

### PHOSPHORENE AND 2D COMPANIONS

**Gabriele Manca**

*CNR-Istituto di Chimica dei Composti Organometallici*

*Sesto Fiorentino (Firenze)*

[gabriele.manca@iccom.cnr.it](mailto:gabriele.manca@iccom.cnr.it)

**Alessandra Campana**

*CNR-Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati*

*Bologna*

[a.campana@bo.ismn.cnr.it](mailto:a.campana@bo.ismn.cnr.it)

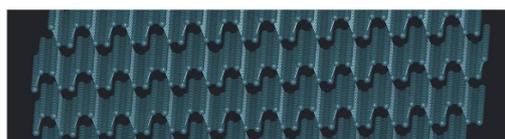
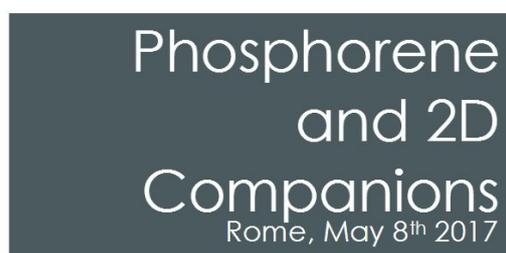
**Francesca Telesio**

*CNR-Istituto Nanoscienze*

*Pisa*

[francesca.telesio@nano.cnr.it](mailto:francesca.telesio@nano.cnr.it)

*Resoconto del workshop “Phosphorene and 2D Companions” tenutosi a Roma il giorno 8 maggio ed avente come tema di discussione i risultati dell’indagine scientifica sul fosforene e più in generale sui materiali 2D, da un punto di vista chimico, fisico e di scienza dei materiali.*



CNR, Sala Marconi, Piazzale Aldo Moro 7, Rome

**L**unedì 8 maggio presso la sede centrale del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Roma si è tenuto in Sala Marconi il workshop “Phosphorene and 2D Companions” [1], organizzato in collaborazione da due dipartimenti del CNR: il Dipartimento di Scienze Chimiche e Tecnologie dei Materiali, diretto dal Dr. Maurizio Peruzzini, e il Dipartimento di Scienze Fisiche e Tecnologie della Materia, diretto dal Dr. Corrado Spinella. Dettagli sul programma scientifico ed altre informazioni si trovano visitando il sito web

<http://phosphoreneand2dcompanions.nano.cnr.it/>.

Il congresso è stato organizzato nell’ambito del progetto ERC-Advanced PHOSFUN “Phosphorene functionalization: a new platform for advanced multifunctional materials”, assegnato al Dr. Maurizio Peruzzini [2].

Il progetto prevede lo studio di questo innovativo materiale 2D, il fosforene, tramite un approccio multidisciplinare, grazie ad una stretta collaborazione fra gruppi di ricerca formati da chimici (CNR-ICCOM, Firenze), scienziati dei materiali (CNR-ISMN, Bologna) e fisici (CNR-NANO, Pisa). In particolare, il progetto si pone come obiettivo principale lo studio delle proprietà di base del fosforene e la successiva messa a punto di una filiera completa che, partendo dalla sua produzione, termini con il suo utilizzo nella realizzazione di dispositivi prototipici con peculiari proprietà elettroniche ed ottiche.

Gli aspetti scientifici ed organizzativi del workshop sono stati curati dalla Dr. ssa Alessandra Campana (CNR-ISMN, Bologna), dal Dr. Filippo Giannazzo (CNR-IMM, Catania), dal Dr. Gabriele Manca (CNR-ICCOM, Firenze), dal Dr. Alessandro Molle (CNR-IMM, Agrate Brianza) e dalla Dr. ssa Francesca Telesio (CNR-NANO, Pisa).

Il workshop, di carattere fortemente interdisciplinare, ha avuto come finalità, oltre a quella primaria della condivisione di risultati scientifici recenti nell’ambito dei materiali 2D, la

costruzione di un orizzonte comune per lo studio dei materiali bidimensionali in Italia che integri competenze chimiche, fisiche e di scienza dei materiali. Questo ambito di ricerca, sempre più ampio e variegato, richiede una visione unitaria, sia per sviluppare, tramite la nascita di nuove collaborazioni e il rafforzamento di quelle esistenti, la ricerca a livello nazionale, sia per presentarsi in maniera credibile e preparata nel contesto europeo, dal momento che le call di Horizon2020 richiedono sempre più questo tipo di progettualità. In questa prospettiva, la partecipazione al workshop di alcune realtà aziendali è stata accolta come un segno estremamente positivo, di interesse esterno e di non autoreferenzialità.



*Conferenza plenaria tenuta dalla Dr.ssa Vitiello presso la Sala Marconi, Sede Centrale CNR, Roma*

La prima produzione del grafene, nel 2004, per esfoliazione meccanica a partire dalla grafite, ha dato nuovo impulso alla ricerca scientifica, fisica e chimica, sui materiali bidimensionali [3]. Il grafene con la sua struttura a nido d'ape è stato fin da subito considerato il *sacro Graal* nella scienza dei materiali 2D per le differenti potenziali applicazioni in campo tecnologico. In particolare, grande area superficiale, eccellente conduttività elettrica, buona conducibilità termica, alta mobilità di carica e flessibilità hanno attratto una sempre più crescente attenzione da parte di ricercatori [4]. La ricerca scientifica sul grafene e sulla sua funzionalizzazione è stata altresì la forza motrice per la ricerca di materiali 2D alternativi, al fine di ampliare la gamma di proprietà fisico-chimiche osservate e aprire la strada all'integrazione tra materiali bidimensionali, nelle cosiddette eterostrutture di Van der Waals. Ad oggi la famiglia dei materiali 2D conta già numerosi membri, quali boronene, germanene, silicene, dicalcogenuri di metalli di transizione e, appunto, fosforene. Quest'ultimo si ottiene per esfoliazione del fosforo nero. L'esfoliazione del fosforo nero fino a fogli di pochi strati atomici - al limite uno, chiamato fosforene - è stata provata sperimentalmente solo nel 2014 ed ha causato, grazie all'intensa ricerca sui materiali bidimensionali, un "rinascimento" del fosforo nero, considerato fino a qualche anno fa come marginale fra i differenti allotropi del fosforo ed oggi al centro delle attenzioni della comunità scientifica. Il fosforene trova un ruolo di rilievo nell'ambito dei materiali 2D dato che, al contrario del grafene, mostra un band gap diretto che può essere facilmente modulato variando sia il numero di strati che

formano il “fiocco” di fosforene che lo strain [5]. L'utilizzo del fosforene in campo tecnologico è per adesso limitato dalla sua elevata reattività verso l'ossigeno atmosferico. Per questa ragione, sempre più attenzione da parte di chimici e fisici viene indirizzata verso lo sviluppo di protocolli di funzionalizzazione atti a fornire un materiale stabile. D'altro canto, l'elevata reattività chimica del fosforene offre l'opportunità di essere sfruttata per la funzionalizzazione, che permetterebbe di ottenere strutture con proprietà funzionali peculiari. Questa caratteristica lo pone come un naturale complemento del grafene che, essendo particolarmente stabile, è difficilmente funzionalizzabile, se non compromettendo severamente le qualità che lo rendono interessante.

Il workshop “Phosphorene and 2D Companions” ha visto la partecipazione di circa 80 scienziati e ricercatori provenienti da tutta Italia così come di aziende attive nel campo dei materiali 2D. Con lo scopo di permettere la comprensione e stimolare gli interventi dei vari ricercatori provenienti dall'estero, la lingua ufficiale del congresso è stata l'inglese. Circa l'80% dei partecipanti ha come afferenza un istituto del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), testimoniando il forte contributo del CNR allo studio dei materiali 2D sia nel campo chimico che fisico. Inoltre, è molto importante sottolineare come molti dei risultati ottenuti dai diversi oratori siano il frutto di strette collaborazioni fra diversi istituti del CNR.

Il congresso, organizzato su una sola giornata, è stato articolato in tre differenti sessioni, ciascuna con una tematica specifica che la identificava:

- 1) caratterizzazione, difettistica ed aspetti generali dei materiali 2D;
- 2) sintesi di materiali 2D;
- 3) funzionalizzazione chimica ed applicazioni di materiali 2D per lo sviluppo di dispositivi.

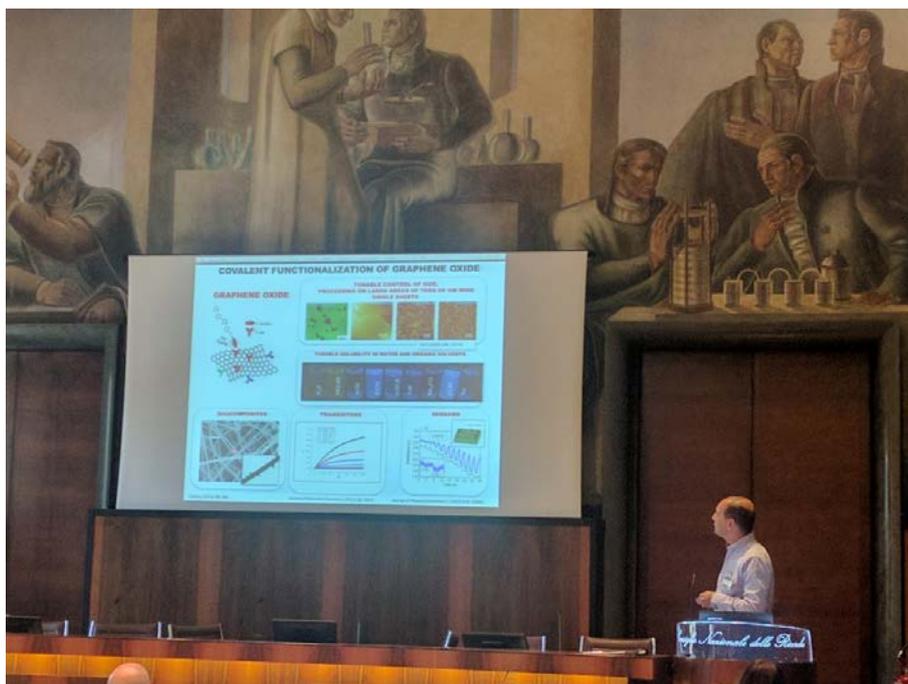
Allo scopo di garantire una visione quanto più multidisciplinare, a cavallo fra chimica e fisica, e per fornire una visione globale sui diversi materiali 2D, il programma della giornata si è

sviluppato su 2 conferenze plenarie della durata di 40 minuti e su 20 comunicazioni orali da 10 minuti. Le due conferenze plenarie sono state tenute da due scienziati italiani, la Dr.ssa Miriam Serena Vitiello dell'Istituto CNR-NANO di Pisa e il Dr. Vincenzo Palermo dell'Istituto CNR-ISOF di Bologna, riconosciuti esperti nel panorama scientifico internazionale, rispettivamente nel campo dell'applicazione fisica del fosforene e del fosforo nero e in quello della funzionalizzazione del grafene.



*Gli oratori delle conferenze plenarie: Dr. Vincenzo Palermo, a sinistra, e Dr.ssa Miriam Serena Vitiello a destra. Al centro: Dr. Maurizio Peruzzini, Direttore del Dipartimento di Scienze Chimiche e Tecnologie della Materia*

In particolare, la dott. Vitiello, nel corso della sua presentazione dal titolo: “*Terahertz Photonic devices exploiting bidimensional materials and heterostructures*” ha esposto gli sviluppi della sue ricerche sulle applicazioni del fosforene e di eterostrutture da esso derivanti, nel campo di dispositivi fotonici nel Terahertz. Il dott. Palermo, tra gli ideatori e forti sostenitori del progetto *Graphene Factory* [6], nel corso della sua plenaria dal titolo “*Covalent and Supramolecular Chemistry of Organic Molecules with Graphene and Other 2D Materials*” ha messo in evidenza le diverse strategie di funzionalizzazione del grafene e di altri materiali 2D per reazione con substrati organici.



Conferenza plenaria tenuta dal Dr. Palermo presso la Sala Marconi, Sede Centrale CNR, Roma

Le 20 comunicazioni orali sono state tenute sia da scienziati rinomati nel settore dei materiali 2D che da giovani ricercatori che lavorano in questo affascinante ambito di ricerca. La maggior parte delle presentazioni orali si è focalizzata su diversi aspetti della sintesi, della funzionalizzazione, dell'indagine fisica e dello studio computazionale dei materiali 2D. In particolare le tematiche generali che sono state trattate possono essere suddivise in tre gruppi, riportati di seguito, classificate secondo il materiale esaminato:

- 1) *Grafene e materiali 2D a base di carbonio*: cinque comunicazioni orali hanno avuto come tema principale lo studio di materiali a base di carbonio. Le presentazioni hanno spaziato dalle tecniche spettroscopiche di superficie, alla fabbricazione di strutture complesse con metodi di litografia, alla preparazione di materiali nanolaminati, all'utilizzo di tali materiali come sensori di gas, fino all'applicazione in catalisi.
- 2) *Fosforo nero e fosforene*: dieci comunicazioni orali hanno trattato i diversi aspetti sia sperimentali che computazionali del fosforo nero e del suo materiale esfoliato, il fosforene. Dal punto di vista computazionale le presentazioni hanno avuto come tema principale lo studio della struttura elettronica del materiale, la sua evoluzione dal mono-layer fino al fosforo nero e la possibile funzionalizzazione con frammenti di complessi di metalli di transizione. Dal punto di vista sperimentale, le comunicazioni hanno spaziato da tecniche spettroscopiche avanzate per la caratterizzazione, alla reattività e struttura in condizioni di alte pressioni, fino all'utilizzo di tali materiali per la realizzazione di nanocompositi e a potenziali applicazioni biomediche.

3) *Disolfuri di metalli di transizione, materiali 2D del gruppo XV e sistemi integrati con semiconduttori nitrurici*: cinque comunicazioni hanno esposto risultati relativi allo studio dell'importanza dei difetti cristallografici nelle proprietà ottiche dei solfuri di molibdeno, gli sviluppi nelle tecniche per l'identificazione dei layer nel MoS<sub>2</sub>, i fenomeni di interfaccia fra seleniuri ed altri materiali 2D e le proprietà elettroniche e le potenziali applicazioni per la realizzazione di nuovi dispositivi ad alta frequenza.

Dato il successo di pubblico, questo evento, già alla seconda edizione, verrà riproposto, possibilmente con cadenza periodica, come punto di riferimento della comunità dei materiali 2D e di discussione fra i diversi attori della ricerca. La prospettiva delle future edizioni è di sfruttare la coesione e la già forte collaborazione tra istituti del CNR per aprire nei confronti di partner accademici e industriali.

---

### BIBLIOGRAFIA

<sup>1</sup><http://phosphoreneand2dcompanions.nano.cnr.it/>

<sup>2</sup>L'evento è stato organizzato all'interno del progetto ERC Advanced PHOSFUN (grant agreement n° 670173) nel programma di ricerca ed innovazione dell'Unione Europea Horizon 2020.

<sup>3</sup>K.S. Novoselov *et al.*, *Science*, 2005, **306** (5696), 666.

<sup>4</sup>A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Chem.*, 2007, **6**, 183; M.J. Allen *et al.*, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 132.

<sup>5</sup>V. Tran *et al.*, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, **89**, 083120.

<sup>6</sup>Ulteriori informazioni su <http://grafene.cnr.it/>