

Relazione scientifica sull'attività di ricerca svolta  
presso il Georgia Institute of Technology

## Obiettivi

Gli scopi del periodo di soggiorno e collaborazione scientifica presso il Georgia Institute of Technology erano diversi: creare un filo di collaborazione diretta con un laboratorio all'avanguardia nel mondo; realizzare una sinergia tra le competenze del gruppo del Prof. Wang e quello trentino del Dr. Iannotta (nanofili in ossidi metallici da un lato e fasci supersonici di oligomeri dall'altro); studiare l'interfaccia tra i due materiali e le loro interazioni; fabbricare dispositivi reali da testare come sensori di gas.

Ovviamente propositi di questo tipo non sono perseguibili nell'immediato, e quindi il percorso di ricerca è tuttora in corso in Italia, come preventivato. I risultati attesi per il periodo di soggiorno negli Stati Uniti erano la creazione di una cooperazione scientifica chiara e specifica, e la realizzazione di architetture a singolo nanofilo in ossido di zinco da usare come substrato in un secondo tempo. Entrambi questi obiettivi sono stati raggiunti in maniera più che soddisfacente.

## Attività di ricerca svolte presso il Georgia Institute of Technology

L'inserimento del progetto nel flusso di attività del NanoScience Research Group non è stato facile a causa del ritmo serrato a cui ricercatori e studenti lavorano, ma l'efficienza dell'organizzazione e la programmazione anticipata delle varie fasi hanno permesso di massimizzare l'efficacia del lavoro sperimentale.

Le attività di laboratorio si dividevano in due fasi: la crescita catalizzata di foreste di nanofili di ossidi metallici su substrati, e l'utilizzo di alcuni nanofili singoli nella realizzazione di dispositivi passivi da usare successivamente come substrati.

### Crescita di nanofili in ossido di zinco

Le procedure usate per la crescita delle nanostrutture in ossido di zinco sono state due: una in fase

vapore e una in fase liquida, in modo da poter andare incontro alle diverse esigenze della fabbricazione dei dispositivi e della caratterizzazione strumentale dell'interfaccia tra i materiali organico e inorganico.

Il primo processo è stato utilizzato per ottenere le foreste da funzionalizzare con gli oligomeri e caratterizzarne l'interazione alla superficie,

In questo caso nanofili in ossido di zinco sono stati cresciuti per mezzo di un processo solido-vapore: della polvere di ZnO era posizionata in una navetta di ossido di alluminio e posta nel mezzo di un tubo di ossido di alluminio orizzontale dentro un forno, nel punto più caldo. Il sistema di deposizione era pompato a circa 20 millibar per tutta una notte, in modo da eliminare la maggior parte di vapore acqueo e ossigeno residuale. Il materiale sorgente era quindi riscaldato a 1475 °C con un rate di 50 °C al minuto, e una volta raggiunti i 300 °C veniva introdotto un flusso di 50 sccm (centimetri cubici standard al minuto) di argon, mantenuto poi per 60 minuti.

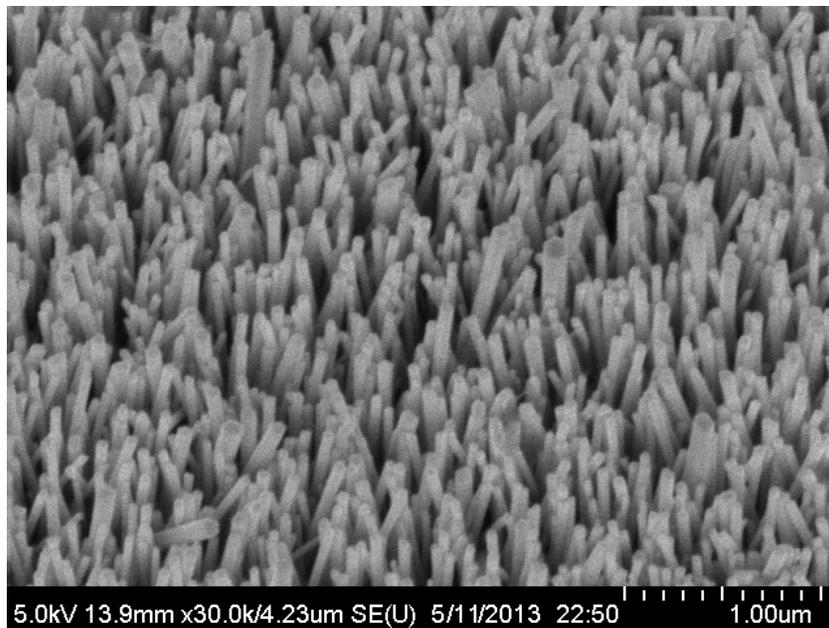


Figura 1: Foresta di nanofili quasi verticali, che mostra l'omogeneità della crescita lungo il campione, la densità e il diametro medio dei nanofili.

Il substrato, tagliato da un wafer di silicio, era posizionato a valle della sorgente, in una zona in cui la temperatura era di circa 550 °C. Alla fine dei 60 minuti il forno era spento e l'intero sistema era lasciato raffreddare naturalmente in flusso di argon.

Il risultato di questa crescita è un sottile strato grigio-biancastro sulla superficie del substrato in silicio, composto da nanofili che crescono quasi verticalmente. Immagini al microscopio a elettroni secondari mostrano le caratteristiche di queste nanostrutture, alte da 1.5 a 2 micron e con diametri di circa 60-180 nanometri.

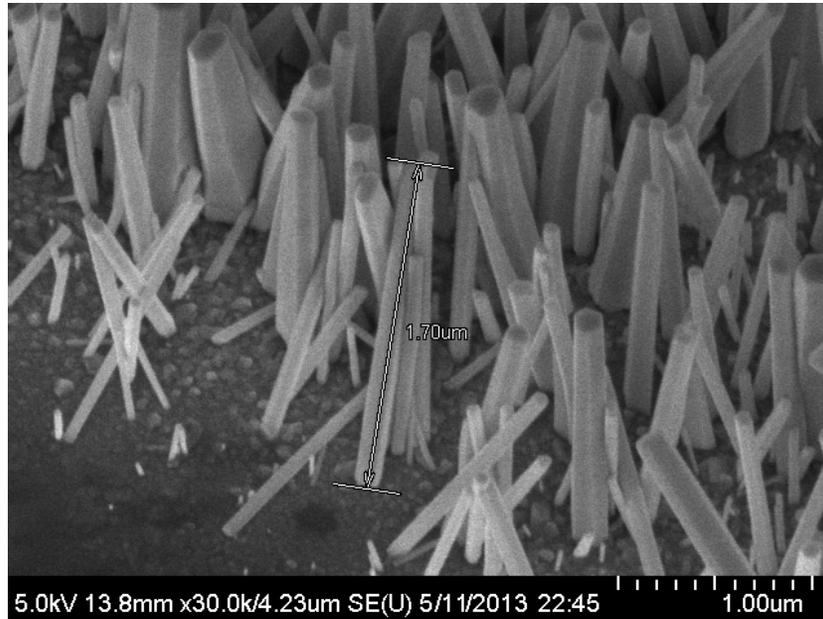


Figure 2: Bordo della foresta di nanofili, in cui si può vedere l'altezza dei nanofili e quindi della foresta che compone lo strato di materiale depositato.

Il secondo processo di crescita, in fase liquida, utilizzava come substrato del silicio con uno strato "seed" di circa 100 nanometri di ossido di zinco. L'array di nanofili quasi verticali veniva in questo caso cresciuto per metodo idrotermico in una soluzione acquosa con  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ed hexamethylenetetramina, entrambi ad una concentrazione di 20 mM, in un forno a convezione meccanica per 8 ore a 85 °C.

Il risultato in questo caso era molto simile a quello del processo precedente, ma con nanofili molto più spessi e lunghi, necessari per poter essere contattati in maniera manuale, come uso nel laboratorio del Prof. Wang.

L'analisi composizionale delle strutture, riportata in Figura 3, è stata ottenuta per mezzo di spettroscopia a dispersione d'energia. I picchi relativi al contenuto di ossigeno e di zinco permettono

di calcolare le percentuali atomiche di ossigeno e zinco come  $51 \pm 1 \%$  e  $49 \pm 1 \%$  rispettivamente, e confermano una buona stechiometria.

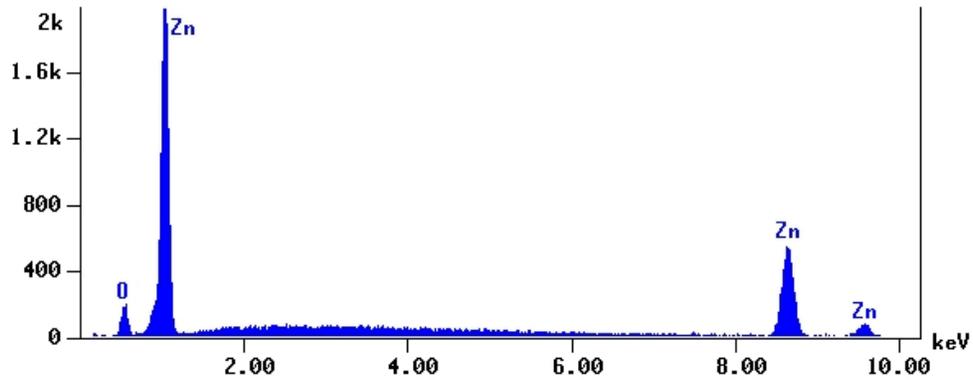


Figura 3: Spettro EDS delle nanostrutture, che mostra i picchi di ossigeno e zinco, che confermano una buona stechiometria.

La natura cristallina e il suo reticolo sono confermati dall'analisi con diffrazione a raggi X, che mostra picchi netti e molto ben coincidenti con gli standard di riferimento reperibili in letteratura.

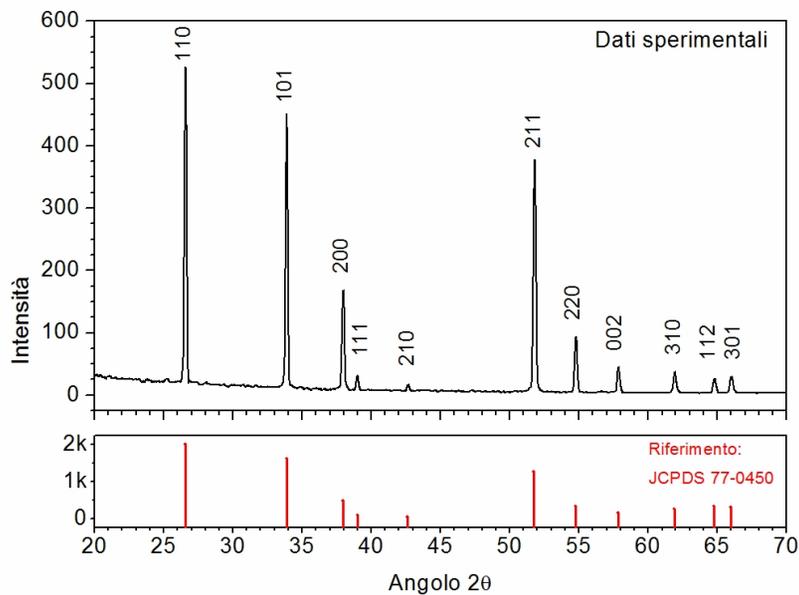


Figura 4: Spettro di diffrazione del materiale cresciuto, che conferma perfettamente l'ossido di zinco con struttura wurzite.

La forma esagonale delle nanostrutture nelle immagini al microscopio elettronico (Figure 1 e 2) riflette il reticolo della wurzite, forma più stabile dell'ossido di zinco in condizioni standard, dalla struttura esagonale con costanti reticolari  $a = b = 3.25 \text{ \AA}$  e  $c = 5.2 \text{ \AA}$ .

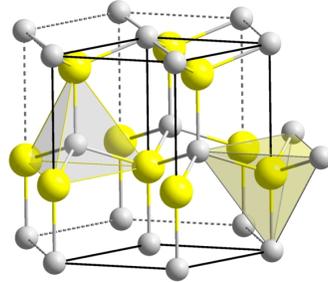


Figura 5: Struttura esagonale della wurzite.

La microstruttura dei cristalli è stata quindi analizzata al microscopio elettronico in trasmissione per studiarne l'ordine a lungo raggio. Le immagini TEM, di cui un esempio è riportato in Figura 6, mostrano come i nanofili siano strutture monocristalline e presentino tutte la stessa direzione di crescita, ovvero la  $[110]$ .

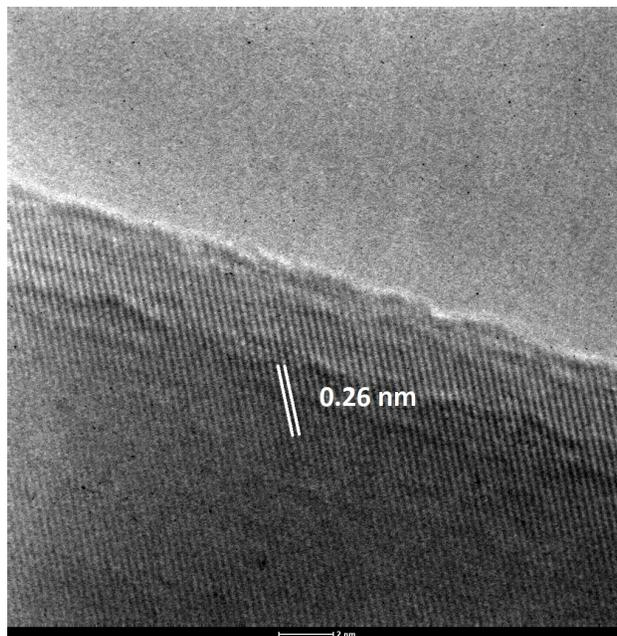


Figura 6: Immagine TEM che mostra la buona cristallinità della nanostruttura e l'assenza di strati superficiali amorfi, confermando lo spettro XRD.

Le caratterizzazioni individuano quindi nel materiale delle nanostrutture quasi monodimensionali di ossido di zinco monocristallino. Questo tipo di campione è stato quindi utilizzato come “sorgente” cui attingere per le nanostrutture da usare singolarmente nella fabbricazione di successivi nanodispositivi a singola nanostruttura.

Realizzazione dei dispositivi a singolo nanofilo.

Il prodotto della crescita in forno era sonicato in isopropanolo in modo da ottenere una dispersione di nanofili, che veniva poi depositata su un substrato polimerico in grado di resistere a temperature piuttosto alte (200 °C).

La densità delle nanostrutture presenti veniva ottimizzata depositando una microgoccia alla volta al microscopio ottico, in modo da ottenere un certo numero di nanofili con caratteristiche adatte.

Il passo seguente consisteva nell’isolare, a mano sotto il microscopio ottico, un nanofilo il più sottile possibile, e contattarlo con due gocce di pasta d’argento. Questo passo necessita di una elevata manualità ed esperienza raggiungibile solo con centinaia d’ore di allenamento.

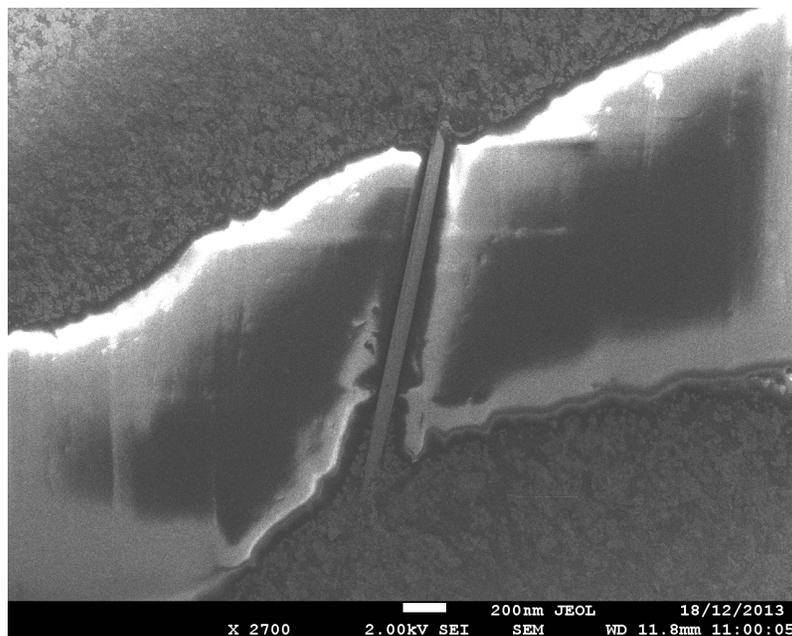


Figura 7: Immagine SEM che mostra un dispositivo a singolo nanofilo, e il buon contatto raggiunto con i due elettrodi in pasta d’argento.

Il risultato di questa fabbricazione è una serie di dispositivi passivi (in futuro si prevede la realizzazione di dispositivi attivi usando come substrato del silicio altamente drogato con uno strato di ossido di silicio) che verranno poi utilizzati come sensori di gas, in modo da poter investigare l'effetto della funzionalizzazione con small conjugated molecules.

Un esempio di questo tipo di architettura è mostrato in Figura 7, e mostra un dispositivo a singolo nanofilo e i due contatti in pasta d'argento.

Programmazione a breve e medio termine.

Il lavoro sperimentale sui dispositivi a nanofilo è ovviamente tuttora in corso, dal momento che è appena finita la loro caratterizzazione morfologica, composizionale e strutturale.

Le prime misure elettriche confermano che i contatti ottenuti con pasta d'argento sono ohmici e si prestano quindi allo studio dei dispositivi come sensori conduttimetrici in cui le resistenze di contatto siano trascurabili.

A breve sono in programma ulteriori misure elettriche dei dispositivi e le prime caratterizzazioni come sensori di gas, dalle quali ci si aspettano buona risposta, tempo di risposta e recupero veloci, buona stabilità e riproducibilità.

I punti deboli di questo tipo di sensori sono infatti la temperatura di lavoro (solitamente nell'ordine dei 250 - 400 °C) e la selettività molto bassa.

Ci si aspetta che uno strato molto sottile (un paio di monolayer) di molecole organiche scelte appropriatamente possa ovviare a questi inconvenienti, dal momento che una tale architettura scinderebbe il dispositivo in due parti: sensore e trasduttore. In questo modo il sensore vero e proprio consisterà nello strato organico (più selettivo e operante anche a temperatura ambiente), mentre la nanostruttura in ossido di zinco potrà svolgere al meglio il suo ruolo di trasduttore sfruttando la sua alta conducibilità.

Povo, 23 dicembre 2013

Matteo Tonezzer

