

# RAPPORTO TECNICO

Relazione PRIN Anno 2007.

Miglioramento delle prestazioni nanomeccaniche e della funzionalizzazione di superfici di cantilever, per una nuova classe di sensori di massa chimico-specifici

Paolo Ranzieri, Lucia Nasi

Rapporto n. 20079KH5H2\_003

MINISTERO DELL'ISTRUZIONE DELL'UNIVERSITÀ E DELLA RICERCA

# RELAZIONE ANNUALE

## RESPONSABILE UNITÀ DI RICERCA

Anno 2007 - prot. 20079KH5H2\_003

**Responsabile Scientifico dell'Unità di Ricerca:** VERUCCHI Roberto

**Ente** Consiglio Nazionale delle Ricerche

**Quota Cofinanziamento MIUR** 48.990 €

**Quota Cofinanziamento ATENEO/ENTE** 20.996 €

**Cofinanziamento altri ENTI** 0 €

**Totale finanziamento** 69.986 €

**Illustrazione dell'attività svolta**

Gli obiettivi dell'UO CNR (WP2) sono di studiare i processi di funzionalizzazione della superficie del cantilever tramite l'originale approccio di sintesi con l'uso dei fasci supersonici (Supersonic Molecular Beam Depositino, SuMBD), nonché analizzare le proprietà meccaniche e morfologiche dello strato superficiale aggiuntivo attraverso l'analisi dettagliata a livello microscopico della superficie del film. Più in dettaglio, IFN-CNR è coinvolto nella sintesi di film sottili tramite la tecnica SuMBD e caratterizzazione delle proprietà elettroniche dello strato funzionalizzante, mentre IMEM-CNR ne studia le proprietà morfologiche e meccaniche con tecniche AFM.

Va puntualizzato come il significativo ridimensionamento del budget a disposizione del progetto, rispetto a quanto richiesto dai proponenti, abbia portato ad una altrettanto importante riduzione delle varie voci di spesa previste per l'UO CNR. E' stato necessario ridurre in particolar modo il capitolo per il personale, che rappresentava quasi l'80% del costo originale, portando ad una limitazione del tempo uomo disponibile per il progetto: i due previsti assegni di ricerca sono passati da un totale di 3.5 anni (2 CNR-IFN e 1.5 CNR-IMEM) a 2.5 anni (1.5 CNR-IFN e 1 CNR-IMEM). E' da notare come, al fine di non compromettere la buona riuscita del progetto a causa della mancanza di mesi uomo, in sede di rimodulazione è stato scelto di apportare le maggiori riduzioni in termini percentuali a tutti gli altri capitoli di spesa. L'uscita dal progetto di una unità di personale CNR-IFN (causa passaggio a ruolo di ricercatore in altro progetto) non ha peraltro alterato in modo significativo il quadro, visto il limitato numero di mesi previsti su questa figura (4). In questa situazione operativa, sono stati comunque raggiunti gli obiettivi previsti per il primo anno, anche se ci può aspettare che la mancanza di mesi uomo si ripercuoterà più pesantemente sulla mole di lavoro prevista per il secondo anno.

Più in dettaglio, le attività di ricerca dei due gruppi CNR hanno riguardato i settori qui di seguito esposti.

#### 1) PROCESSI DI FUNZIONALIZZAZIONE DI SUPERFICIE

L'attività per il primo anno del progetto dell'unità CNR-IFN ha riguardato lo studio ed ottimizzazione dei processi di crescita su superfici estese di materiali impiegati per la fabbricazione dei cantilever. Tra i substrati, l'interesse è stato rivolto verso il silicio ossidato (SiO<sub>2</sub>). In stesura di progetto erano state individuate le specie chimiche più aggredibili in termini di produzione del fascio molecolare supersonico, nonché di interesse per lo sviluppo di film di molecole con particolare sensibilità/specificità chimica. Queste specie sono molecole contenenti macrocicli (porfirine) oppure gruppi amminocidici (cisteina). Si tratta di molecole organiche il cui aggancio su una superficie inorganica, quale è il silicio ossidato, è un argomento di interesse decisamente attuale, vista la complessità derivante dalla realizzazione di un interfacciamento stabile tra due specie così diverse, anche con presenza di legami covalenti e struttura morfologico/cristallina ordinata.

Il primo anno è stato dedicato, in particolare, alla deposizione di film sottili di porfirine su SiO<sub>2</sub>/Si e studio delle loro proprietà chimico-fisiche in-situ, sia con l'utilizzo delle spettroscopie elettroniche di superficie presenti sulla camera di codeposizione-analisi a Trento, sia grazie ad esperimenti basati su utilizzo di radiazione di sincrotrone presso Elettra (Trieste). Le deposizioni di Cisteina su Si:H sono state spostate al secondo anno di progetto in base ad esigenze di laboratorio (Deliverable D2.4). Sarà anche preso in considerazione l'utilizzo di altre molecole organiche.

Sono stati studiati film sottili cresciuti da fasci supersonici inseminati da molecole di tetrafenilporfirina free-base (H<sub>2</sub>TPP) e parzialmente fluorurata free-base (H<sub>2</sub>TPP(F)), in cui nei gruppi fenilici vi è la sostituzione dei 20 atomi di H con altrettanti di F. I fasci supersonici sono stati preventivamente caratterizzati ex-situ in un TOF (Time-of-Flight) per entrambe le molecole, in modo da determinarne l'energia cinetica in funzione della pressione del carrier gas: le molecole di H<sub>2</sub>TTP e H<sub>2</sub>TPP(F) in fascio di He possono raggiungere una energia cinetica (KE) massima di circa 15 e 25 eV, rispettivamente. Si è scelto di lavorare principalmente in regime di alta KE, in modo da essere nelle condizioni migliori possibili per indurre la formazione di legami stabili con la superficie inorganica e processi di mobilità superficiale, anche se esperimenti a basse KE sono stati effettuati per meglio valutarne l'importanza in fase di sintesi del film.

La deposizione sia di H<sub>2</sub>TPP che H<sub>2</sub>TPP(F) su superfici estese di ossido nativo di Si è stata realizzata a partire da bassi ricoprimenti, fino ad un totale ricoprimento del substrato. Le proprietà elettroniche sono state studiate, in-situ, sia tramite spettroscopie elettroniche di superficie (XPS, UPS) nel lab di Trento che presso la beamline BEAR, ELETTRA (Trieste).

Per quanto riguarda i film di H<sub>2</sub>TPP su SiO<sub>2</sub>, questi sono stati poi inviati al gruppo IMEM-CNR di Parma per le misure di caratterizzazione morfologica e meccanica con AFM. Anche se tutt'ora in fase di analisi, dal confronto di questi dati con le proprietà elettroniche è possibile trarre significative considerazioni. Il rate di crescita ed il ricoprimento, valutati in-situ a partire da analisi quantitativa sui picchi di core level di silicio e ossigeno provenienti dal substrato, mostrano una crescita a strati per la H<sub>2</sub>TPP, mentre l'analisi morfologica evidenzia che, a tutte le coperture indagate (0.6ML, 1.3ML, 2.6ML, >3ML) la superficie del silicio

non è completamente coperta, ma vi è la presenza di zone di substrato esposte. Laddove, quindi, ci si aspetterebbe un pressoché totale ricoprimento della superficie si ha in realtà una crescita di tipo diverso dal layer-by-layer, ossia una crescita ad isole. Queste sono mediamente alte circa 8 nm per il ricoprimento 1.3ML, un valore decisamente più alto dell'altezza nominale del monostrato; il ricoprimento è circa il 60%, con un 40% di superficie scoperta. Il confronto delle due analisi permetterà di definire una più precisa tipologia di crescita, sicuramente più complessa di quanto evidenziato dalle singole analisi. Per film spessi si ha un ricoprimento più uniforme per i campioni cresciuti a bassa energia cinetica rispetto a quelli cresciuti con la porfirina ad alta KE, suggerendo una maggiore mobilità superficiale legata all'utilizzo di fasci supersonici.

La stessa sorgente SuMBD utilizzata per gli esperimenti a Trento è stata impiegata a Trieste per le misure sulla BeamLine BEAR di Elettra (esperimento n.2008339). Nello specifico sono stati effettuati film sottili di porfirina con spessori paragonabili ai campioni realizzati a Trento (quindi dal monostrato a ricoprimenti più spessi "bulk"), e mantenendo la sorgente SuMBD in condizioni operative simili in termini di pressione del carrier gas, temperatura della sorgente, etc. Sono stati cresciuti film sia di H2TPP che H2TPP(F), caratterizzati con misure di XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) alle soglie K delle specie atomiche molecolari, anche in funzione dell'angolo di orientamento (per la sola H2TPP), e fotoemissione da core-level e banda di valenza. Le misure XAS a diverse geometrie di incidenza dei fotoni sono state effettuate usando una luce altamente polarizzata, posta ad angolo fisso di incidenza rispetto al campione (80°) e facendo precedere la normale del campione attorno alla direzione di incidenza della luce, approccio possibile grazie alle specifiche proprietà della beamline BEAR scelta per l'esperimento. Dall'osservazione della modulazione in intensità delle strutture XAS in funzione dell'angolo di precessione si possono estrarre informazioni circa l'orientamento delle molecole e l'ordine del film. L'analisi matematica della mole di dati ottenuti è piuttosto complessa ed ancora in corso, tuttavia è stato già evidenziato che la modulazione del segnale XAS suggerisce la presenza di un ben determinato orientamento molecolare, fra l'altro differente ai vari ricoprimenti, con un differente stato di aggregazione passando dal primo monostrato alla fase bulk.

I film sottili di H2TPP(F) depositati su SiO2 presso ELETTRA hanno evidenziato una forte interazione chimico/fisica all'interfaccia, con la presenza di complessi meccanismi ancora in fase di studio ma comunque innescate dalla alta KE delle molecole in fascio supersonico. Le favorevoli condizioni in termini di risoluzione e caratterizzazione possibile ad ELETTRA hanno permesso di raccogliere un completo quadro, tuttora in fase di analisi.

I risultati riguardanti la funzionalizzazione di superfici inorganiche con molecole organiche sono stati infine presentati sia in alcune riunioni scientifiche di progetto, sia in congressi di interesse nazionale ed internazionale, in particolare presso il XIX Congresso AIV a Senigallia (19-22 Maggio 2009) con una presentazione poster. Per quanto riguarda la caratterizzazione delle proprietà elettroniche di film sottili di H2TPP/H2TPP(F) su SiO2/Si tramite un confronto tra risultati sperimentali ottenuti con spettroscopie elettroniche ad alta risoluzione energetica presso ELETTRA e calcoli teorici, sviluppati in collaborazione con il gruppo del Prof. M. Casarin, Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova, sono in corso di scrittura due articoli, di cui uno in fase finale di referaggio.

## 2) PROPRIETÀ MORFOLOGICHE E MECCANICHE SPAZIALMENTE RISOLTE DELLO STRATO FUNZIONALIZZANTE

In linea con quanto previsto dal progetto, l'attività di ricerca svolta da IMEM-CNR ha riguardato lo studio morfologico, meccanico e strutturale di substrati funzionalizzati e nano-lavorati da utilizzare per la realizzazione di sensori di massa chimico-specifici basati su cantilever. Questa attività è svolta in collaborazione con IFN-CNR e con le UO UniMORE e PoliTO.

In particolare, l'attività svolta nel primo anno può essere suddivisa nelle seguenti linee di ricerca:

1. Caratterizzazione morfologica e meccanica di film di molecole organiche da utilizzare per la funzionalizzazione dei cantilever, in particolare di porfirine e di SAM (bifenili) mediante microscopia a scansione di sonda (SPM).

Sono stati esaminati morfologia e ricoprimento superficiale di porfirine free-base depositate dal gruppo IFN-CNR mediante SuMBD sulla superficie di SiO2/Si a differenti spessori nominali: 0.6, 1.3, 1.6, 2.0, 2.5, 3.0 monolayers e bulk. La tecnica utilizzata è la microscopia a forza atomica (AFM) in tapping mode e cioè a contatto intermittente in modo da non danneggiare la superficie dell'adlayer. I dati ottenuti, quali altezza delle isole di porfirine nei primissimi stadi della crescita, evoluzione del ricoprimento della superficie e volume di materiale depositato, sono in fase di elaborazione al fine di chiarire i meccanismi di crescita di queste molecole organiche su Silicio.

Sono stati inoltre caratterizzati film di bifenili su Silicio forniti dall'UO UniMORE. I film sono stati irraggiati al SEM da UniMORE per ottenere un pattern di zone cross-linkate alternate a zone non cross-linkate. Oltre alle proprietà morfologiche ottenute con l'AFM in tapping mode, sono state studiate le proprietà elastiche tramite la tecnica del force-volume che consiste nel raccogliere punto per punto una curva forza-distanza: la forza è quella esercitata tramite la punta collegata

alla leva elastica e la distanza è quella tra punta e campione. Dall'analisi della mappa force-volume, è possibile ottenere tramite software una mappa della forza di adesione o una mappa del modulo di Young del materiale indentato dalla punta. I risultati di quest'analisi sono tuttora in fase di studio.

2. Studio mediante SPM e microscopia elettronica in trasmissione (TEM) delle modifiche morfologiche e strutturali indotte dall'impiantazione di Ga a diverse dosi (da  $1 \times 10^{13}$  a  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>) mediante fasci ionici focalizzati (FIB) su Si(100) e su Si(111).

Uno degli obiettivi del progetto consiste nella nanostrutturazione della superficie dei cantilever mediante l'irraggiamento localizzato con basse dosi di ioni al FIB. Sfruttando le modifiche indotte dal fascio di ioni sulla superficie, è possibile influenzare i successivi trattamenti chimici per ottenere infine un adsorbimento selettivo e localizzato delle molecole.

Il conseguimento di questo obiettivo è strettamente legato alla conoscenza delle modifiche morfologiche, elastiche e strutturali indotte all'impiantazione degli ioni Ga, al fine di poter prevedere il loro effetto sui processi chimici successivi e sulle proprietà meccaniche dei cantilever.

I campioni analizzati sono substrati di Si (100) e Si (111) irraggiati mediante FIB con dosi crescenti di ioni di Ga:  $10^{13}$ ,  $10^{14}$ ,  $10^{15}$  e  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup> (da UniMORE). Dalle analisi AFM si riscontrano fenomeni di 'swelling' indotti dalla lavorazione FIB, e cioè aumenti di volume in corrispondenza delle zone irraggiate già a partire dalla dose più bassa. Il fenomeno di 'swelling' risulta fortemente dipendente dalla dose e dalla distanza dal confine tra la zona irraggiata e quella non irraggiata mentre non sembra essere legato all'orientazione del substrato. Sono in corso analisi delle proprietà elastiche delle zone irraggiate mediante la tecnica dell'indentazione con AFM.

Per completare lo studio del danno indotto dal FIB sulle superfici di Silicio, è stato programmato un esperimento al TEM in sezione trasversale delle zone irraggiate al fine di determinare lo strain indotto dall'impiantazione sia in profondità che lateralmente. Per questa analisi la preparazione del campione è molto critica e difficile date le dimensioni ridotte delle zone irraggiate e allo stato attuale si stanno valutando soluzioni che possano facilitare questo processo.

3. Caratterizzazione di sistemi 3C-SiC/Si e di cantilever di 3C-SiC/Si realizzati mediante deposizione da fase vapore da metallorganici (MOCVD).

Il Carburo di Silicio è un materiale semiconduttore con elevato modulo di Young e per questo potenzialmente indicato per migliorare le caratteristiche dinamiche dei sensori basati su cantilever. Al fine di testare questo nuovo approccio per la realizzazione dei cantilever, in accordo con i gruppi di PoliTO u UniMO, le attività sono state programmate e realizzate, mediante il reattore MOVPE di IMEM-CNR, delle crescite di SiC policristallino cubico su wafer di Silicio e su cantilever di Silicio forniti da PoliTO. Inoltre, per verificare la possibilità di patternare i cantilever di Si con Carburo di Silicio, è stata realizzata, una deposizione di 3C-SiC su di un substrato di Silicio con maschere di SiO<sub>2</sub> (fornito da PoliTO) che verranno selettivamente rimosse mediante attacco chimico.

Su questi campioni sono state effettuate analisi AFM per lo studio della morfologia e dell'omogeneità del ricoprimento di SiC, analisi di riflettività X per la determinazione dello spessore del film di SiC e sono in corso le misure del modulo di Young mediante indentazione all'AFM. terminate le misure, i cantilever di SiC/Si verranno rinviati all'UO PoliTO per lo studio delle proprietà dinamiche.

Dal punto di vista del raggiungimento degli obiettivi previsti, la M.2.1, riguardante la determinazione dei processi di funzionalizzazione di superfici, e il D.2.1, sulla produzione di superfici estese e cantilever funzionalizzati con porfirine è stata formalmente raggiunta per quanto riguarda le molecole di H<sub>2</sub>TPP e H<sub>2</sub>TPP(F) deposte su SiO<sub>2</sub> con approccio SuMBD, anche se non sono ancora stati realizzati esperimenti su cantilever. La attività di "Calibrazione dell'AFM per ottenere informazioni quantitative sull'elasticità dell'adlayer" (D2.2) è a buon punto e promette risultati interessanti, sia per l'analisi di superfici funzionalizzate che non. Lo studio dell'interazione intermolecolare (D.2.3) in film di porfirine, basata sui risultati degli esperimenti ad ELETTRA...

### Schema riassuntivo dei fondi utilizzati (cifre spese)

Voce di spesa	Spese indicate	Cifra	Descrizione
---------------	----------------	-------	-------------

	nella rideterminazione di base e/o rimodulazione	spesa	(elementi contabili / amministrativi a giustificazione)
<b>Materiale inventariabile</b>	0	0	
<b>Grandi Attrezzature</b>	0	0	
<b>Materiale di consumo</b>	2.187	1.236	Filtro per compressore CTI8200 - Ord. 187 dd. 21/05/09 - RIAL VACUUM SPA € 1.236,00
<b>Quota forfetaria certificata</b>	6.999	3.657	Overhead previsto pari al 10% per copertura spese di gestione connesse all'attività di ricerca
<b>Spese per calcolo ed elaborazione dati</b>	0	0	
<b>Personale a contratto (escluse le borse di dottorato)</b>	55.800	31.064	Assegno di Ricerca Ranzieri Paolo - periodo 02/09-08/09 - € 13.235,04 Assegno di Ricerca Aversa Lucrezia - periodo 11/08-08/09 - € 17.828,87
<b>Dottorati di ricerca a carico del PRIN 2007</b>	0	0	
<b>Servizi esterni</b>	0	0	
<b>Missioni</b>	2.000	1.963	Ord. 71 - 2-mar-09 - Missione Parma del 05/03/2009 - € 149,90 - Verucchi Roberto; Ord. 195c - 12-giu-09 - MISSIONE PARMA 07/04/09 - € 300,86 Verucchi Roberto; Ord. 38 - 13-feb-09 - Missione Parma 16-18/02/2009 - € 394,21 Verucchi Roberto; Ord. 380 - 6-nov-08 - Missione Trieste 23/11/-03/12/2008 - € 650,00 Verucchi Roberto;

			Ord. 380a - 6-nov-08 Missione Trieste 23/11-03/12/08 € 140,80 Verucchi Roberto; Ord. 351 - 20-ott-08 Missione Modena 24/10/2008 € 202,56 Verucchi Roberto Ord. 428 - 09-dic-08 Missione Parma 2008 - € 3,50 Aversa Lucrezia; Ord. 174C - 4-giu-09 - Missione Parma 2009 - € 121,22 Aversa Lucrezia;
<b>Pubblicazioni</b>	1.000	0	
<b>Partecipazione / Organizzazione convegni</b>	2.000	582	Ord. 118 - 23-apr-09 - Iscrizione Congresso AIV Senigallia 19-22/05/2009 € 300,00 Aversa Lucrezia; Ord. 174B - 4-giu-09 - Missione Congresso AIV Senigallia - 19-22/05/2009 € 281,58 Aversa Lucrezia;
<b>Altro</b>	0	0	
<b>TOTALE</b>	<b>69.986</b>	<b>38.502</b>	

Data 27/10/2009 10:18