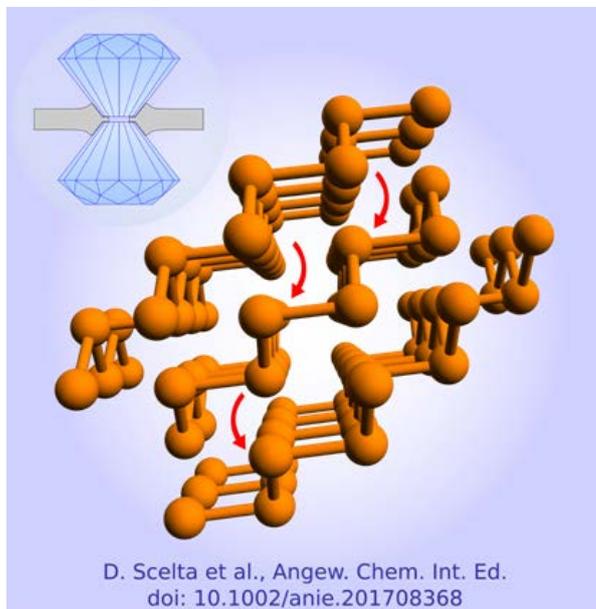


Interlayer Bond Formation in Black Phosphorus at High Pressure



Established by the European Commission



This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (grant agreement No 670173)

D. Scelta^(a,b), A. Baldassarre^(b,c), M. Serrano-Ruiz^(a), K. Dziubek^(b), A.B. Cairns^(d), M. Peruzzini^(a), R. Bini^(a,b,c), M. Ceppatelli^(a,b,*), *Angewandte Chemie International Edition* vol., page (year); doi: 10.1002/anie.201708368.

^(a) CNR-ICCOM Institute of Chemistry of OrganoMetallic Compounds, National Research Council of Italy, Via Madonna del Piano, 10, I-50019 Sesto Fiorentino (FI), Italy.

^(b) LENS, European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy, Via N. Carrara, 1, I-50019 Sesto Fiorentino (FI), Italy.

^(c) Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff", Università degli Studi di Firenze, Via della Lastruccia, 3, I-50019 Sesto Fiorentino (FI), Italy.

^(d) ESRF, European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, FRANCE

Abstract:

Per la prima volta è stato osservato sperimentalmente il meccanismo a due stadi che porta alla formazione di legami fra gli strati del Fosforo ad alta pressione. I risultati di questo studio indicano l'esistenza di una struttura pseudo cubica-semplificata (p-sc) intermedia tra le fasi A7 con struttura a strati e cubica-semplificata (sc) con struttura non-a-strati. La presenza di due distanze interatomiche correla la struttura p-sc alla struttura A7, innalzando significativamente il limite di pressione per le fasi a strati del Fosforo, con importanti implicazioni per la sintesi, stabilizzazione e funzionalizzazione di sistemi a base di Fosforene e per la superconduttività del Fosforo in questo intervallo di pressioni.

Il Fosforo è un elemento ben noto ai chimici per la grande varietà di strutture solide a cui può dare luogo a pressione ambiente. Tali strutture possiedono proprietà chimiche e fisiche molto diverse e sono tipicamente indicate facendo riferimento alla loro colorazione (Fosforo bianco, rosso, violetto o nero). Tra queste il Fosforo nero, sintetizzato per la prima volta da Bridgman nel 1914 in condizioni di alta pressione, è attualmente oggetto di un forte e crescente interesse da parte della comunità scientifica. La recente sintesi del Fosforene, un materiale 2D costituito da uno singolo strato corrugato di atomi di Fosforo dotato di proprietà straordinarie [1], ha infatti attirato l'attenzione di chimici, fisici e scienziati dei materiali sulle fasi a strati di questo elemento. La struttura cristallina

del Fosforo nero (A17) è infatti costituita dall'impacchettamento ordinato di strati di Fosforene, in modo analogo a quanto accade nel caso di Grafene e Grafite per quanto riguarda il Carbonio, tanto che il fosforo nero rappresenta attualmente il materiale di partenza per l'ottenimento del Fosforene. Ciò nonostante i processi di sintesi, stabilizzazione e funzionalizzazione del Fosforene risultano tuttora estremamente complessi e impegnativi. In quest'ottica la conoscenza degli effetti che determinano la stabilizzazione delle strutture a strati del Fosforo rispetto a quelle non-astrati e la comprensione dei meccanismi che portano alla formazione di legami tra atomi appartenenti a strati diversi risultano estremamente importanti per la progettazione e la sintesi di sistemi ed eterostrutture a base di Fosforene. La pressione rappresenta lo strumento ideale per questo tipo di studi in quanto consente di aumentare la densità della materia in modo fine e controllato, riducendo le distanze interatomiche fino ad indurre reazioni chimiche.

Aumentando la pressione a temperatura ambiente la struttura a strati del Fosforo nero (A17) risulta stabile fino alla pressione di ~ 5 GPa dove, in seguito ad una redistribuzione elettronica con rottura e formazione di legami chimici, si trasforma in un'altra struttura a strati (A7) stabile fino a 11 GPa. A questa pressione, in base a quanto riportato in letteratura, si ha una transizione nella fase cubica-semplice (sc), caratterizzata da assenza di strati e distanze interatomiche equivalenti. Quest'ultima transizione di fase riveste una particolare importanza in quanto la redistribuzione della densità elettronica che la accompagna porta alla formazione di legami chimici tra gli strati e stabilisce il limite di pressione per l'esistenza delle fasi a strati del Fosforo.

Sfruttando strumentazioni e tecniche di indagine all'avanguardia, che consentono l'impiego di luce di sincrotrone in condizioni estreme di pressione, sono stati eseguiti esperimenti di diffrazione di raggi-X presso la European Synchrotron Radiation Facility (ESRF-ID27, Grenoble, France), utilizzando celle ad incudine di diamante (DAC) per la generazione della pressione e He come mezzo di compressione idrostatico. Sono stati acquisiti pattern di diffrazione durante la compressione del Fosforo nero a temperatura ambiente fino alla pressione di 27.6 GPa, attraverso le fasi A17, A7 e sc. L'osservazione in quest'ultima fase di due extra-picchi che persistono fino alla pressione più alta raggiunta, non riportati nella letteratura precedente e non attesi nella struttura della fase sc, hanno condotto ad una revisione del diagramma di fase del Fosforo fino a 30 GPa.

I risultati sperimentali di questo studio, frutto della collaborazione tra ICCOM-CNR e LENS, forniscono per la prima volta una visione estremamente dettagliata del meccanismo che regola la formazione di legami tra gli strati del Fosforo ad alta pressione durante la transizione dalla fase A7 alla fase sc. In eccellente accordo con predizioni teoriche [2], l'analisi dei dati acquisiti a ESRF ha dimostrato l'esistenza di un meccanismo a due stadi per la transizione di fase A7-sc. Nel primo stadio il reticolo esagonale della fase A7 si converte rapidamente a 10.5 GPa in un reticolo cubico-semplice distorto. In questa fase l'angolo α raggiunge rapidamente il valore limite di 60.0° , ma gli atomi non occupano le posizioni atomiche attese nella struttura cubica-semplice. Nel secondo stadio, non ancora completo a 27.6 GPa, α rimane costante e gli atomi si spostano lentamente all'aumentare della pressione verso le posizioni attese nella struttura sc ($u \leq 0.250$).

Corrispondentemente, invece di una singola distanza tra primi vicini (d) come sarebbe lecito aspettarsi in accordo alla coordinazione ottaedrica con sei primi vicini della fase sc, si osservano due distanze interatomiche, una tra primi (d_1) e una tra secondi (d_2) vicini, entrambe rispetto a tre atomi. Vale inoltre la pena sottolineare il fatto che i valori di d_1 e d_2 non convergono nemmeno alla pressione più alta, in modo consistente all'evoluzione in pressione di u .

Queste osservazioni indicano che nell'intervallo di pressione 10.5-27.6 GPa, il Fosforo assume una struttura pseudo cubica-semplice (p-sc) e non una struttura cubica-semplice, come invece riportato in letteratura (Figure 2). Studi teorici indicano che a bassa pressione si ha un forte mescolamento orbitale $s-p$, responsabile della presenza di doppietti elettronici localizzati sugli atomi di Fosforo e della formazione delle strutture a strati A17 e A7, mentre ad alta pressione, in condizioni di più elevata densità, diventa dominante il contributo elettrostatico, che determina la coordinazione ottaedrica con 6 primi vicini tipica della fase sc. Per pressioni intermedie, la competizione dipendente dalla pressione tra questi due effetti da origine alla struttura p-sc, la cui esistenza ha importanti implicazioni.

Da un punto di vista chimico, la presenza di tre distanze interatomiche più corte e tre più lunghe correla la struttura p-sc alla A7, innalzando considerevolmente il limite di pressione in cui le strutture a strati del Fosforo possono essere stabilizzate. Inoltre la conoscenza del meccanismo di transizione tra la fase A7 e la fase sc e la comprensione degli effetti che lo determinano aprono nuove prospettive per la sintesi,

stabilizzazione e funzionalizzazione di sistemi a base di Fosforene.

Dal punto di vista della superconduttività, l'identificazione della struttura p-sc nell'intervallo di pressione

10-30 GPa fornisce una nuova evidenza sperimentale in grado di spiegare l'anomalia a lungo dibattuta riguardo l'evoluzione in pressione della temperatura critica T_c nella fase sc.

Ringraziamenti

Questo studio è stato finanziato dalla Commissione Europea attraverso il progetto ERC Advanced Grant "Phosfun: Phosphorene functionalization: a new platform for advanced multifunctional materials" (Grant Agreement No. 670173).

Lo studio è stato inoltre supportato "Deep Carbon Observatory (DCO) initiative under the project Physics and Chemistry of Carbon at Extreme Conditions", dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR) e da Ente Cassa di Risparmio Firenze con il progetto Firenze Hydrolab2.0. Gli autori ringraziano la European Synchrotron Radiation Facility per l'accesso ai servizi e all'utilizzo della radiazione di sincrotrone, in particolare M. Mezouar, A. Cairns, G. Garbarino per l'assistenza durante l'uso della beamline ID27 e J. Jacobs per l'assistenza nella preparazione delle celle.

Riferimenti

- [1] M. Batmunkh et al. Adv. Mater. 28, 8586-8617, (2016).
[2] K. T. Chan et al., Phys. Rev. B 88, 064517 (2013)

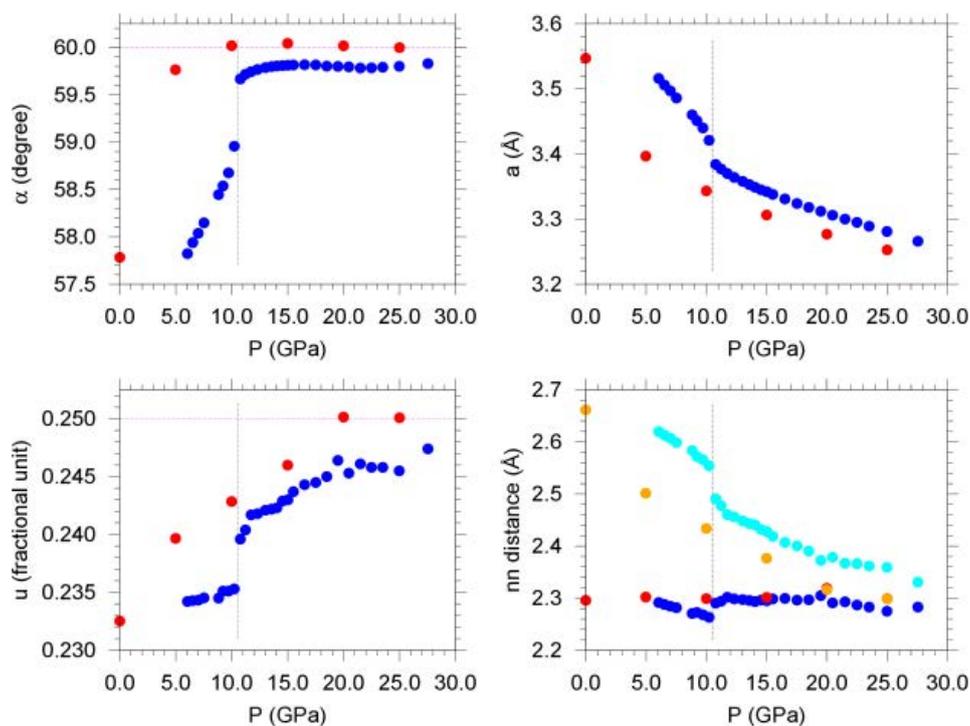
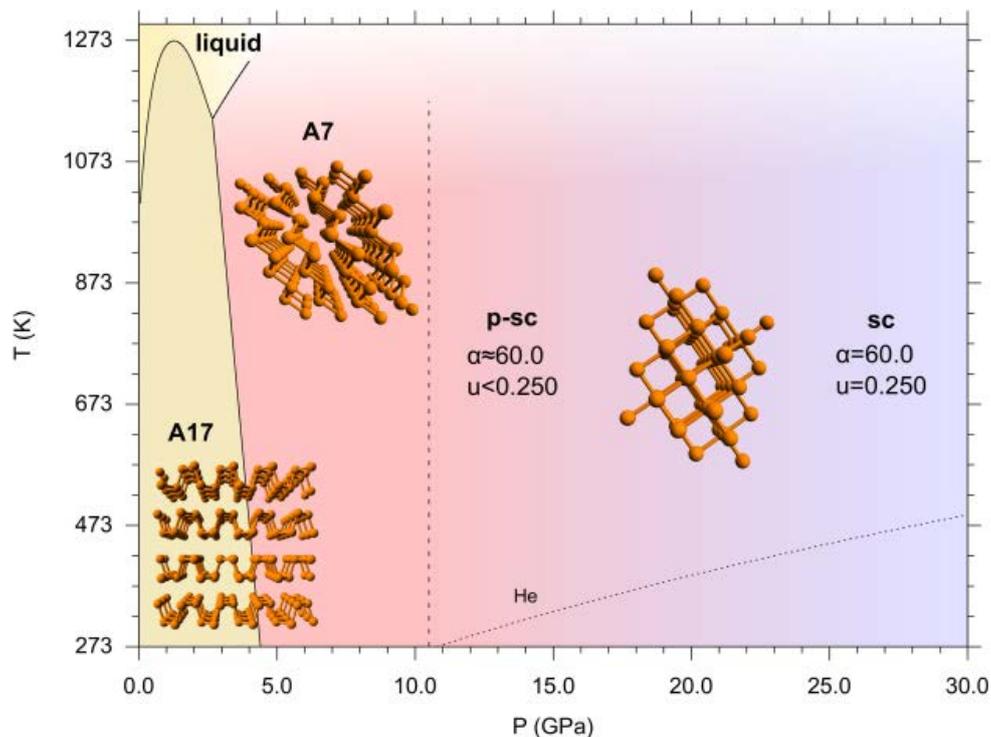


Figura 1. Evoluzione in pressione dell'angolo α (pannello in alto a sinistra), della posizione atomica u (pannello in basso a sinistra), del parametro reticolare a (pannello in alto a destra), e della distanza tra primi vicini nn (pannello in basso a destra) attraverso la transizione tra le fasi A7 e sc del Fosforo. I punti blu indicano i dati sperimentali di questo studio, mentre quelli rossi rappresentano i valori calcolati [2]. Nel caso di nn , i punti blu e celesti indicano rispettivamente le distanze tra primi (d_1) e secondi (d_2) vicini, mentre i punti rossi e arancioni indicano i corrispondenti valori calcolati [2]. La linea tratteggiata verticale a 10.5 GPa

indica la transizione di fase A7-sc riportata in letteratura. Le due righe tratteggiate orizzontali di colore rosa in corrispondenza del valore $\alpha=60.0^\circ$ (pannello in alto a sinistra) e $u=0.250$ (pannello in basso a sinistra) indicano i valori limite di queste grandezze nella fase sc al completamento della transizione di fase (D. Scelta, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2017, DOI: 10.1002/anie.201708368, Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission).

Figura 2. Diagramma di fase del Fosforo tra 0.0 e 30.0 GPa, in cui sono mostrati gli intervalli di pressione e temperatura all'interno dei quali le fasi A17, A7 e sc sono riportate essere stabili. La linea tratteggiata a 10.5 GPa marca la transizione tra le fasi A7 e sc in accordo alla letteratura attuale. I dati di questo lavoro a temperatura ambiente indicano che fino a 27.6 GPa il Fosforo non assume la struttura sc e che partire da 10.5 GPa fino alla pressione massima raggiunta esiste una struttura intermedia p-sc. Nella figura è riportata anche la curva di fusione di He (linea tratteggiata). Sono inoltre riportate le strutture del Fosforo nelle fasi corrispondenti, generate mediante raffinamento di Rietveld dei nostri dati, che evidenziano la transizione tra la struttura a strati A17 e A7 e la trasformazione tra la struttura a strati A7 e quella non-a-strati sc (D. Scelta, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, DOI: 10.1002/anie.201708368, Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission).



M. Serrano-Ruiz, Maurizio Peruzzini, Matteo Ceppatelli, Demetrio Scelta.