

1 Introduzione

Il primo riferimento alle nanotecnologie risale al 1959 quando Richard Feynman nella famosa conferenza “There's plenty of space at the bottom” svolse considerazioni teoriche sulla possibilità di costruire macchine a livello molecolare e di creare sistemi per l'immagazzinamento di enormi quantità di informazioni in spazi molto limitati.

1.1 Nanotecnologia e Nanoscienza

Il termine “nanotecnologia” fu usato per la prima volta da Norio Taniguchi dell'Università di Tokyo nel 1974. Con questa parola oggi si intende un ramo della scienza che si occupa della progettazione, caratterizzazione produzione e applicazione di strutture dispositivi e sistemi che prevedano il controllo della forma e della misura su scala nanometrica. E' significativo pensare che sempre nel 1974 fu descritto teoricamente (e brevettato) il primo dispositivo molecolare (1) e che di lì a pochi anni vennero inventati i microscopi STM (Scanning Tunneling Microscope), nel 1981 e il microscopio AFM (Atomic Force Microscope) che permisero di iniziare ad operare su scala nanometrica.

Le nanotecnologie con il corso degli anni hanno portato allo sviluppo di quelli che oggi prendono il nome di “nanomateriali” materiali che hanno componenti strutturali con almeno una dimensione inferiore ai 100 nm. Questi possiedono delle proprietà diverse rispetto ai materiali nella fase massiva nella quale le proprietà dei materiali sono determinate secondo leggi statistiche. Nelle nanostrutture le proprietà sono strettamente correlate al comportamento individuale di singole (o di poche) molecole o atomi. Le due ragioni principali della diversità sono:

- Aumento della superficie, dato che in un nanosistema la maggior parte degli atomi sta sulla superficie.
- Comparsa di effetti quantistici, poiché il confinamento dimensionale e le caratteristiche “molecolari” determinano la quantizzazione degli stati del

nanosistema, cambiando infatti i livelli energetici possono cambiare le proprietà che dipendono da questi come ad esempio gli stati elettronici superficiali e la reattività chimica.

Le strade che portano alla sintesi dei nanomateriali sono due. Una fa riferimento all'approccio cosiddetto "**top-down**", che corrisponde a ridurre con metodi fisici le dimensioni delle strutture verso livelli nanometrici, in questo caso la "funzione" del nanomateriale è la stessa del materiale massivo (bulk) di partenza oppure è indotta nel materiale dal processo di miniaturizzazione. Si tratta di un tipico approccio ingegneristico, che tende a produrre strutture molto definite, stabili, regolari e tipicamente planari, e che, allo stato attuale, facendo uso di radiazioni ad alta energia (raggi X, ioni o elettroni), può consentire di realizzare nanostrutture a stato solido.

L'altra via è invece quella denominata del "**bottom-up**". Le nanotecnologie bottom-up hanno come punto di partenza molecole o aggregati molecolari che hanno la capacità di autoassemblarsi o auto-organizzarsi in strutture di ordine più elevato. Questa capacità consente ad atomi, molecole o nanomateriali che si sono aggregati in maniera disordinata di organizzarsi in strutture stabili e ordinate, grazie alle loro particolari strutture geometriche ed elettroniche.

In questo caso la funzione del nanomateriale viene ottenuta dalla combinazione delle funzionalità semplici dei componenti nanometrici. Il vantaggio di questo approccio è che non richiede la disponibilità di dotazioni strumentali eccessivamente costose, mentre la difficoltà sta nel fatto che si ottengono risultati fortemente dipendenti da parametri come la tipologia dei reagenti, i tempi e le condizioni di reazione, risulta pertanto necessario un alto livello di preparazione dell'operatore. Le aspettative maggiori, quelle che più si identificano con le nanotecnologie e le loro potenzialità, sono associate all'approccio "bottom-up", la realizzazione cioè di strutture a livello nanometrico replicando in maniera controllata processi che già avvengono in natura ed ottenere quelle proprietà che sono specifiche della scala nanometrica. Allo stato attuale le tecniche "top-down" sono quelle più consolidate, mentre per ciò che

riguarda le tecniche “bottom-up” si è ancora in generale in una fase di sviluppo e di rapida espansione sia in aspetti legati alla ricerca di base che applicativi. Iniziano infatti già a diffondersi alcuni prodotti commerciali basati su questo approccio.

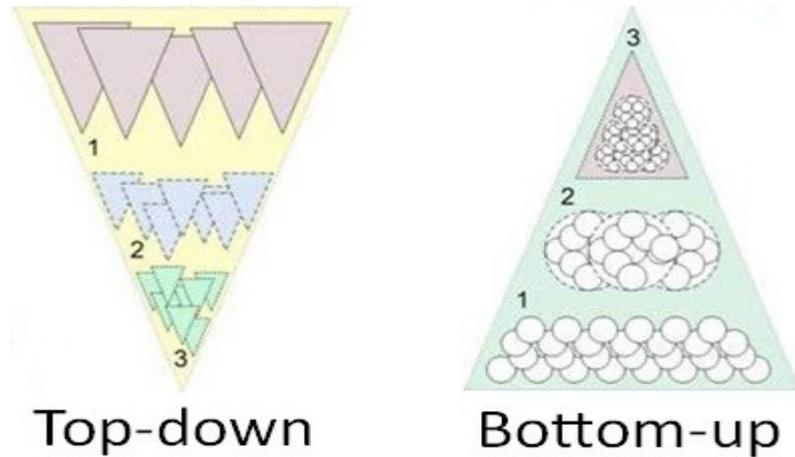


Figura 1.1 – Approccio Top-Down e Bottom-Up

Uno dei campi in cui i nanomateriali possono essere impiegati, è quello della creazione dei nanodevices, per l'archiviazione e la manipolazione dei dati. Le nanoparticelle magnetiche sono già impiegate in sostituzione dei film magnetici tradizionali nella produzione di dispositivi di archiviazione. Molti studi sono stati fatti in questa direzione, creando materiali *ad hoc*, in grado di operare sia come unità di immagazzinamento dati (2) che come amplificatori elettronici (3). Sono poi presenti nanomateriali nelle apparecchiature sportive, nell'abbigliamento, nelle creme cosmetiche, nei trattamenti conservativi per il restauro e per l'edilizia, nelle ceramiche, e soprattutto nelle apparecchiature elettroniche (sensori, testine di lettura dei dischi rigidi, microprocessori, display ecc.).

Le ricerche sulle nanotecnologie hanno aperto prospettive di grande interesse per lo sviluppo delle tecnologie dell'informazione al di là dei limiti dei processi di fabbricazione attualmente impiegati. Costituiscono, inoltre, uno stimolo a realizzare nuove classi di dispositivi nanoelettronici in grado di sfruttare effetti quantistici per un'elaborazione dell'informazione di tipo non convenzionale.

Se nel futuro più immediato il silicio appare ancora il protagonista, l'innovazione

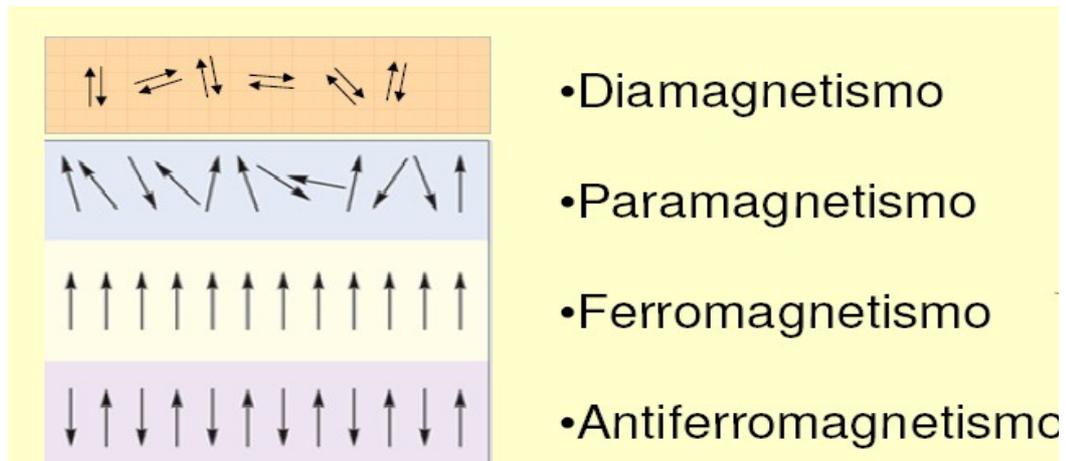
introdotta dalle nanotecnologie costituisce un elemento concreto di complemento nonché di estensione allo *scaling down* descritto nella legge di Moore (4). Le nanotecnologie rappresentano, pertanto, una svolta epocale nelle tecnologie di fabbricazione in quanto al concetto classico di miniaturizzazione si affianca quello di autoassemblaggio nel quale i due metodi top-down e bottom-up non sono in contrapposizione, ma possono trovare un'efficace sinergia.

1.2 Materiali magnetici

I materiali magnetici rivestono un ruolo particolarmente importante nella vita quotidiana, questo è principalmente dovuto alle numerose applicazioni tecnologiche che si basano su proprietà magnetiche dei materiali. Le proprietà magnetiche sono correlate alla presenza di cariche in movimento, come gli elettroni, il termine “magnete” indica in generale quegli oggetti che producono un proprio campo magnetico persistente anche in assenza di un campo magnetico esterno applicato. Solo in alcuni materiali si osserva questo fenomeno, mentre nella maggior parte dei casi producono un campo magnetico solo in risposta ad un campo magnetico esterno; ci sono dunque diversi tipi di magnetismo, e tutti i materiali ne presentano una qualche forma. Il comportamento magnetico complessivo di un materiale può variare notevolmente a seconda della sua struttura. Sulla base di quanto semplicemente descritto sopra si possono suddividere i vari materiali come:

- Materiali **Ferromagnetici** sono gli unici che possono mantenere la loro magnetizzazione in assenza di campo magnetico esterno. In questi materiali si ha un totale allineamento dei dipoli magnetici, mentre nel caso questi siano allineati in modo antiparallelo si parla di materiali **antiferromagnetici**.
- Materiali **Paramagnetici** la loro magnetizzazione si manifesta in presenza di un campo magnetico esterno e assume la stessa direzione e verso del campo esterno applicato al materiale.
- Materiali **Diamagnetici** sono invece debolmente respinti da un campo

magnetico, in quanto la loro magnetizzazione ha la stessa direzione ma verso opposto al campo magnetico esterno.



Una delle principali applicazioni del magnetismo è l'immagazzinamento di dati. Parametro particolarmente importante dell'immagazzinamento dati sono le dimensioni fisiche dei singoli *bit*, le unità di memoria. Ad un incremento delle capacità di immagazzinamento è corrisponde l'avanzamento della tecnologia ad una miniaturizzazione dei bit, fino al raggiungimento di dimensioni nanometriche (5). A questa riduzione di dimensioni si accompagna una significativa variazione dei fenomeni che sono all'origine del processo di magnetizzazione e smagnetizzazione, come mostrato in figura 1.2.

MESOSCOPIC PHYSICS

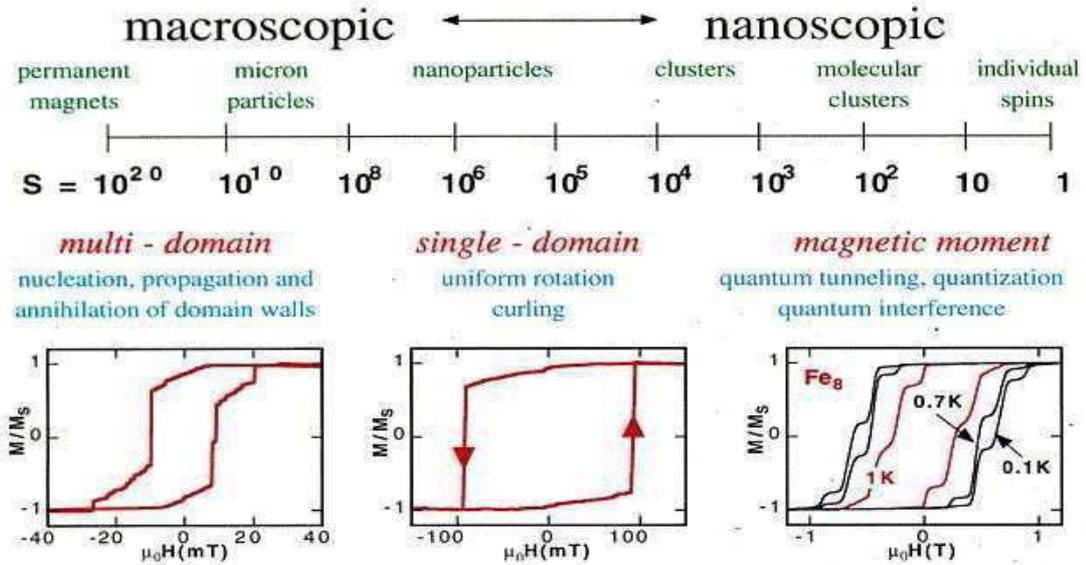


Figura 1.2 - Transizione da magneti macroscopici a nanoscopici

Operando in questo modo in poco tempo è stato possibile aumentare notevolmente la quantità di dati memorizzati per unità di volume rispettando quanto previsto dalla legge di Kryder. Questa legge in analogia alla legge di Moore (valida per la dimensione dei transistor) descrive la relazione tra la capacità di un disco rigido e le sue dimensioni evidenziando come annualmente si sia ad un raddoppiamento regolare delle capacità di immagazzinamento a parità di area occupata.

I materiali macroscopici sono costituiti da una serie di regioni spaziali, chiamate domini magnetici, all'interno delle quali i momenti magnetici sono allineati parallelamente o antiparallelamente tra loro. In assenza di campo magnetico esterno, ogni singolo dominio avrà una sua orientazione, cosicché la magnetizzazione totale del sistema sia nulla. Ogni dominio è separato da quello adiacente da una regione di spazio, detta parete di Bloch, in cui si ha un'inversione di magnetizzazione. Se le dimensioni del materiale magnetico vengono ridotte al di sotto della larghezza delle pareti di Bloch (tra 10 e 100 nm di diametro), allora si è in presenza di una particella a singolo dominio.

In queste particelle l'energia della barriera tra i due stati di magnetizzazione, diviene gradualmente comparabile con l'energia termica del sistema che assume un comportamento paramagnetico. Il fenomeno in questione è detto superparamagnetismo e viene osservato proprio nelle particelle dell'ordine dei nanometri. Una caratteristica importante dei materiali superparamagnetici è che, per un determinato periodo di tempo di osservazione (per esempio durante misure magnetiche statiche o dinamiche), esiste una temperatura al di sotto del quale il sistema è bloccato, mentre al di sopra di questa il sistema è libero di fluttuare. Tale soglia di temperatura è definita temperatura di bloccaggio. Poiché l'altezza della barriera in prima approssimazione è data da:

$$U = KV$$

dove **K** è la costante di anisotropia del materiale e **V** il volume delle nanoparticelle. La temperatura di bloccaggio dalla magnetizzazione sarà tanto più grande quanto maggiori sono le dimensioni delle nanoparticelle, considerando l'anisotropia costante. Riducendo le dimensioni, si arriva al limite oltre il quale le nanoparticelle presentano un comportamento superparamagnetico alla temperatura di utilizzo rendendole non adatte ai fini dell'immagazzinamento dell'informazione. Questo segna il limite di applicabilità dell'approccio top-down e dell'applicazione delle metodiche tradizionali di archiviazione dati (6) ma anche il punto di partenza per innovative applicazioni, ad esempio, nelle applicazioni biomediche come agenti simultaneamente terapeutici (ipertermia magnetica) e diagnostici (agenti di contrasto per risonanza magnetica) (7).

Un approccio alternativo per ovviare ai problemi descritti precedentemente è quello di utilizzare la strategia bottom-up; l'idea (8) è quella di poter utilizzare come unità di memoria magnetica singole molecole che possiedono proprietà individuali simili a quelle dei magneti macroscopici; l'utilizzo di queste molecole rappresenta oggi l'ultima frontiera del processo di miniaturizzazione delle unità di memoria e dei dispositivi elettronici in generale. Le particolari proprietà magnetiche di queste molecole, successivamente definite "Single Molecule Magnets" (SMMs) (9), sono state scoperte negli anni '90 a Firenze (10-12) e successivamente studiate in altri laboratori (13-14).

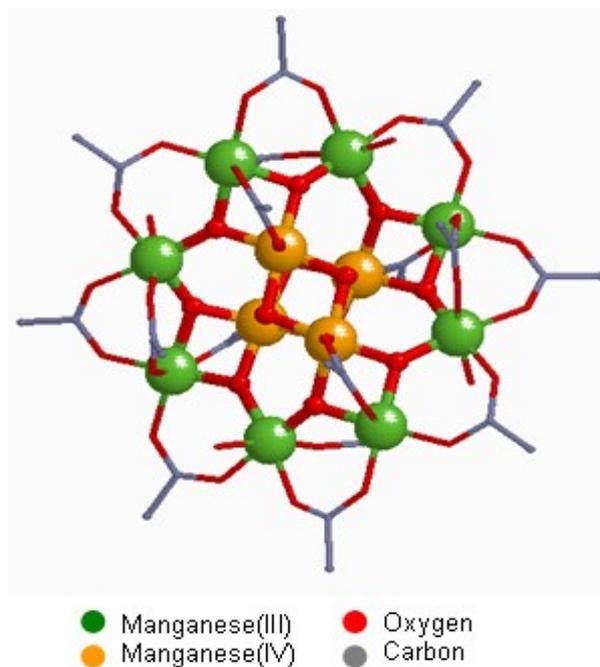


Figura 1.3 - Struttura cristallina del cluster molecolare Mn_{12}

1.2.1 Magneti Molecolari

I **Magneti a Singola Molecola** sono sistemi molecolari contenenti ciascuno uno o più centri paramagnetici, costituiti da ioni metallici, che formano il *core* della molecola. Leganti mono o poliatomici connettono tra loro i centri paramagnetici del core magnetico dando luogo ad un'interazione di scambio, inoltre ogni core è circondato da leganti organici che ne stabilizzano la struttura e isolano tra loro i core. Queste molecole, o cluster di ioni metallici, presentano un elevato valore dello spin totale dello stato fondamentale ed un'elevata anisotropia magnetica. Questi due ingredienti fanno sì che si osservi un'isteresi nella magnetizzazione la cui origine è completamente diversa da quanto osservato nei materiali massivi, non essendo dovuta ad effetti cooperativi ma al rilassamento lento della magnetizzazione delle singole molecole a bassa temperatura. Questo effetto memoria, rende i SMM particolarmente interessanti sia dal punto di vista dell'immagazzinamento dati che per quanto riguarda lo studio degli effetti quantistici sulle proprietà macroscopiche, come la dinamica di magnetizzazione. Le conoscenze sulla dinamica di magnetizzazione sono aumentate

notevolmente grazie al forte impegno dedicato alla razionalizzazione delle proprietà dei SMM, nonostante questo resta però da risolvere un'importante problema prima di poter utilizzare le SMM per potenziali applicazioni. Il problema è rappresentato dalla temperatura molto bassa (si parla di temperature prossime a quella dell'He liquido) necessaria per osservare il rilassamento lento della magnetizzazione, quasi due decenni di sforzi scientifici per aumentare la temperatura di esercizio, non hanno ancora consentito di risolvere la questione. La scoperta dei SMM ha portato a una forte attività di ricerca al fine di sintetizzare la molecola "perfetta", per la produzione di dispositivi di memorizzazione dati. Dalla scoperta del primo SMM, il "cluster" dodecamanganese, Mn_{12} (10,15,16) non è stato ancora possibile arrivare a dei prototipi funzionanti di dispositivi di memoria ma si è riusciti a dimostrare che il fenomeno SMM è osservabile anche a livello di un solo strato di molecole (17,18).

Si evidenzia che ulteriori interessi tecnologici spingono lo studio dei sistemi SMMs, fra essi il loro potenziale impiego nella spintronica molecolare. (19) Questo rinnovato interesse per i sistemi SMM ha portato nuove interessanti prospettive, tra le quali lo studio sia dal punto di vista teorico che sperimentale del fenomeno di trasporto elettronico attraverso questi tipi di molecole (20-22).

Dal punto di vista chimico l'obiettivo principale è quello di riuscire a progettare ma soprattutto a sintetizzare nuove classi di prodotti, cercando di risolvere i problemi di sintesi derivanti dalle specifiche funzionalizzazioni richieste per permettere la nanostrutturazione, senza andare ad influenzare le proprietà tecnologiche che ne derivano (23). Delle semplici variazioni delle caratteristiche della molecola utilizzata può portare a delle notevoli variazioni delle proprietà chimico-fisiche degli SMM. Di conseguenza è necessario che lo sviluppo di questi sistemi coinvolga più discipline, cercando di stabilire una relazione continua tra le caratteristiche chimiche e fisiche, in modo tale da riuscire ad ottenere una conoscenza adeguata dei nano-materiali prodotti.

1.3 Riferimenti bibliografici

1. Aviramand A., Ratner M. A., Chem. Phys. Lett., 1974, 29, 277.
2. Bandyopadhyay, A.; Pal, A. J. Applied Physics Letters. 2003, 82, 1215.
3. Joachim, C. Chemical Physics Letters. 1997, 265, 353-357.
4. Moore G. E. Electronics 1965, 38, 114-117.
5. W. Wernsdorfer, Adv. Chem. Phys., 2001, 118, 99-190
6. Moore, G. E. IEEE Solid-State Circuits Newsletter. 2006, 20, 33-35.
7. Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J. Journal of Physics D: Applied Physics. 2003, 36, 167-181.
8. Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A Nature. 2000, 408, 541-8.
9. Eppley, H. J.; Nadine, H.-lien T.; Felting, K.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. Journal of the American Chemical Society 1995, 117 , 301-317.
10. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. Journal of the American Chemical Society. 1991, 113, 5873-5874.
11. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. Nature. 1993, 365, 141-143.
12. Thomas, L.; Lionti, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B. Nature. 1996, 383, 145-147.
13. Wernsdorfer, W.; Aliaga-Alcalde, N.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. Nature. 2002, 416, 406-9.
14. Milios, C. J.; Inglis, R.; Vinslava, A.; Bagai, R.; Wernsdorfer, W.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. Journal of the American Chemical Society. 2007, 129, 12505-11.
15. Lis, T. Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry. 1980, 36, 2042-2046.
16. Sessoli, R.; Tsai, H.-L.; Schake, A. R.; Gatteschi, D. Journal of the American Chemical Society. 1993, 115, 1804-1816.
17. Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. Nature materials. 2009, 8, 194-7.

- 18.** Mannini, M.; Pineider, F.; Danieli, C.; Totti, F.; Sorace, L.; Sainctavit, P.; Arrio, M.A.; Otero, E.; Joly, L.; Cezar, J. C.; Cornia, A; Sessoli, R. *Nature*. 2010, 468, 417-421.
- 19.** Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nature materials*. 2008, 7, 179-86.
- 20.** Kim, G.-H.; Kim, T.-S. *Physical Review Letters*. 2004, 92, 137203.
- 21.** Jo, M.-H.; Grose, J. E.; Baheti, K.; Deshmukh, M. M.; Sokol, J. J.; Rumberger, E. M.; Hendrickson, D. N.; Long, J. R.; Park, H.; Ralph, D. C. *Nano letters*. 2006, 6, 2014-20.
- 22.** Ni, C.; Shah, S.; Hendrickson, D.; Bandaru, P. R. *Applied Physics Letters*. 2006, 89, 212104.
- 23.** Tour, J. M.; Kozaki, M.; Seminario, J. M. *Journal of the American Chemical Society*. 1998, 120, 8486-8493.

2 Tecniche di indagine su scala nanometrica

2.1 Indagini spettroscopiche di superficie

Le tecniche di analisi superficiale ci permettono di ottenere, sia dal punto di vista qualitativo che da quello quantitativo, informazioni sulle caratteristiche chimiche dei campioni analizzati (1). E' possibile effettuare una classificazione generale delle diverse tecniche basata su tre elementi, la sonda, l'interazione e la risposta. La scelta di un certo tipo sonda porta in gioco specifiche interazioni tra la sonda stessa (sonda primaria) e il campione e di conseguenza ad una tecnica diversa che si basa sulla rivelazione di una data risposta (sonda secondaria). Pertanto tutte le tecniche di analisi superficiale possono essere considerate come esperimenti di scattering, dove una particella colpisce il campione e un'altra (non necessariamente la stessa) è rivelata dopo che c'è stata un'interazione con il campione. Le sonde sono costituite da diversi tipi di particelle, ognuna con determinate caratteristiche (tra cui l'energia), per quanto riguarda la risposta che si ottiene, questa può essere dello stesso tipo della sonda oppure può essere diversa, le informazioni ottenute cambiano con il sistema di rivelazione utilizzato. Le tecniche oggi esistenti sono numerose, questo è essenzialmente dovuto al fatto che ogni tipo di particella, utilizzata come sonda, interagendo con il campione genera una risposta diversa a secondo del tipo di particella emessa ed in funzione delle energie in gioco nel processo di scattering.



Il nostro interesse è rivolto in particolare a quelle tecniche che permettono di rilevare la presenza di nanostrutture molecolari su superficie, in questo capitolo andiamo a descrivere alcune di queste tecniche utilizzate per la caratterizzazione di strati ultrasottili funzionalizzati con molecole magnetiche. Le tecniche da noi utilizzate ci permettono di avere indicazioni sia dal punto di vista topografico che dal punto di vista chimico, è infatti molto importante mantenere una stretta correlazione tra quello che si osserva attraverso tecniche di imaging e quello che è chimicamente presente e rilevato dalle tecniche di caratterizzazione chimica superficiale. Confrontando i risultati ottenuti con le diverse tecniche possiamo controllare se la deposizione è avvenuta nel modo in cui ci aspettavamo.

Le tecniche che vengono maggiormente utilizzate in nanotecnologia sono illustrate nella tabella sottostante:

Microscopia	
SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
AFM	Atomic force microscopy
STM	Scanning tunneling microscopy
Spettroscopia	
AES	Auger electron spectroscopy
IR & FTIR	Infrared & Fourier transform infrared spectroscopy
NEXAFS	Near edge X-Ray absorption fine structure spectroscopy
UPS	Ultraviolet photoelectron spectroscopy
WDS	Wavelength dispersive X-ray spectroscopy
XAS	X-ray absorption spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
Diffrazione	
LEED	Low energy electron diffraction
RHEED	Reflection high energy electron diffraction
XRD	X-ray diffraction
Altre tecniche	
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
ToF-SIMS	Time of flight secondary ion mass spectrometry
XANES	X-ray absorption near edge structure

Questo lavoro di tesi è stato svolto utilizzando le informazioni ricavate da tre di queste tecniche: una tecnica di indagine morfologica, l'AFM (par. 2.4.1), una tecnica di indagine della struttura elettronica XPS (par 2.3) e una tecnica di indagine di massa, ToF-SIMS (par 2.2). Queste tecniche sono state scelte per la loro ottimale risoluzione e per i buoni risultati che già sono stati raggiunti con campioni simili a quelli analizzati in questa tesi (2).

2.2 Tecniche di spettrometria di massa

La spettrometria di massa di ioni secondari, indicata con la sigla SIMS, (secondary ion mass spectroscopy) è una tecnica di spettrometria di massa utilizzata per la caratterizzazione di superfici. La tecnica consiste nel bombardare il campione con un fascio di ioni (ioni primari) e analizzare gli ioni prodotti dal bombardamento (ioni secondari) garantendo un'altissima sensibilità nel rilevare elementi presenti in traccia (ppm-ppb) e un'eccellente risoluzione in profondità (3-10 nm) (3). In questa tecnica il campione viene posto in una camera ad alto vuoto (10^{-5} - 10^{-9} Pa) e successivamente bombardato con un fascio di *ioni primari*, generalmente Ga^+ e Cs^+ o Au^+ con un'energia compresa tra 10-25keV. Il bombardamento provoca l'emissione di materiale (atomi, molecole, ioni, tra cui anche frammenti molecolari, ecc) dalla superficie del campione. La maggior parte del materiale emesso è elettricamente neutro, ma una piccola frazione (circa 1%) viene ionizzata, positivamente o negativamente, queste particelle costituiscono gli *ioni secondari* rilevati dallo spettrometro a seconda della loro massa e carica.

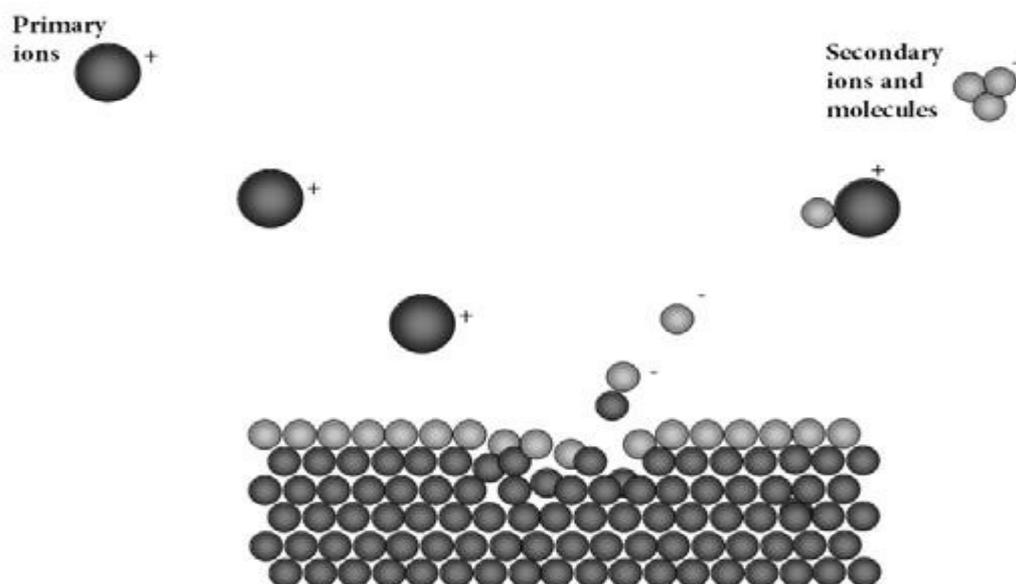


Figura 2.1 – Simulazione dell'impatto di ioni primari sulla superficie del campione e conseguente emissione di ioni secondari

Gli ioni secondari sono emessi dagli strati superficiali del campione (1-10 nm di profondità) a cui viene applicato un potenziale, in questo modo solo queste particelle acquistano energia sufficiente per superare l'energia di legame superficiale e allontanarsi dal campione. Gli ioni secondari sono accelerati da un campo elettrico per poi essere analizzati e rivelati da uno spettrometro di massa in funzione del loro rapporto m/z . Lo spettrometro di massa a tempo di volo (Time of Flight, ToF) segue il principio secondo il quale gli ioni con carica e massa diversi, accelerati dallo stesso potenziale percorrono uno spazio uguale ma in tempi diversi (4). Ioni con bassi valori m/z hanno velocità più alte rispetto a ioni con alti valori di m/z . Più precisamente la massa m degli ioni è determinata misurando il tempo impiegato per percorrere lo spazio L all'interno del rivelatore, dopo che sono stati accelerati (5). La relazione tra E e il tempo di volo t è lineare (dove v è la velocità):

$$E = mv^2/2 = mL^2/2zt^2$$

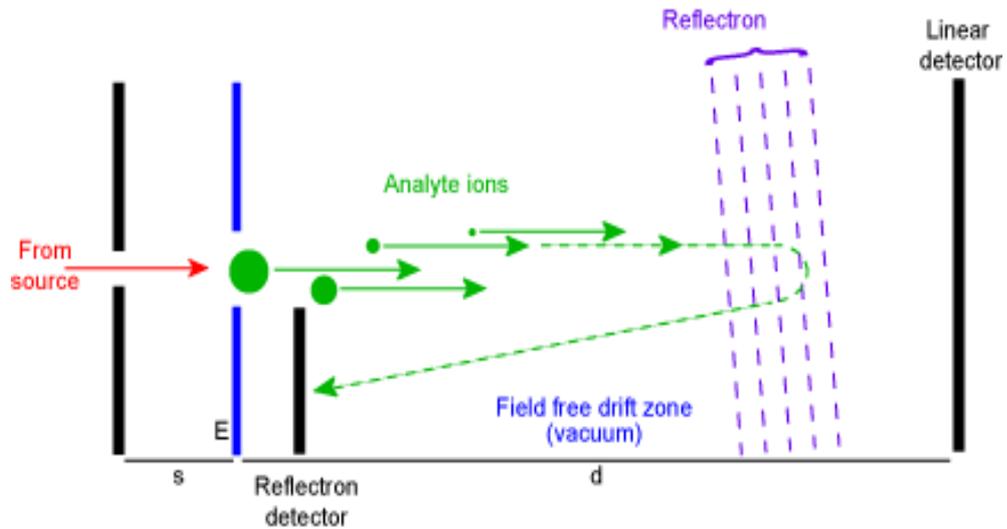


Figura 2.2 - Schema semplificato di un detector a tempo di volo

Il tempo di volo degli ioni viene misurato avendo sincronizzato l'impulso di produzione del fascio primario con il rivelatore e da questo si risale ad uno specifico m/z per ogni ione costruendo uno spettro di tempi di volo (istogramma).

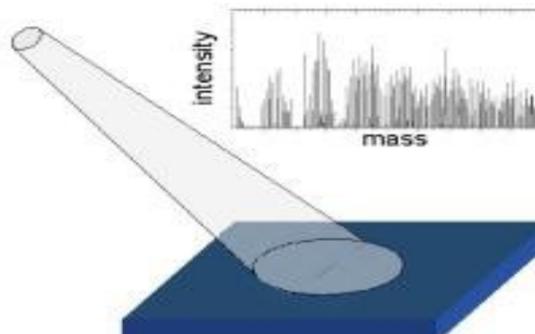


Figura 2.3 - Analisi Elementare

Questo tipo di caratterizzazione fornisce l'analisi elementare e molecolare del campione e quindi ci permette di ricavare le caratteristiche chimiche del campione, inoltre è possibile ottenere informazioni sulla composizione locale del campione. Per ottenere queste informazioni è necessario focalizzare il fascio di ioni primari in una regione ristretta del campione; sfruttando un movimento di raster del fascio di ioni si

riesce ad avere una mappa degli elementi o frammenti molecolari presenti nella zona scansionata, tipicamente si riesce a raggiungere una risoluzione di 200nm - 1mm. In questo caso si determina la distribuzione laterale delle specie chimiche presenti (*imaging*), infine attraverso l'analisi in *depth profiling* si determina la distribuzione in profondità delle specie chimiche presenti.

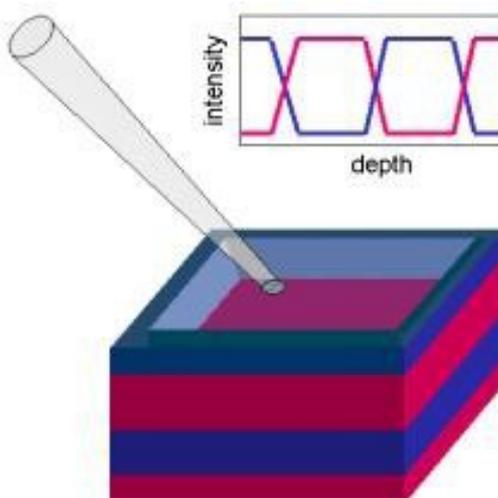


Figura 2.4 - Analisi in *Depth Profiling*

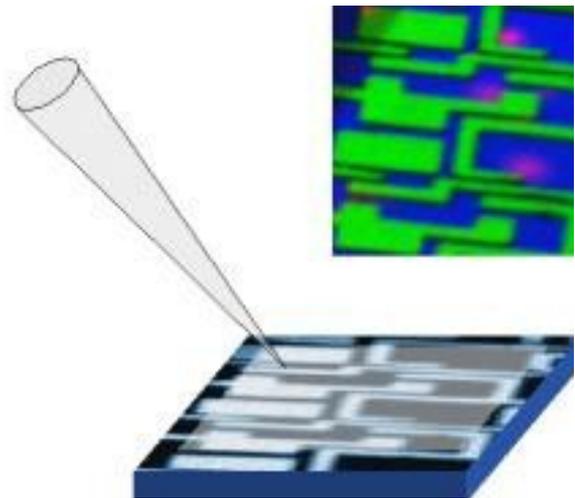


Figura 2.5 – *Imaging*

La spettrometria di massa di ioni secondari è generalmente una *tecnica distruttiva*, poiché interagisce con il campione alterandolo. Tuttavia a seconda dell'intensità del processo di erosione si può distinguere tra *SIMS dinamico* e *SIMS statico*. Il SIMS dinamico, pur essendo una tecnica distruttiva, ha una maggiore sensibilità e permette la quantificazione dei risultati. L'interazione del fascio primario con il campione avviene in condizioni più riproducibili nel SIMS dinamico.

Caratteristiche del SIMS Dinamico		Caratteristiche del SIMS Statico	
Alta sensibilità (fino a 1 ppb)	V	Buona sensibilità (fino a 1 ppm)	V
Rilevazione di tutti gli elementi e isotopi da H a U (1÷500 amu)	V	Rilevazione di tutti gli elementi e isotopi anche di materiali organici	V
Nessuna informazione sui legami chimici	X	(1÷10.000 amu) Qualche informazione sui legami chimici	V
Buona risoluzione spaziale	V	Buona/discreta risoluzione spaziale	V
Tecnica distruttiva	X	Tecnica "non" distruttiva	V
Permette la quantificazione	V	Difficile la quantificazione	X
Richiede medio/alto vuoto (circa 10 ⁻⁶ Pa)	X	Alto vuoto (circa 10 ⁻⁹ Pa)	X
Tempo di analisi: sec/min	V		

Nel SIMS statico si ha comunque l'alterazione della superficie del campione, anche se questa è assai limitata. In quest'ultimo sono necessari tempi di analisi (tempi di erosione) di alcune ore per "erodere" interamente il primo strato molecolare.

Questa tecnica è molto utilizzata per la caratterizzazione ad esempio di: polimeri, materiali biologici e sistemi prodotti attraverso tecniche di litografia. Dal nostro punto di vista è considerata tra le più utili per analizzare monostrati ultrasottili di molecole, in particolare questa tecnica è ampiamente utilizzata per lo studio dei SAM (Self Assembled Monolayer), in quanto ci permette di verificare la presenza dei sistemi molecolari sulla superficie (6). Inoltre sfruttando la modalità di imaging è possibile verificare l'effettivo buon esito di una deposizione di un sistema tramite una procedura di *Micro-contact printing* sfruttando direttamente il contrasto molecolare e mappando la distribuzione delle specie presenti.

2.3 Spettroscopia elettronica a raggi X

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) (7) è una tecnica analitica che permette di determinare le specie chimiche presenti sulla superficie di un campione. Questa tecnica è largamente utilizzata sia in ambito scientifico, sia in ambito industriale (studi sulla corrosione, ossidazione, catalisi e microelettronica) (8) in particolare perché riesce a fornire informazioni sulla presenza di un elemento e del suo "intorno chimico"

ovvero, sul suo stato di ossidazione e sui suoi legami chimici fornendo un'identificazione della composizione chimica della superficie. Il principio su cui si basa questa tecnica è quello dell'effetto fotoelettrico (9), questo consiste nell'emissione di elettroni dai materiali quando questi sono esposti ad una radiazione elettromagnetica (nel range dei raggi X), ovvero di energia superiore a quella di legame (Binding Energy, BE) degli elettroni al nucleo. Gli elettroni generati in questo modo vengono detti fotoelettroni, e considerando di essere in una approssimazione monoelettronica, l'energia che li caratterizza può essere espressa come:

$$BE = h\nu - KE - \Phi$$

dove $h\nu$ è l'energia della radiazione incidente, KE indica l'energia cinetica del fotone estratto e Φ è la funzione di lavoro dello spettrometro mentre BE è appunto la Binding Energy, l'energia di legame dell'elettrone emesso per effetto fotoelettrico.

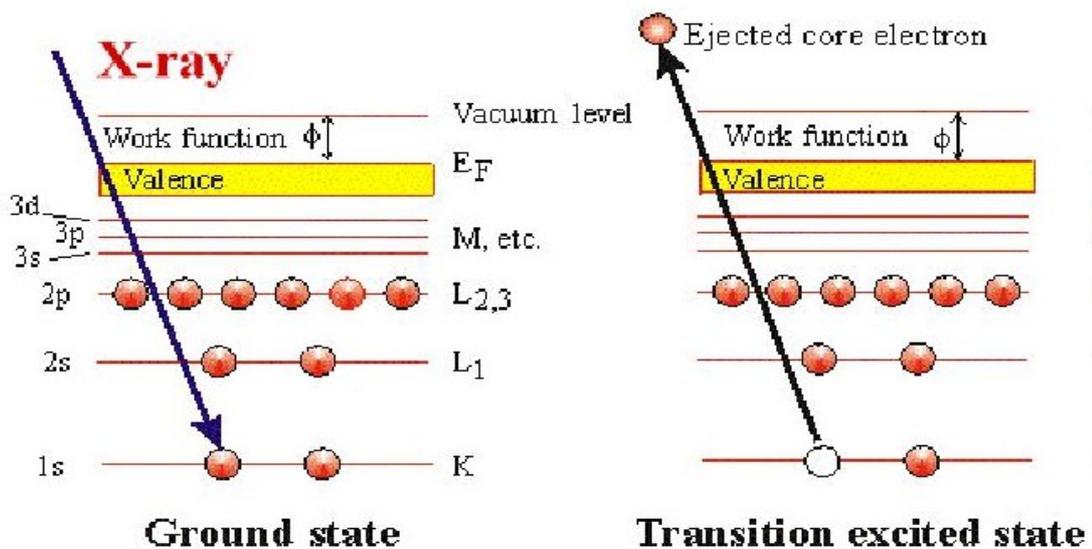


Figura 2.6 - Processo di fotoemissione in misure XPS

In uno spettrometro XPS tradizionale i raggi X sono prodotti in una "sorgente" accelerando elettroni (ottenuti per via termoelettrica) su un anodo costituito da un filamento metallico. La radiazione che si va a generare è composta da una parte di fondo (bremsstrahlung) e da una parte caratteristica del metallo che costituisce l'anodo

(generalmente Mg, che produce una radiazione di 1253.6 eV, oppure Al che produce raggi X di 1486.6 eV) e che può essere selezionata mediante un monocromatore oppure tramite opportuni filtri.

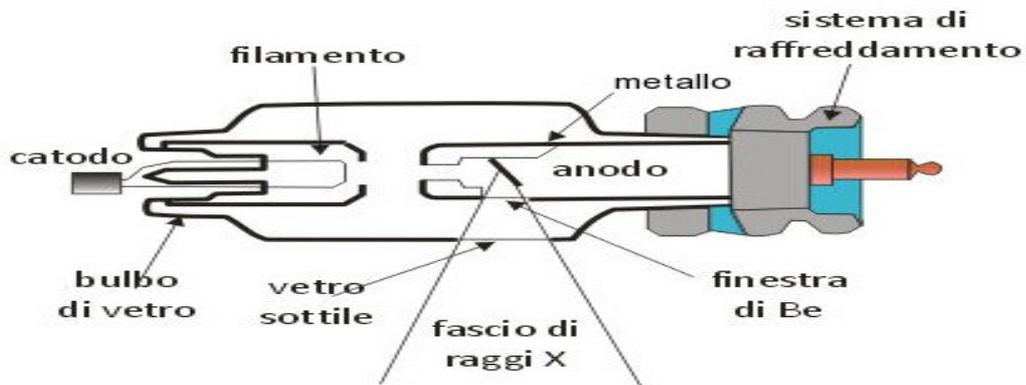


Figura 2.7 - Tubo per la produzione di raggi X

I raggi X così generati causano l'espulsione dei fotoelettroni che vengono di seguito raccolti da un sistema di lenti elettrostatiche e dispersi da un analizzatore elettrostatico (costituito da due emisfere concentriche, detto "ESA" da Electrostatic Sample Analyzer). L'analizzatore elettrostatico seleziona gli elettroni in base alla loro energia cinetica (KE), questo è possibile andando a variare la differenza di potenziale tra le due emisfere, in questo modo si modifica la traiettoria degli elettroni e soltanto quelli con uno specifico valore di KE riescono a raggiungere il detector; ogni valore di KE corrisponde ad un valore preciso di BE e riportando l'intensità del segnale ottenuto (come conteggio di elettroni) rispetto alla BE è possibile ottenere uno spettro XPS.

Le principali fonti di errore nel quale possiamo incorrere in misure XPS, sono generate dalle impurezze della superficie, oppure possono derivare da fenomeni antagonisti alla fotoemissione dell'elettrone. Le principali impurezze superficiali sono dovute al carbonio adventizio e all'ossigeno proveniente da fonti inquinanti quali la stessa umidità dell'aria a cui sono esposti i campioni preparati *ex situ*.

Per quanto riguarda i fenomeni di emissione antagonisti a quello fotoelettrico è sicuramente da considerare l'effetto Auger, che causa la comparsa di ulteriori segnali talvolta utili al riconoscimento delle specie presenti, ma molto spesso negativo poiché

maschera la presenza di specie presenti in tracce che risultino a BE confrontabili.

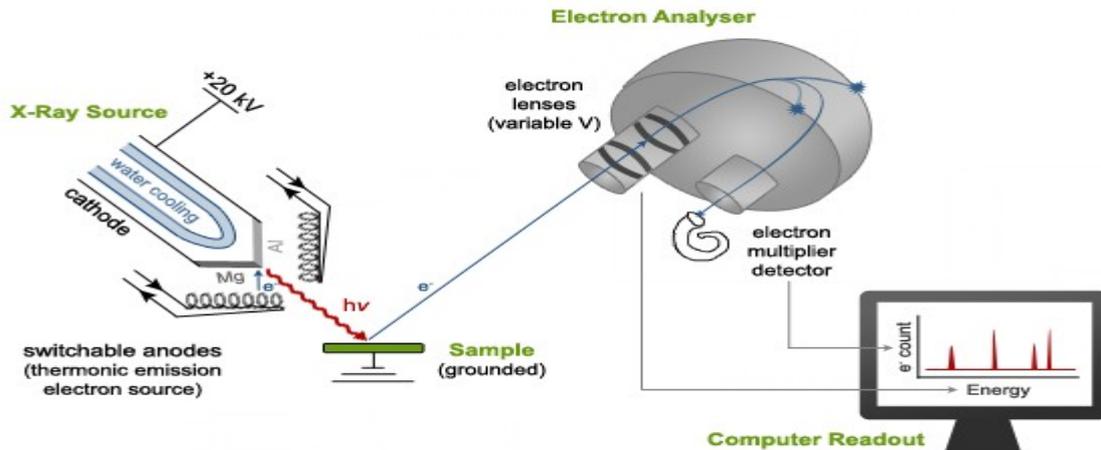


Figura 2.8 - Schema di un apparato XPS

L'effetto Auger è dovuto all'eccitazione di un secondo elettrone da parte di un elettrone eccitato per effetto della radiazione incidente che cede la sua energia anziché venire espulso direttamente. L'elettrone "Auger" riesce così a raggiungere il livello di vuoto e a fuoriuscire dalla materia.

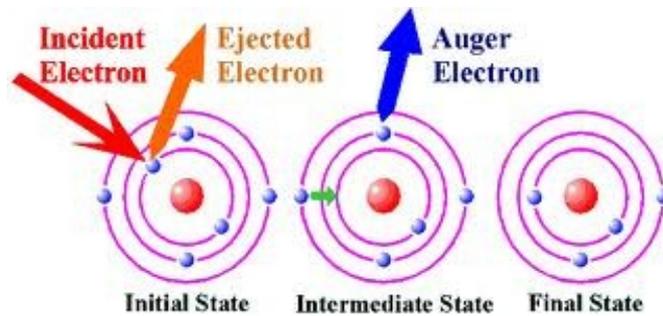


Figura 2.9 - Schema semplificato dell'effetto Auger

Come già specificato la tecnica XPS ci permette di determinare il tipo, la concentrazione e lo stato chimico degli atomi presenti sulla superficie, per questi motivi l'XPS è utilizzata come mezzo potentissimo per investigare strati sottili superficiali. Lo studio per esempio di sistemi monostrato autoassemblati con la tecnica XPS ci permette di dimostrare la formazione di un legame covalente tra l'atomo di zolfo del gruppo di testa e il substrato di oro (10).

L'accuratezza in analisi quantitative tramite XPS dipende da molti parametri, tra cui: il rapporto segnale/rumore, l'intensità dei picchi, il fattore di sensibilità della specie analizzata, l'omogeneità della superficie e il deterioramento della superficie dovuta all'analisi. Generalmente si raggiunge un'accuratezza quantitativa percentuale compresa tra il 90-95% sui picchi maggiori in condizioni ottimali, mentre in condizioni di lavoro standard l'accuratezza varia dall'80% al 90%. Se si vanno a considerare i segnali più deboli, cioè quelli che hanno intensità del picco il 10-20% del segnale più intenso, si vede che la precisione quantitativa è del 60-80% del valore reale.

L'utilizzo di uno strumento XPS non si limita solamente all'analisi di tipo quantitativo è infatti possibile effettuare misure ad angolo radente, cioè raccogliendo i fotoelettroni ad un grande angolo rispetto alla superficie del campione. L'analisi ad angolo radente si esegue solitamente ruotando il campione rispetto all'analizzatore in modo opportuno e consente di essere maggiormente sensibili ai primi strati presenti in superficie ed ad esempio valutare lo spessore dei film e la presenza di specie diverse a profondità diverse. Consente inoltre di valutare l'orientazione delle molecole o delle nanostrutture presenti in superficie (11).

2.4 Microscopie a scansione si sonda

Il microscopio a forza atomica (AFM), è una tecnica di microscopia inventata nel 1986 da Gerd Binnig, Calvin Quate e Christopher Herber (12).

La sua scoperta ha seguito di poco quella della microscopia ad Effetto Tunnel, Scanning Tunneling Microscopy (STM) (13), che ha permesso di raggiungere risoluzioni sub-nanometriche in campioni conduttori. La microscopia AFM ha consentito di raggiungere risoluzioni quasi comparabili anche con campioni isolanti.

Le tecniche AFM ed STM fanno parte delle microscopie a scansione di sonda (Scanning-Probe Microscopies, SPMs), che si differenziano tra loro per il tipo di sonda e di interazione sonda-campione sfruttata, mentre in ognuna si individuano delle parti comuni: il sistema di movimentazione, il sistema di *dumping* (smorzamento) delle

vibrazioni ed il sistema di feedback e ricostruzione dell'immagine.

In tutte le microscopie SPM la distanza tra la sonda e il campione è mantenuta ridottissima (0.1-10 nm). Si riesce a mantenere tali distanze utilizzando traslatori basati su materiali piezoelettrici, che sfruttando il principio piezoelettrico inverso hanno la capacità di variare le proprie dimensioni se sottoposti ad un campo elettrico. Questo fenomeno, oltre che essere stato osservato in materiali cristallini naturali come il quarzo, si verifica anche in sistemi policristallini "piezoceramici" comunemente usati per questo scopo. In questo caso il materiale sinterizzato viene trattato con un processo di "pooling" (riscaldamento in campo elettrico e successivo raffreddamento) che induce una polarizzazione al materiale finale. Tali sistemi vengono quindi utilizzati per la costruzione di "scanners", motori che consentono la traslazione X, Y, Z del campione durante una misura SPM.

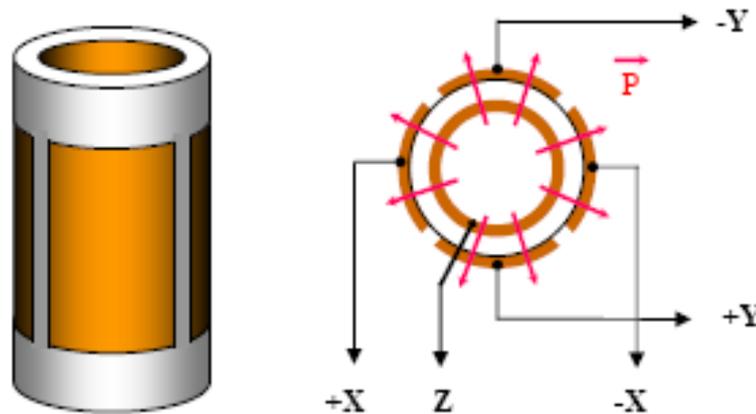


Figura 2.10 – Struttura di uno scanner tubolare

Il reale comportamento delle piezoceramiche si discosta dal comportamento ideale: uno dei problemi principali è quello relativo all'invecchiamento, che porta ad un decadimento delle proprietà piezoelettriche, che determina effetti di non-linearità nella risposta delle piezoceramiche cioè deformazioni non proporzionali al campo elettrico applicato. Per questi motivi è necessario effettuare periodicamente la calibrazione dello strumento e in ogni caso ricorrere a correzioni post-misura (es. correzione del background). Durante le analisi SPM possono inoltre essere visibili

fenomeni di *drift*, dovuti ad un “effetto memoria” nei piezoelettrodi o a distorsioni termiche del campione che causano un ritardo nello spostamento effettivo registrato.

Le vibrazioni esterne sono un altro grande problema per le microscopie SPM. In ogni microscopio a sonda l'insieme meccanico punta-campione è un sistema oscillante, quindi vibrazioni meccaniche ad una certa frequenza possono andare ad influenzare le distanze tra campione e sonda, portando ad avere un periodico rumore di fondo nelle immagini acquisite; inoltre sollecitazioni esterne (rumore) possono indurre istantanee variazioni di questa distanza alterando il processo di *imaging*. Per questi motivi sono stati sviluppati sistemi antivibrazione che si dividono in passivi e attivi. Il primo tipo di isolamento è basato sul disaccoppiamento del sistema tramite sospensione su molle elastiche o camere d'aria. I sistemi antivibrazionali attivi sono costituiti da sensori di vibrazioni e attuatori, che stabilizzano in retroazione la piattaforma dove è montato lo strumento.

L'immagine in ogni sistema SPM viene costruita punto per punto. Lo scanner percorre (seguendo un percorso detto a *raster*) tutta la superficie del campione registrando per ogni punto X,Y anche la coordinata Z che viene controllata attraverso un sistema di feedback che mantiene costante l'interazione punta campione (modalità a interazione costante) oppure mantenendo la punta da una Z costante e registrando direttamente l'interazione punta-campione (modalità ad altezza costante). Per rendere operativa la prima modalità è necessario impostare un valore di riferimento detto *set-point*, il sistema poi risponderà in base alla variazione di questo parametro imponendo allo scanner uno spostamento Z che viene di seguito registrato permettendo al computer la ricostruzione di ogni coordinata X, Y, Z della superficie.

2.4.1 Microscopia a forza atomica

Ogni microscopia SPM si differenzia per il tipo di sonda utilizzata. Nel caso dell'AFM, la parte fondamentale dello strumento è costituita da una microleva (*cantilever*), alla cui estremità è montata una punta.

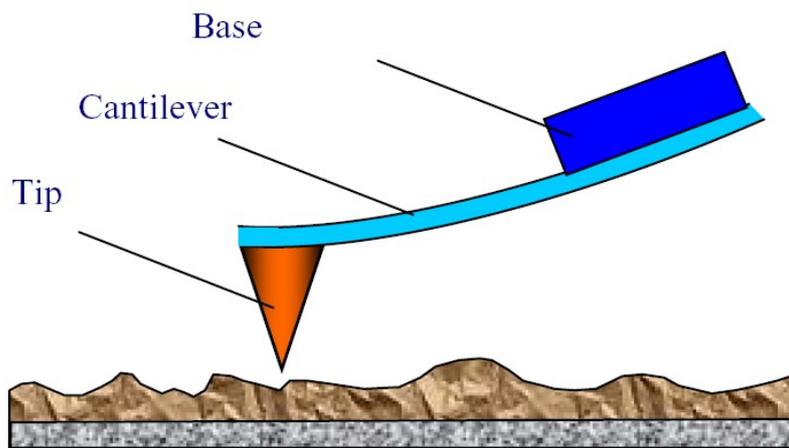


Figura 2.11 – Cantiliver di un microscopio AFM

L'interazione punta-campione, dovuta a forze di Van der Waals, provoca una deflessione della cantiliver. La curva forza-spostamento (figura 2.12) che si ottiene evidenzia la presenza di zone in cui prevale una forza attrattiva e zone in cui prevale una forza repulsiva; entrambi questi regimi di interazione possono essere sfruttati in AFM per poter estrarre informazioni circa la distanza punta-campione e altre proprietà locali della superficie investigata. Da queste interazioni è possibile ricostruire mappe della morfologia del sistema e la distribuzione delle proprietà del campione.

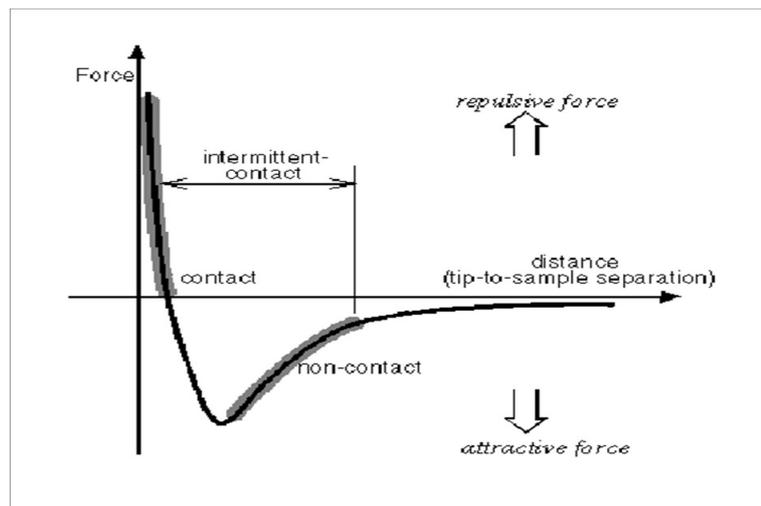


Figura 2.12 – Curva forza-spostamento

Variazioni della distanza punta-campione ovvero dell'interazione registrata possono essere rilevate misurando la deflessione della *cantiliver*. La deflessione è misurata mediante il principio della leva ottica con un sistema laser a bassa potenza focalizzato sul retro della *cantiliver* e riflesso su di un detector a quattro quadranti. Questo dispositivo può misurare due tipi di grandezze: la deflessione verticale della punta e repulsiva e la torsione, dovuta alla componente laterale delle interazioni punta-campione.

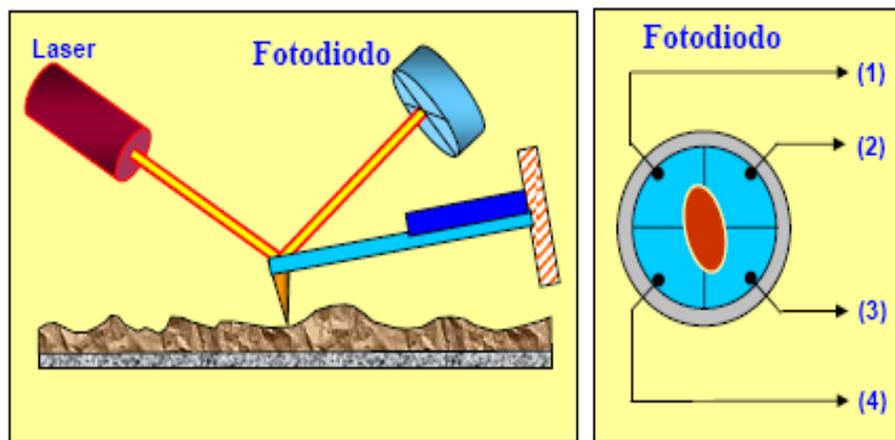


Figura 2.13 – Schema per rilevare le flessioni della leva con metodo ottico

I metodi di misura usati in AFM si dividono in modalità dette “in contatto” e modalità di “non contatto”. Nel primo caso la punta viene mantenuta in contatto diretto con la superficie e si possono fare misure sia a forza costante che a distanza costante. Durante una scansione a forza costante il sistema di retroazione garantisce una flessione costante della *cantiliver* e quindi una forza di interazione. In questo caso la forza applicata dal sistema di retroazione risulta essere proporzionale in ogni punto della superficie alla quota topografica.

Le scansioni a distanza costante vengono eseguite con il sistema di retroazione disattivato, in questo caso la punta si muove mantenendo costante la distanza dal campione e la deflessione della leva risulta essere proporzionale alla forza di interazione.

L'uso di una di queste due tecniche porta con se vantaggi come la rapidità di scansione,

l'elevata risoluzione ottenuta e la possibilità di analizzare campioni molto rugosi, allo stesso tempo si deve tener conto del fatto che la forza applicata può portare al danneggiamento dei campioni, quindi tale modalità non si presta per analisi di campioni "soft".

Per le misure in non contatto, la punta non tocca il campione, ma viene fatta oscillare (con un sistema piezo aggiuntivo) ad una frequenza uguale alla sua frequenza di risonanza. L'oscillazione viene modificata dalla forza di interazione tra campione e punta, tali variazioni dell'oscillazione ci fornisce informazioni sulle caratteristiche del campione. Con questo modo operativo si evitano danneggiamenti del campione ma allo stesso tempo si ha una più bassa risoluzione e tempi di scansione più elevati.

Infine è possibile effettuare una scansione in modalità di semi-contatto o *tapping mode*. In questo caso la punta viene fatta oscillare alla sua frequenza di scansione, e mantenuta a una distanza dal campione tale da toccare il campione solo nel minimo della sua oscillazione. Quello che si misura in questo caso, oltre alla topografia del campione (registrata imponendo una costante ampiezza di oscillazione della punta) è lo sfasamento dell'oscillazione (contrasto di fase), dovuto a locali differenze nell'interazione punta campione (durezza o differente composizione); questa tecnica porta ad una buona risoluzione soprattutto per i campioni facilmente danneggiabili, ma allo stesso tempo le scansioni sono lente.

2.5 Riferimenti bibliografici

1. Riviere J. C. (1990) *Surface Analytical Techniques*. Oxford (UK): Oxford University Press.
2. Mannini M., Bonacchi D., Zobbi L., F. M. Piras, E. A. Speets, A. Caneschi, A. Cornia, A. Magnani, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, R. Sessoli, D. Gatteschi (2005) *Nano Letters* - n. volume 5 - pp. da 1435 a 1438.
3. Benninghoven A. *Surf. Sci.* 1973, 35, 427-457.
4. Reed N.M. and Vickerman J. C. *Weinheim*, 1993, 12, 46-48

5. Belu A. M. et al. 2003, 24 3635-3653.
6. Graham D. J. and Ratner B.D. *Langmuir* 2002, 18, 5861-5868.
7. Gilmore, I. S. *Surface Analysis* John Wiley & Sons, Ltd., 2009; p. 666.
8. Whitesides, G. M.; Love, J. C. *Scientific American* 2001, 39.
9. Einstein A. *European Journal of Physics*. 1905, 17, 132-148.
10. Bourg, M.-C.; Badia, A.; Lennox, R. B. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000, 104, 6562-6567.
11. Laibinis, P. E.; Fox, M. A.; Folkers, J. P.; Whitesides, G. M. *Society*. 1991, 3167-3173.
12. Binning G., Quate C. F., Gerber C., *Physical Review Letters*; 1986, 9, 930-935.
13. Tersoff J., D. R. Hamann *Phys. Rev. Lett.* 1983, 50, 1998–2001.

3 Tecniche di assemblaggio di molecole su superficie

3.1 Self-assembling monolayer

La possibilità di utilizzare le microscopie a scansione di sonda, ha permesso di poter investigare superfici, in modo da poter osservare direttamente le molecole assorbite e studiarne la struttura bidimensionale assunta a seguito dell'auto-assemblaggio. L'adsorbimento di molecole su superfici è un fenomeno di cui possiamo distinguere due principali tipologie, che si differenziano per le interazioni tra la molecola e la superficie: il *fisisorbimento* nel quale l'adsorbato conserva essenzialmente inalterata la sua struttura elettronica originale, e il *chemisorbimento* nel quale si ha un'alterazione dei livelli elettronici dell'adsorbato causata da una forte interazione tra superficie e molecola. Qualitativamente nel chemisorbimento si ha formazione di veri e propri legami chimici tra molecola e superficie. In questo lavoro di tesi siamo interessati principalmente alle caratteristiche del processo di chemisorbimento. Questo processo si basa su specifiche interazioni di gruppi funzionali specificamente scelti in base alla superficie che si intende usare. Le caratteristiche di queste superfici "funzionalizzate" derivano direttamente dalle molecole che vi sono depositate, dato che i gruppi funzionali presenti sulle molecole e non interessati nel processo di interazione con il substrato possono risultare attivi sulla superficie a seguito dell'assemblaggio.

I processi di chemisorbimento permettono un elevato controllo della deposizione su superficie, infatti le molecole possono essere ancorate chimicamente alla superficie e la presenza di interazioni più deboli (interazioni di *van der Waals*) garantisce un buon impaccamento laterale e la formazione di un monostrato compatto. Questo meccanismo di interazione a due stadi è ampiamente sfruttato nella tecnica di auto-assemblaggio di monostrati (*self-assembling of monolayers, SAMs*) (1) tramite la quale si possono depositare monostrati ordinati di molecole (Figura 3.1). La struttura della superficie è alla base del processo: l'interazione tra la superficie e la testa

(funzionalizzata chimicamente con una forte affinità per un specifico substrato) è sufficientemente forte da consentire la formazione spontanea di legami covalenti o ionici, mentre le interazioni laterali (instaurate dall'unità spaziatrice) tra molecole adiacenti determinano un auto-assemblaggio di queste molecole in strutture bidimensionali. La parte terminale (gruppo di coda) gioca infine un ruolo critico nell'assemblaggio e le sue proprietà interfacciali influenzano l'ancoraggio alla superficie (2) modificandone l'impacchettamento. Il meccanismo di auto-assemblaggio può essere descritto come un processo in due step: il primo step è caratterizzato da una rapida interazione tra i gruppi di testa e la superficie quando uno specifico substrato viene immerso in una soluzione (generalmente con concentrazioni dell'ordine di $10^{-3}M$) di molecole funzionalizzate con uno specifico gruppo di testa; nel secondo step di reazione, l'interazione laterale procede più lentamente e permette grazie ad un processo auto-correttivo un'organizzazione bidimensionale.

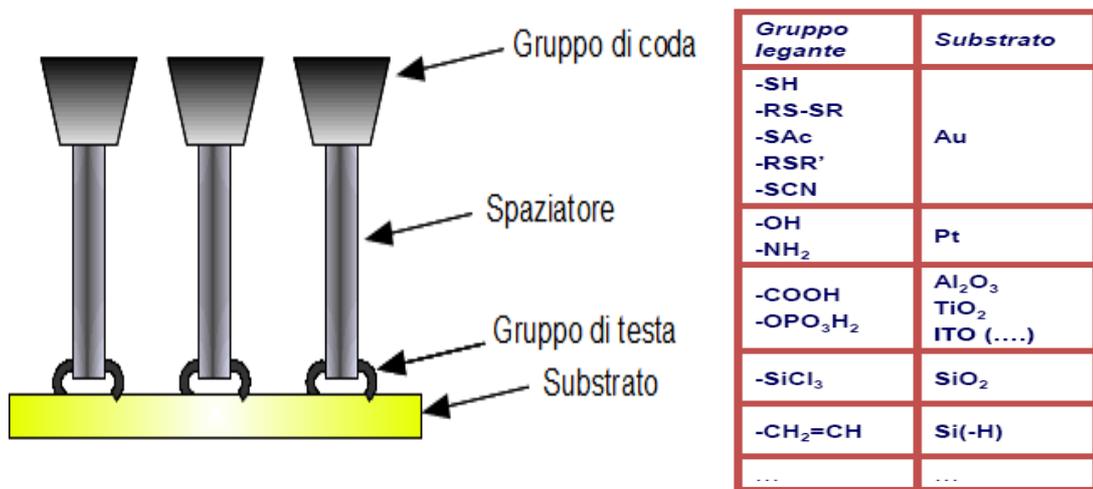


Figura 3.1 - Struttura schematica di un monostrato auto-assemblato (sinistra) e tabella delle principali unità "linker" per specifiche superfici (destra)

Dopo che è avvenuta la formazione del deposito, il substrato funzionalizzato, viene estratto dalla soluzione e lavato con solventi puri, in modo da eliminare i possibili accumuli di sostanza dovuti a fenomeni di fisisorbimento. L'approccio appena illustrato

possiede grandi potenzialità, questo perché consente l'utilizzo di vari substrati, incubazione con diversi gruppi di testa e spaziatori in funzione del tipo di gruppo di coda da depositare su uno specifico supporto. Inoltre è possibile utilizzare sostanze prefunzionalizzate che consentono di eseguire reazioni direttamente sulla superficie grazie a gruppi funzionali pendenti, questa variante ci offre alternative interessanti in particolare per quanto riguarda i metodi di preparazione. Questo modo di operare ci permette di introdurre su superfici ogni tipo di gruppo funzionale, e questo è alla base del continuo sviluppo di questa tecnica.

Le strutture dei SAM sono individuabili utilizzando tecniche di microscopia a scansione di sonda come la microscopia a forza atomica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) e microscopia a effetto tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*). La tecnica STM ha reso possibile la comprensione dei meccanismi di formazione del SAM, evidenziando le importanti caratteristiche strutturali che conferiscono ai SAMs la loro integrità. L'AFM invece offre uno strumento altrettanto potente senza la limitazione di avere dei substrati conduttori o semi-conduttori. L'AFM è stato utilizzato per determinare la morfologia, anche a livello molecolare, la funzionalità chimica, la conduttanza, le proprietà magnetiche, la carica superficiale e le forze di attrito. Lo studio dei SAMs è svolto anche attraverso alcune tecniche di diffrazione e spettroscopiche (3-4).

Le applicazioni delle tecniche di auto-assemblaggio in nanotecnologia sono molteplici. Ad esempio i SAMs sono infatti utilizzati nel campo della protezione dei materiali, dove vengono sfruttati per prevenire il fenomeno della corrosione(5), allo stesso tempo trovano impiego come "*building block*" in sensori e biosensori(6). Trovano impiego anche nel campo dell'elettronica, dove sono utilizzati all'interno di transistor e interruttori (7). Nel campo della nano/micro ingegneria molecole "autoassemblanti" sono utilizzate come inchiostro nelle operazioni di *microcontact printing* e come *resist* nei processi di fotolitografia (8). In campo medico sono sfruttati principalmente come "*building block*" per la progettazione di nuovi trasportatori biomolecolari da utilizzare

per saggi di riconoscimento (9). Alcune di queste applicazioni sono schematizzate in Figura 3.2

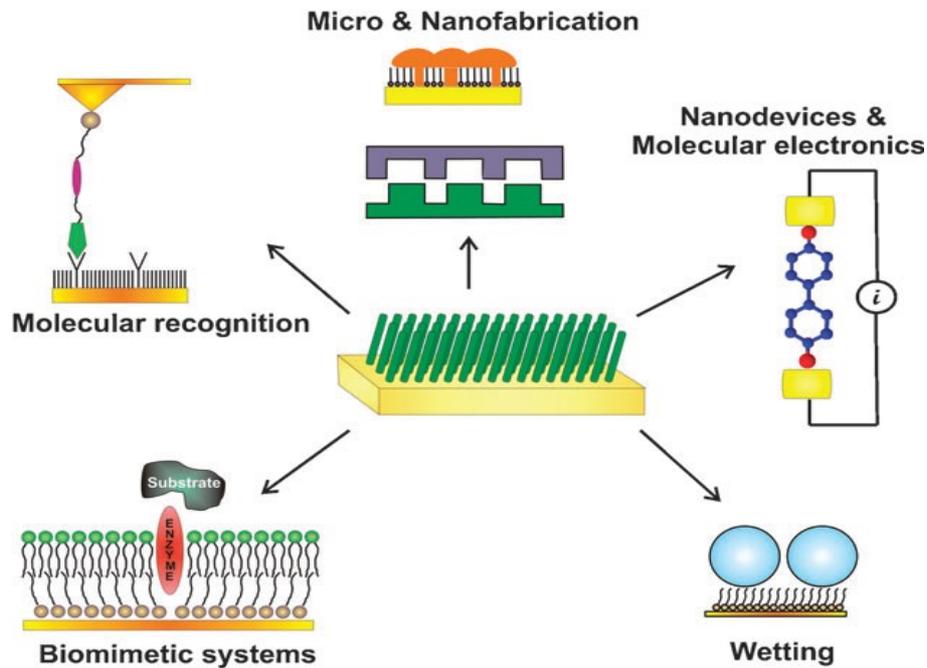


Figura 3.2 - Alcune applicazioni dei SAMs in nanotecnologia

Di seguito descriveremo una particolare classe di SAM, basata su derivati dello zolfo come gruppi di testa, e superfici di oro come substrati.

I SAMs di tioli cresciuti su superfici metalliche e in particolare su oro, hanno ottenuto una notevole attenzione, questa è dovuta principalmente alla semplicità con il quale vengono prodotti e all'elevata stabilità che possiedono, caratteristica dovuta alla forza del legame S-Au (~ 60 kcal/mol) (1). Fin dal momento in cui sono stati scoperti, nei primi anni '80, i SAMs su oro dei tioli sono stati intensamente studiati, per questo oggi è presente un'ampia letteratura (1,10) sull'affinità di composti contenenti zolfo e superfici di metalli di transizione. Probabilmente i monostrati autoassemblati dei quali si hanno più informazioni, sono quelli costituiti partendo da tioli alifatici (1,11) cresciuti su superfici di Au(111). L'auto assemblaggio dei tioli sull'oro è facile da eseguire e può essere ottenuto sia in fase gassosa che in soluzione, quest'ultima è diventata la più

utilizzata per la sua semplicità. In genere l'adsorbimento avviene immergendo la superficie di oro in soluzioni 10-1000 μM di tioli, il tempo necessario per l'adsorbimento che dipende dalla natura delle molecole: tempi che vanno da 2 ore a 12 ore sono necessari per ottenere un SAM ben ordinato di un alcantiolo a catena lunga, mentre per alcantioli a catena corta possono essere necessarie anche 24 ore. Il meccanismo proposto da Ulman (1) per la formazione di SAM da alcantioli, può essere considerata come un'aggiunta ossidativa del legame S-H sulla superficie di oro (Reazione 3.1), seguita da una eliminazione riduttiva di idrogeno, trasformando così il tiolo in tiolato.



Reazione 3.1 - Schema di aggiunta ossidativa del legame S-H sulla superficie di oro

Il gruppo tiolato riveste un'importante ruolo, dato che è considerato come la specie adsorbente del SAM, tuttavia ancora oggi non è certo che questo meccanismo sia quello corretto in quanto recenti studi hanno evidenziato la presenza di altri possibili meccanismi di reazione (12-14). Nonostante questo è possibile provare l'effettiva formazione del legame Au-S attraverso una misura di spettroscopia a fotoelettroni di raggi X. L'utilizzo di questa tecnica ci consente di vedere che il segnale dello zolfo è simile a quello del gruppo tiolato.

E' noto come un monostrato autoassemblato su substrato di oro possa avere diverse organizzazioni superficiali, gli elementi che le differenziano sono la distanza tra le molecole e l'angolo tra monostrato e substrato. Attraverso vari studi (1) si è scoperto che l'organizzazione preferenziale di tioli su superfici di Au(111) è la $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. La simmetria degli atomi di zolfo in questo tipo di reticolo è esagonale, il che porta gli atomi di zolfo adiacenti ad una distanza di 4,97 Å, mentre l'angolo tra i reticoli degli atomi di oro e di zolfo è di 30° , vedi figura 3.3. Sono state osservate anche altre organizzazioni possibili per questa classe di composti su Au (111), queste sono: $c(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})$, $c(1\sqrt{3}\times\sqrt{3})$, $h(5\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ e $c(3\times 2\sqrt{3})$ (26,31).

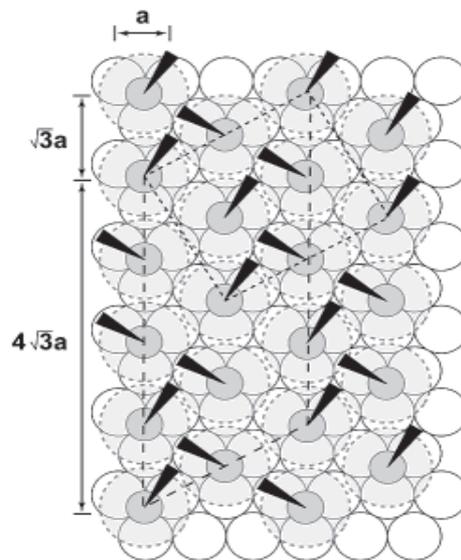


Figura 3.3 – Schema di arrangiamento $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ di tioli su Au(1 1 1)

Anche i disolfuri possono interagire con la superficie dell'oro andando a formare monostrati autoassemblati (15) dando luogo a legami R-S-Au analoghi a quelli dei semplici tioli, i vantaggi che si hanno con i disolfuri sono legati alla minore reattività nei confronti delle altre funzionalità della molecola da assemblare. La loro bassa solubilità li rende difficili da usare in soluzione, e i loro precipitati possono portare alla formazione di multistrati sul substrato (15). Un'alternativa interessante è rappresentata dai tiacetili, questi infatti sono stabili all'aria, sono più solubili dei disolfuri e sono idrolizzabili *in situ*. Questi possono essere deprotetti direttamente per interazione con il substrato o tramite catalisi basica eseguita con NH_4OH che rimuove la funzione acetilica, permettendo così la formazione di monostrati autoassemblati.

Nella maggior parte degli articoli reperibili in letteratura, i SAMs di tioli su oro sono descritti come monostrati perfetti, dove gli atomi risultano essere particolarmente ordinati sulla superficie. Tuttavia questa è una situazione ben lontana dalla realtà, infatti i SAMs sono caratterizzati da alcuni tipi di difetti che hanno un'influenza importante sulla loro efficienza in determinate applicazioni. Possono essere adottate delle strategie per minimizzare questi difetti, ma questi saranno comunque presenti. I difetti più evidenti sono i *pinholes* che corrispondono a delle porzioni più profonde del

monostrato sulla superficie di oro che si sono formate durante il processo di adsorbimento. La presenza di *pinholes*, può anche derivare da difetti del reticolo molecolare causati ad esempio dai limiti di inclinazione, dai difetti di impacchettamento e dalle possibili rotazioni dei legami che inducono anche difetti di linea e zone di disordine nel monostrato. E' possibile trovare inoltre regioni dove le molecole possiedono un certo grado di disordine. Tra queste rientrano tutte quelle zone dove le molecole hanno le loro catene idrocarburiche non completamente estese. Altri difetti sono rappresentati dalle zone di confine che delimitano due domini ognuno dei quali caratterizzato da una diversa orientazione delle catene. Infine si possono trovare regioni dei SAMs in cui mancano non sono presenti le molecole, queste sono più frequenti per alcantioli a catena corta dato che le interazioni tra le catene sono più deboli, rispetto agli alcantioli a catena lunga.

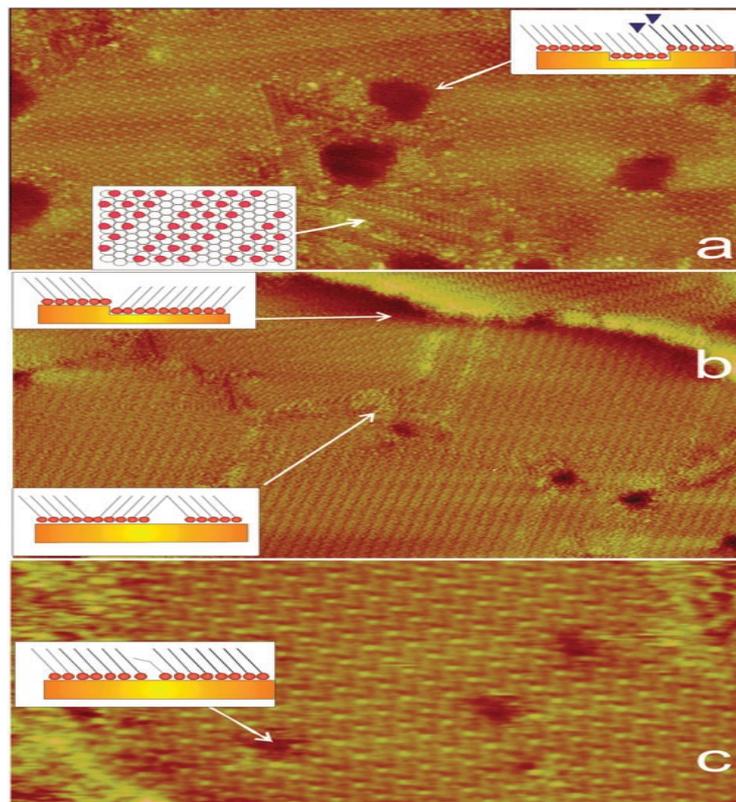
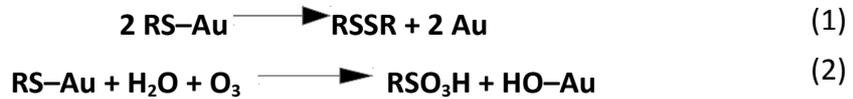


Figura 3.4 - Immagini STM alcantioli su Au(111), mostrano diversi tipi di difetti (a) righe mancanti e zone di vacanza, (b) domini confinanti, (c) difetti molecolari (*pinholes*)

La stabilità chimica di questi SAMs è uno dei problemi più importanti per tutte quelle applicazioni che li vedono impiegati in ambiente acquoso e in condizioni ambiente. Ci sono infatti chiari segni della degradazione dei SAMs in condizioni ambiente, che seguono il seguente andamento:



Il gruppo disolfato (1) e solfonato (2) non sono chemisorbite alla superficie di oro e quindi possono essere facilmente rimosse, quindi queste reazioni portano ad un rapido deterioramento dei SAMs (16). Sono stati condotti alcuni studi per capire quali sono i fattori che determinano una degradazione dei SAMs ed è stato visto che la degradazione diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena, mentre aumenta diminuendo la dimensione dei granelli di oro (17,18). E' stato scoperto che lasciando questi SAMs in condizioni ambiente per un tempo di due settimane gran parte dei tioli si trasformano in gruppi solfonati, mentre non sono stati riscontrati cambiamenti nella struttura dell'atomo di zolfo dell'ottantiolo su oro dopo che questo è stato mantenuto in condizioni di UHV (Ultra high vacuum), per un periodo di tempo simile (19).

3.2 Microcontact Printing (μ CP)

Le tecniche di micro-fabbricazione rivestono oggi un ruolo importante nelle tecnologie informatiche, in micro-elettronica, sensoristica, micro-elettromeccanica ed in molti altri campi dove l'obiettivo del "costruttore" coinvolga la riduzione delle dimensioni della componentistica strumentale. La più diffusa delle tecniche di microfabbricazione è sicuramente la litografia ottica (20). Questa tecnica permette di ottenere strutture bi- e tri-dimensionali tramite fasi successive di deposizione e rimozione selettiva di film sottili o parti del substrato. La procedura si basa sulla deposizione di un "resist", sostanza che subisce un'alterazione a seguito dell'esposizione alla luce UV. Utilizzando opportune maschere è possibile trasferire un disegno geometrico sul substrato. Il photoresist è un polimero fotosensibile e può essere di due tipi. Un *positive resist* diventa più facilmente rimovibile nelle zone esposte alla luce, mentre un *negative*

resist in quelle zone diventa più resistente, opportuni trattamenti di sviluppo permettono di rimuovere le parti meno stabili. Le maschere sono lastre, generalmente di quarzo, con zone di trasparenza e di opacità in corrispondenza del disegno geometrico da riprodurre.

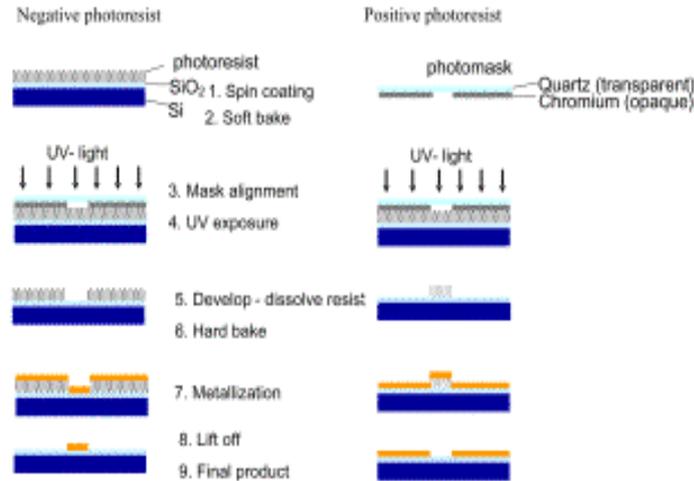


Figura 3.5 – Schema di un processo fotolitografico

A questo tipo di litografia si sono affiancate recentemente nuove tecniche dette di litografia soft, che promettono di fornire risultati comparabili e talvolta minori riducendo i costi di produzione. Purtroppo questa tecnica presenta alcune limitazioni, tra le quali il costo elevato richiesto per ottenere strutture di dimensioni inferiori ai 50 nm (utilizzando una strumentazione di costo medio la risoluzione massima che si riesce a raggiungere si aggira intorno a 1-2 μm). Inoltre questo tipo di approccio da buoni risultati solo con materiali inorganici mentre risulta molto complesso utilizzarlo per creare nanostrutture con materiali plastici, ceramici o molecolari.

Queste limitazioni hanno pertanto stimolato la ricerca di tecniche alternative che consentano di raggiungere e superare le prestazioni delle tecniche litografiche tradizionali riducendo i costi di produzione.

Utilizzando raggi X anziché luce UV durante l'esposizione si riesce a raggiungere una risoluzione migliore, vicina ai 15 nm, ma anche in questo caso i costi della

strumentazione sono molto elevati ed è necessario disporre di maschere ad elevata risoluzione per ottenere risultati di questo tipo. Un'altra tecnica utilizzata in litografia è l'*electron beam lithography* (EBL), questo tipo di litografia è un metodo di nanostrutturazione "seriale" in cui un fascio di elettroni finemente collimato viene indirizzato su di un substrato coperto con un resist sensibile agli elettroni. La risoluzione massima ottenibile si aggira intorno a 10 nm. I limiti sono dovuti allo scattering degli elettroni primari e al cammino libero medio degli elettroni secondari nel bersaglio. Gli svantaggi di questa tecnica sono l'alto costo di produzione, i tempi lunghi di produzione, la scarsa praticità dell'apparecchiatura (è necessario eseguire la preparazione in ultra alto vuoto) e le ridotte aree scrivibili (si tratta di una tecnica di litografia seriale). Altre limitazioni che accomunano la fotolitografia e la EBL sono l'inadeguatezza nella funzionalizzazione chimica di materiali e la proibitiva applicazione su superfici non planari (21). Questo stesso tipo di difetto si riscontra in altre tipologie di litografia basate su approcci seriali come quelle basate su tecniche di microscopia a scansione di sonda: evoluzioni dell'AFM e dell'STM consentono infatti di costruire nanostrutture bidimensionali sfruttando etching elettrochimici oppure processi termici e meccanici. In questo particolare caso, le limitazioni legate all'approccio seriale sono state in parte superate utilizzando, la tecnica che prende il nome di Millipede. Questa tecnica progettata e sviluppata dalla IBM si basa sull'utilizzo di 4000 sonde di silicio, disposte in una zona quadrata di 6,4 millimetri di lato. Le punte sono fisse, mentre la superficie si può muovere al di sotto di essi lungo i due assi x e y e mediante riscaldamento selettivo delle singole punte possibile modificare l'altezza di specifiche aree della superficie consentendo il processo di scrittura mentre il processo di lettura delle stesse è effettuato direttamente dalle sonde in una modalità analoga all'AFM.

La necessità operare su scala nanometrica e micrometrica in modo economico ha portato allo sviluppo delle tecniche di litografia soft. Con il termine "litografia soft" ci si riferisce ad una famiglia di tecniche che permettono di replicare o fabbricare strutture utilizzando stampi elastomerici, sulla cui superficie sono presenti rilievi micro o

nanostrutturati (22). Il termine “soft” fa riferimento proprio alle proprietà elastomeriche del supporto che accomuna questo tipo di tecniche. La risoluzione ottenibile nelle diverse tecniche di soft-lithography varia da tecnica a tecnica ma tipicamente raggiunge i 100 nm. La soft-lithography è caratterizzata da una gamma estremamente ampia di materiali strutturabili che spaziano dai polimeri e gels ai self-assembled monolayers fino a proteine e cellule, inoltre sono estremamente economiche e capaci di strutturare superfici molto estese in tempi rapidi. Le tecniche che generalmente rientrano in questa categoria sono le seguenti (23):

- ***Micro Contact Printing (μCP)***
- ***Replica Molding (ReM)***
- ***Micro Transfer Molding (μTM)***
- ***Micromolding in Capillaries (MiMIC)***
- ***Solved Assisted Micromolding (SAMiM)***

In tutte queste tecniche il master è costituito generalmente da una superficie di silicio, lavorata attraverso tecniche di fotolitografia o litografia da fascio elettronico in modo tale da fornire una struttura ben precisa ad un master di partenza.

La tecnica di *replica molding* (ReM) è una procedura utilizzata per ottenere dei negativi in materiale elastomerico a partire da un master, per fare questo viene versato un precursore liquido di un polimero indurente (solitamente un sistema bicomponente costituito da un elastomero ed un crosslinker) sul master. Tipicamente si utilizza il polidimetil silossano, PDMS (vedi descrizione par. 5.4). Tale polimero viene fatto successivamente solidificare tramite riscaldamento oppure irraggiando con radiazione UV. Ne risulta una replica che riproduce il modello originale con perfetta fedeltà, anche con dimensioni delle strutture di pochi nanometri di spessore. Alcuni master particolarmente adatti alla formatura del PDMS sono il PMMA (polimetilmetacrilato) e le novolache, poiché presenta una bassa adesione. Uno stampo in PDMS può essere a sua volta usato come master per la formatura di altri stampi.

Nel *microtransfer molding* (μTM) una goccia di precursore liquido viene posta sopra la

superficie strutturata di un master in PDMS. Il liquido in eccesso viene rimosso soffiando con un getto di azoto. Lo stampo entra in contatto con il substrato e successivamente viene riscaldato o irradiato con luce UV che permette la solidificazione del precursore, con la rimozione del master sulla superficie del substrato resta la microstruttura tridimensionale replica del master stesso. La definizione dei dettagli arriva in questo caso ai limiti del micrometro.

Nel *micromolding in capillaries* (MiMIC) lo stampo viene posato nel verso dei rilievi (in genere canali aperti) presenti sul substrato. Il precursore liquido viene fatto filtrare nei canali per capillarità. Una volta scaldato, o irraggiato con UV, lo stampo viene rimosso e si ottiene un network di canali. Il MiMIC possiede delle limitazioni come la difficoltà di deposizione su lunghe distanze (superiori al cm) a causa delle perdite di carico inoltre le resistenze idrodinamiche potrebbero impedire il riempimento dei canali fino al termine (24). La massima risoluzione che si riesce ad ottenere anche in questo caso è vicina al micrometro.

Il *solvent assisted micromolding* (SAMiM) prevede che si bagnino con un solvente (etanolo, acetone) i rilievi dello stampo in PDMS. Questi vengono successivamente messi a contatto con la superficie del substrato, tipicamente un polimero organico. Il solvente scioglie un sottile film del substrato e il fluido o il gel risultante è premuto contro le strutture in rilievo sul PDMS. Quando tutto il solvente si è allontanato per evaporazione, il fluido solidifica e forma una struttura *patternata* in rilievo. Con questa tecnica si raggiungono risoluzioni di 50 nm.

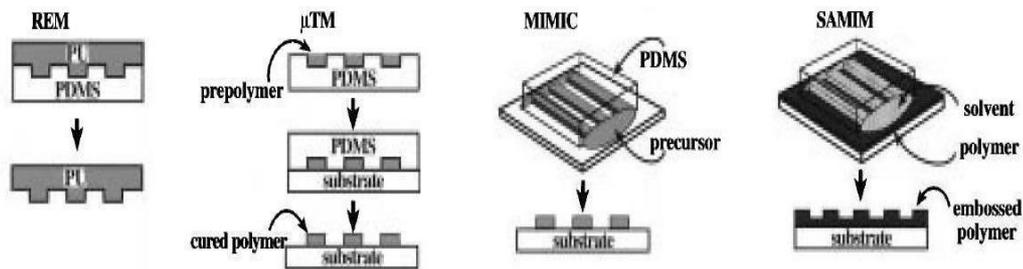


Figura 3.6 – Schemi operativi di tecniche soft-litografiche. Da sinistra a destra: Replica Molding, Microtransfer Molding, Micromolding in Capillaries, Solvent Assisted Micromolding

La tecnica del *microcontact printing* fu proposta per la prima volta da Whitesides che nel 1993. Attraverso questa tecnica si riescono a produrre nelle zone di contatto tra uno stampo e il substrato dei veri e propri SAMs; questo è possibile utilizzando superfici di oro (25), argento (26), rame (27) e silicio (28), senza eccessive difficoltà e limitando notevolmente i costi operativi, queste caratteristiche hanno reso in poco tempo la tecnica particolarmente popolare, ed essa è quindi stata utilizzata sia nel campo della ricerca scientifica di base che nella ricerca per possibili applicazioni tecnologiche.

Il μ CP sfrutta uno stampo elastomerico (preparato mediante una delle tecniche precedenti) come nuovo master per riprodurre le nanostrutture su di un substrato utilizzando un "inchiostro molecolare" che viene trasferito solo nelle zone di contatto tra stampo e superficie. L'inchiostro è costituito da particolari tipi di molecole che presentino gruppi funzionali affini alla specifica superficie su cui stampare secondo la logica descritta nelle tecniche di self-assembling di monostrati. Il materiale che viene solitamente usato per produrre lo stampo è il poli(dimetilsilossano) (PDMS).

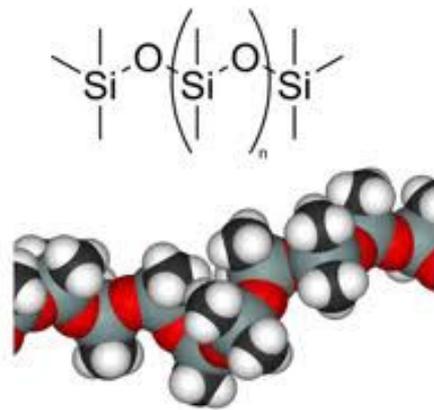


Figura 3.7 – Struttura Poli DiMetilSilossano

Lo stampo viene preparato miscelando il prepolimero liquido e l'agente indurente, il quale è costituito da un agente reticolante di idrosilano contenente un complesso di platino come catalizzatore. A questo punto la miscela viene versata sul master. Lo

stampo viene successivamente cotto alla temperatura di 60°C in modo da favorire l'indurimento e infine viene rimosso dal master, che può essere nuovamente utilizzato per produrre altri stampi. Gli stampi elastomerici sono generalmente fabbricati in PDMS per varie ragioni: innanzitutto il modulo elastico relativamente basso di questo materiale (1,54 MPa per il PDMS "Sylgard 184") permette un ottimo contatto conformazionale anche su superfici rugose o non perfettamente planari (23) senza che lo stampo si rovini. Esistono però alcuni inconvenienti legati all'elevata elasticità: il polimero può non riuscire a replicare bene strutture molto acuminate di un master. E' anche possibile che le strutture dello stampo subiscano delle deformazioni durante la fase di pressatura. Deformazioni tipiche si hanno quando l'*aspect ratio*, definito come il rapporto tra l'altezza delle strutture e il periodo tra una cresta e un'altra, è molto maggiore di 1. In questo caso le strutture dello stampo tendono a deformarsi sotto il loro stesso peso (*buckling*), è anche possibile avere un collasso laterale delle strutture, una situazione di questo tipo si verifica quando le forze di capillarità, dovute al liquido trattenuto sulle strutture dello stampo, sono sufficientemente grandi da causare il ripiegamento delle strutture stesse (*lateral collapse*). Nel caso invece il rapporto sia molto inferiore a 1 si ha il "cedimento del soffitto" (*roof collapse*) (29).

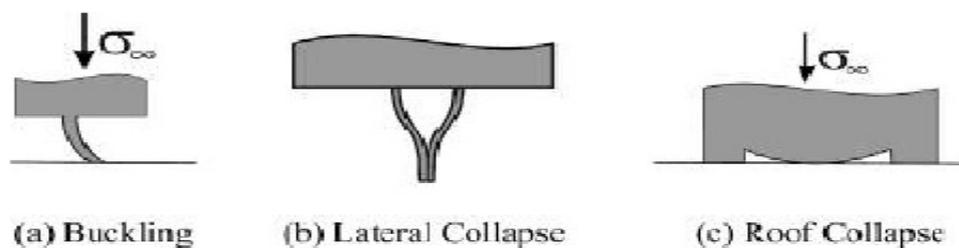


Figura 3.8 – Deformazioni stampi: (a) buckling, (b) lateral collapse, (c) roof collapse

Gli effetti provocati da queste deformazioni durante la fase di stampa sono diversi, il collasso laterale non permette di ottenere un pattern accurato, il cedimento del soffitto cambia significativamente il pattern prodotto, mentre il buckling porta ad espandere le zone del substrato inchiostrate ma in molti casi le caratteristiche essenziali del pattern

non vengono compromesse. Queste deformazioni sono state studiate in dettaglio (30), in modo da poter costruire stampi che non danno origine a questo tipo di deformazioni. Per quanto riguarda la geometria dello stampo le condizioni da soddisfare sono:

$$\frac{-4\sigma_{\infty}w}{\pi E^*h} \left(1 + \frac{a}{w}\right) \cosh^{-1} \left[\sec \left(\frac{w\pi}{2(w+a)} \right) \right] < 1 \quad \text{roof collapse}$$

$$\frac{-12\sigma_{\infty}h^2}{\pi^2 E^* a^2} < \frac{1}{1 + (w/a)} \quad \text{buckling}$$

$$\frac{h}{2a} \left[\frac{4\gamma_s}{3E^* a} \right]^{1/4} < \sqrt{w/a} \quad \text{lateral collapse}$$

In queste espressioni σ_{∞} è la forza applicata sullo stampo, $E^* = E/(1-\nu^2)$ è il modulo di deformazione piana del materiale dello stampo, dove E è il modulo di Young e ν è il rapporto di Poisson del materiale, γ_s è l'energia superficiale del materiale mentre a , w , d sono rispettivamente larghezza, spaziatura e altezza.

I vantaggi principali derivanti dall'utilizzo del μ CP sono legati alla facilità e semplicità di ottenere pattern su scala nanometrica, inoltre più stampi possono essere creati a partire da uno stesso master, senza andare incontro a degradazione. Infine essendo una tecnica economica può essere utilizzata nella maggior parte dei laboratori, diversamente da quanto accade per le altre tecniche litografiche che richiedono di operare in ambiente estremamente pulito.

La tecnica del μ CP presenta comunque dei limiti, che rendono difficile la produzione di nanostrutture con dimensioni laterali inferiori ai 100 nm. I fattori che limitano la tecnica sono due il primo riguarda lo stampo in PDMS, mentre il secondo interessa gli

inchiostri usati in questa tecnica. Lo stampo di PDMS possiede un modulo elastico basso, che non gli consente di replicare al meglio strutture di dimensione inferiore ai 100 nm. Il secondo problema è che gli inchiostri utilizzati nel μ CP, hanno generalmente un basso peso molecolare (silani, alcantioli) e questo genera fenomeni di diffusione durante la fase di stampa. Il fenomeno della diffusione porta gli inchiostri in zone del substrato dove non c'è stato il contatto con lo stampo, per limitare questo comportamento è necessario controllare la concentrazione degli inchiostri e il tempo di stampa. Aumentare la concentrazione della soluzione di tioli e il tempo di stampa porta ad una diffusione maggiore, per questo motivo è necessario utilizzare soluzioni non più concentrate di 1mM e non prolungare la stampa oltre 1 minuto (31). Per ottenere una risoluzione al di sotto dei 100 nm è necessario uno stampo con un modulo di Young più elevato, dato che questo migliora la stabilità meccanica (32). E' stato dimostrato che un stampo costituito da due strati diversi di PDMS (duro e soffice), consentono di migliorare la risoluzione a livelli vicini ai 30nm (33). Un altro limite che possiede questa tecnica è legata alle dimensioni dell'area di stampa, benché il μ CP si una tecnica che consente di produrre pattern più velocemente rispetto alle tecniche di litografia, non si riesce ad aumentare le dimensioni dell'area di stampa sopra ai 50 cm². Quando aumentano le dimensioni dello stampo si ha la possibilità di intrappolare bolle d'aria tra lo stampo e il substrato, con conseguente abbassamento di qualità del pattern (34).

Un'altra caratteristica fondamentale del supporto è la bassa tensione superficiale (22-25 mN/m nel caso del PDMS "Sylgard 184"). Questo permette di solito una bassa adesione con qualsiasi materiale esso venga a contatto. Nella preparazione dello stampo per esempio, ciò permette un facile rilascio del master. A questo scopo, qualora la tensione superficiale non fosse sufficientemente bassa, si può ricorrere ad una funzionalizzazione della superficie del master con alchiltriclorosilani preceduta da un trattamento in superficie al plasma in camera di ozono/raggi UV (30). Il PDMS presenta delle nanoporosità che in tecniche come il μ CP permettono un'efficiente adsorbimento dell'inchiostro. Le porosità limitano la diffusione dell'inchiostro in modo che le reazioni con il substrato avvengano solo nelle zone di contatto conformazionale.

Alcune pubblicazioni spiegano come le dimensioni di tali porosità siano selettive per l'adsorbimento di inchiostri molecolari che presentano catene alchiliche sopra una certa lunghezza. Per esempio alchilsilani con catene lunghe (> 10 gruppi carbonilici) all'adsorbimento sulla superficie del PDMS concorre la polimerizzazione tra molecole che non hanno occupato siti porosi (35). In tecniche particolari viene sfruttata la porosità del PDMS in modo tale da permettere l'evaporazione attraverso lo stampo dei solventi delle soluzioni polimeriche o di gel. Infine la relativa resistenza all'usura meccanica e agli agenti chimici ambientali di questo materiale costituisce una caratteristica apprezzabile per il riutilizzo di uno stesso supporto per più di 50 stampe. L'operazione in cui si va a depositare la soluzione sullo stampo può essere svolta in tre modi diversi: *wet inking*, *pen-type inking* e *contact inking*.

La procedura più comunemente utilizzata e descritta è il *wet-inking*. Il substrato patternato viene poi lavato con solventi puri in modo da allontanare eventuali agenti contaminanti. La figura 3.9 mostra il processo completo che porta dalla formazione dello stampo al suo utilizzo per il microcontact printing.

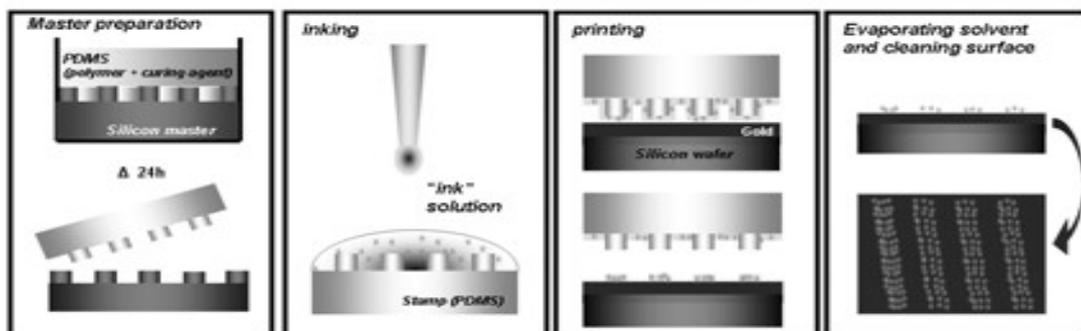


Figura 3.9 – Sommario μ CP. (da sinistra a destra). Preparazione stampo partendo da un master di silicio. Inchiostroazione. Stampaggio. Evaporazione e pulizia

La fase di stampaggio può essere seguita da un processo di *“etching”*, in questa fase si va ad allontanare dal SAMs la parte di substrato non legata alle molecole depositate durante la stampa, nel caso dei SAMs di tioli si va a rimuovere l'oro non legato ai tioli.

Un ulteriore ampliamento del μ CP è ottenibile effettuando l'operazione in *“back filling”*, in questa procedura si va a prepatternare la superficie con delle molecole

semplici permettendo così ad un secondo tipo di molecole di adsorbirsi sulla zona di superficie libera e non occupata dalle altre molecole (36). Il μ CP può ad esempio essere applicato anche su superfici curve (figura 3.10) oppure possiamo modellare dei rulli in PDMS per avere una stampa seriale in continuo (figura 3.11). Tali metodi offrono capacità non accessibili da parte di altre tecniche a qualsiasi risoluzione, la bassa rigidità del polimero permette inoltre di non danneggiare il master durante la fase di rilascio.

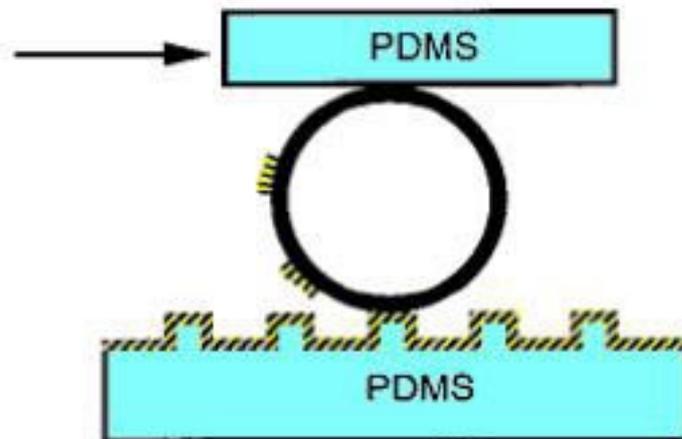


Figura 3.10 – Applicazione del μ CP su superfici curve

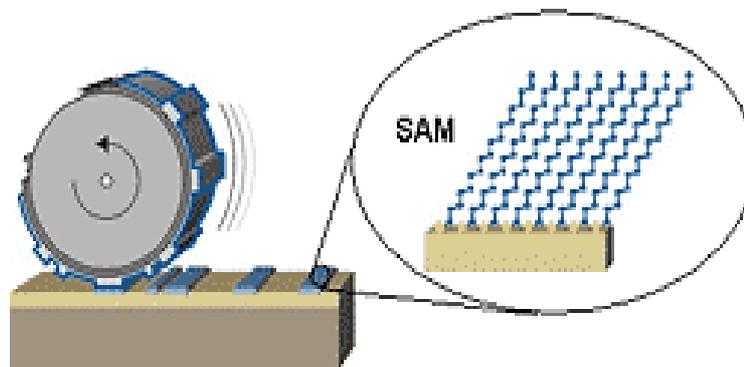


Figura 3.11 – Rullo di PDMS per la stampa seriale

Il μ CP viene eseguito generalmente con soluzioni di alcantoli, tuttavia le combinazioni substrato-inchiostro sono innumerevoli e si possono realizzare pattern di materiali organici, metallici, ceramici, depositandovi biomolecole e nanoparticelle.

Substrato	Molecole
Au, Ag, Cu, Pd, Ga, As, InP	Alcantioli (RSH) e Alchindisolfidi (RS-SR')
Vetro, Mica Si/SiO ₂	Alchilsilani, RSiCl ₃ e RSi(OEt) ₃
Ag ₂ O, Al ₂ O ₃	Acidi alchilcarbossilici (RCOOH)
ZrO ₂	Alchilfosfati (RPO ₃)
Pt	Alchilammine, Alchilosonitrili

La possibilità di utilizzare molecole biologiche con la tecnica del μ CP ha aperto la strada per alcune interessanti applicazioni nella costruzione di biosensori, in cromatografia ed in altre procedure analitiche (37). Con questo tipo di molecole viene inoltre limitato notevolmente il fenomeno della diffusione che caratterizza le soluzioni a basso peso molecolare, consentendo di raggiungere con più facilità risoluzioni al di sotto dei 100 nm, fino ad oggi le proteine sono le molecole con peso molecolare più elevato utilizzate in μ CP (38).

Il microcontact printing è quindi una tecnica che consente di creare pattern molecolari ben definiti su diversi tipi di substrati, recentemente l'interesse su questa tecnica è notevolmente aumentato grazie a nuove applicazioni in campi come ottica e elettronica. La tecnica è molto flessibile in termini di forma dei pattern ottenuti, inoltre consente un controllo chimico a livello molecolare delle strutture ottenute. Tra le tecniche di litografia soft è quella che permette una migliore risoluzione, anche se i limiti raggiungibili dipendono fortemente dalla procedura utilizzata, nonostante questo negli ultimi anni si sta cercando di risolvere i problemi principali che limitano questa tecnica in modo da poterla utilizzare anche in altri campi applicativi che richiedono una maggiore precisione e risoluzione.

3.3 Riferimenti bibliografici

1. Ulman, A. Chemical reviews. 1996, 96, 1533-1554.
2. Wolf, H.; Ringsdorf, H.; Delamarche, E.; Takami, T.; Kang, H.; Michel, B.; Gerber, C.; Jaschke, M.; Butt, H.-J.; Bamberg, E. The Journal of Physical Chemistry. 1995, 99, 7102-7107.
3. P. Fenter, A. Eberhardt and P. Eisenberger, Science, 1994, 266, 1216–1218.
4. P. A. Lewis, Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, R. K. Smith, L. A. Bumm, K. F. Kelly and P. S. Weiss, Nanotechnology, 2001, 12, 231–237.
5. O. Azzaroni, M. Cipollone, M. E. Vela and R. C. Salvarezza, Langmuir, 2001, 17, 1483–1487.
6. Y. Wang, Y. Zhou, J. Sokolov, B. Rigas, K. Levon and M. Rafailovich, Biosens. Bioelectron., 2008, 24, 162–166.
7. L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen and M. L. Steigerwald, Nano Lett., 2006, 6, 458–462.
8. John A. Rogers and Rogers G. Nuzzo, in Mater. Today, 2005, vol. 8, pp. 50–56.
9. X. Jiang, D. A. Bruzewicz, A. P. Wong, M. Piel and G. M. Whitesides, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2005, 102, 975–978.
10. Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G. The Journal of Chemical Physics. 1993, 98, 678-688.
11. Poirier, G. E. Chemical reviews. 1997, 97, 1117-1128.
12. Cossaro, A; et.al. Scoles, G. Science 2008, 321, 943-946.
13. Rajaraman, G.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Totti, F. Journal of Materials Chemistry. 2010, 20, 10747-10754.
14. Rajaraman, G.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Totti, F. Physical chemistry chemical physics : 2011, 3, 3886-3895.

15. Love, J. C.; Estroff, L. a; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chemical reviews*. 2005, 105, 1103-1169.
16. C. Vericat, G. A. Benitez, D. E. Grumelli, M. E. Vela and R. C. Salvarezza, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, 20, 184004.
17. M. H. Schoenfish and J. E. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 4502–5413.
18. M. T. Lee, C. C. Hsueh, M. S. Freund and G. S. Ferguson, *Langmuir*, 1998, 14, 6419–6423.
19. J. Noh, H. S. Kato, M. Kawai and M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 2793.
20. Xia, Y.; Whitesides, G. M., “Soft Lithography” *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1998, Vol 28, pp153-184
21. Deninger, W. D.; Garner, C. E. J.; *Vac. Sci. Technol B* 1988, 6, 337
22. Rogers, J. A.; Nuzzo, R. G. *Materials today* 2005, 8 (2): 50–56
23. Xia, Y.; Venkateswaran, N.; Qin, D.; Tien, J.; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1998, 14, 363
24. J.C. McDonald, D.C. Duffy, J.R. Anderson, D.T. Chiu, H.Wu, O.J.A. Shueller, G.M. Whitesides; *Electrophoresis* 2000, 27-40
25. C. Vericat , M. E. Vela , G. Benitez , P. Carro and R. C. Salvarezza *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 1805-1834
26. A. Heijink, J. Schwartz, M. E. Zobitz, K. Nicole Crowder, G. E. Lutz and J. D. Sibonga, *Clin. Orthop. Relat. Res.*, 2008, 466, 977–984
27. F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.*, 2000, 65, 151–256
28. D.K. Aswal, S. Lenfan, D. Guerin, J.V. Yakhm, D. Vuillaume; *Analytica Chimica Acta*
Volume 568, Issues 1–2, 24 May 2006, Pages 84–108
29. Biebuyck, H. A.; Larsen, N. B.; Delamarche, E.; Michel, B. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 3017-3026.

30. Ferguson, G. S.; Chaudhury, M. K.; Sigal, G. B.; Whitesides, G. M.; Science 1991, 253, 776
31. Matthias Geissler, André Bernard, Alexander Bietsch, Heinz Schmid, Bruno Michel, and Emmanuel Delamarche J. Am. Chem. Soc., 2000, 122 (26), pp 6303–6304
32. Schmid, H.; Michel, B. Macromolecules 2000, 33, 3042-3049
33. Odom T.W. et al. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 12112-12113
34. Goel, Ambika; Laxminarayanan, Sowmya; Xia, Yun Massachusetts Institute of Technology 2007
35. Harada Y.; Girolami S.; Nuzzo G. Langmuir 2004, 20, 10878
36. Levi S. A. et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1892-1896.
37. A. Folch, J. B. Ho, O. Hurtado, D. J. Beebe, and M. Toner, "Microfabricated Elastomeric Stencils for Micropatterning Cell Cultures," J. Biomed. Mater. Res. 52, 346 (2000)
38. Bernard, A.; Delamarche, E.; Schmid, H.; Michel, B.; Bosshard, H. R.; Biebuyck, H. Langmuir 1998, 14, 2225. St. John, P. M.; Davis, R.; Cady, N.; Czajka, J.; Batt, C. A.; Craighead, H. G. Anal. Chem. 1998, 70, 1108.

4 Organizzazione di magneti a singola molecola su superficie

4.1 Stato dell'arte

Lo studio dei materiali magnetici molecolari è iniziato più di 30 anni fa, con la scoperta dei primi esempi di sistemi molecolari con effetto memoria (vedi par. 1.2.1). La maggior parte del lavoro svolto, è stato dedicato allo studio delle proprietà magnetiche di queste molecole magnetiche in fase massiva consentendo di poter studiare la dinamica di rilassamento lento della magnetizzazione e fenomeni quantistici come il tunneling quantistico della magnetizzazione (1). Date le particolari caratteristiche che possiedono i materiali magnetici molecolari sono stati proposti come potenziali candidati in alcune applicazioni quali in particolare l'immagazzinamento dati (2), il calcolo quantistico (3), e la spintronica (4). Preliminare a queste applicazioni è sicuramente lo sviluppo di strategie per organizzare su superficie e isolare questi sistemi molecolari in modo da poterli controllare singolarmente. Lo scopo di questa prima fase è quello di riuscire ad assemblare queste molecole nei dispositivi desiderati senza compromettere le loro caratteristiche principali. Ci sono diversi tipi di molecole che sono state studiate, tra queste possiamo citare: radicali organici (5), complessi metallorganici (6), strutture supramolecolari metallorganiche (7), e magneti a singola molecola (8).

Il primo tentativo di depositare queste molecole su una superficie fu effettuato utilizzando la tecnica *Langmuir-Blodgett* sulla prima molecola con proprietà da SMM, il Mn_{12} (9-10). Questa tecnica offre alcuni vantaggi rispetto ad altre, innanzitutto permette di ottenere sottili strati di molecole (caratteristica ricercata per alcune applicazioni), inoltre consente di controllare a livello molecolare le strutture che si generano, sia dal punto di vista dell'orientazione che della posizione occupata dalle molecole stesse. Con questa tecnica si è riusciti a organizzare le molecole magnetiche

su una superficie e variando la concentrazione della soluzione è stato possibile disporre le molecole di Mn_{12} in monostrati, oppure in strutture multistrato.

Successivamente sono state adottate nuove strategie per assemblare queste molecole su una superficie, che si sono rivelati più semplici rispetto alla tecnica precedentemente illustrata. Una di queste tecniche, chiamata "*Dip and Dry*", prevede la deposizione di una soluzione di molecole magnetiche non funzionalizzate direttamente sulla superficie, avvenuta la deposizione le molecole di solvente vengono allontanate per evaporazione e le molecole magnetiche restano legate alla superficie grazie a delle interazioni deboli come le forze di van der Waals. Operando in questo modo si ottiene una distribuzione casuale delle SMM, senza però compromettere la stabilità chimica delle molecole depositate (11). Un metodo alternativo prevede la funzionalizzazione delle molecole magnetiche in modo da favorire lo sviluppo del legame con la superficie, senza però compromettere le qualità del SMM. Il primo tentativo di innestare dei SMM funzionalizzati è stato ispirato dall'adsorbimento dei tioli su superfici di oro, in questo modo le molecole di Mn_{12} sono state funzionalizzate con gruppi carbossilati contenenti tioli, e successivamente depositate su una superficie di oro. Anche questo metodo come il precedente non permette una buona organizzazione delle molecole sulla superficie (12). In modo analogo è possibile funzionalizzare la superficie sulla quale poi vengono depositate le molecole magnetiche ottenendo risultati simili a quelli già citati. Una rappresentazione dei metodi analizzati è visibile in figura 4.1.

La necessità di depositare le molecole magnetiche sopra diversi tipi di superficie ha portato allo sviluppo di nuove tecniche che consentono una migliore organizzazione delle molecole stesse, tra queste troviamo: tecniche di litografia elettronica, tecniche di litografia soft e la nanolitografia "*Dip Pen*". Sono stati fatti anche dei tentativi di fabbricazione di pattern di molecole di Mn_{12} mediante tecniche fotolitografiche tradizionali (13), ma a queste si sono velocemente preferite tecniche che consentano un maggior controllo sia delle caratteristiche delle nanostrutture finali che della stabilità dei sistemi molecolari impiegati.

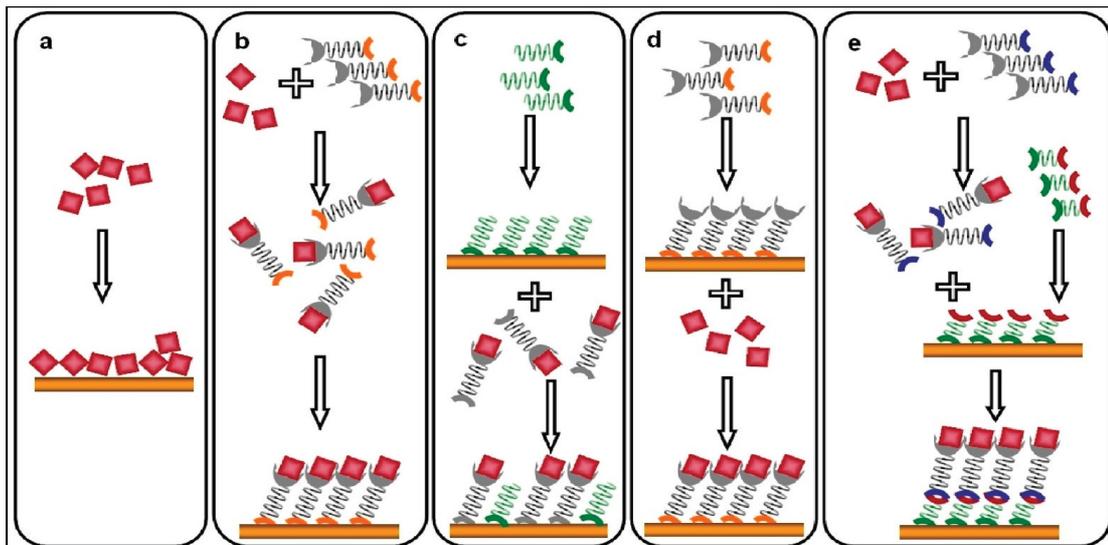


Figura 4.1 – Approcci diversi per deposizione di SMM su superficie: (a) Drop casting da una soluzione di molecole non funzionalizzate, (b) Auto assemblaggio di molecole prefunzionalizzate, (c) Inserzione di molecole su substrato preformato, (d) Funzionalizzazione di un substrato con molecole recettrici, (e) Funzionalizzazione di molecole e superficie con gruppi complementari

Tra queste possiamo citare i lavori in cui è stata impiegata la litografia a raggio ionico FIB (*Focused ion beam*) (14), la litografia a raggio elettronico EBL (*Electron-beam lithography*) (15) e la nanolitografia ad ossidazione locale LON (*Local oxidation nanolithography*) (16). La tecnica FIB possiede un'elevata risoluzione che ha consentito di preparare delle regioni, di una certa superficie, dove sono presenti atomi di oro delle dimensioni di $100 \times 100 \text{ nm}^2$, sulle quali sono state fatte adsorbire le molecole di Mn_{12} (17). Per quanto riguarda la EBL è stato possibile produrre *nanopattern* di Mn_{12} di qualsiasi forma, ottenendo delle strisce con una larghezza di 50 nm, senza andare ad interferire con le proprietà del Mn_{12} (15). La tecnica LON ha garantito un'eccellente risoluzione e ha permesso la fabbricazione di strisce e punti con dimensioni di pochi nanometri, che sono stati usati come modelli per una deposizione selettiva delle molecole magnetiche (18). La nanolitografia *Dip Pen* o DPN ha un'enorme potenziale in quanto ha permesso di strutturare diversi tipi di sostanze su diversi tipi di substrati (Au,

Si e Nb) con una risoluzione particolarmente elevata. Inoltre ha consentito di controllare la forma, la dimensione e il numero di particelle depositate su una superficie (19-20).

Nonostante le molte tecniche disponibili la tecnica di litografia soft più controllata per assemblare molecole magnetiche su superficie è stata sicuramente il μ CP in quanto consente di operare in condizioni molto controllate senza intervenire con sonde molto energetiche né sul substrato di partenza né su monostrati molecolari. E' possibile utilizzare questa tecnica sia in modo diretto che indiretto, come descritto nel capitolo 3.2. La figura 4.2 riassume le tecniche più diffuse per la nanostrutturazione di sistemi SMM.

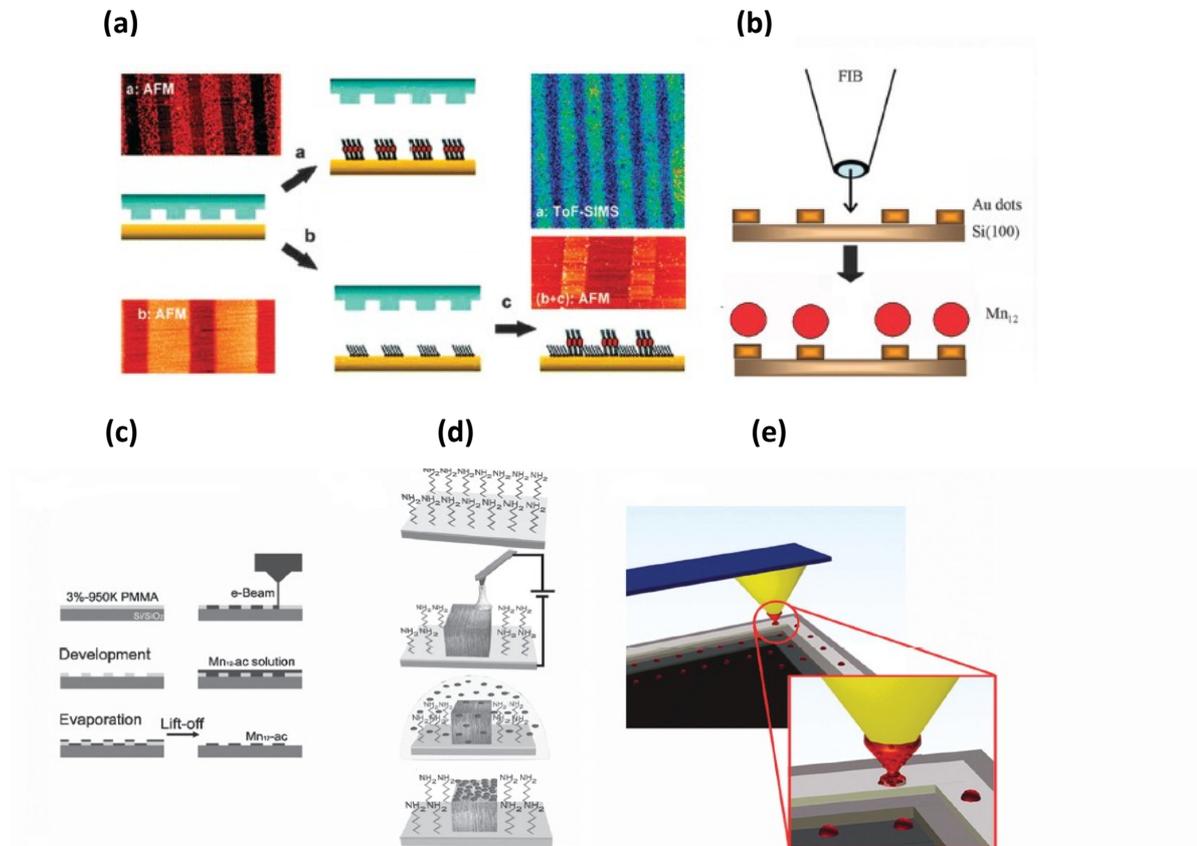


Figura 4.2 – Rappresentazione schematica delle tecniche di deposizione delle SMM: (a) microcontact printing (μ CP); (b) focus ion beam (FIB); (c) electron beam lithography (EBL); (d) local oxidaton nanolithography (LON); (e) dip pen nanolithography (DPN)

Nella maggior parte degli esempi discussi fino ad ora, la caratterizzazione degli strati è basata principalmente sulle informazioni morfologiche ricavate, da tecniche SPM. Tuttavia è di cruciale importanza riuscire a dimostrare che le molecole magnetiche mantengono le loro caratteristiche chimiche, strutturali, elettroniche e soprattutto magnetiche intatte dopo che è avvenuto il loro trasferimento sulla superficie. La tecnica principalmente utilizzata per controllare la stabilità delle SMM è la spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS o X-ray adsorption spectroscopy). Questa è stata utilizzata solo recentemente, e ha permesso di studiare più in dettaglio la stabilità degli SMM su superficie (21). Le analisi condotte su campioni di Mn_{12} hanno mostrato la presenza di frazioni ridotte come Mn^{II} oltre al Mn^{III} e al Mn^{IV} presenti nel cluster nella sua forma massiva. La presenza di questa specie è stata rilevata anche in campioni preparati con procedure diverse, il che ha evidenziato la notevole fragilità del sistema Mn_{12} e ha portato ad abbandonare quasi completamente le ricerche sulla nanostrutturazione delle molecole di Mn_{12} (22). In un primo momento si pensò che fosse impossibile strutturare delle molecole magnetiche su una superficie senza avere delle modificazioni chimiche sulle molecole stesse, ma la più attenta analisi del comportamento di un'altra famiglia di SMM ha dimostrato il contrario.

4.2 Assemblaggio di sistemi della famiglia del Fe_4

La famiglia del Fe_4 è una classe di SMM che possiedono quattro ioni di Fe^{III} . Inseriti in una struttura a propulsore come quella riportata in figura 4.3.

I composti di Fe_4 non presentano la fragilità intrinseca delle molecole di Mn_{12} che ci impedisce di organizzarle su una superficie. Un ulteriore vantaggio delle molecole di Fe_4 è la possibilità di rafforzare e funzionalizzare la struttura molecolare usando ligandi a tripode, consentendo alle molecole di essere coinvolte in processi di deposizione sia per via umida (23) che per mezzo di tecniche di evaporazione in ultra alto vuoto (24). Nel primo caso questi ligandi sono costituiti da catene alifatiche con un atomo di zolfo terminale, che permette alle molecole di Fe_4 di legarsi alle superfici di oro, le analisi condotte con la tecnica X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) hanno dimostrato la

presenza del ciclo di isteresi della magnetizzazione anche dopo che è avvenuta la deposizione su superficie (22).

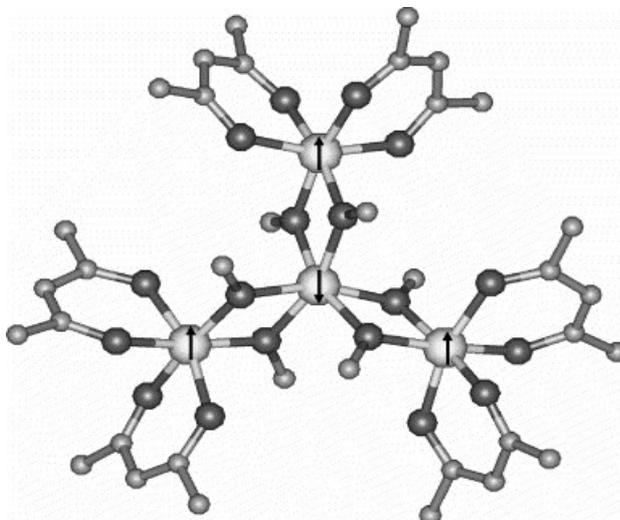


Figura 4.3 – Struttura di una molecola di $\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6$

Un'analisi più approfondita ha dimostrato che se le catene alifatiche del legante sono troppo lunghe (nove atomi di C), più atomi di zolfo di una stessa molecola di Fe_4 possono legarsi alla superficie portando ad un'orientazione casuale dell'asse di magnetizzazione. Un legante a tripode con solo cinque gruppi metilenici nella catena non permette questo comportamento a causa dell'ingombro sterico della molecola di Fe_4 garantendo un'ampia organizzazione delle molecole su superficie (vedi figura 4.4)

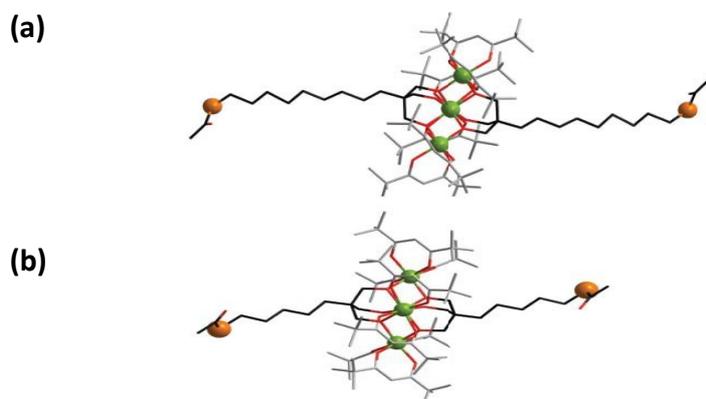


Figura 4.4 – (a) Struttura di una molecola di $\text{Fe}_4\text{C}_9\text{SAC}$
(b) Struttura di una molecola di $\text{Fe}_4\text{C}_5\text{SAC}$

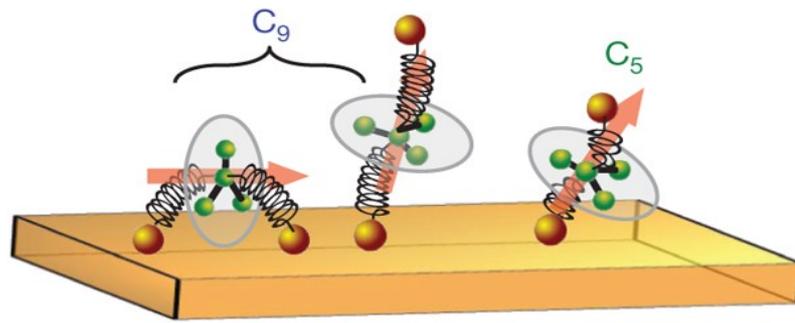


Figura 4.5 – Schema delle modalità di interazione con la superficie di sistemi di $\text{Fe}_4\text{C}_9\text{SAC}$ e $\text{Fe}_4\text{C}_5\text{SAC}$, la freccia rossa rappresenta l'asse di magnetizzazione

Le tecniche di deposizione citate per le molecole di Mn_{12} nel paragrafo 4.1 possono essere utilizzate anche per le molecole di Fe_4 ; inoltre con le molecole di Fe_4 è stato possibile produrre monostrati di spessore variabile attraverso tecniche di evaporazione termica in condizioni di ultra alto vuoto (UHV) (24), senza compromettere le caratteristiche chimiche e magnetiche delle molecole. E' possibile inoltre ottenere SAM di Fe_4 direttamente da una soluzione contenente tali molecole ed analisi con la tecnica STM hanno dimostrato che la superficie è omogeneamente coperta da uno strato di molecole delle dimensioni di 2,5 nm in buon accordo con i risultati ottenuti con la tecnica di diffrazione a raggi X (25). Come descritto in questo paragrafo le molecole magnetiche della famiglia di Fe_4 possono essere assemblate su una superficie senza andare a compromettere le caratteristiche magnetiche che possiedono, diversamente dalle prime molecole magnetiche scoperte. Grazie all'elevata stabilità delle strutture si è scelto di operare con molecole di Fe_4C_5 , dato che sono le molecole più promettenti da utilizzare nelle nostre condizioni operative.

4.3 Riferimenti bibliografici

1. J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada and R. Ziolo, Phys. Rev. Lett., 1996, 76, 3830–3833.

2. L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, B. Argyle, L. Gignac and D. Weller, *Nature*, 2001, 410, 444–446.
3. J. Lehmann, A. Gaita-Arino, E. Coronado and D. Loss, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 1672–1677.
4. J. Camarero and E. Coronado, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 1678–1684.
5. M. Mannini, L. Sorace, L. Gorini, F. M. Piras, A. Caneschi, A. Magnani, S. Menichetti and D. Gatteschi, *Langmuir*, 2007, 23, 2389–2397.
6. S. Stepanow, N. Lin and J. V. Barth, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, 20, 184002.
7. A. Ghirri, A. Candini, M. Evangelisti, G. C. Gazzadi, F. Volatron, B. Fleury, L. Catala, C. David, T. Mallah and M. Affronte, *Small*, 2008, 4, 2240–2246.
8. D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 268–297.
9. M. Clemente-Leo´n, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gomez-Garcia and P. Delhae`s, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37, 2842–2845.
10. M. Clemente-Leo´n, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Go´mez-García and P. Delhae`s, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37, 2842–2845.
11. A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich and H. S. J. Van der Zant, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 1645.
12. A. Cornia, C. F. Antonio, P. Mirko, Z. Laura, B. Daniele, C. Andrea, G. Dante, B. Roberto, P. Umberto Del, R. Valentina De, G. Leonid and S. J. V. d. Z. Herre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 1645–1648.
13. K. Kim, D. M. Seo, J. Means, V. Meenakshi, W. Teizer, H. Zhao and K. R. Dunbar, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85, 3872–3874.
14. M. Pacchioni, A. Cornia, A. C. Fabretti, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, G. Chastanet, D. Gatteschi and R. Sessoli, *Chem. Commun.*, 2004, 2604–2605.
15. K. Kim, A. Ford, V. Meenakshi, W. Teizer, H. Zhao and K. R. Dunbar, *J. Appl. Phys.*, 2007, 102, 094306.
16. E. Coronado, A. Forment-Aliaga, F. M. Romero, V. Corradini, R. Biagi, V. De Renzi, A. Gambardella and U. del Pennino, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 7693–7695.

17. V. Corradini, U. del Pennino, R. Biagi, V. De Renzi, A. Gambardella, G. C. Gazzadi, A. Candini, L. Zobbi and A. Cornia, *Surf. Sci.*, 2007, 601, 2618–2622.
18. R. V. Marti´nez, F. Garc´ıa, R. Garc´ıa, E. Coronado, A. Forment- Aliaga, F.M. Romero and S.Tatay, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 291–295.
19. B. Basnar and I. Willner, *Small*, 2009, 5, 28–44.
20. E. Bellido, R. d. Miguel, D. Ruiz-Molina, A. Lostao and D. Maspoch, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 352–355.
21. M. Cavallini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz-Molina, M. Massi, C. Albonetti, C. Rovira, J. Veciana and F. Biscarini, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, 44, 888–892.
22. M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, L. Joly, A. Fraile- Rodr´ıguez, M.-A. Arrio, C. d. Moulin, W. Wernsdorfer, A. Cornia, D. Gatteschi and R. Sessoli, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 167–171.
23. M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, Ph. Sainctavit, M.-A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, A. Cornia & R. Sessoli, *Nature*, 2010, 468, 417–421.
24. Margheriti, L. et al. Thermal deposition of intact tetrairon(III) single-molecule magnets in high-vacuum conditions. *Small* 5, 1460–1466 (2009).
25. M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, Marie-Anne Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi and R. Sessoli *Nat. Mat.*, 2009, 8, 194-197.

5 Parte sperimentale e risultati

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è riuscire a depositare nanostrutture regolari di molecole magnetiche su una superficie di oro utilizzando la tecnica del *Back Filling*, eseguendo cioè l'assemblaggio delle molecole magnetiche dopo che su questa sono stati auto assemblati dei tioli per mezzo del microcontact printing.

Questa tecnica è stata descritta nel paragrafo 3.2 qui viene brevemente riassunta. Per poter utilizzare questo approccio è necessario innanzitutto disporre di un stampo sul quale venga versata la soluzione di tioli con cui costruire il "pattern" iniziale sulla superficie, secondo la procedura del microcontact printing descritta nel paragrafo. Lo stampo viene prodotto utilizzando la tecnica del replica molding (ReM), dove una soluzione liquida polimerica viene depositata su un master in modo da replicare le caratteristiche da lui possedute. Si deve quindi scegliere un master da utilizzare per produrre lo stampo. E' necessario poi individuare la superficie ottimale su cui eseguire lo stampaggio ottimizzandone la pulizia e quindi eseguire e ottimizzare lo stampaggio a cui poi segue il back filling delle molecole magnetiche.

Tutte queste fasi sono state controllate e analizzate utilizzando un microscopio a scansione di sonda disponibile presso le strutture del CeTeCS, *Centro per le Tecniche di Caratterizzazione a Scansione di Sonda del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Firenze*. Questo strumento è un sistema P47-Pro della NTMDT (Russia) che permette di operare in modalità tapping mode o contact mode, mediante scansione del campione (punta fissa) e in atmosfera controllata (con sovrappressione di N₂ anidro).

5.1 Calibrazione microscopio AFM

Prima di iniziare le operazioni di misura sui campioni reali è stato necessario occorre effettuare una calibrazione dello strumento che viene descritta nel paragrafo successivo cui seguono i paragrafi relativi alla caratterizzazione delle varie fasi della procedura eseguita.

La procedura di calibrazione del sistema di scansione del microscopio AFM viene eseguita in modo tale da correggere i problemi derivanti dall'invecchiamento del materiale piezoelettrico e soprattutto per consentire l'analisi quantitativa. Generalmente tale procedura viene ripetuta annualmente o ogni qualvolta si ritenga opportuno ripeterla. La calibrazione consiste nella misura di un campione standard caratterizzato da dimensioni ben definite. In particolare durante questo lavoro di tesi è stato utilizzato lo standard TDG01 della NT-MDT (vedi figura 5.1) per la calibrazione nel piano (X,Y) dello strumento.



Figura 5.1 – Reticolo di calibrazione TDG01

Questo standard è costituito da una serie di tracce parallele con un passo pari a 278 nm e permette la calibrazione dello scanner delle due direzioni X e Y di scansione.

Una volta eseguita la misura dello standard, si è proceduto per entrambe le direzioni di scansione ad una valutazione del passo del reticolo misurato tramite una procedura che utilizza un'analisi basata sulla trasformata di Fourier bidimensionale (che permette una stima accurata del passo del reticolo) e la successiva modifica dei parametri di calibrazione nel software di gestione dello strumento.

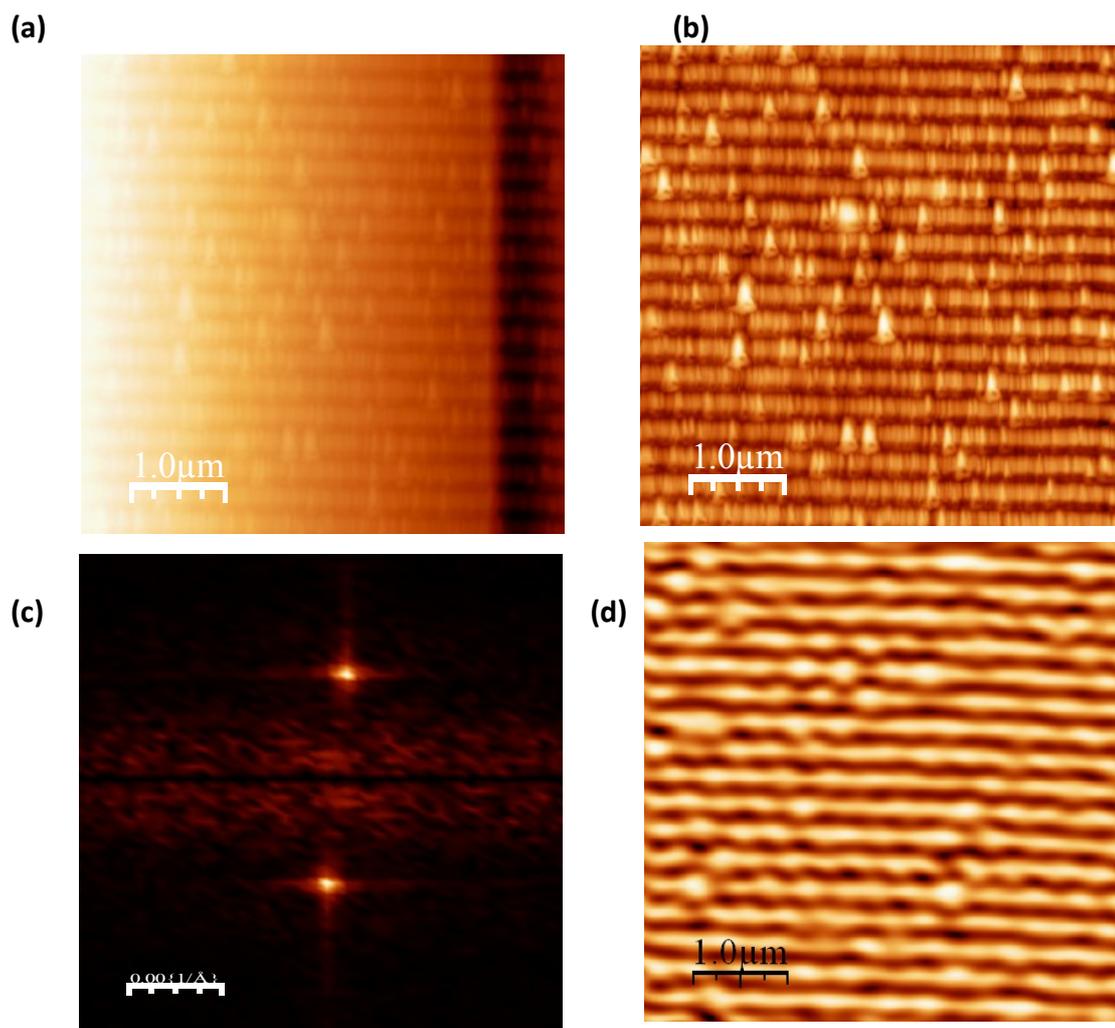


Figura 5.2 – Caratterizzazione AFM del reticolo TDG01 per la calibrazione dell'asse Y; (a) Immagine non trattata, (b) Immagine a seguito di sottrazione background, (c) FFT 2D di (b), (d) Immagine trattata dopo analisi FFT

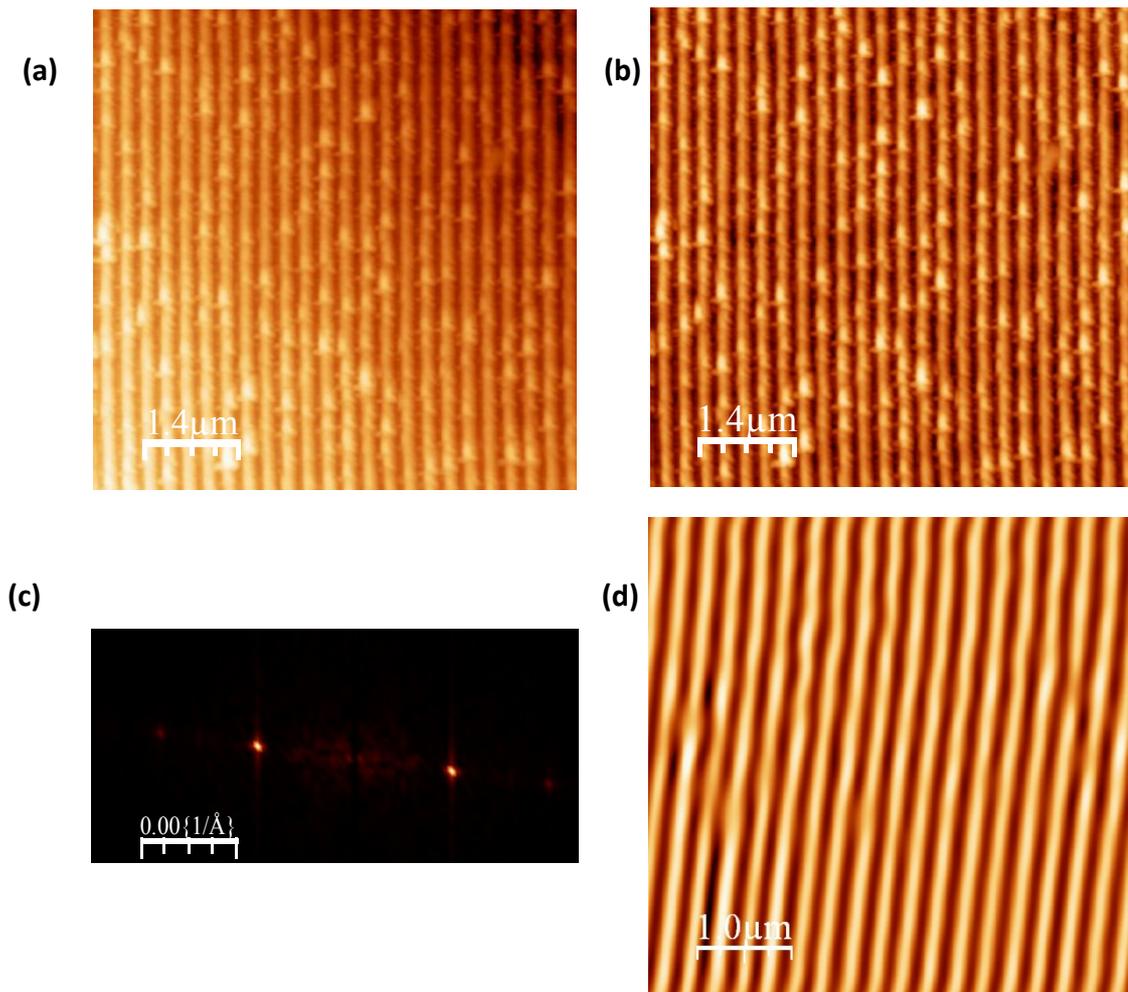


Figura 5.3 – Caratterizzazione AFM del reticolo TDG01 per la calibrazione dell'asse X;
 (a) Immagine non trattata, (b) Immagine a seguito di sottrazione background, (c) FFT
 2D di (b), (d) Immagine trattata dopo analisi FFT

Di seguito alla calibrazione delle assi X e Y si procede analogamente con la calibrazione dell'asse Z, avvalendosi di un diverso reticolo di calibrazione con altezze ben definite, per questo lavoro di tesi si è utilizzato il reticolo TGS01 della NT-MDT (vedi figura 5.4) caratterizzato da righe con altezza $19 \pm 1 \text{ nm}$ e un passo di $3 \pm 0,1 \text{ mm}$. Per verificare la bontà della procedura si è ripetuto la scansione della superficie sia in contact mode che tapping mode.

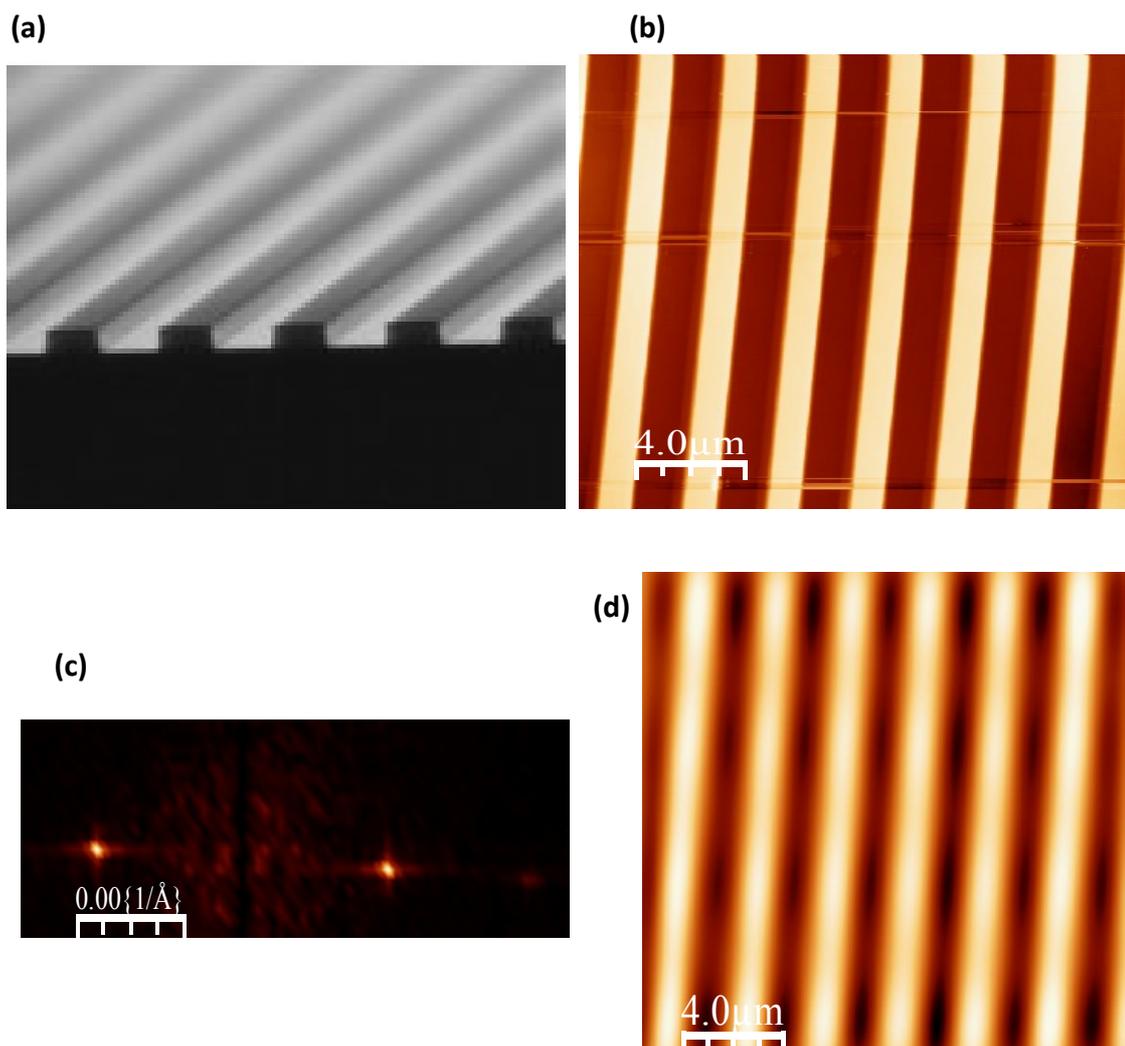


Figura 5.4 - Caratterizzazione AFM del reticolo TDG01 per la calibrazione dell'asse Z; (a) Immagine SEM del reticolo di calibrazione, (b) Immagine a seguito di sottrazione background, (c) FFT 2D di (b), (d) Immagine trattata dopo analisi FFT

5.2 Scelta del substrato

Prima di procedere con la preparazione dei monostrati è necessario disporre di superfici su cui poter sviluppare queste nanostrutture, è necessario inoltre che tali superfici possiedano un'elevata purezza e stabilità. Queste superfici devono avere una bassa rugosità, ovvero essere sufficientemente piatte su una vasta area in modo da permettere l'indagine microscopica.

Le superfici di cui disponiamo sono tutte costituite da oro data la scelta dei gruppi

funzionali tiolici atti a promuovere il chemisorbimento degli alcantioli che costituiscono il patterning iniziale e del derivato del Fe_4 dotato di due gruppi funzionali tioacetilici usato per il *back filling*.

Si sono individuati due possibili tipologie di substrati ricoperti di oro: il primo ha come supporto il silicio ed è caratterizzato da depositi di 20 nm di oro (Au/Si 20) o 200 nm di oro (Au/Si 200), entrambi queste superfici sono state acquistate dalla ditta SSENS in Olanda; il secondo tipo di supporti è la **mica muscovitica** su cui sono stati evaporati 200 nm di oro utilizzando un'apparecchiatura realizzata dal Dr. G. Aloisi e disponibile presso le strutture del Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze. La mica è un fillosilicato con composizione chimica approssimata $\text{K}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4$, è stabile ed inerte all'acqua, agli acidi (ad eccezione dell'acido fluoridico e acido solforico concentrato), alle basi e ai solventi comuni.

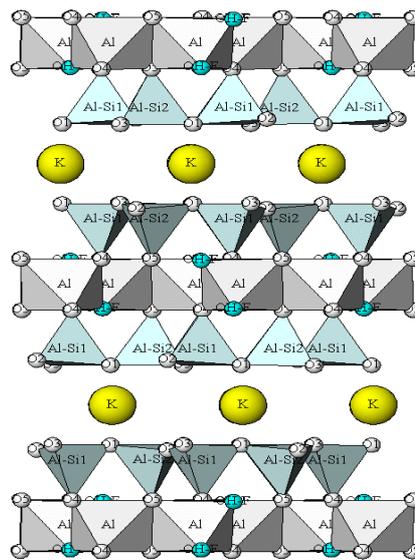


Figura 5.5 – Struttura a piani della *mica muscovite*

La mica può contenere al suo interno anche ioni ferro, ma comunque è un ottimo isolante termico ed elettrico. Si tratta di un materiale cristallino e duro, che presenta una struttura a piani di alluminio silicati legati insieme da atomi di potassio. Lo ione potassio occupa la cavità tra i 6 atomi di ossigeno del piano superiore e gli altri 6 del

piano inferiore formando una struttura a piani facilmente separabili. Questo è all'origine dell'interesse per questo minerale: la sua struttura a piani consente di eseguire il processo di sfaldatura ovvero di poter generare facilmente una superficie "atomicamente" piatta e ad elevata purezza semplicemente facendo aderire del nastro adesivo sulla superficie del minerale e rimuovendolo. Tale operazione di sfaldatura allontana alcuni strati dalla superficie generando una superficie "fresca" su cui poter evaporare il metallo.

Le superfici di oro su mica sono state prodotte mediante evaporazione in alto vuoto di oro metallico, dato che è il metodo più semplice e relativamente economico per ottenere una superficie pulita. La procedura si basa sul processo di evaporazione termica (processo per il deposito di un sottile strato di metallo sulla superficie di un substrato). Questo processo si ottiene per riscaldamento di un metallo in una camera in alto vuoto (inferiore ai 10^{-6} mbar) ed avviene portando ad una temperatura sufficientemente elevata da rendere significativo la pressione di vapore del metallo. Il metallo da evaporare viene posto in un crogiolo (nel nostro caso in Mo), una corrente lo attraversa e lo riscalda portando il metallo prima allo stato liquido e di seguito provocandone l'evaporazione controllabile sulla base della corrente che attraversa il crogiolo.

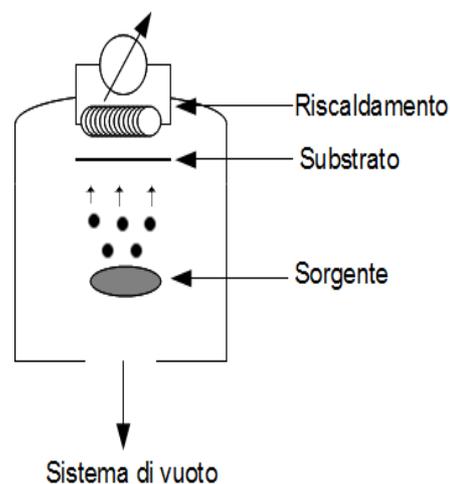


Figura 5.6 – Schema dell'evaporatore utilizzato

Nello strumento che abbiamo usato, un evaporatore non commerciale (figura 5.5), la crescita del film è stata monitorata con una microbilancia a cristallo di quarzo (QCM), misurando la variazione della frequenza di oscillazione che è stata correlata allo spessore dello strato del film. Inoltre nell'apparato utilizzato si ha anche un riscaldamento del substrato, eseguito prima, durante e dopo l'evaporazione, al fine di promuovere la diffusione d'oro, ottenendo così ampie terrazze di depositi invece di piccole isole. Tale riscaldamento consente di allontanare l'acqua adsorbita sulla superficie stessa del substrato consentendo una miglior adesione del film metallico.

Su questa superficie può essere eseguita un'operazione di *flame annealing* (1) ovvero di ricottura superficiale utilizzando una fiamma a idrogeno (2830°C) che determina l'aumento della dimensione delle terrazze di oro presenti sulla superficie e una generale diminuzione della rugosità superficiale. La fiamma di idrogeno determina la fusione superficiale senza la contaminazione carboniosa tipicamente indotta da fiamme a butano; inoltre tale fiamma induce una ricostruzione della superficie caratterizzata dall'appiattimento della superficie. La ricottura è molto più efficiente se la fiamma è riduttiva perché permette di rimuovere i contaminanti sulla superficie del film di oro; successivamente alla ricottura si esegue un lavaggio della superficie con etanolo puro.

Tutte le superfici sono state osservate con il microscopio a forza atomica (AFM) effettuando misurazioni sia in contact mode che in tapping mode, andando a scansionare aree di dimensioni di 25 μm , 5 μm e 1 μm . Per stimare la qualità di ognuna delle superfici a partire dalle immagini AFM ne è stato calcolato il grado di rugosità. L'immagine riportata in figura 5.7, relativa alla superficie di **Au/Si 200** mostra la presenza di un'elevata quantità di isole costituite da atomi di oro, inoltre la rugosità della superficie che abbiamo trovato è di 7,2(3) nm che costituisce il valore più alto rispetto alle altre superfici. Analizzando la superficie di **Au/Si 20** (figura 5.8) è possibile notare che è molto più piatta rispetto alla precedente inoltre il fattore di rugosità in questo caso è il più basso rispetto alle altre superfici dato che corrisponde a 0,3(5) nm.

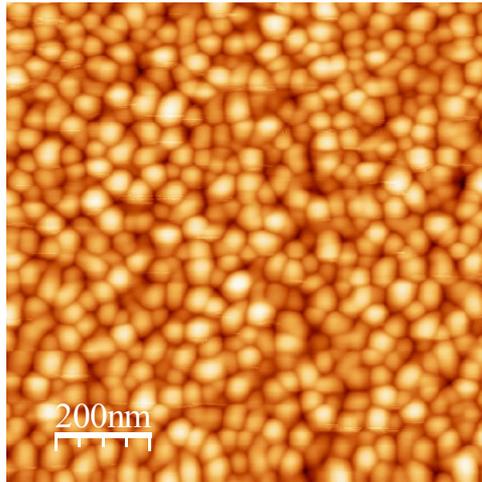


Figura 5.7 - Immagine AFM in contact mode $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ della superficie Au/Si 200

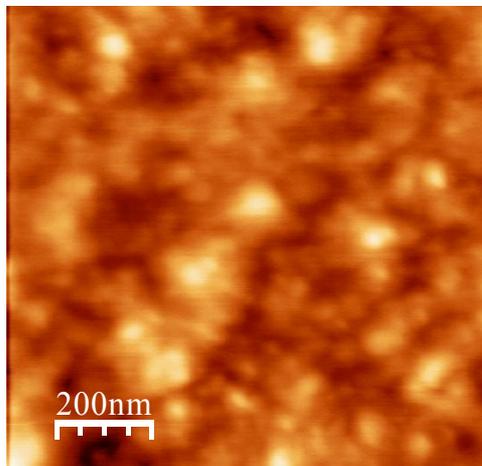


Figura 5.8 - Immagine AFM in contact mode $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ della superficie Au/Si 20

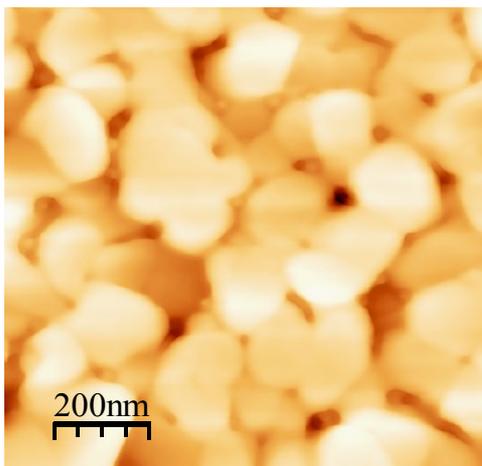


Figura 5.9 - Immagine AFM in tapping mode $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ della superficie Au/Mica

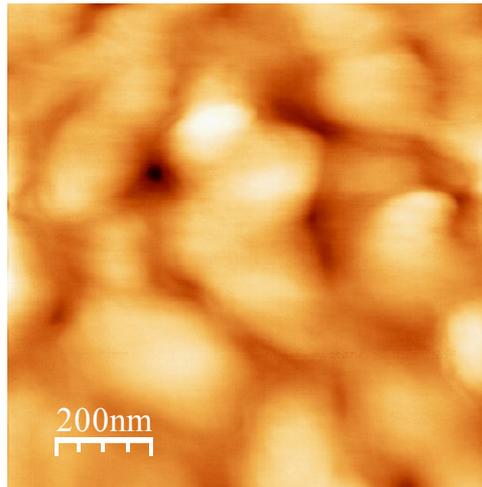


Figura 5.10 - Immagine AFM in contact mode $1 \times 1 \mu\text{m} \mu\text{m}^2$ della superficie Au/Mica trattata

La superficie non trattata mostra una rugosità più elevata rispetto a quella che ha subito il processo di *flame annealing*. La rugosità del superficie di **Au/Mica non trattata** (figura 5.9) è di 4,2(3) nm mentre per la superficie **Au/Mica trattata** (figura 5.10) è di 1,3(7) nm, l'immagine 5.10 mostra una conformazione caratterizzata da una minore rugosità rispetto al substrato non sottoposto al trattamento. Pertanto, in base alle immagini ottenute al microscopio AFM è stato possibile concludere che le superfici più adatte per i nostri scopi sono la **Au/Si 20** e la **Au/mica trattata** dato il basso grado di rugosità rispetto alle altre superfici.

Prima di utilizzare la superficie di **Au/Si 20** nel microcontact printing è stato necessario sottoporla ad una serie di lavaggi, in modo da allontanare le impurezze eventualmente presenti sulla superficie di oro. Il primo lavaggio è stato effettuato utilizzando una miscela di $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ in rapporto 4:1 in peso, che prende il nome di “soluzione piranha”, questa riesce ad allontanare la maggior parte delle impurezze presenti sulla superficie. Successivamente si è effettuato un altro lavaggio con acqua ultra pura, seguito da un'ulteriore lavaggio con etanolo. L'ultimo lavaggio è stato eseguito con diclorometano, procedendo anche alla sonicazione della superficie al bagno ad ultrasuoni in questo solvente. Terminata la pulizia del substrato si osserva la superficie

di **Au/Si 20** è stata osservata al microscopio AFM. In figura 5.11 si è riportata la caratterizzazione AFM della superficie, nonostante il trattamento ricevuto, non è risultata pulita. Svolgendo un'analogica procedura di pulizia sulla superficie di **Au/Mica** trattata si è riscontrato un sensibile miglioramento rispetto al precedente substrato (figura 5.12).

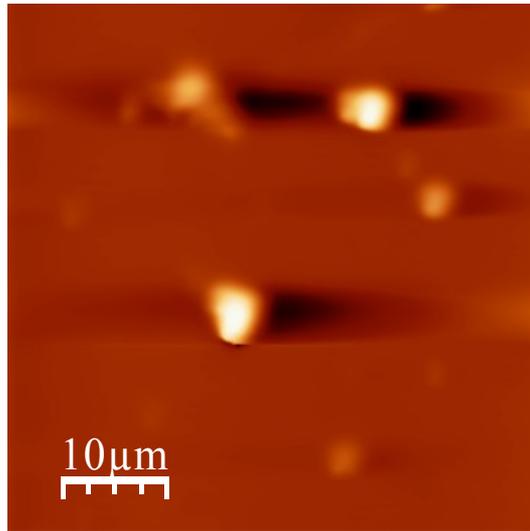


Figura 5.11 - Immagine AFM in contact mode $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ della superficie di Au/Si 20 dopo lavaggio

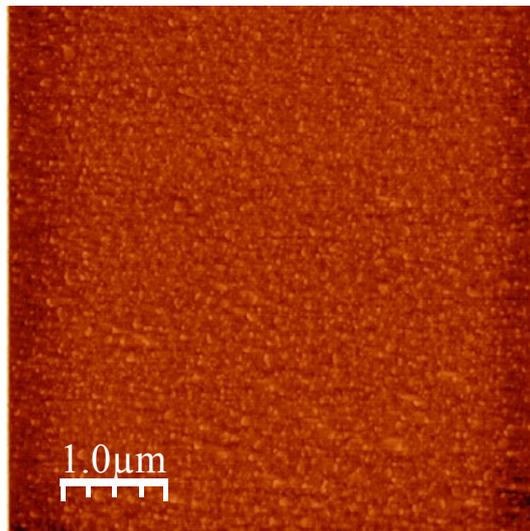


Figura 5.12 - Immagine AFM in contact mode $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ della superficie di Au/Mica trattata dopo lavaggio

L'analisi delle superfici ci ha mostrato che la superficie di Au/Si 20 non ci garantisce una pulizia adeguata neppure dopo ripetuti lavaggi, mentre la superficie di Au/Mica trattata ci offre migliori risultati in termini sia di pulizia della superficie che di rugosità. Per questo motivo, nonostante la maggiore rugosità rispetto alla Au/Si 20, si è deciso di utilizzare questa superficie per le operazioni successive da svolgere in questo lavoro di tesi.

5.3 Scelta del master per μ CP

I master che inizialmente abbiamo selezionato sono una porzione di **CD-ROM** e **DVD-ROM**, che sono stati osservati con il microscopio AFM dopo che sono stati rimossi gli strati di protezione dei dispositivi tramite peeling-off (spellatura) e le eventuali contaminazioni superficiali. Subito prima di essere osservati al microscopio, il CD e DVD, sono stati sottoposti ad un ciclo di lavaggi con etanolo e successive fasi di sonicazione con bagno a ultrasuoni.

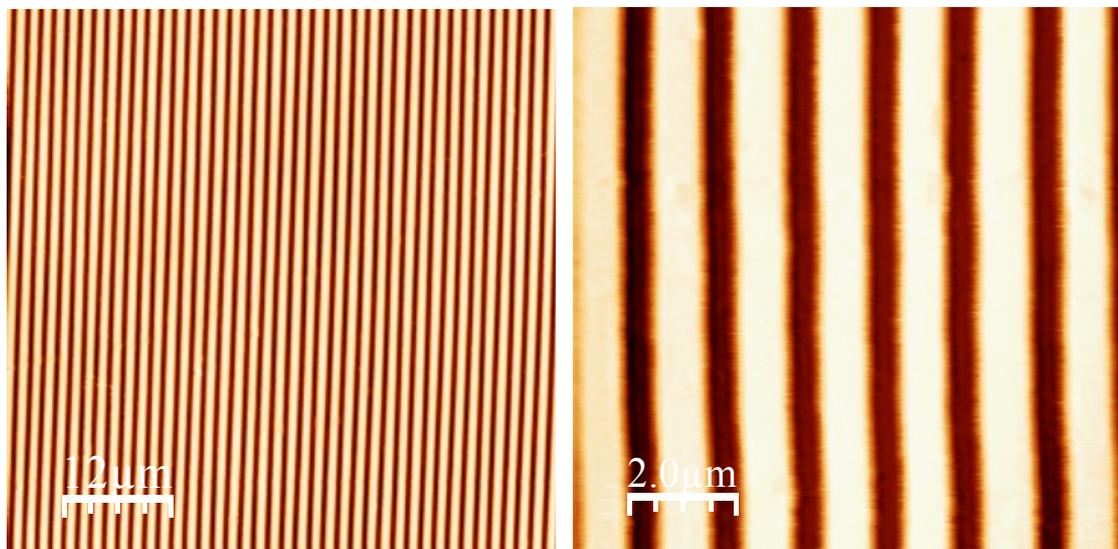


Figura 5.13 - Immagini AFM in contact mode $60 \times 60 \mu\text{m} \mu\text{m}^2$ e $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ del master di CD-ROM

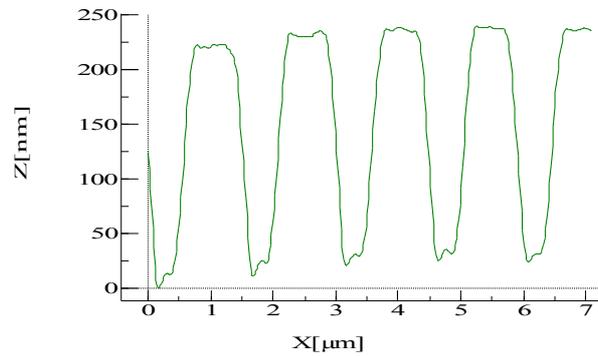


Figura 5.14 - Sezione del master di CD-ROM

Per quel che riguarda il CD-ROM, (immagini 5.13 e 5.14) la procedura di pulizia del substrato porta a buoni risultati dato che andando a effettuare più misurazioni in zone diverse del campione abbiamo potuto osservare comunque una buona pulizia del campione, inoltre è stato possibile calcolare il passo del CD che corrisponde a $1,5 \mu\text{m}$, con creste che misurano $1 \mu\text{m}$. Seguendo una procedura di pulizia analoga a quella utilizzata per il CD abbiamo analizzato anche il DVD, in questo caso però non siamo riusciti a raggiungere buoni risultati, per questo motivo abbiamo provato ad allungare il tempo di esposizione agli ultrasuoni fino a 15 minuti. Nonostante questo, (figura 5.15), sono rimaste sulla superficie alcune impurezze che sono state osservate anche in altre aree del campione, per questo motivo abbiamo deciso di utilizzare come master per produrre lo stampo da utilizzare nella tecnica del microcontact printing il CD piuttosto che il DVD. Quello che comunque possiamo osservare dalle immagini acquisite è che il passo del DVD è pari a $0,71 \mu\text{m}$ con creste che misurano $0,45 \mu\text{m}$.

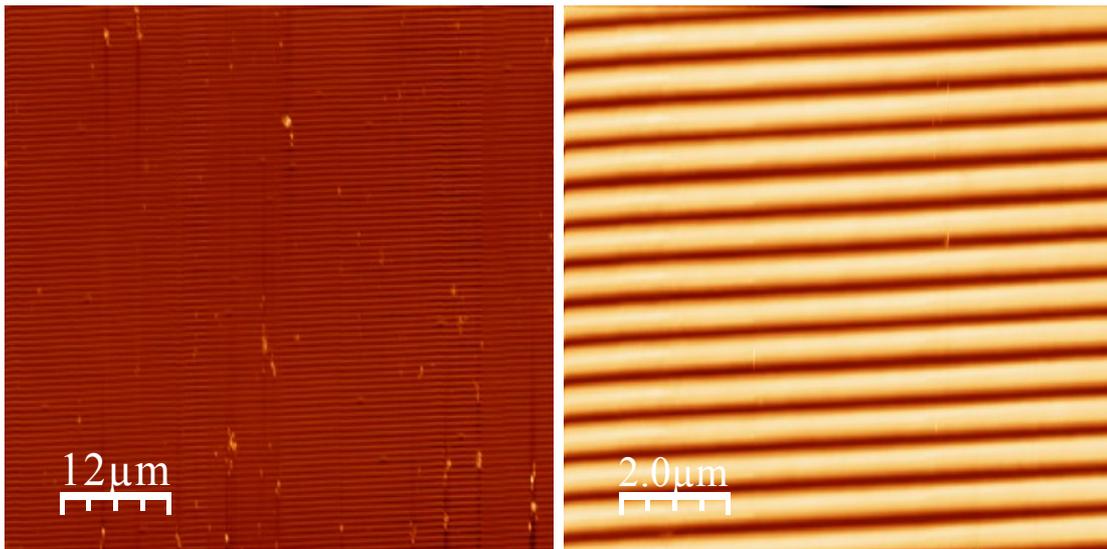


Figura 5.15 - Immagini AFM in contact mode $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ e $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ del master DVD-ROM

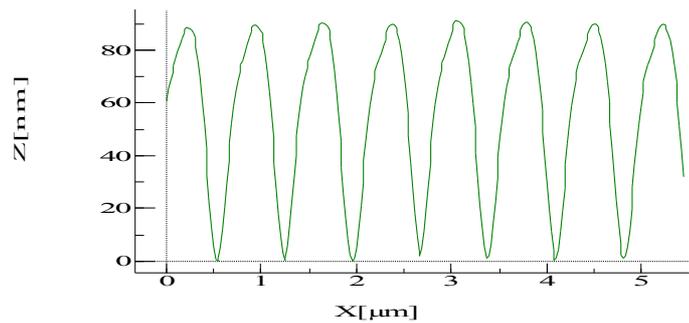


Figura 5.16 - Sezione del master di DVD-ROM

5.4 Creazione di uno stampo per μCP

Dopo la scelta del master è stato possibile procedere con la creazione dello stampo per microcontact printing. Lo stampo utilizzato è stato realizzato PDMS, mediante miscelazione di un polimero elastomerico chiamato (Sylgard 184) e un'agente di *curing* in rapporto 10:1 in peso. Al momento in cui viene aggiunto l'agente di curing che promuove la reticolazione del polimero ed il conseguente indurimento dello stampo, si versa la miscela polimerica (ancora in fase liquida), sopra al CD, che costituisce il

master. Il processo di produzione termina mettendo in stufa il master con sopra il polimero per 24 ore a 60°C. Terminato il processo di indurimento lo stampo in PDMS è stato separato dal master, e tagliato in blocchetti più piccoli, di lato 1 cm. Tali dimensioni sono ottimali nel μ CP perché permettono una deposizione uniforme. Dal momento che il PDMS è trasparente abbiamo inciso lo stampo in modo da riconoscere la superficie non strutturata. Successivamente abbiamo analizzato con il microscopio AFM lo stampo, in modo da controllare se questo replica in modo adeguato il master. Prima di osservare lo stampo, questo è stato lavato con etanolo e successivamente sonicato sempre in etanolo per 5 minuti.

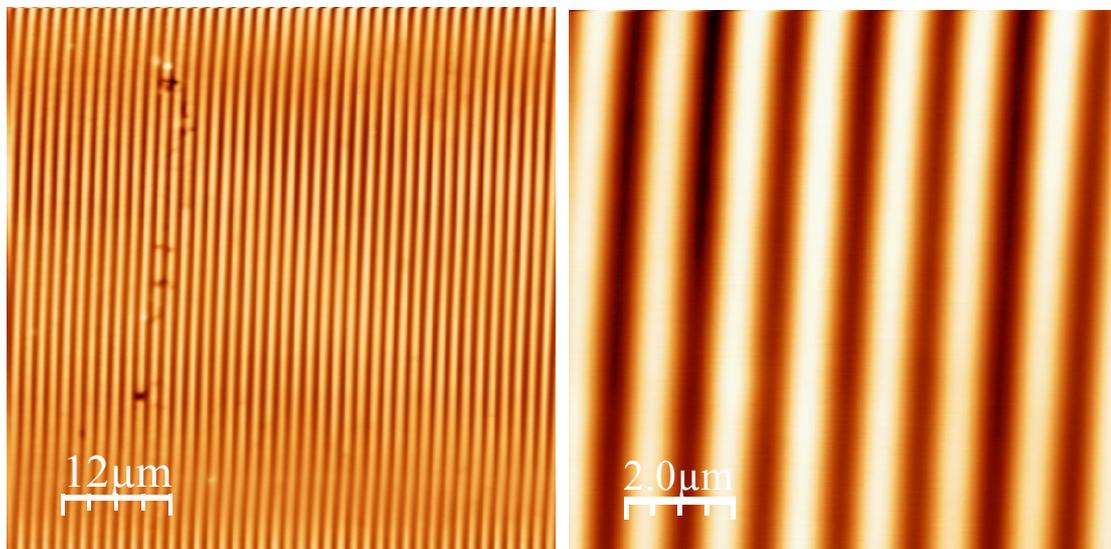


Figura 5.17 - Immagini AFM in contact mode $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ e $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ dello stampo in PDMS usando un CD-ROM come master

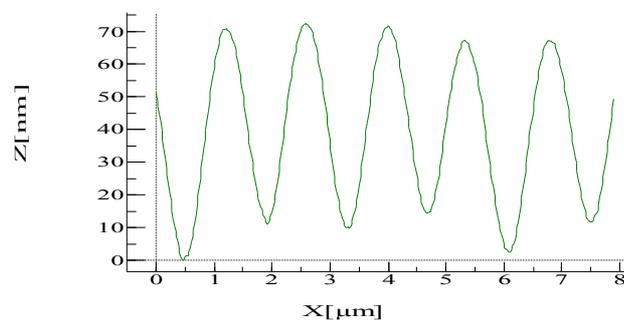


Figura 5.18 - Sezione dello stampo in PDMS

Dalle immagini mostrate in figura 5.17 è possibile vedere che la geometria dello stampo replica al meglio quella del master, allo stesso tempo sono state effettuate scansioni in aree diverse del campione non riscontrando errori significativi nella riproduzione del master. Tuttavia guardando la sezione dello stampo (figura 5.18) e del master (figura 5.14) si può notare che quella dello stampo possiede una geometria meno definita rispetto a quella del master, soprattutto in corrispondenza delle creste, che non possiedono una larghezza identica a quella del master. Nonostante questo si è comunque deciso di utilizzare questo stampo per le operazioni successive da svolgere in questo lavoro di tesi. Nonostante i risultati non soddisfacenti visibili dalle immagini AFM del DVD (figura 5.15), si è comunque preparato uno stampo utilizzando questo master. Dopo l'analisi con il microscopio a forza atomica, sono stati individuati ancor maggiori difetti nella struttura dello stampo; la caratterizzazione del migliore degli stampi prodotti (CD-ROM) ha evidenziato che la qualità degli stampi non è particolarmente elevata, per questo si è deciso di utilizzare anche uno stampo prodotto a partire da un master realizzato con tecniche di litografia ottica (in collaborazione con l'Università di Twente, in Olanda), in modo da migliorare la qualità del film nanostrutturato ottenuto tramite il μ CP.

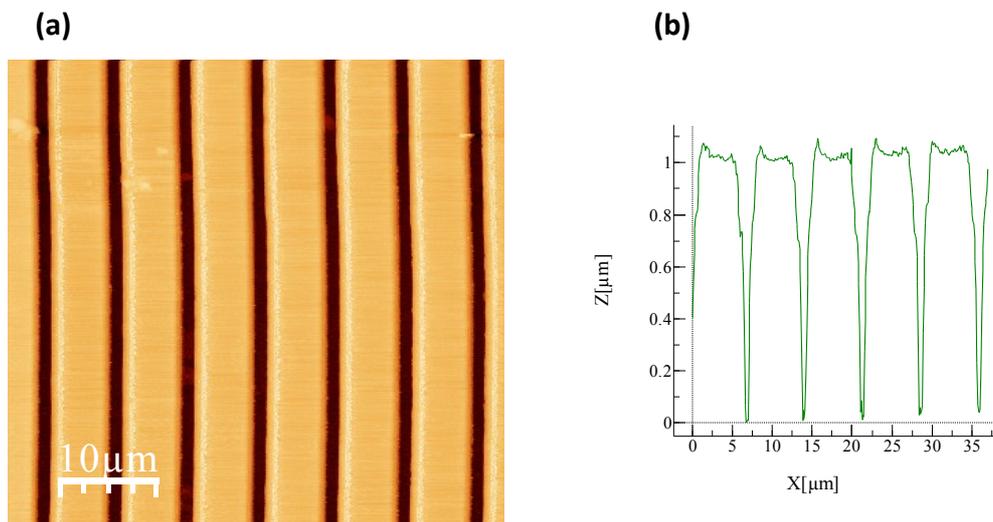


Figura 5.19 – (a) Immagine AFM in contact mode $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ dello stampo in PDMS utilizzando un master realizzato con tecniche di litografia ottica; (b) Sezione dello stampo in PDMS

Come mostrato in figura 5.18, il nuovo stampo ha una sezione molto più definita se paragonata agli altri due stampi. Controllando il profilo dello stampo si possono individuare strutture delle dimensioni di 5 μm distanziate tra loro di 3 μm .

5.5 μCP di esadecantiolo

Nel paragrafo precedente si è descritto la procedura effettuata per creare lo stampo in PDMS partendo da un master di CD. Prima di poter utilizzare lo stampo è stato però necessario preparare la soluzione del tiolo da depositare sulla superficie di oro. Il tiolo scelto è l'esadecantiolo, dato che consente di ottenere una buona risoluzione, limitando la diffusione durante la fase di stampa (1). La soluzione, in etanolo, utilizzata possiede una concentrazione di 0,1 mM, al fine di ridurre i problemi dovuti al fenomeno della diffusione (2).

La fase di stampaggio prevede di prelevare una piccola quantità di soluzione e di deporre tale soluzione sulla superficie dello stampo in PDMS, che presenta le strutture rivolte verso l'alto. Atteso 1 minuto circa in modo tale che l'inchiostro si adsorba sulla superficie dello stampo. Si allontana la soluzione dalla superficie utilizzando un flusso di azoto, e la procedura viene ripetuta per 5-6 volte. Di seguito si procede con la fase di stampaggio che prevede di pressare lo stampo sulla la superficie di oro in modo più uniforme possibile per un tempo di circa 1 minuto (andando a prolungare ulteriormente il tempo di stampa si vanno a favorire i processi di diffusione come riportato in letteratura) (3). Per non compromettere la qualità dello stampo, dopo la fase di stampaggio, lo si immerge in una soluzione di etanolo e si sonica per 10 minuti, in modo da allontanare gli eventuali tioli che possono essere rimasti sulla superficie. La superficie patternata invece, prima di essere osservata al microscopio AFM deve essere lavata con etanolo e diclorometano ed infine asciugata sotto flusso di azoto.

Le immagini al microscopio AFM sono state ottenute scansionando il campione in **tapping mode**. Dall'immagine AFM in figura 5.19 è possibile vedere che i tioli non si sono adsorbiti sulla superficie di oro, dato che non sono state trovate zone del campione dove ci sia stata la presenza di strutture riconducibili ai tioli.

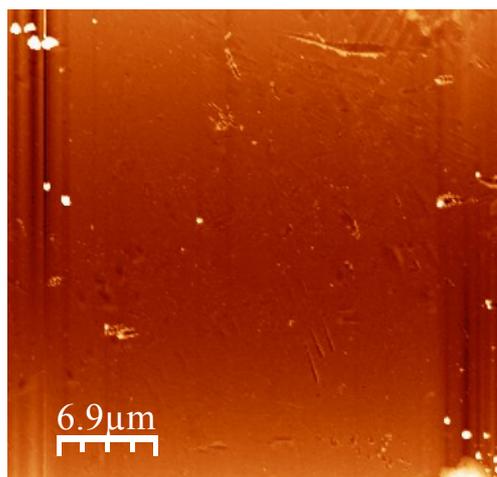


Figura 5.20 – Immagine AFM $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ della superficie di Au(111) dopo μCP

Nonostante si sia ripetuto più volte il μCP , variando alcuni parametri operativi, i risultati ottenuti non sono migliorati per questo si è deciso di utilizzare lo stampo prodotto a partire da un master realizzato con tecniche di litografia ottica (figura 5.19).

La caratterizzazione AFM di questo nuovo campione ci ha permesso di concludere che sulla superficie sono presenti delle specie strutturate in strisce, la cui forma è compatibile a quella dello stampo utilizzato per la stampa (figura 5.21).

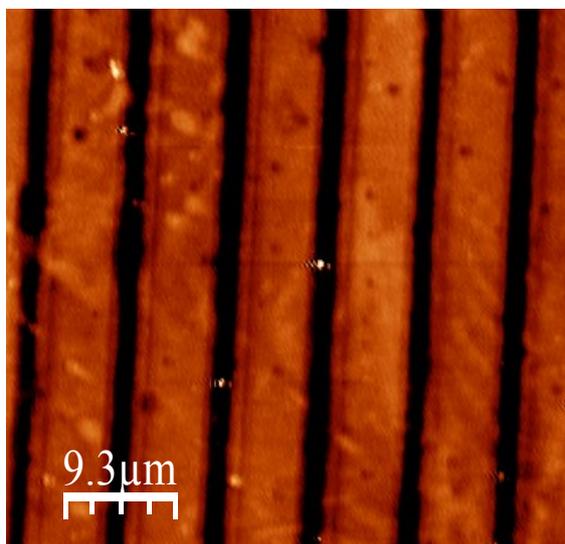


Figura 5.21 – Immagine AFM in tapping mode $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ dell'esadecantiolo assemblato su oro tramite μCP

Dall'immagine 5.20 è possibile vedere che la superficie analizzata non è perfettamente piatta, tuttavia le impurezze presenti non hanno compromesso l'assemblaggio dei tioli. Per verificare se le dimensioni delle strutture presenti sulla superficie di oro sono uguali a quelle dello strutture stampo si è scansionato il campione misurando la *lateral force* (figura 5.22) più sensibile alle variazioni di attrito dovute ai differenti materiali interagenti con la punta.

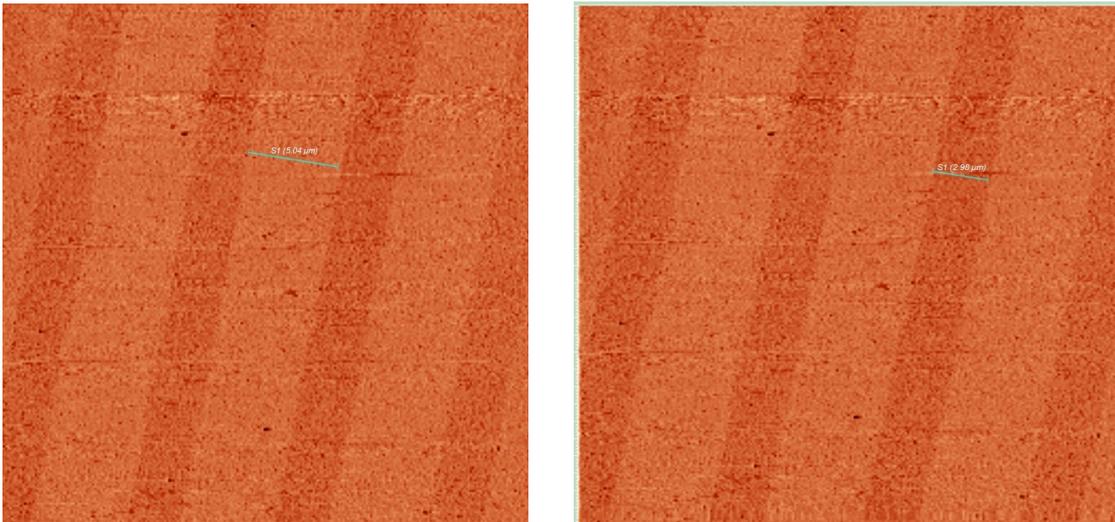


Figura 5.22 - Immagine AFM 50x50 μm^2 dell'esadecantiolo strutturato su oro mediante uno stampo di PDMS con strisce di 5 μm distanziate di 3 μm

In figura 5.22 sono mostrate le dimensioni delle strisce dei tioli presenti sulla superficie di oro, queste corrispondono correttamente a quelle possedute dallo stampo in PDMS utilizzato e si è potuto concludere che la procedura di microcontact printing è avvenuta con successo.

Una volta verificata la presenza di nanostrutture di tioli sulla superficie dell'oro, al fine di poter determinare l'altezza di queste strutture, e quindi stabilire se effettivamente tali strutture abbiano lo spessore di un solo strato di tioli si sono acquisite alcune immagini AFM in *tapping mode* che consente una misura più corretta dell'altezza di nanostrutture.

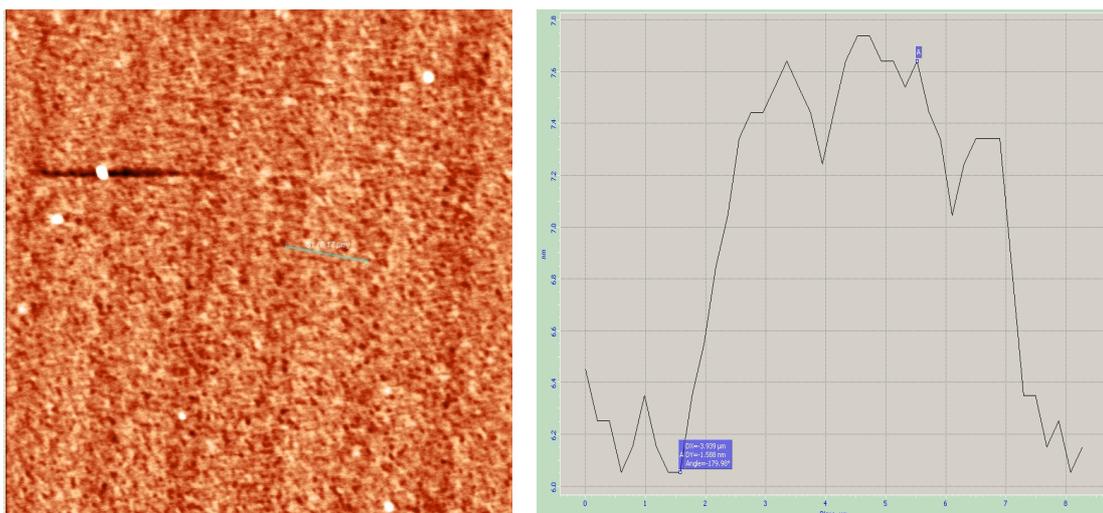


Figura 5.23 – Immagine AFM $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ dell'esadecantiolo con sezione dimostrante l'altezza delle strutture

La figura 5.23 ci mostra che l'altezza delle strutture presenti sulla superficie è di $\sim 1,5$ nm, questo valore è paragonabile con il valore dell'altezza dell'esadecantiolo ottenuto da informazioni strutturali. Per avere una maggiore quantità di informazioni sul nostro campione abbiamo scansionato la superficie in punti diverse ed le altezze misurate concordavano con quelle mostrate in figura 5.22.

5.6 Back filling di un Fe_4 su superficie nanostrutturata

Di seguito alla realizzazione della superficie patternata di tioli si è eseguita la fase di *back filling*. Si è cioè eseguito l'assemblaggio delle molecole magnetiche di Fe_4 sulle zone del campione lasciate libere dal pattern di tioli. Per consentire alle molecole di Fe_4 di auto assemblarsi sull'oro è stato necessario incubare il campione in una soluzione di Fe_4 per 24 ore. Il campione è stato quindi lavato con diclorometano, in modo da allontanare le possibili impurezze che si possono essere depositate sulla superficie durante l'incubazione. Il campione è stato caratterizzato tramite AFM in modalità di tapping mode. Per comprendere l'effettiva bontà delle immagini riprodotte in figura 5.25 sono stati sfruttati dei calcoli DFT realizzati dall'equipe di teorici del Laboratorio di Magnetismo Molecolare di Firenze. La dimensione delle molecole di Fe_4C_5 è stata

valutata attraverso calcoli di ottimizzazione della geometria che indicano che l'altezza di queste molecole una volta adsorbite è di circa 2 nm (figura 5.24).

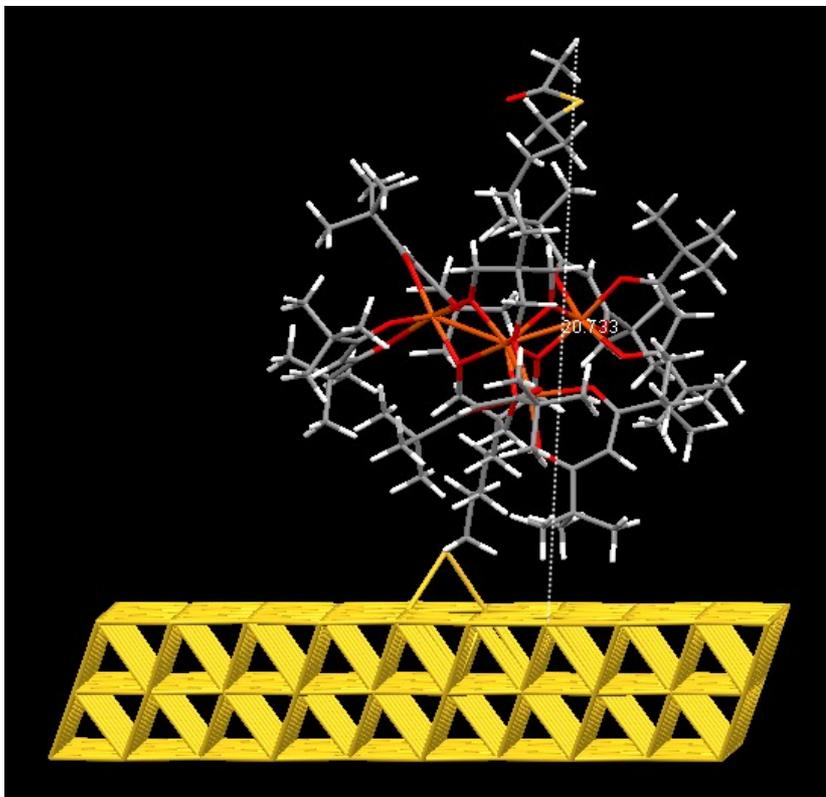


Figura 5.24 – Struttura di un cristallo di Fe_4 sulla superficie di $\text{Au}(111)$ ottimizzata dopo calcoli DFT, con relativa altezza della molecola espressa in angstrom (\AA)

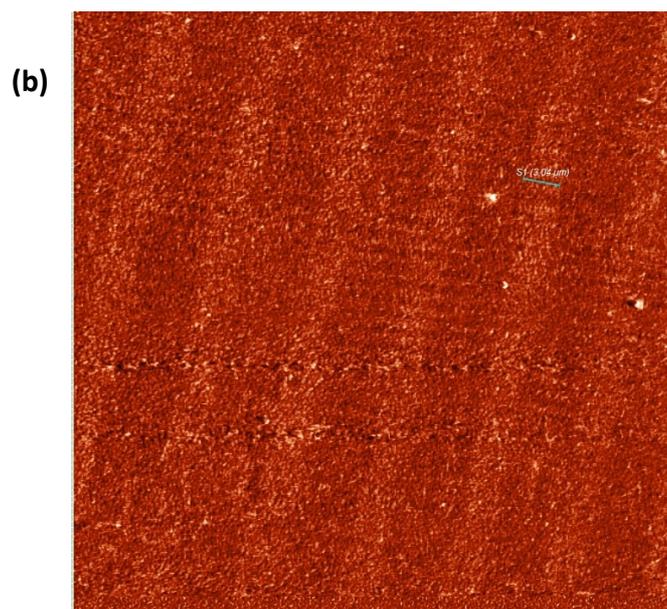
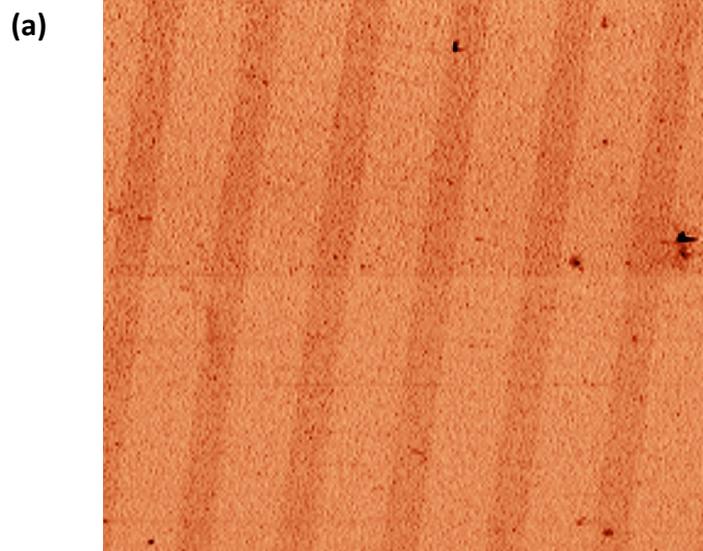


Figura 5.25 – Immagine AFM $50 \times 50 \mu\text{m}^2$; (a) Esadecantioli assemblati su superficie di oro (**Au/Mica trattato**) tramite μCP ; (b) Molecole di Fe_4 auto assemblato su una superficie di oro pre-patternata con esadecantioli

Partendo da questa premessa è possibile dedurre che l'auto assemblaggio delle

molecole magnetiche è avvenuto con successo, dato che nell'immagine 5.25b si osservano strutture con un'altezza maggiore rispetto ai tioli che costituiscono il pattern di partenza. Sempre in figura 5.25b è mostrata la larghezza delle strutture presenti dopo l'assemblaggio delle molecole magnetiche, le strisce misurate possiedono le stesse dimensioni delle zone lasciate libere dai tioli dopo il μ CP (figura 5.22). Questo indica che le molecole di Fe_4 si sono assemblate solo nelle zone dove era ancora presente l'oro e che non hanno interagito con i tioli presenti in superficie.

5.7 Caratterizzazione chimica del sistema

nanostrutturato

In aggiunta alla caratterizzazione morfologica (vedi par. 5.6) sono state eseguite delle caratterizzazioni mediante la tecnica XPS (vedi par. 2.3) al fine di confermare, mediante una caratterizzazione chimica, la presenza delle specie assemblate e la modalità di ancoraggio delle stesse. Gli spettri XPS sono stati registrati usando una radiazione di eccitazione non monocromatizzata al Mg (1253.6 eV 10 kV, 100 W), con un'area di scansione di 3 mm di diametro, lavorando ad una pressione di 10^{-9} mbar e con un analizzatore VSW a singolo canale. Gli spettri ottenuti sono stati corretti assumendo l'energia di legame dell' Au $4f_{7/2}$ a 83.9 eV rispetto al livello di Fermi. Al fine di aumentare il rapporto segnale/rumore sono stati raccolti e mediati 9 spettri per ogni campione.

Sono stati caratterizzati due campioni: un primo campione costituito dal solo esadecantiolo stampato mediante μ CP ed un secondo costituito dal sistema finale ottenuto a seguito del backfilling del Fe_4 sul substrato di oro patternato con l'esadecantiolo. L'obiettivo prefissato era quello di poter individuare differenze sostanziali nelle componenti dei picchi. In ognuno dei due spettri sono stati individuati i segnali relativi al carbonio $1s$ a 284.8 eV e all'ossigeno a $1s$ 530.6 eV che tuttavia non sono stati ritenuti rilevanti ai fini di un'indagine quantitativa in quanto fortemente influenzati dalla contaminazione del campione dopo l'esposizione all'aria.

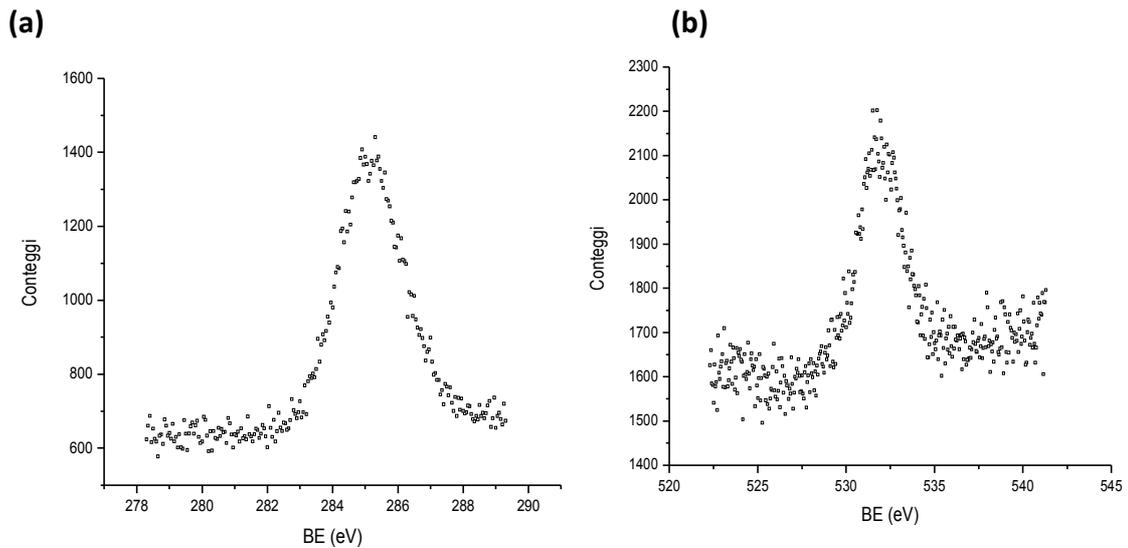


Figura 5.26 – (a) Spettro XPS nella zona degli elettroni $C1s$; (b) Spettro XPS nella zona degli elettroni $O1s$

Dallo spettro XPS relativo alla regione degli elettroni $2p$ dello zolfo del campione di tiolo è possibile notare la presenza di due differenti specie così suddivise:

- 161.6 eV attribuibile alla presenza di specie tiolato interagenti con la superficie dell'oro mediante legame di tipo S-Au,
- 168.1 eV attribuibile alla presenza di uno stato di ossidazione +4 dello zolfo con la formazione di un sistema tipo SO_2 -Au; tale ossidazione è tipica di monostrati autoassemblati con basso grado di impaccamento (4).

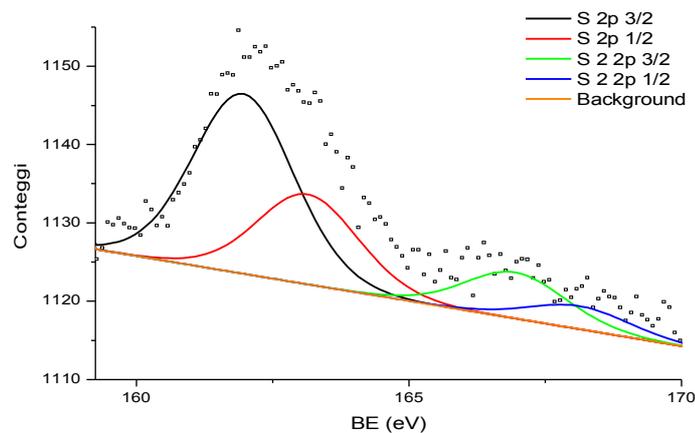


Figura 5.27 – Spettro XPS del SAM di esadecantiolo nella zona $S2p$

Passando al secondo campione di Fe sono state acquisite le zone spettrali di interesse relative agli orbitali $2p$ del Fe e $2p$ dello S.

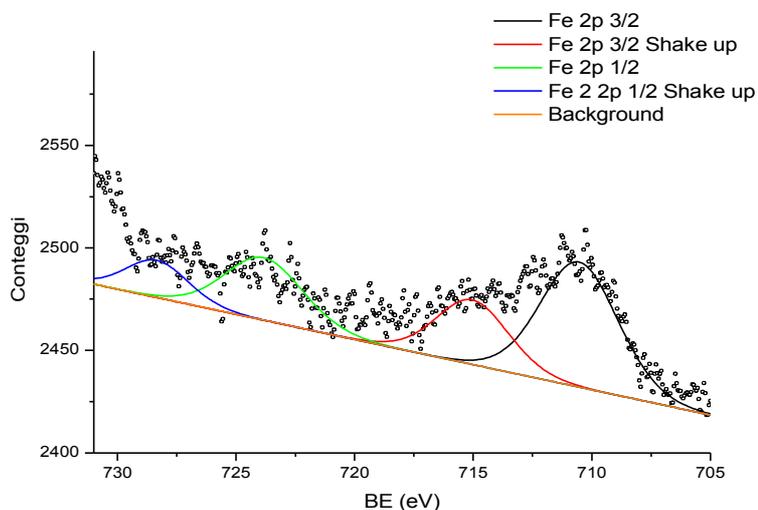


Figura 5.28 – Spettro XPS del campione di Fe_4 nella zona $Fe2p$

In figura 5.28 è riportato lo spettro XPS degli elettroni $2p$ del ferro, come è possibile vedere sono presenti due picchi: il primo ad una *binding energy* di 710.6 eV e il secondo ad una BE di 724.1 eV. La presenza di due segnali è dovuta allo splitting spin-orbita dell'orbitale $2p$ del ferro infatti il primo appartiene agli elettroni dell'orbitale $2p_{3/2}$ e l'altro a quelli dell'orbitale $2p_{1/2}$; inoltre come mostrato in figura 5.27 è presente una componente comune di *shake up*, tipica del Fe nello stato di ossidazione +3. Nel determinare la linea di base si sono incontrate alcune difficoltà dovute all'elevato rumore presente in quanto si hanno piccole quantità di molecole sulla superficie il segnale risulta essere poco evidente; oltre a ciò, a causa delle tracce di iodio presenti nel solvente di incubazione del Fe_4 , la zona spettrale in prossimità di 730 eV risulta alterata a causa della presenza del picco *Auger* dello Iodio ($M_4N_{45}N_{45}$) (non mostrato in figura) che ha reso più difficile un'analisi quantitativa dello spettro.

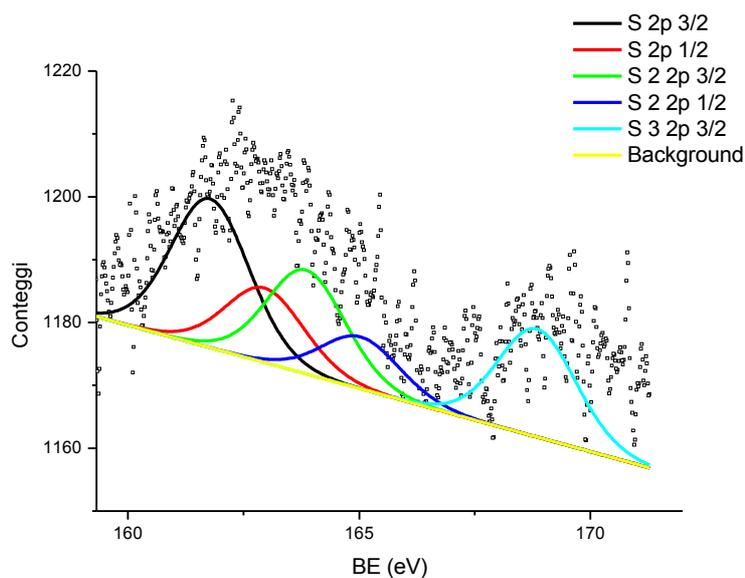


Figura 5.29 – Spettro XPS del campione di Fe_4 nella zona degli elettroni $S2p$

In figura 5.29 è riportato lo spettro dello zolfo del campione di Fe_4 , in prima analisi sono ben individuabili le due componenti a 161.6 e 168.2 eV relative a specie chemisorbite, e questo conferma la formazione di un legame chimico tra l'oro e il Fe_4 . Inoltre è possibile notare una sostanziale differenza rispetto allo spettro nella medesima regione del campione patternato di solo esadecantiolo, infatti è presente un'ulteriore componente che cade a circa 163 eV, questa specie è stata attribuita allo zolfo tioacetilico, ovvero quello relativo alla specie non deprotetta (4). Anche in questo campione il picco a 168 eV è indice della presenza di specie solforate parzialmente ossidate (5).

La presenza di questo picco non permette di effettuare un'analisi quantitativa, dato che sia lo zolfo dell'esadecantiolo che quello del Fe_4 potrebbero essersi ossidati. Si è comunque cercato di ricavare da questa caratterizzazione XPS una stima del rapporto tra l'area occupata dalle molecole di Fe_4 e quella occupata dalle molecole dell'esadecantiolo. Definita come $I(S_{\text{tot}})$, l'intensità relativa alla quantità totale di zolfo sul campione finale, $I(S_{\text{Fe}_4})$ l'intensità relativa allo zolfo presente nella molecola di Fe_4

presente nel campione finale, $I(S_{\text{tio}})$, l'intensità relativa alla quantità di zolfo appartenente all'esadecantiolo presente nel campione finale ed $I(\text{Fe})$, l'intensità relativa alla quantità di ferro presente nel campione finale, è possibile ricavare che:

$$I(S_{\text{tot}}) - I(S_{\text{Fe4}}) = I(S_{\text{tio}})$$

ovvero che:

$$I(S_{\text{tio}}) = I(S_{\text{tot}}) - I(\text{Fe})/2$$

da cui segue che il rapporto R tra l'area occupata da Fe_4 e dall'esadecantiolo è uguale a:

$$R = I(\text{Fe})/I(S_{\text{tio}})/4$$

Avvalendosi dei dati tabulati dei fattori di sensibilità dei vari elementi è stato possibile quindi ricavare che $R=0.16$, ottenendo un valore superiore a quanto teoricamente atteso note le dimensioni del master utilizzato per lo stampaggio e ipotizzando un'uguale densità delle due specie adsorbite ($R=0.025$). Questo ci consente di dedurre che la procedura di microcontact printing determina la formazione di un deposito di esadecantioli molto meno impaccato di quello ottenuto tramite la successiva fase di back filling.

5.8 Riferimenti bibliografici

1. Laurent Libiouille, Alexander Bietsch, Heinz Schmid, Bruno Michel, and Emmanuel Delamarche; *Langmuir* 1999, 15, 300-304.
2. C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro and R. C. Salvarezza; *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 1805–1834.
3. Geissler, M.; Schmid, H.; Bietsch, A.; Michel, B.; Delamarche, E.; *Langmuir* 2002, 18, 2374.
4. F. Pineider, M. Mannini, C. Danieli, L. Armelao, F. M. Piras, A. Magnani, A. Cornia R. Sessoli *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 187–194.
5. Genorio, B.; He, T.; Meden, A.; Polanc, S.; Jamnik, J.; Tour, J. M. *Langmuir*. 2008, 24, 11523-32.

6 Conclusioni e prospettive di sviluppo di questa ricerca

In questo lavoro di tesi è stato studiato l'assemblaggio in nanostrutture di molecole magnetiche di Fe₄, su una superficie di oro. Sulla superficie utilizzata per l'auto assemblaggio delle molecole magnetiche sono state inizialmente strutturate delle molecole di tiolo, attraverso la tecnica del μ CP. L'auto assemblaggio delle molecole magnetiche è stato quindi ottenuto attraverso la procedura del **back filling**, la conferma della presenza di strutture ordinate delle molecole di Fe₄ è stata ottenuta mediante analisi condotte con tecniche spettroscopiche e microscopiche.

Le misure AFM hanno evidenziato la formazione di monostrati, sia nella fase iniziale di stampaggio dei tioli, che nella seconda fase di assemblaggio delle molecole magnetiche e hanno mostrato come, ottimizzando le condizioni di incubazione, sia possibile ottenere strutture molecolari sufficientemente impaccate.

Le misure XPS hanno dimostrato il successo del processo di chemisorbimento sulla superficie, comprovato dalla evidenza sperimentale di un legame chimico tra lo zolfo e l'oro.

A causa di problemi alla strumentazione non è stato possibile svolgere analisi con la tecnica ToF-SIMS, che avrebbe potuto confermare la presenza delle due molecole e la loro distribuzione spaziale. Tuttavia sulla base dei risultati raccolti con le tecniche utilizzate si può affermare che ottimizzando le varie fasi di produzione si è riusciti ad ottenere delle nanostrutture contenenti monostrati di tioli e molecole magnetiche alternati sulla medesima superficie di oro. I risultati ottenuti sono stati raggiunti per mezzo di una tecnica semplice e poco costosa come il microcontact printing associata ad una sistematica caratterizzazione tramite la microscopia AFM.

In prospettiva, si prevede che la caratterizzazione di questi sistemi possa essere estesa a tecniche di indagine più avanzate focalizzando l'interesse sullo studio delle proprietà magnetiche delle molecole nanostrutturate. Una di queste sarà molto probabilmente la microscopia a forza magnetica o MFM (magnetic force microscopy), che permetterà di evidenziare la struttura magnetica di questi insiemi di molecole mediante misure in condizioni di bassa temperatura e applicando un campo magnetico esterno.

Lo studio di questi sistemi molecolari potrà in futuro forse avere un ruolo rilevante nello sviluppo di nuovi componenti di computer quantistici o di memorie molecolari. Chiaramente questa fase è ben lontana dall'essere realizzata, ma avere a disposizione nano- e micro-strutture ben definite ed estese spazialmente contenenti dei sistemi con proprietà di SMM permetterà in tempi molto più prossimi un avanzamento notevole della ricerca in questo settore, consentendo di avvalersi di tutta una serie di tecniche di analisi delle proprietà chimiche e magnetiche prive della risoluzione della singola molecola che tuttavia permetteranno di acquisire informazioni basilari per dare l'avvio ad una vera e propria ingegnerizzazione dei dispositivi molecolari finali.