios sont envisageables : soit les diffusions responsables de ces pics impliquent deux phonons ou soit elles impliquent un phonon et un défaut.

3.2. RÔLE DES DIFFÉRENTS AUTEURS

Alexandre Favron s’est chargé de tester l’hypothèse des modes à deux phonons grâce à des simulations basées sur une structure électronique et une dispersion de phonons extrapolées à partir d’études existantes (voir section 3.4.2.4). En bref, dans la fenêtre d’énergie considérée, il n’existe pas de double-résonances possibles impliquant deux phonons de momentum opposés. Donc, la conclusion est que ces modes D n’impliquent pas de diffusions à deux phonons. Un autre argument important qui discrédite cette hypothèse est la forte dépendance de l’intensité de ces modes sur la dégradation du matériau par rapport aux modes de premier ordre A_g^1 et A_g^2 . En effet, s’il s’agissait véritablement de modes à deux phonons, on s’attendrait à un comportement similaire au mode $2D$ du graphène qui est présent même dans du graphène sans défauts alors que ces pics D sont absents du spectre en absence de défauts (voir figure 3.13 par exemple). Ainsi, on peut suspecter fortement que ces pics sont des modes phonons-défauts. Sur la figure 3.3 on peut voir la dépendance en dégradation du ratio d’intensité des modes, montrant ainsi que ces modes pourraient éventuellement être utilisés pour quantifier la qualité d’un échantillon, comme l’ont fait Cançado et coll. pour le graphène[41].

Pour corroborer l’hypothèse des modes induits par des défauts et afin d’identifier l’origine de ces pics, une étude numérique faite à partir de données ab initio fut réalisée pour compléter l’étude expérimentale. Cette étude fut effectuée sous la supervision de Michel Côté. J’ai combiné des données de structure de bandes électronique et de phonons afin de simuler le spectre de second ordre double-résonant induit par des défauts. Cela a permis de constater que les pics D apparaissent naturellement dans le spectre phonon-défaut (voir les figures 3.5a et 3.5b). Pour ce faire, la structure de bande électronique fut calculée en DFT par Vincent Gosselin et la dispersion de phonons en DFPT par Julien Groulx à l’aide du logiciel ABINIT qui implémente ces théories[75]. Les détails des calculs ab initio sont discutés dans l’article (section 3.3) ainsi que dans le fichier d’informations supplémentaires (section 3.4). En plus de ces calculs, j’ai participé à l’écriture de l’article en tant que tel en rédigeant les premières versions des parties théoriques dans l’article principal ainsi que dans le fichier d’informations supplémentaires. Les autres auteurs de l’article se sont chargés d’effectuer les mesures expérimentales et d’en faire l’analyse.

L’idée initiale derrière cette étude numérique était de calculer le spectre Raman de second ordre en résolvant l’équation (3.3.1) avec l’aide de modèles de défauts pour H_D . Cette idée était inspirée de l’étude théorique de Venezuela et coll. [63] pour le graphène qui ont utilisé un modèle de liaisons fortes pour calculer la structure électronique. Notre approche se voulait plus ab initio en calculant la structure électronique et la dispersion des phonons

directement en DFT et en DFPT. Cependant, comme le calcul des éléments de matrices s'annonçait être une tâche colossale, au lieu de calculer l'équation (3.3.1) directement il a été décidé de seulement faire l'histogramme des énergies de phonons impliquées dans les processus doublement résonants. Cette méthode plus simple a permis de déterminer l'origine des pics D à partir de la dispersion de phonons et ainsi calculer un spectre Raman de second ordre approximatif. L'exclusion des éléments de matrice a comme conséquence que les amplitudes et les largeurs des pics de second ordre ne sont pas physiquement significatives. Néanmoins, on peut être confiant que les prédictions sur l'emplacement et la dispersion des pics en fonction de l'énergie de la lumière incidente soient correctes si on présume que ces éléments de matrice ne tombent pas à zéro (voir la discussion sur les caractères de symétrie à la section 2.3.3).

3.3. ARTICLE : SECOND-ORDER RAMAN SCATTERING IN EXFOLIATED BLACK PHOSPHORUS

Alexandre Favron¹, Félix Antoine Goudreau¹, Vincent Gosselin¹, Julien Groulx¹, Michel Côté¹, Richard Leonelli¹, Jean-François Germain², Anne-Laurence Phaneuf-L'Heureux², Sébastien Francoeur², Richard Martel³, r.martel@umontreal.ca

1. Département de physique and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada.
2. Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, C. P. 6079, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada
3. Département de chimie and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

3.3.1. Abstract

Second-order Raman scattering has been extensively studied in carbon-based nanomaterials, *e.g.* nanotube and graphene, because it activates normally forbidden Raman modes that are sensitive to crystal disorder, such as defects, dopants, strain, etc. The sp^2 -hybridized carbon systems are, however, the exception among most nanomaterials, where first-order Raman processes usually dominate. Here we report the identification of four second-order Raman modes, named D_1 , D'_1 , D_2 and D'_2 , in exfoliated black phosphorus (P(black)), an elemental direct-gap semiconductor exhibiting strong mechanical and electronic anisotropies. Located in close proximity to the A_g^1 and A_g^2 modes, these new modes dominate at an excitation wavelength of 633 nm. Their evolutions as a function of sample thickness, excitation wavelength, and defect density indicate that they are defect-activated and involve high-momentum phonons in a doubly-resonant Raman process. *Ab initio* simulations of a monolayer reveal that the D' and D modes occur through intravalley scatterings with split contributions in the armchair and zigzag directions, respectively. The high sensitivity of these D modes to disorder helps explaining several discrepancies found in the literature.

3.3.2. Introduction

Raman spectroscopy produces rich signals involving not only first-order Raman scattering (one phonon processes), but also higher-order processes that can be efficiently exploited to characterize 2D materials. [76, 77] An intriguing example is the doubly-resonant Raman (DRR) mode [78], known also as the phonon-defect mode, in which an electron-phonon interaction is activated by an impurity, a localized defect, or an edge, and involves a phonon with large quasi-momentum, q . As prime examples of the phonon-defect modes (D modes),

the so-called D and D' bands in graphene have played an instrumental role in the development of graphene because they provided valuable information on the number of layers [42], the carrier mobility [76], the level of doping [79], the presence of disorder [80], and phonon dispersion [81]. Under specific wavelengths excitation, few studies only have reported the presence of phonon-defect modes in other 2D materials and most, if not all, involved dichalcogenides, such as MoS₂ [78, 82, 83], WS₂ [84], WSe₂ [85] and ReS₂ [86]. Black phosphorus (P(black)), an elemental semiconductor of P atoms [87, 88], is a particularly interesting case since it presents some of the key elements found in graphene. Besides its lamellar structure, band structure calculations of the isolated monolayer of P(black) predict low energy bands and multiple valleys [89], which can promote, in given conditions, high-order resonances. More specifically, the electronic band structure of the monolayer exhibits a single valence band at the center of the Brillouin zone and two valleys in the conduction band, one of lowest energy centered at Γ and another in the zigzag direction [89]. Compared to graphene, few-layer P(black) is, however, significantly different because a reduction of the layer thickness increases the bandgap from 0.34 eV for the bulk [90] to ~ 1.7 eV for the monolayer [91, 92], whereas graphene remains semimetallic irrespective of the number of layers. Furthermore, P(black) material is anisotropic [93], which makes it particularly interesting to explore high-order resonances using polarization-resolved Raman spectroscopy.

The monolayer of P(black) is often called phosphorene in the recent literature, but the name 2D-phosphane is used hereafter to better comply with IUPAC nomenclature. [50] Of the six Raman-active modes of the bulk P(black), only three are allowed in the backscattering configuration for all thicknesses down to the monolayer : A_g^1 , B_{2g} and A_g^2 [50, 94, 95, 45]. In Ref. [59], we fully characterized these modes for thin layers with polarization-resolved Raman spectroscopy and reported a new first-order mode, labeled $A_g^2(B_{2u})$, in samples with a number of atomic layers, n , between 2 and 5. The latter is nearly degenerate with A_g^2 and was assigned to a Davydov-induced conversion of the B_{2u} infrared (IR) mode. Additional unexpected Raman features were also observed from pristine and oxidized 2D-phosphane for thicknesses ranging from $n = 1$ to 5 : i) relatively intense shoulders or well-resolved peaks in the close vicinity of A_g^1 and A_g^2 ; ii) a wide band sensitive to degradation located between B_{2g} and A_g^2 [50, 59]; and iii) an evolution of the A_g^1/A_g^2 integrated intensity ratio during sample oxidation in ambient conditions [50]. Unexpected from a first-order Raman analysis, these new Raman features have not yet been the subject of a systematic experimental study and their origins remain largely unexplained.

In this article we present a Raman study of exfoliated P(black) samples with $n = 1-7, 9, 12$ and 18 layers performed at three excitation wavelengths ($\lambda_{ex} = 488$ nm, 532 nm and 633 nm). The spectra are analyzed and structured according to the explicit trends observed for the mode frequency and intensity as a function of n and excitation wavelengths. Combined with polarization-resolved experiments, this procedure leads to the identification of four new

totally-symmetric modes, labelled D_1 , D'_1 and D_2 , D'_2 , which are located very close to the bulk A_g^1 and A_g^2 modes, respectively. The degradation kinetics of the trilayer ($n = 3$) 2D-phosphane indicates that these new Raman modes are sensitive to the presence of defects. *Ab initio* calculations of the monolayer electronic and phonon band structures and Raman spectra simulations support the assignment that these D modes are defect-phonon modes due to second-order Raman involving high- q phonons with dominant contributions either along the zigzag (D) or armchair (D') directions. This assignment is further supported by the observed dependence of the mode intensities on laser frequency and by the change in the intensity ratio of the second to the first-order A_g modes with degradation time. Finally, the properties of all Raman modes are reviewed to explain various behaviors reported in the literature, such as shifts in mode frequencies with layer thickness and changes in A_g^1/A_g^2 ratio with degradation.

3.3.3. Results

Bulk P(black) has a base-centered orthorhombic Bravais lattice, a primitive cell containing 4 atoms, and a D_{2h}^{18} space group symmetry [47]. Although this group yields 6 Raman-allowed modes, the out-of-plane excitation used in typical backscattering experiments allows for the observation of only three modes : A_g^1 , A_g^2 and B_{2g} . The A_g Raman tensor is composed of three distinct diagonal elements while that of B_{2g} is composed of two identical non-diagonal elements. For 2D-phosphane, the factor-group D_{2h} is preserved irrespective of the sample thickness, which implies that all vibrational modes are non-degenerate and that the bulk nomenclature for identifying these modes remains valid for all n . Fig. 3.1a presents typical Raman spectra measured at 300 K from several n -layer 2D-phosphane samples with an excitation wavelength of $\lambda_{ex} = 633$ nm and in the polarization configuration which maximizes the A_g intensity ($\theta_{ex.}$ and $\theta_{meas.}$ both aligned along the armchair direction). As B_{2g} did not reveal any behavior not already reported in the literature, the following discussion is limited to the totally-symmetry modes. In contrast with the single vibrational mode expected from a first-order Raman analysis, excitation at 633 nm leads to rather complex multimode structures in the close vicinity of both A_g^1 and A_g^2 . The spectra of Fig. 3.1a alone do not allow resolving the overlapping modes, but, since their relative intensities are sensitive to the excitation wavelength, an analysis of the Raman responses obtained at three distinct excitation wavelengths (488, 532, and 633 nm) allows discriminating the various contributions to these multimode structures (see Fig. 3.1b and supplementary, Fig.3.6). For example, the bilayer multimode structure in the vicinity of A_g^1 is the sum of three contributions at distinct frequencies : a single mode dominating at 532 nm and two additional and clearly resolved modes at 633 nm.

The frequency and intensity of all Raman modes identified in Figs. 3.1 and 3.6 are reported in Fig. 3.2 as a function of the number of layer, n , and excitation wavelength. These

results suggests the presence of 6 Raman modes in these two narrow frequency ranges : D_1 and D'_1 are found near A_g^1 and D'_2 accompanies A_g^2 and $A_g^2(B_{2u})$. Several important considerations were used to discriminate the overlapping evolution of these Raman modes with thickness. First, the spectra measured on thick samples ($n > 10$) should be dominated by the well-established first-order bulk P(black) vibrational modes and should not be sensitive to excitation wavelength. Second, the frequency evolution of first-order allowed A_g^2 and Davydov-induced $A_g^2(B_{2u})$ with thickness should be very similar, since they involve nearly degenerate but out-of-phase atomic motions in the armchair direction [59] and have been shown to easily couple and mix character [96]. Third, the intensity of D and D' modes generally increases with the excitation wavelength, reaching a maximum at 633 nm and making it easier to discriminate between first-order (A_g^1 , A_g^2 and $A_g^2(B_{2u})$) and D or D' modes. The fourth consideration involves resonant effects in the mono- and bilayer. At $\lambda_{ex} = 633$ nm (1.96

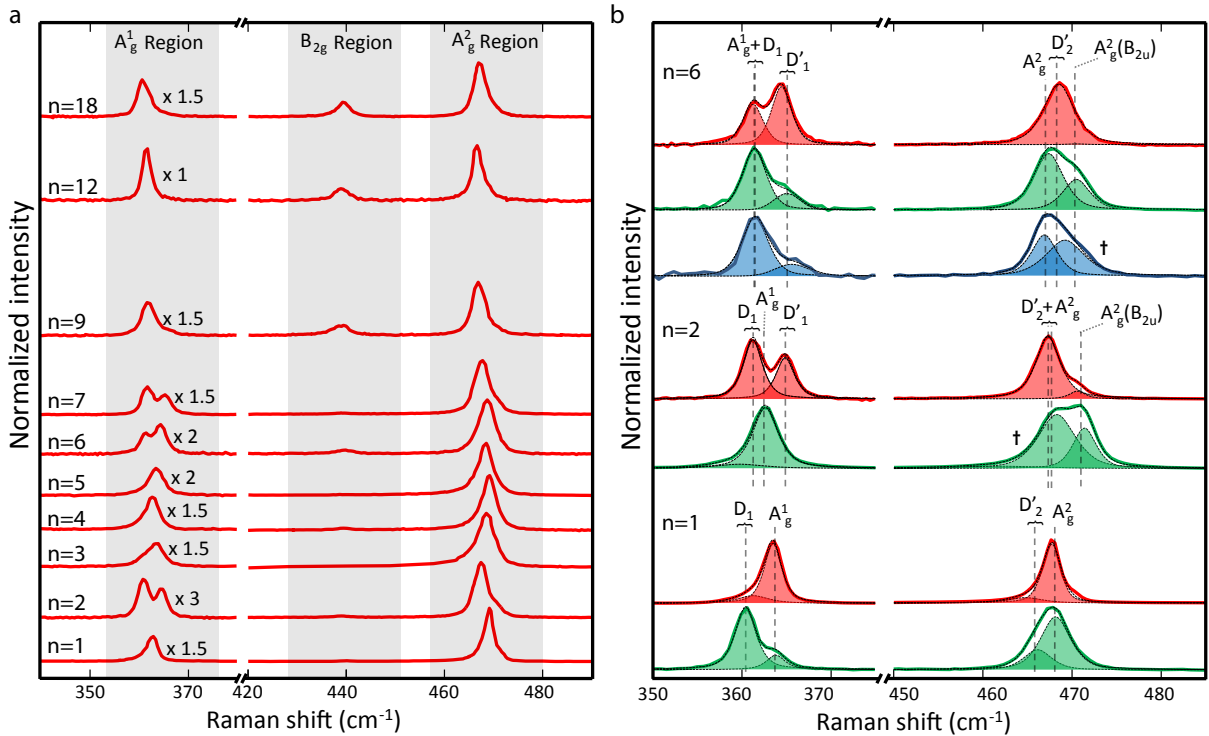


FIGURE 3.1. Raman experiments on 2D-phosphane samples with $n = 1-7, 9, 12$ and 18 layers deposited on a SiO_2/Si substrate and measured at 300 K. **a**, Raman spectra taken at $\lambda_{ex} = 633$ nm. **b**, Zoom of the multimodal structures in the A_g^1 and A_g^2 regions at $\lambda_{ex} = 488$ nm (blue), 532 nm (green) and 633 nm (red). In panel **a**, the spectra are normalized relative to the A_g^2 maximum and they are vertically shifted and scaled to enhance the weaker A_g^1 regions. Fit to the multimodal peaks is shown in panel **b** along with the expected position of each of the D modes. The spread in frequency of the D modes are roughly shown using brackets. Dagger symbols mark the wider peaks and highlight nearly degenerated modes.

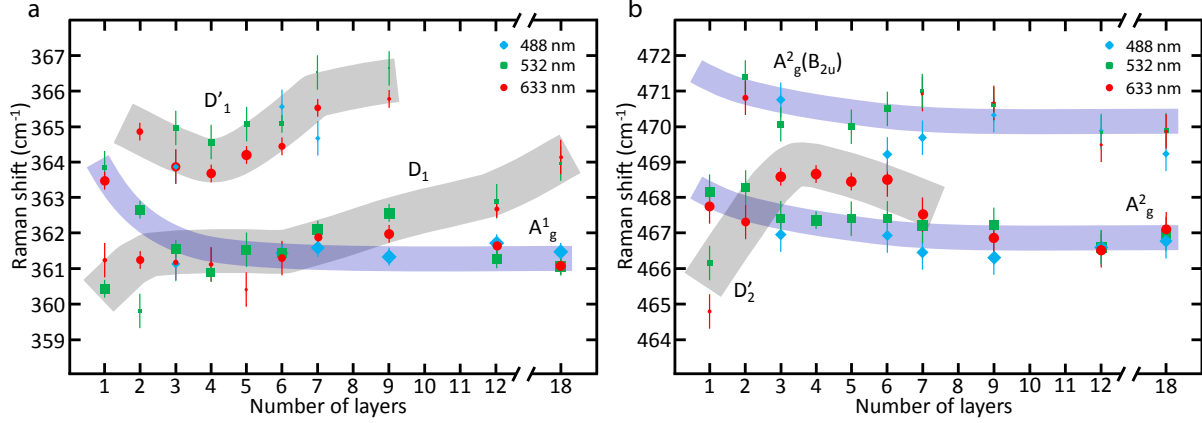


FIGURE 3.2. Evolution of the first-order (blue-stripes) and second-order (gray stripes) Raman peaks as a function of the number of layers, n , and wavelength excitation in the A_g^1 (a) and A_g^2 (b) regions. The area of the markers is proportional to the integrated intensity relative to each region. The blue stripes are guides to the eyes for the assignments of the A_g^1 , A_g^2 and $A_g^2(B_{2u})$ modes and the gray stripes are the same for the D_1 , D'_1 and D'_2 modes. The widths of the stripes indicate approximately the spread of the D modes.

eV), the excitation is in near resonance with the optical bandgap of the monolayer (~ 1.75 eV) [91, 92]. Similarly, excitation at $\lambda_{ex} = 532$ nm (2.33 eV) is resonant with the transition between the second valence and second conduction bands of the bilayer. [50, 59, 92] These resonant conditions singularly enhance the Raman response from first-order modes and help identify the frequencies of both A_g^1 and A_g^2 in the monolayer and bilayer. Finally, polarization-resolved Raman experiments on the D modes reveal that the atomic motions involve crystalline vibrations associated to the A_g representation. As a representative example, the polar dependence of D'_1 on a trilayer in a parallel configuration ($\theta_{ex.} = \theta_{meas.}$), shown in Fig. 3.8f (supplementary), is characteristics of a diagonal Raman tensor composed of two anisotropic elements (R_{aa} and R_{cc}). Like the case for bulk A_g modes, the armchair element dominates ($R_{cc} > R_{aa}$) at $\lambda = 532$ nm. [59].

These considerations provides the rationale for the mode assignment illustrated by the colored bands in Fig. 3.2 : the purple and gray stripes represent the evolution with thickness of first-order (A_g^1 , A_g^2 and $A_g^2(B_{2u})$) and D (D_1 , D'_1 , and D'_2) modes, respectively. All first-order vibrational modes soften with increasing layer thickness. This observed trend matches that calculated from density functional theory [97] and confirms the overall validity of the mode assignment. Both D'_1 and D'_2 increase in frequency with n , but D'_2 appears to exhibit a non-monotonic dependence. The intensity of D modes fades with n , which is consistent with bulk-forbidden modes activated through a mechanism that is not of first order. As will be discussed later, no simple thickness dependence can be expected from D modes.

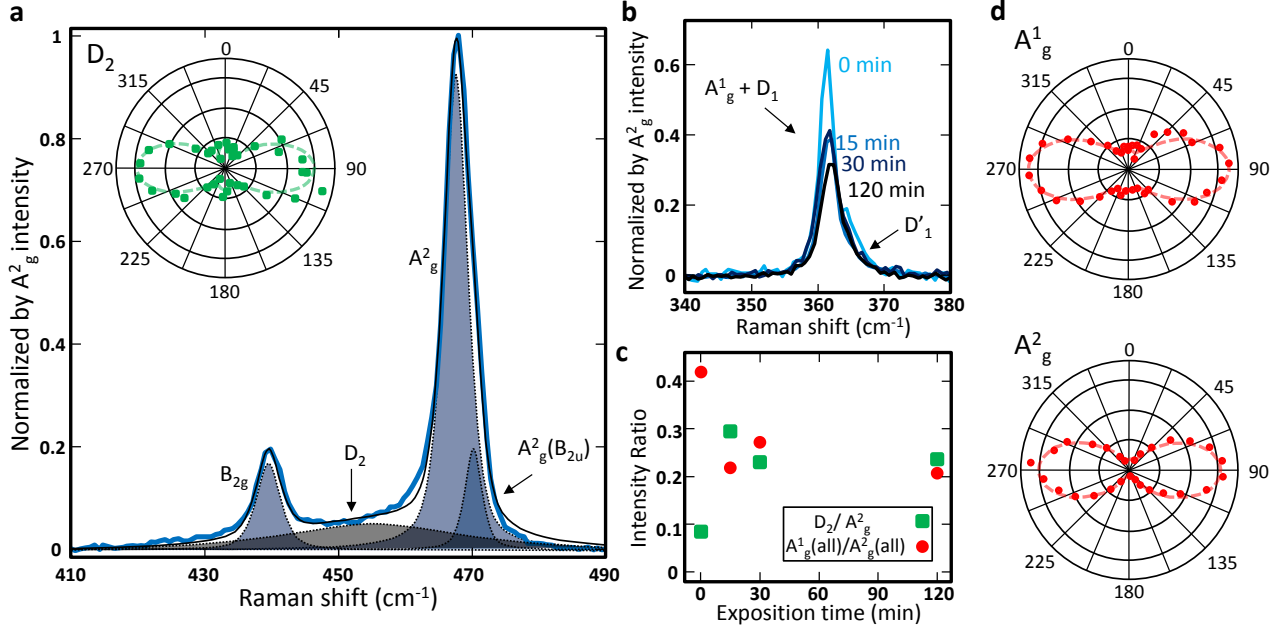


FIGURE 3.3. Presentation of the mode D_2 along with its polarization properties and evolution during degradation in ambient conditions. **a**, Sample with $n = 5$ layers at $\lambda_{ex} = 532$ nm after an exposure of 15 minutes to ambient conditions at $T = 300$ K. Inset : a polarization plot of the Raman intensity of the D_2 mode in the parallel configuration ($\theta_{exc} = \theta_{mes}$) after 120 minutes in ambient conditions. **b**, Spectra of the A_g^1 region normalized with the A_g^2 peak after 0, 15, 30, and 120 min exposures in ambient conditions. **c**, Temporal evolution of integrated intensity of the D_2/A_g^2 (green square) and A_g^1/A_g^2 (red circle) ratios. **d**, Polarization plot of the Raman intensity of the A_g^1 and A_g^2 modes in the parallel configuration after 120 minutes in ambient conditions. The spectra in **a** is the sum of all of the parallel polarization spectra.

The results presented above were obtained from pristine samples exfoliated in a controlled environment (See [Methods](#)). However, important clues on the origin of D modes can be obtained from samples exposed to conditions known to induced degradation [98, 50]. We discuss next the appearance of a fourth D mode and the change in intensity of D_1 , D'_1 , and D'_2 , which are found to be much more sensitive to degradation than first-order modes. These observations suggest that additional scattering mechanisms are activated by defects.

D_2 appears when pristine black phosphorus is exposed to ambient light and humidity conditions. As shown in Fig. 3.3a, a broad band appears underneath B_{2g} and A_g^2 after exposing this 5-layer 2D-phosphane sample to ambient light and atmospheric conditions for 15 minutes. This feature can often be observed in samples of suboptimal quality [50], but it has never been discussed. Subsequent exposures to ambient conditions lead to the spectra shown in Fig. 3.7. The ratio of D_2 intensity to that of A_g^2 is shown by the green squares in Fig. 3.3c and shows that the D_2 relative intensity grows for the first 15 min of exposure and

then remains constant for up to 120 min of cumulative exposure. The polarization response from A_g^1 , A_g^2 and D_2 after 120 min are shown in Fig. 3.3a,d. As for the other D modes, the polarization dependence of D_2 is that of a totally symmetric vibrational mode. An analysis of the Raman tensor elements as a function of exposure time is presented in supplementary, Fig. 3.8. Note that the polarization-resolved Raman intensities were adjusted with the dichroism of $n = 3$ samples and the birefringence of black phosphorus, following the procedure described elsewhere [59]. A detailed analysis of D_2 is complicated by its large linewidth, hence we focus next on the other three D modes first presented in Fig. 3.2.

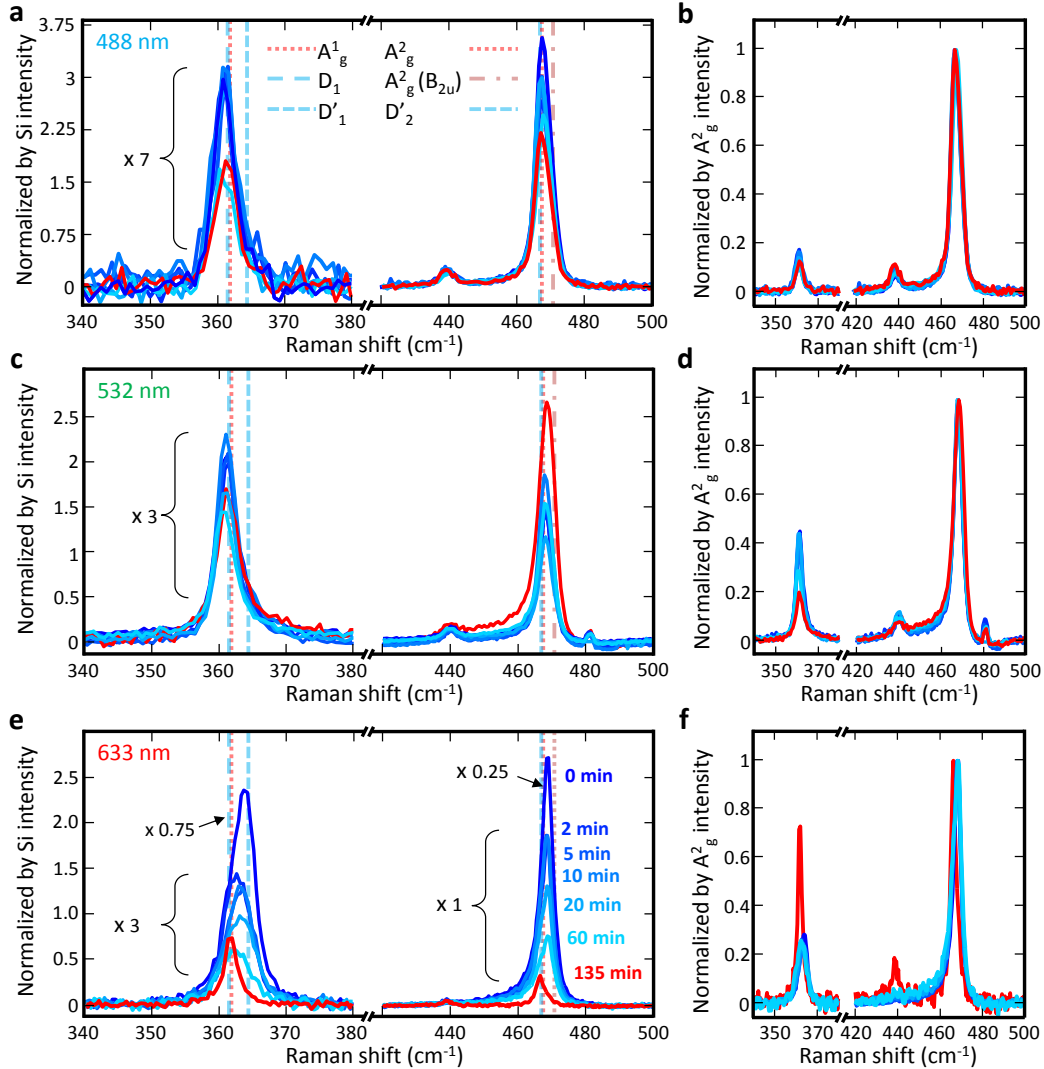


FIGURE 3.4. Degradation experiment in ambient conditions on a trilayer 2D-phosphane at $\lambda_{ex} = 488$ nm (a,b), 532 nm (c,d) and 633 nm (e,f) under a constant fluence of $400 \mu W/\mu m^2$. The A_g^1 and A_g^2 regions in panels a, c and e are normalized to the silicon peak at ~ 520 cm⁻¹. Panels b, d and f present the complete spectra normalized by the A_g^2 intensity.

At 532 nm, the integrated intensity ratio of all Raman features in the vicinity of A_g^1 to that of all those in the vicinity of A_g^2 , *i.e.* the $A_g^1(\text{all})/A_g^2(\text{all})$ ratio, decreases with exposure time to oxidation in ambient conditions (red circles in Fig. 3.3c), as previously reported [50, 99]. This ratio can be used as a marker for sample quality, but its strong variation is somewhat unexpected from first-order contributions alone, suggesting again that defect-activated scattering mechanisms are involved. This is further illustrated in Fig. 3.4, where the absolute Raman signal measured from a trilayer 2D-phosphane is shown as a function of exposure time to ambient light and humidity conditions and measured at three distinct excitation wavelengths, 488 nm (panels *a,b*), 532 nm (panels *c,d*) and 633 nm (panels *e,f*). To emphasize the effect of degradation on relative intensities, spectra normalized to the intensity of A_g^2 mode are shown in panels *b*, *d*, and *f*. As noted earlier, the intensity of D modes are enhanced at longer excitation wavelengths. Therefore, the degradation dynamics at 488 nm (panel *a* and *b*) are minimally influenced by D modes, which are overlapping with A_g^1 and A_g^2 in the trilayer, and mostly determined by first-order contributions. Although a net decrease in intensity is observed (panel *a*), the relative intensity of A_g^1 (panel *b*) barely evolves up to an exposure time of 135 min, indicating that A_g^1 and A_g^2 are similarly affected by sample degradation. At 532 nm, the contribution from D modes becomes more important and significantly affects the relative intensity of A_g^1 . The intensity evolution observed in Fig. 3.3c can be explained by the sensitivity of D modes to degradation and the fact that two D modes are found near A_g^1 against only one near for A_g^2 .

As already illustrated in Fig. 3.2, D'_1 and D'_2 dominate over first-order modes at an excitation wavelength of 633 nm (Fig. 3.4e). However, degradation quickly quenches their intensity, resulting in a significant red-shift and narrowing of the Raman lines. After 135 min, the spectrum is dominated by first-order modes A_g^1 and A_g^2 . Although the intensity of both A_g^1 and A_g^2 is affected by degradation, their relative ratio is not (panel *f*), confirming that bulk-like modes are equally affected by degradation.

Our Raman results unambiguously identify several new bulk-forbidden modes in few-layers 2D-phosphane : D_1 , D'_1 , D_2 and D'_2 . These features add to the other bulk-forbidden modes discussed so far in the literature for $n \geq 2$ samples : i) The Davydov-induced $A_g^2(B_{2u})$ mode [59], already presented above, and ii) the breathing modes identified in the low frequency region of the spectrum ($\leq 100 \text{ cm}^{-1}$) [48, 100]. These modes involve first-order Raman scattering, whereas the present study suggests that the D modes are associated to higher-order Raman scattering, a mechanism that is not obvious at first sight. Some elements come, however, in support of a second-order mechanism involving the scattering of a large- q phonon and a defect. First, the D modes are present even in the case of the monolayer, which rules out first-order processes such as Davydov-induced modes due to interlayer coupling, Davydov broadening, and other mechanisms related to interlayer interactions. Second, the A_g symmetry of D'_1 and D_2 , as determined by polarization experiments in the inset of

Fig. 3.3a (supplementary, Fig. 3.8), indicates that they are crystalline vibrations. Third, the degradation experiments in Fig. 3.3a,c demonstrate that the presence of defects increases the relative intensity of the D_2 mode. Combined together with the analysis in Fig. 3.4, it appears that all four D modes share a similar origin.

Inspired by the second-order Raman effects in graphene, namely the phonon-defect (D band) and the two-phonons ($2D$ band) [76], we have explored theoretically all possible mechanisms for D modes in 2D-phosphane. Fig. 3.5e presents the calculated electronic band structure (see Method) of a monolayer 2D-phosphane, on which we have schematically drawn a phonon-defect scattering process involving a large- q phonon with a localized defect. The characters of the bands is also indicated, which shows that intra-valley transitions (*e.g.* between the bands in blue) are active, while inter-valley transitions (mixed coloured bands) are not possible within the energy window considered [101]. As for the possible phonons, we have considered processes of both single phonon of momentum q and two phonons of opposite q and appropriate symmetry. Because the two-phonon condition is matched by a rather limited number of available phonons, we have calculated all of the most relevant cases, *i.e.* the $LA+LA$, $LA+B_{2u}$, $B_{2u}+B_{2u}$, $B_{1g}+B_{1g}$ and $B_{3g}+B_{3g}$ processes, and found no satisfactory combinations matching the energies of the A_g^1 and A_g^2 regions (supplementary, section 3.4.2.4). We have also considered other multi-phonon processes [102, 76, 103], identified in bulk P(black) crystals using Raman [104] and mid-infrared [105] spectroscopies, but they have also been ruled out. That is, the reported broad responses [90] are inconsistent with the sharp signatures of D modes and the most relevant ones with A_g symmetry, *i.e.* the $B_{1g} + B_{1g}$ at 386 cm^{-1} , the $2A_u - A_g^2$ at 353 cm^{-1} , and the $B_{3g} + B_{3g}$ at 444 cm^{-1} [97, 47, 106, 107, 108, 109], are all off in frequency. The other alternatives, *e.g.* the combination of a regular mode and an acoustic phonon of small q , would add an asymmetrical broadening to first-order modes, which is inconsistent with our data. Furthermore, the thickness dependence involves a crossing in frequency between A_g^1 and D_1 and between A_g^2 and D_2' , which is not compatible with the two phonons hypothesis. Considering the calculated phonon diagram (supplementary, Fig. 3.9a), this analysis suggests that the phonons related to the A_g^1 and A_g^2 phonon bands located in a region near the center of the zone are the most likely candidates for D modes.

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

by the following formula [63] :

$$I_{\text{DR}}(\epsilon) \propto \sum_{\mathbf{q}, \mu} \left| \sum_{\mathbf{k}, \alpha, v, c} K_{\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mu) \right|^2 \delta(\epsilon_L - \epsilon - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^{\mu}) [n(\omega_{-\mathbf{q}}^{\mu}) + 1] \quad (3.3.1)$$

where the K_{α} represent the different possible processes labeled α . For instance, the process, illustrated in Fig. 3.5e, where the excited electron is scattered by a phonon and the hole by a defect (eh) has an amplitude given by :

$$K_{eh}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mu) = \frac{\langle \mathbf{k}, v | H_D | \mathbf{k} + \mathbf{q}, v \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, v | D_{\text{out}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, c \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, c | \Delta H_{q\mu} | \mathbf{k}, c \rangle \langle \mathbf{k}, c | D_{\text{in}} | \mathbf{k}, v \rangle}{\left(\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^v - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^{\mu} \right) \left(\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^{\mu} \right) \left(\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v \right)} \quad (3.3.2)$$

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

A double-resonant process occurs when two of the three terms of the denominators of any of the K_{α} in the above equation tend to zero. As depicted in Fig. 3.5e, the physical meaning of this condition implies that the following are satisfied : i) the laser excites resonantly a band to band transition ; ii) one of the produced electron or hole is scattered by a phonon with a quasi-momentum and an energy that matches the electronic band states ; iii) one of the produced electron or hole is scattered by a defect with a quasi-momentum that matches the electronic band states. Our goal was to identify the phonon energies of all double-resonant processes as they will contribute to the Raman spectrum. Furthermore, because we expect the resonance to be enhanced when the photon energy matches an electronic transition, we considered only processes that satisfy condition i) and searched for events that satisfy either condition ii) or iii). In all cases, these events occur such that, after all scatterings, the electron can recombine with the hole to emit the outgoing photon. More details on the calculations are provided in the supplementary, section 3.4.2.3.

Fig. 3.5a,b present the simulation results of the phonon-defect process and compare them with the actual experimental spectra of the monolayer taken at $\lambda_{ex} = 633$ nm and 532 nm excitations, respectively. The general signature of the calculated phonon-defect process is the presence of central peaks associated to near-zone-center phonons that are slightly red-shifted from that of the bulk A_g^1 and A_g^2 modes. These bulk modes are not simulated, but their positions are indicated in the figure by dotted lines. Interestingly, the simulations reveal other features nearby these central peaks. In the A_g^1 region, a second peak is resolved on the low-energy side of the central peak. In addition, we note the presence of a small

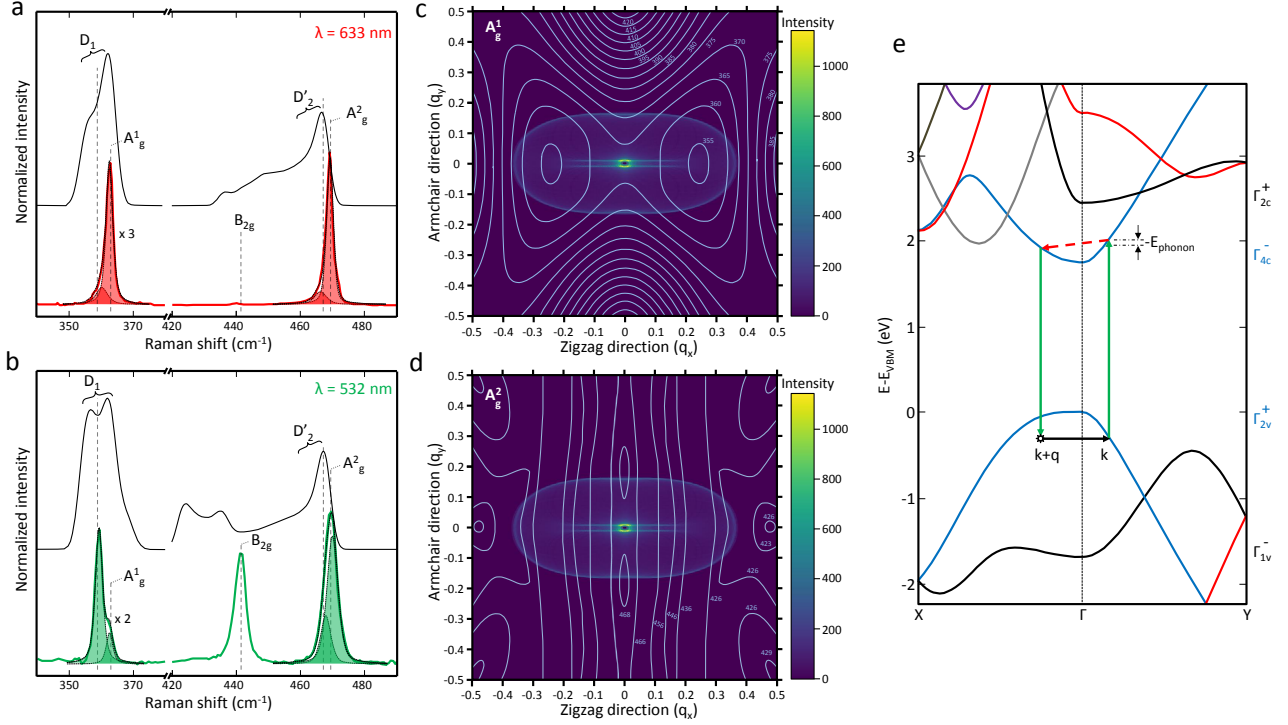


FIGURE 3.5. Phonon-defect scattering model in a monolayer 2D-phosphane. **a**, Calculated phonon-defect modes of a monolayer (black curve) and corresponding Raman spectrum at $\lambda_{ex} = 633$ nm (red curve). **b**, Calculated phonon-defect modes of a monolayer (black curve) and corresponding Raman spectrum at $\lambda_{ex} = 532$ nm (green curve). **c,d**, Momentum histogram of the phonon involved in the phonon-defect process at $\lambda_{ex} = 532$ nm superposed on top of the calculated phonon dispersion for the A_g^1 and A_g^2 modes, respectively. **e**, The calculated band structure for the monolayer and the symmetry character (on the right) of the bands at Γ . A sketch of an example of a phonon-defect process on top of the electronic band structure of the monolayer in which the excited electron is scattered by a phonon and the hole is scattered by a defect (eh). A photon is absorbed (upward arrow in green), which promotes the electron-hole pair in the conduction and valence bands. Here, the sketch depicts that the double-resonance occurs through the scattering of a high $-\mathbf{q}$ phonon (red dash line) in which the electron scatters to a non-virtual state with momentum $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. The hole is scattered by a defect at $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ (black line) and a photon is emitted when the electron recombines with the hole (downward arrow in green).

shoulder at $\lambda_{ex} = 532$ nm that is blue shifted relative to the central peak. Changing the excitation energy leaves the central peak largely unperturbed, but shifts the features on each side (supplementary, Fig. 3.10a). The simulation of the A_g^2 region is characterized again by a central dominant peak elongated by a wide shoulder. The shoulder extends in the low energy side to a position even below the B_{2g} peak. Changing the excitation wavelength accentuates the shoulder at lower energy and produces two peaks near B_{2g} (supplementary, Fig. 3.10b).

The comparison with the experimental results highlights important similarities between theory and experiment. While the spectral overlaps of the central phonon-defect peaks and bulk-allowed modes cannot be disentangled, calculated D_1 and D'_2 modes clearly match the experimentally measured shoulders and peaks found in both the A_g^1 and A_g^2 regions. We note, however, that the experiments on the monolayer do not exhibit the calculated blue shifted shoulder near the A_g^1 mode, nor the broad feature between the B_{2g} and A_g^2 modes. As discussed below, these features are seen, however, in few layers samples.

Considering the approximations made for the evaluations of the matrix elements (see supplementary), it is noteworthy to mention that the simulations can not reproduce the relative intensity of these phonon-defect modes. The simulations of the double resonances at $\lambda_{ex} = 532$ nm can, however, be rationalized using the phonon dispersion curves as a function of quasi-momentum (q_x, q_y) shown in Fig. 3.5c,d and superposed on top of the momentum (electronic) histograms for the A_g^1 and A_g^2 regions, respectively. This superposition highlights, for instance, the distortion in the phonon dispersions and momentum histograms along the zigzag direction, which is due to the important crystal anisotropy of P(black). Surprisingly, the calculations also show a nesting in the resonance profile near Γ along the zigzag direction, which is visible in the middle of the histogram as two parallel stripes and pointed doughnut-like shape near $q = 0$. This nesting is linked to the strong asymmetry of the valence band dispersion (supplementary, Fig. 3.11) and contributes to the unexpectedly narrow peaks seen in the simulated spectra. Hence, these second-order contributions appear similar to the D' modes in graphene, except that the strong anisotropy of P(black) splits the contributions according to specific lattice directions.

Further analyses of the diagrams in Fig. 3.5c,d show that the red-shifted features relative to the central peaks emerge mostly from contributions in the zigzag direction, while the blue shifted features come from the armchair direction. This is visible in the figures by considering the phonon dispersion, which decreases with q in the zigzag direction and increases in the armchair direction. These characteristics impose a signature or shape for each of the D modes. For instance, the feature associated to the D_1 modes in Fig. 3.5c is very likely due to contributions in the zigzag direction because this is the main direction leading to red-shifted contributions. The strong anisotropy in the dispersion relation was in fact used in our analysis of D modes to determine the character of the D and D' families associated to dominant contributions in the zigzag and armchair directions, respectively. Obviously, further experiments would be required to provide a more quantitative assignment for each of the D modes, but this is beyond the scope of the present study. By combining this model and the observations, the origin of the D modes emerges, nevertheless, as being due to second-order Raman processes involving intra-valley interactions with near-zone-center phonons and defects. The simulations show also that the frequency of the D modes shifts with the excitation wavelength (supplementary Fig. 3.10 and Fig. 3.11), but the behavior is

rather complex and reflects the anisotropic phonon shifts within the momentum histograms in armchair and zigzag directions.

The evolution of the Raman response with defect density shown in Figs. 3.3 and 3.4 is consistent with similar simulations of graphene predicting an increase in intensity at low defect density and then a decrease when the exciton diffusion length gets much longer than the defect interaction length [80]. According to this model, only the bulk modes (A_g^1 and A_g^2) should survive at very large defect density, which is clearly seen in the results of Fig. 3.4e. Based on our simulations (see more details in the supplementary) and consistent with the numbers given by the suppliers for our P(black) samples (Methods), we estimate a concentration of defects of about 0.005% before degradation. Using the trilayer 2D-phosphane results after 135 min exposure to ambient conditions (Fig. 3.4), we also estimate that a defect concentration of $\sim 1\%$ is enough to observe sharp bulk-allowed Raman modes, after which broadening and intensity loss are expected. Further experiments using calibrated defect density are required to explore these various regimes.

Because of the nature of the interaction, the Raman intensity of the D modes should depend on the excitation wavelength, which is also seen in Fig. 3.4. In the case of phonon-defect modes associated to A_g^1 , the wavelength dependence is predicted to follow [41] :

$$\frac{I(D_1 + D'_1)}{I(A_g^1)} \cdot E_{laser}^4 = F_D \quad (3.3.3)$$

where $I(A_g^1)$ and $I(D_1 + D'_1)$ are the integrated intensities of the first and second-order Raman modes in the A_g^1 region, respectively. E_{laser} is the energy of the excitation and F_D is a function with an explicit dependence over the mean distance between defects. The ratio of the Raman spectra presented in Fig. 3.4 was fitted using a model based on random defect distribution and the explicit E_{laser}^4 term for the Raman process. We show in the supplementary, Fig. 3.13, that the experimental $(D_1 + D'_1)/A_g^1$ ratio overlaps nicely with the simulated E_{laser}^4 dependency. This provides yet another support in favour of a phonon-defect scattering mechanism for D modes. Another observation is about the intensity of the D modes compared to first order modes, which is strong here, similar to the D modes in graphene. This behaviour contrasts with other D modes in dichalcogenides [78, 82, 85, 86], which appear much weaker at the defect density considered here.

The peculiar behavior of the A_g^1/A_g^2 ratio at $\lambda_{ex} = 532$ nm with degradation observed in Fig. 3.3 and 3.4 and reported elsewhere [50] can now be rationalized using the phonon-defect model. For example, the apparent blue shifted A_g^1 peak in Fig. 3.3b is associated with a change in intensity of the overlapping A_g^1 and D_1 , while the broadening of the A_g^2 mode (supplementary, Fig. 3.7) is associated with a relative increase of the D'_2 mode with defect density. Because of the peak degeneracy in Fig. 3.3, the interplay between bulk-modes and D modes is difficult to resolve, but this could be addressed by considering the results in

Fig. 3.4 at different excitation wavelengths. At $\lambda_{ex} = 633$ nm, the spectra are dominated by D modes, and hence the A_g^1/A_g^2 ratio remains constant with oxidation time because of a loss of the D -mode intensities in both the A_g^1 and A_g^2 regions. The ratio grows only when the intensity of the bulk-allowed modes dominates due to more extensive oxidation. At $\lambda_{ex} = 532$ nm, the relative contributions of D modes are similar to that of bulk modes, but with a bigger contribution of D modes in the A_g^1 than in the A_g^2 regions, resulting in an overall decrease of the ratio with oxidation. The situation at $\lambda_{ex} = 488$ nm is similar, but provides lower contributions to the total signal from D modes, which explains the relatively constant ratio with oxydation. In the light of the results in Fig. 3.4, it becomes apparent that the situation at $\lambda_{ex} = 532$ nm fits in a narrow window of excitation energy where defect and bulk mode intensities is well-balanced, giving stronger variations in this ratio for sample quality assessments. Based on the model, we estimate that the intensity of D modes at $\lambda_{ex} = 532$ nm represents nearly half the integrated intensity in the A_g^1 region of Fig. 3.4c,d before degradation and that it decreases much faster than the bulk-allowed A_g^1 and A_g^2 modes. This is consistent with an A_g^1/A_g^2 ratio dominated by the phonon-defect modes at low defect level and by the bulk-allowed modes at higher defect level, which favours lower ratios.

A review of the Raman studies reported so far in the literature on mono-, bi- and few-layers 2D-phosphane films prepared using different procedures, such as i) mechanical exfoliation in inert atmosphere [50, 59, 45, 110] and ii) in ambient conditions [100, 111, 48, 94], iii) by ultrasounds in aqueous conditions [112] and iv) using plasma treatments in controlled conditions [113, 95], reveal contradictory results currently undermining the use of Raman spectroscopy for quantitative analysis. For example, no consensus on the frequency evolution of A_g^1 from P(black) to monolayer 2D-phosphane has so far emerged : some report no obvious shift [48, 95] while others report a red-shift[110, 59]. For the bilayer, many have reported blue-shifts [112, 113, 59, 50], while some have reported a red-shift [45]. We believe that the influence of the newly characterized D modes with defect density in the A_g^1 region explains these discrepancies. It is interesting to note that red-shited A_g^1 in both the monolayer and bilayer measured at $\lambda_{ex} = 532$ nm were obtained from high-quality samples prepared in environmentally-controlled conditions [59, 45, 110]. As shown in Fig 3.1b, D_1 , located below A_g^1 in the monolayer, dominates the Raman spectrum at 532 nm. However, slight level of degradation induces a fast extinction of D_1 , which blue shifts of the emission towards that of A_g^1 . Since D_1 appears to be present in the highest quality samples, this defect-activated mode can be used as an indicator of sample quality. The data shown in Fig. 3.2b indicates that A_g^1 blue-shifts from the bulk to the monolayer.

Being less affected by the presence of D modes, A_g^2 measured at $\lambda_{ex} = 532$ nm may prove to be a more useful indicator of sample thickness. Nonetheless, the magnitude of the blue-shift of A_g^2 reported in the literature for the monolayer varies considerably. For instance, mechanical exfoliation leads to a blue-shift of about 2.0 ± 0.4 cm^{-1} [100, 110, 45, 50, 59,

48, 94]. Plasma- and ultrasound-based exfoliation in aqueous conditions leads to slightly larger blue-shifts : $2.2\text{-}3.6\text{ cm}^{-1}$ and 5.0 cm^{-1} , respectively. Our results suggest that shorter excitation wavelengths would lead to more reliable quantitative analyses of few-layer 2D-phosphane by suppressing the influence of D modes in high-quality samples.

3.3.4. Conclusions

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

3.3.5. Methods

Two different sources of black phosphorus samples have been used for the study : Smart Element (99.998% purity) and HQgraphene (99.995% purity). Despite a lower nominal purity, the second source provides wider mono-crystal ($\sim 1\text{ cm}^2$) and better processability to make atomically thin layers. The samples were mechanically exfoliated using an adapted scotch-tape method with polydimethylsiloxane (PDMS) stamps [114]. They were transferred on a thermally oxidized (290 nm) silicon substrate that was previously cleaned by acid treatments and baked at 300°C for one hour. The produced thin layers were identified first by optical microscopy using optical contrast measurements and then measured by AFM (Auto-Probe CP ThermoMicroscope) to determine the thicknesses before transferring to a Raman cryostat. The procedures were carried out at all times in a purified nitrogen glovebox.

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

providing a residual pressure of $< 10^{-5}$ Torr. All the spectra were calibrated in energy using the silicon peak at 520 cm^{-1} .

All material properties were calculated in the framework of density functional theory (DFT) with a plane wave basis as implemented in the ABINIT code [75]. We used the PBE functional [115] with a van-der-Waals (vdW) correction [116] and a plane wave cutoff energy of 30 Ha. The vdW correction is needed to get an accurate spacing between the layers in bulk P(black) calculations and was kept in the monolayer calculations for consistency. In order to converge the electronic density, we used \mathbf{k} -point grids of $12 \times 12 \times 1$ and $12 \times 12 \times 12$ for the monolayer and the bulk, respectively. The phonon dispersion was calculated using density functional perturbation theory [74, 117] with the same converged parameters. The phonon eigenenergies were computed on $12 \times 12 \times 1$ and $6 \times 6 \times 6$ \mathbf{q} -point grids for the monolayer and bulk, respectively. For the double resonant Raman intensity calculations, band structures for both electrons and phonons required much finer grids. The converged electronic density was used to calculate the electronic band structure on a fine $1000 \times 1000 \times 1$ \mathbf{k} -point grid. The monolayer phonon band structure was interpolated on a fine $500 \times 500 \times 1$ \mathbf{q} -point grid. For the sake of comparisons with experimental results, a scissor shift was applied to the electronic band structure to force the band gap to be the same as seen experimentally.[18] Also, for the phonon band structure, a scale factor was applied to get the same experimental phonon eigenenergies at Γ as seen in the Raman spectrum. Details of the electronic structure results are given in the Supporting Information.

3.3.6. Acknowledgements

The authors thank E. Gaufres, D. Cardinal, and P. L. Lévesque for technical assistance and for insightful discussions. This work was made possible by financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Canada Research Chairs program, the Institut de l'Énergie Trottier, and the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologie (FRQNT). Computations were made on the supercomputer Briarée from Université de Montréal, managed by Calcul Québec and Compute Canada. The operation of this supercomputer is funded by the Canada Foundation for Innovation (CFI), the ministère de l'Économie, de la science et de l'innovation du Québec (MESI) and the Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT).

3.4. SUPPLEMENTARY FILE : SECOND-ORDER RAMAN SCATTERING IN EXFOLIATED BLACK PHOSPHORUS

Alexandre Favron¹, Félix Antoine Goudreault¹, Vincent Gosselin¹, Julien Groulx¹, Michel Côté¹, Richard Leonelli¹, Jean-François Germain², Anne-Laurence Phaneuf-L'Heureux², Sébastien Francoeur², Richard Martel³, r.martel@umontreal.ca

1. Département de physique and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada.
2. Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, C. P. 6079, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada
3. Département de chimie and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

3.4.1. Abstract

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

3.4.2. Additional Results

3.4.2.1. Raw Data and Polarization Experiments

The Fig. 3.6 presents the Raman spectra of all of the exfoliated black phosphorus samples at 300 K taken at three excitation wavelengths in the polarization configuration which maximizes the A_g signals ($\theta_{excitation} = \theta_{measured}$). Fig. 3.7 presents the spectra of a 5-layer 2D-phosphane, presented in Fig. 3, in the A_g^1 region near 468 cm^{-1} after multiple consecutive exposures to ambient atmosphere and illumination. The D_2 modes increases between 0 and 15 minutes. A small broadening of the A_g^2 mode is also observed, which is associated to contributions from the D_2' mode.

The evolution of the fitted Raman tensor elements of A_g^1 , A_g^2 and D_2 as a function of cumulative degradation is presented in Fig. 3.8. The R_{aa} and R_{cc} represent the diagonal elements in the zigzag and armchair directions, respectively. ψ_{ac} is the relative phase between the a and c directions. Information on the simulation details are available in Ref. [59]. For both the A_g^1 and A_g^2 modes, the R_{aa}/R_{cc} ratios decrease with degradation due to a loss in anisotropy. In contrast, the ratio is significantly lower for the D_2 mode after 20 min exposure in ambient conditions ($R_{aa}/R_{cc} \sim 0.1$) and increases by a factor 5 after 120 min degradation. The Fig.3.8b presents the relative phase ψ_{ac} , but no trend for D_2 can be established. The Fig. 3.8c-e presents the polarization measurements in perpendicular polarization ($\theta_{excitation} =$

$\theta_{measured}+90$), which complement the polarization presented in Fig. 3d, main text. The figure also presents the polarization measurements on a $n = 3$ layer 2D-phosphane and focuses on the D'_1 mode for which simulations were performed. The R_{aa}/R_{cc} were fitted to 0.32 ± 0.04

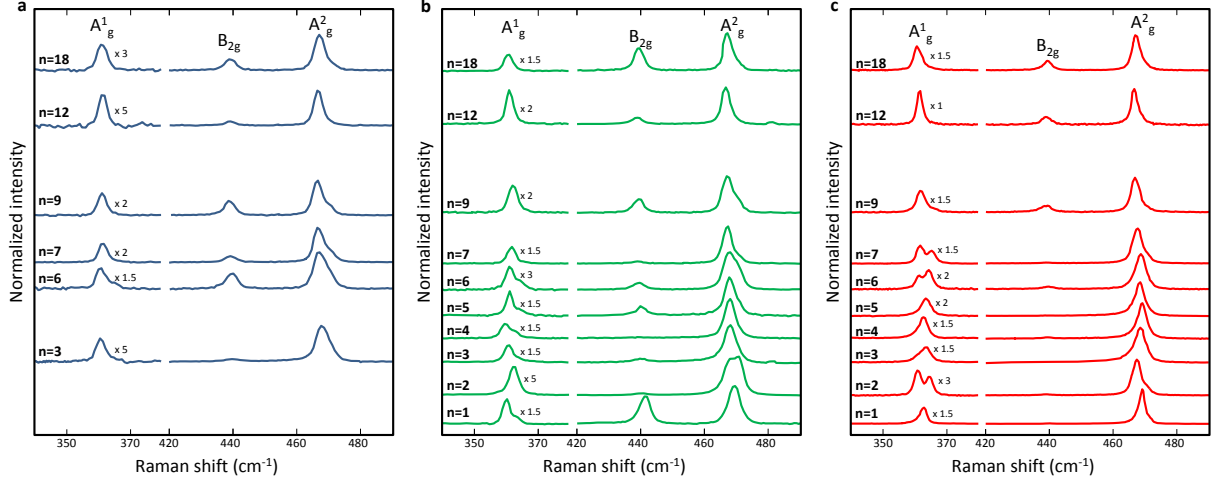


FIGURE 3.6. Raman experiments on exfoliated 2D-phosphane with $n = 1-7, 9, 12$ and 18 layers deposited on a SiO_2/Si substrate at 300 K. Raman spectra at $\lambda_{ex} = 488$ nm (a), 532 nm (b) and 633 nm (c). For better clarity, the spectra are normalized relative to the A_g^2 maximum, vertically shifted and scaled to enhance the weaker A_g^1 regions. Note that a calibrated energy offset (less than 1 cm^{-1}) is applied to the monolayer spectrum at $\lambda_{ex} = 633$ nm (recorded at 77 K) to match the Raman shift expected at 300 K.

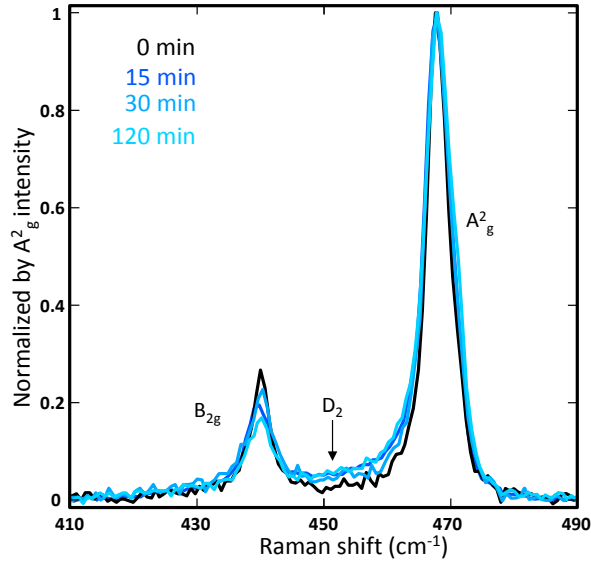


FIGURE 3.7. Raman spectra of a $n = 5$ layer 2D-phosphane presented in Fig. 3.3 after an exposure time of $0, 15, 30$ and 120 minutes to ambient conditions at $T = 300$ K.

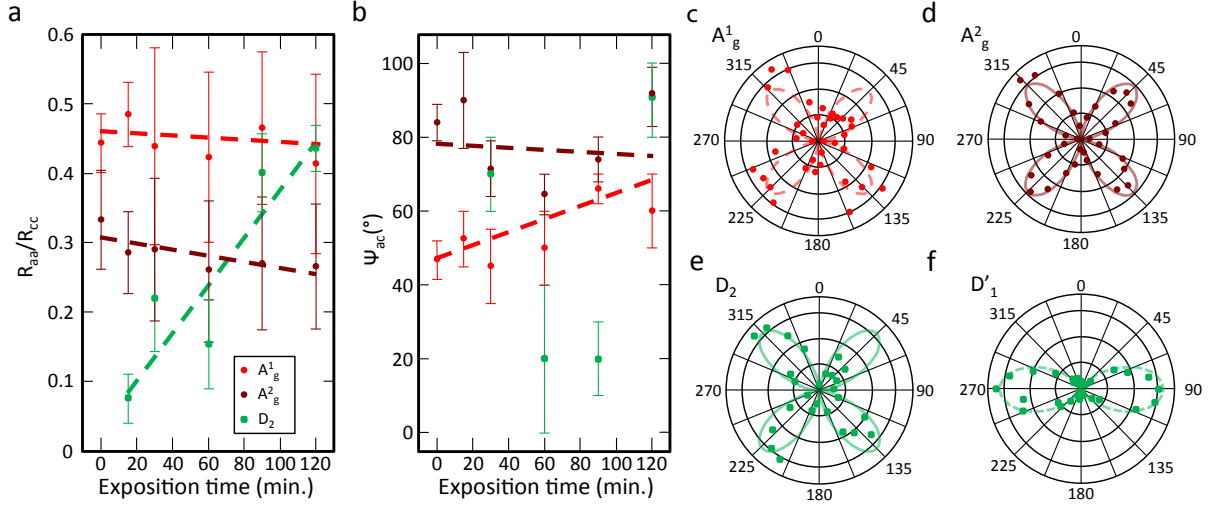


FIGURE 3.8. Perpendicular polarization measurements performed on a $n = 5$ layer 2D-phosphane presented in Fig. 3.3a-c, which are the perpendicular counterparts of the measurements for the A_g^1 , A_g^2 and D_2 modes, respectively, as presented in Fig. 3.3d. The parallel polarization, noted D'_1 in *f*, comes from a trilayer at $\lambda_{ex} = 532$ nm and $T = 300$ K, with no exposition to ambient condition.

and ψ_{ac} to $119 \pm 17^\circ$. The tensor ratio (not shown) is very close to that of A_g^1 , but with a slightly high relative phase ($R_{aa}/R_{cc} = 0.45 \pm 0.09$ and $\psi_{ac} = 91 \pm 12^\circ$).

3.4.2.2. Electronic structure calculations

The relaxed lattice parameters obtained are : for the bulk case along the zigzag atom arrangement, $a_1 = 3.324$, along the armchair atom arrangement, $a_2 = 4.425$ and perpendicular to the layers, $a_3 = 10.470$, and for the monolayer case, $a_1 = 3.306$ and $a_2 = 4.570$. These values are less than 1% away from previous calculations and experimental values.[118]

Fig. 3.9a and Fig. 3.9b shows the phonon band structures on a conventional path in reciprocal space for the monolayer P(black) and bulk P(black), respectively, where branches labels are shown and interesting regions highlighted in green and red. Few differences are noted between both diagrams from what is seen in the figures. Since the monolayer band structure should approach the bulk band structure when adding layers, this gives a good idea of the phonon band structure for any number of layers.

The calculated phonon energies at Γ for the monolayer is 352.6 cm^{-1} for the A_g^1 mode and 455.9 cm^{-1} for the $A_g^1 = 2$ mode which are within 3% of the measured values. Note that the phonon energies have been scaled to the experimental values to ease the comparison. Furthermore, the electronic band gap which is known to be underestimated with the functional used has been corrected to the experimental value to ensure that the appropriate electronic states involved in the transition are considered in the calculations.

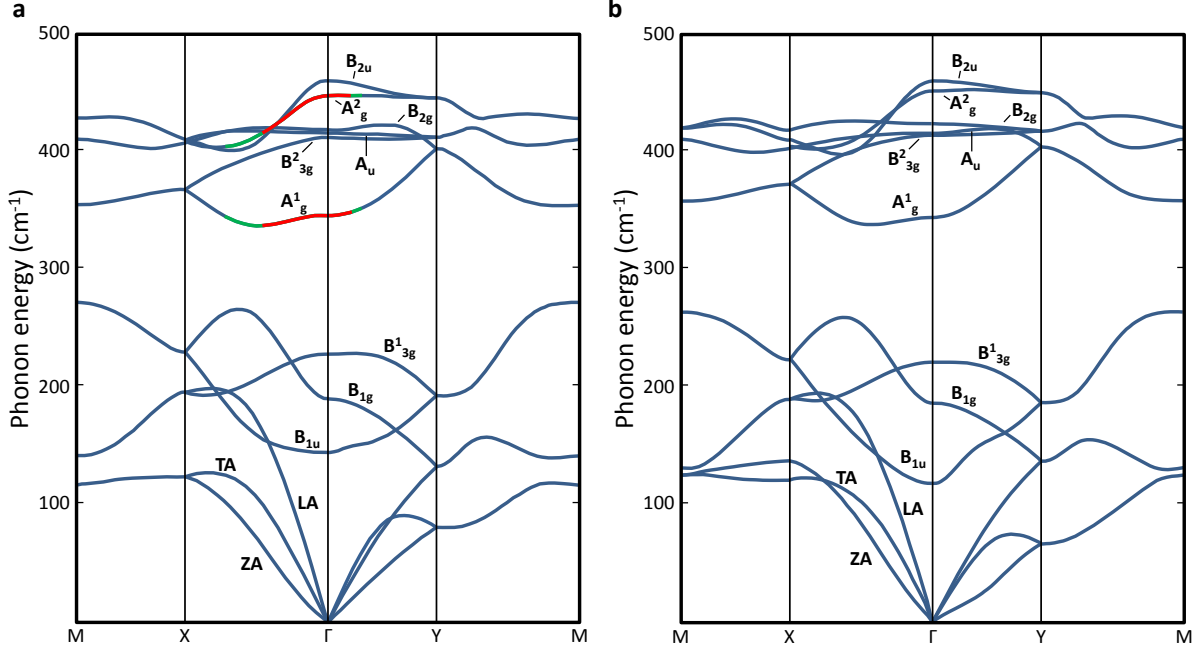


FIGURE 3.9. **a,b**, Phonon energy calculated respectively for the monolayer 2D-Phosphane and bulk P (black). The red and green curves in **a** represent the phonon range that is involved in the phonon-defect process simulated for an excitation of $\lambda_{ex} = 633$ nm and 532 nm, respectively.

3.4.2.3. Phonon-defect model

As mentioned in section 3.3.3, main text, we used equation (3.3.1) to compute the double resonant Raman spectra :

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

where all the considered K_{α} terms are listed below :

$$K_{ee}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mu) = \frac{\langle \mathbf{k}, v | D_{out} | \mathbf{k}, c \rangle \langle \mathbf{k}, c | H_D | \mathbf{k} + \mathbf{q}, c \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, c | \Delta H_{q\mu} | \mathbf{k}, c \rangle \langle \mathbf{k}, c | D_{in} | \mathbf{k}, v \rangle}{(\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v)} \quad (3.4.1)$$

$$K_{eh}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mu) = \frac{\langle \mathbf{k}, v | H_D | \mathbf{k} + \mathbf{q}, v \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, v | D_{out} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, c \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, c | \Delta H_{q\mu} | \mathbf{k}, c \rangle \langle \mathbf{k}, c | D_{in} | \mathbf{k}, v \rangle}{(\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v)} \quad (3.4.2)$$

$$K_{he}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mu) = \frac{\langle \mathbf{k}, v | \Delta H_{q\mu} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, v \rangle \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, v | D_{out} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, c \rangle \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, c | H_D | \mathbf{k}, c \rangle \langle \mathbf{k}, c | D_{in} | \mathbf{k}, v \rangle}{(\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v)} \quad (3.4.3)$$

$$K_{hh}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mu) = \frac{\langle \mathbf{k}, c | D_{in} | \mathbf{k}, v \rangle \langle \mathbf{k}, v | \Delta H_{q\mu} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, v \rangle \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, v | H_D | \mathbf{k}, v \rangle \langle \mathbf{k}, v | D_{out} | \mathbf{k}, c \rangle}{(\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^v - \hbar\omega_{-q}^{\mu}) (\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v)} \quad (3.4.4)$$

The sum on α is done over all possible scattering processes. All the considered K are listed in equations (3.4.1) to (3.4.4) and each of them represents a different scattering process. In all cases, the represented scattering process starts with the production of an electron-hole pair by the incoming photon. Before the electron and the hole are recombined, they can both scatter on a phonon and/or on a defect as long as the scattering process gets them on the same \mathbf{k} -point in the end. Equation (3.4.1) represents a process where both the electron scatters on a phonon and a defect (ee), equation (3.4.2) represents a diffusion of the electron by a phonon and the hole by a defect (eh), equation (3.4.3) represents the scattering of the hole by a phonon and the electron by a defect (he) and, finally, equation (3.4.4) represents a process where the hole is scattered by both a phonon and a defect (hh). It is noteworthy that, due to electron-phonon coupling and defect scattering, the electronic eigenstates yield a finite lifetime which would appear as an imaginary addition to all the terms in the denominator of equations (3.4.1) to (3.4.4). But, for simplicity, they have been left out as they should only broaden the simulated peaks.

A double-resonance is defined as a particular event for which the corresponding K_α factor diverges because two of its three terms in the denominator being close to 0. In other words, when the difference between the total system energy (the sum of each quasiparticle's energies) and the laser energy is zero. Because of numerical discretization (see below) and to make sure not to miss any resonances, we define that a transition is resonant if this difference is below a certain threshold a . For all our calculations, we have set $a = 0.005$ eV, which is large enough to not miss any double-resonance events and low enough to prevent an excessive broadening of the resonance line. The same threshold is used for scattering over a phonon or a defect. Moreover, one could find this threshold of 0.005eV is physically meaningful as it acts like a lifetime factor of ~ 100 fs, which is the same order of magnitude of measured relaxation times in monolayered black phosphorus [119, 120] for visible light excitations.

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

$$K_{ee}^{pd}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \nu) = \begin{cases} 1 & \text{if } |\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^\nu| \leq a \text{ or if } |\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^\nu| \leq a \\ 0 & \text{otherwise or if } |\epsilon_L - \epsilon_{\mathbf{k}}^c + \epsilon_{\mathbf{k}}^v| > a \end{cases} \quad (3.4.5)$$

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

As mentioned in the section [Method](#), main text, calculations were done on discrete dense \mathbf{k} -point and \mathbf{q} -point grids. This discretization imposed the introduced threshold factor a to

accommodate the numerical broadening between adjacent points in the grids. In all considered double-resonance processes, the electron-hole pair always scatters first on a phonon before scattering on a defect. If we had considered that the pair could scatter first on a defect (momentum transfer only), it was subject to an almost null scattering in \mathbf{k} -space since the particle could just scatter on a neighbor state with an energy difference of less than a from the initial state. Thus, this would increase the signal from near Γ phonons by an arbitrarily factor for no apparent physical reasons. It was then decided not to consider those processes.

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

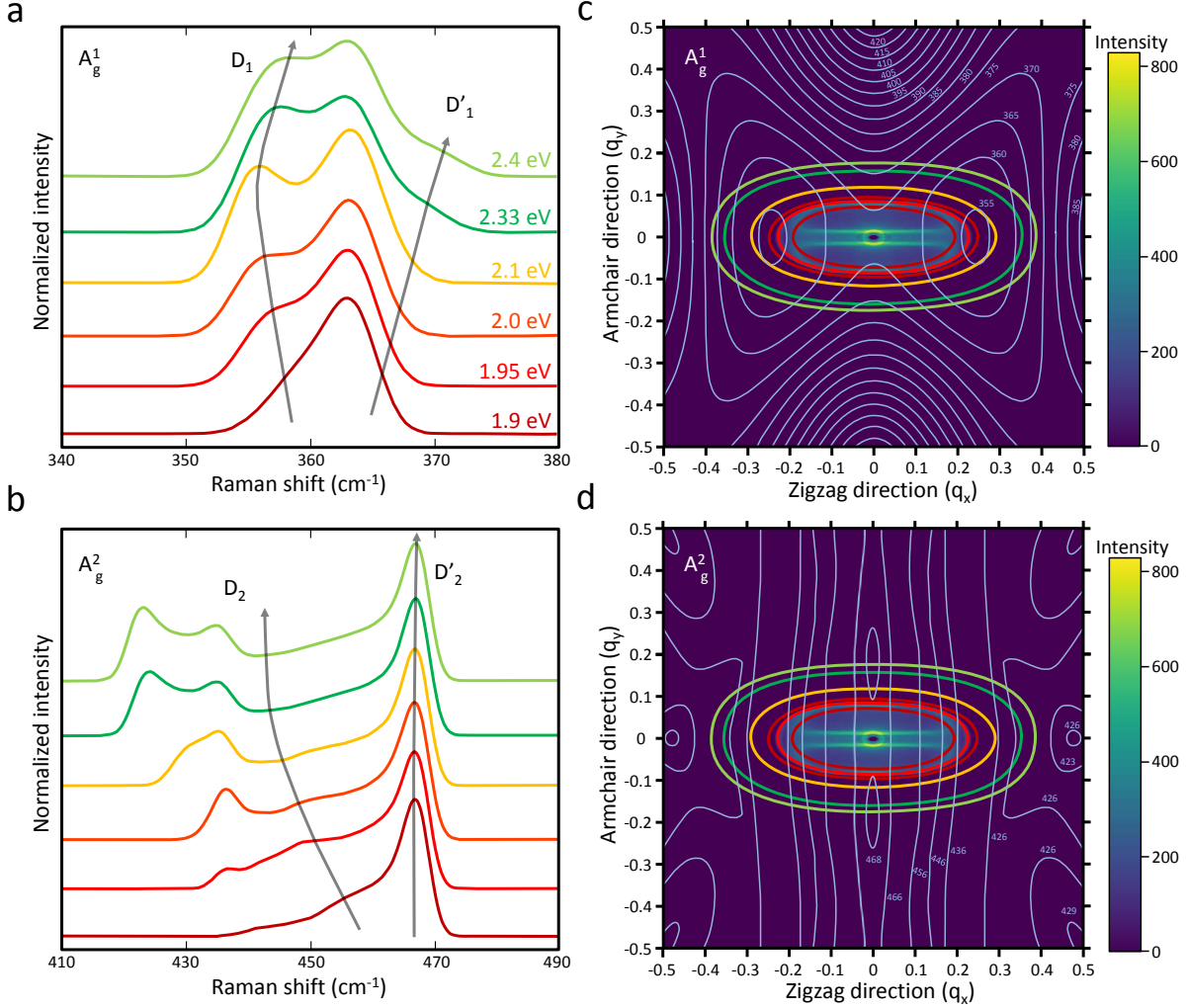


FIGURE 3.10. Simulations of the phonon-defect process. **a,b**, Simulated Raman spectra of phonon-defect modes for a monolayer excited at energies between 1.9 and 2.4 eV in the A_g^1 and A_g^2 mode regions, respectively. **c,d**, Simulated momentum histogram of the phonons involved in the phonon-defect process at $\lambda_{ex} = 633$ nm in the mode A_g^1 and A_g^2 mode regions, respectively. For comparison, the colored line show the region that can participate to the momentum histograms are also shown for excitation energies between 1.9 and 2.4 eV.

3.4.2.4. Double-phonon simulations

A model based on the scattering of two phonons of opposite momenta, q , was investigated for the monolayer using equation (3.3.1), main text, with the same assumptions than for the phonon-defect mode. As possible candidates, we retain every combinations that can be considered as plausible prospects due to the total energy of the sum compared to the A_g^1 and A_g^2 energies at some point in the Brillouin zone.

In addition, we consider for the double resonance only two-phonons having specific momenta that could contribute to the Raman process. The momenta that are not accessible, which are delimited in the Fig. 3.5c,d for the $n = 1$ layer 2D-phosphane are avoided. Based on the polarization experiments, the final transition should have the A_g symmetry. With this in hand, only four possibilities remain in the 363 cm^{-1} region ($LA+LA$, $LA+B_{2u}$, $B_{2u}+B_{2u}$ and $B_{1g}+B_{1g}$) and two in the 468 cm^{-1} region ($B_{3g}+B_{3g}$ and A_g^1+LA).

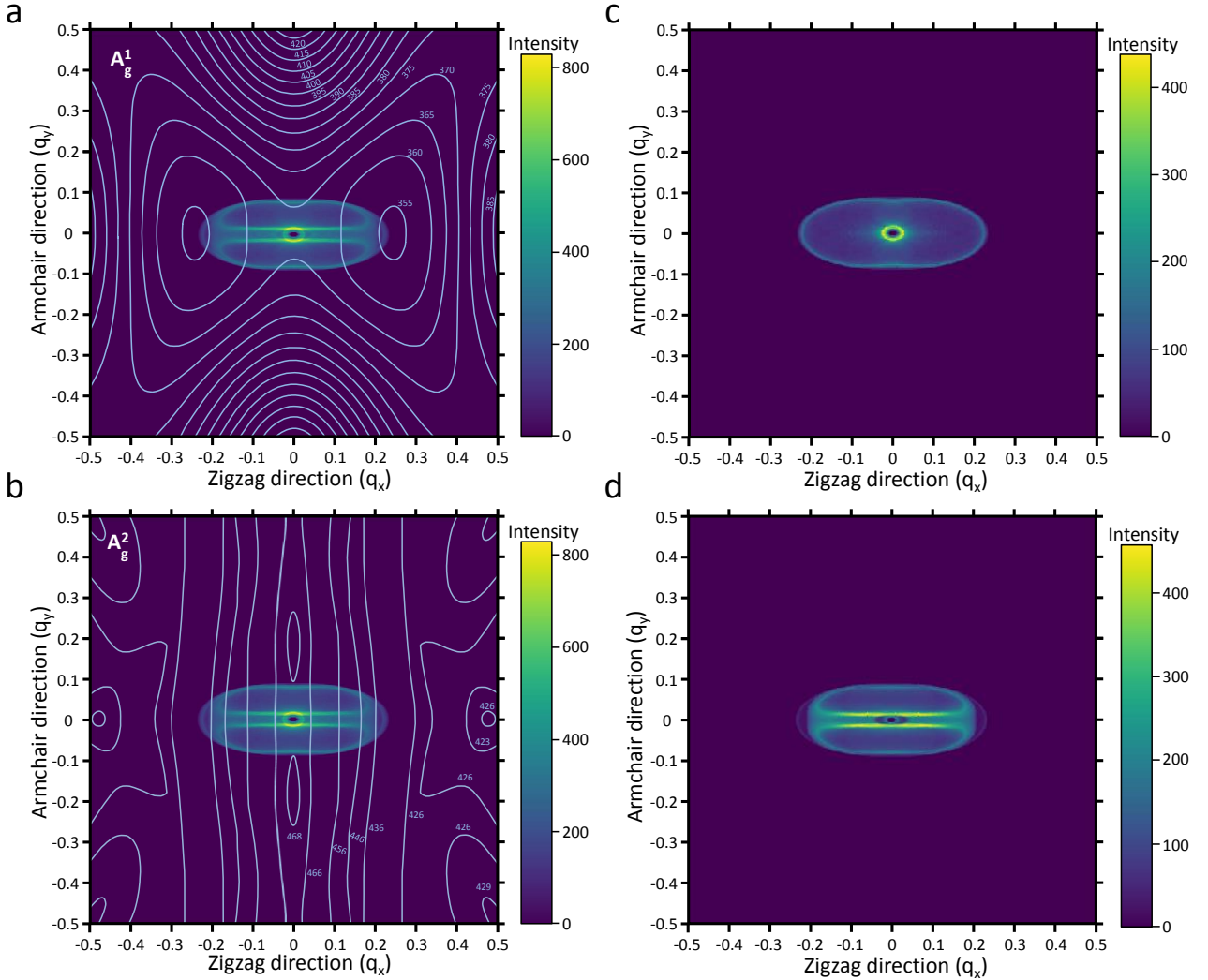


FIGURE 3.11. Simulation details of the phonon-defect process. **a,b**, Simulated momentum histograms of the phonon involved in the phonon-defect process at $\lambda_{ex} = 633 \text{ nm}$ in the A_g^1 and A_g^2 mode regions, respectively. **c,d**, Momentum histograms of the phonons distributed following the contribution of the path where the phonons are emitted in the conduction band and in the valence band, respectively. A nesting is clearly seen in **a,b,d** in the middle of the histograms as two narrow stripes in the zigzag direction.

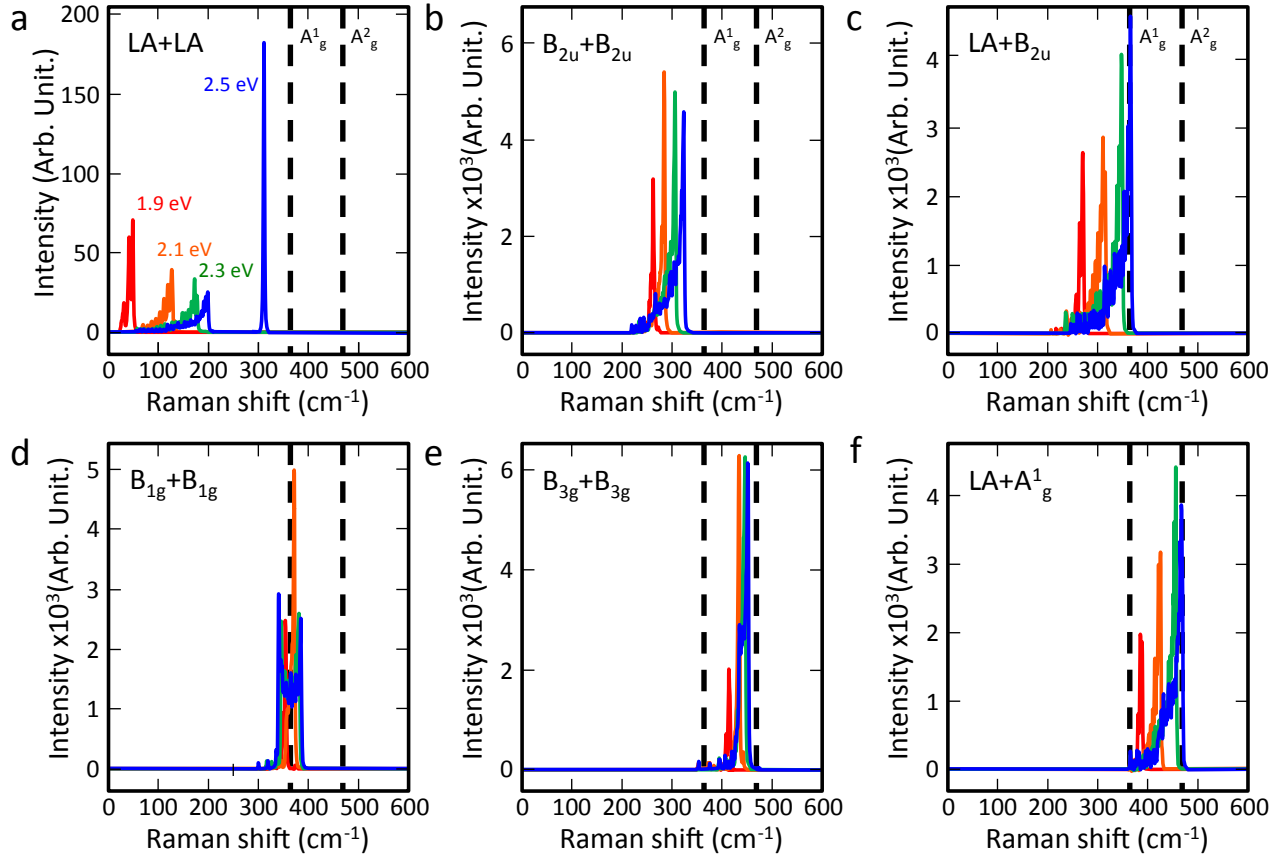


FIGURE 3.12. Simulation of different combinations of double-phonon resonances at four excitation energies (1.9, 2.1 2.3 and 2.5 eV) for $n = 1$ layer 2D-Phosphane. **a – d**, The combination of double-phonon candidates expected to appear around 363 cm^{-1} : LA+LA, LA+B_{2u}, B_{2u}+B_{2u} and B_{1g}+B_{1g}. **e – f**, The two combinations of double-phonon candidates expected to appear around 468 cm^{-1} : B_{3g}+B_{3g} and A_{1g}+LA. The dash line marks the position of the A_{1g}¹ and A_{2g}² modes.

The simulation over these six candidates of two-phonon modes for $n = 1$ layer 2D-phosphane is presented in Fig. 3.12 for different excitation wavelengths. In general, the FWHMs are too high and the simulated frequencies are completely off. In addition, the simulation predicts a large shift of the peaks between $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$ and 633 nm , which is not observed in our experiments. The two-phonon mode simulated cannot, however, produce sharp modes with Raman shift comparable to A_{1g}¹ or A_{2g}² modes, nor that they can they the trend seen with excitation energy.

3.4.2.5. Defect:phonon ratio

There is no calibration in our experiments of the density of defects with exposure time, but this number can be inferred in the limits of the experiments performed on the sample

degradation. We first considered similar experiments on graphene that have shown that the Raman signatures (*e.g.* the G band) is weakly affected with defects, even when the concentration reaches 1:2 (defect:C atoms) [80]. Although black phosphorus is more reactive [121], it is expected that its Raman characteristics with disorder exhibit a similar behavior than graphene : *i.e.* we expect a gradual increase of the FWHM of the Raman modes with defect density. As for the G band of graphene, the FWHM of the bulk modes should roughly remain constant up to a disorder level of $\sim 1\%$. Interestingly, the FWHMs of the A_g^1 and A_g^2 modes remain constant in Fig. 3.4e. Hence, we estimate that an exposition of 135 minutes for the $n = 3$ layer 2D-phosphane, which is the upper limit of degradation considered here, induces a defect density that is most likely lower than 1%. Assuming a defect density proportional to exposition time, the density of defects should therefore be limited to $\sim 6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ per minute.

In the pristine state, few-layer 2D-phosphane cannot have a lower defect density than the nominal purity of the exfoliated black phosphorus, which is for some samples $\sim 0.005 \%$, giving a surface density of $\sim 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. While we did not know the initial degradation state of the $n=3$ layer 2D-phosphane, it is clear therefore that it is most likely higher than $3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ in the initial state right after the exfoliation of the sample. Moreover, we estimate a degradation rate of $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ for the $n = 3$ layer 2D-phosphane, which gives an initial density of defects of $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. The simulation in Fig.3.13 presents the dependence of $(D_1 + D'_1)/A_g^1$ ratio for three different wavelengths with the mean distance between defect (L_D) based on the estimation of the density.

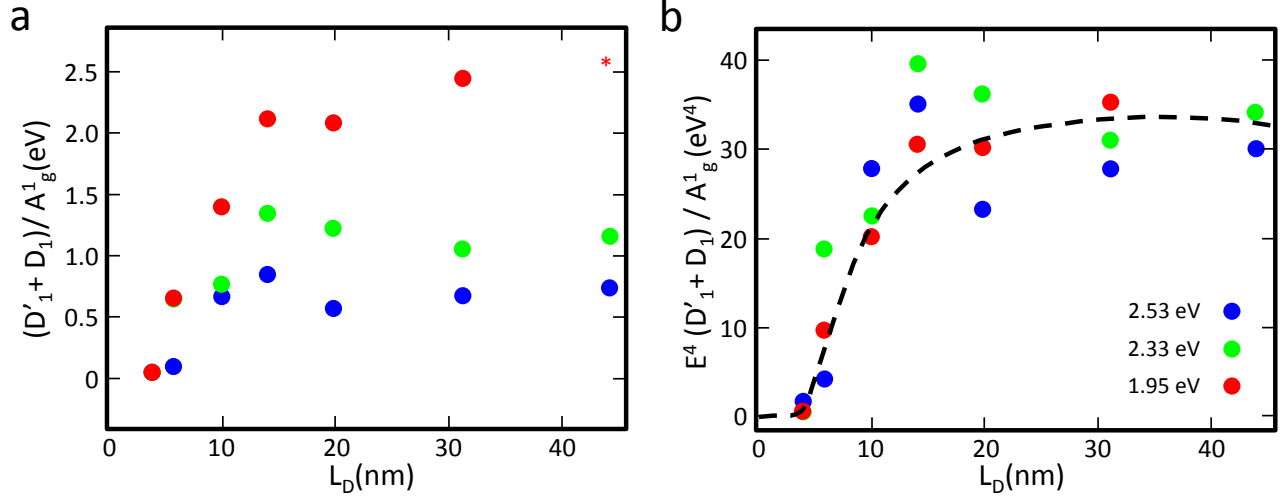


FIGURE 3.13. D modes in A_g^1 to A_g^1 ratio versus the estimated mean distance between defects (L_D) at $\lambda_{ex} = 488$ nm, 532 nm and 633 nm. **a**, **b**, are respectively the direct $(D_1 + D'_1)/A_g^1$ ratio and the ratio multiplied by the fourth power of the excitation energy. Note that the first Raman spectrum at $\lambda_{ex} = 633$ nm is excluded from the analysis and added by a red star in panel **a**. The dash line in panel **b** is a fit based on the equation in Ref. [80].

Chapitre 4

CONCLUSION

Au chapitre 2, la théorie de la spectroscopie Raman fut présentée et les conditions de résonances ont été définies. En étant basé sur ces développements théoriques, le spectre Raman double-résonant de second ordre d'une monocouche de phosphore noir fut calculé numériquement en combinant la structure de bande et la dispersion des phonons obtenues de manière *ab initio*. Les résultats furent présentés conjointement à une étude expérimentale des modes Raman induits par des défauts et l'article découlant de cette collaboration fut reproduit au chapitre 3.

Le fait que les modes phonon-défauts apparaissent naturellement dans les spectres Raman théoriques permet de confirmer que les quatre nouveaux modes D observés sont effectivement causés par des défauts. De plus, cette étude suggère que l'origine principale de ces modes est liée au fait que les transitions électroniques des différents processus Raman s'accumulent (*nested*) à l'intérieur de la première vallée électronique. C'est-à-dire que les électrons restent dans les alentours du minimum de la première bande de conduction et que les trous restent aux alentours du maximum de la dernière bande de valence. Cette caractéristique est une conséquence de la structure électronique particulière du phosphore noir. De plus, nous avons été en mesure de tirer avantage de ce fait afin d'accélérer les calculs et l'analyse des spectres théoriques.

L'étude a permis d'établir que la limite où les électrons et les trous peuvent se rendre dans la zone de Brillouin est entièrement déterminée par l'énergie du laser utilisée. On note que cela n'est vrai que pour de la lumière ayant une énergie suffisamment basse afin d'empêcher les électrons ou les trous de sortir de la première vallée, comme c'est le cas des lasers utilisés dans l'étude expérimentale. Cette limite énergétique détermine ensuite les modes de phonons possibles qui respectent les conditions de double-résonances définies à la section 2.4.2. Ces modes et leurs limites sont cartographiés sur les figures 3.10c et d. Les histogrammes des vecteurs d'onde \mathbf{q} des phonons correspondants permettent de comprendre

comment se comportent les pics D en fonction de l'énergie du laser incident (figures 3.10a et b). En effet, la superposition des histogrammes et des courbes énergétiques des branches de phonon considérées permet d'expliquer intuitivement la dispersion de ces pics.

La confirmation des modes phonon-défaut ouvre la porte à une analyse plus précise de ces pics afin d'être en mesure de caractériser précisément de minces couches de phosphore noir. À la manière de ce qui a été réalisé pour le graphène, les particularités des pics D du phosphore noir pourraient être calibrées pour obtenir des informations précises sur le matériau. Cela permettra de caractériser des échantillons de phosphorène de manière non destructive seulement en mesurant le spectre Raman dans les fenêtres énergétiques d'intérêt.

Sachant qu'à ce jour, le mécanisme de dégradation du phosphore noir n'est pas tout à fait clair[122], il pourrait être intéressant de pousser plus loin les conclusions de ce projet. Entre autres, comme l'ont fait Venezuela et coll. pour le graphène, on pourrait déterminer quels types de défauts influencent le plus les pics D [63]. Pour ce faire, il faudrait délaissier l'approximation des histogrammes (équation (3.4.5)) en calculant l'équation (3.3.1) dans son intégralité. Il faut aussi se doter d'un ou plusieurs modèles pour l'hamiltonien de couplage avec les défauts H_D à insérer dans l'équation (2.3.1) et calculer les éléments de matrice correspondants. Il sera ainsi possible de comparer directement les intensités des pics des spectres théoriques avec celles des spectres expérimentaux. De cette manière, on pourra distinguer quels types de défauts contribuent le plus aux intensités Raman. De plus, on espère être en mesure d'atténuer les pics présents dans les spectres théoriques qui n'apparaissent pas dans les spectres mesurés comme la large épaule dans la région A_g^2 (figures 3.5a et b). Dans ce même ordre d'idée, il est toujours possible d'ajouter d'autres types d'interactions via des termes supplémentaires dans l'hamiltonien (2.3.1). Ces ajouts pourraient permettre aux paires électron-trou de diffuser dans des états autrement inaccessibles via des phonons en raison des règles de sélections et des dispersions énergétiques qui seraient différentes pour ces excitations. Donc, contrairement aux défauts qui ne permettent pas d'échanges d'énergie, les diffusions électroniques via d'autres types d'interactions pourraient se traduire par de nouveaux pics dans le spectre Raman. Ces nouveaux pics, comme pour les pics Raman dus aux phonons, correspondraient aux énergies de ces excitations ou de la combinaison des énergies des différentes excitations si la diffusion est d'ordre supérieur.

Toutefois, s'aventurer sur cette avenue est une lourde tâche en soi. On note que l'approximation des histogrammes était utile dans le but d'éviter de calculer les éléments de matrices. Afin d'avoir une résolution suffisamment grande pour calculer les spectres Raman, il a fallu calculer la structure électronique et la dispersion des phonons sur des grilles très fines (voir les sections 3.3.5, 3.4.2.2 et 3.4.2.3). Sachant que le nombre d'éléments de matrice

à calculer dépend du nombre de points de chacune des grilles et du nombre de combinaisons possibles de ces points, cela implique que le nombre de termes à calculer devient rapidement très grand. En effet, pour chaque point \mathbf{k} de la structure de bande, il faut calculer toutes les transitions possibles avec tous les vecteurs d'ondes de phonons \mathbf{q} possibles. Une idée permettant d'alléger cette tâche serait de ne considérer que les transitions doublement résonantes qui ont été déterminées dans le cadre de ce projet. Ainsi, on restreint considérablement le nombre de termes à calculer, ce qui serait un départ intéressant sur cette voie.

D'un autre côté, il serait aussi intéressant de calculer les spectres Raman pour de plus grands nombres de couches de phosphorène. Ce faisant, cela permettrait de comprendre les dispersions des pics D en fonction du nombre de couches tel qu'illustré sur la figure 3.2. Dans le cadre de ce projet, des calculs pour la bicouche de phosphorène ont été entrepris en ce sens. Pour la bicouche, comme le nombre d'atomes dans la cellule primitive double par rapport à la monocouche, le nombre de bandes électroniques et de branches de phonons double aussi. Mis à part de la plus grande exigence en ressources computationnelles pour les calculs DFT (la DFT va en $O(N^3)$ où N est le nombre d'électrons), ce dédoublement de bandes rend l'analyse plus complexe. En effet, les valeurs propres utilisées pour construire la structure de bande sont classées en ordre croissant par les logiciels de calcul de structure électronique. Il y a donc un travail supplémentaire à effectuer afin de démêler les bandes qui se croisent avant de pouvoir calculer les spectres Raman, dans le but de faire respecter artificiellement les règles de sélection. Pour la monocouche, cela était relativement aisé, car toutes les diffusions Raman étaient restreintes à la vallée électronique centrale, on avait ainsi qu'à appliquer un masque pour empêcher les paires électron-trou de changer de vallée. Dans le cas de la bicouche, les résultats obtenus en utilisant la même technique que pour la monocouche étaient peu convaincants : un pic imposant était présent dans les alentours du mode B_{2g} qui n'apparaît pas sur les spectres mesurés. Ainsi, une analyse plus minutieuse serait de mise par rapport à la monocouche. On note que le calcul des éléments de matrice permettrait de se départir de ce problème, car les symétries des fonctions d'ondes seraient automatiquement prises en compte.

Bibliographie

- [1] G.E. Moore. Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Proceedings of the IEEE*, 86(1) :82–85, January 1998. ISSN 0018-9219, 1558-2256. doi : 10.1109/JPROC.1998.658762. URL <http://ieeexplore.ieee.org/document/658762/>.
- [2] Moore's law. URL https://en.wikipedia.org/wiki/Moore%27s_law.
- [3] P. K. Bondyopadhyay. Moore's law governs the silicon revolution. *Proceedings of the IEEE*, 86(1) :78–81, January 1998. ISSN 0018-9219. doi : 10.1109/5.658761. URL <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/658761/>.
- [4] C. A. Mack. Fifty Years of Moore's Law. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 24(2) :202–207, May 2011. ISSN 0894-6507. doi : 10.1109/TSM.2010.2096437. URL <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5696765/>.
- [5] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, and G. Timp. The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, 399 (6738) :758–761, June 1999. ISSN 1476-4687. doi : 10.1038/21602. URL <https://www.nature.com/articles/21602>.
- [6] Laszlo B Kish. End of Moore's law : thermal (noise) death of integration in micro and nano electronics. *Physics Letters A*, 305(3) :144–149, December 2002. ISSN 0375-9601. doi : 10.1016/S0375-9601(02)01365-8. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960102013658>.
- [7] Aaron D. Franklin. Nanomaterials in transistors : From high-performance to thin-film applications. *Science*, 349(6249) :aab2750, August 2015. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.aab2750. URL <http://science.sciencemag.org/content/349/6249/aab2750>.
- [8] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30) :10451–10453, July 2005. ISSN 0027-8424, 1091-6490. doi : 10.1073/pnas.0502848102. URL <http://www.pnas.org/content/102/30/10451>.
- [9] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer, and Philip Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065) :201–204. ISSN 1476-4687. doi : 10.1038/nature04235. URL <https://www.nature.com/>

- [articles/nature04235](#).
- [10] C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum spin hall effect in graphene. 95(22) :226801. doi : 10.1103/PhysRevLett.95.226801. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.226801>.
- [11] Yuan Cao, Valla Fatemi, Shiang Fang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras, and Pablo Jarillo-Herrero. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. 556(7699) :43–50, . ISSN 1476-4687. doi : 10.1038/nature26160. URL <https://www.nature.com/articles/nature26160>.
- [12] Yuan Cao, Valla Fatemi, Ahmet Demir, Shiang Fang, Spencer L. Tomarken, Jason Y. Luo, Javier D. Sanchez-Yamagishi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras, Ray C. Ashoori, and Pablo Jarillo-Herrero. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. 556(7699) :80–84, . ISSN 1476-4687. doi : 10.1038/nature26154. URL <https://www.nature.com/articles/nature26154/>.
- [13] N. D. Drummond, V. Zólyomi, and V. I. Fal’ko. Electrically tunable band gap in silicene. 85(7) :075423. doi : 10.1103/PhysRevB.85.075423. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.075423>.
- [14] M. Tahir and U. Schwingenschlögl. Valley polarized quantum hall effect and topological insulator phase transitions in silicene. 3 :1075. ISSN 2045-2322. doi : 10.1038/srep01075. URL <https://www.nature.com/articles/srep01075>.
- [15] Cheng-Cheng Liu, Wanxiang Feng, and Yugui Yao. Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium. 107(7) :076802. doi : 10.1103/PhysRevLett.107.076802. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.076802>.
- [16] Atomically thin MoS₂ : A new direct-gap semiconductor. 105. doi : 10.1103/PhysRevLett.105.136805. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [17] A. Kumar and P. K. Ahluwalia. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1h-MX₂ (m = mo, w ; x = s, se, te) from ab-initio theory : new direct band gap semiconductors. 85(6) :186. ISSN 1434-6036. doi : 10.1140/epjb/e2012-30070-x. URL <https://doi.org/10.1140/epjb/e2012-30070-x>.
- [18] Likai Li, Jonghwan Kim, Chenhao Jin, Guojun Ye, Diana Y Qiu, Felipe H da Jornada, Zhiwen Shi, Long Chen, Zuocheng Zhang, and Fangyuan Yang. Direct observation of layer-dependent electronic structure in phosphorene. *Nat. Nanotechnol.*, 12 :21–25, 2017. URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2016.171>.
- [19] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. 60(18) :2204–2206. ISSN 0003-6951. doi : 10.1063/1.107080. URL <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.107080>.
- [20] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon

- Films. *Science*, 306(5696) :666–669, October 2004. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1102896. URL <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0410550>. arXiv : cond-mat/0410550.
- [21] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Physical Review Letters*, 100(1) :016602, January 2008. doi : 10.1103/PhysRevLett.100.016602. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.016602>.
- [22] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9) :351–355, June 2008. ISSN 0038-1098. doi : 10.1016/j.ssc.2008.02.024. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109808001178>.
- [23] Alexander A. Blandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8(3) :902–907, 2008. doi : 10.1021/nl0731872. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl0731872>.
- [24] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, volume 1. John Wiley & Sons, Inc, New Caledonia, 8 edition, 2005. ISBN 0-471-41526-X.
- [25] Andrea C. Ferrari, Francesco Bonaccorso, Vladimir Fal’ko, Konstantin S. Novoselov, Stephan Roche, Peter Bøggild, Stefano Borini, Frank H. L. Koppens, Vincenzo Palermo, Nicola Pugno, José A. Garrido, Roman Sordan, Alberto Bianco, Laura Balcerini, Maurizio Prato, Elefterios Lidorikis, Jani Kivioja, Claudio Marinelli, Tapani Ryhänen, Alberto Morpurgo, Jonathan N. Coleman, Valeria Nicolosi, Luigi Colombo, Albert Fert, Mar Garcia-Hernandez, Adrian Bachtold, Grégory F. Schneider, Francisco Guinea, Cees Dekker, Matteo Barbone, Zhipei Sun, Costas Galiotis, Alexander N. Grigorenko, Gerasimos Konstantatos, Andras Kis, Mikhail Katsnelson, Lieven Vandersypen, Annick Loiseau, Vittorio Morandi, Daniel Neumaier, Emanuele Treossi, Vittorio Pellegrini, Marco Polini, Alessandro Tredicucci, Gareth M. Williams, Byung Hee Hong, Jong-Hyun Ahn, Jong Min Kim, Herbert Zirath, Bart J. van Wees, Herre van der Zant, Luigi Occhipinti, Andrea Di Matteo, Ian A. Kinloch, Thomas Seyller, Etienne Quesnel, Xinliang Feng, Ken Teo, Nalin Rupesinghe, Pertti Hakonen, Simon R. T. Neil, Quentin Tannock, Tomas Löfwander, and Jari Kinaret. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11) :4598–4810, 2015. doi : 10.1039/C4NR01600A. URL <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/nr/c4nr01600a>.
- [26] Richard Balog, Bjarke Jørgensen, Louis Nilsson, Mie Andersen, Emile Rienks, Marco Bianchi, Mattia Fanetti, Erik Lægsgaard, Alessandro Baraldi, Silvano Lizzit, Zeljko Sljivancanin, Flemming Besenbacher, Bjørk Hammer, Thomas G. Pedersen, Philip Hofmann, and Liv Hornekær. Bandgap opening in graphene induced by patterned

- hydrogen adsorption. *Nature Materials*, 9(4) :315–319, April 2010. ISSN 1476-4660. doi : 10.1038/nmat2710. URL <https://www.nature.com/articles/nmat2710>.
- [27] Beidou Guo, Liang Fang, Baohong Zhang, and Jian Ru Gong. Graphene Doping : A Review. *Insciences J.*, 1(2) :80–89, 2011. ISSN 1664-171X. URL <http://journal.insciences.org/1664-171x-1-2-80/>.
- [28] Ming-Wei Lin, Cheng Ling, Yiyang Zhang, Hyeun Joong Yoon, Mark Ming-Cheng Cheng, Luis A. Agapito, Nicholas Kioussis, Noppi Widjaja, and Zhixian Zhou. Room-temperature high on/off ratio in suspended graphene nanoribbon field-effect transistors. *Nanotechnology*, 22(26) :265201, 2011. ISSN 0957-4484. doi : 10.1088/0957-4484/22/26/265201. URL <http://stacks.iop.org/0957-4484/22/i=26/a=265201>.
- [29] Melinda Y. Han, Barbaros Özyilmaz, Yuanbo Zhang, and Philip Kim. Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20) :206805, May 2007. doi : 10.1103/PhysRevLett.98.206805. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.206805>.
- [30] Yuanbo Zhang, Tsung-Ta Tang, Caglar Girit, Zhao Hao, Michael C. Martin, Alex Zettl, Michael F. Crommie, Y. Ron Shen, and Feng Wang. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 459(7248) :820–823, June 2009. ISSN 1476-4687. doi : 10.1038/nature08105. URL <https://www.nature.com/articles/nature08105>.
- [31] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10) :722–726, October 2010. ISSN 1748-3395. doi : 10.1038/nnano.2010.172. URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2010.172>.
- [32] Mingsheng Xu, Tao Liang, Minmin Shi, and Hongzheng Chen. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chemical Reviews*, 113(5) :3766–3798, May 2013. ISSN 0009-2665. doi : 10.1021/cr300263a. URL <https://doi.org/10.1021/cr300263a>.
- [33] Qing Hua Wang, Kouros Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, and Michael S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11) :699–712, November 2012. ISSN 1748-3395. doi : 10.1038/nnano.2012.193. URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2012.193>.
- [34] Zongyou Yin, Hai Li, Hong Li, Lin Jiang, Yumeng Shi, Yinghui Sun, Gang Lu, Qing Zhang, Xiaodong Chen, and Hua Zhang. Single-Layer MoS₂ Phototransistors. *ACS Nano*, 6(1) :74–80, January 2012. ISSN 1936-0851. doi : 10.1021/nn2024557. URL <https://doi.org/10.1021/nn2024557>.
- [35] B. Radisavljevic and A. Kis. Reply to 'Measurement of mobility in dual-gated MoS₂ transistors'. *Nature Nanotechnology*, 8(3) :147–148, March 2013. ISSN 1748-3395. doi :

- 10.1038/nnano.2013.31. URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2013.31>.
- [36] Matthew J. Allen, Vincent C. Tung, and Richard B. Kaner. Honeycomb Carbon : A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, 110(1) :132–145, January 2010. ISSN 0009-2665. doi : 10.1021/cr900070d. URL <https://doi.org/10.1021/cr900070d>.
- [37] Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, and Hua Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4) :263–275, April 2013. ISSN 1755-4349. doi : 10.1038/nchem.1589. URL <https://www.nature.com/articles/nchem.1589>.
- [38] Liangzhi Kou, Changfeng Chen, and Sean C. Smith. Phosphorene : Fabrication, Properties, and Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(14) : 2794–2805, July 2015. ISSN 1948-7185. doi : 10.1021/acs.jpcllett.5b01094. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01094>.
- [39] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. Martins Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, Rodrigo B. Capaz, C. A. Achete, and A. Jorio. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5) :1592–1597, April 2010. ISSN 0008-6223. doi : 10.1016/j.carbon.2009.12.057. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310000138>.
- [40] E. H. Martins Ferreira, Marcus V. O. Moutinho, F. Stavale, M. M. Lucchese, Rodrigo B. Capaz, C. A. Achete, and A. Jorio. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Physical Review B*, 82(12) :125429, September 2010. doi : 10.1103/PhysRevB.82.125429. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.125429>.
- [41] L.G. Cançado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Letters*, pages 3190–3196, June 2011. doi : 10.1021/nl201432g. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl201432g>.
- [42] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18) :187401, October 2006. doi : 10.1103/PhysRevLett.97.187401. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [43] Zhen Hua Ni, Ting Yu, Yun Hao Lu, Ying Ying Wang, Yuan Ping Feng, and Ze Xiang Shen. Uniaxial strain on graphene : Raman spectroscopy study and bandgap opening. *arXiv:0810.3476 [cond-mat]*, October 2008. URL <http://arxiv.org/abs/0810.3476>. arXiv : 0810.3476.

- [44] Niclas S. Mueller, Sebastian Heeg, Miriam Peña Alvarez, Patryk Kusch, Sören Wasseroth, Nick Clark, Fredrik Schedin, John Parthenios, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis, Martin Kalbá, Aravind Vijayaraghavan, Uwe Huebner, Roman Gorbachev, Otakar Frank, and Stephanie Reich. Evaluating arbitrary strain configurations and doping in graphene with Raman spectroscopy. *2D Materials*, 5(1) :015016, 2018. ISSN 2053-1583. doi : 10.1088/2053-1583/aa90b3. URL <http://stacks.iop.org/2053-1583/5/i=1/a=015016>.
- [45] Han Liu, Adam T. Neal, Zhen Zhu, Zhe Luo, Xianfan Xu, David Tománek, and Peide D. Ye. Phosphorene : An Unexplored 2d Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano*, 8(4) :4033–4041, April 2014. ISSN 1936-0851. doi : 10.1021/nn501226z. URL <https://doi.org/10.1021/nn501226z>.
- [46] Likai Li, Yijun Yu, Guo Jun Ye, Qingqin Ge, Xuedong Ou, Hua Wu, Donglai Feng, Xian Hui Chen, and Yuanbo Zhang. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, 9(5) :372–377, May 2014. ISSN 1748-3395. doi : 10.1038/nnano.2014.35. URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2014.35>.
- [47] S Sugai and I Shirotani. Raman and infrared reflection spectroscopy in black phosphorus. *Solid State Comm.*, 53(9) :753–755, 1985. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109885902133>.
- [48] X. Ling, L. B. Liang, S. X. Huang, A. A. Piretzky, D. B. Geohegan, B. G. Sumpter, J. Kong, V. Meunier, and M. S. Dresselhaus. Low-frequency interlayer breathing modes in few-layer black phosphorus. *Nano Lett.*, 15(6) :4080–4088, 2015. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.5b01117>.
- [49] 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, and Herre S. J. van der Zant. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Materials*, 1(2) :025001, 2014. ISSN 2053-1583. doi : 10.1088/2053-1583/1/2/025001. URL <http://stacks.iop.org/2053-1583/1/i=2/a=025001>.
- [50] Alexandre Favron, Etienne Gaufrès, Frédéric Fossard, Anne-Laurence Phaneuf-LHeureux, Nathalie Y.-W. Tang, Pierre L. Lévesque, Annick Loiseau, Richard Leonelli, Sébastien Francoeur, and Richard Martel. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus. *Nature Materials*, 14(8) :826–832, August 2015. ISSN 1476-4660. doi : 10.1038/nmat4299. URL <https://www.nature.com/articles/nmat4299>.
- [51] A. Ziletti, A. Carvalho, D.K. Campbell, D.F. Coker, and A.H. Castro Neto. Oxygen Defects in Phosphorene. *Physical Review Letters*, 114(4) :046801, January 2015. doi : 10.1103/PhysRevLett.114.046801. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.046801>.

- [52] Gaoxue Wang, William J. Slough, Ravindra Pandey, and Shashi P. Karna. Degradation of phosphorene in air : understanding at atomic level. *2D Materials*, 3(2) :025011, 2016. ISSN 2053-1583. doi : 10.1088/2053-1583/3/2/025011. URL <http://stacks.iop.org/2053-1583/3/i=2/a=025011>.
- [53] M. Cardona, G. Güntherodt, R. K. Chang, M. B. Long, and H. Vogt. *Light Scattering in Solids II*, volume 50. Berlin, springer-verlag edition, 1982. ISBN 3-540-11380-0.
- [54] R. J. Nemanich and S. A. Solin. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Physical Review B*, 20(2) :392–401, July 1979. doi : 10.1103/PhysRevB.20.392. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.20.392>.
- [55] D. M. Basko. Theory of resonant multiphonon raman scattering in graphene (vol 78, 125418, 2008). *Phys. Rev. B*, 79(12), 2009. URL <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.78.125418>.
- [56] Daniel Harris and Michael Bertolucci. *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publications, New York, 1978. ISBN 0-486-66144-X.
- [57] Peter Yu and Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties*. Springer, 2 edition, 1999. ISBN 3-540-65352-X. URL <https://link.springer.com/book/10.1007/b137661#about>.
- [58] M Cardona, A. Pinzuk, E Burstein, R.M. Martin, L.M. Falicov, M. V. Klein, M. H. Brodsky, A. S. Pine, and Y.-R. Shen. *Light Scattering in Solids I*, volume 8. Berlin, springer-verlag edition, 1982. ISBN 3-540-11913-2.
- [59] Anne-Laurence Phaneuf-LHeureux, Alexandre Favron, Jean-Francois Germain, Patrick Lavoie, Patrick Desjardins, Richard Leonelli, Richard Martel, and Sebastien Francoeur. Polarization-Resolved Raman Study of Bulk-like and Davydov-Induced Vibrational Modes of Exfoliated Black Phosphorus. *Nano Letters*, 16(12) :7761–7767, December 2016. ISSN 1530-6984. doi : 10.1021/acs.nanolett.6b03907. URL <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03907>.
- [60] Alexandre Favron, Félix Antoine Goudreault, Vincent Gosselin, Julien Groulx, Michel Côté, Richard Leonelli, Jean-Francois Germain, Anne-Laurence Phaneuf-LHeureux, Sébastien Francoeur, and Richard Martel. Second-Order Raman Scattering in Exfoliated Black Phosphorus. *Nano Letters*, January 2018. ISSN 1530-6984. doi : 10.1021/acs.nanolett.7b04486. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04486>.
- [61] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, and T. M. Loehr. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications*, 39(2) :341–344, July 1981. ISSN 0038-1098. doi : 10.1016/0038-1098(81)90686-4. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109881906864>.

- [62] C. Thomsen and S. Reich. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. *Physical Review Letters*, 85(24) :5214–5217, December 2000. doi : 10.1103/PhysRevLett.85.5214. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.5214>.
- [63] Pedro Venezuela, Michele Lazzeri, and Francesco Mauri. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene : Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B*, 84(3), July 2011. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.84.035433. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.035433>.
- [64] Michael P. Marder. *Condensed Matter Physics*. Wiley, 2nd edition, 2010.
- [65] Ewen Smith and Geoffrey Dent. *Modern Raman Spectroscopy : A Practical Approach*. John Wiley & Sons, March 2013. ISBN 978-1-118-68132-9. Google-Books-ID : M3jUr05d018C.
- [66] Piers Coleman. *Introduction to Many-Body Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2015. ISBN 978-0-521-86488-6.
- [67] Beidou Guo, Qian Liu, Erdan Chen, Hewei Zhu, Liang Fang, and Jian Ru Gong. Controllable N-Doping of Graphene. *Nano Letters*, 10(12) :4975–4980, December 2010. ISSN 1530-6984. doi : 10.1021/nl103079j. URL <https://doi.org/10.1021/nl103079j>.
- [68] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, November 1965. doi : 10.1103/PhysRev.140.A1133. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [69] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864–B871, November 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [70] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, and M. Levy. Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem. *Physical Review B*, 53(7) :3764–3774, February 1996. doi : 10.1103/PhysRevB.53.3764. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.3764>.
- [71] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3) :689–746, July 1989. doi : 10.1103/RevModPhys.61.689. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.61.689>.
- [72] M. Shishkin and G. Kresse. Self-consistent \$GW\$ calculations for semiconductors and insulators. *Physical Review B*, 75(23) :235102, June 2007. doi : 10.1103/PhysRevB.75.235102. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.235102>.
- [73] Philipp Haas, Fabien Tran, and Peter Blaha. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B*, 79(8) :085104, February

2009. doi : 10.1103/PhysRevB.79.085104. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.085104>.
- [74] Xavier Gonze and Changyol Lee. Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 55(16) :10355–10368, 1997. URL <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.55.10355>.
- [75] X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J.-M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M. Di Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D.R. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laflamme Janssen, S. Le Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukaevi, A. Martin, C. Martins, M.J.T. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A.H. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A.A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M.J. Van Setten, B. Van Troeye, M.J. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, and J.W. Zwanziger. Recent developments in the ABINIT software package. *Comput. Phys. Commun.*, 205 :106–131, August 2016. ISSN 0010-4655. doi : 10.1016/j.cpc.2016.04.003. URL <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.04.003>.
- [76] A. C. Ferrari and D. M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnol.*, 8(4) :235–246, 2013. URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2013.46>.
- [77] Xin Zhang, Xiao-Fen Qiao, Wei Shi, Jiang-Bin Wu, De-Sheng Jiang, and Ping-Heng Tan. Phonon and raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chem. Soc. Rev.*, 44(9) :2757–2785, 2015. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/cs/c4cs00282b>.
- [78] B. R. Carvalho, Y. Wang, S. Mignuzzi, D. Roy, M. Terrones, C. Fantini, V. H. Crespi, L. M. Malard, and M. A. Pimenta. Intervalley scattering by acoustic phonons in two-dimensional mos_2 revealed by double-resonance raman spectroscopy. *Nat. Comm.*, 8 :14670 1–8, 2017. doi : 10.1038/ncomms14670. URL <https://www.nature.com/articles/ncomms14670>.
- [79] Anindya Das, S Pisana, B Chakraborty, S Piscanec, SK Saha, UV Waghmare, KS Novoselov, HR Krishnamurthy, AK Geim, and AC Ferrari. Monitoring dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnol.*, 3(4) :210–215, 2008. URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2008.67?cacheBust=1507962280238>.
- [80] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. M. Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, and A. Jorio. Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5) :1592–1597, 2010. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310000138>.

- [81] D. L. Mafra, G. Samsonidze, L. M. Malard, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, and M. A. Pimenta. Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering. *Physical Review B*, 76(23) :233407, December 2007. doi : 10.1103/PhysRevB.76.233407. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.233407>.
- [82] S. Mignuzzi, A. J. Pollard, N. Bonini, B. Brennan, I. S. Gilmore, M. A. Pimenta, D. Richards, and Roy D. Effect of disorder on raman scattering of single-layer mos_2 . *Phys. Rev. B*, 91 :195411 1–7, 1986. URL <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.91.195411>.
- [83] JiangBin Wu, Huan Zhao, Yuanrui Li, Douglas Ohlberg, Wei Shi, Wei Wu, Han Wang, and PingHeng Tan. Monolayer molybdenum disulfide nanoribbons with high optical anisotropy. *Advanced Optical Materials*, 4(5) :756–762, 2016. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adom.201500707>.
- [84] Qing-Hai Tan, Yu-Jia Sun, Xue-Lu Liu, Yanyuan Zhao, Qihua Xiong, Ping-Heng Tan, and Jun Zhang. Observation of forbidden phonons, fano resonance and dark excitons by resonance raman scattering in few-layer ws_2 . *2D Materials*, 4(3) :031007 1–11, 2017. URL <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aa79bb/meta>.
- [85] W. Shi, M.-L. Lin, Q.-H. Tan, X.-F. Qiao, Zhang J., and P.-H. Tan. Raman and photoluminescence spectra of two-dimensional nanocrystallites of monolayer ws_2 and wse_2 . *2D Mater.*, 3(9) :025016 1–10, 2016. URL <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/3/2/025016/meta>.
- [86] A. McCreary, J. R. Simpson, Y. Wang, D. Rhodes, K. Fujisawa, L. Balicas, M. Dubey, V. H. Crespi, M. Terrones, and A. R. Hight Walker. Intricate resonant raman response in anisotropic res_2 . *Nano Lett.*, 17(10) :5897–5907, 2017. doi : 10.1021/acs.nanolett.7b01463. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.7b01463>.
- [87] Allan Brown and Stig Rundqvist. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Crystallographica*, 19(4) :684–685, 1965. URL <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X65004140>.
- [88] Robert W Keyes. The electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev.*, 92(3) : 580–584, 1953. URL <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.92.580>.
- [89] Y. Cai, G. Zhang, and Y.-W. Zhang. Layer-dependent band alignment and work function of few-layer phosphorene. *Sci. Rep.*, 4 :6677 1–6, 2014. URL <https://www.nature.com/articles/srep06677>.
- [90] A Morita. Semiconducting black phosphorus. *Appl. Phys. A*, 39(4) :227–242, 1986. URL <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00617267>.
- [91] Jiong Yang, Renjing Xu, Jiajie Pei, Ye Win Myint, Fan Wang, Zhu Wang, Shuang Zhang, Zongfu Yu, and Yuerui Lu. Optical tuning of exciton and trion emissions in

- monolayer phosphorene. *Light : Science & Applications*, 4(7) :e312, July 2015. ISSN 2047-7538. doi : 10.1038/lisa.2015.85. URL <https://www.nature.com/articles/lisa201585>.
- [92] Likai Li, Jonghwan Kim, Chenhao Jin, Guojun Ye, Diana Y Qiu, Felipe H da Jornada, Zhiwen Shi, Long Chen, Zuocheng Zhang, and Fangyuan Yang. Direct observation of layer-dependent electronic structure in phosphorene. *Nat. Nanotechnol.*, 12 :21–25, 2017. URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2016.171>.
- [93] Jingsi Qiao, Xianghua Kong, Zhi-Xin Hu, Feng Yang, and Wei Ji. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat Comm.*, 5 :4475 1–7, 2014. URL <https://www.nature.com/articles/ncomms5475>.
- [94] Xiaomu Wang, Aaron M. Jones, Kyle L. Seyler, Vy Tran, Yichen Jia, Huan Zhao, Han Wang, Li Yang, Xiaodong Xu, and Fengnian Xia. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. *Nature Nanotechnology*, 10(6) :517–521, June 2015. ISSN 1748-3395. doi : 10.1038/nnano.2015.71. URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2015.71>.
- [95] Wanglin Lu, Haiyan Nan, Jinhua Hong, Yuming Chen, Chen Zhu, Zheng Liang, Xiangyang Ma, Zhenhua Ni, Chuanhong Jin, and Ze Zhang. Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization. *Nano Research*, 7(6) :853–859, June 2014. ISSN 1998-0124, 1998-0000. doi : 10.1007/s12274-014-0446-7. URL <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-014-0446-7>.
- [96] Y. Y. Sun and S. B. Zhang. Communication : Effect of accidental mode degeneracy on raman intensity in 2d materials : Hybrid functional study of bilayer phosphorene. *J. Chem. Phys.*, 145(2) :021102 1–4, 2016. URL <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4958460>.
- [97] Z. X. Hu, X. H. Kong, J. S. Qiao, B. Normand, and W. Ji. Interlayer electronic hybridization leads to exceptional thickness-dependent vibrational properties in few-layer black phosphorus. *Nanoscale*, 8(5) :2740–2750, 2016. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/nr/c5nr06293d>.
- [98] J. D. Wood, S. A. Wells, D. Jariwala, K.-S. Chen, E. Cho, V. K. Sangwan, X. Liu, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam. Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation. *Nano Lett.*, 14 :6964–6970, 2014. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl5032293>.
- [99] Guohua Hu, Tom Albrow-Owen, Xinxin Jin, Ayaz Ali, Yuwei Hu, Richard CT Howe, Khurram Shehzad, Zongyin Yang, Xuekun Zhu, and Robert I Woodward. Black phosphorus ink formulation for inkjet printing of optoelectronics and photonics. *Nature communications*, 8 :278 1–10, 2017. URL <https://www.nature.com/articles/s41467-017-00358-1>.

- [100] Shan Dong, Anmin Zhang, Kai Liu, Jianting Ji, YG Ye, XG Luo, XH Chen, Xiaoli Ma, Yinghao Jie, and Changfeng Chen. Ultralow-frequency collective compression mode and strong interlayer coupling in multilayer black phosphorus. *Phys. Rev. Lett.*, 116(8) :087401 1–5, 2016. URL <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.116.087401>.
- [101] Pengke Li and Ian Appelbaum. Electrons and holes in phosphorene. *Phys. Rev. B*, 90(11) :115439 1–12, 2014. URL <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.90.115439>.
- [102] H. Terrones, E. Del Corro, S. Feng, J. M. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N. R. Pradhan, Z. Lin, M. A. T. Nguyen, A. L. Elias, T. E. Mallouk, L. Balicas, M. A. Pimenta, and M. Terrones. New first order raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides. *Sci. Rep.*, 4 :4215 1–4, 2014. URL <https://www.nature.com/articles/srep04215>.
- [103] M. Thripuranthaka and D. J. Late. Temperature dependent phonon shifts in single-layer ws₂. *ACS Appl. Mat. Inter.*, 6(2) :1158–1163, 2014. URL <https://europepmc.org/abstract/med/24364533>.
- [104] JS Lannin, BV Shanabrook, and BLH Wilson. Physics of semiconductors 1978. In *Institute of Physics Conference Series*, page 643, 1978.
- [105] Mikihiro Ikezawa, Yasuhiro Kondo, and Ichimin Shirotani. Infrared optical absorption due to one and two phonon processes in black phosphorus. *J. Phys. Soc. Japan*, 52(5) :1518–1520, 1983. URL <https://journals.jps.jp/doi/abs/10.1143/JPSJ.52.1518>.
- [106] C Kaneta, H Katayama-Yoshida, and A Morita. Lattice dynamics of black phosphorus. *Solid State Comm.*, 44(5) :613–617, 1982. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436383905740>.
- [107] Akira Morita, Chioko Kaneta, and Hiroshi Katayama-Yoshida. Lattice dynamics of black phosphorus. *Physica B+C*, 117 :517–519, 1983. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436383905740>.
- [108] Ruixiang Fei and Li Yang. Lattice vibrational modes and raman scattering spectra of strained phosphorene. *Appl. Phys. Lett.*, 105(8) :083120 1–4, 2014. URL <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4894273>.
- [109] Yongqing Cai, Qingqing Ke, Gang Zhang, Yuan Ping Feng, Vivek B Shenoy, and Y. W. Zhang. Giant phononic anisotropy and unusual anharmonicity of phosphorene : Interlayer coupling and strain engineering. *Adv. Func. Mat.*, 25(15) :2230–2236, 2015. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201404294>.
- [110] A Surrente, AA Mitioglu, K Galkowski, W Tabis, DK Maude, and P Plochocka. Excitons in atomically thin black phosphorus. *Phys. Rev. B*, 93(12) :121405 1–5, 2016. URL <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.93.121405>.

- [111] Hyuksang Kwon, Sung Won Seo, Tae Gun Kim, Eun Seong Lee, Phung Thi Lanh, Sena Yang, Sunmin Ryu, and Jeong Won Kim. Ultrathin and flat layer black phosphorus fabricated by reactive oxygen and water rinse. *ACS Nano*, 10(9) :8723–8731, 2016. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.6b04194>.
- [112] Zhinan Guo, Han Zhang, Shunbin Lu, Zhiteng Wang, Siying Tang, Jundong Shao, Zhengbo Sun, Hanhan Xie, Huaiyu Wang, and XueFeng Yu. From black phosphorus to phosphorene : basic solvent exfoliation, evolution of raman scattering, and applications to ultrafast photonics. *Adv. Func. Mat.*, 25(45) :6996–7002, 2015. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201502902>.
- [113] Jiajie Pei, Xin Gai, Jiong Yang, Xibin Wang, Zongfu Yu, Duk-Yong Choi, Barry Luther-Davies, and Yuerui Lu. Producing air-stable monolayers of phosphorene and their defect engineering. *Nat. Comm.*, 7 :10450 1–8, 2016. URL <https://www.nature.com/articles/ncomms10450?origin=ppub>.
- [114] Matthew A Meitl, Zheng-Tao Zhu, Vipin Kumar, Keon Jae Lee, Xue Feng, Yonggang Y Huang, Ilesanmi Adesida, Ralph G Nuzzo, and John A Rogers. Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp. *Nat. Mat.*, 5(1) : 33–38, 2006. URL <https://www.nature.com/articles/nmat1532>.
- [115] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865–3868, October 1996. doi : 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [116] Stefan Grimme. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.*, 27(15) :1787–1799, 2006. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20495>.
- [117] Xavier Gonze. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields : Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B*, 55(16) :10337–10354, 1997. URL <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.55.10337>.
- [118] Yanqing Feng, Jian Zhou, Yongping Du, Feng Miao, Chun-Gang Duan, Baigeng Wang, and Xiangang Wan. Raman spectra of few-layer phosphorene studied from first-principles calculations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(18) :185302, 2015. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/27/i=18/a=185302>.
- [119] Y. Wang, G. Huang, H. Mu, S. Lin, J. Chen, S. Xiao, Q. Bao, and J. He. Ultrafast recovery time and broadband saturable absorption properties of black phosphorus suspension. *Appl. Phys. Lett.*, 107 :091905:1–5, 2015. URL <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4930077>.
- [120] K. Wang, B. M. Szydłowska, G. Wang, X. Zhang, J. J. Wang, J. J. Magan, L. Zhang, J. N. Coleman, J. Wang, and W. J. Blau. Ultrafast nonlinear excitation dynamics of

- black phosphorus nanosheets from visible to mid-infrared. *ACS Nano*, 10 :6923–6932, 2016. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.6b02770>.
- [121] S. L. Yau, T. P. Moffat, A. J. Bard, Z. W. Zhang, and M. M. Lerner. Stm of the (010) surface of orthorhombic phosphorus. *Chem. Phys. Lett.*, 198(3-4) :383–388, 1992. URL <http://bard.cm.utexas.edu/resources/Bard-Reprint/537.pdf>.
- [122] Qionghua Zhou, Qian Chen, Yilong Tong, and Jinlan Wang. Light-Induced Ambient Degradation of Few-Layer Black Phosphorus : Mechanism and Protection. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(38) :11437–11441, September 2016. ISSN 1521-3773. doi : 10.1002/anie.201605168. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201605168>.