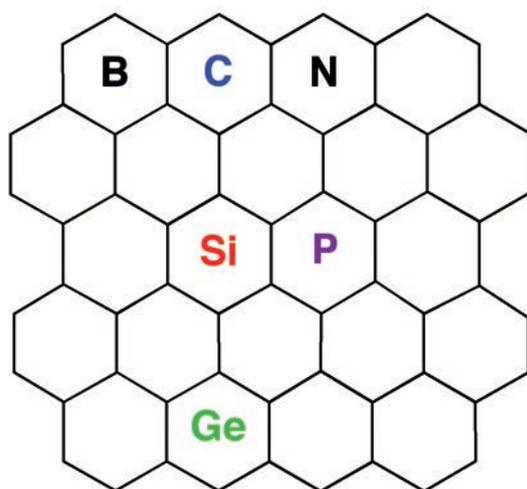




LA CARICA DEI CRISTALLI BIDIMENSIONALI

SILICENE, GERMANENE, FOSFORENE SONO SOLO ALCUNI DEI SOLIDI CRISTALLINI 2D STUDIATI NELL'ULTIMO DECENNIO SULLA SCIA DEL GRANDE CLAMORE SUSCITATO DAGLI ESPERIMENTI SUL GRAFENE. POTRANNO DIVENTARE QUESTI I MATERIALI ELETTRONICI DEL FUTURO? ESISTONO ALTERNATIVE MIGLIORI?



Solo fino a pochi anni fa, il termine grafene era quasi sconosciuto. Indicava semplicemente uno strato monoatomico "ideale" di atomi di carbonio con ibridazione sp^2 , precursore di tutte le forme grafite di varia dimensionalità e curvatura [1]. Poi, nel 2004 sono arrivati Geim e Novoselov con la loro tecnica "casalinga" di esfoliazione meccanica della grafite (il cosiddetto metodo del nastro adesivo) [2], ed è stato finalmente possibile studiare singoli strati di grafite - sia nella versione *free-standing* che depositata su un supporto - per comprenderne le eccezionali proprietà meccaniche, ottiche ed elettroniche [3].

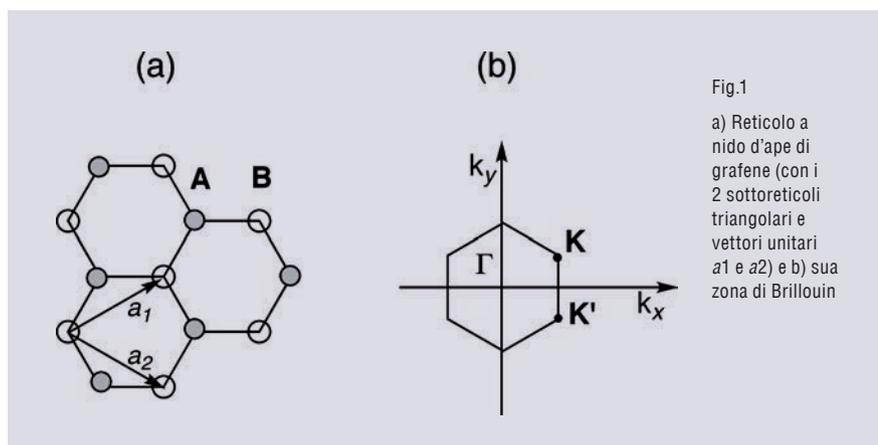
Oggi il grafene, inteso come solido cristallino 2D di spessore atomico o multistrato, è il materiale di gran lunga più studiato e continua a suscitare un grandissimo interesse. Un interesse accademico ma anche, e soprattutto,

industriale, pur nella certezza che enormi sforzi dovranno essere prodotti per superare le attuali difficoltà produttive su larga scala [4]. L'importanza strategica del materiale è testimoniata dagli investimenti europei in materia di ricerca applicata. Graphene-Flagship, una delle due Future&Emerging Technologies (FET) Flagship Initiatives finanziate dalla EU nel 2013, è l'iniziativa di ricerca più ambiziosa mai creata in ambito europeo [5]. Essa coordina 76 diversi gruppi (61 accademici, 14 industriali, 1 fondazione) in 17 Paesi europei (l'Italia partecipa con 7 gruppi). Le dimensioni enormi del consorzio di ricerca (recentemente esteso ad altri gruppi di ricerca) si accompagnano ad un finanziamento altrettanto straordinario (1 miliardo di euro in 10 anni) da condividere con l'altra iniziativa selezionata, lo Human Brain Project.

Grafene o grafano, in cerca di un band-gap

Il grafene ideale è costituito da un unico strato di atomi di carbonio planari assemblati in una struttura esagonale. Il cosiddetto reticolo a nido d'ape (*honeycomb*) può essere visto come costituito da atomi di carbonio di tipo A e B appartenenti a due sotto-reticoli triangolari interpenetrati con due atomi per cella unitaria (Fig. 1a). La corrispondente zona di Brillouin 2-D è caratterizzata dai due punti di Dirac K e K' della cella unitaria (Fig. 1b) dove sono posizionati i cosiddetti coni di Dirac (che rappresentano la dispersione elettronica nello spazio 3D del vettore momento cristallino k). Gli elettroni π del grafene monostrato si comportano infatti come fermioni di Dirac privi di massa, quasiparticelle relativistiche che si muovono alla velocità di Fermi (v_F) pari a $\approx 1 \times 10^6$ m/s.

Fin dalla prima descrizione della struttura di banda fu chiaro che il grafene, o grafite monostrato, è un semimetallo [6], cioè un semiconduttore con separazione di banda (*band-gap*, E_g) nulla. In realtà, il band-gap del grafene ha un valore infinitesimale e il grafene monostrato è un eccezionale conduttore di elettroni e buche (con valore di mobilità degli elettroni $>200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ per grafene *free-standing*, e $>15.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ nella versione supportata). È sufficiente però aggiungere un secondo strato grafiteico per ottenere un drastico abbassamento della mobilità delle



cariche senza peraltro rimuovere il problema principale, e cioè la mancanza di un band-gap. Un semiconduttore in cui la conducibilità non può assumere un valore pari a zero non può essere “spento”. Dunque, in un dispositivo elettronico a base di grafene monostrato non si può creare l’alternanza *on/off* dei segnali elettrici che è alla base dei circuiti digitali. Il modo attraverso il quale introdurre nella struttura di banda del grafene un band-gap senza perdere le sue eccezionali qualità è diventato quindi uno dei *leitmotiv* della ricerca nel settore. Accanto ai meno rischiosi metodi fisici (adsorbimento su un substrato, creazione di strutture nastriformi ecc.), metodi chimici si sono rivelati tanto efficaci quanto distruttivi. La modificazione più profonda è quella che si ottiene trasformando gli atomi di carbonio sp^2 planari in atomi tridimensionali. Il più semplice dei grafeni non planari è il cosiddetto *grafano* $\{(CH)_2\}_n$, prima previsto teoricamente [7] e successivamente ottenuto sperimentalmente [8]. Sebbene fosse stato previsto che l’esposizione diretta del grafene a idrogeno molecolare non avrebbe condotto al prodotto desiderato a causa dell’elevata energia di binding (sulla base di un valore di $\approx 2,4$ eV/atomo previsto nel caso della grafite), il grafano è stato preparato esponendo grafene monostrato direttamente a idrogeno atomico [8]. In questo modo, gli atomi di idrogeno reattivi attaccano la superficie grafenica da entrambi i lati favorendo la formazione di atomi di carbonio sp^3 stabili. La simmetria del solido bidimensionale rimane esagonale ma l’effetto più evidente è la corrugazione (*puckering* o *buckling*) delle maglie esagonali (Fig. 2), con gli atomi di carbonio A e B che vanno a distribuirsi in due piani paralleli posi-

zionati sopra e sotto il piano grafenico originale (ad una distanza interplanare calcolata di $0,45$ Å). E se la distanza C-C risulta incrementata da $1,42$ Å a $1,52$ Å, la periodicità nel piano (rappresentata dalla distanza d) osservata nel grafano [8] risulta ridotta di ca. il 5% rispetto al valore corrispondente di $2,46$ Å riportato nel grafene [9].

Il successo nella sintesi del grafano è stato però accompagnato da una abbastanza prevedibile osservazione. Il grafano mantiene alcune caratteristiche importanti del grafene (flessibilità, carattere 2D) ma diventa un isolante (o, se si preferisce, un semiconduttore a larga separazione di banda) con un E_g calcolato di $3,6-5,9$ eV. Altre forme di grafano (tra cui la cosiddetta forma *nanoribbon*) sono attualmente allo studio per verificare la relazione tra struttura locale, valore della separazione di banda e possibili applicazioni [10, 11].

Silicene

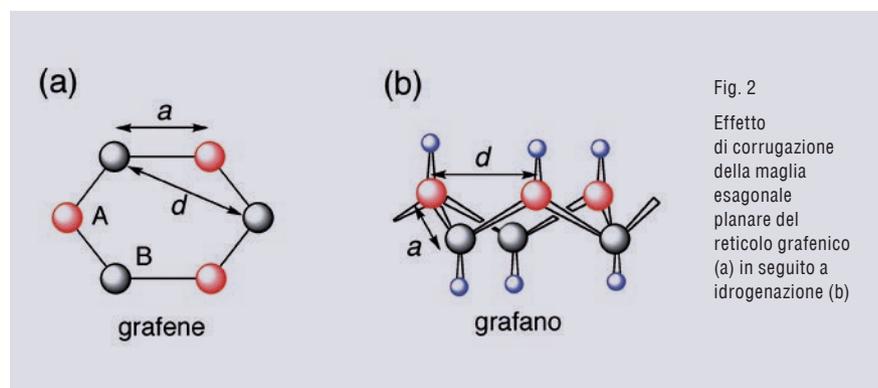
Prima ancora che si cominciasse a studiare il grafene sperimentalmente, alcuni si erano

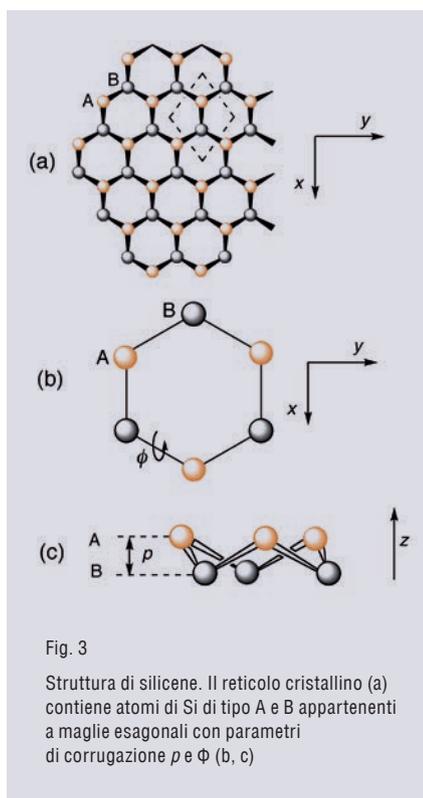
già spinti a prevedere le caratteristiche elettroniche di analoghi strutturali del grafene contenenti elementi più pesanti del gruppo 14, come silicio e germanio.

La previsione teorica di un analogo del grafene contenente silicio nasceva dall’idea di verificare la possibile esistenza di nanotubi di questo elemento [12]. Tale convinzione si misurò ben presto con un risultato in qualche modo problematico. I calcoli teorici prevedevano un’instabilità significativa per uno strato perfettamente planare di atomi di silicio sp^2 con reticolo esagonale [13]. A conferma della generale scarsa tendenza a formare legami multipli, il silicio preferisce una ibridizzazione sp^3 , e l’effetto netto è quello di stabilizzare uno strato monoatomico (battezzato *silicene*) con discreta corrugazione. Molto si è discusso sulla causa di questo effetto, e la spiegazione più plausibile consiste in una pseudo-distorsione di Jahn-Teller della struttura perfettamente planare [14].

Pur nella versione corrugata, per il silicene monostrato è previsto un reticolo con la stessa simmetria del grafene (Fig. 3). La differenza consiste nel fatto che gli atomi A e B dei sottoreticoli appartengono a piani paralleli separati dalla distanza p calcolata in $0,44-0,75$ Å. L’entità di questa corrugazione può essere valutata anche attraverso il cosiddetto *angolo di puckering* (ϕ) [15], il cui valore è stato recentemente stimato in $36,8^\circ$ [14].

Dunque il silicene planare non è stabile, non esiste in natura, così come in natura il silicio non presenta una fase cristallina come la grafite. Di conseguenza, oltre a non avere la possibilità di “sfogliare” un qualche tipo di silicio di bulk per ottenere silicene monostrato, uno strato monoatomico di silicene comunque preparato aderirebbe immediatamente ad una





superficie. L'importante è fare in modo che il silicio si depositi su superfici che non provochino forti interazioni o che formino dei legami diretti. Ag(111) si è rivelato un substrato molto adatto allo scopo, e ciò ha permesso di preparare sperimentalmente silicene epitassiale [16, 17] e di verificare le previsioni teoriche.

Ma se la struttura cristallina del silicene presenta una significativa differenza rispetto a quella del grafene, la sua struttura elettronica sembra essere identica. Anche per il silicene la teoria prevede un comportamento da semimetallo, band-gap nullo e trasportatori di carica, come fermioni di Dirac, privi di massa [18]. A differenza del grafene, però, la presenza di corrugazione dentro la struttura 2D introduce un vantaggio che potrebbe essere di non poco conto. La struttura di banda del solido risulta cioè modificabile attraverso l'applicazione di un campo elettrico ortogonale. Questo, provocando la rottura della simmetria tra i due sottoreticoli A e B del reticolo a nido d'ape, va ad aprire un band-gap nella struttura di banda del cristallo che risulta modulabile in funzione della forza del campo applicato [19, 20].

Germanene e germanano

Un solido bidimensionale composto di soli atomi di germanio apparentemente dovrebbe avere la stessa struttura cristallina del silicene e lo stesso comportamento da semimetallo del tipo Dirac [21]. Se esistesse, il *germanene* potrebbe avere un band-gap modulabile esattamente come il suo congenere più leggero [19]. Tuttavia, finora nessuno è riuscito a ottenere germanene depositato né tantomeno isolato. Questa circostanza, piuttosto che rappresentare una iattura, ha spinto la ricerca in direzione di derivati più stabili. Attraverso una tecnica già nota come *deintercalazione topotattica*, alcuni ricercatori hanno indotto la trasformazione di un intercalato di Ge in un solido cristallino a strati [22]. Più in particolare, il trattamento con acido cloridrico di β -CaGe₂ - in cui strati di atomi di Ge legati in maniera covalente sono intervallati da ioni calcio interstiziali - ha permesso di ottenere l'idruro di germanio esteso $\{(GeH)_2\}_n$ o *germanano* [23]. Una volta preparato, il germanano di bulk (un solido nero-argenteo) può essere sfogliato meccanicamente per dare strati singoli fortemente corrugati di GeH con reticolo esagonale. Sebbene questo solido sembrerebbe non presentare più i cosiddetti coni di Dirac, la mobilità dei trasportatori di carica è prevista nell'ordine dei $18.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, un valore che, se confermato, sarebbe molto più elevato di quelli osservati sia nel germanano di bulk che nel Ge di bulk.

Un altro interessante aspetto del germanano è la previsione di un band-gap diretto di circa 1,6 eV (a fronte di un band-gap indiretto di 0,67 eV nel Ge), valore che ne fa un interessante semiconduttore intrinseco. Tuttavia, a differenza del grafano che perde idrogeno per annealing tornando a formare grafene, il germanano non è sufficientemente stabile nei confronti dell'ossidazione [22]. Se riscaldato a $T > 75 \text{ }^\circ\text{C}$, il germanano comincia ad amorfizzare prima ancora di raggiungere la temperatura di deidrogenazione (circa $200 \text{ }^\circ\text{C}$) [24]. Ovviamente questa caratteristica negativa potrebbe limitare l'uso di questo solido 2D in dispositivi elettronici a meno di non stabilizzarlo attraverso modificazione chimica o in abbinamento con altri solidi 2D [25].

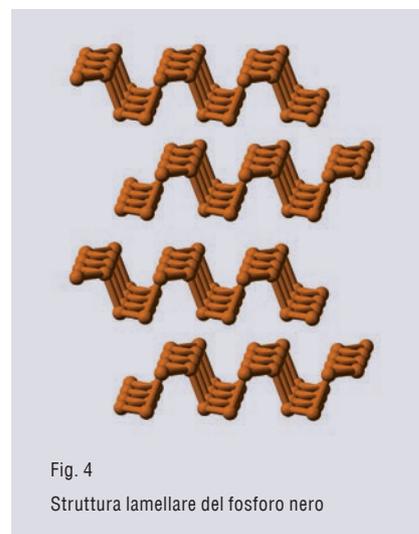
Ultimo venne il fosforo

Oltre a prefigurare la sintesi di nuovi solidi 2D, alcuni ricercatori hanno pensato anche di guardare ai materiali già esistenti proprio nel-

la scia di quanto fatto per il grafene. È il caso del cosiddetto *fosforo nero*, cioè della più stabile tra le varie forme di fosforo elementare - nero, bianco, rosso, violetto - il cui colore è direttamente legato ad un band-gap naturale. Con una struttura a strati simile a quella della grafite per quanto riguarda la connettività degli atomi nello strato - ma con una separazione di van der Waals molto più pronunciata di oltre 5 \AA - e corrugazione nelle maglie esagonali del reticolo a nido d'ape dovuta ad atomi di P sp^3 (Fig. 4), il fosforo nero è un semiconduttore con band-gap di 0,3-0,4 eV [26]. Come nel caso della grafite, il fosforo nero può essere esfoliato meccanicamente fino ad ottenere *fosforene* monostrato o in forma aggregata costituita da pochi strati sovrapposti [27].

Che il fosforo nero possieda caratteristiche potenzialmente molto interessanti per applicazioni elettroniche è confermato dal fatto che il fosforene monostrato ha un band-gap naturale previsto di $\approx 2 \text{ eV}$, e che il suo valore può essere ulteriormente ridotto di $\approx 0,2 \text{ eV}$ per ogni ulteriore strato che si va ad aggiungere al primo. Questo ha permesso di fabbricare transistor a effetto di campo (FET) utilizzando fosforo nero cristallino multistrato di spessore variabile fino a pochi nm. I risultati migliori in termini di performance del transistor (con valore di mobilità fino a $1.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sono stati osservati per uno spessore di 10 nm [28].

Sulla scorta della conoscenza ottenuta dallo studio di diverse morfologie del grafene, recentemente sono state previste e studiate



strutture di fosforene a nastro. I cosiddetti *nanoribbon* di fosforene sembrano mostrare buone proprietà elettroniche e proprietà termoelettriche molto promettenti [29].

Ma la corsa alimentata dalla natura lamellare del fosforo nero è solo all'inizio. Il più recente sviluppo prevede una seconda forma lamellare di fosforo derivata dal fosforo nero. Secondo studi teorici, la presenza di determinate dislocazioni può indurre la conversione del fosforo nero a simmetria ortorombica - in cui è presente un profilo di strato con conformazione *arm-chair* - in una seconda forma lamellare a simmetria esagonale il cui profilo è del tipo a *zig-zag* [30]. In questa nuova forma, denominata *fosforo blu*, la separazione di van der Waals tra due strati successivi è di 5,63 Å, l'energia dell'interazione che tiene insieme gli strati ha un modesto valore calcolato di 6 meV/atomo, e la separazione di banda prevista per un monostrato è di ≈2 eV. I calcoli teorici supportano la conclusione che la forma esagonale possa essere altrettanto stabile di quella ortorombica, e che entrambe le forme di fosforo lamellare potrebbero essere prodotte per deposizione su un substrato che abbia la stessa simmetria e una costante di cella paragonabile. Nel caso del fosforo blu i migliori candidati potrebbero essere solidi lamellari esagonali come MoS₂ o superfici di Zr(0001), Sc(0001), mentre per depositare fosforo nero ci si dovrebbe orientare verso substrati con reticoli rettangolari [30].

Un mondo a strati

I nanomateriali bidimensionali che nell'ultimo decennio hanno attratto l'interesse di un vasto numero di ricercatori sono generalmente derivati da materiali già lamellari nella loro struttura di bulk. I casi della grafite, del nitrato di boro esagonale o *boronitrene* h-BN (la cosiddetta grafite bianca) e dei dicalcogenuri ME₂ (E = S, Se, Te) sono oggi i più noti [31], ma il panorama dei solidi lamellari che potrebbero essere esfoliati fino ad ottenere strutture monostrato o costituite da pochi strati è già così vasto che i prossimi anni potrebbero vedere un'esplosione di risultati in questo campo.

Già oggi c'è un campo che si sta consolidando, quello delle cosiddette *eterostrutture* di van der Waals [32]. Ci riferiamo a quei solidi mantenuti insieme da forze di van der Waals che nascono assemblando strati di materiali diversi, creando architetture inesistenti in natura, e difficilmente ottenibili solo per esfoliazione o solo per crescita epitassiale. Come

ci ricorda Geim [32], il processo ricorda l'assemblaggio di mattoncini Lego che si impilano perfettamente avendo maschere preformate complementari. Se i pezzi del Lego si chiamano grafene, fluorografano ((CF)_n), h-BN, MoS₂, ecc., è possibile prefigurare e realizzare l'alternanza di strati conduttori, isolanti o semiconduttori in fogge praticamente infinite e con funzioni molto differenziabili.

Il prodotto più recente di questo nuovo filone della ricerca sul grafene è stato ottenuto depositando grafene esfoliato su MoS₂ [33]. Al contrario della grafite e dell'h-BN, il solido lamellare esagonale MoS₂ garantisce una scarsa interazione tra grafene e substrato anche a causa di un piccolo ma significativo mismatch tra le costanti di cella dei due materiali. Il risultato è un substrato dalla superficie inerte, pulita e minimamente invasiva. Questo, abbinato alla caratteristica di semiconduttore di MoS₂, permette al grafene di mantenere ed esprimere le sue eccezionali caratteristiche di conduttore [33].

Il gioco è appena cominciato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Neve, Carbonio. Storia di un materiale del futuro, Aracne Editrice, 2011.
- [2] K.S. Novoselov *et al.*, *Science*, 2004, **306**, 669.
- [3] A.H. Castro Neto *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109.
- [4] M. Peplow, *Nature*, 2013, **503**, 327.
- [5] <http://graphene-flagship.eu/>
- [6] P.R. Wallace, *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 622.
- [7] J.O. Sofo *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 153401.
- [8] D.C. Elias *et al.*, *Science*, 2009, **323**, 610.
- [9] Un valore calcolato più elevato per la costante di cella (2,51 Å) è stato riportato recentemente in H. Sahin *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2010, **81**, 205417.
- [10] Y. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 9356.
- [11] C. Zhou *et al.*, *Nanoscale Res. Lett.* 2014, **9**, 26.
- [12] K. Takeda, K. Shiraishi, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 14916.
- [13] G.G. Guzman-Verri *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 075131.
- [14] D. Jose, A. Datta, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 593.
- [15] A.L. Esteban *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 10440.
- [16] P. Vogt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**,

155501.

- [17] B. Feng *et al.*, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 3507.
- [18] L. Chen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**, 056804.
- [19] Z. Ni *et al.*, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 113.
- [20] N. Drummond *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2012, **85**, 075423.
- [21] S. Cahangirov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 236804.
- [22] E. Bianco *et al.*, *ACS Nano*, 2013, **7**, 4414.
- [23] O. Pulci *et al.*, *Europhys. Lett.*, 2012, **98**, 37004
- [24] S. Jiang *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 3185.
- [25] K.J. Koski, Y. Cui, *ACS Nano*, 2013, **7**, 3739.
- [26] R.W. Keyes, *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 580.
- [27] H. Liu *et al.*, *ACS Nano*, 2014, **8**, 4033.
- [28] L. Li *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 2014, **9**, 372.
- [29] J. Zhang *et al.*, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 6052.
- [30] Z. Zhu, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, 2014, **112**, 176802.
- [31] S.Z. Butler *et al.*, *ACS Nano*, 2013, **7**, 2898.
- [32] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, *Nature*, 2013, **499**, 419.
- [33] C.-P. Lu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2014, **113**, 156804.

The Surge of 2-D Materials

Following the successful experiments on graphene in the last decade, silicene, germanene, fosforene are enlarging the family of 2D crystalline materials. Will they compare to graphene in the race to become the electronic materials of the future? Is there any better alternative?

FRANCESCO NEVE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA E TECNOLOGIE
CHIMICHE

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

F.NEVE@UNICAL.IT