INNOVAZIONE

FRANCESCO NEVE DIPARTIMENTO DI CHIMICA E TECNOLOGIE CHIMICHE UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA F.NEVE@UNICAL.IT

LA RIVOLUZIONE 2D. Solidi Per l'elettronica post-grafene

Nei laboratori di tutto il mondo si lavora alacremente alla ricerca di nuovi materiali 2D che possano coniugare gli aspetti straordinari del grafene con quelli dei semiconduttori più affermati. Da quelli elementari (2D-eni) a quelli misti, diverse classi di solidi 2D già disponibili o considerati alla portata dei ricercatori si candidano a sostituire il silicio nei dispositivi elettronici del prossimo futuro.



George Whitesides, il celebre chimico dell'Università di Harvard, è solito fare previsioni sul futuro della scienza, e della chimica in particolare. Ci aveva già provato nel 1990 [1], ed è tornato a farlo di recente [2]. Più che prevedere, questa volta ha cercato di indicare le tante possibili direzioni che la chimica potrebbe prendere per restare una disciplina centrale e rispondere alla sfida di altre discipline considerate più eccitanti e "necessarie" dall'opinione pubblica. Nell'individuare una lunga lista di problemi di cui la chimica si dovrebbe occupare, Whitesides cita tra gli altri quello di immaginare (e quindi trovare il modo di pre-

50

parare) *materiali impossibili*. Questo termine è quello che più facilmente ci viene alla mente parlando di *grafene*, il materiale bidimensionale monoatomico per eccellenza che ha lanciato la rivoluzione 2D nel 2004 [3], e la cui esistenza nel mondo reale era ritenuta impossibile.

Mentre le straordinarie proprietà del grafene andavano rivelandosi, chimici, fisici e scienziati dei materiali hanno cominciato subito a cercare altri materiali impossibili e con proprietà altrettanto clamorose. Era infatti previsto che solidi 2D come il grafene presentassero proprietà ottiche ed elettroniche significativamente diverse da quelle di bulk a causa del

confinamento elettronico e della mancanza di interazioni tra gli strati. L'obiettivo diventò quello di creare altri solidi 2D stabili di spessore atomico (quindi intrinsecamente planari), possibilmente con una separazione nella struttura di banda elettronica (assente nel grafene ideale) per consentirne l'impiego come semiconduttori. Due sono state le direzioni principali prese dalla ricerca per realizzare questo paradigma. La prima ha portato a scandagliare dalle parti del carbonio o nelle sue immediate vicinanze alla ricerca di nuovi fasi solide di spessore nanometrico o subnanometrico. La seconda è stata quella di attingere a un repertorio di materiali già esistenti e di "lavorarli" fino ad ottenere qualcosa di simile al grafene. In questi anni le due direzioni si sono incrociate molte volte, spesso attingendo e mutuando conoscenza sia nel campo teorico che in quello sperimentale e applicativo.

A spasso in flatlandia: tra boronitrene e grafene

Il nitruro di boro (BN) è un materiale sintetico composto da carbonio e boro in quantità equimolari ed è isostrutturale con il carbonio. Come il carbonio, il BN di bulk esiste in due forme più comuni, una forma densa cubica (come il diamante), c-BN, e una a strati esagonale (come la grafite), h-BN. Fino agli anni Novanta si pensava che h-BN fosse la forma termodinamicamente favorita in condizioni normali, mentre oggi la tesi più accreditata è che sia la forma cubica ad essere quella più stabile [4].





Fig. 1 - Vista di h-BN (a sinistra) e grafite lungo la direzione di stacking (adattata da rif. 4)

Grafite e h-BN (chiamato anche grafite bianca) sono straordinariamente simili da un punto di vista strutturale. Entrambi hanno un reticolo 2D a nido d'ape perfettamente planare con legami covalenti forti nel piano (d_{c.c}=142 pm, $d_{\text{R,N}}$ =145 pm) e legami molto più deboli tra i piani (debolmente ionici nel caso di h-BN). Ma mentre i parametri cristallini dei due solidi esagonali sono molto simili (a_{RN} =250 pm, a_{c} =246 pm, c_{BN} =666 pm, c_{c} =670 pm), la loro struttura elettronica è molto diversa, essendo h-BN un isolante con un *band-gap* (E_{a}) diretto di 5-6 eV (i.e. un semiconduttore ad ampio band-gap) mentre la grafite notoriamente è un semimetallo. Questa profonda differenza è una conseguenza diretta della diversa natura degli atomi costituenti e si manifesta in una diversa seguenza di stacking degli strati. Infatti, mentre la grafite altamente cristallina possiede una sequenza di stacking di Bernal di tipo AB, h-BN possiede un ordine di stacking di tipo AA (o AA' se si considera la diversità tra B ed N) che porta gli atomi di B di uno strato a sovrapporsi con quelli di N di strati adiacenti (e viceversa) (Fig. 1).

Considerata la facilità con cui i piani grafitici si sfaldano nella direzione parallela ai piani stessi, non sorprende che una delle applicazioni più note della grafite sia quella di lubrificante. La perfetta somiglianza strutturale della grafite con h-BN spiega l'uso di quest'ultimo per il medesimo scopo, sebbene con notevoli differenze. Infatti, se l'alto potere lubrificante della grafite è da attribuirsi anche alla presenza di gas (ossigeno, vapor d'acqua, ecc.) adsorbito sugli strati superficiali, l'impiego di h-BN come lubrificante è particolarmente utile ed efficace sotto vuoto o in assenza d'aria (ad esempio nello spazio). L'uso alternativo di h-BN rispetto alla grafite vale anche in molti altri casi o condizioni nei guali il materiale a base di carbonio è meno efficace (ambienti particolarmente ossidanti) o addirittura troppo scuro (cosmetica, materiali dentali).

Come tutti i solidi di bulk intrinsecamente lamellari e privi di legami forti tra gli strati, sia la grafite che h-BN possono essere modificati (Fig. 2) per intercalazione (ed eventuale deintercalazione), nonché subire esfoliazione meccanica (il cosiddetto peeling), acustica (in dispersioni liquide), o chimica nelle condizioni di temperatura e solvente più opportune [5, 6]. L'esfoliazione micromeccanica applicata con successo da Geim e Novoselov alla grafite per produrre grafene monostrato [3] ha permesso di ottenere monostrati anche da altri solidi lamellari, incluso il h-BN [7]. Tuttavia nel caso del h-BN la stabilità del monostrato ottenuto (denominato boronitrene in assonanza con grafene) è di molto inferiore a guella del grafene a causa della sua marcata tendenza alla riaggregazione [4]. Altre differenze tra boronitrene e grafene monostrato sembrano essere più favorevoli al h-BN ad elevate temperature. Infatti, se il grafene monostrato comincia a reagire con ossigeno intorno ai 250 °C, il h-BN monostrato comincia ad ossidarsi solo intorno ai 700 °C, e resiste fino a circa 850 °C [8]. Considerando sia le caratteristiche del boronitrene più simili a quelle del grafene (alta trasparenza, alta conducibilità termica ed elevata resistenza meccanica) che quelle antitetiche (conducibilità elettrica trascurabile, instabilità nella forma di monostrato isolato) si comprende come questo materiale sia immediatamente sembrato il materiale complementare ideale per ottenere eterostrutture verticali di grafene supportato su boronitrene.

Completare il lavoro: dal grafene al plumbene

Come abbiamo anticipato, la prima e più naturale scelta per il nuovo materiale 2D di Dirac (in cui gli elettroni sono fermioni di Dirac privi di massa e la mobilità dei trasportatori di carica raggiunge valori altissimi) è stata quella di cercare nello stesso gruppo del carbonio. Due difficoltà - una reale, l'altra meno - sono state subito evidenti per gli altri elementi del gruppo 14. La prima è che nessuno degli elementi più pesanti possiede una fase lamellare stabile (anzi la più stabile come nel caso del carbonio) da cui eventualmente partire per creare un monostrato free-standing, cioè libero da interazioni al punto da essere considerato autosostenuto. Ma se l'approccio a un materiale sintetico poteva non essere proibitivo, più difficile sembrava contrastare la naturale



Fig. 2 - Metodi di manipolazione di solidi cristallini lamellari



Fig. 3 - Vista dall'alto di una porzione del reticolo cristallino 2D di monostrato ideale di silicene, germanene o stannene (a), con relativa maglia esagonale nonplanare (vista laterale, b)

tendenza di questi elementi ad assumere più facilmente un'ibridazione *sp*³.

Anni di ricerche hanno ora dimostrato non solo che esiste la possibilità teorica di monostrati di Si e Ge stabili [9], ma che è possibile prepararli sperimentalmente e che è necessario depositarli su un substrato per stabilizzarli [10-13]. Oltre all'instabilità dei monostrati nonsupportati, l'unico prezzo da pagare per questo risultato è la deformazione spontanea delle maglie planari del reticolo esagonale a nido d'ape, misurabile attraverso la cosiddetta *altezza di buckling* Δ che naturalmente diventa sempre più pronunciata scendendo lungo il gruppo (Fig. 3).

Ma mentre la corrugazione permette di mantenere la natura 2D dello strato (semplicemente posizionando ad altezza diversa i due sottoreticoli triangolari del reticolo esagonale), la conseguenza più importante del buckling è che, pur diventando biatomico, il monostrato mantiene un comportamento da semimetallo con band-gap nullo (come nel piatto grafene) fino allo stagno. È pertanto previsto che dal punto di vista elettronico le forme elementari 2D di Si (*silicene*), Ge (*germanene*), e Sn (*stannene*) [14] si comportino in maniera analoga al grafene. A conferma di ciò, ricercatori statunitensi e italiani hanno recentemente assemblato un transistor a effetto di campo (FET) basato su silicene [15], usando la necessaria precauzione di incapsulare il silicene per preservarlo dall'indesiderata ossidazione all'aria [16]. Bisogna tuttavia aggiungere che il comportamento elettronico dello stannene è fortemente condizionato dalla natura del substrato su cui è depositato [14] e che bisognerà attendere altre conferme sperimentali.

La ricerca di altre forme elementari 2D (2D-eni) del gruppo 14 è stata completata calcolando la stabilità del plumbene (piombo 2D). Per l'elemento più pesante del gruppo (e con un forte accoppiamento spin-orbita) è stato previsto che la stabilità di un eventuale monostrato possa essere raggiunta in una fase caratterizzata ancora da un reticolo esagonale (con sottoreticoli triangolari A e B) ma con un elevato grado di buckling (altezza di buckling Δ di 164 pm e distanza Pb-Pb di 289 pm) e con caratteristiche metalliche [17]. Si sarebbe potuto già concludere che per i 2D-eni del gruppo 14 l'aumento del numero atomico coincide con il progressivo passaggio da una struttura 2D planare (C) ad una con grado di buckling basso e crescente (Si<Ge<Sn), ad una fortemente buckled (Pb). Calcoli più recenti tuttavia hanno portato a prevedere per il plumbene una struttura alternativa con buckling ancora

moderato (altezza di buckling Δ di 93 pm e distanza Pb-Pb di 299 pm) e con separazione di banda tipica di un semiconduttore (E = 0,42 eV) [18]. Lo stesso studio teorico ha mostrato che si potrebbe avere una struttura con buckling ancora più ridotto rivestendo chimicamente il monostrato di plumbene con atomi X (X-decorated plumbene), in analogia con quanto già fatto sperimentalmente nel caso del carbonio o del germanio [18]. La previsione è quella di nuovi monostrati PbX (X = H, F, Cl, Br, I) che abbinerebbero l'interessante caratteristica di possedere un band-gap di ~ 1 eV a quella di rappresentare una nuova classe di isolanti topologici 2D con effetto Hall guantistico di spin [18]. In questi solidi 2D gli elettroni dovrebbero circolare liberamente e senza liberare calore solo lungo i bordi esterni [19].

2D-eni del gruppo 15: dal fosforene all'antimonene

La possibilità di aprire un gap nella struttura di banda elettronica di 2D-eni del gruppo 14 è stata effettuata con successo già a partire dal grafene utilizzando stimoli esterni non permanenti (campi elettrici, stress meccanico, ecc.) o attraverso precise modifiche topologiche del monostrato (strutture nastriformi, ecc.). Altre modificazioni sono ottenibili operando sulla simmetria dello strato (creando strutture multistrato) o giocando sulle caratteristiche del substrato nel caso di monostrati supportati ottenuti per deposizione o trasferimento. Tuttavia la possibilità di avere monostrati con un band-gap intrinseco (cioè naturale) è largamente da preferire per ovvie ragioni, ed è questo il motivo principale che ha spinto a cercare 2D-eni anche nel gruppo 15. E se per gli elementi del gruppo 14 si è passati dalla previsione teorica di fasi 2D stabili alla loro preparazione (e in qualche caso all'impiego) nel giro di 5-6 anni, per gli elementi del gruppo 15 i progressi sono stati ancora più tumultuosi. In questo gruppo, con l'ovvia eccezione dell'a-

zoto, nel bulk gli elementi presentano molti polimorfi, alcuni dei quali con una struttura lamellare sfogliabile. Ad esempio, il fosforo presenta una fase lamellare stabile *detta fosforo nero* (α -P), facilmente ottenibile dal fosforo bianco per riscaldamento ad alta pressione, in cui si ha un impaccamento di tipo *AB* degli strati con ripetizione di 530 pm, e in cui cia-





Fig. 4 - Profilo di fosforeni (α , β , δ , e γ) e valore di band-gap di monostrato calcolato mediante metodo DFT-PBE (rif. 23)

scuno strato presenta un reticolo a nido d'ape con maglie esagonali fortemente corrugate per via dell'ibridizzazione *sp*³ degli atomi di P (struttura *puckered*) [20].

Il fosforo nero è un semiconduttore intrinseco con band-gap di ~0.3 eV e, come nel caso della grafite, il solido può essere esfoliato meccanicamente fino ad ottenere fosforene monostrato o pluristrato. Per il fosforene è previsto un band-gap diretto di ~1 eV, aprendo la strada ad applicazioni in campo elettronico [21, 22]. Il fosforene dovrebbe presentare diversi vantaggi rispetto al grafene. Innanzitutto, le sue proprietà dovrebbero essere meno influenzate dalla presenza di difetti, consentendo al fosforene di mantenere stabilità ed efficienza nonostante imperfezioni o eventuali interazioni tra gli strati (come nel fosforene multistrato). Un problema invece potrebbe essere costituito dalla sua elevata elettronegatività che lo porta a reagire con altri elementi, quindi è probabile che gli strati di fosforene dovranno essere sigillati per poter durare a lungo.

La scoperta del fosforene α -P è stata immediatamente seguita dalla previsione teorica di altre possibili fasi semiconduttrici del fosforene. Ad oggi sono previste quattro fasi stabili in varie condizioni (α -P, β -P, γ -P e δ -P) in cui il monostrato di atomi di fosforo presenta un reticolo a maglie esagonali non planari a diverso grado di corrugazione: due con struttura cosiddetta *puckered* come nel fosforo nero (dette α -P (fosforo nero) e δ -P), e altre due, meno corrugate, con struttura *buckled* (β -P (il cosiddetto fosforo blu) e γ -P) [23]. Per distinguere le diverse fasi del fosforene e valutarne il grado di corrugazione si può rappresentare il profilo di strato che risulterà del tipo *armchair* per le strutture *puckered* (α , δ) e zig-zag per quelle *buckled* (β , γ) (Fig. 4).

La ricerca sul fosforene ha prontamente stimolato quella su altri 2D-eni dello stesso gruppo. A differenza del fosforo, l'arsenico (grigio) e l'antimonio (ma anche il bismuto) cristallizzano in una struttura romboedrica con un reticolo esagonale poco corrugato e impaccamento ABC degli strati (fase β , struttura *buckled* simile sia a quella di β -P che a quelle di silicene, germanene e stannene). Nel corso del 2015 sono apparsi diversi studi teorici che hanno dimostrato la stabilità di monostrati di arsenene (2D β -As) e antimonene (2D β -Sb) proprio a partire dalla forma cristallina di bulk [24-26]. La stabilizzazione della fase β (rispetto ad altre possibili fasi, anche con struttura puckered) è giustificata dal maggiore coinvolgimento degli orbitali p nella formazione dei legami intrastrato tra atomi formalmente sp³. Come conseguenza, l'angolo di buckling θ si avvicina ai 90° nel bulk (β -As(bulk) θ =97°, β -Sb(bulk) θ =93°), e ancor di più nel monostrato (β -arsenene, θ =92°, altezza di buckling

135 pm; β -antimonene, θ =91°, altezza di buckling 155 pm) [25].

Il risultato più importante degli studi su arsenene e antimonene è costituito dalla previsione che il passaggio dalla struttura di bulk a quella di monostrato è accompagnata da un brusco cambiamento delle proprietà elettroniche da semimetalliche a semiconduttrici. β -Arsenene e β -antimonene sono infatti semiconduttori con band-gap indiretto di 2,5 e 2,3 eV, rispettivamente [25]. Inoltre è interessante notare che una leggera pressione potrebbe indurre una transizione *indiretto-diretto* nel band-gap di ciascuno dei due monostrati.

Solidi 2D e mercato

Mentre la ricerca è proiettata verso la sintesi di fosforene e arsenene di buona qualità [27, 28], mentre le applicazioni di fosforene in campo elettronico cominciano ad arrivare [29] e si assemblano eterostrutture di fosforene con grafene o h-BN [30], il mondo dell'elettronica si interroga sulla strada migliore da prendere e se procedere nella scia della cosiddetta legge di Moore. Questa legge prevede che il numero di transistor per circuito integrato o microprocessore grosso modo raddoppi ogni due anni. I semiconduttori sono alla base del funzionamento dei transistor, e dal 1971 questi richiedono prevalentemente silicio 3D purissimo. Per garantire potenza di calcolo crescente, costi unitari sempre più contenuti e trasportabilità dei dispositivi elettronici è dunque necessario ricorrere a transistor sempre più piccoli. Tuttavia, se già oggi per fare un circuito integrato si utilizzano normalmente transistor da 32/22 nm con punte di 14 nm (per un totale attualmente superiore ai due miliardi di transistor per microprocessore), la possibilità di miniaturizzazione del silicio non è infinita e questo ci sta conducendo rapidamente verso un limite fisico oltre il quale sarebbe impossibile usare silicio senza perdere le sue proprietà. La scoperta del grafene, e di tutti i materiali 2D

venuti al seguito, ha fatto intravedere la possibilità di manipolare materiali costituiti da un unico strato atomico spesso qualche centinaio di pm, o al più da pochi strati, rimanendo a dimensioni nanometriche o subnanometriche (1 nm = 1000 pm). Che si tratti dell'inizio di una vera e propria rivoluzione tecnologica come evocato nel primo numero di *Nature Review*



Fig. 5 - Band-gap di solidi 2D di dimensioni atomiche attualmente disponibili

Materials da Mildred Dresselhaus, la regina del carbonio del MIT, non è certo [31], ma è sufficiente per spiegare il motivo dello straordinario interesse verso solidi 2D semiconduttori, cioè dotati di quel band-gap che garantisce la possibilità di "accendere" e "spegnere" la conducibilità elettrica di questi materiali.

A questo punto può essere interessante andare a vedere quale sia l'attuale disponibilità (e costo) di semiconduttori 2D. Accanto al fosforene, finora il migliore esempio di semiconduttore 2D a singolo elemento, troviamo un'intera classe di solidi ME, (M = Mo, W, Re, ecc.; E = S, Se, Te) noti come dicalcogenuri di metalli di transizione (TMDC), tra i quali rientra il disolfuro di molibdeno MoS₂, un solido lamellare naturale con separazione di Van der Waals tra gli strati di 650 pm. La caratteristica più interessante dei TMDC è quella di essere dei semiconduttori già nel bulk e di mantenere questa proprietà anche nella condizione di monostrato (Fig. 5). In particolare, MoS, presenta un band-gap indiretto di 1,2 eV nel bulk che diventa un band-gap diretto di 1,8 eV in uno strato singolo. Come tutti gli altri TMDC, MoS, può essere sfogliato facilmente in fase liquida fino ad ottenere strutture costituite da pochi strati o da un singolo monostrato [32]. In alternativa, i TMDC cominciano ad essere sintetizzati dai loro componenti, ad esempio mediante CVD, e sia i TMDC che il fosforene sono già nel catalogo di produttori specializzati. Ma se MoS, monostrato ottenuto dal bulk è venduto da 2D Semiconductors a 480 dollari al pezzo (e la versione CVD è disponibile solo su richiesta), per acquistare α -P cristallo-singolo di bulk (grado di purezza 99,9995-99,9998%) ci vogliono ben 870 dollari [33].

Il costo del materiale non è però l'unico aspetto economico che molto presto potrebbe indurre l'industria dei semiconduttori ad abbandonare il perseguimento della legge di Moore [34]. Molto più importanti risultano gli investimenti necessari per adeguare la produzione ogni volta che il processo costruttivo

54

dei transistor raggiunge un nuovo nodo (il prossimo nodo nella *International Technology Roadmap for Semiconductors* è fissato a 10 nm). Dunque, piuttosto che la fisica, potrebbe essere l'economia a dettare un drastico cambiamento di rotta in questo campo strategico per il nostro futuro.

BIBLIOGRAFIA

- G.M. Whitesides, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1990, 29, 1209.
- [2] G.M. Whitesides, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 3196.
- [3] K.S. Novoselov *et al., Science*, 2004, **306**, 666.
- [4] A. Pakdel *et al., Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 934.
- [5] V. Stengl *et al., Nanoscale Res. Lett.*, 2014, **9**, 167.
- [6] H. Gao, G. Hu, *RSC Adv.*, 2016, 6, 10132.
- [7] K.S. Novoselov *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2005, **102**, 10451.
- [8] L.H. Li et al., ACS Nano, 2014, 8, 1457.
- [9] K. Takeda, K. Shiraishi, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 14916.
- [10] P. Vogt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108, 15550.
- [11] L. Li et al., Adv. Mater., 2014, 26, 4820.
- [12] M.E. Davila *et al., New J. Phys.*, 2014, 16, 095002.
- [13] A. Dimoulas, *Micro. Eng.*, 2015, **131**, 68.
- [14] F.F. Zhu *et al., Nature Mater.*, 2015, 14, 1020; B. Cai *et al., Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 12634.
- [15] L. Tao *et al., Nature Nanotech.*, 2015, **10**, 227.

- [16] A. Molle et al., Adv. Funct. Mater., 2013, 23, 4340.
- [17] P. Rivero *et al., Phys. Rev. B*, 2014, **90**, 241408R.
- [18] H. Zhao *et al., Sci. Rep.*, 2016, 6, paper 20152.
- [19] M. Hasan, C.L. Kane, *Rev. Mod. Phys.*, 2010, **82**, 3045.
- [20] F. Neve, *Chimica e Industria*, 2015, 97(3), 49.
- [21] L. Liang *et al., Nano Lett.*, 2014, **14**, 6400.
- [22] L. Li *et al., Nature Nanotech.*, 2014, **9**, 372.
- [23] J. Guan et al., Phys. Rev. Lett., 2014, 113, 046804.
- [24] C. Kamal, M. Ezawa, *Phys. Rev. B*, 2015, 91, 085423.
- [25] S. Zhang *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **127**, 3155.
- [26] G. Wang *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 11490.
- [27] L. Khou *et al., J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 2794.
- [28] H.-S. Tsai et al., Chem. Mater., 2016, 28, 425.
- [29] L. Viti et al., Adv. Mater., 2015, 27, 5567.
- [30] Y. Cai *et al., J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 13929.
- [31] M.S. Dresselhaus, *Nature Rev. Mater.*, 2016, **1**.
- [32] J.N. Coleman *et al., Science*, 2011, **331**, 568.
- [33] http://www.2dsemiconductors.com/ (consultato in aprile 2016).
- [34] M.M. Waldrop, *Nature*, 2016, 530, 144.

A 2D Revolution. Solids for post-graphene electronics

Spurred from graphene frenzy, 2D crystalline solids are rapidly becoming the next big thing in the field of semiconductors. From single-element (2D-enes) to multielement materials, several classes of semiconducting 2D solids are ready to be tested as viable candidates to start a revolution in silicon-based electronics.