

Titolo del programma: INGEGNERIZZAZIONE DI SUPERFICI INORGANICHE CON FUNZIONALITA' DI SENSING OTTICA ED ELETTRONICA

Fruitore: Dr. Maria Losurdo

Durante il periodo presso la Duke University sono state svolte

- attività di ricerca
 - attività di disseminazione scientifica
 - attività di sviluppo di progetti futuri.
- descritte in dettaglio nella presente relazione

Attività di ricerca

Il programma di ricerca svolto proponeva i seguenti obiettivi:

- 1) Sintesi di nuovi nanosistemi ibridi a base di nanoparticelle metalliche e multimetalliche anche in struttura "core-shell" o "nanoalloy" combinate con supporti semiconduttori
- 2) Sviluppo di processi plasmochimici per la modificazione di superfici di semiconduttori per la loro attivazione verso la funzionalizzazione di biomolecole, includenti DNA strands.
- 3) Sviluppo di processi "wet" da soluzione per la biofunzionalizzazione di semiconduttori e nanostrutture plasmoniche
- 4) Analisi e comprensione dei fenomeni di trasferimento elettronico all'interfacce ibride semiconduttore/metallo/biomolecole che attivano funzioni di "sensing" a gas ed agenti patogeni
- 5) Realizzazione di un dispositivo "proof-of-concept" a base di sistemi ibridi semiconduttore/nanostruttura metallica/biomolecola sensore di gas NO/NO₂ e di DNA.

A tale riguardo sono stati considerati e processati i seguenti materiali: InAs e grafene che si caratterizzano per elevati valori di mobilità elettronica.

Tali materiali sono stati accoppiati a particelle plasmoniche metalliche al fine di migliorare la sensibilità e la selettività di sensori attraverso "enhancement" elettromagnetico.

Pertanto, utilizzando il sistema di epitassia da fasci molecolari (MBE) presente alla Duke University sono state depositate particelle plasmoniche di:

-gallio (Ga), alluminio (Al), nanoparticelle core-shell di Ga-Au, Ga-Ag, Ga-Pd, Ga-Ni.

Tale particelle sono state depositate in una prima fase su substrati inerti di zaffiro al fine di studiarne le loro proprietà strutturali, con microscopia a trasmissione di elettroni (TEM) e spettroscopia Raman, chimiche, con spettroscopia di fotoelettroni (XPS), ed ottiche, con spettroscopia ellissometrica.

Successivamente tali particelle sono state accoppiate con superfici di InAs e di grafene.

Alcuni esempi di tali sistemi ibridi di diverse particelle bimetalliche sono mostrati nella figura 1 seguente; le diverse combinazioni di metalli sono state ingegnerizzate al fine di ottenere una risonanza plasmonica (SPR) modulabile in diverse regioni dello spettro, come anche mostrato in figura.1.

Il dettaglio sulla deposizione e caratterizzazioni di tali nanoparticelle plasmoniche sarà oggetto di due pubblicazioni congiunte Duke-CNR.

Il grafene utilizzato per lo sviluppo di sensori di NO/NO₂ è stato depositato presso il CNR di Bari mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD) e trasferito su substrati di Si/SiO₂ con la tecnica del "thermal tape" ottimizzata dal gruppo del CNR come mostrato in Figura 2.

Tale grafene/SiO₂/Si è stato poi utilizzato nei laboratori della Duke per fabbricare i sensori.

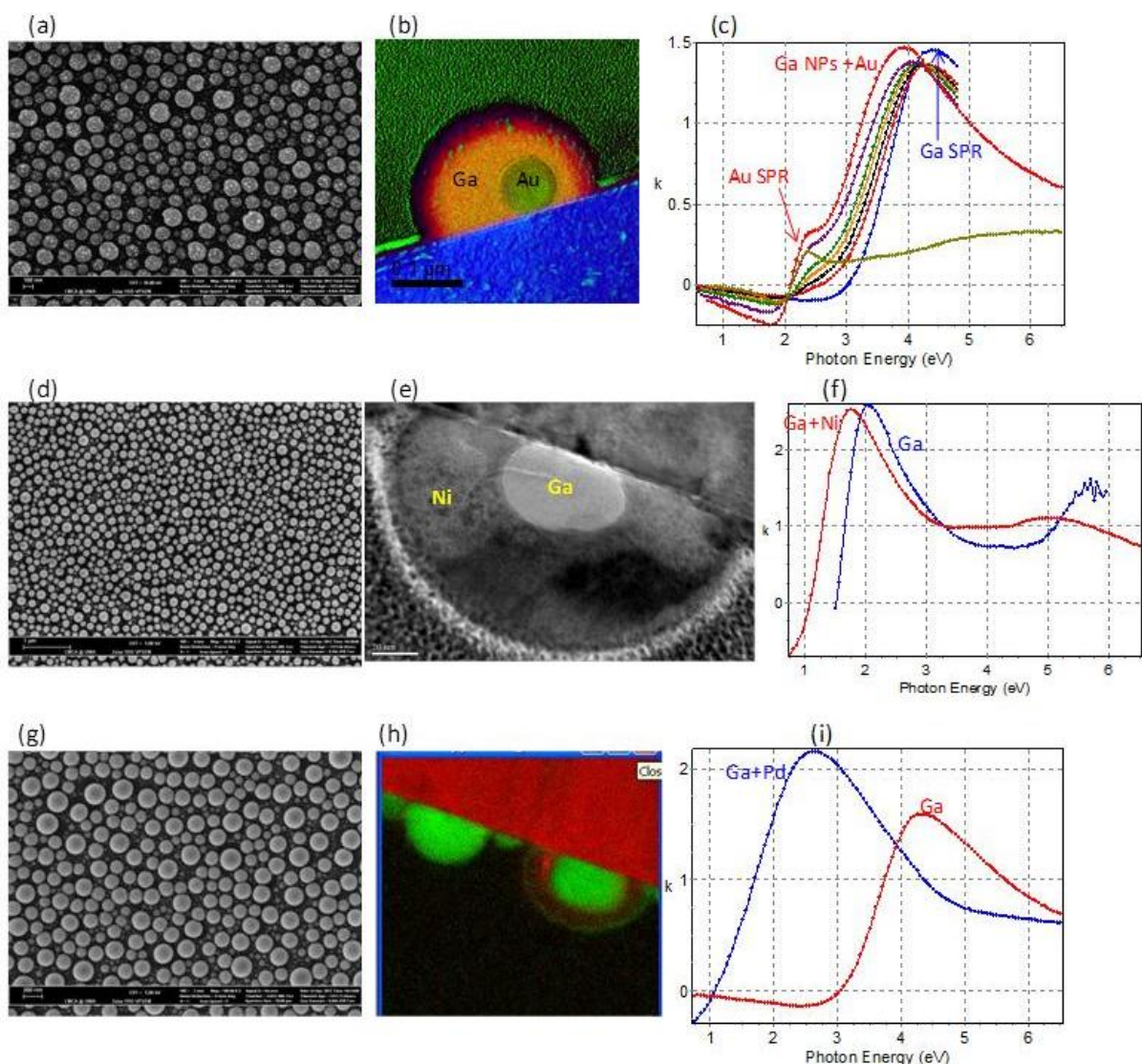


Figure 1. Foto SEM (a, d, g), TEM (b, e, h) e spettri ellissometrici di risonanza plasmonica (SPR) (c,f,i) di nanoparticelle bimetalliche plasmoniche di (a-c) Ga-Au, (d-f) Ni-Ga e (g-i) Ga-Pd depositate presso la Duke.

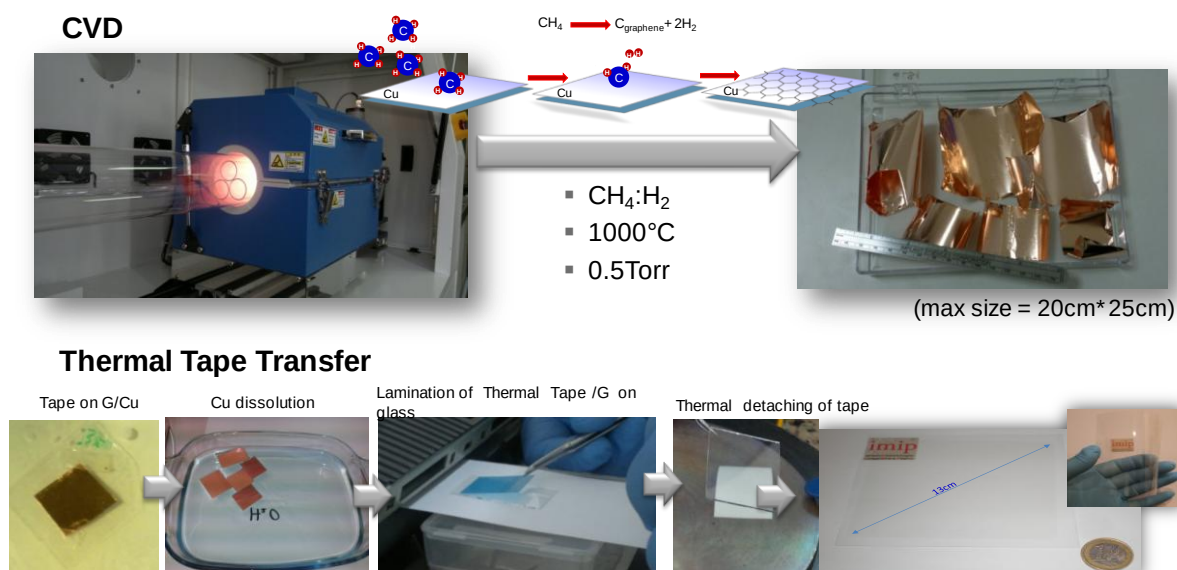


Figure 2. CVD di grafene su substrate di Cu e passaggi successivi del trasferimento con thermal tape di grafene a substrati diversi, per esempio vetro, attraverso gli stadi di (a) protezione del grafene col tape, (b) dissoluzione del substrato di Cu in soluzione di NH_4SO_4 , (d) trasferimento del grafene/tape su vetro e infine (e) rilascio termico del tape per dare grafene su vetro per esempio

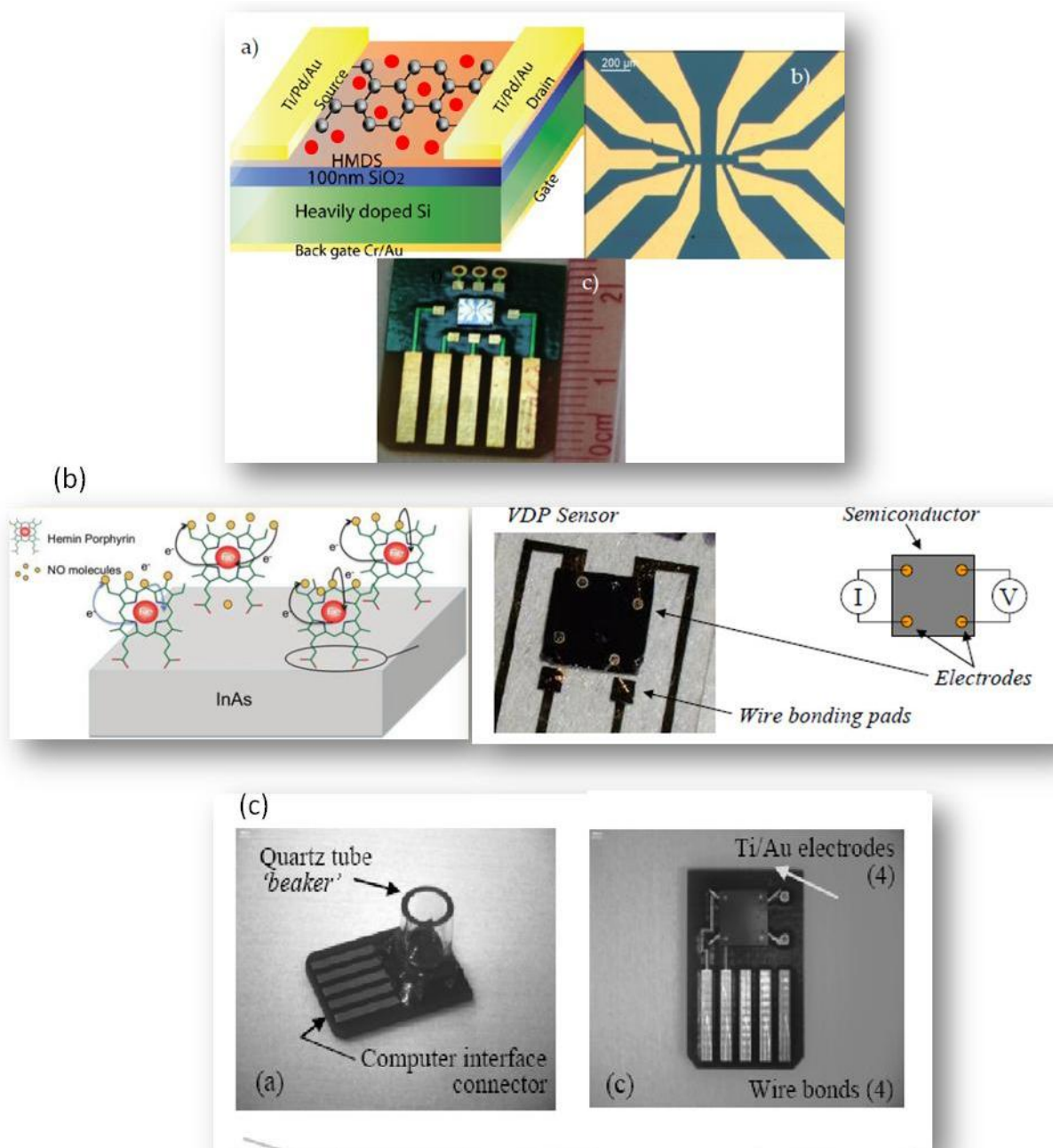


Figure 3. (a) schema di un sensore grafene-FET con graphene accoppiato a nanoparticelle di Ga su SiO₂/Si (b) schema del sensor VDP InAs/biomolecole (c) fotografie del sensore VDP con una microcella per soluzioni liquide di DNA e per gas; il sensore è collegato già al connettore interfaccia per l'acquisizione di dati. Le dimensioni sono 1cmx2cm, dimostrandone la compattezza.

Il dispositivo “proof-of-concept” sensore VDP a base di sistemi ibridi semiconduttore/nanostruttura metallica e grafene/nanoparticelle plasmoniche sviluppato è mostrato in Figura 3.

Il dispositivo è stato fabbricato usando fotolitografia per definire 4 contatti di Ti/Pt/Au che sono stati annilati a 250°C per 1 min in forming gas. Il sensore è connesso ad una “custom printed circuit board” (PCB), e contatti “wire” di oro collegano la superficie del materiale sensing alla scheda PCB per l'interfacciamento al computer ed acquisizione di dati.

I suddetti materiali sono stati funzionalizzati con molecole quali hemine, rodamina, e “DNA strands”. Sono stati investigati parametri quali opportuni solventi, concentrazioni delle biomolecole, pH delle soluzioni per definire i protocolli di funzionalizzazione delle superfici di InAs e grafene più opportuni.

Da un punto di vista fondamentale il progetto ha focalizzato sullo studio delle interfacce al fine di comprendere i processi di trasferimento elettronico che attivano la funzionalità di sensing. Tale

obiettivo è stato raggiunto utilizzando la spettroscopia ellissometrica per studiare il chemisorbimento delle biomolecole sulle superfici di InAs e di grafene con nanoparticelle plasmoniche. Dai dati di spettroscopia ellissometrica è stato ricavato lo spessore e "coverage" delle biomolecole. Il tipo di legame con cui le molecole si legano alle superfici di InAs, di grafene e delle nanoparticelle plasmoniche è stato determinato mediante XPS.

Queste due tecniche sono state usate per studiare il meccanismo di chemisorbimento e di trasferimento elettronico fra le superfici di InAs, e/o grafene e/o nanoparticelle con le molecole di DNA ed emine in funzione:

- del trattamento della superficie; sono stati investigati trattamenti delle superfici di InAs con plasma di idrogeno e trattamento delle superfici con (NH₄)₂S
- del trattamento delle superfici di grafene con miscele di acetone:etanolo:tetracloroetilene
- della concentrazione delle biomolecole nell'intervallo 1 μ M-1 nM.

Tale meccanismo sarà l'oggetto di una pubblicazione congiunta.

Un esempio di analisi XPS che dimostra l'effetto del trattamento della superficie di InAs sul chemisorbimento di DNA è mostrato in Figura 4. Un aumento dell'intensità dei segnali XPS di N1s e di P2p che fanno parte della struttura del DNA indica un aumento del chemisorbimento di DNA sulle superfici trattate di InAs.

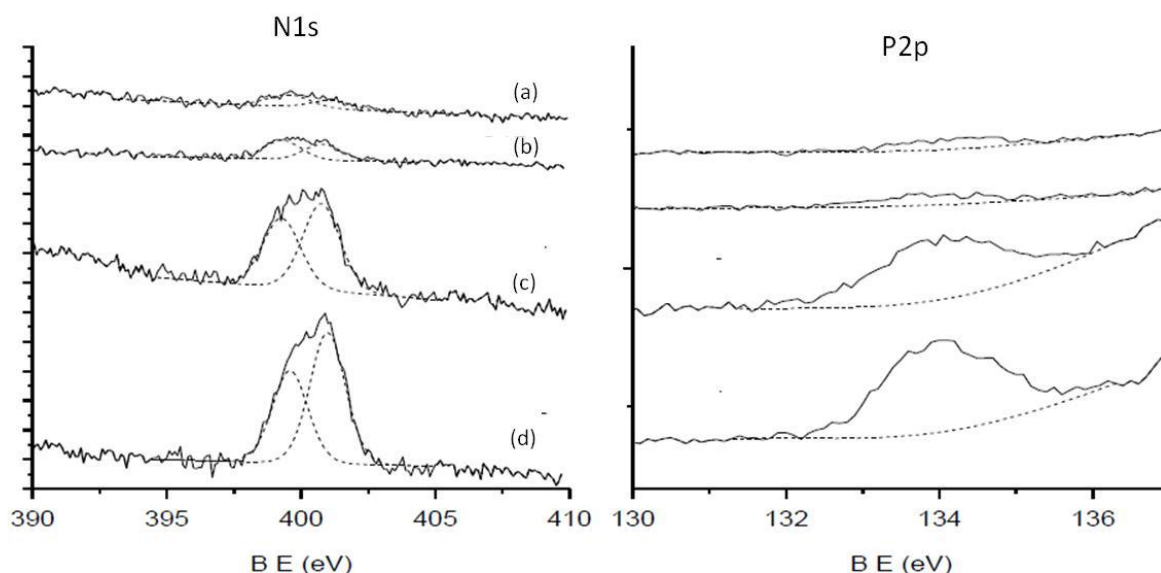


Figure 4. Spettri di XPS dei livelli fotoelettronici N1s e P2p presenti nel DNA immobilizzato su superfici di (a) InAs non trattato, (b) InAs trattato con plasmi di idrogeno, (c) InAs trattato con (NH₄)₂S e (d) InAs con un doppio stadio di plasma di idrogeno + immersione in (NH₄)₂S.

Il sistema InAs è stato ottimizzato per il sensing di DNA. E' stata studiata e dimostrata la correlazione fra la densità di carica superficiale di InAs e la sua attività di sensing del DNA come riassunto in Figura 5.

I dettagli saranno oggetto di una pubblicazione congiunta CNR-Duke.

In aggiunta, il sistema graphene/nanoparticelle plasmoniche è stato utilizzato per sensing di gas NO/NO₂ come mostrato in Figura 6.

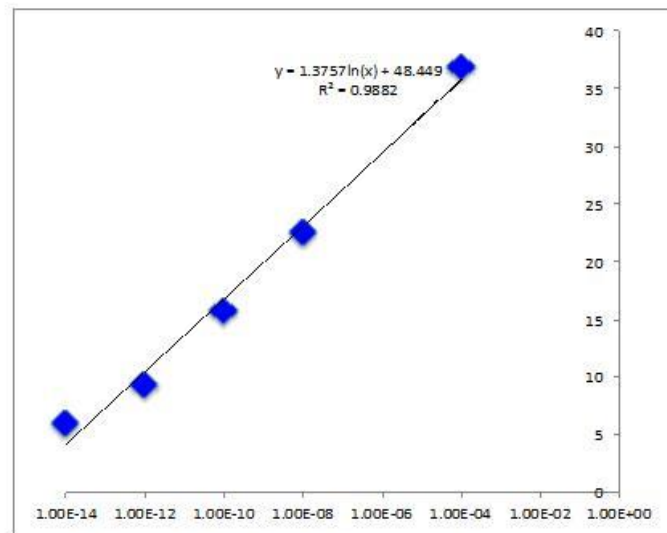


Figura 5. Dipendenza della densità di carica di InAs (asse-x) misurata elettricamente dalla concentrazione di DNA nel range 1nM-40 nM (asse-y)

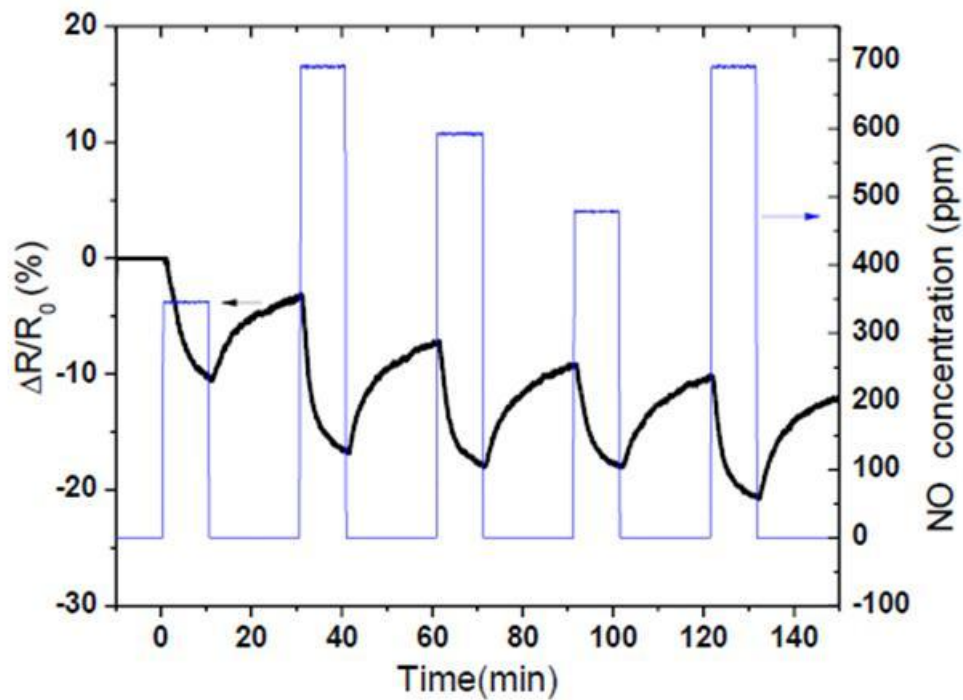


Figura 6. Variazione della resistenza misurata per il sensore FET a base di grafene/nanoparticelle-Ga durante esposizione a gas NO a diverse concentrazioni di NO a livello di ppm. La figura mostra anche la reversibilità del dispositivo fabbricato.

Attività di Disseminazione

Durante il periodo presso la Duke, la sottoscritta ha partecipato a meeting di gruppo di discussione dati, durante i quali sono stati stilati outline di pubblicazioni comuni. Al momento sono state definite le bozze di 4 articoli sui seguenti argomenti attinenti il programma svolto STM2014:

- deposizione MBE di semiconduttori InAs, GaAsBi, GaAsPBi, da sottoporre ad "Applied Physics Letters"
- deposizione e caratterizzazione di nanoparticelle plasmoniche di Gallio su substrati diversi da sottoporre a "Nature Nanotechnology"
- deposizione di particelle bimetalliche core-shell di metalli diversi da sottoporre a "Nature"
- sistema sensore InAs-DNA da sottoporre a "Science".

In collaborazione con la Duke University è stata intrapresa anche una nuova collaborazione scientifica con il Dip. di Materiali presso Winsconsin University, Madison, IL, USA sulla crescita epitassiale di semiconduttori contenenti Bi (gruppo del prof. Thomas Keach, editor in chief della rivista Journal of Crystal Growth). Pubblicazioni comuni contribuiranno alla visibilità internazionale del CNR.

Sviluppi Progettuali Futuri

Avvalendosi delle competenze acquisite nella deposizione di nanoparticelle plasmoniche, nei protocolli di funzionalizzazione del grafene e nanoparticelle con biomolecole e nella realizzazione/caratterizzazione di semplici sensori, la sottoscritta sta presentando al CNR un progetto bilaterale CNR/IFN attivato dal CNR col Portogallo per il prossimo biennio con l'istituto INL- International Iberian Nanotechnology Laboratory, con obiettivo: realizzazione di biosensori di tipo grafene-FET.

In collaborazione con la Duke University verrà stilato e presentato una proposta di progetto sulla dissoluzione di semiconduttori III-V (InAs, GaN oggetto di studio del presente programma) all'agenzia US, DARPA, che vede la sottoscritta quale PI (principal Investigator) per il CNR.