

COMPITI E SUDDIVISIONE FONDI TRA LE UNITÀ DI RICERCA  
prot. 2005028257

<b>Coordinatore Scientifico</b>	Stefano OSSICINI
<b>Ateneo</b>	Università degli Studi di MODENA e REGGIO EMILIA
<b>Titolo della Ricerca</b>	Comprensione ab-initio delle proprietà strutturali, elettroniche, ottiche di sistemi di semiconduttori nanostrutturati e a bassa dimensionalità
<b>Finanziamento assegnato</b>	Euro 111.000
<b>Durata</b>	24 Mesi

## Obiettivo della Ricerca

### PREMESSA

I valutatori, nella loro relazione, hanno dichiarato: "The project is very well coordinated and the tasks of the different operational units well defined. These, in addition, have already strong links with each other, so that the complementary is well proven. High returns are also to be anticipated by the implementation of methods such as TDDFT. Good project with high chances of success and new knowledge". Questo, a mio parere, significava che la richiesta finanziaria era ben posta. Ora il finanziamento ottenuto è fortemente ridotto rispetto alla richiesta iniziale (111000 Euro a fronte di 192000 (più del 40% di riduzione).

Questo fatto anche se permette ancora il raggiungimento degli obiettivi "generalisti" proposti impone un ridimensionamento rispetto a:

- 1) il numero del personale a contratto specificatamente ingaggiato per questo progetto, che verrà di fatto dimezzato,
- 2) il numero di sistemi che verrà indagato (per i dettagli si vedano i compiti delle diverse Unità)

Ribadiamo quindi qui l'Obiettivo della Ricerca a sua volta presentato nel modello A, rimandando alla presentazione dei compiti delle diverse unità per la esplicitazione dei task che saranno eliminati:

Lo scopo scientifico di questo progetto è il sostanziale miglioramento e sviluppo di un approccio teorico "con comprensione atomistica" per la determinazione delle proprietà strutturali, elettroniche e ottiche di sistemi semiconduttori nanostrutturati e a bassa dimensionalità.

Per raggiungere tale obiettivo questo programma integrerà e svilupperà le capacità di ricerca di quattro gruppi nel campo della scienza di base di sistemi a dimensione nanometrica e di materiali avanzati.

Attraverso un'attiva collaborazione e la potente combinazione della teoria quanto-meccanica e delle simulazioni computazionali ci confronteremo con gli studi sperimentali di nanoscienze e direttamente con processi strutturali, elettronici e ottici tecnologicamente rilevanti. Numerosi codici computazionali allo stato dell'arte sono disponibili per il programma di ricerca proposto: accanto ai codici pubblicamente accessibili come "ESPRESSO", "ABINIT", "FHI98MD", "LMTO", o "OCTOPUS", utilizzeremo alcuni codici sviluppati, completamente o in parte, all'interno dei nostri gruppi. Essi variano da codici "Tight-binding" ottimizzati con uscite per il calcolo della funzione dielettrica, a codici DFT-LDA tipo Car-Parrinello (onde piane e pseudopotenziali a norma conservata), a codici GW, a metodi per la soluzione dell'equazione di Bethe-Salpeter e a codici TDDFT.

Ci focalizzeremo essenzialmente sullo sviluppo di metodi teorici e algoritmi di calcolo. In particolare utilizzeremo la teoria perturbativa a molti corpi e la teoria del funzionale densità dipendente dal tempo (TDDFT), entrambi i metodi hanno avuto negli ultimi anni uno sviluppo impressionante. Inoltre studieremo le eccitazioni dei nanoaggregati utilizzando le energie di eccitazione delle coppie. Tutti i diversi metodi computazionali usati saranno confrontati al fine di distinguere tra essi in relazione all'efficienza, all'affidabilità, alla facilità di utilizzo, ecc..Intendiamo inoltre esplorare ogni possibilità che ci permetta di studiare sistemi formati da un numero altissimo di atomi.

I due scopi di questo Programma di Ricerca sono quindi:

- 1) lo sviluppo e l'implementazione numerica di strumenti teorici specifici per lo studio di effetti a molti corpi e di problemi relativi agli stati elettronici eccitati;
- 2) l'applicazione dei nostri strumenti teorici e computazionali ai materiali avanzati: sistemi complessi e nanostrutturati con dimensionalità ridotta variabile da 0 a 2 nm.

Gli obiettivi specifici del punto 1) sono:

- i) il calcolo delle funzioni di risposta nell'ambito della teoria perturbativa a molti corpi usando l'approssimazione GW e la soluzione dell'equazione di Bethe-Salpeter che contiene esplicitamente la dinamica delle coppie elettrone-lacuna. Qui la grande sfida è rappresentata dallo sviluppo di approssimazioni che migliorino l'efficienza senza sacrificare l'accuratezza quantitativa;
- ii) la ricerca e la sperimentazione di nuove approssimazioni per il kernel TDDFT. Tale traguardo aprirà la strada all'utilizzo della TDDFT per sistemi e fenomeni troppo complessi per essere studiati nell'ambito della teoria perturbativa a molti corpi;
- iii) il calcolo dei rilassamenti strutturali degli stati eccitati usando il metodo del funzionale densità vincolato;
- iv) lo studio dell'interazione fonone-elettrone attraverso lo schema della funzione di Green a temperatura finita ;
- v) lo sviluppo di efficienti approcci semi-empirici per lo studio delle proprietà ottiche di nanostrutture con un enorme numero di atomi che non sono trattabili nell'ambito di un approccio a principi primi.
- vi) lo sviluppo di interfacce efficienti tra diversi codici e un attento confronto tra i diversi metodi utilizzati.

Gli obiettivi specifici del punto 2) sono:

- i) lo studio della dipendenza delle proprietà ottiche di nanostrutture di Silicio (assorbimento e fotoluminescenza) dalla dimensione, dalla geometria e dalla chimica di superficie. Questi studi rappresentano un importante punto di partenza per la comprensione e

modellizzazione del guadagno ottico osservato in nanocristalli di Silicio;

ii) lo studio dei nanocristalli drogati e del ruolo delle impurezze sulle proprietà ottiche ed elettroniche di nanocristalli di Silicio. Qui il principale obiettivo è la comprensione dei processi di riattivazione dell'attività elettrica;

iii) il calcolo delle proprietà ottiche di nanostrutture di Germanio. Qui studieremo la dipendenza dalla dimensione degli spettri ottici per fili e punti quantici di Ge e Ge/Si. In particolare analizzeremo la dipendenza delle proprietà ottiche dagli aspetti di simmetria, dagli agenti passivanti i legami pendenti alle interfacce, e dai riarrangiamenti strutturali. Lo scopo principale qui è di valutare le migliori condizioni per ottenere una intensa emissione di luce;

iv) lo studio delle superfici di silicio ossidate. Attraverso il calcolo degli spettri di riflettanza anisotropa e di riflettività differenziale di superficie noi discuteremo la crescita di sottili (dimensioni nanometriche) film di ossido sopra superfici di Si(100) pulite, di interesse fondamentale per lo sviluppo di dispositivi microelettronici;

v) il calcolo delle proprietà ottiche di numerose superfici. Qui lo scopo è di discriminare, usando i risultati del calcolo computazionale, tra differenti modelli strutturali suggeriti;

vi) il calcolo delle proprietà ottiche di polimeri composti contenenti nanotubi di carbonio. I polimeri coniugati e i loro derivati possono formare composti con i nanotubi di carbonio producendo film che sono promettenti per le loro potenziali applicazioni come diodi emettitori di luce;

vii) lo studio delle proprietà ottiche di molecole organiche isolate e adsorbite su nanostrutture e superfici semiconduttori. Lo scopo qui è di capire il possibile ruolo di questi sistemi rispetto ai materiali ibridi, all'elettronica molecolare, e alla bio-funzionalizzazione. L'ultimo e importantissimo obiettivo è la formazione di giovani ricercatori di alto livello a livello internazionale.

## **Innovazione rispetto allo stato dell'arte nel campo**

Questo progetto integrando e sviluppando le capacità di ricerca di quattro gruppi con competenze complementari nello studio di processi legati alle proprietà elettroniche e ottiche di sistemi semiconduttori nanostrutturati e a bassa dimensionalità contribuirà allo sviluppo di un approccio teorico valido ed efficiente per questi processi, rafforzando la posizione internazionale dell'Italia in questo campo.

Tali processi, importanti sia dal punto di vista della scienza di base che da quello delle applicazioni tecnologiche, saranno studiati a livello atomico, sfruttando la potente combinazione tra meccanica quantistica e simulazione computazionale.

La comprensione teorica degli stati elettronici è fondamentale per disegnare nuovi materiali. Molte quantità sperimentali, ottenute nelle moderne spettroscopie non distruttive quali la fotoemissione, la spettroscopia a perdita di energia o gli spettri di assorbimento ottici, come risposta ad una sonda esterna, coinvolgono eccitazioni elettroniche e quindi richiedono una dettagliata conoscenza degli stati elettronici eccitati.

In particolare questo progetto combinerà lo stato dell'arte dello sviluppo teorico e computazionale con le sue applicazioni a sistemi nanostrutturati.

Nuovi strumenti teorici e computazionali per una migliore descrizione della correlazione elettronica e delle proprietà ottiche saranno sviluppati. Questi strumenti, costruiti a partire da metodi ab-initio basati sul funzionale densità, permetteranno di comprendere il legame tra i cambiamenti osservati nelle proprietà ottiche e le concomitanti modificazioni strutturali del materiale in studio (e.g. nanostrutturazione, chimica di superficie, ricostruzione superficiale, ecc.).

Intendiamo utilizzare questi strumenti su numerosi sistemi semiconduttori innovativi, nanostrutturati e a bassa dimensionalità, coinvolti in molti degli attuali sviluppi di frontiera: nella nanotecnologia, nella fabbricazione di dispositivi a semiconduttore, nella computazione quantistica, o nella bio-funzionalizzazione.

Tutti i materiali indagati hanno un forte potenziale tecnologico: per esempio le nanostrutture di silicio e germanio, i polimeri composti contenenti nanotubi di

carbonio, gli ossidi metallici semiconduttori e le superfici semiconduttrici organicamente funzionalizzate.

I risultati ottenuti avranno un forte impatto, quindi, sia sulla ricerca di base che applicata, in particolare, nel nuovo campo delle nanotecnologie.

## **Criteri di verificabilità**

I criteri per la verificabilità dell'intero progetto e delle sue fasi sono:

- 1) la congruenza dei metodi rispetto agli obiettivi
- 2) la corretta progressione temporale delle attività
- 3) il rafforzamento delle collaborazioni indicate nel programma
- 4) il numero e la qualità delle pubblicazioni prodotte dal progetto, l'impact factor delle riviste internazionali dove saranno pubblicati,
- 5) le relazioni su invito ed i contributi a conferenze nazionali ed internazionali
- 6) il significativo potenziamento degli strumenti di calcolo e dei codici numerici nelle varie unità
- 7) la formazione di giovani ricercatori che parteciperanno al progetto con contratti, borse, o come dottorandi

## **Elenco delle Unità di Ricerca**

<b>Sede dell'Unità</b>	Università degli Studi di MODENA e REGGIO EMILIA
<b>Responsabile Scientifico</b>	Stefano OSSICINI
<b>Finanziamento assegnato</b>	Euro 27.000

### **Compito dell'Unità**

L'Unità Ossicini contribuirà al progetto con le sue competenze, sviluppate negli ultimi dieci anni, nella determinazione ab-initio delle proprietà strutturali, elettroniche e ottiche di nanostrutture a semiconduttore. Questa competenza è testimoniata dall'elenco delle pubblicazioni. Diversi codici computazionali allo stato dell'arte sono disponibili per il programma di ricerca proposto, come "ESPRESSO", "ABINIT", "VASP", "LMTO", and "FLAPW", inoltre l'Unità può usare alcuni codici sviluppati, tutti o in parte, dall'Unità stessa. Attraverso la collaborazione con le altre Unità di ricerca questa Unità potrà poi usare i codici GW, BSE e TDDFT.

L'attività dell'Unità Ossicini coprirà aspetti metodologico/computazionali e lo studio di nanostrutture a semiconduttore rispetto alla chimica di superficie, agli spettri ottici, al drogaggio e alla funzionalizzazione.

Riguardo gli aspetti metodologici, l'Unità Ossicini:

A) svilupperà procedure computazionali per il calcolo degli spettri eccitati e delle proprietà di luminescenza dei nanocristalli, B) realizzerà l'interfaccia di diverse procedure computazionali (come SELF, EXC, ecc.) con i codici DFT disponibili (in collaborazione con tutte le altre unità).

Riguardo le nanostrutture a semiconduttore di interesse, l'Unità Ossicini studierà:

#### **i) CHIMICA DI SUPERFICIE**

In particolare l'Unità Ossicini farà calcoli per:

A) Nanocristalli di Si. L'Unità Ossicini seguirà come le proprietà strutturali ed elettroniche cambiano in funzione della dimensione dei nanocristalli (con le Unità Ninno e Onida).

B) Formazione di uno strato di ossido nei nanocristalliti. Verrà sviluppato un modello per l'ossidazione dei nanocristalliti di Si (con tutte le altre Unità).

#### **ii) SPETTRI OTTICI**

In particolare l'Unità Ossicini realizzerà calcoli per:

A) Nanocristalli di Si ossidati. Studio degli effetti di diversi legami Si/O alla superficie. Verranno fatti e confrontati calcoli che includano la DFT-LDA, la RPA+LF, la TDDFT, la GW e la GW+BSE (con le Unità Del Sole e Onida).

B) Fili quantici di Germanio. Nell'ambito della DFT, calcoli delle proprietà strutturali, elettroniche e ottiche di nanofili di Ge idrogenati di diverse taglie e orientazioni spaziali (con l'Unità Del Sole).

#### **iii) DROGAGGIO**

In particolare l'Unità Ossicini realizzerà calcoli per:

A) Nanocristalli di Si drogati p e n. Studio ab-initio delle proprietà strutturali ed elettroniche di nanoaggregati di Si drogati con B, P, Al e N e Nanocristalli di Si contenenti simultaneamente impurezze di tipo n e p (con l'Unità Ninno).

#### **iv) FUNZIONALIZZAZIONE**

In particolare l'Unità Ossicini realizzerà calcoli per:

A) Le proprietà elettroniche e ottiche di ossidi semiconduttori di volume e a bassa dimensionalità come TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> attraverso i codici LMTO e FLAPW (con le Unità Ninno e Onida).

#### **BORSE DI STUDIO ED ASSEGNI:**

Data la riduzione si assumerà un solo ricercatrice/ricercatore.

---

<b>Sede dell'Unità</b>	Università degli Studi di NAPOLI "Federico II"
<b>Responsabile Scientifico</b>	Domenico NINNO
<b>Finanziamento assegnato</b>	Euro 27.000

### **Compito dell'Unità**

L'Unità Ninno ha una lunga esperienza sulla teoria delle eccitazioni elementari nei solidi, su sistemi fortemente correlati, sulle proprietà ottiche lineari e non lineari di sistemi confinati e sui metodi di calcolo della struttura elettronica di semiconduttori a bassa dimensionalità (pseudopotenziali empirici e, più recentemente, tight-binding). Negli ultimi quattro anni l'Unità Ninno ha anche maturato una conoscenza approfondita del codice ESPRESSO, contribuendo allo sviluppo di un modulo per il calcolo delle correzioni di Makov-Payne che sono essenziali nello studio di impurezze cariche.

Il programma di ricerca che sarà sviluppato dall'Unità Ninno riguarda:

#### **1) PROPRIETA' OTTICHE**

A) L'approccio Tight-Binding sviluppato e usato per il silicio è costruito su una base sp<sup>3</sup> con interazioni fino ai terzi vicini. Questo schema verrà applicato al calcolo della funzione dielettrica ottica sia dei fili quantici che dei nanocristalli ellissoidali, fatti di Si e Ge, con l'asse maggiore nelle direzioni (001), (110) e (111) (con tutte le altre Unità).

B) Uno degli ingredienti più importanti sia nello studio delle impurezze che degli eccitoni nei nanocristalli semiconduttori è la

funzione dielettrica di schermo. L'Unità Ninno svilupperà delle funzioni dielettriche modello in grado di catturare gli effetti fisici più significativi.

**2) IMPUREZZE**

A) Nanocristalli di Si drogati n e p. Studio ab-initio delle proprietà strutturali ed elettroniche di nanoaggregati di Si drogati con B, P, Al e N e Nanocristalli di Si contenenti simultaneamente impurezze di tipo n e p (con l'Unità Ossicini).

**3) FUNZIONALIZZAZIONE ORGANICA**

Studio di molecole (ad esempio stirene) che sono considerate buone candidate per l'elettronica molecolare su silicio. Limitatamente alla superficie (001) del silicio, il problema fondamentale sarà lo studio della struttura elettronica della superficie funzionalizzata e dei percorsi di reazione. Gli studi sull'adsorbimento verranno condotti sia con GAUSSIAN03 (funzionali ibridi) che con ESPRESSO utilizzando l'algoritmo NEB ((Nudget Elastic Band) (Con Unità Ossicini e Del Sole).

**4) NANOSTRUTTURE E SUPERFICI DI OSSIDI METALLICI**

Le nanostrutture di TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> sia nella forma di clusters atomici che in quella di nanobelts verranno studiate con metodi ab-initio. Per i cluster, l'enfasi sarà sulla individuazione delle strutture di minima energia ottenute a partire dalle fasi bulk rutilo ed anatase con opportune terminazioni superficiali (H, O e gruppi OH) (Con Unità Ossicini).

Personale a contratto: 1 o 2 ricercatore/ricercatrice per un totale di 12 mesi

---

<b>Sede dell'Unità</b>	Università degli Studi di MILANO
<b>Responsabile Scientifico</b>	Giovanni ONIDA
<b>Finanziamento assegnato</b>	Euro 28.500

**Compito dell'Unità**

L'Unità Onida contribuirà a questo progetto sia dal lato metodologico (sviluppando strumenti teorici e algoritmici per il calcolo delle proprietà di stato eccitato) che da quello delle applicazioni (realizzando calcoli per specifici sistemi o materiali).

L'Unità Onida utilizzerà i seguenti sofisticati metodi:

a) Tight-Binding semi-empirico (TB) (basato su un parametrizzazione delle bande ab-initio precedentemente calcolate);  
b) Teoria del Funzionale Densità (DFT), su una base a onde piane (PW), e usando pseudopotenziali a norma conservata (NCP).  
c) Metodi ab-initio basati sulle funzioni di Green e legati a schemi teorici e numerici, come il metodo GW di Hedin e la soluzione dell'equazione di Bethe-Salpeter.

d) Teoria del Funzionale Densità Dipendente dal Tempo (TDDFT), un metodo più recente. Sia il GW che il TDDFT sono basati sui risultati dei calcoli DFT di stato fondamentale (punto b) sopra) come punto di partenza per il calcolo degli stati eccitati.

(i) **CONTRIBUTI METODOLOGICI:**

A) Lo sviluppo di algoritmi numerici sempre più efficienti permetterà di accedere a più numerosi e più complessi sistemi realistici (con le Unità Ossicini e Del Sole).

C) L'indagine sui problemi di convergenza numerica, e sulla propagazione degli errori sistematici, specialmente dovunque un grosso sforzo computazionale impedisca di ottenere una piena convergenza e la ridondanza dei risultati (con le Unità Ossicini e Del Sole).

(ii) **APPLICAZIONI:**

A) Capire l'interrelazione tra i cambiamenti nelle proprietà ottiche sperimentalmente osservati e le collegate modificazioni strutturali del materiale in studio (e.g. la ricostruzione superficiale o la chimica di superficie) (con tutte le altre Unità).

B) Studio delle riflessione anisotropa e degli spettri di riflettanza differenziale di superficie, usando un approccio ab-initio DFT-LDA (con le Unità Ossicini e Del Sole).

C) Lo studio di diversi gradi di ossidazione sulle proprietà spettroscopiche e strutturali di superfici e/o film sottili semiconduttori. In particolare, le superfici di Si ossidate sono di fondamentale interesse nello sviluppo di dispositivi microelettronici. (con l'Unità De Sole).

D) Saranno inoltre studiati sistemi di silicio/ossigeno, continuando lungo la linea del lavoro precedente sulle proprietà ottiche di piccoli agglomerati di silicio idrogenato ossidati (con tutte le altre Unità).

E) Ruolo dell'anisotropia negli effetti di campo locale, in relazione alle diverse dimensionalità (con le Unità Ossicini e Del Sole).

F) Le proprietà ottiche di polimeri compositi con nanotubi di carbonio. L'Unità Onida progetta di studiare i cambiamenti delle proprietà ottiche di segmenti di polimero in funzione della loro interazione con, e del legame con, nanotubi di carbonio, delle dinamiche intra e intercatena delle cariche fotogenerate nello stato eccitato dei segmenti di polimero.

**BORSE DI STUDIO ED ASSEGNI:**

1 ricercatrice/ricercatore.

<b>Sede dell'Unità</b>	Università degli Studi di ROMA "Tor Vergata"
<b>Responsabile Scientifico</b>	Rodolfo DEL SOLE
<b>Finanziamento assegnato</b>	Euro 28.500

## **Compito dell'Unità**

*L'attività dell'Unità Del Sole sarà focalizzata su calcoli ab-initio delle proprietà elettroniche e ottiche dei materiali, calcolate andando oltre un approccio a singola particella.*

*Per i calcoli DFT saranno utilizzati i codici FHI98MD, ABINIT ed ESPRESSO. Per i calcoli GW, BSE e TDDFT, l'Unità II utilizzerà il codice SELF (sviluppato dalla Unità stessa) e del codice EXC (sviluppato nel gruppo di Lucia Reining). L'Unità Del Sole ha una consolidata esperienza con tutti questi codici e una lunga e fruttuosa collaborazione con le altre Unità.*

*I codici SELF e EXC sono attualmente interfacciati con il codice ABINIT e saranno presto interfacciati anche con il codice ESPRESSO in collaborazione con l'Unità Ossicini.*

*Un particolare sforzo verrà dedicato a due principali obiettivi: il primo (chiamato T) dedicato allo sviluppo della Teoria in collaborazione principalmente con l'Unità Onida; il secondo (chiamato D) riguardane le applicazioni mediante lo studio di sistemi di diversa dimensionalità in collaborazione con tutte le Unità:*

*Obiettivo T) sviluppo e implementazione numerica di strumenti teorici specifici per il problema degli stati elettronici eccitati.*

*Obiettivo D) applicazione di questi metodi per gli stati eccitati allo studio di sistemi complessi con dimensioni variabili da 0 a 2.*

*In particolare l'Unità Del Sole punterà a studiare:*

*T-1) il ruolo dell'auto-consistenza nell'approssimazione GW (con le Unità Ossicini e Onida)*

*T-2) il ruolo delle correzioni di vertice nel GW (con l'Unità Onida)*

*T-3) il ruolo delle correzioni di vertice nell'approccio Bethe-Salpeter (con l'Unità Onida)*

*T-4) gli sviluppi dell'approccio TDDFT (con le altre Unità)*

*T-5) come superare l'approssimazione standard a 3 strati nel calcolo degli spettri di perdita di energia degli elettroni alle superfici (con l'Unità Onida)*

*T-6) l'interazione elettrone-fonone. Il primo passo sarà di inserire il formalismo delle funzioni di Green a temperatura finita nel calcolo dell'auto-energia.*

*In parallelo allo sviluppo metodologico, e strettamente legato ad esso, l'Unità II applicherà gli strumenti teorici e computazionali sviluppati a sistemi diversi con dimensionalità variabile da 0 a 2.*

*Obiettivo 0D:*

*0D-1) Nanocristalli di Si (con le tutte le altre Unità)*

*0D-2) Difetti nativi nei semiconduttori*

*Obiettivo 1D:*

*1D-1) proprietà elettroniche e ottiche di nanofili di Si e Ge (con l'Unità Ossicini)*

*1D-2) Simulazioni numeriche dell'EELS su nanostrati di Si(111) e su nanotubi di Si (con l'Unità Ossicini).*

*Obiettivo 2D:*

*2D-1) Le proprietà elettroniche e ottiche di diverse superfici metalliche e semiconduttrici, sia pulite che con adsorbati, con una attività concentrata specialmente sul calcolo e l'interpretazione degli Spettri di Riflettanza Anisotropa (con l'Unità Onida)*

*2D-2) Verrà studiato il ruolo dei vertici LDA nel GW (collegato a T-2) per diverse superfici del diamante.*

*2D-3) Il kernel approssimato TDDFT recentemente sviluppato sarà testato, per alcune superfici semiconduttrici (con l'Unità Onida).*

**BORSE DI STUDIO ED ASSEGNI:**

*1 ricercatrice/ricercatore sarà assunto.*