

SAPIENZA Università di Roma

Domanda di finanziamento per Progetti di Ricerca di Università
Anno 2008 - prot. C26A08PP3N

1. Dati Generali

1.1 Durata della ricerca

24 mesi

1.2 Responsabile della ricerca

ZANONI
(cognome)

Robertino
(nome)

Prof. Ordinario
(qualifica)

17/03/1956
(data di nascita)

NESSUNA AFFERENZA
(facoltà)

(dip/istit)

(indirizzo)

06/49913328
(telefono)

06/490324
(fax)

robertino.zanoni@uniroma1.it
(e-mail)

1.4 Titolo della ricerca

Monostrati funzionali su semiconduttori e metalli: Preparazione, caratterizzazione e reattività

2. Informazione sull'attività di ricerca

Area su cui insiste il progetto

03 - Scienze chimiche

2.1 Parole chiave

1. CHIMICA DELLE SUPERFICI
2. SILICIO MONOCRISTALLINO
3. SUPERFICI DI RAME
4. SPETTROSCOPIA DI FOTOEMISSIONE
5. ELETTROCHIMICA

2.2 Ambito della ricerca 2.3 Tipologia

Dipartimento

Nuova ricerca

2.4 Componenti il gruppo di ricerca (escluso il responsabile)

Personale docente dell'Università

n°	Cognome	Nome	Qualifica	Facoltà	Dipartimento
1.	DECKER	Franco	PO	SCIENZE MATEMATICHE FISICHE e NATURALI	DIP. CHIMICA
2.	DI CASTRO	Valeria	PA	SCIENZE MATEMATICHE FISICHE e NATURALI	DIP. CHIMICA

Altro personale dell'Università "Sapienza" di Roma

n°	Cognome	Nome	Qualifica	Facoltà	Dipartimento	Note
1.	BOCCIA	ALICE	Dottorando			
2.	MARRANI	ANDREA GIACOMO	Assegnista di ric.			
3.	BECCARI	MARCO	Dottorando			
4.	COLALILLO	MICHELA	Dottorando			

Personale di altre Università/Istituzioni

n°	Cognome	Nome	Qualifica	Università/Istituzione	Dipartimento	Note
----	---------	------	-----------	------------------------	--------------	------

2.5 Inquadramento della ricerca proposta (in ambito nazionale ed internazionale)

La funzionalizzazione per via umida di superfici orientate di Si con molecole può esser fatta risalire ai lavori pionieristici di Chidsey (1993 e '95), dove venivano impiegate specie non reattive. L'utilizzo di specie funzionali è molto più recente, ed ancora ai suoi esordi è l'ancoraggio di nanoparticelle (NP). Questo è un fatto sorprendente, rispetto sia ai numerosi dati riportati su silice, che agli sviluppi degli ultimi 10 anni nella funzionalizzazione molecolare del silicio cristallino e poroso da soluzioni.

Certo il compito è difficile, ma la motivazione per questa ricerca è grande, poiché gli ibridi potrebbero fondere insieme le importanti proprietà dell'una e dell'altra componente, con risultati ancora in parte imprevedibili. Un successo in questo campo, rappresentato ad esempio dall'ottenimento del posizionamento controllato di NP sulla superficie Si(100), essenziale nello studio dei nano-dispositivi, aprirebbe prospettive e applicazioni inaspettate per l'industria microelettronica del Si, senza uscire dai suoi standard produttivi del substrato iniziale.

La maggiore attività di ricerca sulle NP è stata finora quella della loro sintesi con diverse forme e dimensioni, per ottenere proprietà specifiche per applicazioni in fotonica, sistemi di rilevamento elettro-ottici, o per la biomedicina e la catalisi. La preparazione per via umida, basata sulla riduzione di ioni metallici in presenza di agenti che si fissano alla superficie, permette un miglior controllo di forma e dimensioni delle NP (grazie alla scelta delle condizioni di reazione) rispetto a CVD o via ablazione laser di metalli massivi. Un ulteriore passo sintetico possibile è di aggiungere gruppi funzionali alle NP, per permettere l'ancoraggio su superfici grazie a reazioni di riconoscimento specifico del sito.

La passivazione molecolare locale di Si ha dato progressi spettacolari, producendo nuove funzionalità a livello nanometrico, da semplici gruppi ordinati praticamente inerti e passivanti, come i metili, a specie reattive più ingombranti, quali i calixareni, ma anche a sistemi più complessi e biologicamente importanti, come collagene o eparina, fissate su superfici di Si derivatizzate con polimeri.

Un forte limite allo sviluppo della chimica su Si è la sua ossidabilità superficiale. Nel corso degli ultimi due anni, però, sono apparsi notevoli risultati, ed i migliori SAM organici su Si permettono di ritardare l'ossidazione in aria di circa un mese, consentendo il contatto elettrico tra specie ancorate e Si.

I precedenti tentativi di assemblaggio di NP metalliche su Si sono stati con metodi da fase gassosa, come la deposizione via sputtering, spesso limitati da nucleazione e diffusione. L'unico esempio di preparazione da soluzione è rappresentato dall'ibrido Au/Si(111). In tale esempio, il linker bifunzionale è costituito da terminazioni opposte tiolo e C=C, per l'adesione su Au e Si. Altri risultati sono stati ottenuti con fullereni e magnetite.

Mentre è vero che un legame covalente tra Si e particelle può garantire un'adesione stabile, un legame reversibile può essere ottenuto mediante interazioni supramolecolari tra gruppi complementari appositamente progettati e sintetizzati.

Duranti gli ultimi anni questo gruppo di ricerca ha pubblicato vari lavori sulla produzione e studio di ibridi funzionali molecolari su Si(100). I principali risultati sono stati:

l'ottenimento di condensatori ibridi di grande capacità basati su molecole redox su Si, con caratteristiche uniche di capacità redox e risposta lineare in funzione della frequenza;

uno dei primi, e forse l'unico esempio di reazione di riconoscimento molecolare su Si(100);

il primo report di una serie di sistemi redox ancorati, con una completa modellizzazione teorica della risposta elettrochimica; uno studio dettagliato degli stati elettronici di ibridi basati su porfirine ancorate su Si(100).

Abbiamo messo a punto la preparazione di superfici di Si terminate -H, -alchile, -alogeno, -COOH, -azide, -2,2'-bipiridile e altre. Questo ci dà ora una grande flessibilità di scelta, dal lato del semiconduttore, per reazioni di ancoraggio.

Il passo successivo, da affrontare in questo progetto, sarà quello di costruire un insieme di reazioni sintetiche per assemblare specie molecolari che consentano anche l'ancoraggio di NP metalliche su Si, per studiare morfologia ed effetti elettronici-strutturali con potenti metodi spettroscopici (XPS e UPS) e nanoscopici (AFM e STM), e provare proprietà di electron-transfer e desorbimento riduttivo dal substrato di Si con vari esperimenti elettrochimici.

Parallelamente, verrà utilizzato come supporto metallico per l'adsorbimento delle NP il rame, in quanto esso è ampiamente utilizzato in elettronica per le sue caratteristiche di conducibilità e stabilità. Si cercherà di ottenere un film ordinato di NP legate alla superficie mediante reazioni con appositi self-assembled monolayer di tioli funzionalizzati ancorati sulla superficie del rame. Ad oggi, la maggior parte degli studi sulla formazione di ibridi organico-metallo si è indirizzata allo studio della formazione di strati molecolari ordinati su Au. Solo recentemente l'interesse si è spostato verso l'utilizzazione del rame come substrato, dimostrando la possibilità di ottenere monostrati ordinati di tioli legati stabilmente alla superficie di Cu sia per adsorbimento in soluzione che per deposizione da fase vapore. In questo campo, il gruppo proponente ha un'esperienza pluriennale nella preparazione e caratterizzazione con tecniche spettroscopiche di SAM di tioli aromatici, utilizzati anche come base per l'ulteriore crescita di fasi orientate di semiconduttori organici (pentacene).

2.6 Sintesi del programma di ricerca e descrizione dei compiti dei singoli partecipanti

Nell'ambito del presente progetto, ci occuperemo di un insieme di attività strettamente connesse all'assemblaggio superficiale da soluzione ed alla caratterizzazione di struttura elettronica, morfologica ed elettrochimica dei monostrati funzionali basati su molecole e nanoparticelle metalliche su silicio cristallino e rame policristallino. Ciò verrà ottenuto per fasi successive, iniziando da reazioni test sui sistemi più semplici, passando poi all'ancoraggio delle NP su superfici con adatte terminazioni. Diversi aspetti rilevanti di questi processi verranno affrontati, come specificato in seguito. Gli strumenti di investigazione, oltre alle risorse più comuni di laboratorio, consistono di:

- Un laboratorio, situato presso il Dipartimento di Chimica della Sapienza, di spettroscopie e nanoscopie di superficie che riunisce XPS, UPS, PEEM, AFM e STM in un unico apparato in UHV.
- Un laboratorio di moderne misure elettrochimiche su elettrodi di metallo o semiconduttore;
- Un laboratorio per la preparazione di campioni a base di Si (con una linea Schlenk in N₂ e una dry box con sensori di O₂ and H₂O).

Su queste basi, l'attività può essere schematizzata come segue:

- Fase 1 - Produzione di nuovi ibridi funzionali basati su wafer di silicio non ossidato e superfici di Cu, ottenuti tramite reazioni a più stadi;
- Fase 2 - Caratterizzazione delle nuove specie con le migliori tecniche spettroscopiche e nanoscopiche disponibili;
- Fase 3 - Impiego degli ibridi ottenuti come elettrodi semiconduttori in soluzione, per studiarne la stabilità e le caratteristiche di risposta, compresi test di rilascio controllato delle NP con stimoli adatti.

Questi aspetti sono complementari alla sintesi, caratterizzazione e chimica in soluzioni seguiti da gruppi di altre università con i quali collaboriamo, ed alla modellizzazione teorica che noi svolgiamo in collaborazione, dalla quale verranno forniti dati sperimentali non disponibili finora.

Nella Fase 1, di produzione degli ibridi, ci si indirizzerà inizialmente allo studio dei prodotti più rapidamente e facilmente reperibili, quali leganti bifunzionali, sia terminati tiolo (che saranno adsorbiti su superfici di rame policristallino per un'accurata selezione dei candidati più adatti per ulteriori reazioni), sia terminati alchene (da ancorare su Si terminato H, via fotoeccitazione o adatti metodi alternativi da noi ben studiati, come primo passo per ulteriori reazioni). Si darà particolare attenzione agli aspetti di buon ricoprimento superficiale del silicio e del rame e loro protezione dall'ossidazione. L'effetto di protezione dello strato organico adsorbito verrà valutato dalla risposta a cicli di misure elettrochimiche in soluzioni a diverso pH.

Dopo aver caratterizzato, porteremo avanti le reazioni tra NP di Au funzionalizzate e wafer di Si(100) e (111), o superfici di Cu terminati in modo opportuno. Sono previste diverse modalità principali di reazione.

La superficie di rame verrà funzionalizzata per il successivo ancoraggio di NP mediante la formazione di un monostrato autoassemblato (SAM) di tioli funzionalizzati che espongano verso l'esterno terminazioni in grado di dare legami diretti con le nano particelle. Negli studi precedenti, abbiamo ottenuto SAM di tioli aromatici sia su Cu(100) che policristallino, per sublimazione dei precursori in condizioni di ultra alto vuoto o per immersione in soluzione. Si è osservato che un monostrato di tioli, legato a Cu attraverso l'atomo di zolfo, può crescere su Cu senza ossidazione della superficie di rame, o altre reazioni con gruppi funzionali diversi (OH, NH₂, COOH) presenti nella molecola adsorbita. Si ritiene che gruppi SH possano reagire con Cu anche in presenza di una parziale ossidazione superficiale, rimuovendo l'ossido e formando un legame stabile Cu-S, che protegge il campione da ulteriore ossidazione. Si ripeterà l'esperimento con leganti opportuni su Cu e si caratterizzerà lo strato adsorbito mediante XPS, poiché questa tecnica permette di distinguere tra tiolati organici legati alla superficie, gruppi SH e prodotti di ossidazione e decomposizione dello zolfo.

Su questi sistemi e parallelamente alla prima fase, nella Fase 2, di caratterizzazione, verranno determinati vari aspetti di rilievo, quali composizione superficiale, ricopertura, morfologia e proprietà di autoassemblaggio, struttura elettronica ed effetti di passivazione sul Si. Questa fase implica l'utilizzo di tecniche spettroscopiche convenzionali ed avanzate (XPS, UPS, PEEM, AFM/STM), in aggiunta a strumenti di minore complessità (angolo di contatto etc.). Per poter svolgere quest'attività disponiamo del laboratorio menzionato sopra, che integra le seguenti tecniche in un apparato in ultra alto vuoto, completo di camera di preparazione per pretrattamenti: Fotoemissione XPS e UPS, eccitata da una sorgente monocromatizzata ad alta intensità e risoluzione energetica o, in alternativa, da due sorgenti fotoniche acromatiche; una lampada ad He(I) e (II), che complementa l'intervallo spettrale; un PhotoEmission Electron Microscope, con sorgente a D2 e filtro di energia, unico strumento di questo tipo presente in Italia, che produce un'immagine ad alta risoluzione laterale (60 nm) su uno schermo fluorescente, prodotta da fotoelettroni; Nanoscopy AFM/STM con l'opzione bassa temperatura, anch'esse in vuoto. Tecniche correlate di fotoemissione e fotoassorbimento ad energia fotonica variabile, delle quali i proponenti sono molto competenti, saranno accessibili presso le facility di Sincrotrone in Italia ed all'estero, dietro presentazione di progetti.

L'insieme di queste tecniche di caratterizzazione potrà fornire informazioni specifiche relative a:

- (a) Leganti e NP prima del loro ancoraggio su Si. Si investigheranno la presenza, abbondanza relativa e natura chimica dei gruppi funzionali presenti e degli stati elettronici del metallo, rivelati dall'applicazione di XPS e UPS. Si potrà studiare la geometria di adsorbimento di leganti (per applicazione di misure di fotoemissione risolte in angolo). Le specie che verranno prodotte all'interno del progetto sono in generale nuove, e la loro caratterizzazione preliminare mediante fotoemissione permetterà di seguire, per confronto, gli effetti dovuti alla funzionalizzazione e l'interazione con il substrato semiconduttore.
 - (b) Il substrato di silicio modificato, prima dello step di ancoraggio delle NP. Le proprietà rilevabili, in questo caso, sono presenza, natura chimica e abbondanza dei gruppi terminali ed il loro effetto di protezione dall'ossidazione del silicio (XPS/UPS), la loro morfologia ad alta risoluzione (AFM/STM) e la localizzazione di nanostrutture superficiali (PEEM in modalità di filtraggio di energia, AFM/STM). Misure di angolo di contatto forniranno un confronto tra preparative diverse e diversa distribuzione delle NP e dei leganti.
 - (c) Gli ibridi risultanti Si-leganti organici-NP, studiati negli aspetti di formazione, crescita e struttura dello strato autoassemblante (XPS, UPS, AFM/STM, PEEM), sua stabilità chimica ed evoluzione superficiale per reazione in condizioni diverse, generate in situ o ex situ. L'aspetto di caratterizzazione sperimentale è curato anche dalle altre UR, con le quali gli aspetti sopra riportati si integreranno. I nuovi dati prodotti saranno anche l'input necessario alla verifica dei risultati della modellizzazione teorica dell'UR Alessandria.
- In conclusione, questa fase, pertanto, procederà per gran parte del progetto, producendo relazioni e lavori con tutti i contributi delle UR.*

La Fase 3 comprende sia la caratterizzazione elettrochimica degli ibridi ottenuti, investigati come elettrodi semiconduttori, sia un insieme di reazioni stimolate, compreso il rilascio controllato. La ricerca elettrochimica su ibridi diversi, ottenuti come SAM su metalli si è finora indirizzata a dispositivi con caratteristiche uniche: resistori Negative Differential Resistance, memorie FLASH o DRAM. Tali dispositivi sono molto attraenti, per i bassi valori di voltaggio di scrittura e cancellazione dei dati.

Ci proponiamo di estendere tali ricerche al campo dei dispositivi funzionalizzati di Si (di tipo n o p), proseguendo il nostro lavoro su sistemi a conservazione di carica costruiti a partire da derivati del ferrocene con Si terminato H. Tali dispositivi su silicio sono di grande interesse attuale. Inoltre, essendo il silicio biocompatibile, un controllo programmato del rilascio di molecole organiche o NP anticiperebbe potenziali applicazioni nel campo del rilascio controllato dei farmaci e di dispositivi del tipo lab-on-a-chip. Verranno applicati metodi elettrochimici stato dell'arte per studiare superfici ibride di silicio: i) Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), e ii) Voltammetria ciclica (cv), comprese tecniche voltammetriche impulsive e la voltammetria di Osteryoung ad onda quadra (OSWV). Le misure di capacità analizzeranno sia le condizioni del substrato di Si (cioè la regione di carica spaziale, il potenziale di banda piatta, stati di superficie) che la risposta elettrica dell'addotto su Si (picchi di capacità redox, osservati da questa UR in ferroceni ancorati, stati di carica quantizzati delle NP, etc.).

L'interesse deriva dal fatto che è noto che iniezioni sequenziali di elettroni (o buche) nel core di cluster di oro avvengono a potenziali elettrochimici differenti e misurabili, a causa dei valori estremamente piccoli (subattofarad) della singola capacità della NP, perciò dominante. La caratterizzazione di un condensatore elettrodo-molecola-silicio, inoltre, può fornire informazioni critiche di un suo possibile uso come trappola di carica in memorie molecolari.

Metodi cv forniranno evidenze dirette del trasferimento di elettroni tra Si e l'addotto, comprese le NP funzionalizzate. Infatti, la voltammetria di particelle di Au è di tipo simile a quella di molecole, poiché vi è un gap di 1.6 V tra primo e secondo scalino di riduzione, ed è stata paragonata a quella di un SAM di ferrocene.

Questi esperimenti elettrochimici sono in gran parte nuovi, senza precedenti sul Si e saranno accoppiati con misure di tecniche di superficie (angolo di contatto, XPS, AFM).

3. Elenco delle migliori pubblicazioni negli ultimi 5 anni

A) Pubblicazioni su riviste scientifiche

1. FRANCO DECKER; FABRIZIO CATTARUZZA; CARLO COLUZZA; ALBERTO FLAMINI; ANDREA G. MARRANI; ZANONI R. (2006). *Electrochemical reversibility of vinylferrocene monolayers covalently attached on H-terminated p-Si(100)*. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, CONDENSED MATTER, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES & BIOPHYSICAL, vol. 110; p. 7374-7379, ISSN: 1520-6106, doi: 10.1021/jp056921j
2. M. SCARSELLI, L. DRAGONE, A. SGARLATA, M. FANFONI, DI CASTRO V., R. ZANONI. (2003). *Mn/Pt interface investigated at the first stages of formation via AES and STM*. SURFACE SCIENCE, vol. 545, pp. L774-L778 ISSN: 0039-6028.
3. M. COSSI; M. F. IOZZI; A. G. MARRANI; T. LAVECCHIA; P. GALLONI; ZANONI R.; F. DECKER (2006). *Measurement and DFT calculation of Fe(cp)₂ redox potential in molecular monolayers covalently bound to H-Si(100)*. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, CONDENSED MATTER, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES & BIOPHYSICAL, vol. 110; p. 22961-22965, ISSN: 1520-6106, doi: 10.1021/jp064800t
4. ANDREA G. MARRANI; ENRIQUE A. DALCHIELE; ROBERTINO ZANONI; FRANCO DECKER; FABRIZIO CATTARUZZA; DAVIDE BONIFAZI; ZANONI R. (2008). *Functionalization of Si(100) with Ferrocene Derivatives via "Click" Chemistry*. ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 53; p. 3903-3909, ISSN: 0013-4686, doi: 10.1016/j.electacta.2007.10.051
5. FABRIZIO CATTARUZZA; ANNA LLANES-PALLAS; ANDREA G. MARRANI; ENRIQUE A. DALCHIELE; FRANCO DECKER; ZANONI R.; MAURIZIO PRATO; AND DAVIDE BONIFAZI (2008). *Redox-active Si(100) surfaces covalently functionalised with [60]fullerene conjugates: new hybrid materials for molecular-based devices*. JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 18; p. 1570-1581, ISSN: 0959-9428, doi: 10.1039/b717438a a
6. ANDREA G. MARRANI, ENRIQUE A. DALCHIELE, ROBERTINO ZANONI, DECKER F. (2008). *Functionalization of Si(100) with Ferrocene Derivatives via "Click" chemistry*. ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 53, pp. 3903-3909 ISSN: 0013-4686.
7. DECKER F., FREDERIQUE DONSANTI, ANNA MARIA SALVI, NELUTA IBRIS, JAMES E. CASTLE, FRANZ MARTIN, DAVID ALAMARGUY, ANGELA SURCA VUK, BORIS OREL, AIRTON LOURENCO. (2008). *Li+ Distribution into V2O5 Films resulting from Electrochemical Intercalation Reaction*. JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 19, pp. 667-673 ISSN: 0103-5053.
8. FABRIZIO CATTARUZZA, ANNA LLANES-PALLAS, ANDREA G. MARRANI, ENRIQUE A. DALCHIELE, DECKER F., ROBERTINO ZANONI, MAURIZIO PRATO, DAVIDE BONIFAZI. (2008). *Redox-active Si(100) surfaces covalently functionalised with [60]fullerene conjugates: new hybrid materials for molecular-based devices*. JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 18, pp. 1570-1581 ISSN: 0959-9428.
9. A. BRAZIER, G.B. APPETECCHI, S. PASSERINI, A. SURCA VUK, B. OREL, F. DONSANTI, DECKER F. (2007). *Ionic liquids in electrochromic devices*. ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 52, pp. 4792-4797 ISSN: 0013-4686.
10. D. ALAMARGUY, J. E. CASTLE, M. LIBERATORE, DECKER F., SURF. INTERFACE ANAL. P -. (2006). *Distribution of intercalated lithium in V2O5 thin films determined by SIMS depth profiling*. SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, vol. 38, pp. 847-850 ISSN: 0142-2421.
11. G DI SANTO, C. COLUZZA, R. FLAMMINI, R. ZANONI, DECKER F. (2007). *Spatial, energy and time-dependent study of surface charging using spectroscopy and microscopy techniques*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 102, pp. 114505-114508 ISSN: 0021-8979.
12. R. ZANONI, A. AURORA, F. CATTARUZZA, DECKER F., P. FASTIGGI, V. MENICETTI, P. TAGLIATESTA, A.-L. CAPODILUPO, A. LEMBO. (2007). *Metalloporphyrins as molecular precursors of electroactive hybrids: A characterization of their actual electronic states on Si(100) and (111) by AFM and XPS*. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING. C, BIOMIMETIC MATERIALS, SENSORS AND SYSTEMS, vol. C 27, pp. 1351-1354 ISSN: 0928-4931, doi: 10.1016/j.msec.2006.07.014.
13. COSSI M, IOZZI M F, MARRANI A. G, LAVECCHIA T, GALLONI P, ZANONI R, DECKER F. (2006). *Measurement and DFT Calculation of Fe(cp)₂ Redox Potential in Molecular Monolayers Covalently Bound to H-Si(100)*. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, CONDENSED MATTER, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES & BIOPHYSICAL, vol. 110, pp. 22961-22965 ISSN: 1520-6106.
14. DECKER F. (2006). *RESOCONTO DEL CONGRESSO GEI2005. LA CHIMICA E L'INDUSTRIA*, vol. 88, pp. 28-30 ISSN: 0009-4315.
15. DECKER F., FABRIZIO CATTARUZZA, CARLO COLUZZA, ALBERTO FLAMINI, ANDREA GIACOMO MARRANI, ROBERTINO ZANONI, AND ENRIQUE A. DALCHIELE. (2006). *Electrochemical Reversibility of Vinylferrocene Monolayers Covalently Attached on H-Terminated p-Si(100)*. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, CONDENSED MATTER, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES & BIOPHYSICAL, vol. 110, pp. 7374-7379 ISSN: 1520-6106.
16. F. DONSANTI, K. KOSTOUREOU, DECKER F., N. IBRIS, A. M. SALVI, M. LIBERATORE, A. THISSIN, W. JAEGERMAN, D. LINCOT. (2006). *ALKALI ION INTERCALATION IN V2O5: PREPARATION AND LABORATORY CHARACTERIZATION OF THIN FILMS PRODUCED BY ALD*. SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, vol. 38, pp. 815-818 ISSN: 0142-2421.
17. R. ZANONI, A. AURORA, F. CATTARUZZA, C. COLUZZA, E.A. DALCHIELE, DECKER F., G. DI SANTO, A. FLAMINI, L. FUNARI, A.G. MARRANI MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C -. (2006). *A MILD FUNCTIONALIZATION ROUTE TO ROBUST MOLECULAR ELECTROACTIVE MONOLAYERS ON SI(100)*. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING. C, BIOMIMETIC MATERIALS, SENSORS AND SYSTEMS, vol. 26, pp. 840-845 ISSN: 0928-4931.
18. E. A. DALCHIELE, A. AURORA, G. BERNARDINI, F. CATTARUZZA, A. FLAMINI, P. PALLAVICINI, R. ZANONI, DECKER F. (2005). *Electrochemical and XPS studies of ferrocene derivatives anchored on n- and p-Si (100) by Si-O or Si-C bonds*. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 579, pp. 133-142 ISSN: 1572-6657.
19. NELUTA IBRIS, ANNA MARIA SALVI, MASSIMILIANO LIBERATORE, DECKER F., AND ANGELA SURCA. (2005). *XPS study of the Li intercalation process in sol-gel-produced V2O5 thin film: influence of substrate and film synthesis modification*. SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, vol. 37, pp. 1092-1104 ISSN: 0142-2421.
20. R. ZANONI, F. CATTARUZZA, C. COLUZZA, E.A. DALCHIELE, DECKER F., G. DI SANTO, A. FLAMINI, L. FUNARI AND A.G. MARRANI. (2005). *An AFM, XPS and electrochemical study of molecular electroactive monolayers formed by wet chemistry functionalization of H-terminated Si(100) with vinylferrocene*. SURFACE SCIENCE, vol. 575, pp. 260-272 ISSN: 0039-6028.
21. VUK, A. SURCA, JESE, R., OREL, B., LIBERATORE, M., DECKER F. (2005). *Ex-situ IR monitoring of sol-gel V2O5 films during intercalation/deintercalation of Li+ ions*. CHEMIA ANALITYCZNA, vol. 50, pp. 179-197 ISSN: 0009-2223.
22. ANNA MARIA SALVI, RACHELE GUASCITO, ANGELA DEBONIS, FRANCESCA SIMONE, AGOSTINO PENNISI, DECKER F. (2003). *Lithium intercalation on amorphous V2O5 thin film, obtained by r.f. deposition, using in situ sample transfer for XPS analysis*. SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, vol. 35, pp. 897-905 ISSN: 0142-2421.
23. CECCATO RICCARDO, CARTURAN GIOVANNI, DECKER F., ARTUSO FLORINDA. (2003). *Sol-gel synthesis of vanadate-based thin films as counter electrodes in electrochromic devices*. JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 26, pp. 1071-1074 ISSN: 0928-0707.
24. CIMINO, N., ARTUSO, F., DECKER F., OREL, B., SURCA VUK, A., ZANONI, R. (2003). *XPS and IR studies of transparent InVO4 films upon Li charge-discharge reactions*. SOLID STATE IONICS, vol. 165, pp. 89-96 ISSN: 0167-2738.
25. COLUZZA, C., CIMINO, N., DECKER F., DI SANTO, G., LIBERATORE, M., ZANONI, R., BERTOLO, M., LA ROSA, S. (2003). *Surface analyses of In-V oxide films aged electrochemically by Li insertion reactions*. PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, vol. 5, pp. 5489-5498 ISSN: 1463-9076.
26. KANJILAL A, BUSSOLOTTI F, DI CASTRO V., BECCARI M, BETTI M.G, MARIANI C. (2006). *Growth of long range ordered pentacene/benzenethiol/Cu(100)heterostructure*. JOURNAL DE PHYSIQUE IV, vol. 132, pp. 301-305 ISSN: 1155-4339.
27. ALLEGRETTI F, BUSSOLOTTI F, WOODRUFF D.P, DHANAK V. R, BECCARI M, DI CASTRO V., BETTI M. G, MARIANI C. (2008). *The local adsorption geometry of benzeneethiolate on Cu(100)*. SURFACE SCIENCE, vol. ??, pp. ?? ISSN: 0039-6028.
28. CHIODI M, GAVIOLI L, BECCARI M, DI CASTRO V., COSSARO A, FLOREANO L, MORGANTE A, KANJILAL A, MARIANI C, BETTI M.G. (2008). *Interaction strength and molecular orientation of single layer of pentacene in organic metal interface and organic-organic heterostructure*. PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS, vol. 77, pp. 115321-115328 ISSN: 1098-0121.
29. KANJILAL A, OTTAVIANI L, DI CASTRO V., BECCARI M, BETTI M.G, MARIANI C. (2007). *Pentacene grown on self-assembled monolayers: adsorption energy, interface dipole and electronic proprieties*. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. C, NANOMATERIALS AND INTERFACES, vol. 111, pp. 286-295 ISSN: 1932-7447.

30. DI CASTRO V., BUSSOLOTTI F., MARIANI C. (2005). *The evolution of benzenethiol self-assembled monolayer on the Cu(100) surface*. SURFACE SCIENCE. vol. 598, pp. 218-225 ISSN: 0039-6028.
31. F. BUSSOLOTTI, V. CORRADINI, DI CASTRO V., M. G. BETTI, C. MARIANI. (2004). *Electronic structure of methanethiolate self assembled on the Cu(100) surface*. SURFACE SCIENCE. vol. 566, pp. 591-596 ISSN: 0039-6028.
32. R. DI FELICE, A. FERRETTI, C. MARIANI, M.G. BETTI, C. BALDACCHINI, DI CASTRO V. (2004). *Surface-science approach to the study of mercaptobenzoxazole on Cu(100)*. SURFACE SCIENCE. vol. 566, pp. 379-384 ISSN: 0039-6028.
33. F. ALLEGRETTI, V. DE RENZI, R. BIAGI, G. CONTINI, DI CASTRO V., C. MARIANI, M. G. BETTI. (2003). *HREELS study of the adsorption mechanism and orientational order of Mercaptobenzoxazole on Cu(100)*. SURFACE SCIENCE. vol. 539, pp. 63-68 ISSN: 0039-6028.
34. A. AURORA; F. CATTARUZZA; L. FABBRIZZI; A. FLAMINI; C. MANGANO; S. MORPURGO; P. PALLAVICINI; ZANONI R. (2007). *Cathodic Electrografting of Versatile Ligands on Si(100) as a Low-Impact Approach for Establishing a Si-C Bond: A Surface-Coordination Study of Substituted 2,2'-Bipyridines with CuI Ions*. CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, vol. 13; p. 1240-1250, ISSN: 0947-6539, doi: 10.1002/chem.200600780

B) Pubblicazioni di volumi o saggi in volume

C) Pubblicazioni su atti di convegni e congressi

D) Altro (pubblicazioni non previste nei punti precedenti)

4. Richiesta di finanziamento del progetto

Note (specificare in dettaglio le spese)

4.1 A) Totale spese per l'acquisto di apparecchiature scientifiche	€	Pocket goniometer
	14.000	
4.2 B) Spese generali per la ricerca	€	Parti di ricambio della strumentazione integrata MXPS Omicron (XPS-STM/AFM-PEEM); composti chimici; gas puri; wafer di silicio; aggiornamento software
4.2.1 Materiali di consumo e manutenzione strumenti	20.000	
(specificare il tipo di materiale e la strumentazione utilizzata)		
4.2.2 Missioni - Seminari	€	Una missione per partecipante all'anno
	10.000	
4.2.3 Raccolta, codifica e elaborazioni dati	€	Costo accesso centro di calcolo
	1.000	
4.2.4 Altre voci: overhead	€	Contributo d università e Dipartimento
	2.500	

TOTALE A+B 47.500

4.3 C) Collaborazioni di ricerca (l'importo fisso di 1.550 €, lordo al mese, per un max di 12 mesi) €

4.4 Ultimi tre anni di finanziamenti ottenuti per ex Progetti di Ateneo

2004: Nessun finanziamento

Anno	Fondo assegnato	Fondo non ancora utilizzato
4.4.2 2005	Voce A 4.750	Voce A 3.000
2006	Voce B 9.500	Voce B 735

2006: Nessun finanziamento

4.5 Consuntivo scientifico per l'ultimo anno di finanziamento ottenuto (risultati e pubblicazioni relative)

Il progetto Ateneo 2005 ha prodotto risultati nuovi e significativi, in parte anticipati nella sua presentazione originale, in parte nuovi anche per i proponenti. I risultati principali ottenuti e che meglio riassumono il livello di ricerca raggiunto sono stati:

- (a) La produzione di un gran numero di nuovi materiali ibridi nanostrutturati su Si(100) e (111), derivanti da procedure per via umida non disponibili in precedenza e, in vari casi, innovative.
- (b) L'ottenimento di un condensatore ibrido ad ampia superficie basato su molecole redox legate a Si(100), che presenta caratteristiche insuperate per la sua capacitance redox e linearità nella risposta in un ampio intervallo di frequenze. La caratterizzazione elettrochimica, ottenuta da sistemi a densità superficiale di molecole pari a circa 0,1 nanomol/cm², ha rivelato, tra l'altro, il comportamento praticamente ideale, ai primi cicli voltammetrici, dell'ibrido vinilferrocene-Si(100).
- (c) Uno dei primi esempi in letteratura di una reazione di riconoscimento molecolare su Si(100), basata sull'ancoraggio covalente di un legante organico (2,2'-bipiridina derivatizzata per possedere un gruppo in grado di reagire con la terminazione Si-H prodotta sulla superficie del silicio) su Si, e nella successiva reazione di complessazione di ioni rame. Lo studio è stato condotto partendo da diverse metodiche di ancoraggio, tra le quali è stata posta in rilievo la più adatta (l'elettrograffaggio catodico) per lo stabilirsi di un legame covalente silicio-molecola, con contemporaneo mantenimento dell'abilità legante delle funzioni azotate del legante.
- (d) Il primo lavoro di letteratura sulle caratteristiche di risposta elettrica di ibridi molecola-silicio con completa modellizzazione teorica dei potenziali redox degli ibridi in soluzione. Nel lavoro è mostrato il notevole accordo tra dati sperimentali e teorici di potenziale redox non solo per le specie libere in soluzione, ma anche per gli ibridi risultanti per reazione tra queste e superfici di silicio. Tale accordo ha permesso di evidenziare la più probabile stereochimica di legame tra il gruppo ancorante dei ferrocene sostituiti e la superficie, in tal modo anche rivelando, per la prima volta, la permanenza nella specie ibrida di un'insaturazione semplice o doppia, presente nella catena laterale ancorante della specie iniziale.
- (e) La descrizione accurata della struttura elettronica di specie che vengono attualmente proposte come candidate ideali per l'elettronica molecolare su silicio. Questa descrizione ha consentito di assegnare dei livelli di valenza di una serie correlata di ferroceni sostituiti (ferrocene etile, vinilferrocene ed etilferrocene), ottenuta con fotoemissione da radiazione di sincrotrone.

Lista delle pubblicazioni

1. R. Zanoni, A. Aurora, F. Cattaruzza, C. Coluzza, E.A. Dalchiele, F. Decker, G. Di Santo, A. Flamini, L. Funari, A.G. Marrani
"A mild functionalization route to robust molecular electroactive monolayers on Si(100)"
Materials Science and Engineering C 26, 840-845 (2006)
DOI:10.1016/j.msec.2005.09.086.
2. Annalisa Aurora, Massimo Boiocchi, Giacomo Dacarro, Francesco Foti, Carlo Mangano, Piersandro Pallavicini, Stefano Patroni, Angelo Taglietti, Robertino Zanoni
"Single and double pH-driven Cu²⁺ translocation with molecular rearrangement in alkyne-functionalized poli-amino poli-amido ligands"
Chemistry: A European Journal, 12, 5535-5546 (2006)
DOI:10.1002/chem.200501235.
3. Franco Decker, Fabrizio Cattaruzza, Carlo Coluzza, Alberto Flamini, Andrea G. Marrani, Robertino Zanoni, Enrique A. Dalchiele
"Electrochemical reversibility of vinylferrocene monolayers covalently attached on H-terminated p-Si(100)"
Journal of Physical Chemistry B, 110, 7374-7379 (2006)
DOI:10.1021/jp056921j
4. Piersandro Pallavicini, Giacomo Dacarro, Carlo Mangano, Stefano Patroni, Angelo Taglietti, Robertino Zanoni
"pH-driven Cu²⁺ translocation in ferrocene containing ligands"
European Journal of Inorganic Chemistry, 4649-4657 (2006)
DOI: 10.1002/ejic.200600607.
5. M. Cossi, M. F. Iozzi, A. G. Marrani, T. Lavecchia, P. Galloni, R. Zanoni, F. Decker
"Measurement and DFT calculation of Fe(cp)₂ redox potential in molecular monolayers covalently bound to H-Si(100)"
Journal of Physical Chemistry B, 110, 22961-22965 (2006)
DOI:10.1021/jp064800t.
6. R. Zanoni, A. Aurora, F. Cattaruzza, F. Decker, P. Fastiggi, V. Menichetti, P. Tagliatesta, A.-L. Capodilupo, A. Lembo
"Metalloporphyrins as molecular precursors of electroactive hybrids: a characterization of their actual electronic states on Si(100) and (111) by AFM and XPS"
Materials Science and Engineering C, vol. 27, pp. 1351-1354 (2007)
DOI: 10.1016/j.msec.2006.07.014
7. Annalisa Aurora, Fabrizio Cattaruzza, Carlo Coluzza, Claudio Della Volpe, Giovanni Di Santo, Alberto Flamini, Carlo Mangano, Simone Morpurgo, Piersandro Pallavicini, Robertino Zanoni
"Cathodic electrografting of versatile ligands on Si(100) as a low-impact approach for establishing a Si-C Bond: A surface-coordination study of substituted 2,2'-bipyridines with Cu(I) Ions"
Chemistry: A European Journal, 13, 1240 - 1250 (2007)
DOI:10.1002/chem.200600780.
8. Giovanni Di Santo, Carlo Coluzza, Roberto Flammini, Robertino Zanoni and Franco Decker
"Spatial, energy, and time-dependent study of surface charging using spectroscopy and microscopy techniques"
Journal of Applied Physics, 102, 114505-11410 (2007)
DOI: 10.1063/1.2817915
9. B.K. Singh, M.A. Nitti, A. Valentini, E. Nappi, C. Coluzza, G. Di Santo, R. Zanoni
"Ageing of CsI thin film photocathodes induced by UV photons"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 581, 651-655 (2007)
DOI:10.1016/j.nima.2007.08.121
10. Andrea G. Marrani, Enrique A. Dalchiele, Robertino Zanoni, Franco Decker, Fabrizio Cattaruzza, Davide Bonifazi, Maurizio Prato
"Functionalization of Si(100) with ferrocene derivatives via 'click' chemistry"
Electrochimica Acta, 53, 3903-3909 (2008), visibile su Web dal 27/10/2007. DOI:10.1016/j.electacta.2007.10.051
11. Fabrizio Cattaruzza, Anna Llanes-Pallas, Andrea G. Marrani, Enrique A. Dalchiele, Franco Decker, Robertino Zanoni, Maurizio Prato, and Davide Bonifazi
"Redox-active Si(100) surfaces covalently functionalised with [60]fullerene conjugates: new hybrid materials for molecular-based devices"
Journal of Materials Chemistry, 18, 1570-1581 (2008)
DOI: 10.1039/b717438a
12. R. Zanoni, M. Cossi, M. F. Iozzi, F. Cattaruzza, E. A. Dalchiele, F. Decker, A. G. Marrani, and M. Valori
"Tuning the redox potential in molecular monolayers covalently bound to H-Si(100) electrodes via distinct C-C tethering arms"
Superlattices and Microstructures, accettato, in stampa, visibile su WEB.
DOI: :10.1016/j.spmi.2008.01.003
13. Andrea G. Marrani, Alice Boccia, Fabrizio Cattaruzza, Franco Decker, Stefano Stranges, Michele Alagia, M. F. Iozzi, M. Cossi, Robertino Zanoni
"Photoemission study of ferrocenes: insight into the electronic structure of Si-based hybrid materials "
Journal of Physics: Conference Series, Volume 100, Nanoscience, 052069-72 (2008)
14. Alice Boccia, Andrea G. Marrani, Stefano Stranges, Robertino Zanoni, Michele Alagia, M. Cossi, M. F. Iozzi

Finanziamenti P.R.I.N.

	2004	2005	2006	2007
Area	03	-	03	-
Presentati	NO	SI	NO	SI
Finanziati	NO	SI	NO	

Contestualmente alla domanda di Ateneo, il proponente sta presentando anche domanda per Ricerca di Ateneo Federato? SÌ

5. Parere del Dipartimento/Centro di appartenenza del responsabile

~~~~~ Data delibera: 25/06/2008 ~~~~~ Parere: POSITIVO

Firma .....

Data 26/06/2008 13:19