

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

---

**SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA**

**DIPARTIMENTO DI**

**INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA E DELL'INFORMAZIONE  
"Guglielmo Marconi"**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ELETTRONICA**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

in

**CHIMICA FISICA DEI MATERIALI SOLIDI**

**PROGETTAZIONE E ANALISI QUANTOMECCANICA DI  
DEVICE ELETTRONICI A BASE DI FOSFORENE**

**CANDIDATO:**  
Giammarco Calosso

**RELATORE:**  
Chiar.mo Prof. Renato Colle

**CORRELATORE:**  
Chiar.mo Prof. Massimo Rudan

Anno Accademico 2017/2018  
Sessione I



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1	Storia dell'elettronica molecolare	3
1.2	Obiettivi e sviluppi dell'elettronica molecolare	4
1.3	In questa tesi	5
<b>2</b>	<b>Modello matematico e software di simulazione</b>	<b>7</b>
2.1	La Teoria del Funzionale di Densità (DFT)	7
2.1.1	Il metodo di Hartree-Fock	8
2.1.2	I teoremi di Hohenberg e Kohn	9
2.1.3	Le equazioni di Kohn-Sham	11
2.1.4	L'Approssimazione di Densità Locale (LDA)	13
2.2	Il formalismo NEGF	14
<b>3</b>	<b>Analisi quantomeccanica del cristallo di fosforene</b>	<b>17</b>
3.1	Processo di produzione del fosforene.	18
3.2	Caratteristiche elettrochimiche e proprietà fisiche.	19
3.2.1	Struttura cristallina	19
3.2.2	Struttura di banda elettronica.	22
3.2.3	Densità elettronica e densità degli stati	24
3.2.4	Differenza di potenziale elettrostatico	29
3.2.5	Proprietà meccaniche, termiche ed ottiche	30
<b>4</b>	<b>Costruzione e analisi di device con elettrodi in fosforene</b>	<b>32</b>
4.1	Processo di costruzione grafica	32
4.2	Analisi del trasporto elettronico	35
4.2.1	Caratteristica I(V) e dI/dV	35
4.2.2	Spettro di trasmissione e corrente spettrale	38
4.2.3	Autostati	43

<b>5</b>	<b>Analisi del contatto metallo-fosforene</b>	<b>45</b>
5.1	Processo di costruzione grafica con elettrodi in oro	45
5.2	Effetto di pinning del livello di Fermi.	47
5.3	Struttura di banda e caratteristica I(V).	51
5.4	Densità elettronica e barriere di potenziale	53
<b>6</b>	<b>Sensori basati su canale in fosforene</b>	<b>56</b>
6.1	Device a contatto con molecola di NH <sub>3</sub> , CO ed NO.	56
<b>7</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>62</b>
<b>8</b>	<b>Bibliografia</b>	<b>64</b>

# Capitolo 1

## 1 Introduzione

L'inarrestabile sviluppo delle tecnologie nanoelettroniche è dettato dal bisogno sempre più incalzante, da parte dell'industria dei dispositivi, di poter disporre di una maggior quantità di componenti su chip di dimensioni inferiori. Tale miniaturizzazione dei devices non risulta possibile con le tecniche e gli "ingredienti" dell'elettronica tradizionale, ma richiede l'utilizzo di altri elementi della tavola periodica, di particolari proprietà molecolari o di slab cristallini. Combinando le caratteristiche molecolari e cristalline di particolari strutture, si potranno creare prodotti altamente prestanti inseriti su chip sensibilmente più piccoli di quelli attuali, e così di poter disporre di maggiore spazio fisico per aumentare il numero stesso di componenti nelle schede hardware. Pertanto, gran parte della moderna fabbricazione di circuiti integrati e dispositivi elettronici è resa possibile grazie alle nuove tecniche di elettronica molecolare (moletronica), la quale si pone quindi come alternativa all'elettronica tradizionale basata sul silicio.

Questo tipo di elettronica rappresenta una tra le più significative conquiste in ambito tecnico-scientifico finora realizzate, la cui portata è facilmente riconoscibile dai numeri che la caratterizzano: un transistor molecolare può consistere anche solo di pochi atomi e, quindi, a parità di prestazione e funzionalità con dispositivi microelettronici standard, può essere anche un milione di volte più piccolo di questi ultimi. Come conseguenza immediata sui processi di design del chip, sarà possibile riempire lo spazio, precedentemente occupato da un singolo componente, con un milione di pezzi più piccoli, traducendo tale aumento di transistor in un sensibile incremento delle prestazioni.

La sostanziale differenza rispetto agli approcci convenzionali di implementazione hardware è definita dallo studio ed utilizzo di singole proprietà molecolari o di aggregati nanometrici e dalla loro interconnessione automatica. Lo scenario sarà quindi quello di una catena di componenti molecolari che, come in un effetto domino, trasferiscono informazione in modo seriale, limitando, di conseguenza, anche il numero di linee di interconnessione<sup>1</sup>.

Storicamente, lo sviluppo di tali processi è tracciato dalla legge di Moore, cofondatore di Intel, il quale nel 1974 profetizzò che il numero di componenti per unità di volume immagazzinabili in uno stesso chip si sarebbe raddoppiato ogni diciotto mesi. Risulta evidente come tale predizione sia fortemente soggetta ad un limite fisico legato sia al materiale usato (silicio nei dispositivi standard) che alle tecniche di integrazione microelettronica, le quali, nel processo litografico, hanno un limite intrinseco inerente alla lunghezza d'onda della luce usata, che può arrivare a dimensioni subnanometriche (cioè delle stesse dimensioni molecolari del materiale utilizzato), rendendo con ciò il processo di litografia su silicio complesso e soggetto ad errori<sup>2</sup>.

Considerando l'area di occupazione dei transistor in commercio fino al 2000, la stima di Moore prevedeva l'utilizzo di un massimo di circa un miliardo di unità entro il 2010, oltre il quale difficilmente si sarebbe riusciti a far convivere l'ambizione di costruire componenti elettronici sempre più efficienti con la necessità di ridurre le dimensioni dei circuiti integrati, per poter ottimizzare il rapporto tra costi e guadagni. La violazione della scala di integrazione avrebbe infatti causato, come facilmente prevedibile, la degradazione delle prestazioni del device, la comparsa di effetti parassiti, nonché l'aumento dei costi degli impianti di produzione. Nell'ultimo decennio, tuttavia, con lo sviluppo dell'elettronica molecolare, che richiede l'uso della meccanica quantistica, si è ridotta la validità di questa legge. In questo contesto, va sottolineato come il termine "molecolare" debba essere inteso in senso generalizzato, ovvero come una struttura molecolare fisicamente stabile e connessa, tramite opportuni legami chimici, agli elettrodi metallici del device, caratterizzati anch'essi da una loro struttura atomica stabile.

In Figura 1 è riportato l'andamento del numero di transistor integrati per anno, dove i pallini blu rappresentano i microprocessori e i quadratini rossi le memorie. Si nota come lo sviluppo lineare profetizzato da Moore e valido nell'arco temporale di circa quarant'anni, si caratterizzi nell'ultimo ventennio per un notevole addensamento di microprocessori e memorie, sintomo di un grande sviluppo dell'industria dell'elettronica, ma anche della ricerca, da parte delle compagnie operanti nel settore, di aprire nuovi orizzonti strategici al fine di superare i vincoli di integrazione su chip delineati dalla stessa legge di Moore.

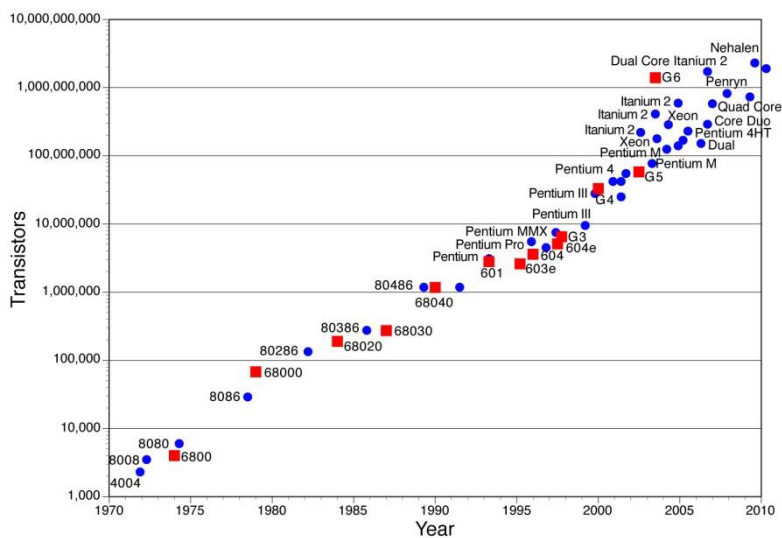


Figura 1. Rappresentazione grafica della legge di Moore.

## 1.1 Storia dell'elettronica molecolare

I primissimi studi di elettronica molecolare sono stati quelli di Hans Kuhn<sup>3</sup>, il quale, nel 1971, riuscì ad effettuare misure di conduttività utilizzando monolayer di sali di cadmio di acidi grassi. I risultati mostravano come la conduttività decrescesse esponenzialmente con la variazione di spessore dello strato, rivelando così effetti di tunnelling elettronico attraverso il layer organico.

I primi esempi di elettronica molecolare risalgono, invece, a tre anni dopo, quando Arieh Aviram e Mark Ratner<sup>4</sup> pubblicarono una tesi sul trasporto elettronico attraverso singole molecole, in cui si dimostrava che una singola molecola è in grado di comportarsi come un device elettronico. Essi realizzarono un rettificatore di corrente molecolare, ovvero composto da una singola molecola opportunamente scelta ed inserita a ponte tra due elettrodi, che rappresenta il primo reale dispositivo di elettronica molecolare<sup>5</sup>. Negli stessi anni, Polymeropoulos e Sagiv<sup>4</sup> realizzarono un resistore basato su effetto tunnel, dimostrando così che la corrente attraverso un monolayer di catene alcaline segue una legge di decadimento esponenziale del tipo

$$I = I_0 e^{-\beta d}$$

dove  $d$  è lo spessore del monolayer e  $\beta$  è un parametro dipendente dalla distanza che ne indica il decadimento<sup>6</sup>.

Tuttavia, è solo negli anni '80 che l'elettronica molecolare comincia realmente a prendere piede nei processi di sviluppo e implementazione di dispositivi elettronici. La

IBM, nei suoi laboratori di Zurigo, sviluppò due progetti tecnologici molto avanzati: lo Scanning Tunneling Microscope (STM), per il quale H. Rohrer e G. Binnig riceveranno il premio nobel per la fisica nel 1986, e poco più tardi l'Atomic Force Microscope (AFM).

Parallelamente, negli stessi anni, all'università di Yale, Connecticut, Mark Reed ed il suo gruppo di ricerca, lavorando in collaborazione con il gruppo di ricerca di James Tour, University of South Carolina, ottennero importanti risultati relativamente alla modellizzazione teorica del trasporto elettronico attraverso strutture molecolari<sup>5</sup>. Il successo di questa pubblicazione fu tale da attirare definitivamente l'attenzione del mondo scientifico sull'elettronica molecolare, e ne favorì la crescita vertiginosa dal 2000 fino ai nostri giorni.

## **1.2 Obiettivi e sviluppi dell'elettronica molecolare**

Secondo uno studio pubblicato da Aalto University of Helsinki, Politecnico di Milano, Vtt Technical Research Centre of Finland<sup>7</sup>, l'elettronica del futuro si prevede essere totalmente molecolare, con molecole che si auto-assemblano con grande precisione e formano strutture stabili delle dimensioni di pochi nanometri. Tuttavia, la costruzione di circuiti composti esclusivamente da molecole organiche non ha ancora alla base conoscenze tali da poter essere implementabile in tempi immediati, nonostante i grandi progressi della sintesi organica. Sarà quindi inevitabile, almeno inizialmente, giungere ad un compromesso "ibrido" tra composti atomici ed elettronica tradizionale basata su supporto solido metallico o semiconduttore.

L'obiettivo principale della moletronica sarà in un primo momento quello di combinare circuiti elettrici standard con strutture e catene molecolari, che incorporano le più distinte funzioni e proprietà elettroniche. In questo ambito è già stato sfondato il muro dei 10 nm (già ampiamente alla portata dei centri di ricerca più avanzati), e presto l'obiettivo sarà quello di creare dispositivi efficienti e stabili (soprattutto transistor ad effetto di campo) con regione centrale composta da singola molecola, opportunamente dotata di proprietà elettroniche e dimensioni nanometriche, così da poter integrare fino ad un migliaio di componenti su chip per centimetro cubo.

Di fondamentale importanza risulta essere anche la capacità di autoassemblaggio delle molecole, che permette di ridurre lo sforzo litografico di interconnessione tra



milioni di transistor sullo stesso strato, ottenendo così un sensibile guadagno in termini di costi e tempi di produzione.

Inoltre, va ricordato che la moletronica è interessata anche alla progettazione e realizzazione di sensori, ovvero strutture atomiche e molecolari le cui proprietà fisiche e conduttive cambiano in presenza di adsorbimento di altre molecole.

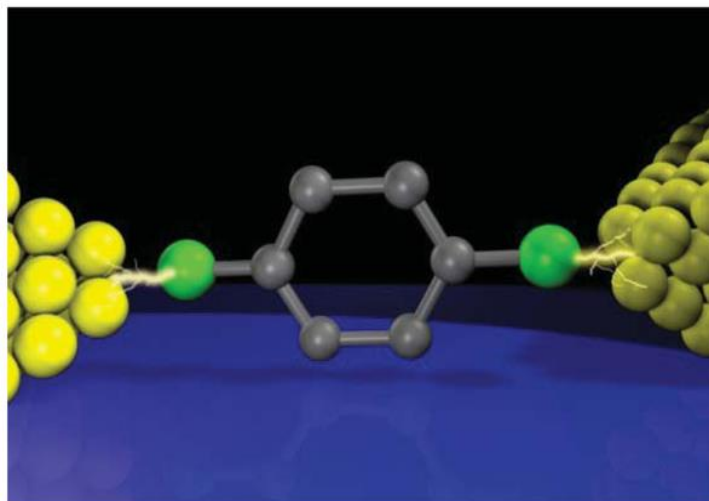


Figura 2. Molecola 2D connessa ad elettrodi d'oro, esempio caso di studio della moletronica.

### 1.3 In questa tesi

In questa tesi verrà effettuato uno studio quantomeccanico del fosforene, un materiale 2D che rientra a pieno diritto tra quelli “futuribili” e innovativi nella produzione di dispositivi nanoelettronici e che, presenta caratteristiche che lo rendono persino più adatto a realizzare device elettronici del suo ben più famoso parente, il grafene.

Nello specifico, il Capitolo 3 tratterà la storia del fosforene, la tecnica per l'ottenimento di nanoribbon di fosforene, i risultati dei calcoli quantomeccanici effettuati su un monolayer di materiale (con condizioni di periodicità ai bordi), ovvero struttura di banda, differenza di potenziale elettrostatico, densità elettronica e densità degli stati. Per il foglio di fosforene in analisi verranno riportati gli schematici della struttura cristallina, ottenute tramite il software di design, a partire dalla implementazione del fosforo nero fino all'acquisizione, mediante la tecnica di esfoliazione, del monolayer di fosforene.

Nel Capitolo 4 si illustreranno le modalità di preparazione di due device con canale ed elettrodi in fosforene, sia nella versione periodica che in quella passivata con atomi di idrogeno, e verranno effettuate appropriate simulazioni mirate a valutarne prestazioni e proprietà di trasporto.

Nel Capitolo 5 saranno sostituiti gli elettrodi in fosforene con elettrodi in oro per valutare i fenomeni che si verificano al momento della creazione di una giunzione oro-fosforene.

Nel Capitolo 6, verrà testato il device con elettrodi in fosforene e non passivato, presentato nel Capitolo 4, come sensore in presenza di gas, applicando sul canale centrale tre molecole diverse e verificando il loro effetto sulle proprietà di conduzione di corrente del device.

## Capitolo 2

### 2 Modello matematico e software di simulazione

Le teorie di base utilizzate per i calcoli di proprietà elettroniche e di trasporto dei materiali usati per i device elettronici proposti in questa tesi sono: Density Functional Theory (DFT), nella versione di Kohn-Sham (KS-DFT) e teoria del trasporto nella versione Non Equilibrium Green's Function (NEGF).

Queste metodologie sono implementate nel codice ATK-QuantumWise<sup>8</sup>, con il quale è stata effettuata la modellazione di device a base di fosforene ed il calcolo del trasporto elettronico entro tali dispositivi, nonché il design degli stessi mediante l'interfaccia grafica Virtual NanoLab (VNL), un tool di ATK.

I risultati ottenuti, inerenti alle proprietà elettroniche e strutturali del fosforene, sono stati confrontati con la letteratura disponibile e con le simulazioni effettuate usando il codice di calcolo Crystal<sup>9</sup> (versione 14).

#### 2.1 La Teoria del Funzionale di Densità (DFT)

La teoria del funzionale di densità (DFT) rappresenta tutt'oggi il metodo approssimato più efficiente e affidabile per calcolare proprietà elettroniche e strutturali dello stato fondamentale di sistemi a molti elettroni in atomi, molecole e cristalli. La DFT fornisce anche una funzione d'onda approssimata per lo stato fondamentale elettronico, che è rappresentata da un determinante di Slater, il quale può essere utilizzato per calcolare il valor medio delle proprietà elettroniche del sistema in esame.

È noto, infatti, che non è possibile risolvere in modo esatto l'equazione di Schrödinger per ottenere la funzione d'onda rappresentativa dello stato fondamentale, ovvero a più bassa energia, per sistemi a molti elettroni, e quindi sono necessari metodi approssimati, tra i quali i due più utilizzati sono:

- Metodo di Hartree-Fock;
- DFT nella versione di Kohn-Sham (DFT-KS).

Entrambi i metodi puntano a ricavare una soluzione approssimata dell'equazione di Schrödinger indipendente del tempo per sistemi ad  $N$  elettroni nel campo di  $M$  nuclei, così definita:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

dove  $\hat{H}$  è l'operatore Hamiltoniano, avente la seguente espressione in unità atomiche (a. u.):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_k^N \nabla_k^2 - \sum_k^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_k^N \sum_{j>k}^N \frac{1}{r_{kj}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

con  $r_{kA} = |r_k - R_A|$ ,  $r_{kj} = |r_k - r_j|$  e  $R_{AB} = |R_A - R_B|$ . Definendo un "potenziale esterno"  $v(r_k) = \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{kA}}$  rappresentato dall'interazione dell'elettrone k-esimo con i nuclei atomici, si ottiene:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_k^N \nabla_k^2 - \sum_k^N v(r_k) + \sum_k^N \sum_{j>k}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

dove  $N$  è il numero di elettroni,  $Z_A$  la carica nucleare e  $R_A$  la posizione del nucleo  $A$ . L'operatore Hamiltoniano è totalmente definito quando si conoscono univocamente  $N$ ,  $Z_A$  ed  $R_A$ , e risolvendo l'equazione di Schrödinger indipendente del tempo è possibile ottenere la funzione d'onda e l'energia  $E$ . Una via alternativa alla soluzione diretta dell'equazione di Schrödinger è il principio variazionale, il quale assume che, nello spazio delle funzioni d'onda  $\{\psi\}$ , aventi le giuste proprietà, è possibile calcolare l'energia dello stato fondamentale minimizzando il funzionale  $E[\phi]$ , secondo l'espressione:

$$E = \min_{\phi \rightarrow N} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \min_{\phi \rightarrow N} E[\phi].$$

Essendo praticamente impossibile minimizzare il funzionale all'interno dell'intero spazio richiesto, ci si limita a minimizzarlo nell'ambito dello spazio dei determinanti di Slater, ad  $N$  particelle, dove gli spin orbitali sono autofunzioni dell'operatore di Hartree-Fock. Questa procedura è nota come metodo di Hartree-Fock.

### 2.1.1 Il metodo di Hartree-Fock

Il metodo di Hartree-Fock (HF) permette di ottenere la miglior funzione d'onda, ovvero quella che fornisce la minima energia nell'ambito delle funzioni a singolo determinante di Slater:

$$\phi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |x_1(1)\bar{x}_1(2) \dots x_{N-1}(N-1)\bar{x}_N(N)|$$

costruito con funzioni di singola particella, del tipo:

$$x_j(1) = \varphi_j(r_1)\alpha(\uparrow) \quad \text{e} \quad \bar{x}_j(1) = \varphi_j(r_1)\beta(\downarrow)$$

dove  $\alpha$  e  $\beta$  sono autofunzioni dello spin.

Si può dimostrare facilmente che gli  $N$  orbitali HF sono quelli che risolvono la seguente equazione ad autovalori:

$$\hat{F}x_j(r) = \xi_j x_j(r)$$

dove:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \hat{I}(1) - \hat{K}(1)$$

con:

$$\hat{I}(1) = \sum_{j=1}^N \int \frac{|x_j(2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr$$

è un operatore moltiplicativo noto come operatore Coulombiano, mentre  $\hat{K}(1)$  è un operatore non-locale, noto come operatore di scambio e definito nel modo seguente:

$$\hat{K}(1)\phi(1) = \sum_{j=1}^N x_j(1) \int \frac{x_j^*(2)\phi(2)}{|r_1 - r_2|} dr$$

dove l'indice  $j$  rappresenta l'insieme dei numeri quantici con cui cataloghiamo una particolare autofunzione, ossia il numero quantico principale "n", il momento angolare dell'orbitale "l" ed il momento magnetico "m".<sup>11</sup>

L'energia  $F_{el}^{HF}[x_1 x_2 \dots x_N]$  è quindi l'energia minima nello spazio dei determinanti di Slater e rappresenta una discreta approssimazione della funzione d'onda esatta.

Risulta infine evidente come l'energia totale del sistema sarà data dalla somma delle energie dei singoli elettroni

$$E = \sum_{k=1}^N E_k$$

Esiste tuttavia un metodo più semplice, basato sui teoremi di Hohenberg e Kohn.

### 2.1.2 I teoremi di Hohenberg e Kohn

La svolta all'approccio tradizionale appena illustrato va fatta risalire al 1964, quando Pierre Hohenberg e Walter Kohn dimostrarono che l'energia elettronica di stato fondamentale è un funzionale della densità elettronica, ovvero:

$$E_0 = E_0[\rho]$$

Hohenberg e Kohn hanno dimostrato che, nel caso di Hamiltoniana del tipo  $H = T_e + V_{ee} + V_{ext}$ , ovvero come somma di energia cinetica, energia potenziale per un campo esterno ed energia di repulsione elettrone-elettrone, allora valgono i due seguenti teoremi:

1. Per qualsiasi sistema di particelle interagenti tra loro e soggette all'azione di un potenziale esterno  $V_{ext}(r)$ , tipicamente quello dei nuclei atomici, esiste una relazione biunivoca tra densità elettronica di stato fondamentale, data da:

$$\rho_0(1) = N \int |\psi_0(1,2, \dots, N)|^2 d2 \dots dN$$

e potenziale esterno  $V_{ext}$  nella Hamiltoniana  $H = T_e + V_{ee} + V_{ext}$ , dove  $V_{ext}$  è definito come il potenziale di attrazione elettroni-nuclei.

Quindi, poichè l'Hamiltoniana contiene il potenziale esterno elettroni-nuclei e la funzione d'onda di stato fondamentale, è associata alla densità elettronica mediante la relazione vista sopra:

$$\rho_0(1) = N \int |\psi_0(1,2, \dots, N)|^2 d2 \dots dN$$

anche l'energia dello stato fondamentale è un funzionale della densità:

$$\widetilde{E}_0[\psi_0] = \frac{\langle \psi_0 | \widehat{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} = E_0[\rho_0]$$

la cui espressione esplicita risulta ignota a causa del termine cinetico  $T_e$ .

2. Risulta quindi possibile definire l'energia come un funzionale della densità elettronica associata al potenziale esterno  $V_{ext}$ :

$$E_{V_{ext}}(\rho) = V_{ext}(\rho) + \langle \psi(\rho) | T + V_{ee} | \psi(\rho) \rangle$$

e che risulta minimo in corrispondenza della densità di stato fondamentale  $\rho_0$ .

Dai teoremi di Hohenberg e Kohn è possibile dedurre che:

- Tutte le proprietà elettroniche di un sistema caratterizzato da un potenziale esterno  $V_{ext}(r)$  sono funzionali della densità dello stato fondamentale  $\rho_0(r)$ ;
- L'energia elettronica di stato fondamentale di un sistema di elettroni nel campo  $V_{ext}(r)$  è scrivibile nella forma:

$$E_0[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F_{HK}(\rho)$$

dove  $F_{HK}(\rho)$  è un funzionale universale dipendente solo da  $\rho$ , ovvero è lo stesso per atomi, molecole o solidi;

- Il funzionale ha il suo valore minimo per la densità elettronica di stato fondamentale  $\rho_0$ <sup>12</sup>.

### 2.1.3 Le equazioni di Kohn-Sham

I teoremi appena visti stabiliscono che è possibile (in linea di principio) calcolare le proprietà dello stato fondamentale di un sistema elettronico conoscendone la densità, ma non fornisce un'espressione esplicita del funzionale  $E[\rho]$ . Per ovviare a tale problema Kohn e Sham, nel 1965, propongono un nuovo approccio, ora noto come Kohn-Sham Density Functional Theory (KS-DFT).

È definibile un sistema ausiliario, indicato con il suffisso "s", costituito da  $N$  particelle non interagenti tra loro e immersi in un potenziale esterno  $v_s$ , l'Hamiltoniana del sistema si può scrivere nella forma:

$$\hat{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s = \sum_j \left[ -\frac{1}{2} \nabla_j^2 + v_s(r_j) \right] = \sum_j h(j)$$

e l'energia dello stato fondamentale del sistema come un funzionale della densità  $\rho$ :

$$E_s(\rho) = T_s(\rho) + \int v_s(\rho, r) \rho(r) dr$$

la cui densità è esprimibile come:

$$\rho(r) = \sum_j |\phi_j(r)|^2$$

dove  $\rho$  può essere espressa in termini delle autofunzioni di  $h$ :

$$h(1)\phi_j(1) = \sum_j \phi_j$$

e dove  $T_s(\rho)$  rappresenta il funzionale universale dell'energia cinetica per un sistema di elettroni non interagenti avente densità  $\rho(r)$  identica a quella del sistema ad elettroni interagenti;  $v_s$  è il potenziale esterno, per il quale dall'equazione di Eulero-Lagrange si ha:

$$\delta E(\rho) = 0$$

Allora si può ottenere la densità elettronica esatta  $\rho_s(r)$  per lo stato fondamentale del sistema con Hamiltoniana  $\hat{H}_s$ .

Lo stesso sistema di elettroni non interagenti può essere rappresentato utilizzando il metodo di Hartree-Fock, visto nel paragrafo precedente, ovvero come prodotto antisimmetrizzato di spin orbitali autofunzioni dell'operatore  $\hat{F}$ . L'assunzione di Kohn e Sham è che, per ogni sistema interagente, esiste sempre un potenziale esterno tale che la densità di stato fondamentale del sistema non interagente di N particelle sottoposte a tale potenziale coincida con quella del sistema interagente, ovvero che tutte le densità elettroniche rappresentabili di sistemi interagenti sono anche rappresentabili di sistemi non interagenti<sup>13</sup>. Se lo stato fondamentale non è degenere, la densità elettronica corrispondente è data dall'espressione:

$$\rho_s(r) = \sum_{k=1}^N \sum_{\sigma} |\vartheta_k(r, \sigma)|^2$$

con  $\vartheta_k$  prodotto antisimmetrizzato degli spin orbitali a più bassa energia, cioè:

$$\vartheta_k(x_k) = \theta_i(r_i)\sigma(s_i).$$

Kohn e Sham evidenziano pertanto che il sistema di N elettroni non interagenti, sottoposto ad un opportuno potenziale esterno, può produrre una densità elettronica uguale a quella del sistema di elettroni interagenti:

$$\rho_s(r) = \rho_0(r)$$

che rappresenta un risultato molto importante. Ne consegue che anche il potenziale esterno è univocamente determinato.

Successivamente si è andati a riscrivere il contributo cinetico visto nei teoremi di Hohenberg e Kohn come

$$T(\rho_0) = \Delta T(\rho_0) + T_D(\rho_0)$$

dove  $\Delta T$  è la differenza tra l'energia cinetica media dello stato fondamentale del sistema reale e di quella del sistema di riferimento costituito da elettroni non interagenti (che generano la stessa densità elettronica del sistema reale).

Kohn e Sham raggruppano nell'espressione dell'energia tutto ciò che è noto esplicitamente e definiscono il funzionale di scambio e correlazione  $E_{xc}$  come somma di un contributo correlativo all'energia cinetica e di un contributo non classico all'energia potenziale:

$$E_{xc}(\rho_0) = \Delta T(\rho_0) + \Delta E_{ncl}(\rho_0)$$



nel quale la  $E_{ncl}$  contiene tutti i contributi dovuti alla correlazione elettronica di Fermi e Coulomb, mentre  $E_{xc}$  raggruppa, di conseguenza, tutti i contributi non classici di interazione elettrone-elettrone più quelli cinetici.

In questo modo, l'energia totale dello stato fondamentale del sistema ad  $N$  elettroni si può esprimere come:

$$E_0[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + T_s(\rho_0) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}(\rho_0)$$

da cui, nota la densità elettronica, i primi tre addendi si ricavano facilmente e danno il contributo principale all'energia. Viceversa,  $E_{xc}$  fornisce un contributo correlativo relativamente piccolo, ma di fondamentale importanza quando si calcolano le differenze di energia tra stati diversi. La determinazione del miglior funzionale per questa espressione dell'energia rappresenta uno dei punti centrali della KS-DFT, e rappresenta tuttora un problema aperto, anche se sono state proposte numerose espressioni di funzionali della densità che permettono di ottenere differenze di energia tra stati diversi dello stesso sistema, piuttosto vicine a quelle ottenibili sperimentalmente.

#### 2.1.4 L'Approssimazione di Densità Locale (LDA)

L'approssimazione di densità locale (LDA) sta alla base delle tecniche di approssimazione dei funzionali di scambio e correlazione per sistemi atomici e molecolari di stato solido ed è stata sviluppata a partire da quella nota per un gas omogeneo di elettroni interagenti. L'espressione LDA per tale energia è data da:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) E_{xc}[\rho(r)]dr$$

da cui si evince che il funzionale  $E_{xc}[\rho(r)]$  è locale, ovvero di tipo moltiplicativo, ottenuto a partire dall'espressione nota esattamente per il modello di un gas uniforme di elettroni.<sup>14</sup>

La  $E_{xc}$  è stata successivamente separata in una parte di scambio ed una di correlazione, come mostrato dalla relazione:

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)]$$

in cui la parte di scambio  $E_x$  deriva dall'espressione di Bloch e Dirac<sup>14</sup>, scritta come:

$$E_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3\rho(r)}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Attualmente sono disponibili funzionali densità espliciti per il calcolo dell'energia di scambio e di correlazione, che funzionano in modo soddisfacente per sistemi atomici e molecolari.

Tra questi, quelli basati sulla GGA (Generalized Gradient Approximation) e Meta-GGA, non essendo stati utilizzati nei nostri calcoli, non vengono descritti in questa opera di tesi.

## **2.2 Il formalismo NEGF**

In questa tesi il trasporto elettronico in un nanodevice viene modellizzato e calcolato usando il formalismo Non-Equilibrium Green's Function (NEGF). Il trasporto elettronico è modellizzato come un flusso unidirezionale di elettroni attraverso la regione centrale (regione di canale) di un dispositivo elettronico, la cui struttura è schematizzata in Figura 3.

Come si evince dall'immagine, il dispositivo risulta composto da cinque distinte aree, di cui le tre più interne compongono la regione centrale, all'interno della quale esiste una regione di "scattering", la quale può ospitare una molecola o un pezzo di cristallo, ed è quella attraverso cui avviene il trasporto elettronico. Una nota va dedicata alla funzione delle due regioni di estensione degli elettrodi, ovvero le due aree comprese tra la regione di scattering e i due elettrodi esterni, che sono strutture di raccordo con appropriate condizioni al contorno periodiche. Queste due particolari sezioni riproducono la struttura degli elettrodi nella regione di scattering, le quali fungendo da "cuscinetto" di potenziale al bordo elettrodo-canale, permettono a queste zone di contatto di raggiungere lo stesso potenziale di massa. Una buona pratica nella progettazione di device nanometrici è quella di estendere per 0,5-1 nm gli elettrodi in regione centrale.

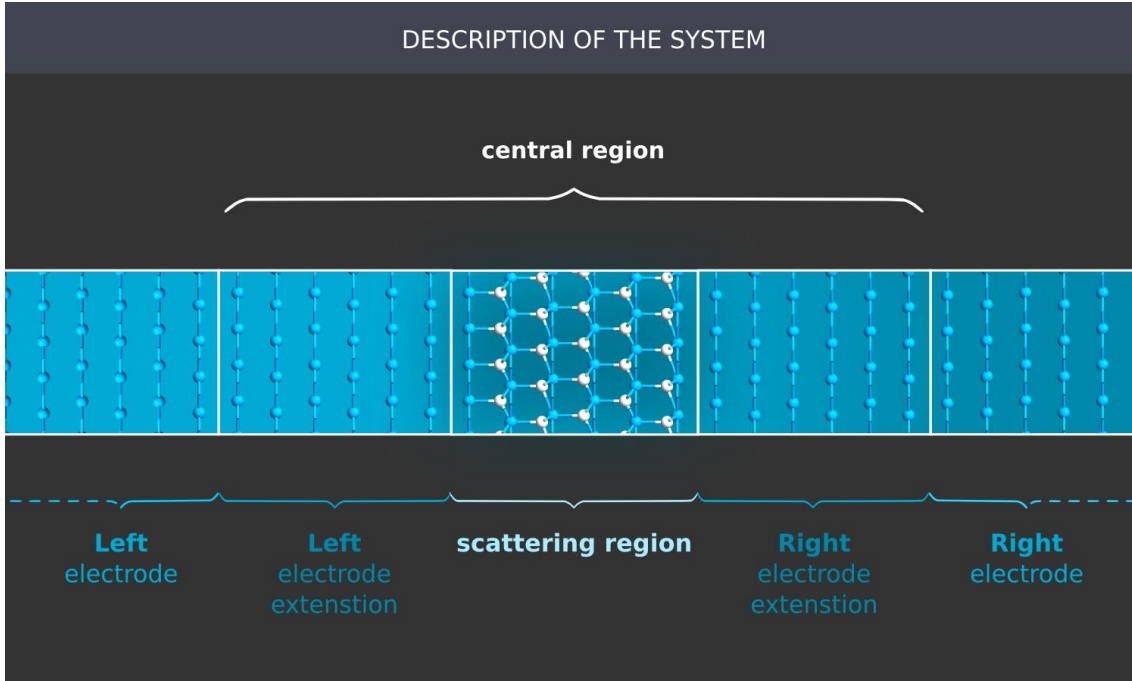


Figura 3. Suddivisione delle regioni di un dispositivo elettronico. Le due regioni più esterne sono chiamati elettrodi, le tre più interne compongono la regione centrale.

Per evidenziare come il formalismo NEGF risulti essere un approccio più semplice e immediato di quello basato sull'uso dell'equazione di Schrödinger, scriviamo innanzitutto quest'ultima nella forma:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle.$$

In questo modo possiamo separare l'equazione in una parte rappresentante i contatti  $H_{1,2}|\psi_{1,2}\rangle$  ed un'altra rappresentante il device  $H_d|\psi_d\rangle$ :

$$\begin{pmatrix} H_1 & \tau_1 & 0 \\ \tau_1^\dagger & H_d & \tau_2^\dagger \\ 0 & \tau_2 & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix}$$

dove  $\tau_{1,2}$  sono operatori di interazione tra device e contatti. In generale si possono avere  $N$  contatti che si assumono indipendenti, ovvero senza interazione tra di essi, e connessi device di Hamiltoniana  $H_d$ .

Definiamo in generale la funzione di Green  $G(E)$  per una data Hamiltoniana  $H$  come:

$$G(E)(E - H) = I$$

dove  $I$  è l'operatore identità. La  $G(E)$  fornisce indicazioni sulla risposta di un sistema ad una perturbazione costante  $|v\rangle$  nell'equazione di Schrödinger:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle + |v\rangle$$

la quale è definita come:

$$(E - H)|\psi\rangle = -|v\rangle$$

da cui segue:

$$|\psi\rangle = -G(E)|v\rangle.$$

L'uso di questo formalismo per il calcolo del trasporto elettronico in dispositivi risulta più efficiente rispetto a quello tradizionale, basato sull'uso di equazioni di Schrödinger.<sup>15</sup>

Come conseguenza, il metodo NEGF è tra quelli più utilizzati per il calcolo di densità e correnti in dispositivi su nano-scala, in presenza di un potenziale applicato. La costruzione dei device presentati in questa tesi e le successive simulazioni del trasporto elettronico utilizzano il metodo della NEGF come implementato nel codice ATK-QuantumWise<sup>8</sup>.

## Capitolo 3

### 3. Analisi quantomeccanica del cristallo di fosforene

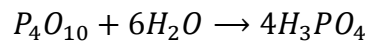
Il fosforene è una struttura cristallina anisotropa ottenuta dal fosforo nero (uno degli stati allotropici del fosforo) mediante processo di esfoliazione. Questo materiale, essendo caratterizzato da un band gap ben definito, risulta essere molto adatto, anche più del grafene, per l'implementazione di device elettronici. Infatti, mentre il grafene, non presentando una banda proibita, ha la capacità di condurre sempre corrente (caratteristica che però si traduce in un limite pratico per molti dispositivi optoelettronici), il fosforene permette il controllo della conduzione, rendendo possibile il passaggio dallo stato ON a quello OFF del device, presentando la capacità di variare il proprio band gap in relazione al numero di strati 2D di materiale impilati l'uno sull'altro. Grazie a queste caratteristiche è possibile gestire la risposta del dispositivo semplicemente variando la quantità di fogli di fosforene utilizzati.

Il fosforo nero, strutturalmente molto simile alla grafite, storicamente non ha mai suscitato grande interesse da parte della comunità scientifica, a causa della sua scarsa reattività e notevole stabilità (è il più stabile tra le forme allotropiche del fosforo). Nel 2014, tuttavia, è stato dimostrato come, da questo cristallo, sia possibile ottenere, senza grandi sforzi, un nuovo materiale 2D, noto come fosforene e formato da un unico strato di atomi di fosforo, con una tipologia a nido d'api e fisionomia intervallata da creste e valli, differente da quella planare del grafene.

Il fosforo nero presenta una struttura a strati simile a quella della grafite, ma con interazioni di van der Waals tra gli strati molto più pronunciate, oltre 5 Å, ibridazione di tipo  $sp^3$ , band gap tra i 0,3 e i 0,4 eV e il materiale si comporta da semiconduttore di tipo p.<sup>16</sup> La struttura è caratterizzata da legami P-P di 2,23 Å sullo stesso piano (creste o valli) e angoli P-P-P di 95°, mentre i legami tra atomi di P su piani diversi sono lunghi 2,29 Å, con angoli tra terne di atomi connessi di 102°.<sup>17</sup> Come nel caso della grafite, il fosforo nero può essere esfoliato per ottenere monostrati di fosforene.

### 3.1 Processo di produzione del fosforene

Come già anticipato, il fosforo presenta varie forme allotropiche. La più nota è sicuramente il fosforo bianco, costituito da tetraedri  $P_4$  connessi tra loro da forze di van der Waals. Esso manifesta alta infiammabilità e tossicità all'inalazione, inoltre, se esposto all'aria, entrando in contatto con l'ossigeno dà luogo alla formazione di anidride fosforica secondo la relazione  $P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ . Questa anidride, reagendo con acqua, genera acido fosforico, secondo la reazione:



Riscaldando il fosforo bianco si può ottenere, in presenza di catalizzatori e altissime pressioni (12000 bar), il fosforo nero, dal quale attraverso il processo di esfoliazione si ricava il fosforene. In particolare, per crescere il cristallo di fosforo nero viene inserito un pistone all'interno di un cilindro di pressione con un contenitore di piombo ed una ampolla di quarzo completamente chiusa, all'interno della quale il fosforo bianco viene immerso in una soluzione di bismuto e lasciato riscaldare a  $T=300$  K per un tempo variabile tra i 5 e i 30 minuti.<sup>18</sup>

La tecnica di esfoliazione più utilizzata per la produzione di fosforene è quella meccanica, adottata anche per la fabbricazione del grafene, introdotta per la prima volta da H. Liu<sup>19</sup> e successivamente da H. Wang<sup>20</sup>, con i rispettivi team di ricerca. Essa consiste nell'esfoliazione di un singolo foglio di materiale, estratto vincendo l'attrazione di Van Der Waals tra strati diversi, senza distruggere i fogli adiacenti. La prima caratterizzazione delle scaglie esfoliate viene solitamente effettuata mediante contrasto ottico al microscopio: le regioni con colori differenti rappresentano strati di fosforo di spessore diverso.

Nello specifico, il fosforo nero monocristallino viene esfoliato utilizzando nastro adesivo ed elastomero PDMS su substrati di silicio, e vetri di spessore di 285 nm dopati  $SiO_2/p$ . La tecnica si suddivide in due fasi: nella prima avviene l'esfoliazione degli strati di fosforo nero dal cristallo utilizzando il nastro (noto come nastro blu Nitto), mentre nella seconda fase avviene il trasferimento degli strati esfoliati sul substrato di  $SiO_2$ , processo che viene eseguito allineando il fiocco di fosforo nero desiderato al substrato di destinazione. L'intera operazione è eseguita all'interno di una cella sottovuoto, poiché l'esposizione all'aria degraderebbe il materiale o ne favorirebbe l'ossidazione.

Prima di essere estratti dalla cella, i fiocchi esfoliati vengono quindi protetti con un resist.

A questo punto viene rimossa la resistenza del substrato immergendolo per circa un'ora a 323 K in una soluzione di N-metile-2-pirrolidone, che è un solvente polare non corrosivo. Infine, lo strato viene immerso prima in acetone e successivamente in una soluzione di propanolo, un alcool incolore e moderatamente volatile, che permette di sciogliere il resist residuo.

La variante procedurale introdotta da Z. Luo consiste nell'utilizzo di uno strato di alcol vinilico (PVA) di spessore 1  $\mu\text{m}$ , riscaldato a 70° per 5 minuti e poi rivestito con metacrilato di metile (PMMA) di 200 nm, e quindi nuovamente riscaldato a 70° per cinque minuti. I fiocchi esfoliati di fosforo nero sono quindi trasferiti sulla lastrina di PVA che, nel frattempo, è stato montato su di una lastra di vetro per eventuali analisi al microscopio. Il fiocco, insieme al PVA, viene infine trasferito sul substrato desiderato e immerso per circa dodici ore in una soluzione di acetone al fine di rimuovere il PVA/PMMA. Al termine di tutto, lo strato viene fatto asciugare con azoto.<sup>21</sup>

### 3.2 Caratteristiche elettrochimiche e proprietà fisiche

#### 3.2.1 Struttura cristallina

La struttura cristallina di un substrato di fosforo nero è costituita da due fogli di materiale paralleli tra di loro e paralleli all'asse z della cella. Le costanti del reticolo cristallino, con relativo gruppo spaziale e posizione degli atomi, sono riportate di seguito:

<b>Gruppo spaziale</b>	<b>Cmca (#64)</b>
<b>Tipologia di cella</b>	<b>Ortorombica</b>
<b>Direzione asse</b>	<b>Valore (in Å)</b>
A (asse x)	3,3136
B (asse y)	10,478
C (asse z)	4,3763

<b>Posizioni di Wyckoff atomi P</b>	8f (0 – 0,10168 – 0,08056)
-------------------------------------	----------------------------

La posizione di Wyckoff indica la specifica posizione occupata da un atomo all'interno di un reticolo. Nel nostro caso, il numero di Wyckoff "8" indica il numero di atomi equivalenti presenti nella cella, e la lettera di Wyckoff "f" definisce lo specifico reticolo di Bravais, associato al gruppo spaziale 64, il quale corrisponde ad un lattice ortorombico.

In Figura 4 è possibile apprezzare il cristallo di fosforo nero, composto da 8 atomi di fosforo, disposti secondo le posizioni di Wyckoff della tabella precedente in una cella ortorombica.

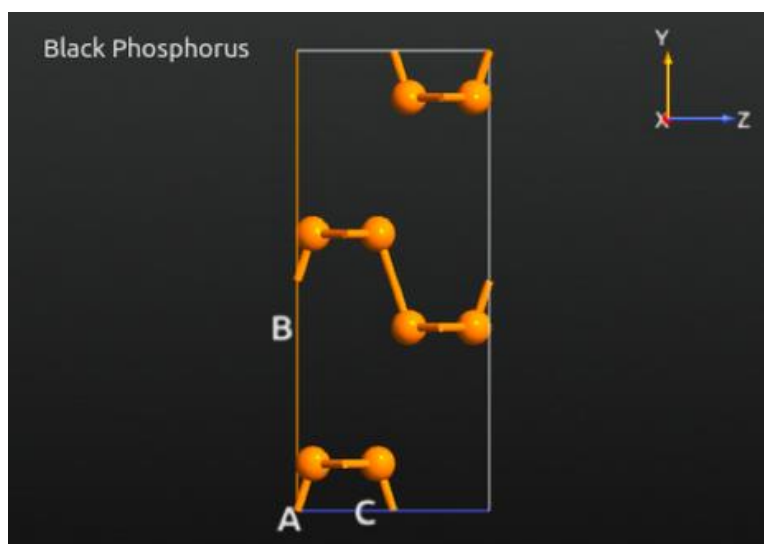


Figura 4. Cristallo di fosforo nero ottenuto tramite implementazione grafica sul software ATK.

A partire dalla cella di fosforo nero, ATK permette di simulare la tecnica di esfoliazione meccanica semplicemente eliminando i 4 atomi P di bordo, appartenenti ad uno dei due strati di materiale, ottenendo così la cella di fosforene monolayer, come mostrato in Figura 5.

Come si apprezza dalla Figura 6(a-d), ciascun atomo di P è legato ad altri tre P adiacenti mediante legami covalenti di tipo  $sp^3$  (quelli di bordo, che ne presentano solo due, godono delle proprietà periodiche della cella, ovvero occupano un doppietto



solitario orientato fuori dal piano, formando angoli di legame di circa  $45^\circ$  e sono responsabili del confinamento dell'intero layer).<sup>22</sup>

Uno strato di fosforene, così come il cristallo di fosforo nero da cui deriva, può avere configurazione a “zigzag” o ad “armchair”, a seconda della direzione secondo cui lo si considera, ovvero guardando rispettivamente lungo l'asse x per il primo e lungo l'asse y per il secondo.

Come già anticipato, il fosforene presenta una struttura a nido d'api, costituita da creste e valli, il che lo rende differente dalla struttura planare dei suoi più vicini parenti 2D (grafene e silicene) e ha natura anisotropa nel trasporto elettronico, termico, e in alcune proprietà ottiche, che verranno discusse nei paragrafi successivi.

In figura 6(a-d) è riportato il medesimo monostato di fosforene secondo diverse visuali nello spazio x,y,z.

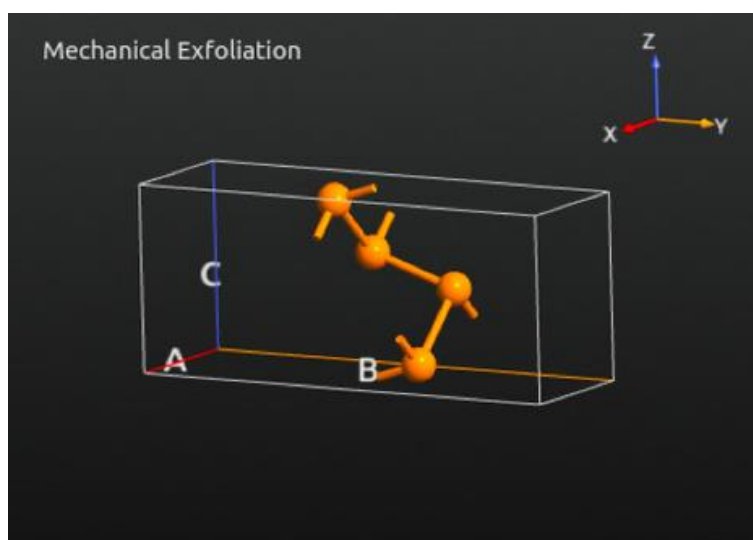


Figura 5. Esfoliazione meccanica del fosforo nero, nel software semplicemente riprodotta attraverso cancellazione di 4 atomi di bordo, al fine di ottenere un singolo monolayer. Il risultato mostrato in figura è l'unità fondamentale di fosforene.

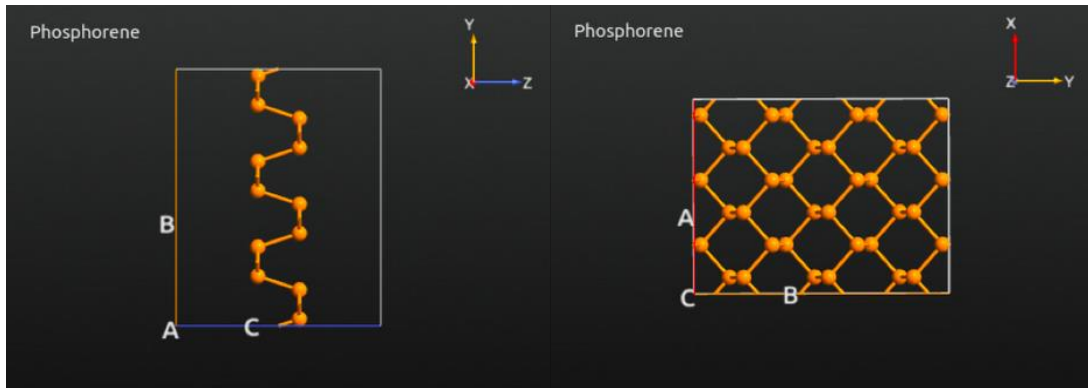


Figura 6(a). Monolayer di fosforene nel piano yz.

Figura 6(b). Monolayer di fosforene nel piano xy.

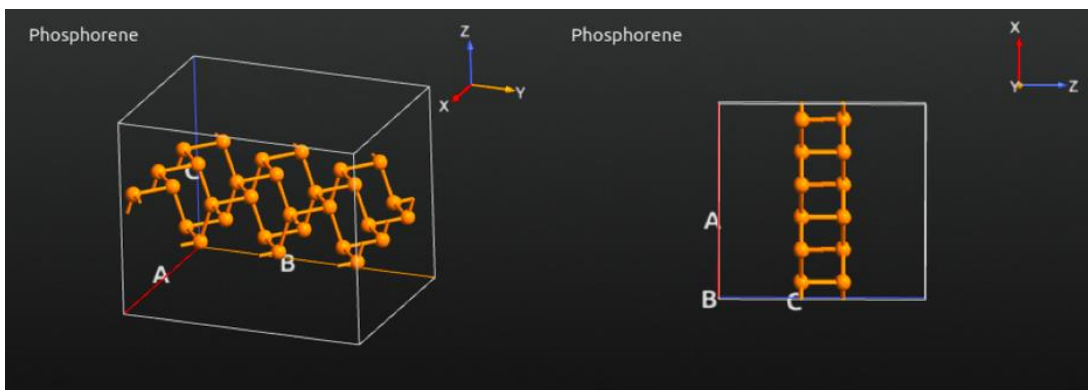


Figura 6(c). Vista 3D di un monolayer di fosforene.

Figura 6(d). Monolayer di fosforene nel piano xz.

### 3.2.2 Struttura di banda elettronica

Le proprietà elettroniche del fosforene possono essere calcolate usando il metodo KS-DFT con gli orbitali di banda espansi su set di funzioni atomiche di base (metodo LCAO), e opportune condizioni al contorno per rappresentare la periodicità della struttura.

L'accuratezza dei calcoli eseguiti dipende dall'ampiezza e dalla tipologia della base atomica usata e dal cut-off imposto nello spazio  $K$ .<sup>23</sup>

Sperimentalmente per il fosforene si misura un band gap diretto compreso tra 0,3 e 2 eV. Il valore misurato dipende fortemente dalla tecnica utilizzata e dal grado di raffinatezza dell'analisi eseguita. Si osserva che il band gap si riduce con l'aumento dello spessore dello strato di materiale. La struttura di banda è stata calcolata lungo le direzioni caratteristiche della cella nello spazio reciproco ed è riportata in Figura 7(a). Il valore di banda proibita misurata risulta dell'ordine di 0,82 eV, nel punto  $\Gamma$ , ovvero nel centro della prima zona di Brillouin, riportata in Figura 7(b). Essendo il fosforene un

materiale anisotropo, il suo band gap varia secondo le direzioni scelte nello spazio reciproco, ovvero direzione  $\Gamma$ -X per la configurazione a zigzag e direzione  $\Gamma$ -Y per l'armchair, in accordo con gli studi condotti da H. Guo et al.<sup>24</sup>, che ha dimostrato come lungo la direzione di configurazione zigzag il fosforene si comporti da metallo indipendentemente dalla lunghezza o dallo spessore dello strato. Le simulazioni DFT, effettuate tramite ATK con energia di scambio di tipo LDA e temperatura standard di 300 K, forniscono un valore di band gap di 0,82 eV in configurazione armchair, a conferma del fatto che il fosforene, in questa configurazione, si comporti da semiconduttore.

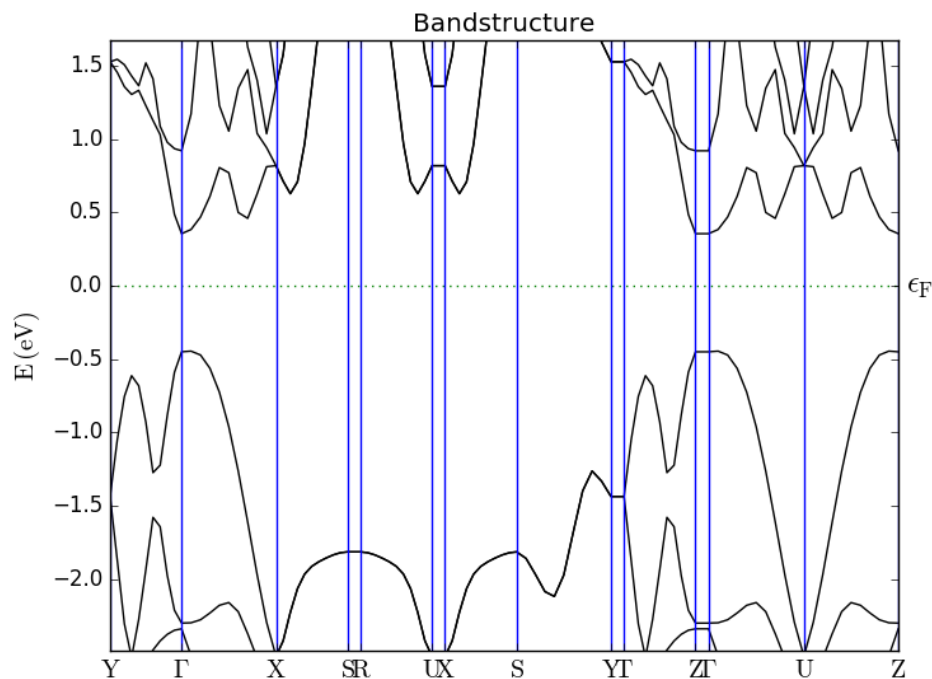


Figura 7(a). Struttura di banda di un monostrato di fosforene. Il livello di Fermi è settato a zero e la misurazione è effettuata lungo la direzione di armchair  $\Gamma$ -Y.

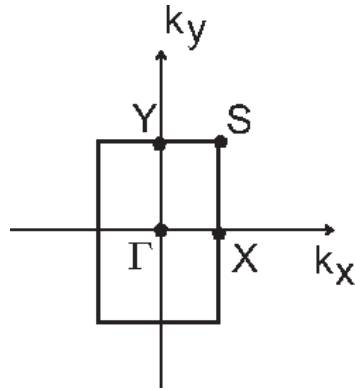


Figura 7(b). Spazio reciproco del fosforene.

### 3.2.3 Densità elettronica e densità degli stati

Come già discusso nel Capitolo 2, la densità elettronica  $\rho(r)$  è una quantità misurabile fondamentale per caratterizzare un sistema elettronico. Essa è definita come la densità di probabilità di trovare un elettrone in un punto  $r$  del volume del sistema atomico, molecolare o cristallino. La densità elettronica è definita tramite la funzione d'onda del sistema, nel modo seguente:

$$\rho(1) = N \int \int \dots \int \psi^*(1,2, \dots, N) \psi(1,2, \dots, N) d_2 \dots d_N$$

da cui segue che:

$$\int \rho(1) d1 = N$$

La densità elettronica, nell'approccio KS-DFT, può essere espressa come la somma dei moduli quadri delle autofunzioni occupate dell'Hamiltoniana di Kohn-Sham (cfr. 2.1.3.) Allora può essere scritta come:

$$\rho(r) = \sum_j f_j |\psi_j(r)|^2 ,$$

dove  $f_j$  rappresenta l'occupazione del livello  $j$ -esimo. In Figura 8(a-b) è riportata la densità elettronica di un monolayer di fosforene, con differenti parametri di visualizzazione.

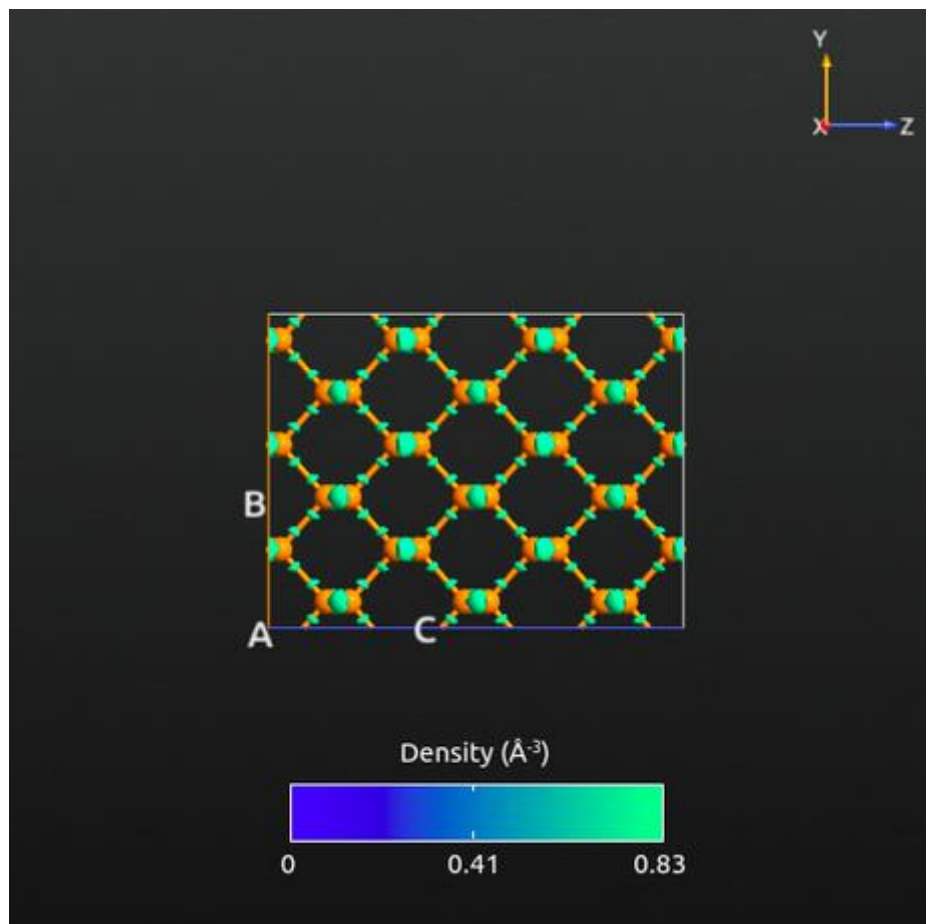


Figura 8(a). Rappresentazione grafica della densità elettronica in un monolayer di fosforene con modalità “cutplane”, che permette di sovrapporre  $\rho(r)$  al substrato. Si nota che la densità maggiore è localizzata tra coppie di atomi appartenenti a piani diversi (cresta-valle). In questa figura l’asse C della cella coincide con l’asse z nello spazio fisico.

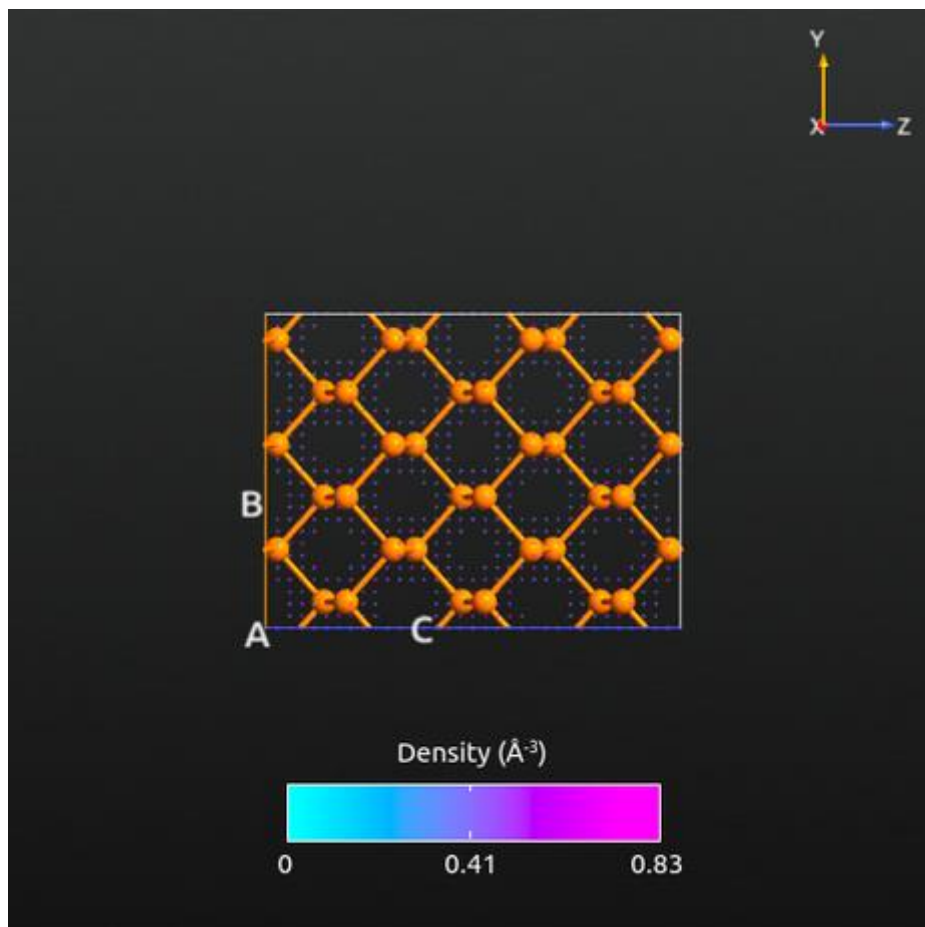


Figura 8(b). Rappresentazione grafica della densità elettronica in un monolayer di fosforene con modalità “cutplane”, che permette di sovrapporre  $\rho(r)$  al substrato. Ciascun puntino rappresenta una densità di probabilità di trovare un elettrone in quella posizione. La variazione di colore (dal verdino al viola) ne indica la probabilità crescente.

Si può anche definire una Densità degli Stati (DOS) per una cella di volume  $V_{cella}$  e per unità di momento  $dp = \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{E}}$  nel modo seguente:

$$DOS(E) = \frac{4\pi p^2}{h^3} V_{cella} dp$$

ed esprimendo  $p^2$  come:

$$p^2 = 2mE$$

e:

$$dp = \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{E}}$$

si ottiene in definitiva:<sup>25</sup>

$$DOS(E) = \frac{4\pi}{h^3} Vm\sqrt{2m}$$

Nelle figure seguenti sono riportate la DOS totale (Figura 9(a)) e la DOS per ciascuno orbitale di energia  $s, p$  e  $d$ . L'orbitale  $f$  non fornisce contributo al DOS. È evidente come per tutti gli orbitali compaia il band gap di 0,8 eV ed è interessante notare come sia presente un contributo degli orbitali  $d$  molto basso per energie negative (quelle dei livelli occupati) e importante ad energie positive. Questo fenomeno è dovuto alle code delle funzioni d'onda che si vanno a sommare ad energie lontane dal livello di Fermi e con il fatto che il sistema non è a simmetria sferica e, quindi, nell'espansione della DOS compaiono combinazioni lineari di tutte le funzioni di base  $s, p, d$  usate.

Infine, in Figura 9(e) è riportato un dettaglio del DOS totale nell'intorno dello zero energetico, in modo da poter apprezzare come il band gap del fosforene venga rispettato.

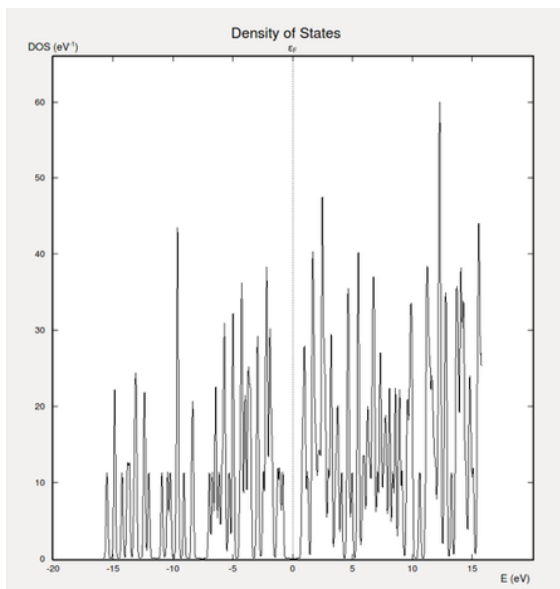


Figura 9(a). DOS totale del fosforene.

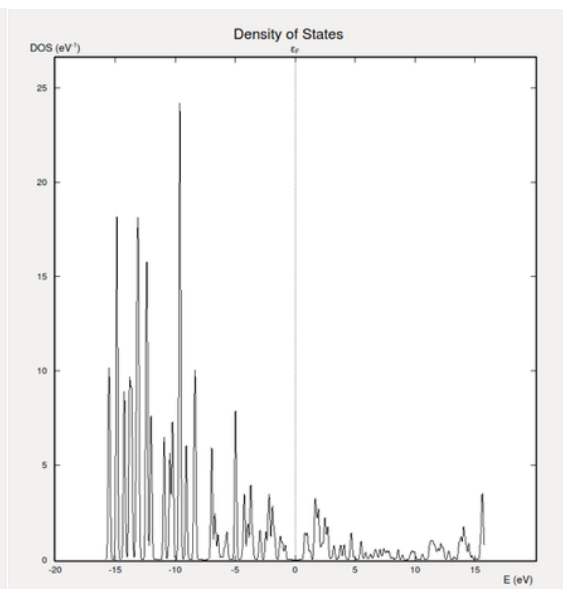


Figura 9(b). DOS degli orbitali  $s$  del fosforene.

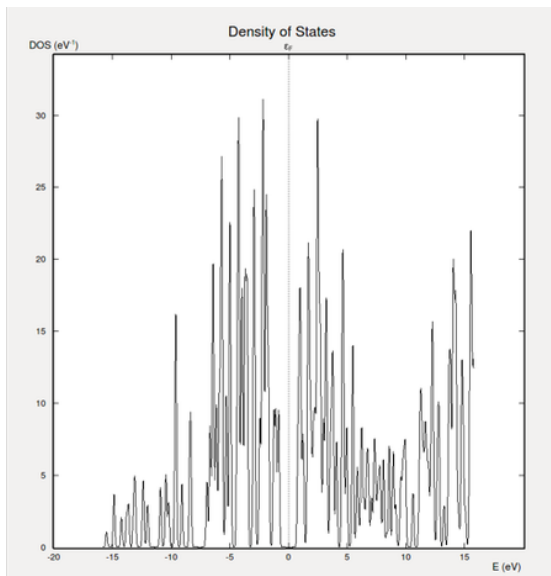


Figura 9(c). DOS degli orbitali  $p$  del fosforene.

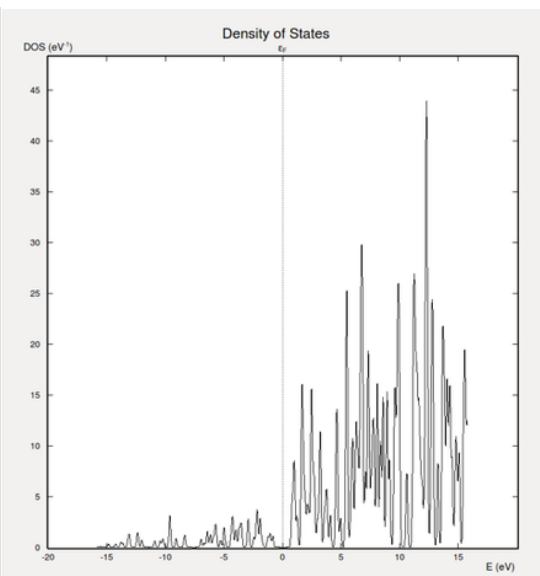


Figura 9(d). DOS degli orbitali  $d$  del fosforene.

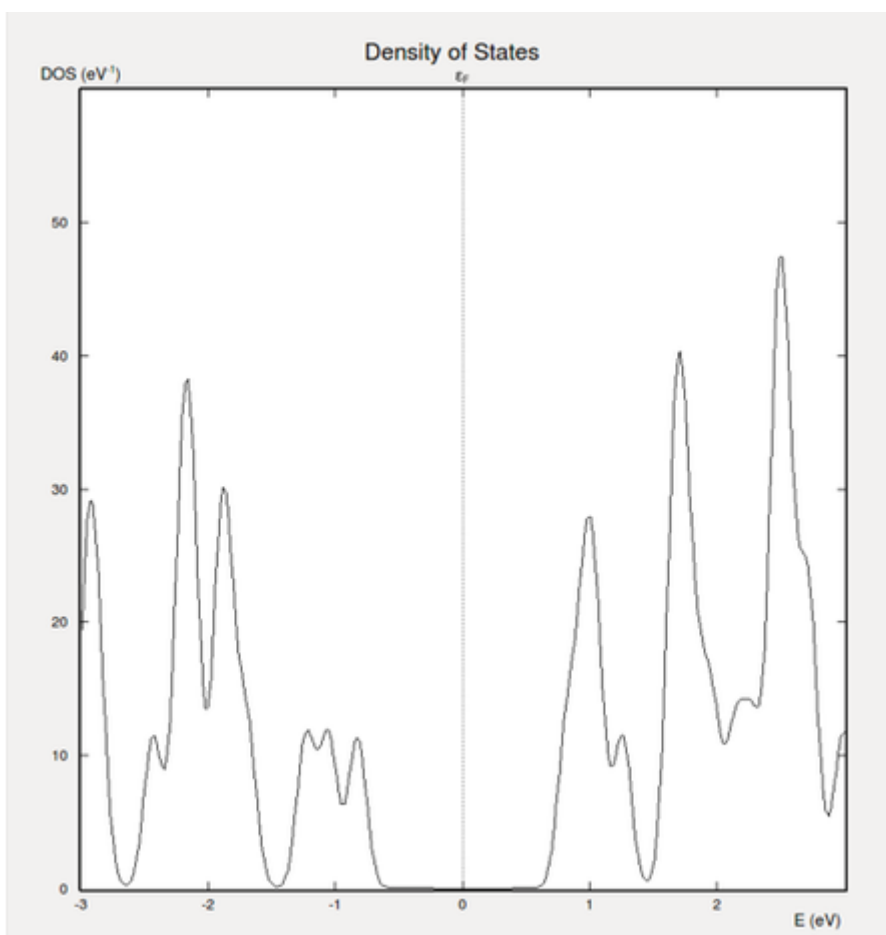


Figura 9(e). Dettaglio del DOS totale del fosforene nell'intorno dello zero di energia, in cui si apprezza la presenza del band gap.



### 3.2.4 Differenza di potenziale elettrostatico

La differenza di potenziale elettrostatico  $\Delta V_E(V)$  corrisponde alla caduta di potenziale attraverso il dispositivo in funzione della tensione applicata  $V$ , quindi graficamente  $\Delta V_E(V)$  fornisce la distribuzione spaziale della corrispondente caduta di tensione, calcolata dalla differenza tra una tensione di polarizzazione finita ed una polarizzazione nulla (zero bias):

$$\Delta V_E(r) = -\frac{\Delta V_C[\rho(r)]}{e}$$

dove  $V_E$  è il potenziale elettrostatico e  $V_C$  il potenziale calcolato tramite l'equazione di Poisson, una volta calcolata la densità elettronica:

$$\nabla^2 V_C(\rho, r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \rho(r)$$

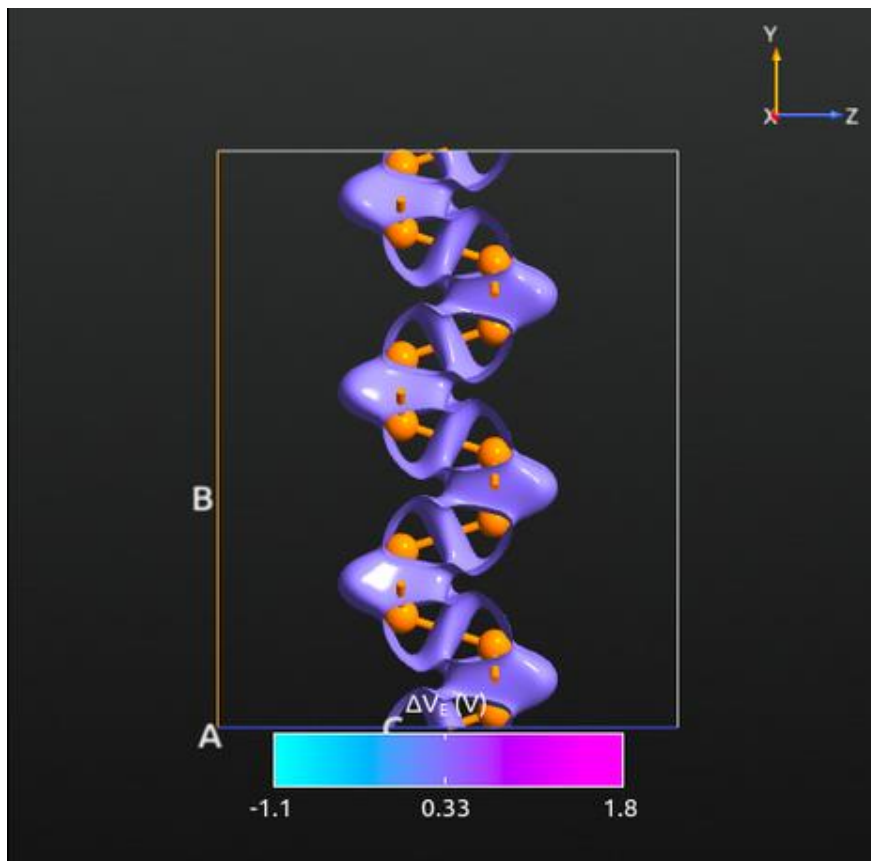


Figura 10. Differenza di potenziale elettrostatico in un monolayer di fosforene. Lo strato è stato disposto lungo il piano y-z per evidenziare come la caduta di tensione sia massimamente distribuita lungo l'asse z, in relazione ai legami corti tra P-P dello stesso piano e legami lunghi tra P-P di piani diversi.

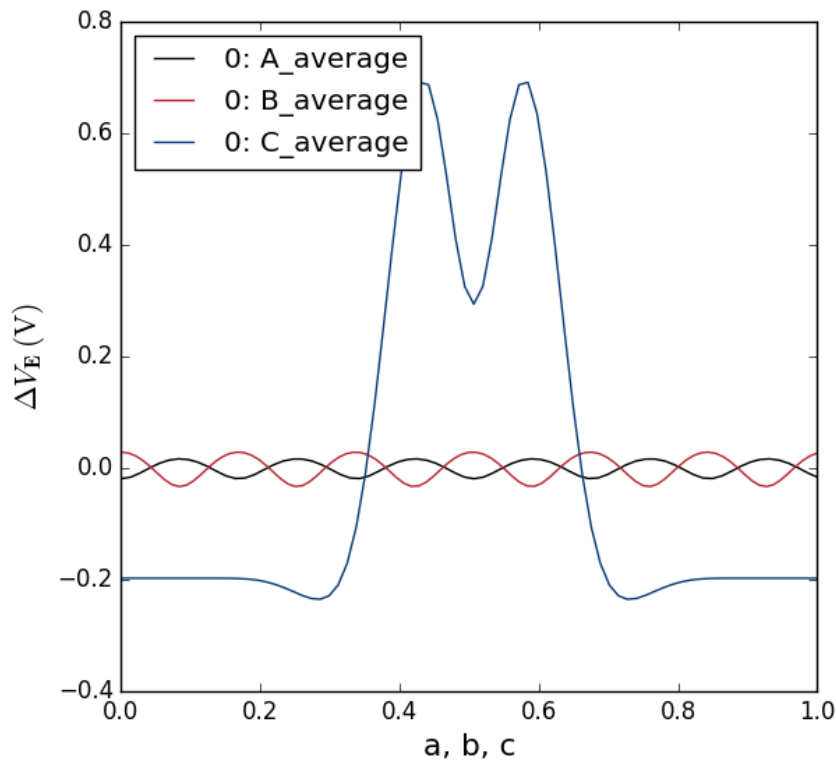


Figura 11. Differenza di potenziale elettrostatico in rappresentazione 2D. Risulta evidente come la variazione maggiore sia concentrata lungo la direzione C (asse z). Le caratteristiche sono calcolate come media su tutte le particelle del sistema e vi è simmetria rispetto allo zero bias.

### 3.2.5 Proprietà meccaniche, termiche ed ottiche

È stato dimostrato come materiali con una struttura a nido d’api siano dotati di peculiari caratteristiche fisiche, tra le quali una delle più importanti è sicuramente l’alta flessibilità. Così, materiali 2D, come grafene, fosforene e monolayer di dicalcogenuri di metalli di conduzione (famiglia dei TMDC, Transition Metal Dichalcogenide, il più importante è  $\text{MoS}_2$ ) sono adatti alla produzione di fogli flessibili che, proprio nel caso del fosforene, riescono a sopportare stress meccanico fino a ~30% di deformazione.<sup>26</sup>

Il fosforene non presenta particolari capacità di conduttività termica (a differenza del grafene), inoltre tale proprietà si manifesta in modo notevolmente anisotropo. La direzione in cui la conduttività termica risulta essere maggiore è quella parallela alla configurazione zigzag, mentre la direzione privilegiata per la conduzione elettrica risulta essere quella parallela alla configurazione armchair. Questo “dualismo” rende il fosforene un materiale termoelettrico promettente, in quanto in grado di mediare tra le due proprietà, in relazione alle esigenze di produzione.

L'efficienza  $\eta$  di un materiale termoelettrico si esprime tramite la relazione:

$$\eta = \frac{S^2 \sigma T}{k}$$

dove  $S$  è il coefficiente di Seebeck,  $\sigma$  la conduttività elettrica,  $k$  la conduttività termica totale e  $T$  la temperatura.<sup>27</sup>

A seguito della struttura di banda anisotropa del fosforene, gli spettri di assorbimento ottico mostrano dicroismo lineare per luce incidente lungo la direzione non parallela alle configurazioni di zigzag e di armchair, per le quali, invece, lo spettro di assorbimento mostra polarizzazione lineare. Inoltre, sperimentalmente, si è osservato che il fosforene assorbe fortemente la luce polarizzata lungo la direzione di armchair (dall'infrarosso al visibile), mentre risulta essere trasparente alla luce polarizzata lungo la direzione di zigzag. Questo fenomeno è causato dall'operatore di dipolo, che permette eccitazione tra banda di valenza e banda di conduzione per la polarizzazione che avviene lungo la direzione di armchair, ma la proibisce per quella di zigzag.<sup>28</sup>

## Capitolo 4

### 4 Costruzione e analisi di device con elettrodi in fosforene

In questo capitolo si descriverà la costruzione, l'implementazione e l'analisi del trasporto elettronico in due diversi device, entrambi con elettrodi e canale in fosforene. Al primo verranno applicate le condizioni di periodicità ai bordi, e di conseguenza, per questo device si verificheranno i risultati ottenuti nel Capitolo 3. Il secondo device sarà invece sottoposto ad un processo di passivazione laterale con atomi di H. Come primo step, è stato tagliato uno slab di fosforene e replicata la sua struttura in modo da raggiungere dimensioni adatte per uno studio quantomeccanico.

#### 4.1 Processo di costruzione grafica

La struttura del monostrato riportata in Figura 6(b) viene replicata lungo la direzione C, fatta corrispondere con l'asse z dello spazio. Successivamente, operando un opportuno allargamento del package della cella ortorombica si è eliminata la periodicità ai bordi della struttura di fosforene. Lo slab ottenuto è riportato in Figura 12(a-b).

Le dimensioni dello strato isolato di fosforene ottenuto sono riportate nella seguente tabella:

Direzione/Asse	Angström	Nanometri
A/x	3,66	0,37
B/y	12	1,2
C/z	40,2	4,02

Come si nota, le dimensioni dello strato preso in considerazione sono molto contenute. Una tale scelta è dettata dal fatto che questo lavoro di tesi non pretende di modellare un dispositivo in fosforene di dimensioni realizzabili, e quindi al di fuori dei calcoli effettuati con le macchine a disposizione, ma di miniaturizzare il dispositivo su una scala in Angström, sperando di conservare le proprietà elettroniche e di trasporto degli slab realmente proponibili.

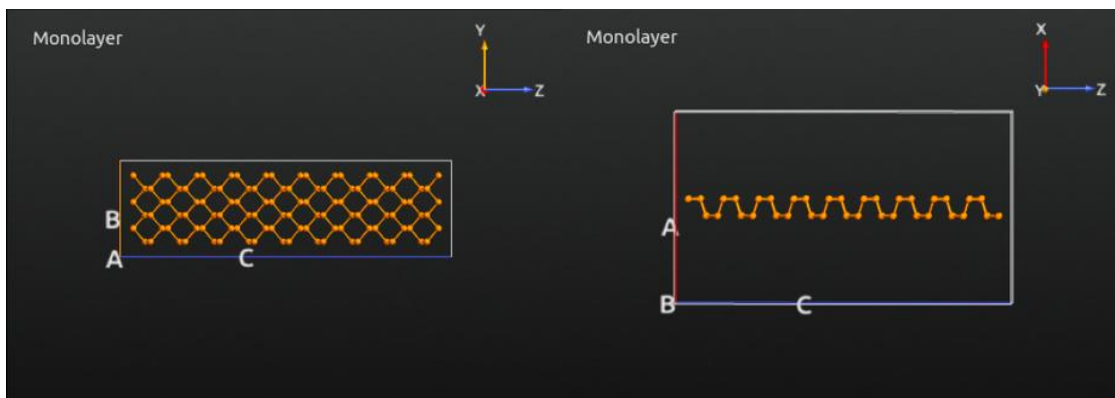


Figura 12(a). Slab di fosforene, vista dall'alto.

Figura 12(b). Slab di fosforene, vista laterale.

Una volta ottenuto lo slab in Figura 12(a-b), per saturare i legami covalente pendenti, si può scegliere di applicare condizioni di periodicità lungo i bordi della cella, così rendendo lo slab un “nastro” infinito, oppure si può passivare l'intero nanoribbon con atomi di H (ne sono stati utilizzati 42). In base alla scelta, cambieranno le caratteristiche elettroniche e di trasporto del nastro di fosforene. In Figura 13(a-b) sono riportati i due diversi slab ottenuti.

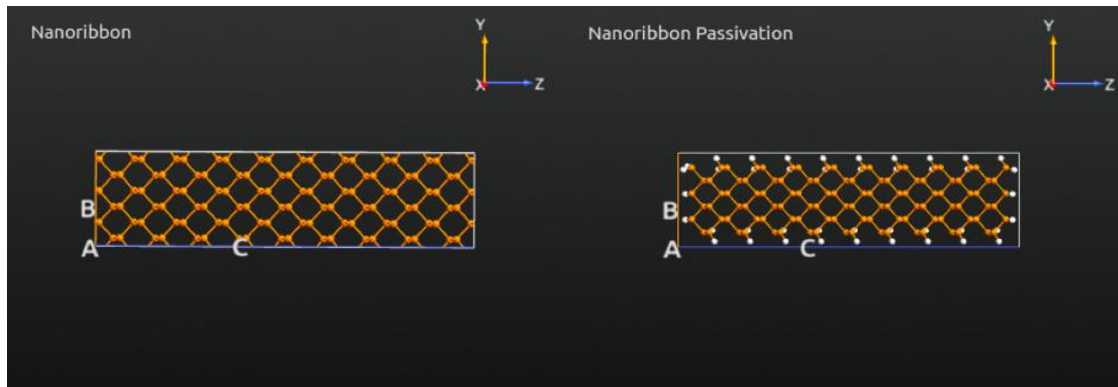


Figura 13(a). Slab di fosforene periodico e non passivato.

Figura 13(b). Slab di fosforene passivato e non periodico.

Il foglio di fosforene va quindi inserito tra due elettrodi, realizzati utilizzando ancora stringhe di fosforene di lunghezza pari a  $8,76 \text{ \AA}$  ciascuno.

Un nanoribbon di fosforene passivato ai bordi sicuramente aumenta il suo band gap, come verificato anche in uno studio condotto alla Wuhan University of Technology<sup>29</sup>. Un ulteriore calcolo della struttura di banda del nanoribbon di Figura 13(b) ha effettivamente confermato questo fatto e ha fornito un valore di band gap di 1,1 eV. In Figura 15(c) è riportata la struttura di banda del nanoribbon con passivazione,

mentre in Figura 14 (a-b) e Figura 15(a-b) sono riportati i due device ottenuti con l'inserimento di elettrodi in fosforene. Si nota che, per il dispositivo passivato, è necessario saturare gli atomi P di bordo degli elettrodi lungo la direzione y con atomi di idrogeno, mentre non è necessario farlo lungo la direzione z, in quanto gli elettrodi godono di condizioni di periodicità nella direzione del trasporto elettronico.

Entrambi i dispositivi realizzati hanno un'estensione lungo la direzione z pari a circa 50 Å, pertanto per le simulazioni si utilizzerà un modello di device a 5 nm.

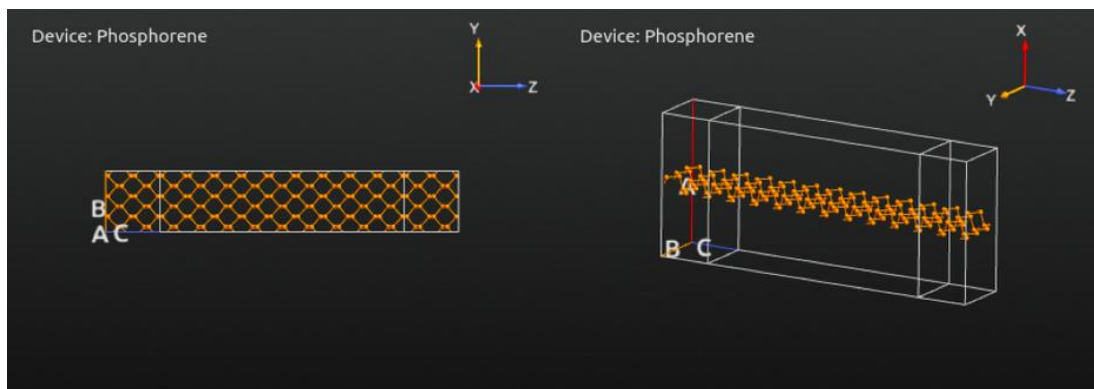


Figura 14(a). Device con condizioni periodiche, vista dall'alto.

Figura 14(b) Device con condizioni periodiche, vista 3D.

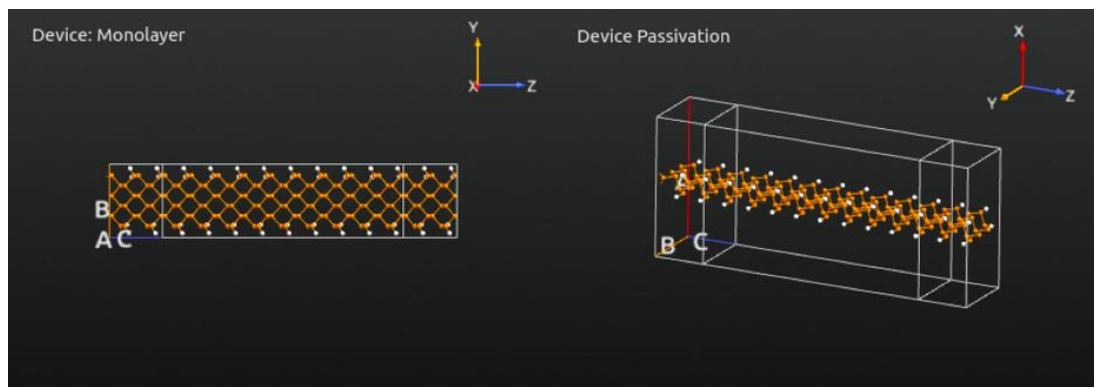


Figura 15(a). Device con passivazione laterale, vista dall'alto.

Figura 15(b) Device con passivazione laterale, vista 3D.

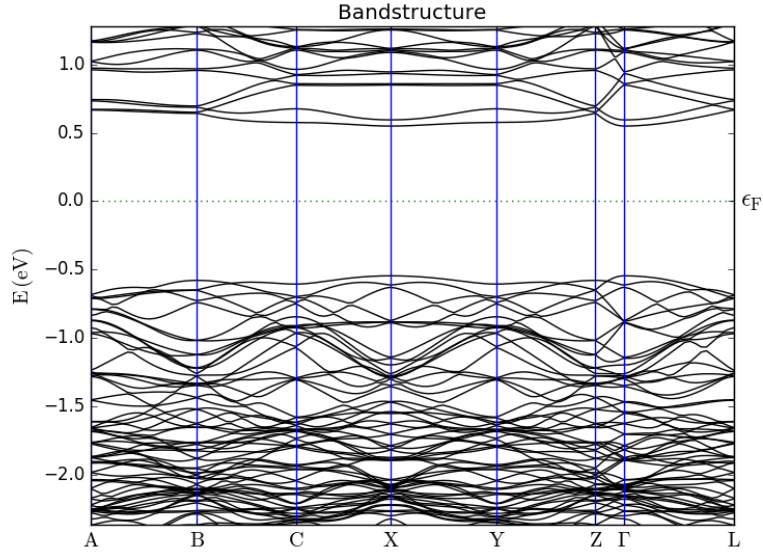


Figura 15(c). Struttura di banda elettronica di un nanoribbon di fosforene passivato con atomi di H, in cui si nota come il band gap si allarghi rispetto al nanoribbon periodico e non passivato.

## 4.2 Analisi del trasporto elettronico

### 4.2.1 Caratteristica I/V e dI/dV

Al fine di calcolare la corrente totale che scorre all'interno di un dispositivo elettronico, è sufficiente ricavare le funzioni d'onda del device  $|\psi_d\rangle$  e quelle dei due contatti  $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$  e poi sommare tutti i contributi al trasporto. In questo modo, la corrente che scorre nel device verso il contatto 1, a partire dal contatto 2 può essere espressa nel modo seguente:

$$i_{2 \rightarrow 1} = -\frac{e}{\hbar} [\langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle] = \frac{e}{\hbar} \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle$$

dove  $G_d$  rappresenta la funzione di Green del dispositivo,  $\Gamma_2 = \tau_2 a_2 \tau_2^\dagger$  e  $\psi_{1,2}$  rappresentano i termini di interazione del canale con i due contatti.

Considerando tutta la sequenza degli  $n$  livelli del canale, ciascuno di energia  $E_n$ , e notando che essi sono riempiti dalla sorgente di corrente connessa al contatto 1 e svuotati attraverso il contatto 2, si ottiene la seguente espressione per la corrente fluente dal contatto 2 al contatto 1:

$$\begin{aligned}
I_{2 \rightarrow 1} &= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_n \delta(E - E_n) \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \\
&= \frac{e}{\pi \hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) T_r(G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1)
\end{aligned}$$

e  $\Gamma_1 = \tau_1^\dagger a_1 \tau_1$ ,  $a_1(E) = \sum_k \delta(E - E_k) |\psi_{1,k}\rangle \langle \psi_{1,k}|$  e dove il fattore 2 è dovuto allo spin.

La corrente totale attraverso il device è calcolata sottraendo la corrente che proviene dal contatto 2 a quella proveniente dal contatto 1, secondo la formula di Landauer per la corrente<sup>30</sup>, ovvero:

$$I = \frac{e}{\pi \hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE [f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)] T_r(G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1)$$

In Figura 16(a-b) è riportata la caratteristica  $I(V)$  dei due device con elettrodi in fosforene, ottenuta per un range di tensione applicata [0,2] V usando 11 k-punti di sampling. Si nota che il flusso di corrente è nullo fino al valore di band gap ricavato sperimentalmente dalla struttura di banda di entrambi i device. La pendenza della curva  $I(V)$  dopo il gap dimostra che il fosforene è un ottimo materiale per la conduzione di corrente, infatti per un bias di 2V si ottiene una corrente di 6  $\mu\text{A}$  nel primo device e di 0,6  $\mu\text{A}$  nel device con passivazione.

Nella Figura 17(a-b) è graficata la pendenza  $dI/dV$  in funzione della tensione applicata, che è definita la conduttanza differenziale del sistema ed è misurata in Siemens. Si osserva che la passivazione del canale produce una riduzione della corrente di un fattore 10 e che la pendenza della curva del secondo device è circa 6 volte inferiore a quella del device non passivato.



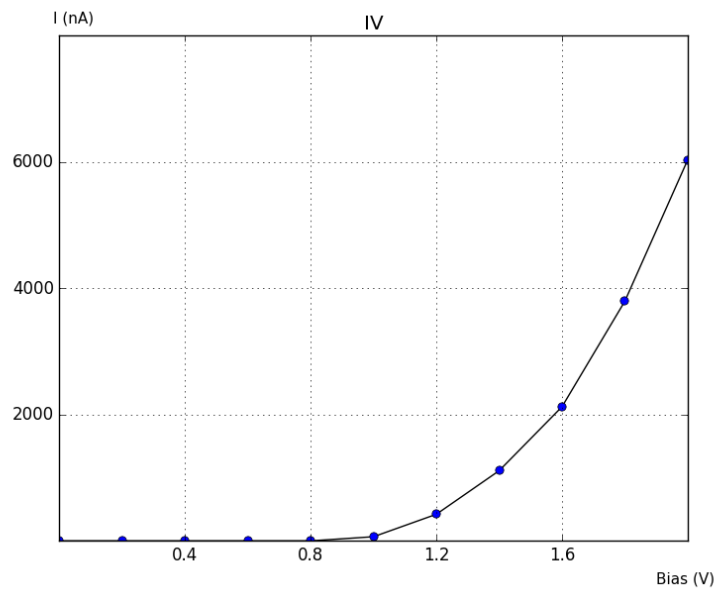


Figura 16(a). Curva I(V) per il device con condizioni periodiche ai bordi.

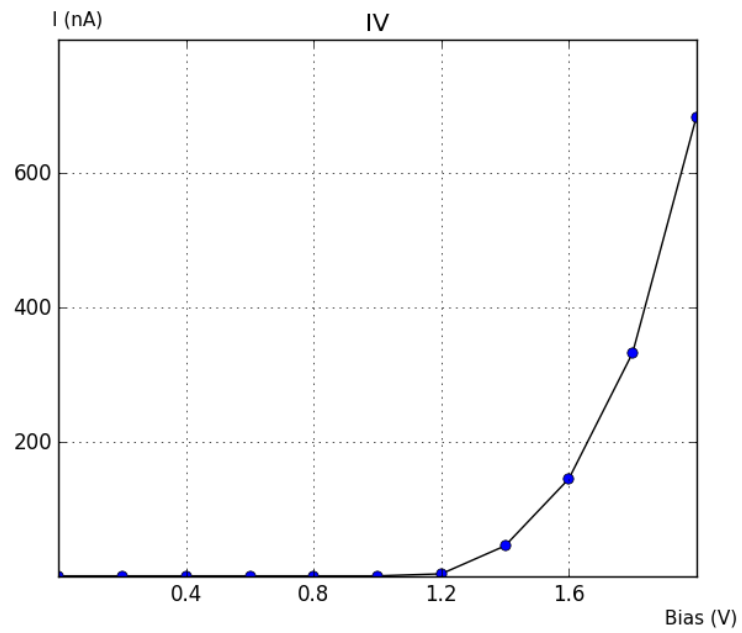


Figura 16(b). Curva I(V) per il device con passivazione.

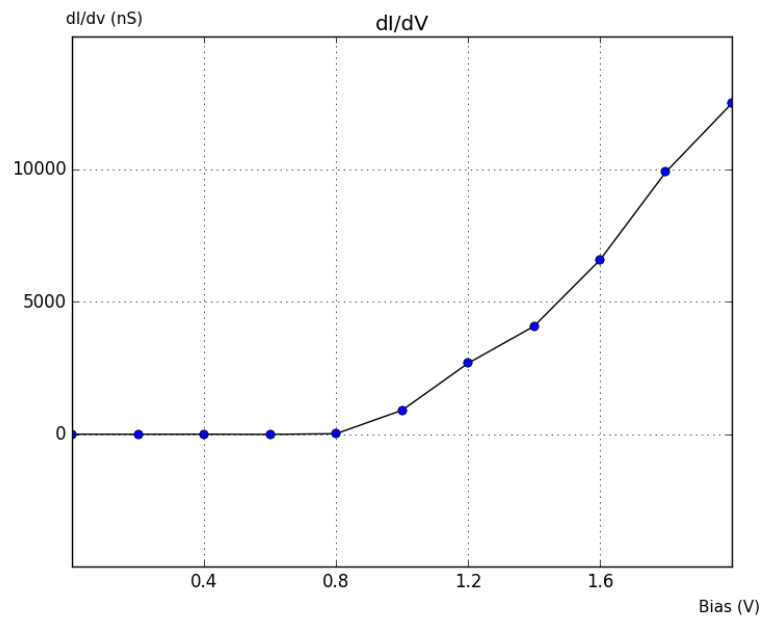


Figura 17(a). Caratteristica dI/dV per il device con condizioni periodiche ai bordi.

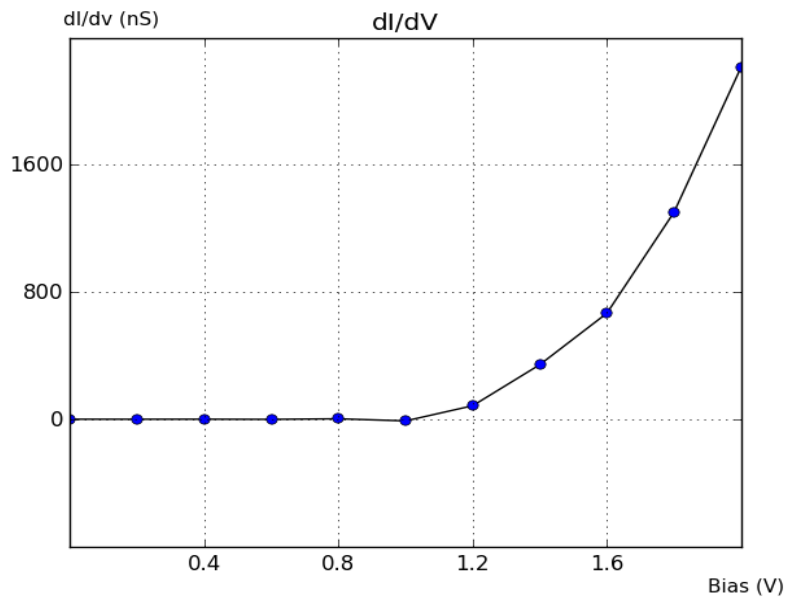


Figura 17(b). Caratteristica dI/dV per il device con passivazione.

#### 4.2.2 Spettro di trasmissione e corrente spettrale

Lo spettro di trasmissione totale è definito come:

$$T(E) = \sum_n |\tau_n|^2$$

ovvero come somma degli autovalori della matrice di ampiezza di trasmissione<sup>31</sup> ed è plottata in funzione dell'energia. L'andamento in energia  $T(E)$  è riportato in Figura

18(a-b) per  $k = 11$  valori di sampling equispaziati di 0,2 eV tra 0 e 2 eV. In Figura 19(a-b) è calcolata la media dello spettro di trasmissione per i  $k$ -punti in funzione dell'energia e con livello di Fermi fissato a zero. È evidente come, in entrambi i grafici, il band gap del fosforene risulti simmetrico rispetto al livello di Fermi ( $E = 0$  eV). Si nota che la passivazione del canale non produce una rilevante modificazione dello spettro di trasmissione, ma solo una modesta riduzione per energie negative nel device con atomi di H.

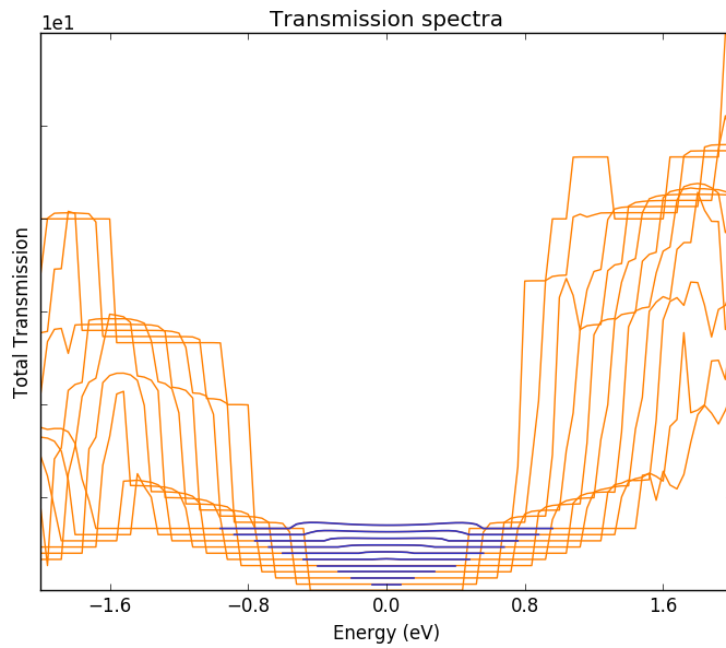


Figura 18(a). Spettro di trasmissione totale per  $k=11$  punti di tensione applicata al device con condizioni periodiche.

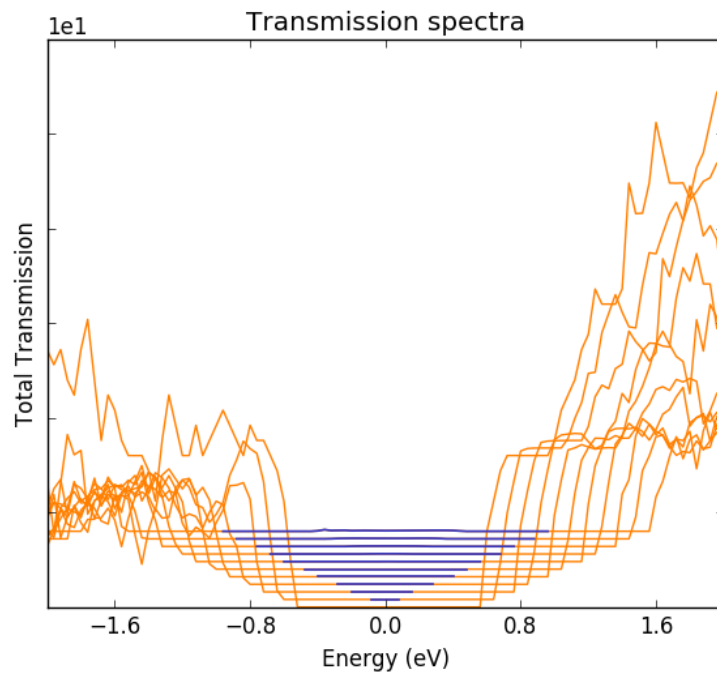


Figura 18(b). Spettro di trasmissione totale per  $k=11$  punti di tensione applicata al device con passivazione.

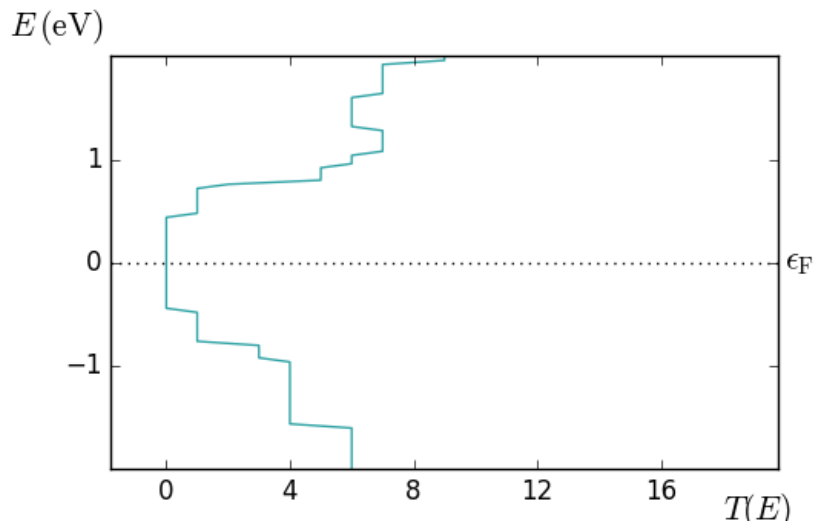


Figura 19(a). Media dello spettro di trasmissione del device con condizioni periodiche. Il livello di Fermi è fissato a zero.

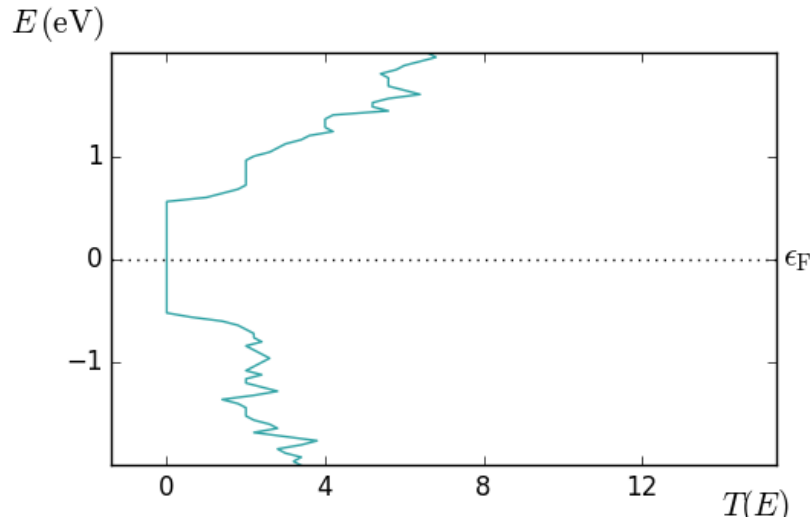


Figura 19(b). Media dello spettro di trasmissione del device con passivazione. Il livello di Fermi è fissato a zero.

La corrente spettrale è definita come l'integrale della formula di Landauer:

$$G = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \frac{T}{R}$$

dove  $T$  è il modulo quadro del coefficiente di trasmissione  $t$  e  $R$  del coefficiente di riflessione  $r$ :<sup>32</sup>

$$T = |t|^2 \quad e \quad R = |r|^2$$

In Figura 20(a-b), vengono plottate rispettivamente le correnti spettrali che forniscono contributo diverso da zero per ciascuno dei due device, ottenute nei  $k$ -punti successivi al superamento del gap di banda. In particolare, per il device con proprietà periodiche avremo 6 punti di sampling con corrispondente contributo di corrente diverso da zero, mentre per il device con passivazione 5 punti a contributo non nullo. La caratteristica spettrale, come evidente, aumenta all'aumentare della tensione applicata ed è importante sottolineare il piccolo aumento di contributo in corrispondenza di  $V_6 = 1$  V per il primo device e  $V_7 = 1,2$  V per il secondo device, ovvero poco dopo il superamento del gap di banda, in corrispondenza dei quali la corrente spettrale è molto limitata.

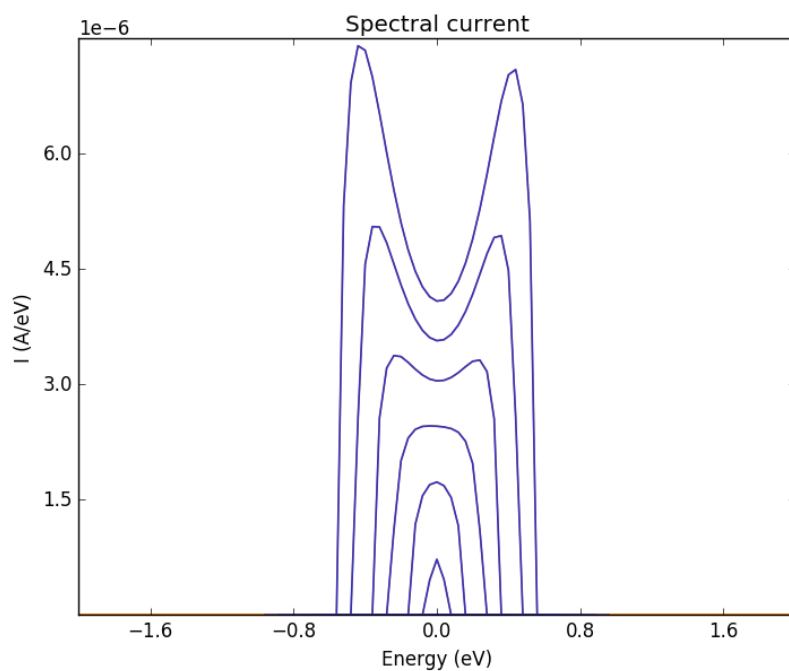


Figura 20(a). Corrente spettrale per i 6 valori di tensione del device con condizioni periodiche, che forniscono contributo in corrente diverso da zero, in cui le caratteristiche aumentano all'aumentare del bias applicato.

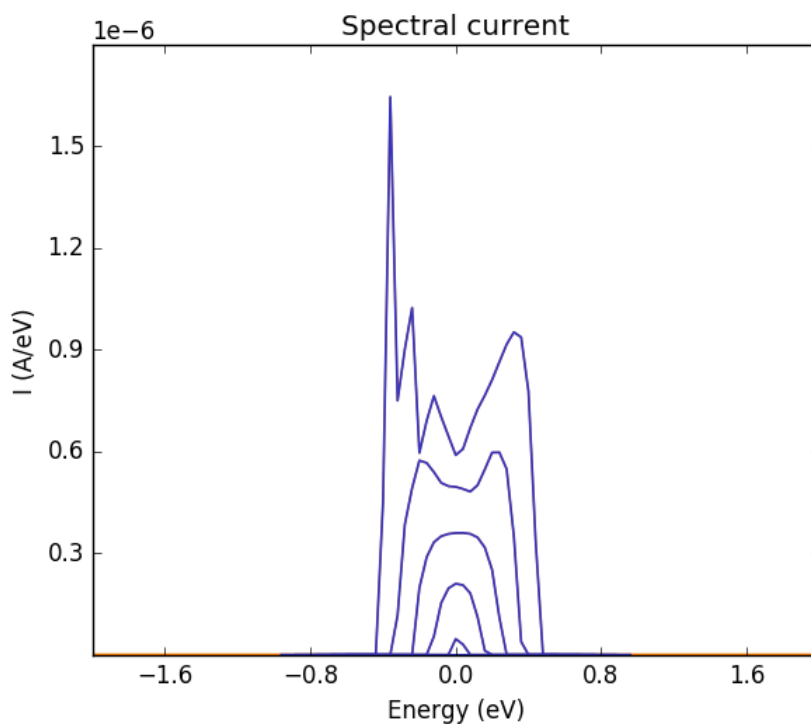


Figura 20(b). Corrente spettrale per i 5 valori di tensione del device passivato, che forniscono contributo in corrente diverso da zero, in cui le caratteristiche aumentano all'aumentare del bias applicato.

### 4.2.3 Autostati

Gli autostati dell'energia sono definiti come gli autovettori dell'Hamiltoniana  $\hat{H}$  e corrispondono a stati stazionari associati ad un valore specifico dell'energia. Essi sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

con autostati  $|\psi_n\rangle$  associati a valori specifici dell'energia e rappresentabili attraverso le funzioni d'onda  $\psi_n(1,2,\dots,N)$ . L'equazione di sopra può essere riscritta come l'equazione ad autovalori:

$$\hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$$

la cui risoluzione permette di ottenere gli autostati dell'osservabile energia.<sup>29</sup>

ATK permette di ricavare dallo spettro di trasmissione gli autovalori ed autostati in funzione dell'energia. Graficamente, gli autostati corrispondono ad eventi di scattering diretti dall'elettrodo sinistro verso quello destro. Solitamente quindi, si è soliti ottenere una densità di autostati con valore di trasmissione molto elevato nella parte sinistra della regione centrale e inferiore in quella destra, tuttavia, in questo particolare caso si evince come il device in fosforene mantenga un elevato tasso di trasmissione attraverso il proprio canale. Per esigenze di tempistiche di simulazione, questo calcolo è stato effettuato solo per il device con condizioni di periodicità ai bordi.

In Figura 21(a-b), ricavata per  $E = 0$  eV, gli autostati, a causa del band gap non permettono il trasporto attraverso la regione centrale ed infatti, come si nota, sono l'uno isolato da quelli adiacenti e sono invarianti nel tempo, quindi stabili. Viceversa, in Figura 21(c-d), ricavata per  $E = 0,8$  eV, è evidente come il processo di diffusione da sinistra verso destra stia avendo luogo all'interno del device, in quanto il valore di energia sta superando il gap di banda.

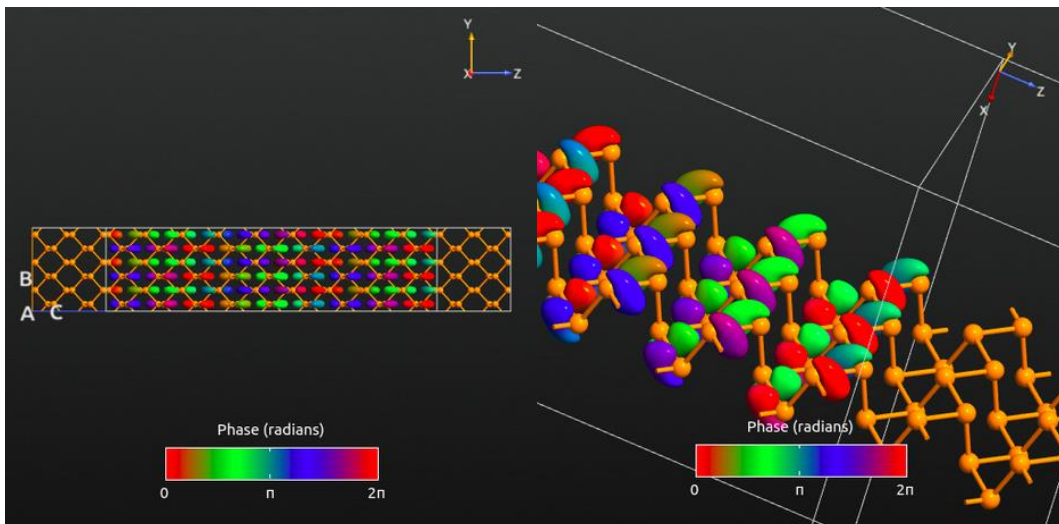


Figura 21(a). Autostati per il device a  $E = 0$  eV.

Figura 21(b). Dettaglio al contatto degli autostati per il device a  $E = 0$  eV.

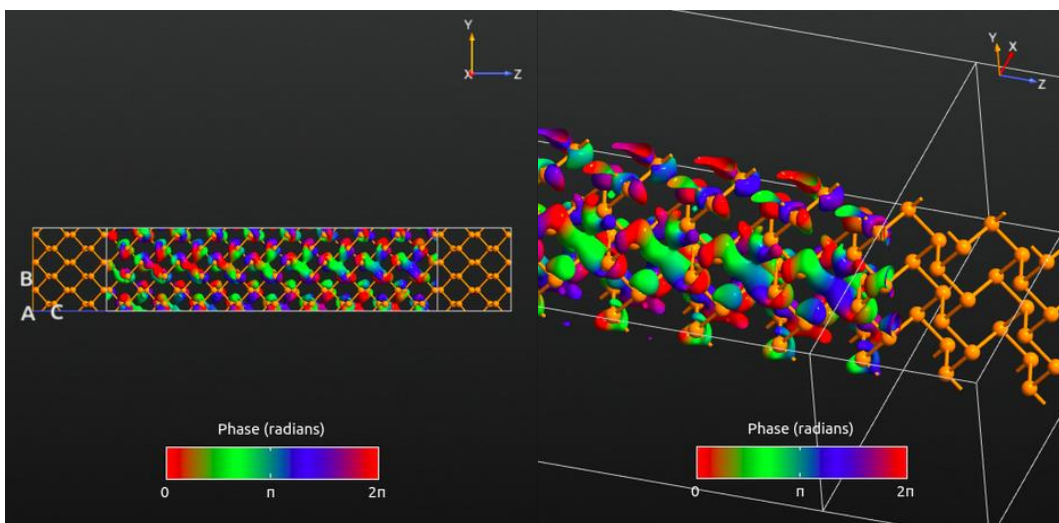


Figura 21(c). Autostati per il device a  $E = 0,8$  eV.

Figura 21(d). Dettaglio al contatto degli autostati per il device a  $E = 0,8$  eV.



## Capitolo 5

### 5 Analisi del contatto metallo-fosforene

In questa sezione si analizzano i cambiamenti che si verificano quando gli elettrodi in fosforene vengono sostituiti da elettrodi in oro, quindi costituiti da un materiale metallico. È importante sottolineare come il dispositivo risultante dalle nostre implementazioni non sia pronto per un utilizzo sperimentale, per una serie di motivi. In primis, come già chiarito nel Capitolo 4, le dimensioni dei device simulati in questa tesi sono inferiori a quelle di device fisicamente realizzabili. Ciò può dar luogo ad effetti indesiderati e spesso non facilmente diagnosticabili con i mezzi a disposizione. Inoltre, non è stato ancora chiarito in maniera univoca in che modo il fosforene riesca a legarsi con la maggior parte dei metalli usati per gli elettrodi (legami covalenti, forze di van der Waals, ecc.). Nella nostra metodologia, i legami tra gli atomi di fosforo terminali del nastro di fosforene preparato e gli atomi d'oro degli elettrodi alla giunzione, si formano spontaneamente rilassando la struttura atomica sia del nastro che degli elettrodi nel canale.

#### 5.1 Processo di costruzione grafica con elettrodi in oro

La costruzione del device con elettrodi in oro prevede la realizzazione di un canale di trasporto con un nastro di fosforene saturato lateralmente e interfacciato con un'estensione degli elettrodi entro la regione centrale del dispositivo. (cfr. Figura 3).

Il primo step consiste nel creare le due giunzioni semiconduttore-metallo. Gli atomi terminali del ribbon di fosforene formano legami covalenti deboli con gli atomi delle due lastre di oro<sup>33</sup>, preventivamente tagliate lungo le direzioni (1,1,1) e poste a distanza di circa 2,3 Å dal nastro di fosforene<sup>34</sup>. La fase successiva è quella di realizzazione degli elettrodi (nel nostro caso costituiti ciascuno da 30 atomi Au e di lunghezza pari a 2 Angström lungo la direzione C della cella). Si scelgono opportunamente le due superfici di contatto fosforene-oro, in modo da non includere troppi atomi nelle due parti di raccordo (e quindi ridurre i tempi di ottimizzazione e simulazione e lo stress meccanico per la formazione dei legami Au-P). Il device così preparato contiene in tutto 228 atomi, di cui 108 P e 120 Au, e presenta uno sforzo medio pari al 5,68%. Questo device,

mostrato in Figura 22(a-c), risulta di dimensioni inferiori rispetto a quelle del device realizzato con elettrodi in fosforene di Figura 14(a-b), ovvero pari a  $220 \text{ \AA}^2$ , ciò si pone necessario al fine di non rendere le simulazioni DFT estremamente lunghe e limitare il doping della regione centrale, causata dal passaggio di carica dagli elettrodi. È noto, infatti, come una giunzione metallo-semiconduttore vada a modificare in modo sostanziale la natura del secondo, alterandone la struttura di banda e le proprietà del trasporto elettronico. In termini di trasporto quantico, un monolayer di fosforene forma contatti Schottky di tipo- $n$  con una vasta categoria di elettrodi metallici, tra i quali Au, Ag, Cu, Cr, Al, e presenta altezza di barriera pari a 0,30, 0,52, 0,34, 0,37 e 0,51 eV, rispettivamente, mentre forma contatti Schottky di tipo- $p$  con elettrodi di Ti, Ni e Pd, e presenta altezza di barriera di 0,30, 0,26 e 0,16 eV, rispettivamente.<sup>35</sup>

In figura 22(a-c) sono riportati gli schematici del device ottenuto con del substrato creato dalle giunzioni oro-fosforene-oro e l'inserimento degli elettrodi in oro.

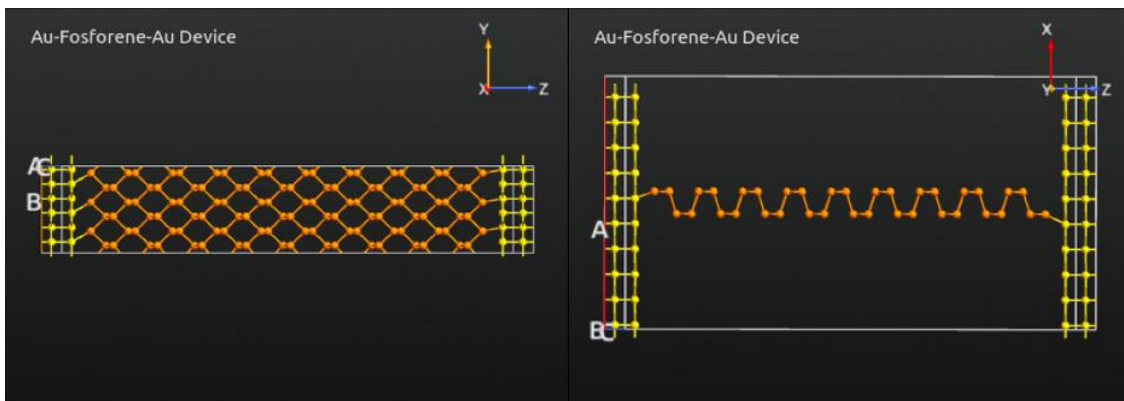


Figura 22(a). Device Au-Fosforene-Au, vista dall'alto.

Figura 22(b). Device Au-Fosforene-Au, vista laterale.

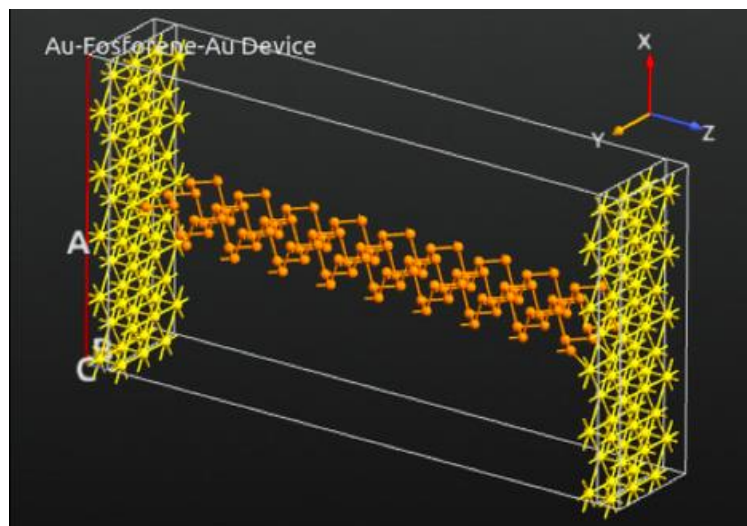


Figura 22(c). Device Au-Fosforene-Au, vista 3D.

## 5.2 Effetto di pinning del livello di Fermi

Nel caso generale, in cui un semiconduttore sia stato preventivamente drogato con impurità di tipo- $n$ , al momento del contatto con un elettrodo metallico, sia ha la formazione di una giunzione Schottky, quindi raddrizzante. Nel caso specifico del contatto oro-fosforene, si avrebbe una funzione di lavoro del metallo  $\phi_M$  (sperimentalmente uguale a 5,1 eV) maggiore di quella del semiconduttore  $\phi_S$ . Questa è una situazione molto comune per contatti in cui il metallo è l'oro, il quale risulta il secondo elemento, dopo il platino, nella classe dei metalli con funzione di lavoro più alta. Essendo riferite entrambe le funzioni lavoro alla differenza tra il livello del vuoto  $E_0$  ed il livello di Fermi  $E_F$ , è immediato ricavare che gli elettroni del metallo sono meno energetici di quelli del semiconduttore, dato che:

$$\phi_M > \phi_S \rightarrow E_{FM} < E_{FS}$$

ovvero il livello di Fermi del fosforene sarà posizionato ad un'energia superiore rispetto a quella dell'oro. Di conseguenza, ci sarà un avvicinamento del minimo di banda di conduzione  $E_C$  al livello di Fermi ed un flusso di elettroni dal semiconduttore al metallo, in quanto essi incontrano un gradino di potenziale favorevole. Tale flusso si verifica fino a quando i due livelli di Fermi non si eguagliano creando così, nel semiconduttore, una regione di svuotamento nel semiconduttore di larghezza  $W$  e adiacente alla giunzione.

L'energia minima per estrarre un elettrone dall'ultima banda occupata dal semiconduttore e portarlo nel vuoto è chiamata "affinità elettronica" e si indica con il simbolo  $\chi_S$  da cui seguono le relazioni:

$$\chi_S = E_0 - E_{CS}$$

e:

$$q\phi_S = q\chi_S + (E_{CS} - E_{FS})$$

dove  $q$  è la carica dell'elettrone. La relazione tra la funzione di lavoro complessiva  $\phi_{MS}$  e i livelli di Fermi di ciascuno dei due materiali, è data da:

$$q\phi_{MS} = q(\phi_M - \phi_S) = E_{FS} - E_{FM}$$

Di conseguenza, il metallo si caricherà negativamente ed il semiconduttore positivamente, creando una variazione di potenziale che si estende solo nel semiconduttore, dato che per definizione un metallo è equipotenziale. Il potenziale di contatto  $\psi_0$  che si stabilisce tra metallo e semiconduttore è allora dato dalla relazione:

$$\psi_0 = \phi(\infty) - \phi(-\infty) = -\phi(-\infty)$$

dove  $\phi(\infty)$  è il potenziale della regione neutra del semiconduttore, che si assume nullo. Tale potenziale è tale da allineare i livelli di Fermi di entrambi i materiali (metallo e semiconduttore), ovvero:

$$q\psi_0 = E_{FS} - E_{FM}$$

da cui segue che:

$$\psi_0 = \phi_{MS}$$

La barriera di potenziale (barriera Schottky) percepita dagli elettroni del metallo che tentano di muoversi verso il semiconduttore è espressa da:

$$\phi_{B0} = \phi_M - \chi_S$$

dove  $\phi_{B0}$  è la funzione lavoro tra il livello di Fermi del metallo ed il vuoto e tale barriera è indipendente dall'eventuale presenza di doping all'interno del semiconduttore.

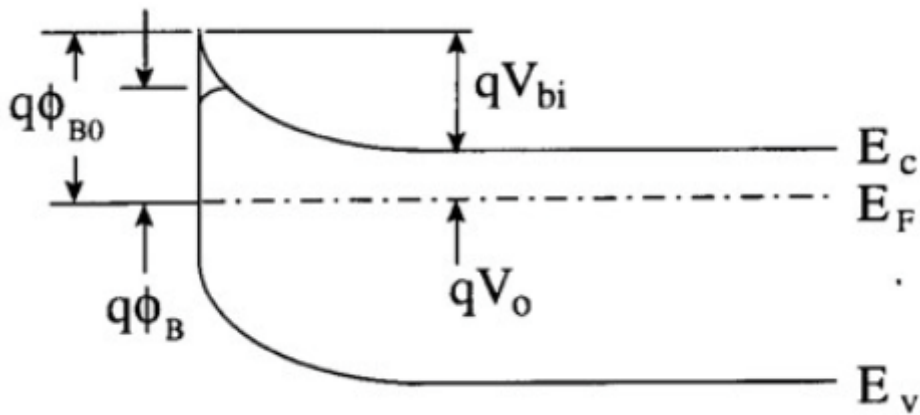


Figura 23. Curvatura delle bande nella regione di semiconduttore a causa del contatto con il metallo per il caso di rapporto di funzioni di lavoro  $\phi_M > \phi_S$  e semiconduttore di tipo- $n$ .

Tuttavia, tale modello della microelettronica, non è adatto a descrivere una parte dei contatti metallo-semiconduttore in ambito quantistico. Nello specifico, il monolayer di fosforene trattato in questa tesi è da considerarsi privo di impurità (il fosforo nero ed il fosforene nei processi di produzione reali sono semiconduttori intrinsecamente di tipo- $p$ ), per cui le dinamiche di scambio di elettroni tra semiconduttore e metallo sono da ricercarsi nei legami chimici o di contatto tra i due elementi, nel flusso di carica attraverso le barriere di potenziale e nell'”effetto pinning”, un fenomeno che si verifica nelle interfacce metallo-semiconduttore e che causa la generazione di una barriera di energia per elettroni e lacune, piegando le bande della struttura elettronica del semiconduttore e riempiendole di stati indotti. Da un punto di vista delle prestazioni, degrada radicalmente le prestazioni di dispositivi come celle solari e transistor, perché si comporta come una resistenza parassitaria.

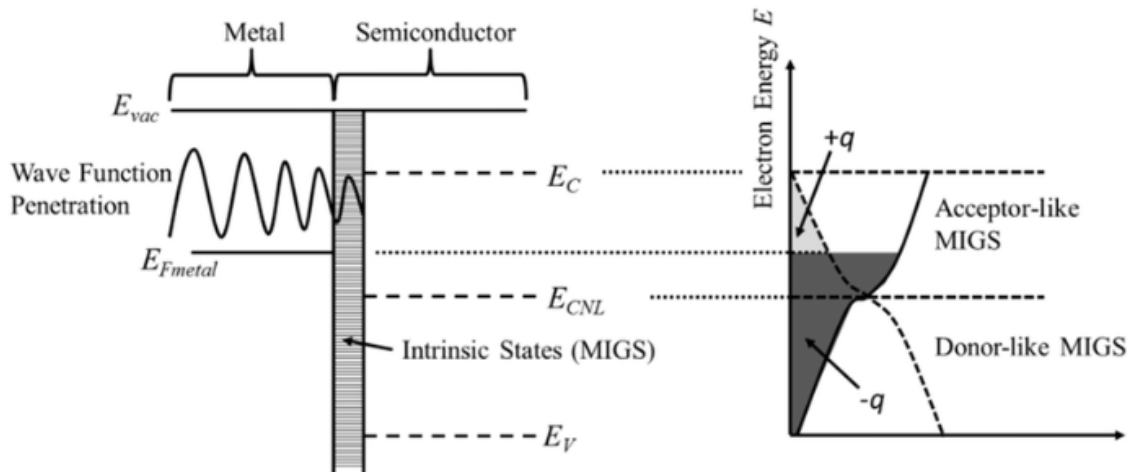


Figura 24. Fenomeno del pinning del livello di Fermi, che si verifica all'interfaccia metallo-semiconduttore.

La penetrazione della funzione d'onda metallica all'interfaccia induce stati nella struttura di bande del semiconduttore.

Tale fenomeno si verifica grazie alla penetrazione della funzione d'onda del metallo, la quale tende a caricare gli stati di gap dell'interfaccia sul lato semiconduttore (stati intrinseci definiti: Metal Induced Gap States, MIGS), i quali vanno a riempirsi di elettroni e lacune, infatti, questi stati "donati" sono in grado di ricevere una grande quantità di carica proveniente dal metallo. Si crea di conseguenza un livello di neutralità di carica (Charge Neutrality Level,  $E_{CNL}$ ), che rappresenta il livello di energia, nel gap di banda, in corrispondenza del quale si ha contatto tra stati indotti della BC (Banda di Conduzione) con quelli indotti della BV (Banda di Valenza). La differenza in energia tra il livello di Fermi del metallo e l' $E_{CNL}$  (che corrisponde al pinning del livello di Fermi bloccato nel semiconduttore) definisce il tipo di drogaggio al quale il semiconduttore è sottoposto al momento del contatto con il metallo.<sup>36</sup>

È importante evidenziare come nel semiconduttore questi stati di gap indotto esistono sempre in maniera passiva, ma vengono "attivati" solo al momento del contatto con il metallo, il quale, con le sue funzioni d'onda che penetrano l'interfaccia, tende a riempirli.

Pertanto, il modello delle barriere Schottky, che dovrebbero regolare il flusso di elettroni in un verso o nell'altro, non giustifica sempre appieno gli eventi elettronici che si verificano ad una giunzione metallo-semiconduttore, i quali mostrano quindi una scarsa dipendenza dal valore delle funzioni di lavoro  $\phi_M$  e  $\phi_S$ . Questi eventi sono difficilmente prevedibili a causa degli eventi di pinning del livello di Fermi, ed in

generale l'altezza delle barriere di potenziale è esigua, pertanto queste risultano facilmente attraversabili dalle particelle, anche per effetto tunnel.

Come già accennato, tali eventi risultano frequenti e distruttivi per moltissimi semiconduttori in commercio, quali Si, Ge e GaAs e rende, di conseguenza, complicata la progettazione dei device. Le soluzioni possibili sono ricercabili nell'inserimento di strati isolanti intermedi per limitare la variazione delle bande, ridurre le dimensioni degli elettrodi o estendere la regione di canale.<sup>37</sup>

Date le esigue dimensioni del nostro dispositivo, va considerata anche la possibilità di trasporto balistico, ovvero del passaggio diretto (senza "scattering") da un elettrodo all'altro, con la conseguenza che, ad ogni piccola variazione di tensione corrisponderà una conseguente variazione di corrente.

### **5.3 Struttura di banda e caratteristica I(V)**

Dalle analisi effettuate sulla struttura di banda del dispositivo con canale in fosforene e giunzioni metalliche nonché consultando i dati in letteratura, si è verificato che il contatto metallo-semiconduttore altera in maniera irrecuperabile la struttura a bande del fosforene, portando ad una metallizzazione dello stesso e alla conseguente scomparsa del suo caratteristico band gap, come mostrato in figura 25. Tale fenomeno, definito "ibridazione di banda", si può spiegare considerando la piegatura BV e della BC, verso l'alto e verso il basso, rispettivamente, dovute alle sovrapposizioni di bande generate dal pinning del livello di Fermi e dall'effetto doping che si verificano alla giunzione oro-fosforene.

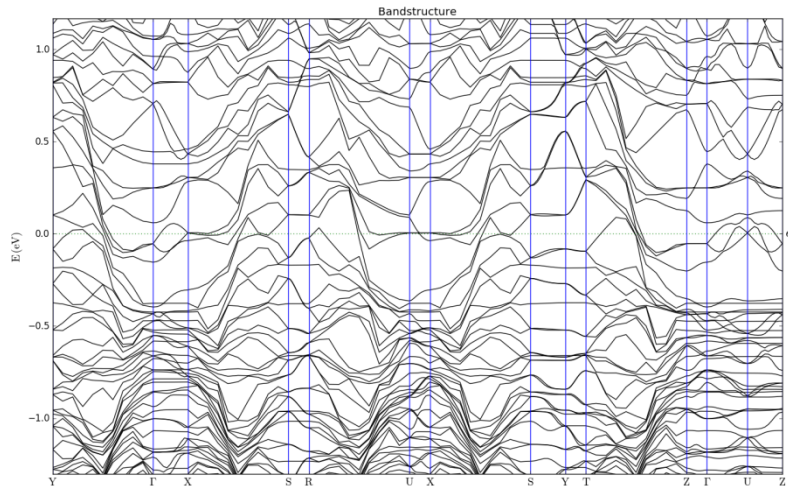


Figura 25. Struttura di banda del substrato oro-fosforene-oro.

Per dimostrare come la comparsa di stati aggiuntivi nel gap sia critico per la struttura di banda del fosforene e le conseguenti attività del trasporto elettronico, si è calcolata la caratteristica  $I(V)$  del dispositivo, per un range di  $[0,2]$  V e per un range di  $[-2,2]$  V. L'andamento della caratteristica  $I(V)$  nel grafico di Figura 26(b) mostra un'evidente simmetria della curva e in generale un alto valore di conduzione elettronica, ma soprattutto la perdita del caratteristico band gap che rende il fosforene appetibile per la progettazione di nanodevice in grado di controllare lo switch degli stati ON e OFF.

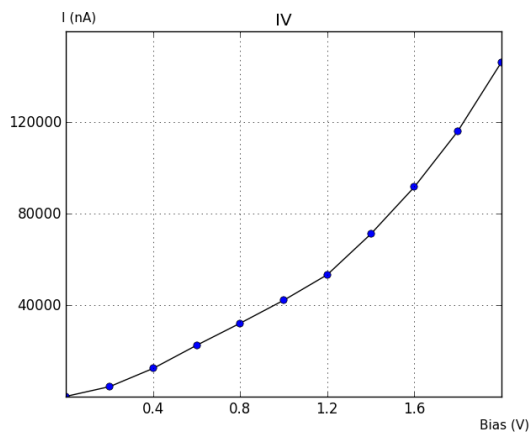


Figura 26(a). Caratteristica  $I(V)$  in un range di  $[0-2]$  V.

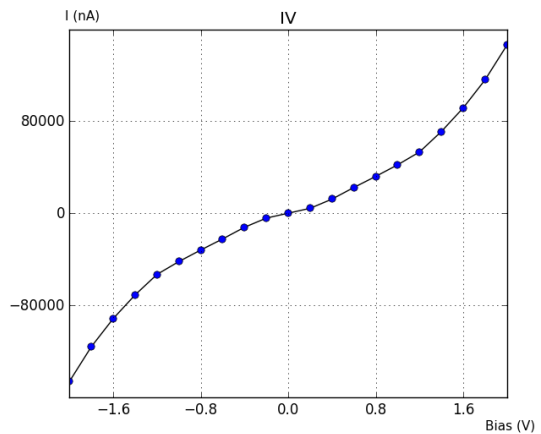


Figura 26(b). Caratteristica  $I(V)$  in un range di  $[-2-2]$  V.



#### 5.4 Densità elettronica e barriere di potenziale

Una successiva analisi della densità elettronica nel dispositivo, mostra come vi sia un accumulo di carica alle due interfacce oro-fosforene, il che indica la formazione di legami covalenti tra i due elementi. Tale fenomeno è minore con metalli quali Au e Ag, piuttosto che con Ni e Pd.<sup>38</sup>

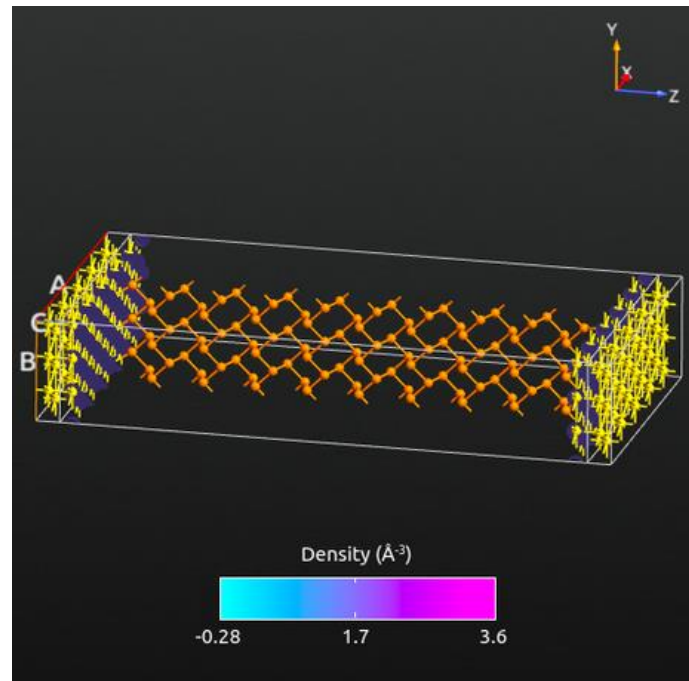


Figura 27. Densità elettronica del dispositivo. Si nota l'accumulo di carica alle due giunzioni, sul lato semiconduttore.

Dal punto di vista delle barriere di potenziale, gli studi condotti a riguardo<sup>39,40</sup> hanno dimostrato come due barriere di tipo Schottky compaiano al momento della giunzione metallo-semiconduttore. Una si instaura proprio nella regione di contatto tra il metallo ed il semiconduttore e l'altra lungo la catena di fosforene. Tuttavia, a causa della metallizzazione della regione di semiconduttore a contatto con il metallo, la barriera alle giunzioni è, a tutti gli effetti, una barriera di tunneling, grazie alla quale, in combinazione con il pinning del livello di Fermi del semiconduttore, si ha il passaggio di carica. In canali di lunghezza sufficiente, il contatto Schottky di tipo-*n* che si ha lungo il layer si verifica al termine dell'effetto di metallizzazione e segue le normali regole della teoria di Schottky-Mott.<sup>39,40</sup> Sebbene quindi ci si aspetti quindi una regione di semiconduttore che mantenga le sue proprietà intrinseche, nel caso specifico del device Au-fosforene-Au proposto in questo capitolo, la metallizzazione del materiale

risulta essere totale. Ciò è attribuibile alle dimensioni molto ridotte del device implementato e alla doppia giunzione con l'oro.

In figura 28 è riportato lo schema a bande della situazione ideale di contatto tra metallo e semiconduttore con presenza di una regione di metallizzazione. Come si nota, dopo la regione grigio chiaro (corrispondente all'area di penetrazione della funzione d'onda del metallo attraverso la giunzione AB), il semiconduttore riacquista le sue proprietà nel tratto BB' e presenta una barriera Schottky (SB) attraversabile per emissione termoionica, emissione di campo termoionico o effetto di tunneling a seconda dell'energia cinetica che deriva dall'energia termica fornita dagli e dell'energia elettrica in presenza di un potenziale applicato.<sup>41,42</sup>

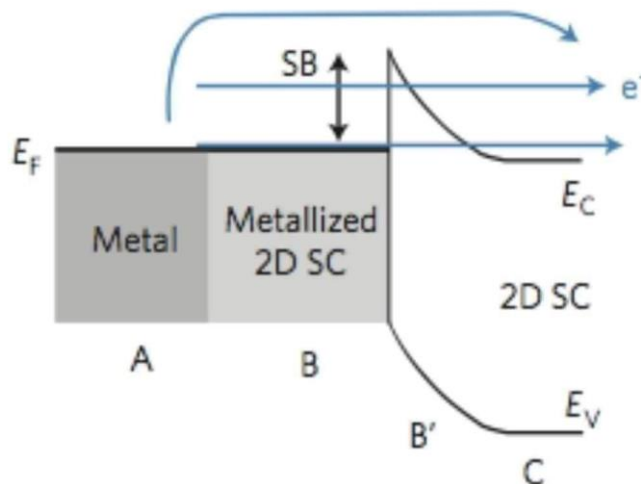


Figura 28. Struttura delle bande e regione di metallizzazione per un semiconduttore a contatto con un metallo

Le simulazioni condotte al fine di quantificare le differenze di potenziale elettrostatico all'interno della regione centrale, hanno confermato come la presenza di un accumulo di carica alle giunzioni si traduca in un elevato valore di  $\Delta V_E$  in corrispondenza dei contatti, maggiore in corrispondenza di quello destro. Questa differenza potrebbe essere causata dalle particelle di carica provenienti dall'elettrodo sinistro, le quali per trasporto balistico attraversano indisturbate la regione di scattering e acquistano energia termica.

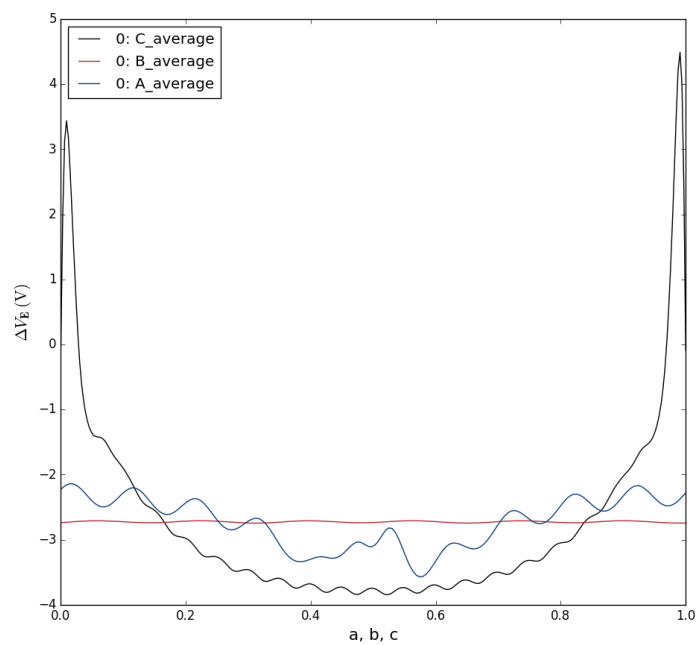


Figura 29(a). Differenza di potenziale elettrostatico per il device Au-fosforene-Au, in cui si nota l'aumento critico di contributo in corrispondenza delle giunzioni.

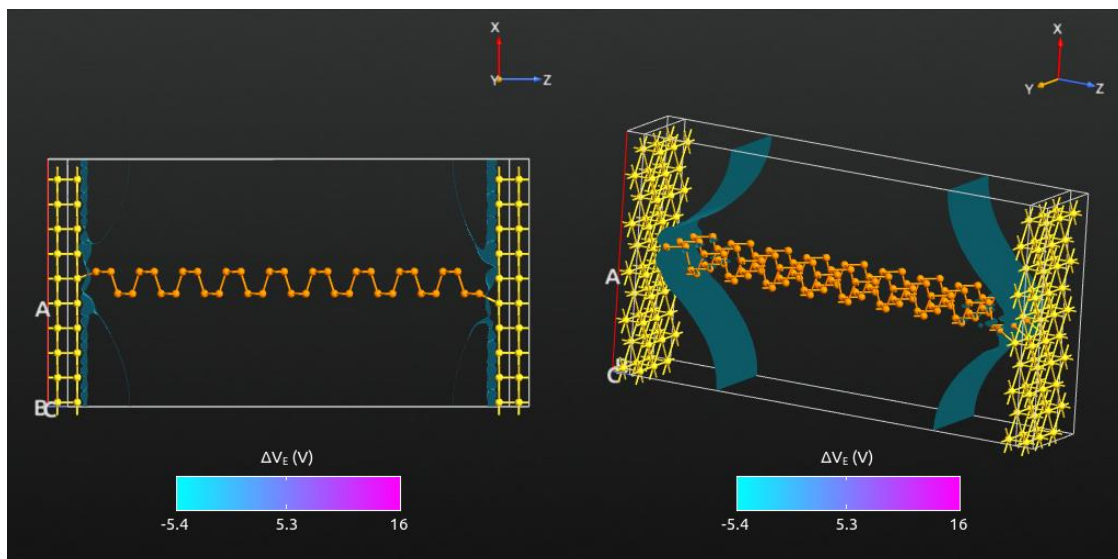


Figura 29(b).  $\Delta V_E$  in modalità "isosurface", vista dall'alto.

Figura 29(c).  $\Delta V_E$  in modalità "isosurface", vista 3D.

## Capitolo 6

### 6 Sensori basati su canale in fosforene

Fin dalla sua scoperta, il fosforene ha suscitato un notevole interesse per le sue possibili applicazioni nel settore dei dispositivi di rilevamento dei gas. Il bisogno, sempre più urgente, di incrementare le misure di sicurezza nel campo pubblico e privato, fa di questo materiale un'importantissima risorsa in tale ambito.

In questo capitolo, seguendo gli studi a riguardo condotti da M. Donarelli et al.<sup>43</sup> e A. Yang et al.<sup>44</sup>, è stata indagata la capacità di un sensore al fosforene, opportunamente preparato, di rilevare la presenza di tre particolari molecole presenti in fase gassosa: CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ed NO. A tale scopo è stato utilizzato un device con elettrodi in fosforene e condizioni periodiche ai bordi. Questa scelta è finalizzata ad una più rapida acquisizione dei risultati e, di conseguenza, ad un immediato confronto tra le risposte in corrente ottenute.

I risultati hanno evidenziato una diversa risposta del dispositivo in base alla molecola adsorbita sul medesimo atomo P del canale con formazione di legami di forza diversa. Va notato che l'elevata sensibilità del fosforene alla presenza di gas è dovuta alla sua struttura a nido d'ape con valli e creste, con la quale riesce a catturare le molecole circostanti.

Non potendo evidentemente simulare variazioni di concentrazione, l'indagine è stata limitata al calcolo della variazione di corrente del device in presenza di una singola molecola legata/adsorbita nel canale di fosforene del dispositivo.

#### 6.1 Device a contatto con molecola di NH<sub>3</sub>, CO ed NO

Ciascuna delle tre molecole si assume inizialmente in fase gassosa e successivamente adsorbita, oppure addirittura legata al canale di fosforene del dispositivo progettato. Si è utilizzato un foglio di fosforene con periodicità ai bordi. Le tre molecole sono legate allo stesso atomo di P del layer per ottenere la caratteristica I(V) nelle stesse condizioni di simulazione e, infine, sono stati costruiti gli elettrodi in modo da ricreare il modello di device a 5 nm studiato nel Capitolo 4.

Le caratteristiche che deve possedere un buon sensore sono le seguenti: una veloce risposta a variazioni di condizioni esterne, un rapido tempo di ripristino dei parametri lavorativi standard, alta sensibilità e selettività del target, ed infine una buona stabilità. La risposta di un sensore è data da:

$$S_{sensor} = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_g - R_0}{R_0}$$

dove  $R_g$  e  $R_0$  sono i valori di resistenza in presenza e assenza di molecola gassosa target, rispettivamente.<sup>44</sup>

In figura 30 (a-c), 31(a-c) e 32(a-c) sono riportati i device con l'inserimento delle tre molecole.

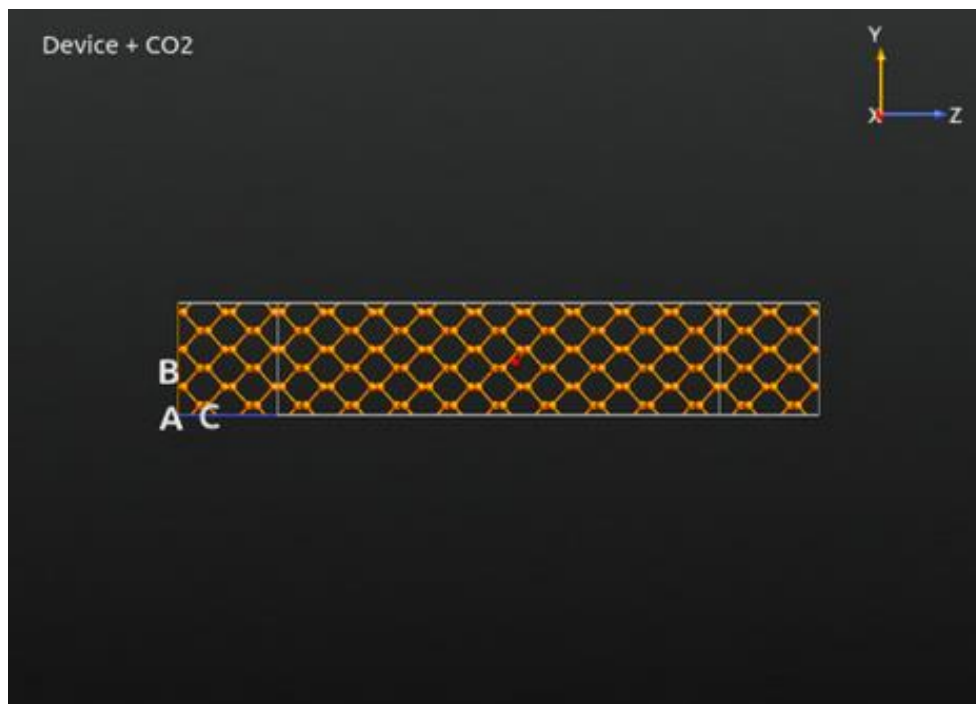


Figura 30(a). Struttura del device con molecola di CO<sub>2</sub>, vista dall'alto.

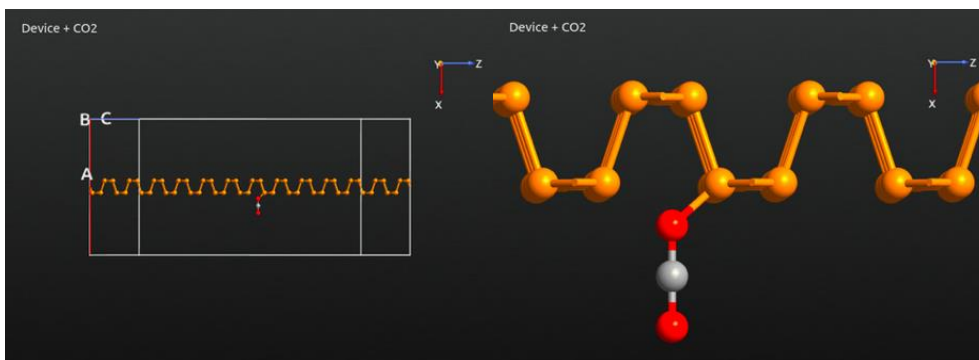


Figura 30(b). Struttura del device con molecola di  $\text{CO}_2$ , vista laterale.

Figura 30(c). Dettaglio del contatto P- $\text{CO}_2$ .

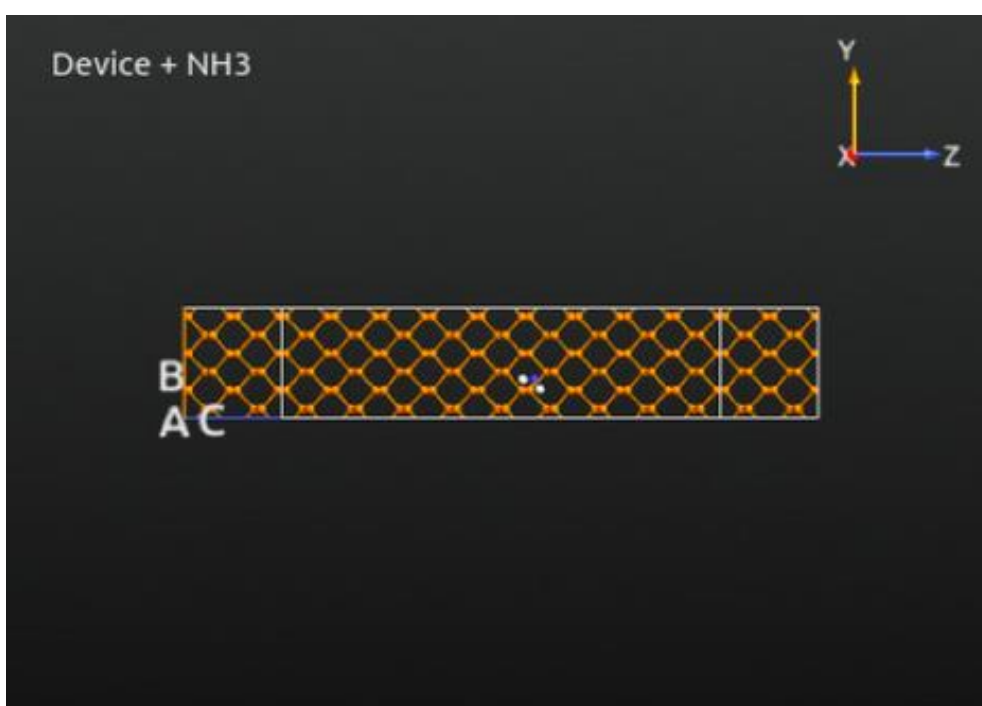


Figura 31(a). Struttura del device con molecola di  $\text{NH}_3$ , vista dall'alto.

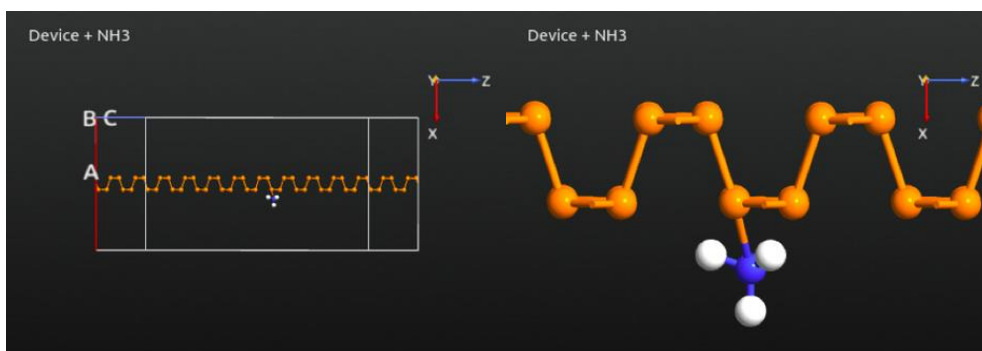


Figura 31(b). Struttura del device con molecola di  $\text{NH}_3$ , vista laterale.

Figura 31(c). Dettaglio del contatto P- $\text{NH}_3$ .

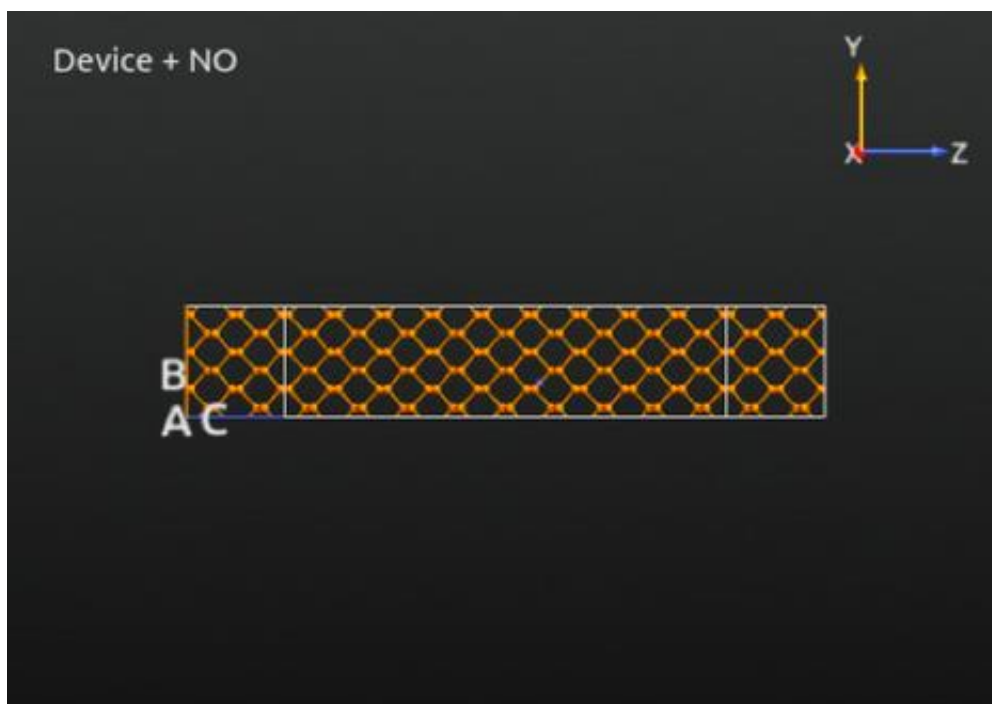


Figura 32(a). Struttura del device con molecola di NO, vista dall'alto.

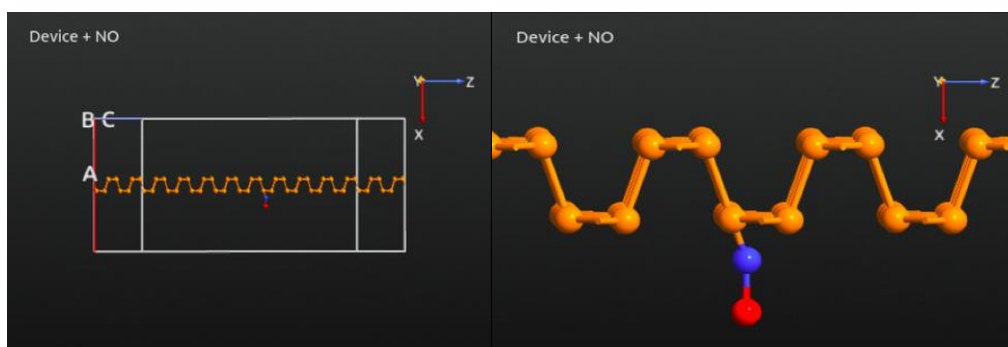


Figura 32(b). Struttura del device con molecola di NO, vista laterale.

Figura 32(c). Dettaglio del contatto P-NO.

Ci si aspetta che il dispositivo non risponda apprezzabilmente all'adesione della molecola di  $\text{CO}_2$  posta perpendicolarmente, che vari moderatamente con l'adsorbimento della molecola di  $\text{NH}_3$  applicata dalla parte dell'azoto, e che sia fortemente sensibile alla presenza di  $\text{NO}^{44}$ . I risultati, riportati in figura 33(a-c), ottenuti confermano queste ipotesi. La caratteristica  $I(V)$  per la molecola di  $\text{CO}_2$  risulta invariata rispetto quella di figura 16(a) del device con elettrodi in fosforene, condizioni periodiche ai bordi e nessuna molecola adsorbita. La curva  $I(V)$  associata all'adsorbimento della molecola di  $\text{NH}_3$  ha subito una leggera variazione, risultando più conduttiva di quella di riferimento. Nell'ultimo caso, il legame con la molecola di NO provoca una netta variazione della

caratteristica in corrente del dispositivo, la quale risulta segmentata e altamente più conduttiva.

Il tutto risulta quindi essere in linea con i risultati presenti in letteratura<sup>43,44</sup>, secondo cui il rapporto di sensibilità del fosforene verso molecole gassose è espressa dalla sequenza:



Dalle indagini proposte, il fosforene risulta altamente sensibile verso molecole che presentano atomi di azoto e momento di dipolo, quali  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ .

Nell'adsorbimento di queste tre molecole avviene un trasferimento di carica indotta dalla formazione di un legame (più o meno forte) dovuto al momento di dipolo della molecola libera. Si osserva in particolare, che l'adsorbimento di una molecola di monossido d'azoto ( $\text{NO}$ ) per unità di superficie aumenta fortemente la corrente del dispositivo come prevedibile a seguito del fatto che la molecola è dotata di un forte momento di dipolo.<sup>44</sup>

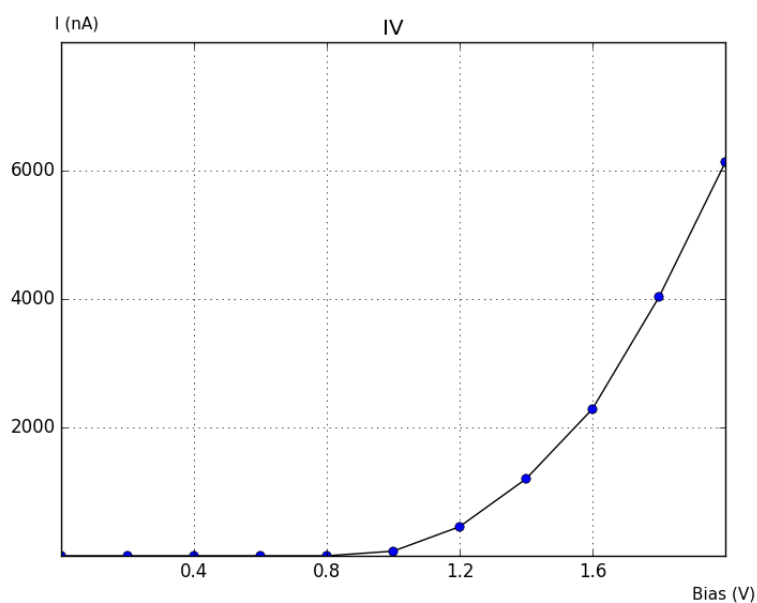


Figura 33(a). Curva I(V) per il device in fosforene con molecola di  $\text{CO}_2$ .



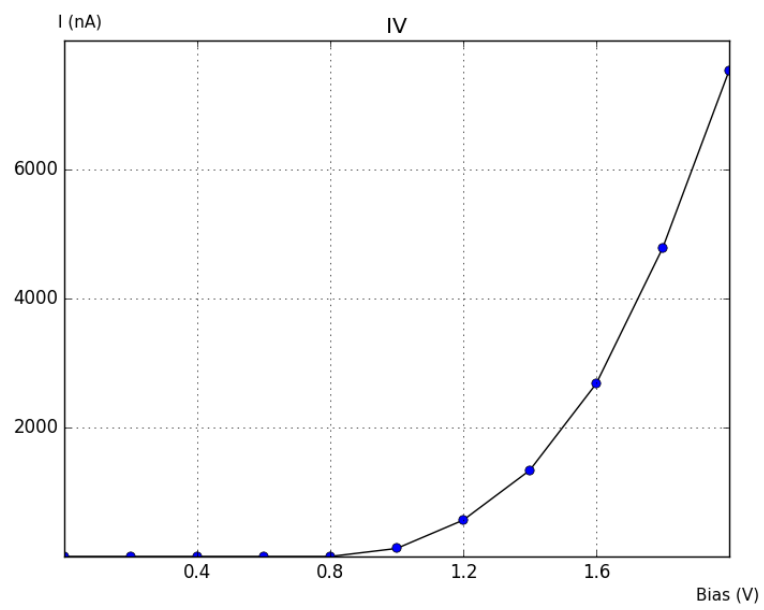


Figura 33(b). Curva I(V) per il device in fosforene con molecola di  $\text{NH}_3$ .

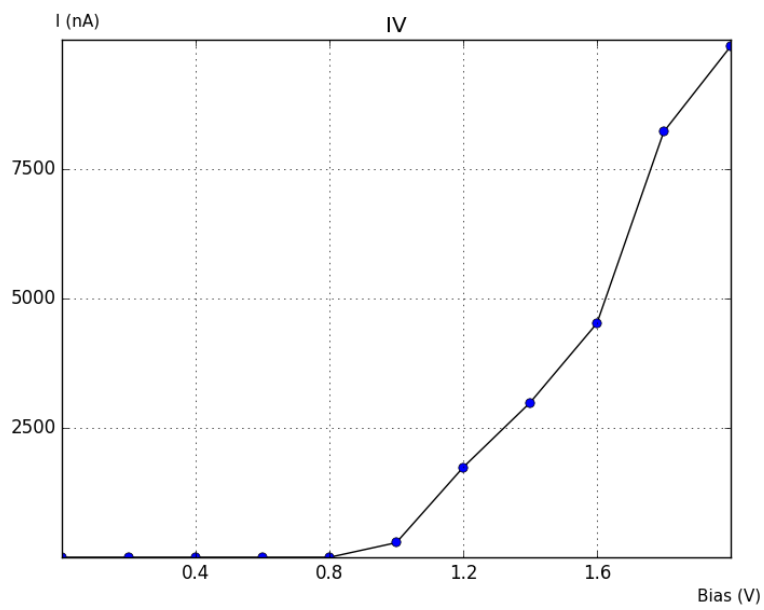


Figura 33(c). Curva I(V) per il device in fosforene con molecola di  $\text{NO}_2$ .

## Capitolo 7

### 7 Conclusioni

Un'indagine quantomeccanica volta a confermare e interpretare le interessanti proprietà elettroniche e di trasporto del fosforene è stata proposta in questo lavoro di tesi, nel quale, dopo un'accurata illustrazione dei metodi per l'ottenimento del fosforene nella sua struttura cristallina, si è evidenziata la presenza di un band gap in direzione di armchair. Sono state inoltre valutate la densità elettronica, la densità degli stati, la differenza di potenziale elettrostatico, nonché riportate le sue proprietà meccaniche, termiche ed ottiche del materiale.

Ha fatto seguito la realizzazione di due device elettronici basati su fosforene (il primo con condizioni periodiche ai bordi ed il secondo con passivazione con atomi di idrogeno) che hanno dimostrato i vantaggi ottenibili a seguito di un futuro utilizzo di questo materiale nell'industria dei dispositivi nanoelettronici. In particolare, sono state analizzate le curve  $I(V)$ , le pendenze  $dI/dV$ , gli spettri di trasmissione, la corrente spettrale e gli autostati.

Un dispositivo con elettrodi in oro è stato invece proposto per l'indagine del fenomeno di "Fermi Level Pinning" che si verifica alle giunzioni metallo-semiconduttore, causando l'ibridazione della struttura elettronica del fosforene e, di conseguenza, la scomparsa del suo caratteristico band gap. Infine, è stato valutato il comportamento del fosforene come sensore in presenza di molecole allo stato gassoso. I risultati hanno dimostrato una naturale propensione di questo materiale a variare la propria caratteristica di conduzione in presenza di molecole che contengono atomi di azoto.

La forte anisotropia intrinseca del fosforene lo rende adatto a numerose applicazioni e in molteplici settori, potendone sfruttare il camaleontico comportamento che assume in relazione alla direzione di indagine e a particolari variabili, quali spessore dello strato o applicazione di campi elettrici esterni.

Inoltre, la propensione di questo materiale a lavorare come ottimo rilevatore di gas, potrà portare all'introduzione del fosforene nel mercato della sicurezza in luoghi pubblici e domestici, nonostante, tuttora, la sua applicazione più immediata e più

pronosticabile sembra essere quella della produzione di transistor ad effetto di campo (FET).

## Capitolo 8

### 8 Bibliografia

- [1] Pagina web: [www.treccani.it/enciclopedia/elettronica-molecolare](http://www.treccani.it/enciclopedia/elettronica-molecolare);
- [2] Pagina web: [www.elettronicanews.it/moletronica](http://www.elettronicanews.it/moletronica);
- [3] H. Kuhn, H. D. Försterling, D. H. Waldeck, Principles of physical chemistry, ed. Wiley & Sons, 2009;
- [4] A. Aviram, M. A. Ratner, Molecular rectifiers, articolo, 1974;
- [5] James R. Heath, 2009, Molecular Electronics, articolo, pp. 377-378;
- [6] A. V. Narlikar, Y. Y. Fu, Oxford handbook of nanoscience and technology: Volume 3: Applications, ed. Oxford, 2010, p. 319;
- [7] Pagina web: [www.tomshw.it/58640](http://www.tomshw.it/58640);
- [8] Pagina web: [www.quantumwise.com](http://www.quantumwise.com);
- [9] Pagina web: [www.crystal.unito.it](http://www.crystal.unito.it);
- [10, 29] R. Colle, Chimica fisica dei materiali solidi, appunti di lezione, a.a. 2016/2017;
- [11] M. De Seta, Dispense del corso di complementi di struttura della materia, Università di Roma Tre;
- [12] Bartolomeo Civalleri, 2014, Teoria del funzionale della densità, pp. 5-15;
- [13] Riccardo Piombo, 2015, Teoria del funzionale di densità, pp. 16;
- [14] Bartolomeo Civalleri, 2014, Teoria del funzionale della densità, pp. 44-45;
- [15, 30] Ata Baniahmad, 2016, Quantum mechanical study and modeling of molecular electronic device, Università di Bologna, a.a. 2015/2016 p. 12, p. 21;
- [16] Francesco Neve, La carica dei cristalli bidimensionali, 2015, pp. 3-4;
- [17] D. W. Boukhvalov, A. N. Rudenko, D. A. Prishchenko, V. G. Mazurenko, M. I. Katsnelson, Chemical modifications and stability of phosphorene with impurities: a first principles study, Hanyang University, Radboud University, Ural Federal University, pp. 5-6;
- [18] Pagina web: [www.nature.com/articles/natrevmats201661](http://www.nature.com/articles/natrevmats201661);

- [19] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomànek, P. D. Ye, ACS Nano, 2014, 8, 4033-4041;
- [20] H. Wang, F. Xia, Y. C. Jia, Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics, Nat. Commun., 2014, 5, 4458;
- [21] Pagina web: [www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5473329](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5473329);
- [22] A. Cafforio, CO<sub>2</sub> adsorption on grapheme/SiO<sub>2</sub> and on phosphorene substrates: the effect of surface corrugation, Università degli studi di Pisa, a.a. 2016/2017, p. 89;
- [23, 26, 27, 28] S. Fukuoka, T. Taen, T. Osada, Electronic Structure and the properties of phosphorene systems, University of Tokyo, pp. 2-4, pp. 8-14, pp. 9-10, pp.23-25, p.6;
- [24] H. Guo, N. Lu, J. Dai, X. Wu e X. C. Zeng, Phosphorene nanoribbons, phosphorus nanotubes, and van der Waals multilayers, articolo, pp. 14051-14053;
- [25] F. Grazioso, Appunti di fisica, Capitolo 5, p. 251;
- [29] J. Zhang, H. J. Liu, L. Cheng, J. Wei, J. H. Liang, D. D. Fan, J. Shi, X. F. Tang, Q. J. Zhang, Wuhan University of Technology, p. 1;
- [31] M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejòn, J. Taylor, K. Stokbro, Density-functional method fon nonequilibrium electron transport, 2002;
- [32] I. Morotti, Densità degli stati e localizzazione di particelle in potenziale random, Università degli studi di Milano, a.a. 2009/2010, p. 17;
- [33, 34, 35, 38, 40] Y. Pan, Y. Wang, M. Ye, R. Quhe, H. Zhong, Z. Song, X. Peng, D. Yu, J. Yang, J. Shi, J. Li, J. Lu, Monolayer phosphorene-Metal interfaces, Peking University, Massachusetts Istitute of Technology, Academy for Advance Interdisciplinary Studies, p. 3, p. 5, p. 1, p. 6, pp. 6-7-11;
- [36] A. P. Jacob, R. Lee, R. Xie, Scaling challenges for advance CMOS devices, pp. 55-56;
- [37] pagina web: [www.quora.com/what-is-fermi-level-pinning-and-how-could-il-affect-the-behavior-of-the-semiconductor](http://www.quora.com/what-is-fermi-level-pinning-and-how-could-il-affect-the-behavior-of-the-semiconductor);
- [39, 41] A. Allain, J. Kang, K. Banerjee, A. Kis, Electrical contacts to two-dimensional semiconductors, 2015, pp. 1196-1197, p. 1196;
- [42] J. R. Haase, D. B. Go, Journal of physics D: Applied physics 49 055206, 2016, p. 2-3;

[43] M. Donarelli, L. Ottaviano, L. Giancanterini, G. Fioravanti, F. Perrozzi, C. Cantalini, Exfoliated black phosphorus gas sensing properties at room temperature, University of Aquila, 2016, pp. 1-3;

[44] A. Yang, D. Wang, X. Wang, D. Zhang, N. Koratkar, M. Rong, Recent advances in phosphorene as a sensing material, Xi'an Jiaotong University, China University of Petroleum, Rensselaer Polytechnic Institute, 2018, pp. 6-8.

## **Ringraziamenti**

Alla mia famiglia, porto sicuro al di là delle onde.

A tutti i miei amici di Lecce e Bologna e a chiunque abbia lasciato una parte di sé lungo questo mio percorso.

Al professor Colle e al professor Rudan per la grande conoscenza che hanno messo a disposizione per la realizzazione di questa tesi.