



MINISTERO DELL'ISTRUZIONE, DELL'UNIVERSITA' E DELLA RICERCA

Programmi di ricerca cofinanziati - Modello E Relazione scientifica conclusiva sui risultati di ricerca ottenuti - ANNO 2007 prot. 20079KH5H2

1. Area Scientifico Disciplinare principale	02: Scienze fisiche
2. Coordinatore Scientifico del programma di ricerca	RICCIARDI Carlo
- Università	Politecnico di TORINO
- Facoltà	Facoltà di INGEGNERIA III
- Dipartimento/Istituto	Dip. FISICA
3. Titolo del programma di ricerca	Miglioramento delle prestazioni nanomeccaniche e della funzionalizzazione di superficie di cantilever, per una nuova classe di sensori di massa chimico-specifici
4. Settore principale del Programma di Ricerca:	FIS/03
5. Costo originale del Programma:	307.000 €
6. Quota Cofinanziamento MIUR:	150.400 €
7. Quota Cofinanziamento Ateneo:	69.482 €
8. Finanziamento totale:	219.882 €
9. Durata:	24 mesi

10. Obiettivo della ricerca eseguita

Il principale obiettivo dell'intero progetto è quello di aprire la strada ad una nuova classe di sensori basati sui nano-cantilever, caratterizzati da una selettività chimica, sensibilità e stabilità tali da permettere la rivelazione riproducibile di singole molecole. A questo scopo abbiamo messo in campo due principali strategie: i) lo sviluppo di tecniche di funzionalizzazione innovative che permettano di mantenere un maggior controllo sulle proprietà meccaniche e chimiche del cantilever stesso;

ii) la riduzione delle dimensioni e la modifica della forma dei microcantilever.

Entrambe queste attività sperimentali sono affiancate da un profondo lavoro di simulazione atomistica (ab initio) e agli elementi finiti.

L'obiettivo era quindi quello di sperimentare e divulgare queste innovazioni: obiettivo raggiunto come testimoniato dagli X articoli inerenti al progetto pubblicati dai partecipanti su riviste internazionali (e agli almeno 4 attualmente in fase di stesura) e dalle Y presentazioni dei partecipanti a congressi nazionali e internazionali in questi 2 anni.

Più in dettaglio, l'obiettivo del primo anno è in generale gettare le basi di queste strategie, sviluppare le competenze mancanti e adattare gli apparati necessari alla ricerca. L'obiettivo del secondo è invece l'effettiva implementazione su microcantilever delle strategie di funzionalizzazione (allilurea e porfirine) e nanofabbricazione (strutture a traliccio) ritenute più promettenti. Dal lato teorico, l'obiettivo è sviluppare un modello ab-initio per prevedere orientazione e proprietà meccaniche dell'adlayer di propil-urea e un modello agli elementi finiti per prevedere la variazione di frequenza di risonanza una volta note le costanti elastiche superficiali (output della simulazione atomistica).

Riassumiamo qui di seguito i principali Task (T) che strutturano il progetto, divisi in Work Package (WP):

WP 1 FABBRICAZIONE DEI MICROCANTILEVER E NANOSTRUTTURAZIONE

T.1.1: Riduzione controllata della geometria dalla micro alla nanoscala

T.1.2: Nanopatterning della superficie dei cantilever

T.1.3: Simulazione e realizzazione di nuove strutture 3D

WP 2 FUNZIONALIZZAZIONE SUPERFICIALE E CARATTERIZZAZIONE DELL'ADLAYER: SIMULAZIONI ED ESPERIMENTI

T.2.1: Ottimizzazione delle procedure di funzionalizzazione

T.2.2: Caratterizzazione delle proprietà dell'adlayer: struttura, stabilità e proprietà meccaniche

T.2.3: Approccio teorico: simulazioni ab initio e ad elementi finiti

WP 3 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA E SENSING A BASE CANTILEVER

T.3.1: Ottimizzazione della piattaforma di caratterizzazione

T.3.2: Valutazione delle modifiche indotte dal FIB

T.3.3: Valutazione dell'influenza del layer adsorbito

T.3.4: Valutazione del nanopatterning superficiale

T.3.5: Esperimenti di sensing biologico

11. Descrizione della Ricerca eseguita e dei risultati ottenuti

Nell'ambito del progetto sono state testate e sviluppate numerose e complesse procedure di funzionalizzazione e relativa caratterizzazione e simulazione. Per ovvi motivi di brevità, riportiamo di seguito le strategie e i risultati principali. Rimandiamo ai modelli C delle singole unità per ulteriori dettagli.

WPI FABBRICAZIONE E NANOSTRUTTURAZIONE DI MICROCANTILEVER

- FABBRICAZIONE DI MICROCANTILEVER

Due diverse tipologie di microstrutture sono state realizzate da PoliTO, rispettivamente per ottimizzare le misure in vuoto e in liquido. Nel primo caso i cantilever (CL) sono su array da 8-10 strutture, con dimensioni tipiche 450x40x7 micron (Inset Fig.1). A seconda delle diverse applicazioni, lo spessore dei CL è assottigliato a 1-2 micron (lo spessore iniziale di 3, 7 o 10 micron è dovuto alle specifiche del wafer SOI di partenza) per esaltarne i contributi di superficie. Fanno sempre parte di questa tipologia i campioni spediti a UniMORE per la lavorazione FIB, mentre per studiare l'effetto delle funzionalizzazioni sono stati usati CL con spessori variabili. Parallelamente abbiamo integrato su una piattaforma microfluidica delle strutture più grandi e con aspect ratio minori per ottimizzarne la vibrazione in liquido. Le dimensioni tipiche sono 1200x800x7 micron (Fig.1).

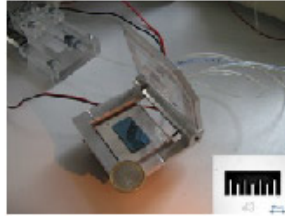


Fig.1. Integrazione dei cantilever su piattaforma microfluidica per misure in liquido. Inset: un array di cantilever per misure in vuoto.

- NANOSTRUTTURAZIONE DI MICROCANTILEVER

UniMO si è occupata della modifica di CL standard prodotti da POLITO tramite FIB-dual beam. Esse hanno riguardato principalmente:

i) Riduzione delle dimensioni di CL a valori di circa 100x10 micron attraverso microlavorazione per aumentare la rigidità della struttura e la frequenza di risonanza. In Figura 2 è mostrata un'immagine del cantilever originale e di quello ridotto. I CL così ridotti sono stati analizzati in frequenza presso POLITO, grazie alla messa a punto di un nuovo apparato di misurazione (cfr WP 3).

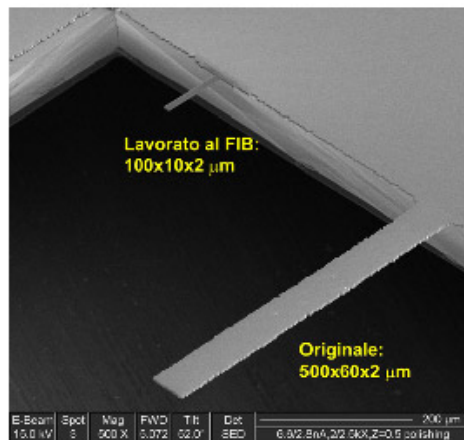


Fig.2. Confronto tra CL originale e CL ridotto in dimensioni al FIB.

ii) Irraggiamenti FIB di Si a dosi ioniche crescenti, per studiare gli effetti del danneggiamento ionico sulle proprietà meccaniche ed elastiche del materiale. L'irraggiamento di materiali a legame covalente con gli ioni FIB, produce un effetto di rigonfiamento (swelling) della superficie a seguito di una amorfizzazione locale del materiale che diminuisce la sua densità e viene compresso lateralmente dalle zone cristalline più dense. Allo scopo di studiare l'effetto dell'irraggiamento FIB sulle proprietà elastiche del Si, sono stati realizzati pattern con dosi crescenti sulle superfici Si(100) e Si(111). Misure AFM sui campioni così preparati sono state effettuate presso l'unità IMEM-CNR.

iii) Realizzazione di CL con sezione a traliccio, attraverso microlavorazione FIB, sulla base di un design sviluppato mediante modello agli elementi finiti (FE) 3D. Un modello FE 3D è stato messo a punto da PoliTO per il dimensionamento dei fori, realizzati successivamente a UniMO tramite tecnologia FIB, nello spessore del MC. Sono state eseguite analisi in frequenza per stimare come la posizione, la dimensione e la distribuzione dei fori influiscano sulle frequenze di risonanza del MC. È noto infatti che, l'alleggerire selettivamente una struttura, laddove gli effetti inerziali sono più consistenti, comporti sia uno shift positivo della frequenza di risonanza che un aumento della superficie "utile" ai fini della funzionalizzazione. Entrambi i fenomeni conducono ad un incremento della sensibilità del MC, in qualità di sensore di massa. La simulazione ha mostrato che strutture forate con fori nella seconda metà della lunghezza (a partire dall'estremità vincolata) mostrano shift positivi di frequenza superiori al 40%, rispetto ad un MC standard "pieno", di pari dimensioni.

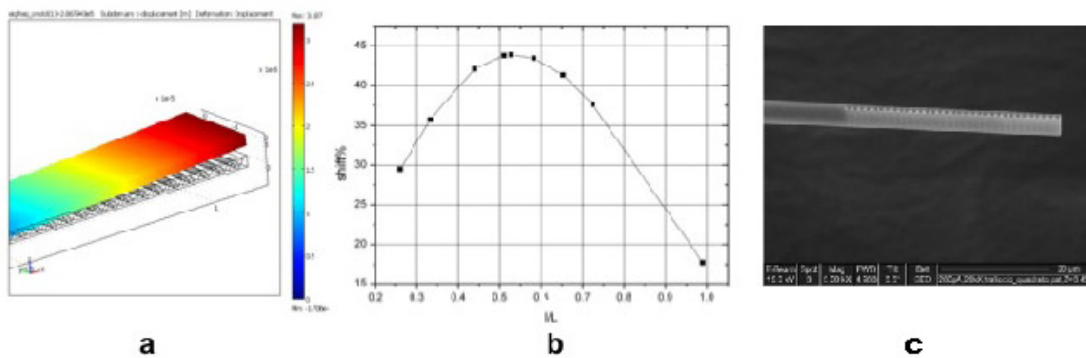


Fig.3. (a) Simulazione FEM della struttura a traliccio; (b) shift dovuto all'estensione della zona lavorata; (c) realizzazione FIB

Sono stati necessari diversi run di simulazione, fabbricazione e caratterizzazione in frequenza per arrivare ai risultati attesi. Un netto miglioramento delle proprietà meccaniche, con valori in ottimo accordo con il calcolo teorico, è stato ottenuto al terzo run di fabbricazione, grazie a una doppia lavorazione FIB (Fig.4). I fori ottenuti con lo scavo FIB da un lato sono stati rifilati dal lato opposto per eliminare la rastrematura dovuta alla rideposizione del materiale di scavo (Fig.4), grazie a una modifica alla maschera litografica sul front side che permettesse di realizzare strutture a sbalzo, senza cornici laterali. Per la caratterizzazione in frequenza si rimanda al WP3.

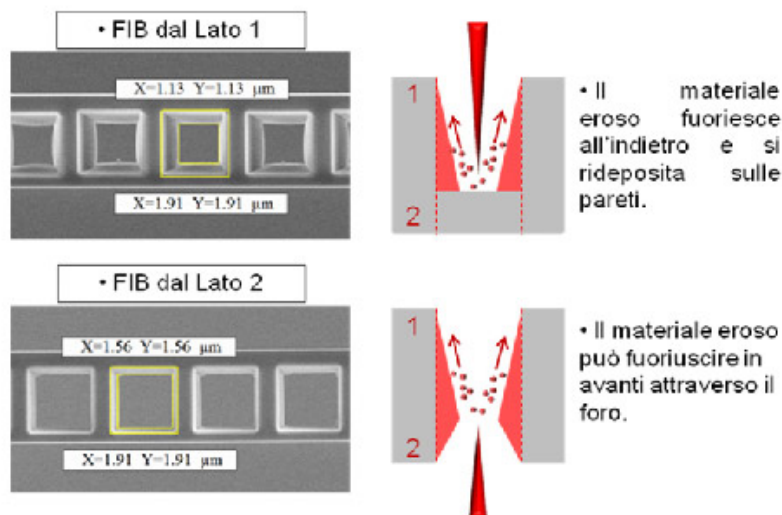


Fig.4. Effetto della lavorazione FIB su entrambi i lati dei CL

WP2 FUNZIONALIZZAZIONE SUPERFICIALE E CARATTERIZZAZIONE DELL'ADLAYER: SIMULAZIONI ED ESPERIMENTI

Nell'ambito del WP2 sono state sviluppate procedure di funzionalizzazione, sia per evaporazione in UHV sia da fase liquida. In quest'ultimo caso è di fondamentale importanza eliminare la presenza di acqua e ossigeno residui nel solvente e nell'atmosfera in cui avviene la reazione. Per questa ragione sia UNIMO sia PolITO hanno progettato e realizzato apparati di reazione in grado di garantire condizioni di reazioni anidre.

- FUNZIONALIZZAZIONE SUPERFICIALE CON PORFIRINE

Le porfirine sono molecole organiche il cui interesse è decisamente attuale, vista la varietà delle loro possibili applicazioni dalla sensoristica anche bio alla elettronica. Lo studio delle proprietà elettroniche e strutturali di film di porfirine (tetrafenilporfirina free-base, H2TPP, e parzialmente fluorurata, H2TPP(F)) cresciuti su Si ossidato nativo (SiO₂/Si) con l'approccio da fasci supersonici SuMBD, anche presso il sincrotrone ELETTRA (esp. n.2008339), ha portato alla definizione di un complesso quadro che vede interazioni molecolari all'interfaccia dipendenti dall'energia cinetica delle porfirine in fascio e riarrangiamenti strutturali legati al diverso spessore del film.

L'interazione fra i due gruppi CNR (CNR-IFN per la crescita, CNR-IMEM per la caratterizzazione) ha portato anche ad una migliore comprensione dei meccanismi di crescita dei film molecolari, suggerendo l'utilità di un approccio multitecnico (spettroscopie elettroniche/AFM) per l'analisi di questi processi fisici. La tipologia di crescita del film di H2TPP ricorda quella a isole, con zone del substrato che rimangono scoperte a tutti gli spessori. Per film spessi si ha un ricoprimento più uniforme per i campioni cresciuti a bassa energia cinetica rispetto a quelli cresciuti ad alta KE, suggerendo una maggiore mobilità superficiale legata all'utilizzo di fasci supersonici. Film sia di H2TPP che H2TPP(F) sono stati 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. Dallo studio del core level 1s del carbonio (Fig.5a), si evince come la forma di riga per entrambe le molecole sia caratterizzata da tali e diverse componenti che, senza un adeguato approccio teorico (come mostrato in Fig.5b), la loro corretta interpretazione in termini di specie chimiche sarebbe non possibile.. A tal scopo, ci si è valse della collaborazione del gruppo del Prof. M. Casarin, dell'Università di Padova, Dipartimento di Chimica.

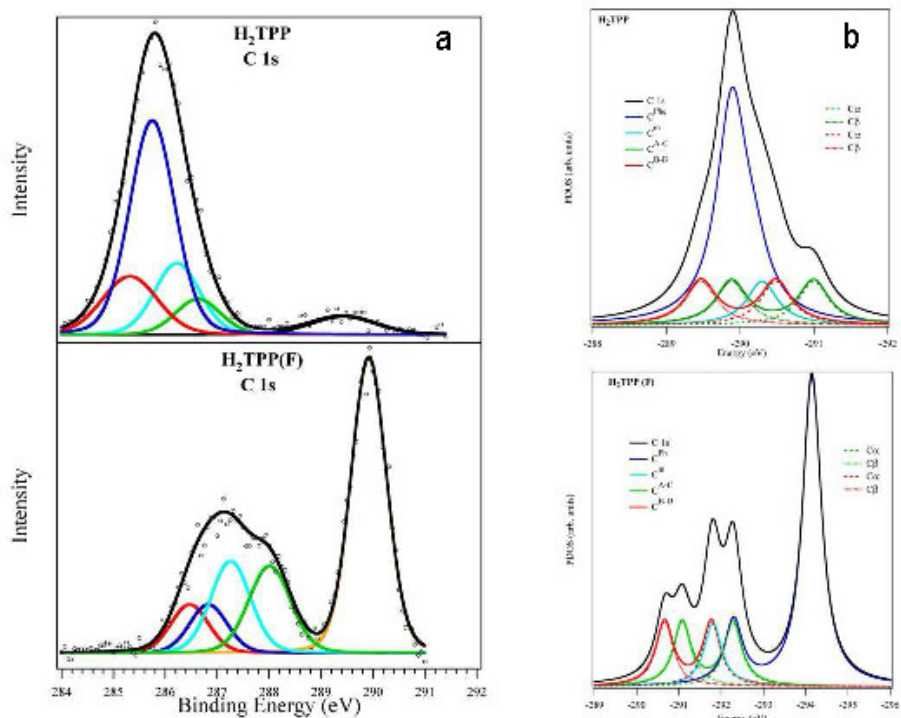


Fig.5. (a) C1s core levels in alta risoluzione di H2TPP e H2TPP(F) su SiO2/Si. Ricoprimento bulk; (b) Simulazione DFT ZORA PDOS degli stessi

Per quanto concerne i primi risultati relativi all'orientazione della molecola H2TPP sulla superficie di SiO2/Si, in Fig. 6 (parte sinistra) è rappresentata l'intensità della prima struttura dello spettro XAS dell'azoto (parte destra di Fig. 6) in funzione dell'angolo: al variare del ricoprimento, da 1ML, 2ML a bulk è evidente un cambiamento dell'andamento ai vari angoli. Essendo la prima struttura dello spettro XAS appartenente al macrociclo centrale della molecola, la forte modulazione a 1ML suggerisce un'orientazione preferenziale marcata, che viene poi attenuata agli alti ricoprimenti. L'analisi di questi dati è tuttora in corso.

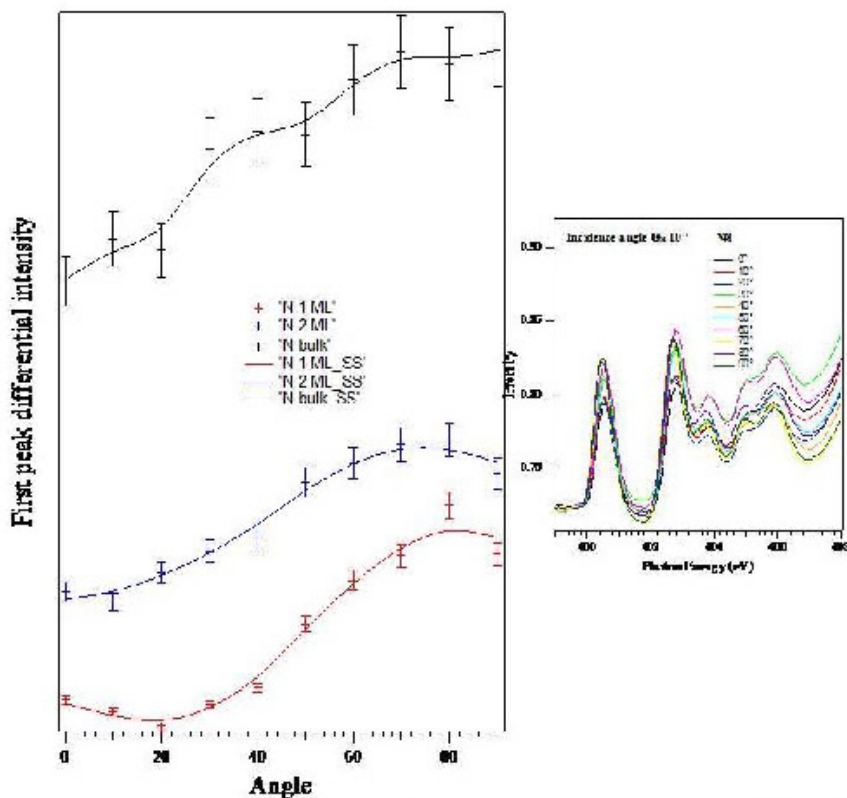


Fig.6. Spettri XAS in funzione dell'angolo di precessione (destra) e plot dell'intensità della prima componente dell'N ai vari ricoprimenti

Infine, si è lavorato sulla deposizione delle molecole direttamente sui CL fornicati dal gruppo Polito. I campioni, di dimensioni totali inferiori a 10x10mm hanno

richiesto la modifica del portacampioni del sistema di analisi/deposizione presente a Trento. Essendo i risultati preliminari di notevole interesse (cfr WP 3), queste ricerche verranno perseguite anche dopo la immediata chiusura del progetto, in piena collaborazione con l'unità PoliTO. Per le prove di funzionalizzazione SuMBD con cisteina, 2,6-NDCA e l'uso di substrati alternativi (SiC) si rimanda al modello C dell'UO CNR.

- FUNZIONALIZZAZIONE SUPERFICIALE CON CATENE FENILICHE E MODIFICA TRAMITE CROSS-LINKING

La prima classe di funzionalizzazioni studiata è quella che utilizza molecole a catena aromatiche (bifenili, BF). Questa classe di molecole è particolarmente interessante perchè, se irraggiate con elettroni di opportuna energia, esse formano legami laterali covalenti (crosslinking). Gli adlayer così irraggiati presentano una maggiore resistenza all'etching chimico, e possono quindi essere utilizzati per produrre pattern sulla superficie, in modo da delimitare le regioni attive dei sensori a cantilever. La crescita dell'interfaccia Si(111)/BF, la sua stabilità termica e le sue proprietà strutturali, chimiche, elettroniche e meccaniche sono state studiate presso UniMO attraverso misure XPS, HREELS, UPS. Per via wet, si ottiene un singolo monostrato completo, con molecole disposte sostanzialmente perpendicolari alla superficie e strettamente impaccate, con tempi di reazione più brevi di quelli riportati in letteratura (5 h invece che 16 h). Le misure HREELS (Fig.7 sinistra) mostrano che la funzionalizzazione avviene tramite rottura del legame O-H molecolare e formazione di un legame Si-O e risulta perciò efficace anche in condizioni non completamente anidre. La funzionalizzazione è stata portata avanti anche in ambiente UHV. Le interfacce ottenute in UHV, a partire dal Si(111)(7x7), sono prive di ossido, di contaminanti alifatici e, ovviamente, di residui di solvente. Le misure di HREELS e XPS indicano chiaramente che anche in ambiente UHV la funzionalizzazione avviene tramite rottura del legame OH e formazione di un legame covalente Si-O. In conclusione la procedura di funzionalizzazione in UHV risulta, per questa specifica molecola, particolarmente semplice e preferibile rispetto alla funzionalizzazione in soluzione.

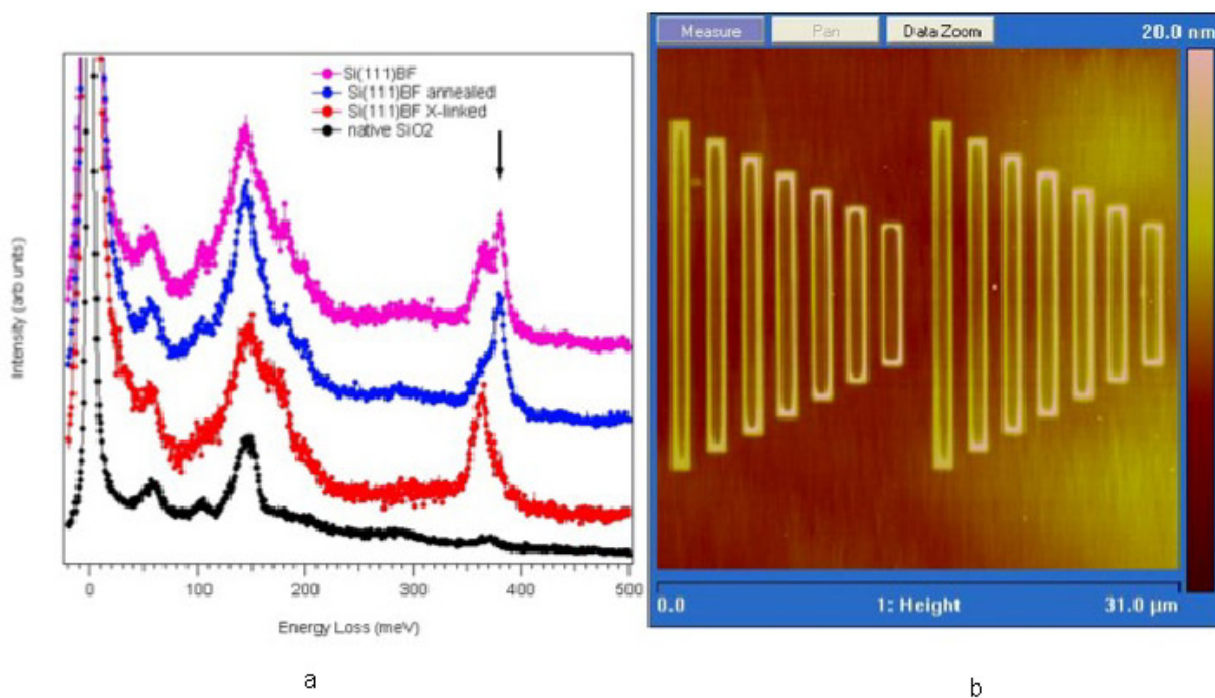


Fig.7. a) Spettro HREELS di diversi campioni. b) Misura AFM dei pattern dopo cross-linking

La morfologia e le proprietà meccaniche della superficie funzionalizzata sono state studiate tramite AFM presso l'unità CNR, mettendo in evidenza l'effetto dell'irraggiamento. I campioni di Si(111) funzionalizzato sono stati prodotti e irraggiati presso UniMO, utilizzando il microscopio SEM del sistema FIB dual beam, ottenendo un pattern micrometrico di strisce irraggiate alternate a zone non irraggiate. Le immagini AFM (Fig.7 destra) mostrano che il trattamento genera un aumento di altezza ai bordi delle zone irraggiate, che risultano più alti di alcuni nm rispetto alle zone non irraggiate. L'aumento di altezza delle zone irraggiate, e in particolare dei bordi indica un accumulo di materiale nelle zone irraggiate. Le proprietà elastiche di questo campione sono state studiate a Parma, tramite la tecnica del "force-volume", ottenendo una mappa sia della forza di adesione, sia del modulo di Young della superficie, come mostrato in Fig.8: si osservano chiare differenze tra i bordi della parte irraggiata rispetto all'interno e all'esterno della stessa ed in particolare il modulo di Young è più grande sul bordo rispetto alla zona restante.

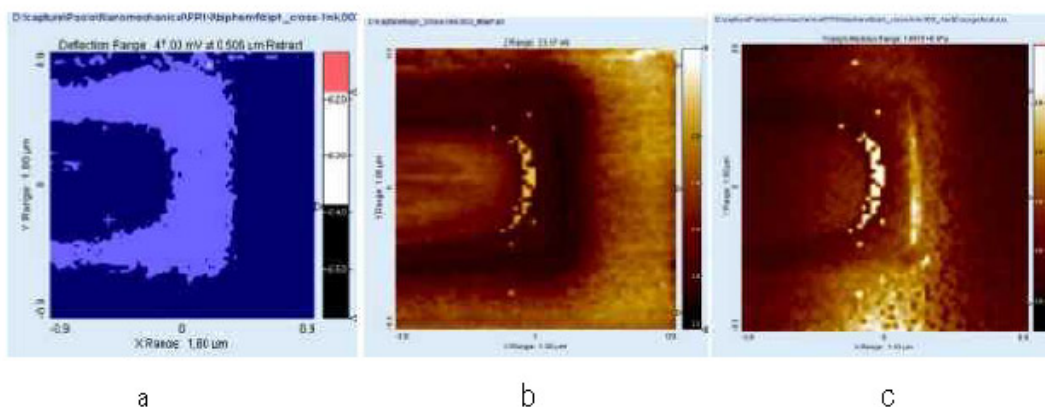


Fig.8. a) Immagine force-volume, (b) mappa d'adesione e (c) mappa del modulo di Young in corrispondenza della parte terminale di una striscia.

- FUNZIONALIZZAZIONI SUPERFICIALE CON MOLECOLE IN GRADO DI FORMARE RETI DI LEGAMI IDROGENO

La funzionalizzazione del Si(111) con molecole contenenti urea è stata affrontata in parallelo sia da PoliTO che da UniMO. Questa categoria di molecole riveste un particolare interesse sia perchè esse posseggono diversi gruppi funzionali, e sono quindi adatte al sensing e/o a step successivi di funzionalizzazione, sia perchè, grazie alla possibilità di creare legami idrogeno inter-molecolari, possono in linea di principio formare adlayer particolarmente stabili. La presenza di due atomi di azoto protonati nella catena della N-allilurea favorisce la formazione di legami idrogeno. Inoltre, il doppio legame in posizione terminale permette la formazione del legame Si-C con il substrato, mediante reazione di idrosililazione in soluzione. I campioni funzionalizzati con allilurea sono stati caratterizzati mediante spettroscopia XPS ed HREELS presso UNIMORE, mentre misure di angolo di contatto e quantificazione titolometrica dei gruppi amminici via spettroscopia UV-Vis sono state effettuate a POLITO.

La funzionalizzazione è stata studiata anche in UHV presso UniMO a partire dalla superficie ricostruita Si(111) (7x7). Il confronto fra i risultati ottenuti nei due procedimenti di funzionalizzazione ha permesso di ottenere una pittura chiara del processo, dimostrando il ruolo cruciale giocato dall'ambiente (UHV o wet). Nel caso della funzionalizzazione in UHV, l'HREELS (Fig.9) dimostra che parte delle molecole adsorbite mantengono il gruppo vinilico intatto (presenza dei modi del gruppo =CH). L'analisi dettagliata della forma di riga dei livelli di core del C1s e N1s indica che solo una frazione delle molecole delle molecole reagisce attraverso il gruppo vinile, con la formazione di un legame Si-C (componente a basse energie, (284.6 eV) nel C1s), mentre altre interagiscono attraverso i gruppi amminici (componente a 398.3 eV del N1s). Nel caso della funzionalizzazione da fase liquida, invece lo spettro HREELS in Fig.9 mostra chiaramente la scomparsa dei modi vibrazionali attribuiti al gruppo vinilico, indicando che in questo caso ha luogo una totale reazione di idrosililazione. I livelli di core N1s mostrano un'unica componente, indicando che i gruppi amminici non interagiscono con la superficie.

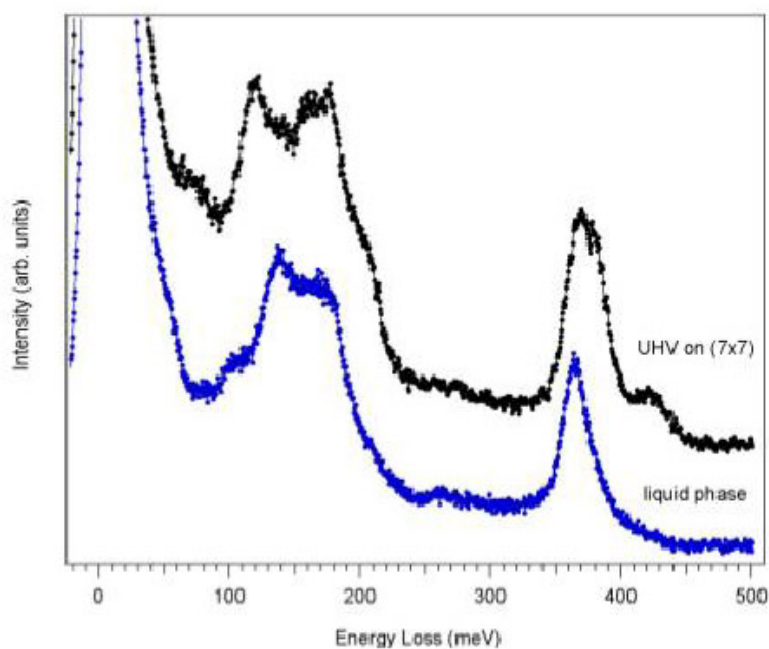


Fig. 9. HREELS di Si:H funzionalizzato con allilurea, in fase liquida e UHV.

Un'ulteriore analisi dei dati HREELS risulta in accordo con le simulazioni teoriche delle proprietà vibrazionali del sistema (vide infra) suggerendo la formazione di legami idrogeno laterali. Lo spessore dell'adlayer, stimato dall'XPS, è attorno al monolayer.

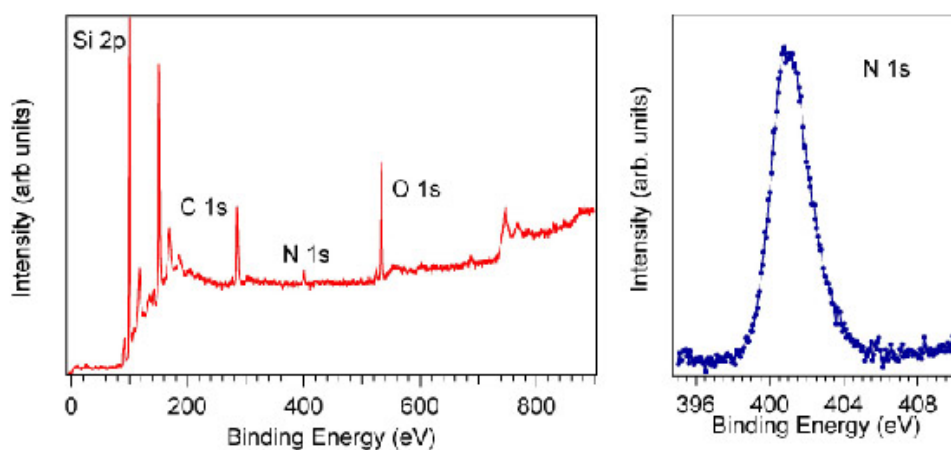


Fig.10. Analisi XPS di un campione funzionalizzato con allilurea: a) spettro di survey, (b) spettro ad alta risoluzione del N1s.

La quantificazione dei gruppi amminici esposti alla superficie e dovuti alla presenza di terminazioni -propilurea è stata eseguita per misura indiretta via spettroscopia UV-Vis di una soluzione di un reattivo (s-SDTB) che cambia intensità di assorbimento in funzione del nu. La quantificazione dei gruppi amminici esposti alla superficie e dovuti alla presenza di terminazioni -propilurea è stata eseguita per misura indiretta via spettroscopia UV-Vis di una soluzione di un reattivo (s-SDTB) che cambia intensità di assorbimento in funzione del numero di specie amminiche con cui ha reagito. I risultati forniscono un valore di densità superficiale di gruppi amminici di circa 3E15 molecole per cm². Questo valore elevato è in apparente disaccordo con le misure XPS, e indica probabilmente la presenza di aggregati 3d non rimossi nel corso della procedura di lavaggio post-funzionalizzazione (alla cui presenza le misure XPS sono poco sensibili). Questa procedura è

stata applicata anche su array di CL con risultati paragonabili (cfr WP 3).

- SIMULAZIONE AB-INITIO

PoliTO ha in primo luogo studiato le proprietà strutturali ed elettroniche della superficie di Si(111) pulita ed idrogenata. I valori di stress superficiale ricavati per questi sistemi rappresentano il riferimento rispetto al quale saranno calcolate le variazioni di stress superficiali dei CL funzionalizzati. I calcoli mostrano che la superficie di Si(111) non ricostruita è caratterizzata da un elevato stress tensile $\sigma = 0.39 \text{ J/m}^2$. In seguito ad idrogenazione, il dangling bond presente su ogni Si superficiale è saturato da un H ed, in tal modo, gli atomi di superficie tornano ad avere una coordinazione tetraedrica (tre legami Si-Si e un legame Si-H) prossima a quella del bulk. Come conseguenza del riarrangiamento degli atomi di superficie in seguito ad idrogenazione, lo stress di superficie è ridotto del 74% ed assume un valore di $\sigma = 0.10 \text{ J/m}^2$. Sono state poi calcolate le costanti elastiche di superficie che mostrano un irrigidimento superficiale dopo l'idrogenazione: nella direzione [100] risultano 0.17 eV/\AA^2 per la Si(111), 0.33 eV/\AA^2 per la Si(111):H.

L'allilurea si lega ai gruppi Si-H della superficie Si:H come propilurea in seguito alla reazione del doppio legame dell'allile dando luogo a formazione di SAM. Ogni molecola di propilurea, grazie alla presenza del gruppo NH₂-CO-NH- può formare 2 legami idrogeno con una molecola identica a se stessa: gli H dei gruppi amminici si legano al gruppo carbossilico della molecola adiacente come mostrato in Fig.11a. La distanza di equilibrio per un dimero di propil-urea predetta dai calcoli ab initio è di 4.79 Å, alla quale corrisponde una lunghezza di legame a idrogeno O...H di 2.245 Å. La stabilità e lo stress superficiale dei SAM di propilurea alla superficie di Si(111) dipende da quanto la periodicità imposta dai siti di adsorbimento superficiali è commensurabile con la distanza di equilibrio sopra riportata. La simulazione mostra che i ML stabili hanno un ricoprimento di mezzo ML (Fig. 11b). Tra le 8 strutture simulate, il caso più stabile ($\Delta E = -1.49 \text{ eV}$) risulta caratterizzato da una componente tensile lungo la direzione parallela al legame O...H pari a $\sigma_{\text{surf}} = 0.89 \text{ J/m}^2$ e una componente debolmente compressiva lungo la direzione ortogonale, dovuta alla repulsione dei dipoli elettrici allineati rappresentanti le molecole. Nella struttura più stabile ogni molecola forma 2 legami a idrogeno con le molecole adiacenti. La cella elementare di superficie contiene due molecole e quindi un totale di 4 legami idrogeno.

È stato sviluppato in parallelo da PoliTO un modello FE 3D per l'analisi statica e dinamica di CL soggette a stress superficiale. Grazie all'inserimento di opportune equazioni aggiuntive, il modello consente di attribuire relazioni costitutive di tipo elastico anche alle superfici, e non solo ai bulk, come nell'approccio FE standard. Grazie a tale peculiarità, il modello FE risulta totalmente interfacciabile con il modello quantistico, consentendo infatti di inserire direttamente i valori di stress superficiale calcolati via ab-initio. I primi risultati sono incoraggianti.

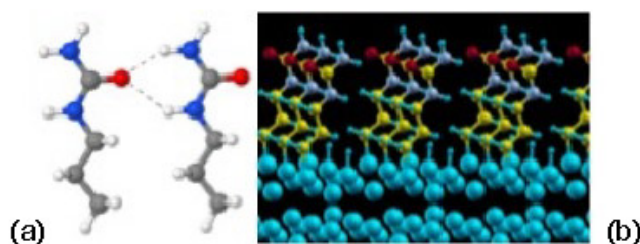


Fig.11. a) Struttura di un dimero di propil-urea, i legami a idrogeno solo indicati dalle linee tratteggiate. (b) Struttura di una SAM di molecole di propil-urea alla superficie di Silicio (111).

WP3 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA E SENSING A BASE CANTILEVER

Il set-up di caratterizzazione in frequenza presente a PoliTO è stato notevolmente migliorato implementando il programma in LABVIEW per poter fittare in automatico le curve e monitorare in real-time la frequenza e il fattore di qualità dei CL. Inoltre, grazie ad alcune modifiche optomeccaniche che hanno migliorato notevolmente il rapporto segnale/rumore, è ora possibile caratterizzare con successo anche CL di larghezza inferiore ai 10 micron.

Le misure si sono concentrate su 3 aspetti:

- monitoraggio dell'effettivo legame delle funzionalizzazioni di cui al WP 2 e valutazione della densità superficiale di molecole
- monitoraggio dell'irrigidimento introdotto da un adlayer di SiC e valutazione del suo modulo di Young
- monitoraggio dell'effettivo incremento di frequenza della struttura "a traliccio" e valutazione del corrispondente aumento di sensibilità di massa.

a) Diversi array di MC di Si(111) sono stati caratterizzati prima e dopo le procedure di idrogenazione e funzionalizzazione con allilurea wet. Il primo step è sempre caratterizzato da ingenti shift negativi (variazioni relative di circa -1%), mostrando chiaramente che tale contributo non può ascrivere ad una variazione di massa (che in questo caso dovrebbe indurre un minimo shift positivo). Simulazioni sono attualmente in corso per valutare se questo shift possa essere correlato alla diminuzione di elasticità indotta dall'asportazione del layer di ossido di Si. Anche l'avvenuta funzionalizzazione è caratterizzata da ingenti shift negativi, sebbene più contenuti (variazioni relative di circa -0,1%). Considerando un peso molecolare per la molecola di propilurea di circa 100Da e ipotizzando che lo shift sia indotto prevalentemente da un contributo di massa, possiamo stimare la densità superficiale di molecole. Applicando il metodo della media pesata sui diversi array misurati, si è ottenuto il seguente valore: $(4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{15} \text{ molecole/cm}^2$. Questo valore risulta perfettamente coerente con la stima dei gruppi amminici discussa precedentemente, ma maggiore delle stime teoriche ($3,9 \cdot 10^{14} \text{ molec/cm}^2$ per la configurazione più stabile), indicando che il ricoprimento è $> 1 \text{ ML}$.

Quattro array di MC Si(111) con ossido nativo sono stati caratterizzati prima e dopo la funzionalizzazione con H₂TPP(F) ottenuta con SuMBD presso CNR-IFN. Anche qui l'avvenuta legame è caratterizzato da shift negativi relativamente ingenti (variazioni relative di circa -0,1%). Considerando un peso molecolare per la molecola di porfirina di circa 975Da e ipotizzando che lo shift sia indotto prevalentemente da un contributo di massa, possiamo stimare la densità superficiale di molecole applicando il metodo della media pesata sui diversi array misurati. Il valore ottenuto risulta: $(1,48 \pm 0,02) \cdot 10^{15} \text{ molecole/cm}^2$, dato che va considerato ricordando la struttura a isole multilayer delle porfirine. Va sottolineata d'altra parte la pressoché perfetta omogeneità del deposito sugli array di CL rispetto alle funzionalizzazioni wet convenzionali (APTES, GA) e non (allilurea), testimoniato dal minimo scarto misurato tra gli shift relativi dei diversi CL, nei diversi array ($< 1\%$).

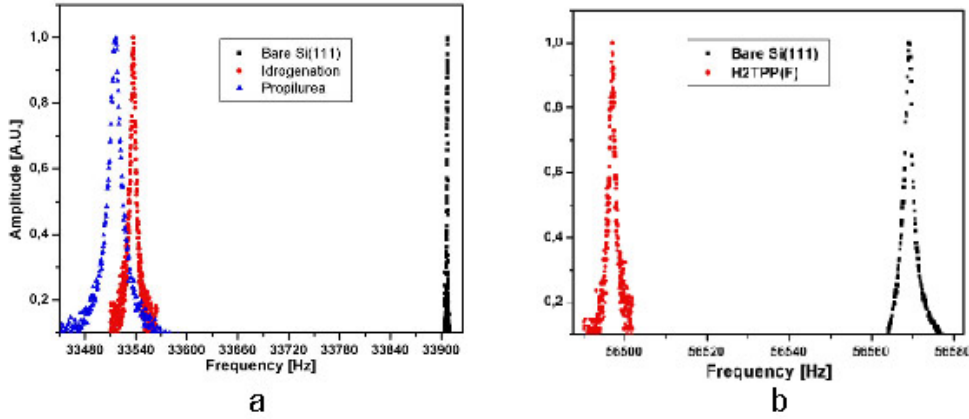


Fig.12. Primo modo di oscillazione per un CL in Si(111) con ossido nativo: (a) dopo idrogenazione e dopo funzionalizzazione con allilurea; (b) dopo esposizione SuMBD a H2TPP(F)

b) Film di SiC da 50-100nm sono stati depositati dall'unità IMEM-CNR su array di MC di diverse geometrie. Le corrispondenti curve di risonanza misurate prima e dopo la deposizione hanno evidenziato uno shift di frequenza positivo, confermando quindi l'aumento della rigidità complessiva della trave. L'entità di tale shift è però relativamente contenuta (+0,3%) se confrontate coi risultati ottenuti da CNR-IMEM analizzando le curve di Forza (flessione del CL) - Distanza (estensione dello scanner) indotte da una leva AFM di costante elastica nota in modalità di contatto (+8%). Per spiegare questo risultato, bisogna ricordare che la deposizione di SiC è effettuata ad alta temperatura (1200°C) e quindi la trave composta risulta affetta da un considerevole stress intrinseco, dovuto alla diversa espansione termica dei due materiali. È stata quindi simulata la struttura bilayer 3D, eseguendo un'analisi parametrica per determinare i valori di stress intrinseco e modulo di Young che meglio fittano i dati sperimentali. I valori ottenuti risultano: -300MPa e 200GPa, rispettivamente, concordi con la letteratura sull'argomento. La figura di seguito riporta lo shift indotto per il primo e secondo modo di un MC di dimensioni 500x70x6 micron, prima e dopo la deposizione di un layer di 60nm di SiC.

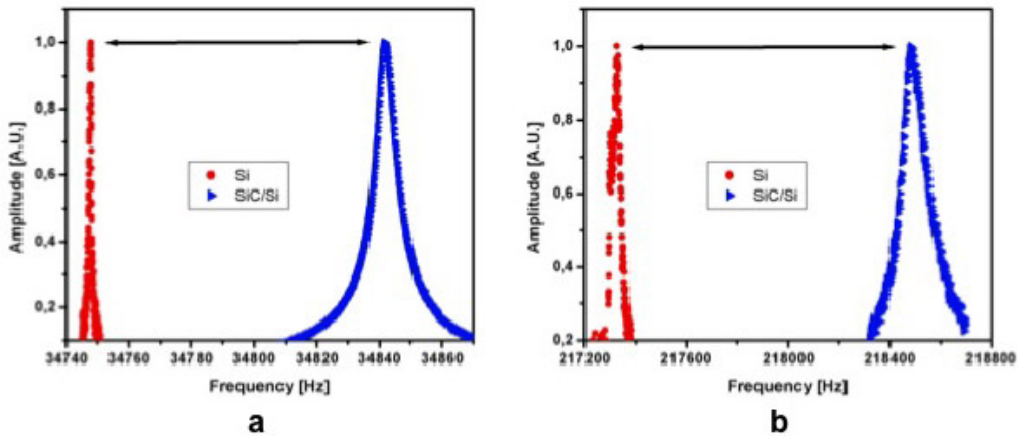


Fig.13. Shift positivo indotto dalla deposizione di un adlayer di SiC (primo e secondo modo)

c) Le misure sperimentali dei campioni ottimizzati (cfr WPI) sono risultate in ottimo accordo con le stime FEM, confermando un massimo incremento in frequenza per le strutture indagate di quasi 50%. L'aumento di sensibilità di massa, calcolato come rapporto tra frequenza e massa, risulta maggiore del 100%. I fattori di qualità, Q , dei MC "pieni" e "a traliccio" non mostrano variazioni significative. I risultati confermano quindi che la variante proposta consente di poter mantenere una opportuna ed elevata rigidità della struttura oscillante ed allo stesso tempo di rimuovere un consistente quantitativo di massa rispetto ad una omologa struttura piena, con il conseguente vantaggio di incrementarne il rapporto della frequenza di risonanza sulla massa della struttura e quindi la sensibilità del dispositivo. Il tutto, mantenendo una rilevante superficie esposta, a tutto vantaggio della misura ottica e soprattutto della cross-section di adsorbimento delle molecole. I risultati migliori sono riportati in Fig.14.

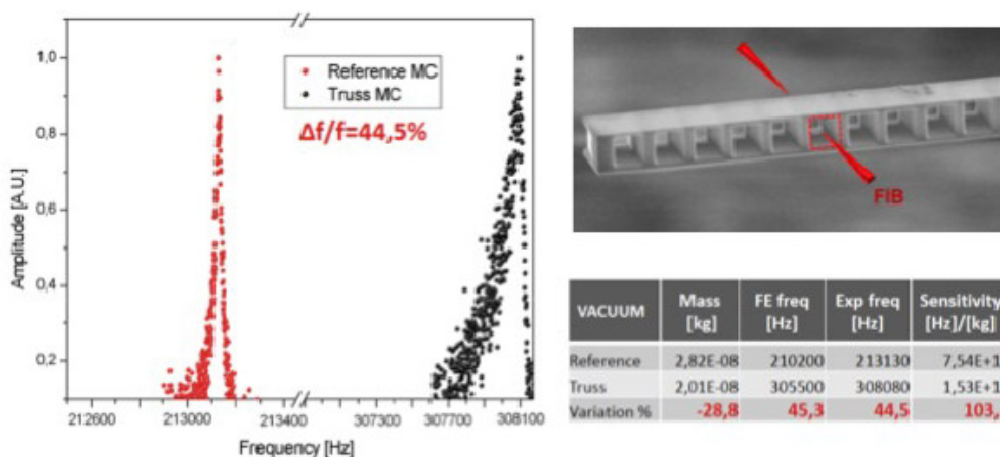


Fig. 14. Effetto della nano lavorazione FIB sulla curva di risonanza (primo modo) e relativa stima dell'aumento della sensibilità di massa

12. Problemi riscontrati nel corso della ricerca

Dal punto di vista delle risorse a disposizione, va innanzitutto 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. Visti i relativi modesti importi assoluti, è stato necessario ridurre la spesa prevista per il personale, portando ad una limitazione del tempo uomo disponibile per il progetto, e delle attività più costose (FIB, biosensing).

Dal punto di vista operativo, la limitazione principale riguarda la tempistica nello scambio di campioni sulle tre sedi. I cantilever vengono fabbricati nella sede di PoliTO, poi spediti alle altre Unità per funzionalizzazioni e/o nanolavorazioni e rispediti al mittente per la caratterizzazione. Questo problema era preventivato ed è stato limitato con spedizioni e missioni ottimizzate ad hoc e sviluppando filoni di ricerca indipendenti tra le Unità.

Dal punto di vista scientifico, due sono stati i problemi più impegnativi da affrontare: i) il grado di pulizia delle funzionalizzazioni sviluppate per via termica, ii) l'upgrade del sistema di caratterizzazione dei nanocantilever.

i) L'aspetto più critico della funzionalizzazione per via termica riguarda la presenza di acqua e ossigeno residui, sia nel solvente sia nell'atmosfera, che può determinare la formazione di uno strato di ossido sulla superficie, che potenzialmente può nuocere al processo di funzionalizzazione. Essa inoltre rende difficile il confronto fra modello teorico ab-initio e caratterizzazione sperimentale dell'interfaccia. Si è superato (anche se non è stato possibile eliminarlo interamente) questo problema sia cercando di migliorare le condizioni di anidricità durante la reazione, sia soprattutto considerando altri metodi di funzionalizzazione, basati su reazioni fotochimiche in ambiente controllato (glove box, linea schlenk) e/o in ultra-alto vuoto (UHV) e deposizione per evaporazione in condizioni di UHV.

ii) Il sistema di caratterizzazione dei cantilever in dotazione all'unità PoliTO era ottimizzato per monitorare singoli cantilever di dimensioni standard (500x60x7micron), con una frequenza massima rilevabile di 250kHz. La necessità di monitorare più strutture vibranti a frequenze maggiori e ridotte in dimensione in seguito a lavorazione FIB ha richiesto quindi di modificare pesantemente sia l'ottica di focalizzazione che l'elettronica di acquisizione che il software di controllo. Questo ha comportato inevitabili ritardi nella caratterizzazione dei cantilever.

13. Risorse umane complessivamente ed effettivamente impegnate (da consuntivo)

	(mesi uomo)
TOTALE	
da personale universitario	60
altro personale	78
Personale a contratto a carico del PRIN 2007	53

14. Modalità di svolgimento (dati complessivi)

Partecipazioni a convegni:

	Già svolti (numero)	Da svolgere (numero)	Descrizione
in Italia	13	0	Partecipazione del personale PRIN a conferenze e workshop nazionali e internazionali su fisica/chimica delle superfici e sensoristica
all'estero	15	0	Partecipazione del personale PRIN a conferenze internazionali su fisica/chimica delle superfici e sensoristica
TOTALE	28	0	

Per ogni campo di testo max 8.000 caratteri spazi inclusi

Articoli pertinenti pubblicati:

	Numero	Descrizione
su riviste italiane con referee	0	
su riviste straniere con referee	8	<p>1. RICCIARDI C., CANAVESE G., CASTAGNA R., FERRANTE I., RICCI A., MARASSO S. L., NAPIONE L., BUSSOLINO F. (in stampa). Integration of microfluidic and cantilever technology for biosensing application in liquid environment. <i>BIOSENSORS & BIOELECTRONICS</i>, ISSN: 0956-5663, doi: 10.1016/j.bios.2010.07.114</p> <p>2. RICCIARDI C., G. CANAVESE, R. CASTAGNA, G. DIGREGORIO, I. FERRANTE, S. L. MARASSO, A. RICCI, V. ALESSANDRIA, K. RANTSIOU, L. S. COCOLIN (in stampa). Online Portable Microcantilever Biosensors for Salmonella enterica Serotype Enteritidis Detection. <i>FOOD AND BIOPROCESS TECHNOLOGY</i>, ISSN: 1935-5130, doi: 10.1007/s11947-010-0362-0</p> <p>3. RICCIARDI C., S. FIORILLI, S. BIANCO, G. CANAVESE, R. CASTAGNA, I. FERRANTE, G. DIGREGORIO, S. L. MARASSO, L. NAPIONE, F. BUSSOLINO (2010). Development of microcantilever based biosensor array to detect Angiopoietin-1, a marker of tumor angiogenesis. <i>BIOSENSORS & BIOELECTRONICS</i>, vol. 25; p. 1193-1198, ISSN: 0956-5663</p> <p>4. RICCI A, RICCIARDI C. (2010). A new Finite Element approach for studying the effect of surface stress on microstructures. <i>SENSORS AND ACTUATORS. A, PHYSICAL</i>, vol. 159; p. 141-148, ISSN: 0924-4247, doi: 10.1016/j.sna.2010.03.008</p> <p>5. M. NARDI, VERUCCHI R., C. CORRADI, M. POLA, M. CASARIN, A. VITTADINI AND S. IANNOTTA (2010). Tetraphenylporphyrin electronic properties: a combined theoretical and experimental study of thin films deposited by SuMBD. <i>PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS</i>, vol. 12; p. 871, ISSN: 1463-9076</p> <p>6. FIORILLI S, RIVOLO P., DESCROVI E, RICCIARDI C., PASQUARDINI L, LUNELLI L, VANZETTI L, PEDERZOLLI C, ONIDA B, GARRONE E (2008). Vapour-phase self-assembled monolayers of aminosilane on silicon substrates. <i>JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE</i>, vol. 321; p. 235-241, ISSN: 0021-9797</p> <p>7. G. OLIVIERO, P. BERGESE, G. CANAVESE, M. CHIARI, P. COLOMBI, M. CRETICH, F. DAMIN, S. FIORILLI, S. L. MARASSO, RICCIARDI C., P. RIVOLO, L. E. DEPERO (2008). A biofunctional polymeric coating for microcantilever molecular recognition. <i>ANALYTICA CHIMICA ACTA</i>, vol. 630; p.161-167, ISSN: 0003-2670</p> <p>8. M. CERRUTI, S. FISSOLO, C. CARRARO, RICCIARDI C., A. MAJUMDAR, R. MABOUDIEN (2008). Poly(ethylene glycol) Monolayer Formation and Stability on Gold and Silicon Nitride Substrates. <i>LANGMUIR</i>, vol. 24; p. 10646-10653, ISSN: 0743-7463</p>
su altre riviste italiane	0	
su altre riviste straniere	0	
comunicazioni a convegni/congressi internazionali	12	<p>1. V. De Renzi, EPS-CMD22, Roma, 22-29/08/08, ORALE</p> <p>2. V. De Renzi, Workshop on Nanoscience for Solar Energy Conversion, Trieste, 03/10/08, ORALE</p> <p>3. C. Ricciardi, Alp Nano Bio International School 2 ANIS2 Vipiteno, 01/2009, ORALE</p> <p>4. R. Castagna, Lab-On-Chip European Congress, 19-20/05/2009, ORALE</p> <p>5. A. Ricci, International Workshop on Nanomechanical Cantilever Sensors, 20-22/05/2009, Jeju, Corea del Sud, ORALE</p> <p>6. V. De Renzi, ECOSS 26, Parma 30/08-04/09/09, ORALE</p> <p>7. L. Aversa, R. Verucchi, ECOSS 26, Parma 30/08-04/09/09, ORALE</p> <p>8. V. De Renzi, U. del Pennino, G.F. Arnaud, ECOSS 27, 29/08-03/09/2010 Gronignen (GER), 2 ORALI e 1 POSTER</p> <p>9. L. Aversa, R. Verucchi, ECOSS 27, 29/08-03/09/2010, ORALE</p> <p>10. C. Ricciardi, CIGR Section VI International Symposium on FOOD PROCESSING, MONITORING TECHNOLOGY IN BIOPROCESSES AND FOOD QUALITY MANAGEMENT, 31/08-02/09/2009, Potsdam (GER), ORALE</p> <p>11. A. Ricci, European Comsol Conference, Milano 14-16/10/2009, ORALE</p> <p>12. C. Ricciardi, 1st Biosensing Technology Conference, Bristol (UK) 10-12/11/2009, POSTER</p>
comunicazioni a convegni/congressi nazionali	1	1. L. Aversa , XIX Congresso AIV, Senigallia, 19-22/05/2009, POSTER
rapporti interni	0	
brevetti depositati	0	
TOTALE	21	

Per ogni campo di testo max 8.000 caratteri spazi inclusi

Data 22/12/2010 12:04

Firma

Si autorizza alla elaborazione e diffusione delle informazioni riguardanti i programmi di ricerca presentati ai sensi del D. Lgs. n. 196/2003 del 30.6.2003 sulla "Tutela dei dati personali". La copia debitamente firmata deve essere depositata presso l'Ufficio competente dell'Ateneo.