

Ingegnerizzazione delle Interfacce: Film sottili Molecolari

Lai Stefano, Ph. D. Student, DRIEI, stefano.lai@diee.unica.it

*Lezione per il corso di Bioelettronica
A.A. 2011-2012*

1. Introduzione: ingegnerizzazione delle interfacce

Lo studio dell'interfaccia tra la *soft matter* e *solid matter* rappresenta un passo fondamentale nell'ideazione, svolgimento e comprensione di qualsiasi analisi di carattere chimico e biologico. L'esempio più banale è quello dello studio della compatibilità tra un analita e l'ambiente di misura, caratteristica fondamentale in particolare per quelle applicazioni che coinvolgono componenti biologiche. In prima approssimazione, il problema della compatibilità si risolve semplicemente operando un'opportuna scelta sui materiali di lavoro: storicamente, il vetro rappresenta il materiale da laboratorio più diffuso, essendo facile da trattare, economico e adatto ad applicazioni diverse, che vanno dall'immobilizzazione di molecole e macromolecole fino alla coltura cellulare.

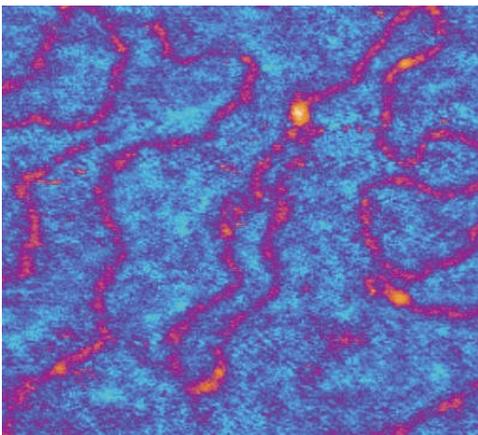


Figura 1: immagine AFM di catene di DNA immobilizzate su vetro



Figura 2: Coltura cellulare in piatti di Petri

La semplicità di questo ragionamento cade nel momento in si pensa all'interfaccia non solo come ambiente di misura, ma come parte integrante del sistema di misura. La moderna sensoristica chimica è tesa allo studio di applicazioni in cui analita, sensore e possibilmente unità di elaborazione siano integrate, al fine di realizzare elementi di misura che siano portabili e facili da usare.

Questo è il caso, giusto per fare un esempio molto diffuso, della sensoristica di DNA. Al giorno d'oggi, la tecnica di riferimento per la rilevazione dell'ibridazione tra catene di DNA complementari, ovvero quel fenomeno per cui due singole catene si legano a formare la struttura a doppia elica, resta quella dei cosiddetti *microarray*. In questa tecnica, un'insieme di catene (sonde) vengono immobilizzate su un substrato (tipicamente vetro o silicio) in zone controllate; altre catene (target), modificate mediante un marcatore fluorescente, vengono in seguito iniettate sul substrato modificato. Quando i target sono iniettati su spot in cui sono immobilizzate le sonde complementari, l'ibridazione determina la loro "immobilizzazione"; risciacquando il substrato, le catene non legate vengono eliminate mentre quelle ibridate restano, e la loro fluorescenza può

essere individuata mediante un sistema di lettura della fluorescenza.

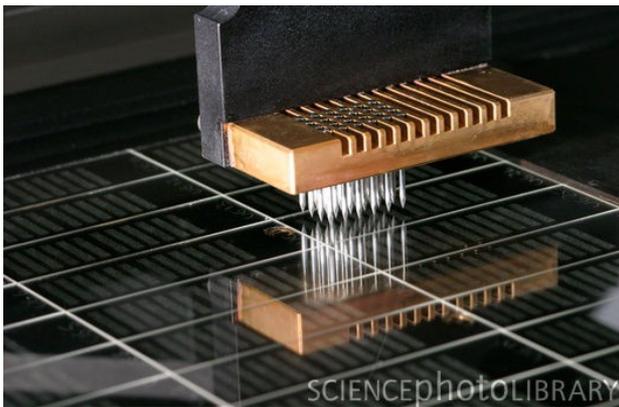


Figura 3: Esempio di sistema per la realizzazione degli spot di DNA

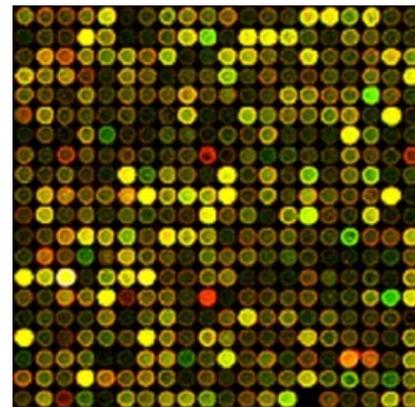


Illustrazione 1: Figure 4: Fluorescenza dei microarray

Tale sistema è evidentemente molto parallelizzabile e altamente accurato, ma presenta degli svantaggi: la strumentazione richiesta è ingombrante e costosa (il robot per la realizzazione degli spot, sistema di rilevazione della fluorescenza), il sistema di rilevazione è indiretto (si verifica la fluorescenza come prova dell'ibridazione) e dipende comunque da un'insieme di modifiche da compiere sulle catene di DNA. Le conseguenze dirette sono tempi di analisi lunghi e costi elevati; in genere solo laboratori altamente specializzati possono eseguire tali analisi, con un conseguente "collo di bottiglia" rispetto allo *scheduling* di analisi indipendenti.

Per queste e altre ragioni, la realizzazione di sensori di ibridazione di DNA a stato solido, in particolare basata su dispositivi FET, rappresenta un argomento "caldo": l'elettronica dello stato solido garantisce elevata riproducibilità, bassi costi per ampi volumi di produzione, elevata scala di integrazione (quindi parallelizzabilità delle operazioni), integrazione con componenti di trasduzione ed elaborazione, ed eventualmente possibilità di verifica diretta dell'avvenuta ibridazione (ad esempio, rilevando la carica negativa intrinseca delle catene di DNA).

L'introduzione di una tecnologia riduce ovviamente il numero di gradi di libertà rispetto alla scelta dei materiali del substrato: nel caso dei sensori di DNA in tecnologia CMOS, ad esempio, le interfacce sono rappresentate da pochi tipi di ossido (silica, allumina, nitruro di silicio) e da un solo tipo di metallo, l'alluminio, che tra l'altro non è biocompatibile. Altri materiali (come ad esempio l'oro) possono essere introdotti modificando il processo standard: questo risolve, ad esempio, alcuni problemi legati alla biocompatibilità, ma costringe a rinunciare ad un processo commerciale, con un conseguente aumento dei costi.

Questo esempio particolare rappresenta un tipico caso in cui diventa fondamentale l'ingegnerizzazione dell'interfaccia: se il materiale del substrato è fissato dalla tecnologia, la parte che si interfaccia con la *soft matter* può essere modificata mediante diverse tecniche, al fine di ottenere delle specifiche caratteristiche; questo riguarda non solo la biocompatibilità, ma anche altre proprietà superficiali che possono essere richieste dall'applicazione (bagnabilità, tensione superficiale, reattività chimica, etc.).

Scopo di questa piccola dispensa è quella di mettere in luce alcuni dei principali approcci presenti in letteratura per trattare le superfici allo scopo di ottenere una modifica controllata delle loro proprietà.

Verranno preliminarmente trattate delle tecniche che consentono una modifica temporanea delle

caratteristiche superficiali, comprendenti un'insieme di pratiche di *attivazione* e di *pulizia* delle superfici. Queste tecniche, pur non autoconsistenti a livello tecnologico, rappresentando appunto delle modifiche temporanee, possono risultare importanti per la preparazione delle superfici a trattamenti diversi, in grado di produrre delle modifiche stabili delle proprietà superficiali. Queste tecniche si basano essenzialmente sull'immobilizzazione di specie chimiche diverse sulla superficie del substrato: verranno presentati gli approcci dei film di Langmuir-Blodgett e dei cosiddetti *Self-Assembled Monolayers* (SAM), basati su un diverso meccanismo di legame alla superficie. Per ciascuna di queste tecniche verranno analizzati pro e contro, metodologie di deposizione e trattamento, e le diverse possibili applicazioni che ne consentono l'utilizzo in un'ampia gamma di campi, dalla biologia alla chimica fino alla micro- e alla nano-elettronica.

2 Modifica temporanea delle proprietà di interfaccia: il pre-trattamento delle superfici

Le superfici rappresentano, da un punto di vista chimico e fisico, un ambiente del tutto particolare. Gli atomi di interfaccia si trovano in una condizione del tutto differente da quella degli atomi del substrato, che risultano completamente "circondati" da atomi simili. In questo caso, infatti, gli atomi di superficie si trovano a possedere dei legami insaturi verso lo spazio esterno; come conseguenza, ad esempio, la superficie di un solido cristallino può arrivare a possedere perfino una diversa struttura cristallina (superficie ricostruita, Fig. 5).

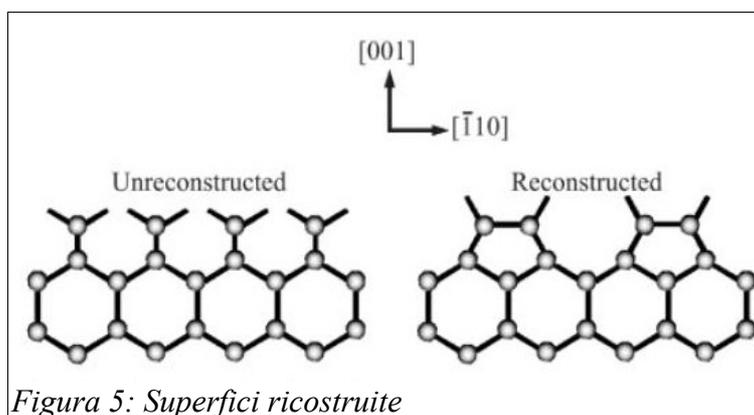


Figura 5: Superfici ricostruite

In generale, gli atomi superficiali tendono a saturare i loro legami mediante un adsorbimento spontaneo di specie chimiche presenti nello spazio esterno. Tale condizione neutralizza la superficie, abbassandone l'energia, e ciò influenza le caratteristiche che questa presenta nel momento in cui viene interfacciata con l'ambiente.

Consideriamo, ad esempio, la cosiddetta *bagnabilità* della superficie, ovvero le modalità con cui avviene l'interazione con un liquido. A seconda che le forze di coesione tra le molecole del liquido siano maggiori o minori della forza di adesione che queste presentano con gli atomi della superficie, questa risulta *idrofobica* o *idrofilica*. Se tutti i legami superficiali sono saturi, allora l'energia della superficie è minima e sono minime le forze che questa imprime alle molecole circostanti, per cui questa risulta fondamentalmente idrofobica. La bassa energia superficiale influisce inoltre sulle proprietà di adesione, e quindi sulla possibilità di trasferire in modo controllato determinate specie chimiche su di essa.

Bagnabilità, adesione e altre proprietà superficiali sono inoltre influenzate dalla presenza di altri materiali che possono ricoprire la superficie del substrato. Acidi grassi, ad esempio, possono andare a formare dei veri e propri strati, legati alla superficie da forze di interazione relativamente basse, ma che mascherano completamente le caratteristiche superficiali del substrato; in questo caso, ad esempio, la superficie risulterebbe particolarmente idrofobica, essendo questa una caratteristica

degli acidi grassi.

È intuitivo, quindi, che numerose proprietà superficiali possano essere modificate compiendo delle opportune operazioni che comportino la rimozione di eventuali specie aliene dal substrato. Tali operazioni comprendono numerosi trattamenti di natura chimica e fisica, adatti non solo alla rimozione di materiale presente sulla superficie del substrato, ma eventualmente anche a modificare le caratteristiche dei suoi legami superficiali; in quest'ultimo caso si parla in generale di *attivazione della superficie*.

Consideriamo di seguito alcune possibili tecniche per la pulizia e l'attivazione superficiale.

2.1 *Piranha*

La piranha è una soluzione di acido solforico e acqua ossigenata pura in opportune concentrazioni; esistono diverse ricette, ma la più comune prevede due parti di acido solforico e una parte di acqua ossigenata. La piranha è una soluzione altamente corrosiva e largamente utilizzata per la pulizia dei contatti metallici nelle applicazioni elettroniche; per questa applicazione, infatti, la presenza di residui è altamente probabile, in particolare a causa del maneggiamento dei componenti e del conseguente trasferimento di acidi grassi dalle dita al metallo. L'efficacia della piranha in tal senso dipende dalla sua specifica composizione: l'acido solforico ha un effetto disidratante sulle molecole grasse, eliminando tutti i componenti eccetto gli "scheletri" in carbonio. La soluzione è inoltre ricca di ossigeno atomico, dovuto alla dissociazione dell'acqua ossigenata, altamente reattivo e quindi in grado di spezzare le catene di carbonio, estraendolo dalla superficie mediante la liberazione di anidride carbonica.

La piranha non possiede tuttavia un effetto unicamente sgrassante: essendo una sostanza fortemente corrosiva, la sua azione può essere anche quella di rimozione dei primi strati atomici della superficie, e quindi esponendo atomi con legami insaturi. Inoltre è stato dimostrato che l'utilizzo della piranha porta alla formazione sulla superficie trattata di gruppi ossidrilici (-OH), i quali favoriscono le proprietà di adesione superficiale.

2.2 *Ozono*

L'ozono è un gas formato da molecole triatomiche di ossigeno, e quindi fortemente instabili. Tale instabilità si traduce in una rapida dissociazione della molecola in O_2 e O^{\cdot} , con il conseguente effetto ossidante legato all'azione dell'ossigeno atomico. L'ozono è fortemente corrosivo, ragione per cui viene utilizzato per la sterilizzazione e l'attivazione delle superfici e per la realizzazione di ossidi con caratteristiche di spessore e robustezza controllate. L'ozono determina inoltre la formazione di gruppi ossidrilici in elevata concentrazione. La produzione di ozono ultrapuro richiede condizioni di ultra-alto-vuoto e elevati campi elettrici; ozono a bassa concentrazione può essere prodotto anche a temperatura ambiente e pressione atmosferica mediante sorgenti ultraviolette con un'opportuna lunghezza d'onda (185 nm).

2.3 *Trattamento al plasma*

Il plasma è gas ionizzato, un particolare stato della materia in cui i costituenti sono particelle cariche elettricamente e quindi, a differenza di quanto accade con un gas, in grado di interagire anche a lunga distanza. I costituenti del plasma sono normalmente ioni e *radicali liberi*, specie chimiche (singoli atomi, aggregati o parti di molecole) molto reattive a causa della presenza di un elettrone spaiato; pur composto da particelle cariche, il plasma è complessivamente neutro. La sua produzione avviene in camere in cui viene generato un dato livello di vuoto e nel quale è successivamente inserito il gas contenente le specie costitutive del plasma; la ionizzazione avviene

applicando un campo elettrico di intensità opportuna.

Il plasma è largamente utilizzato per i trattamenti superficiali, essendo in particolar modo possibile determinare effetti diversi scegliendo opportunamente la sua composizione.

In generale al plasma si associa un'azione fisica ottenuta dall'accelerazione dei suoi componenti contro la superficie dovuta alla presenza del campo elettrico. L'urto tra i costituenti del plasma e la superficie avviene con un'energia controllata (scegliendo opportunamente l'intensità del campo e la pressione di lavoro), che può quindi essere scelta per determinare la rottura di specifici legami superficiali. In questo modo viene ottenuto un effetto di erosione della superficie, con l'eliminazione di eventuali specie aliene presenti su di essa e una sua attivazione.

Per evitare interazioni di carattere chimico tra plasma e superficie, sono spesso utilizzati ioni appartenenti a gas nobili (tipicamente argon); se all'azione meccanica si vuole associare una data azione di tipo chimico, radicali di specie chimiche in grado di interagire con i costituenti della superficie possono essere volutamente inseriti nella camera del plasma. Tale tecnica, meglio nota come *plasma etching*, sostituisce l'attacco chimico da fase liquida laddove sia richiesta elevata precisione nel profilo di attacco (ad esempio nelle nanotecnologie), appunto perché all'azione meccanica del plasma (anisotropa) si associa quella isotropa e selettiva dei radicali.

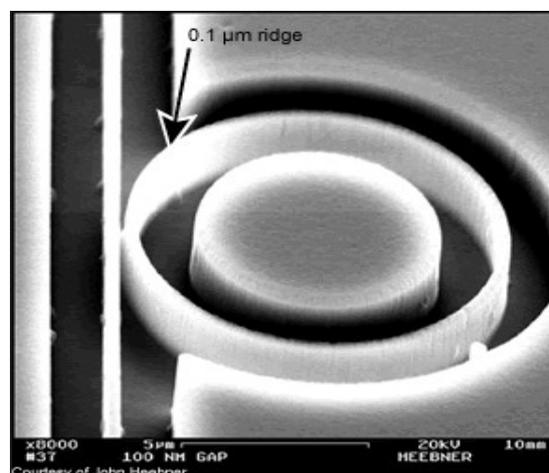


Figura 6: Esempio di plasma etching su PMMA

La scelta dei componenti del plasma si lega anche alle caratteristiche delle superfici che devono essere trattate: nel caso di superfici metalliche, ad esempio, è necessario utilizzare plasma inerte se non si vuole ottenere un effetto di ossidazione della superficie, ovvero una modifica permanente delle sue caratteristiche chimiche e fisiche. In Figura 7 è mostrata un'immagine AFM dell'effetto del trattamento mediante plasma ad aria di una superficie di alluminio. La superficie esposta è in entrambi i casi ossido di alluminio, essendo l'alluminio dotato di una bassa affinità elettronica, ma nel caso dell'ossido nativo (a) lo spessore è di pochi nanometri e l'uniformità dello strato isolante è in generale scarsa, per cui è lecito attendersi che la morfologia rilevata sia fondamentalmente quella del metallo sottostante. In seguito al trattamento (b), si ottiene uno strato di ossido più spesso (tipicamente una decina di nanometri, in dipendenza dalla temperatura, dalla pressione, dall'intensità del campo e dal tempo di esposizione della superficie al plasma) e più regolare, e con una morfologia del tutto diversa; la rugosità superficiale media associata a tale superficie è di 4.4 nm, contro i 2.2 nm della superficie non trattata.

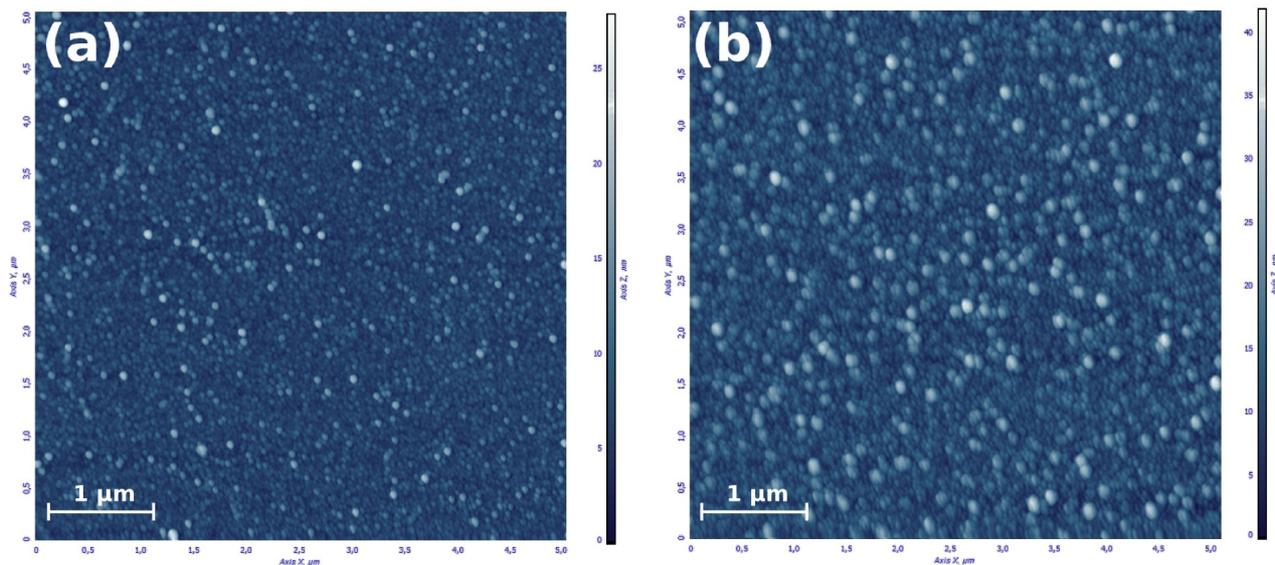


Figura 7: Immagine AFM di una superficie metallica (alluminio) trattata con plasma ad aria: (a) prima del trattamento; (b) dopo il trattamento

2.4 Decadimento nel tempo dell'effetto dei trattamenti superficiali: introduzione ai film sottili

I trattamenti descritti consentono, in generale, di esporre una superficie “pulita” del substrato, eventualmente comprendente addirittura instabile chimicamente (i.e., con legami atomici non saturi). È però evidente che tale condizione può essere solo temporanea: la superficie tende comunque al minimo di energia, per cui entro breve tempo (a seconda del tipo di trattamento e di superficie, ma in generale nel giro di alcune ore) l'attivazione viene riassorbita quasi completamente. Da questo si capisce che tali tecniche non sono comunque tecnologicamente autoconsistenti, e non possono quindi essere utilizzate per conferire alle superfici proprietà particolari che possano essere sfruttate per la realizzazione di sistemi di analisi e misura. L'importanza dei trattamenti superficiali si esprime più propriamente quando questi sono “preludio” per *processing* superficiali più sofisticati: l'attivazione di una superficie, ad esempio, può essere sfruttata per favorire l'adsorbimento controllato di specifiche specie chimiche anche complesse, in grado di modificarne le proprietà chimiche e fisiche in modo duraturo nel tempo.

Su questo principio si basa la chimica e la fisica dei *film sottili*, strati mono- o oligo-atomici di specie chimiche diverse da quelle del substrato utilizzate per fornire alla superficie determinate proprietà. I film sottili nascono, poco eroicamente, per questioni economiche: la ricopertura di materiali comuni con sottili strati di materiali più costosi produce un notevole risparmio pur mantenendo numerose delle caratteristiche del materiale costoso, almeno a livello superficiale (si pensi, banalmente, alla doratura dei preziosi). L'applicazione di film sottili metallici nella tecnologia, in particolare nell'elettronica, presenta tuttavia numerose limitazioni, in genere legate alle tecniche utilizzate e ai costi. In generale, infatti, gli approcci alla realizzazione di un film sottile metallico possono essere due:

- introduzione di uno step nel processo realizzativo dell'applicazione, che in genere aumenta i costi di produzione;
- realizzazione della modifica dopo la conclusione del processo realizzativo, possibile entro certi limiti (legato, ad esempio, alla precisione richiesta in funzione delle dimensioni dell'area da modificare).

Per queste ragioni, un sempre maggiore interesse è stato rivolto nei confronti dei *film sottili molecolari*, realizzati cioè a partire da molecole chimiche o biologiche: tali film possono essere infatti realizzati in seguito alla realizzazione dell'applicazione con tecniche chimiche, quindi a basso costo e con un'elevata flessibilità della realizzazione delle prestazioni.

Nell'ultimo secolo, lo studio sistematico dei film sottili molecolari da un punto di vista strutturale e morfologico ha consentito di comprendere e controllare i meccanismi della loro formazione, fornendo un utile strumento per la modifica delle caratteristiche superficiali con elevata risoluzione; le prestazioni ottenute dipendono dalle proprietà delle specie chimiche, dai meccanismi che portano al loro legame con la superficie da trattare e da come gli elementi adiacenti nel film interagiscono tra loro, influenzandone la morfologia e la struttura.

Nel seguito di questa dispensa verranno affrontati i due approcci più comuni per la realizzazione di film sottili: i *film di Langmuir-Blodgett (LBF, Langmuir-Blodgett Film)* e i *monostrati auto-assemblati (SAM, Self-Assembled Monolayer)*.

3 Film di Langmuir-Blodgett (LBF)

3.1 Introduzione: cenni storici

Uno dei più semplici esperimenti di fisica che possono essere realizzati dimostra l'impossibilità di miscelare l'acqua alle sostanze grasse; si formano le cosiddette *emulsioni*, ovvero miscugli di due sostanze che tendono naturalmente a separarsi formando nuovamente due strati sovrapposti. Tale fenomeno, osservato fin dall'antichità, è stato investigato più sistematicamente solo negli ultimi secoli. Benjamin Franklin osservò che un cucchiaino d'olio versato in un piccolo lago era in grado di ricoprire una superficie molto estesa (circa 2000 m²) valutando il calmarsi delle onde prodotte dal vento sulla sua superficie (1773). Circa un secolo dopo fu Lord Kelvin a quantificare l'effetto osservato da Franklin, suggerendo che lo spessore dello strato d'olio dovesse essere dell'ordine dei 2 nm. Nel 1891, la chimica Agnes Pockels, con l'aiuto dello stesso Lord Kelvin, pubblicò su *Nature* uno studio sull'influenza dei film sottili di olio sulla tensione superficiale dell'acqua al variare dell'area disponibile alla formazione del film, dimostrando come, fissata la quantità di olio, nessuna modifica sostanziale alle proprietà della superficie dell'acqua veniva osservata per superfici di liquido maggiori di una certa area critica.

I risultati ottenuti da Pockels fecero da preludio agli studi di Irving Langmuir sulle caratteristiche del film sottile di acidi grassi: fu proprio Langmuir a definire il concetto di *monolayer* come singolo strato molecolare formato sulla superficie del liquido da parte, in generale, di molecole insolubili in acqua. Si parla, in questo caso, di *film di Langmuir*. Un film di Langmuir è un cosiddetto *sistema bidimensionale*, essendo in questo caso una delle tre dimensioni dello spazio (lo spessore del film) trascurabile rispetto alle altre (l'area di superficie).

3.2 Dai film di Langmuir ai film di Langmuir-Blodgett

Un caso particolare è costituito dalle cosiddette *molecole anfifiliche*, formate da un gruppo idrofilico (*testa*) e da una componente idrofobica, tipicamente una lunga catena carboniosa (*coda*). Tali molecole, tra le quali annoveriamo ad esempio i fosfolipidi, furono a lungo studiate da Langmuir, che per primo determinò la tendenza delle code idrofobiche a disporsi verticalmente a causa dell'insorgere di forze di interazione tra di esse.

Ripartendo dagli esperimenti di Pockles, Langmuir sviluppò un bacino con barriere mobili (*Langmuir trough*). Il bacino veniva riempito d'acqua, sulla cui superficie venivano depositate le molecole anfifiliche mediante delle soluzioni in solventi estremamente volatili (tipicamente

cloroformio). Se lasciate libere di riempire l'intero bacino, le molecole si distanziano al punto da risultare del tutto indipendenti tra loro, in modo da occupare ciascuna la maggior area possibile. In queste condizioni, come già ottenuto da Pockles, la tensione superficiale dell'acqua non risulta modificata. Mediante le barriere mobili, l'area a disposizione delle molecole viene progressivamente ridotta, ottenendo la formazione di un film verificabile in base alla variazione della tensione superficiale.

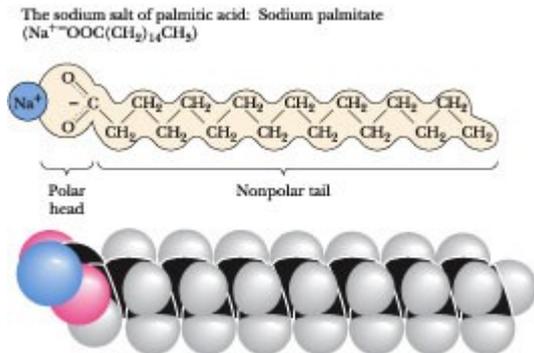


Figura 6: Molecola Anfifilica

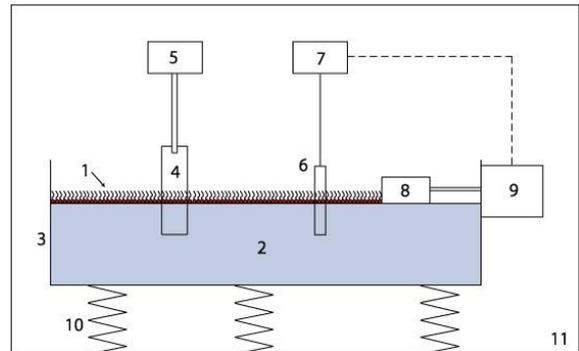


Figura 7: Schema di principio del Langmuir-Blodgett Through

Il parametro caratteristico per definire l'effetto del *monolayer* sulla superficie dell'acqua è la cosiddetta *pressione superficiale*, data dalla differenza tra la tensione superficiale del pelo libero dell'acqua e quella della superficie contenente il *monolayer*,

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

La pressione superficiale può essere facilmente calcolata mediante un semplice sistema, noto come *piatto di Wilhelmy*.

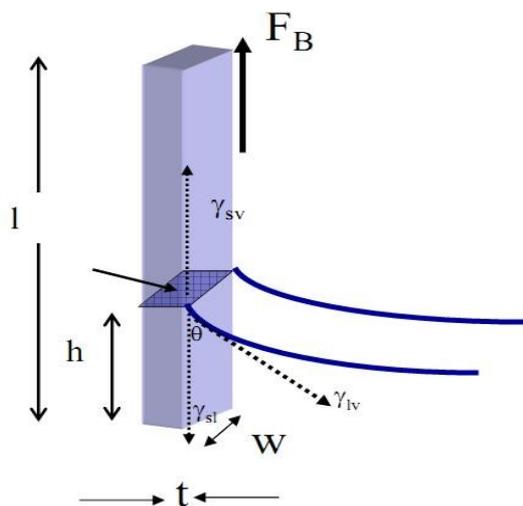


Figura 8: Schema di principio per un Wilhelmy Plate

Un piatto di dimensioni t , l e w viene immerso nel liquido, subendo una forza complessiva

$$F = F_G + F_\gamma - F_B$$

dove F_G è la forza di gravità, F_γ è la forza impressa dalla tensione superficiale e F_B rappresenta la spinta idrostatica del liquido. Se θ è l'angolo di contatto formato tra liquido e piatto, allora la componente di tensione superficiale agente è unicamente quella tangente, per cui

$$F = mg + \gamma P \cos \theta - m_l g$$

dove m e P sono rispettivamente massa e perimetro di base del piatto ed m_l è la massa del liquido spostata dall'immersione del piatto.

Derivando rispetto alla tensione superficiale ed esplicitando P rispetto alle dimensioni si ha

$$\frac{dF}{d\gamma} = 2(t+w) \cos \theta$$

Assumendo la superficie perfettamente bagnabile ($\theta = 0$) e passando al differenziale

$$\frac{\Delta F}{\Delta \gamma} = 2(t+w) \Rightarrow \Pi = -\Delta \gamma = -\frac{\Delta F}{2(t+w)} \approx -\frac{\Delta F}{2w}$$

dove si è considerato che lo spessore del piatto t è molto inferiore alla sua larghezza w . per Registrando la variazione di forza subita dal piatto durante la compressione del liquido è quindi

possibile risalire direttamente al valore della pressione superficiale.

La variazione di pressione superficiale con la riduzione dell'area a disposizione per ciascuna molecola definisce i diversi stati di aggregazione per il film di Langmuir, e può quindi essere rappresentata attraverso una curva isoterma di variazione di stato. Finché l'area a disposizione di ciascuna molecola è sufficientemente estesa (in prima approssimazione, maggiore dell'area della circonferenza avente come raggio la molecola stessa), il sistema si comporta come un cosiddetto *gas bidimensionale*, senza che le molecole possano quindi interagire tra loro. Il gas non modifica la tensione superficiale dell'acqua (non serve lavoro per aumentare la superficie coperta dal gas!) quindi la pressione superficiale è tendenzialmente nulla. Man mano che l'area per molecola decresce, queste si avvicinano, e le code idrofobiche tendono a interagire tra loro. Le interazioni sono comunque molto deboli, essendo le molecole idrofobiche apolari e quindi in grado di interagire tra loro solo come tramite forze di Van der Waals, le quali risultano significative solo per distanze molto piccole. In questa fase il *monolayer* viene definito *liquido condensato*; la sua tensione superficiale decresce al decrescere dell'area disponibile a ciascuna molecola, essendo crescenti in questo verso le forze di coesione, per cui la pressione superficiale cresce linearmente. Quando l'area per molecola è quella minima, ovvero nessuna molecola è più in grado di muoversi sulla superficie dell'acqua, il film di Langmuir si comporta come un solido bidimensionale. In questa condizione la coesione è massima, per cui la tensione superficiale tende all'infinito (servirebbe, teoricamente, un lavoro infinito per aumentare la superficie del *monolayer*), per cui diventa infinita la pressione superficiale. Questa rapida pressione superficiale si associa ad un effetto "catastrofico": superata l'area per molecola di equilibrio che determina il passaggio allo stato solido del *monolayer*, piccole riduzioni di area possono portare a un forte aumento della pressione superficiale; in pratica, questa condizione corrisponde nella rottura del *monolayer*, con molecole che vengono espulse dalla sua superficie.

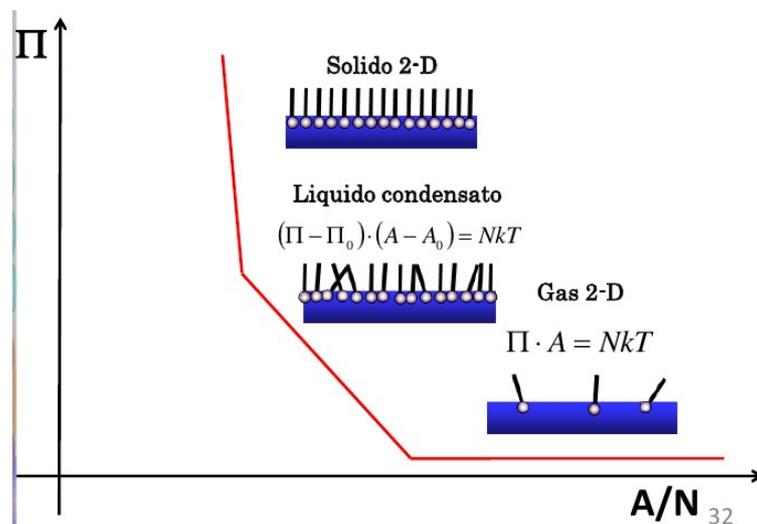


Figura 9: Curva di stato ideale per un film di Langmuir di molecole anfifiliche

L'isoterma così definita rappresenta tuttavia il caso ideale in cui la catena è considerata nella sua forma base, e quindi formata dalla testa idrofila (polare) e dalla coda idrofobica (apolare). In generale, tuttavia, le molecole possono essere anche molto complesse, mostrando ad esempio dei gruppi polari nella coda che possano opporsi all'impacchettamento determinato dalle forze di Van der Waals. Il diagramma di fase può quindi risultare più complesso, come mostrato in Figura 10: la principale differenza è rappresentata da una ulteriore fase liquida, ottenuta per basse densità del *monolayer*, detta *fase di liquido espanso*, nella quale è presente una debole interazione tra le molecole non sufficiente a garantire un ordinamento verticale delle code idrofobiche. Le due fasi liquide sono separate da un'interfase, durante la quale riduzioni di area non comportano variazioni

sostanziali della pressione superficiale; possiamo interpretare questo particolare come una condizione in cui tutto il lavoro prodotto sul *monolayer* viene convertito interamente in aumento dell'ordinamento verticale, controbilanciando il lavoro contrario legato ai gruppi polari.

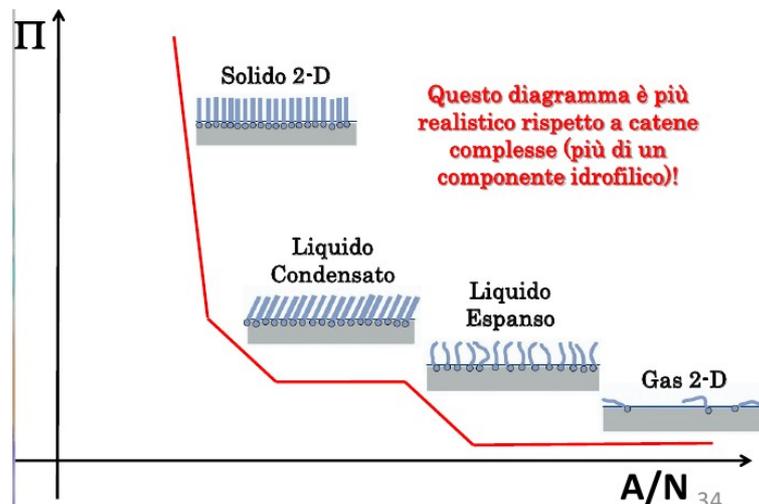


Figura 10: Curva di stato per un film di Langmuir reale

Simili risultati possono essere ottenuti anche quando i film sono composti da specie diverse non miscibili, che formano cioè delle fasi separate.

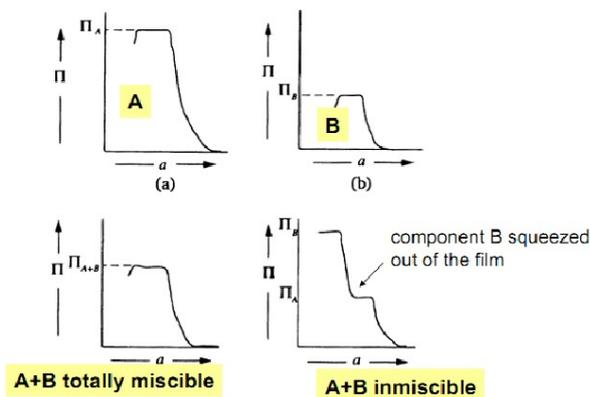


Figura 11: Film di Langmuir composti

Consideriamo la Figura 11, in cui sono mostrati i diagrammi di transizione di due specie diverse A e B. Se le due specie sono perfettamente miscibili allora il comportamento complessivo del film è intermedio ai comportamenti delle specie prese singolarmente. Possiamo comprendere qualitativamente questo risultato immaginando il *monolayer* come un sistema che resiste alla compressione (in questo caso, B è più facilmente comprimibile di A) formato da due specie diverse soggette alla medesima pressione; è evidente il parallelo tra questa condizione con quello di resistenze elettriche soggette alla medesima

tensione. In questo caso, il parallelo viene risolto sostituendolo con una resistenza avente caratteristiche intermedie tra le due; allo stesso modo, il comportamento del *monolayer* sarà intermedio tra i due comportamenti. Se le sostanze sono invece immiscibili, allora il sistema ha un comportamento più semplice: la specie B risponde alla compressione prima della specie A, raggiunge la condizione limite e viene espulsa dal monostato; il comportamento restante è quindi proprio della sola specie A.

La transizione di fase del film di Langmuir dipende ovviamente dalla temperatura. Essendo il *monolayer* un gas bidimensionale, possiamo considerare il suo comportamento in termini di equazione di stato: per temperature elevate il sistema si approssima a un gas ideale,

$$\Pi \cdot A = n k T$$

quindi il comportamento mostrato nel grafico tende ad essere di tipo iperbolico; per temperature più basse, l'interazione molecolare risulta favorita dalla riduzione dell'agitazione termica, per cui vale un sistema di gas reale alla Van der Waals, nel quale si tiene conto anche della riduzione di area e pressione dovuta alla presenza di molecole reali,

$$\left(\Pi - \Pi_0 \right) \cdot (A - A_0) = n k T$$

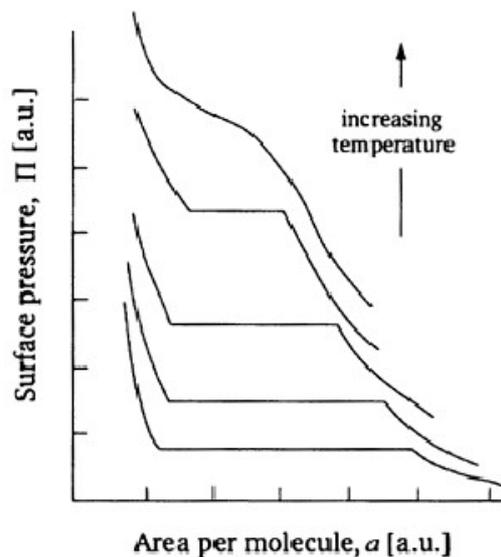


Figura 12: Dipendenza della transizione di fase di un film di Langmuir dalla temperatura

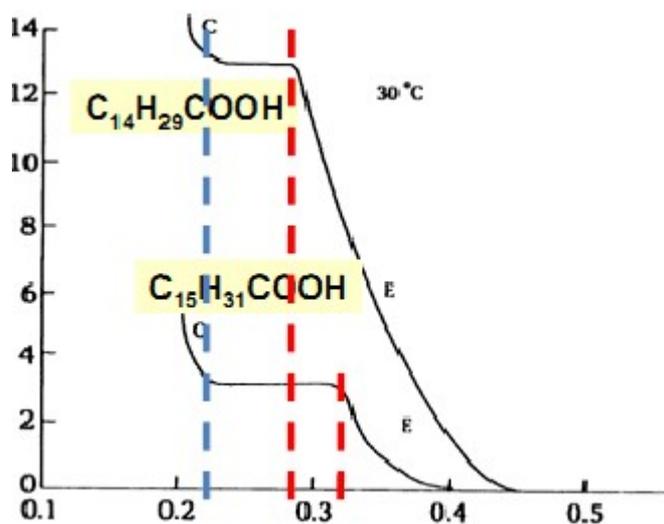


Figura 13: Dipendenza della transizione di fase del film di Langmuir dalla lunghezza della coda idrofobica

Un'ulteriore interessante informazione è l'influenza della lunghezza della catena sulla transizione di stato del sistema. Il grafico in Figura 13 mostra il comportamento del film di Langmuir per due molecole che differiscono di un solo gruppo alchilico ($-\text{CH}_2$): possiamo notare immediatamente che la transizione da liquido espanso a liquido condensato avviene per compressioni e pressioni superficiali minori qualora la molecola risulti più lunga, essendo maggiori le interazioni tra le code e l'occupazione di area da parte delle molecole non impacchettate. Altrettanto interessante è il fatto che il passaggio dalla fase di liquido condensato alla fase solida risulti sostanzialmente indipendente dalla lunghezza della catena: questo dipende dal fatto che in questa condizione le code idrofobiche sono

completamente esterne al liquido, e come tale l'area occupata dal *monolayer* dipende dalle sole teste idrofiliche. Tale risultato, osservato da Langmuir, dimostrò la tendenza delle molecole anfifiliche ad auto-assemblarsi con le code idrofobiche parallele.

3.3 Deposizione di Langmuir-Blodgett

I film di Langmuir così come sono stati precedentemente descritti hanno una rilevanza tecnologica relativa, essendo depositati in un bacino d'acqua. Lo stesso Langmuir, in collaborazione con la fisica Katherine Blodgett (al tempo sua assistente), inventò un metodo per trasferire i film in condizione di liquido condensato e solido su substrati rigidi; tale tecnica, nota come *deposizione di Langmuir-Blodgett*, consente di passare dai film di Langmuir ai film di Langmuir-Blodgett.

Il sistema di deposizione è sostanzialmente una modifica del Langmuir trough descritto in

precedenza: in questo caso il sistema è completato con un meccanismo di immersione/estrazione a cui può essere agganciato il substrato su cui il film deve essere trasferito. Vetro, silica, ossido di indio-stagno (ITO), mica e quarzo sono tipici esempi di substrati comunemente utilizzati per il trasferimento dei LBF.

A ogni estrazione o immersione del substrato corrisponde la deposizione di un singolo strato di film; mediante cicli multipli è quindi possibile ottenere uno spessore controllato del film depositato. A seconda delle caratteristiche di bagnabilità del substrato e del meccanismo di estrazione/immersione è possibile definire differenti tipologie di LBF.

- film Y: il tipo di interazione tra *layer* sovrapposti è di tipo testa-testa/coda-coda. Per ottenere questi film è possibile, ad esempio, immergere un substrato idrofilo nel liquido senza ottenere inizialmente alcun adsorbimento del film; la successiva estrazione è invece lenta, in modo che le teste idrofiliche si leghino al substrato; una volta estratto, questo viene nuovamente immerso lentamente, in modo da consentire alle code idrofobiche del layer depositato di interagire con quelle del film sull'acqua. Lo stesso schema può essere ottenuto partendo da un substrato idrofobico e compiendo lentamente la prima immersione nel liquido.
- film X e Z: questi film vengono in genere considerati come un'unica categoria nella quale le interazioni tra *layer* successivi sono del tipo testa-coda. Nei film X il substrato di partenza è idrofobico, per cui la prima immersione è lenta per consentire l'adsorbimento delle code del monolayer; il campione viene quindi rapidamente estratto dall'acqua e successivamente reimmerso lentamente, in modo che le teste idrofiliche esposte possano interagire con le code idrofobiche del layer depositato. Nei film Z il substrato di partenza è idrofilico, per cui la prima immersione non comporta adsorbimento di molecole, mentre la successiva estrazione (lenta) consente di ottenere il primo layer; reimmergendo rapidamente il campione non si ottiene interazione Y tra le molecole, mentre una successiva lenta estrazione consente di ottenere un legame tra le code del layer depositato e le teste idrofiliche presenti sulla superficie del liquido;
- super-reticoli: si definisce un super-reticolo una sovrapposizione di *layer* di materiali diversi, ad esempio secondo una delle strutture precedentemente descritte, o mediante strutture più complesse intervallando deposizioni di Langmuir-Blodgett ad altre tecniche di carattere chimico e fisico.

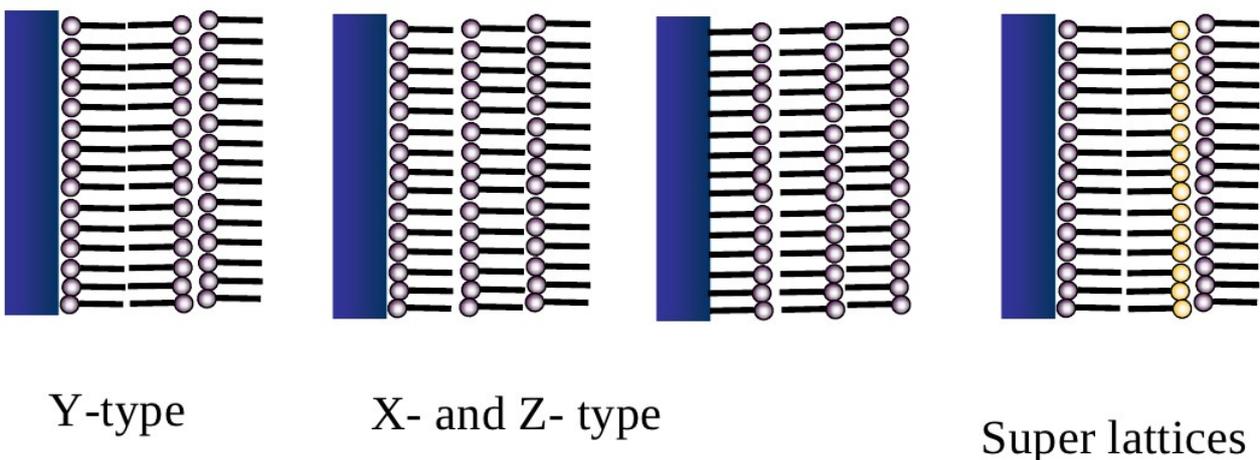


Figura 14: Reticoli di Langmuir-Blodgett

Le tecniche descritte rappresentano quelle classiche per la realizzazione di LBF; esistono tuttavia approcci diversi, tra i quali citiamo la *tecnica di Langmuir-Shaefer*, che consiste nell'avvicinare un substrato idrofobico al film parallelamente al pelo dell'acqua, in modo da estrarre parti del

monolayer (se le forze di interazione substrato-coda idrofobica sono superiori a quelle tra acqua e testa-idrofilica).

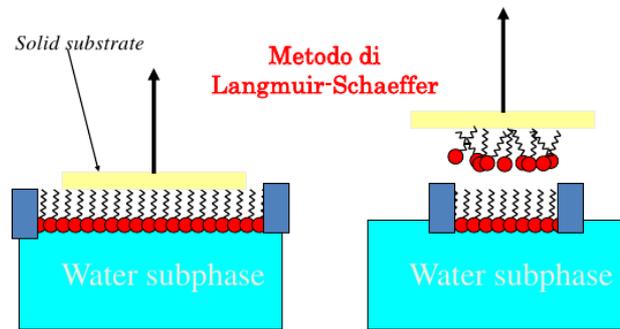


Figura 15: Metodo di Langmuir-Schaeffer

Le caratteristiche della deposizione dipendono da una serie di parametri che devono essere accuratamente controllati: angolo di contatto, velocità di estrazione/immersione del substrato, pH e temperatura sono i più importanti.

3.4 Applicazioni dei LBF

I LBF possono naturalmente essere utilizzati per modificare le proprietà superficiali dei materiali: substrati idrofobici (idrofilici) possono essere resi idrofilici (idrofobici), la loro elasticità e resistenza alla trazione può essere opportunamente modificata.

Oltre a queste applicazioni di base, i LBF sono stati al centro di un fortissimo interesse negli anni 80 per la vastità delle loro possibili applicazioni in campo elettronico, ottico e biologico.

Scegliendo opportunamente i costituenti del film è possibile definirne il comportamento in termini elettrici. Le catene alchiliche hanno caratteristiche fondamentalmente isolanti, per cui possono essere utilizzate per realizzare isolanti ultra-sottili per applicazioni elettroniche, come ad esempio transistor a effetto di campo.

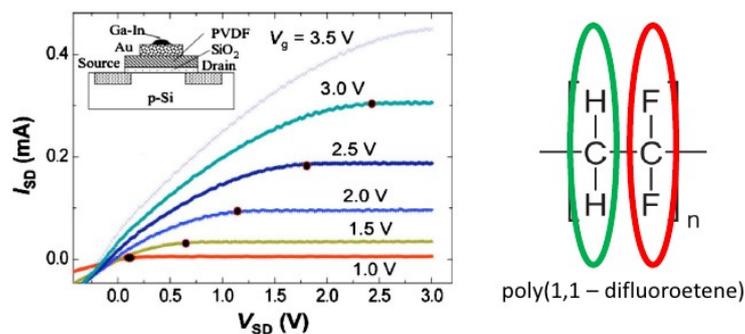


Figura 16: Applicazione dei LBF: isolante in transistor ad effetto di campo

Alcune molecole sono invece dotati di proprietà di carattere conduttivo e semiconduttivo: la teoria dei semiconduttori organici è complessa, si basa su meccanismi molto diversi da quelli presenti nel caso di semiconduttori inorganici legati alla delocalizzazione della carica lungo le catene di carbonio. Non è scopo di questa dispensa affrontare tali argomenti: riportiamo a scopo di esempio un diodo Schottky realizzato mediante un contatto alluminio e un LBF composto da una combinazione di molecole (poly-alkyl-thiophene e fullerene), e un transistor organico avente come strato attivo un LBF.

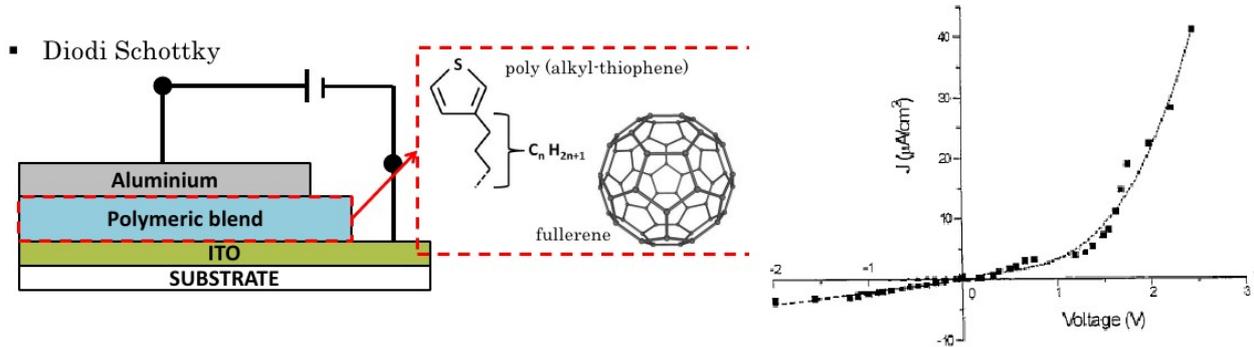


Figura 17: Applicazione dei LBF: diodo organico

I LBF possono essere utilizzati per modificare le proprietà di reattività delle superfici, in modo da sviluppare superfici sensibili a determinate specie chimiche e biologiche. Questo consente, ad esempio, di sfruttare i LBF per realizzare sensori di pH (introducendo gruppi sensibili alla concentrazione di ioni idrogeno, come i gruppi amminici e i gruppi carbossilici), di reazioni enzimatiche (concentrazione di glucosio nelle soluzioni acquose) e di gas.

I LBF possono essere utilizzati ancora per la realizzazione di strutture ottiche con determinate proprietà: le loro capacità di assorbimento di determinate lunghezze d'onda (dipendente dalla tipologia di molecole che lo costituiscono e dallo spessore dello strato realizzato) consentono, ad esempio, di realizzare dei filtri a banda estremamente stretta.

Le applicazioni biologiche restano, tuttavia, quelle di maggiore interesse riguardo l'utilizzo dei LBF. I film sottili sono spesso utilizzati per modificare i substrati e favorire, ad esempio la coltura cellulare.

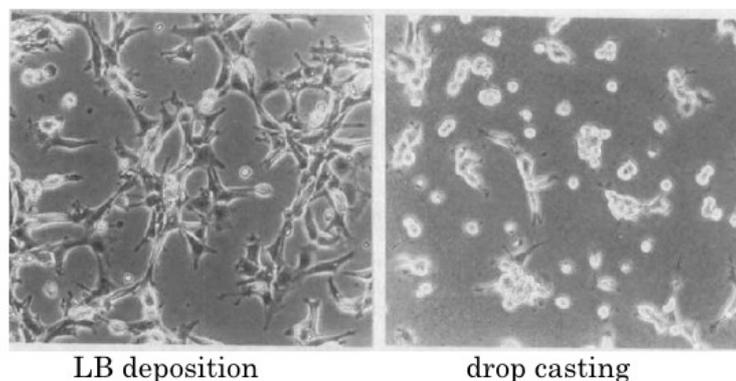
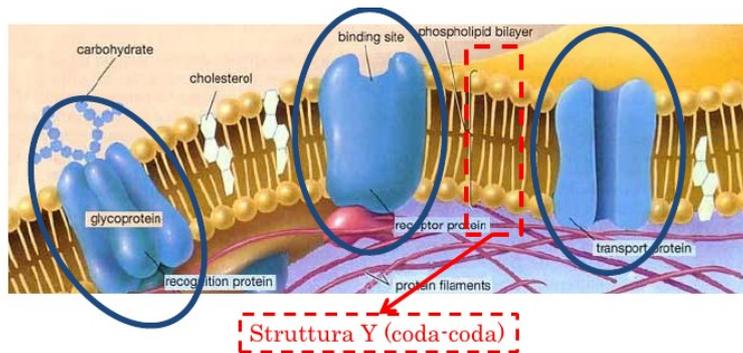


Figura 18: Applicazione dei LBF: coltura cellulare

Più interessante è il parallelismo tra i LBF e le membrane cellulari, formate da un doppio strato fosfolipidico secondo un reticolo Y, come mostrato in FIGURA. I LBF sono stati utilizzati per simulare e studiare il funzionamento dei canali ionici della membrana cellulare, utilizzando fosfolipidi modificati con proteine (gramicidine) che si comportano come canali ionici.



Studio del funzionamento dei canali ionici mediante l'inserimento nel LBF di proteine (gramicidine) in grado di simularne il comportamento!

51

Figura 19: Applicazione dei LBF: membrana cellulare sintetica

I LBF possono essere utilizzati per realizzare nanostrutture metalliche, sfruttando la carica eventualmente associata alle molecole. In una recente applicazione, ad esempio, LBF di fosfolipidi carichi positivamente sono stati utilizzati per la realizzazione di reticoli di nanoparticelle d'oro: molecole di DNA (dotate in soluzione di carica negativa) sono iniettate sotto la superficie del LBF, legandosi ai suoi gruppi polari; introducendo poi delle nanoparticelle modificate mediante solfuro di cadmio, in grado di legarsi tra loro e allo scheletro delle catene di DNA. Eliminando la componente biologica, il passo reticolare determinato dal complesso lipide-DNA è riportato nel reticolo di nanoparticelle.

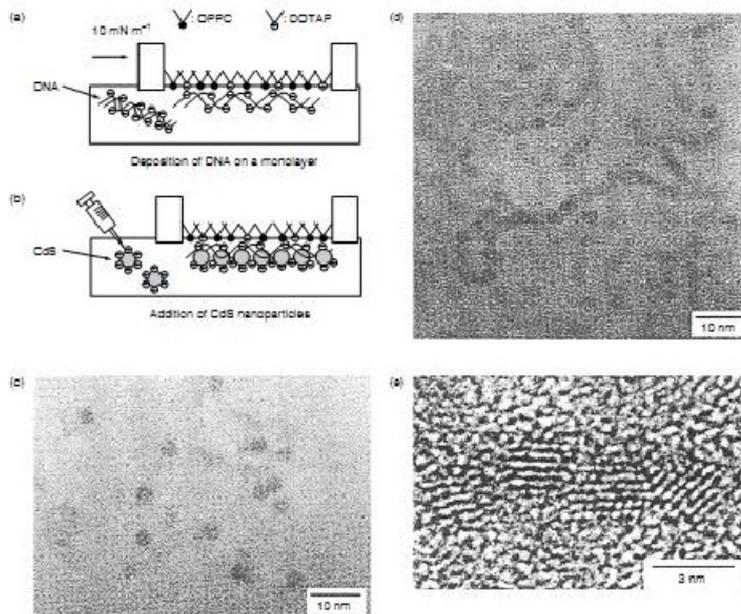


Figura 20: Applicazione dei LBF: reticoli di nanoparticelle

3.5 Limiti dei LBF reali

Per le caratteristiche descritte, i LBF sembrano una soluzione ideale per diverse categorie di applicazioni; il processo descritto è concettualmente semplice, e la controllabilità delle caratteristiche meccaniche, fisiche e chimiche del film depositato è teoricamente illimitata. Tuttavia, come sempre quando si tratta con materiali biologici e con processi chimici, il problema

fondamentale è quello della stabilità nel tempo: le molecole tendono a degradarsi rapidamente, in particolar modo se soggette agli agenti ambientali e atmosferici. I LBF sono quindi spesso soggetti a rapida degradazione, con variazioni sostanziali nelle caratteristiche strutturali nel giro di qualche mese. Laddove non sopraggiunga una degradazione molecolare, inoltre, è stata dimostrata una variazione della struttura del film rispetto a quella determinata inizialmente: i film X e Z tendono autonomamente a rilassarsi e a “trasformarsi” in una struttura simile ai film Y, che risultano energeticamente più stabili.

Oltre alle problematiche di stabilità nel tempo, poi, è necessario considerare anche i problemi legati alle difettosità del film: la struttura ordinata descritta non è ovviamente uniforme su aree eccessivamente estese, a causa ad esempio di contaminanti che possono essere inglobati durante il processo di realizzazione del *monolayer* o durante il suo trasferimento sul substrato. La realizzazione di LBF deve quindi avvenire in condizioni profondamente controllate: si opera generalmente in camera bianca, le apparecchiature e i substrati devono essere accuratamente puliti e trattati al fine di ridurre il rischio di introduzione di contaminanti.

Questo insieme di problematiche descritte riguarda in generale tutte quelle applicazioni che comprendono l'utilizzo di molecole, e in particolare quando queste sono impiegate nella realizzazione di film sottili. Nel caso specifico dei LBF, poi, possiamo andare a descrivere alcune problematiche specifiche: le tecniche di trasferimento dei film su substrati rigidi richiedono in generale tempi molto lunghi, dovendo essere il movimento del substrato nella soluzione sufficientemente lento da garantire una buona deposizione ed essendo necessario asciugarlo accuratamente dopo ogni estrazione dal bacino di deposizione. La deposizione dipende inoltre da condizioni molto specifiche, che devono essere accuratamente controllate, come pH e temperatura. In generale quindi, i film trasferiti su substrato rigido sono soggetti a difettosità ulteriori, tra le quali possiamo ad esempio citare i *pinhole*, piccole interruzioni nel film che possono provocare un'esposizione diretta del substrato; ciò comporta che, da un punto di vista tecnologico, non possono essere ottenuti film continui al di sotto di un certo spessore che garantisca l'assenza di tali difettosità.

4 Self-Assembled Monolayers (SAM)

4.1 Introduzione: SAM e LBF

Il crescente interesse verso i LBF è stato progressivamente smorzato negli ultimi anni per via dei limiti fisici e tecnici correlati alla loro realizzazione: la tecnica di deposizione è complessa da realizzare, i film depositati sono difettivi su larghe aree e la stabilità della struttura e dei legami formati tra molecole e tra molecole e substrato spesso inadeguata ad applicazioni di carattere commerciale. Al lato pratico, i LBF restano di efficace utilizzo nella realizzazione e studio di membrane cellulari sintetiche a fini di ricerca pura, medica e farmaceutica.

In tutte le altre applicazioni, e in particolar modo nell'elettronica, nell'optoelettronica e nella sensoristica, i LBF sono stati progressivamente soppiantati da un'altra classe di film sottili molecolari, definiti *monostrati auto-assemblati* (*self-assembled monolayers*, di qui in poi *SAM*).

I SAM sono strati compatti di molecole nelle quali sono distinguibili tre elementi chiave:

- una *testa*, gruppo chimico in grado di interagire chimicamente con il substrato su cui viene realizzato il SAM; la scelta del gruppo di testa dipende dal tipo di substrato che si vuole trattare.
- una *coda*, una lunga catena che consente l'impacchettamento dello strato, che avviene attraverso interazioni di Van der Waals;
- un *gruppo funzionale* che conferisce alla superficie esterna del SAM delle specifiche

caratteristiche chimico-fisiche.

Un SAM può essere direttamente depositato sul substrato per immersione in una soluzione contenente i suoi costituenti; il processo di adsorbimento chimico è in genere molto rapido (in dipendenza dalla temperatura di lavoro), mentre il processo di ordinamento dello strato può risultare molto lento (da alcune ore fino ad alcuni giorni, a seconda della temperatura di lavoro, della lunghezza delle molecole e della concentrazione della soluzione).

In questo senso, le molecole costituenti un SAM non sono troppo diverse da quelle che costituiscono un LBF, e i meccanismi che determinano l'ordinamento dello strato sono i medesimi; in questi termini quindi, la differenza tra le due strutture può non risultare chiara.

Esistono tuttavia due fondamentali differenze che devono essere tenute in considerazione:

1. per quanto la formazione della fase solida di un LBF dipenda da un meccanismo di auto-assemblamento delle code idrofobiche, la formazione del film non è spontanea ma è ottenuta riducendo l'area a disposizione delle molecole;
2. nei SAM il meccanismo di adsorbimento sulla superficie è di tipo chimico, mentre in un LBF si ha un adsorbimento di tipi fisico.

Queste due differenze determinano il vantaggio dei SAM sui LBF: il legame chimico è molto più stabile di quello fisico, e le fasi di formazione e ordinamento del film avvengono direttamente sul substrato che deve essere trattato, eliminando la fase critica del trasferimento. Essendo la deposizione del SAM da fase liquida, inoltre, è possibile ottenere un elevato controllo sull'area di che si vuole trattare: le risoluzioni del trattamento possono essere anche elevate, il che rendono possibile applicare i SAM alle nanotecnologie.

La chimica e la fisica dei SAM è un argomento vasto e complesso; la modellazione dei fenomeni in gioco è assolutamente non banale, e i meccanismi possono radicalmente cambiare modificando substrato e struttura delle molecole. Nel seguito verranno trattati solo alcuni esempi che si riferiscono ai casi pratici più comuni in letteratura e dei quali verranno approfonditi i principali meccanismi alla base della formazione e dell'ordinamento del film. Si andranno quindi a trattare le principali tecniche di realizzazione e caratterizzazione dei SAM, e alcune applicazioni di interesse nell'ambito dell'elettronica e delle biotecnologie.

4.2 Realizzazione dei substrati

I SAM sono stati inizialmente studiati come metodo per la modifica delle proprietà di interfaccia delle superfici metalliche. Allo stato dell'arte, superfici molto differenti possono essere utilizzate per la realizzazione di SAM: da fogli di metallo *bulk* a film sottili (depositati su vetro o su silicio), fino a substrati meno convenzionali quali nanoparticelle metalliche e singoli cristalli.

Tra i diversi substrati, i film sottili metallici rappresentano lo standard, essendo possibile partire da un substrato di interesse (in base all'applicazione e alla tecnologia) e modificarne solo l'interfaccia per poter realizzare l'immobilizzazione del SAM. Esistono diverse tecniche utilizzabili per la loro realizzazione:

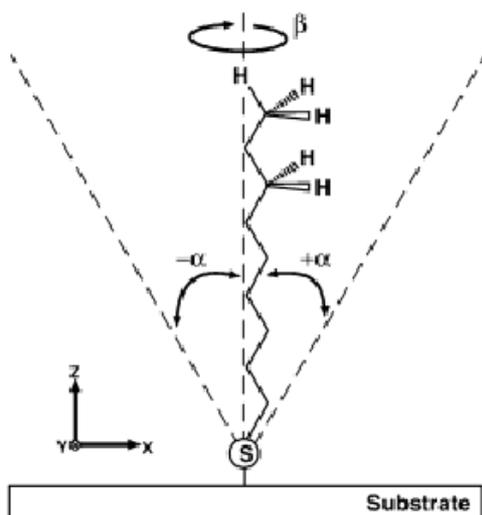
- *physical vapour deposition* (PVD): tecniche in cui il film sottile viene depositato da fase vapore; il gas costituito dai componenti può essere ottenuto riscaldando una piccola quantità del metallo che si vuole depositare (*evaporazione termica*) o bombardando un *target* con un fascio energetico di elettroni o ioni (*deposizione da fascio elettronico* o *ionico*); queste tecniche possono essere utilizzate per depositare una vasta gamma di metalli (oro, alluminio, argento, rame, per citare i più comuni), e hanno il vantaggio di consentire la realizzazione i

- strati con un ordinamento cristallino dominante (111) su substrati come silicio e vetro
- *metodi elettrochimici*: se il substrato è conduttivo, è possibile ottenere la deposizione di un metallo utilizzando il substrato stesso come elettrodo di una cella elettrochimica; il circuito è completato dal secondo elettrodo composto dal metallo che si vuole depositare e da un mediatore saturo di ioni dello stesso metallo; applicando un potenziale tra i due elettrodi, gli ioni del metallo vengono trasferiti per riduzione sulla superficie del substrato-coda;
- *electroless deposition*: tecnica elettrochimica per depositare i metalli su substrati non conduttivi: non è necessaria in tal caso una cella elettrochimica, ma la deposizione avviene per riduzione chimica di sali del metallo;
- *template stripping*: questa tecnica prevede la PVD del metallo su un substrato di mica, e un suo successivo trasferimento sul substrato di interesse mediante uno *stripping*: il substrato viene ricoperto di colla, portato a contatto con la superficie dell'oro che viene quindi staccato dalla superficie della mica. Come risultato viene esposta la superficie realizzata a diretto contatto con la mica; ottimizzando opportunamente la tecnica di *stripping*, è possibile ottenere una superficie altamente regolare (rugosità superficiale media inferiore al nanometro) e con un'orientazione dominante (111).
- *under-potential deposition (UVP)*: tecnica elettrochimica per il trasferimento di singoli layer atomici di un metallo su un altro metallo; come suggerito dal nome stesso, la deposizione avviene applicando un potenziale inferiore a quello necessario all'ossidazione del metallo da depositare, giocando opportunamente sulla differenza di funzioni lavoro tra substrato e metallo da depositare; in questo modo, la struttura cristallina del *monolayer* segue quella del substrato.

Tra i metalli utilizzati, l'oro rappresenta lo standard per lo studio dei SAM. Ciò dipende da cinque peculiari caratteristiche di questo metallo:

- è facile da depositare in forma di film sottile secondo le diverse tecniche precedentemente introdotte;
- è facile realizzare dei *pattern* su oro attraverso fotolitografia e attacco chimico;
- è un materiale inerte e biocompatibile;
- è il materiale di riferimento per numerose tecniche di caratterizzazione che possono essere utilizzate per lo studio dei SAM;

4.3 Struttura dei SAM



Testo 1: Figura 21: precursore del SAM

Una volta avvenuto l'adsorbimento chimico del gruppo di testa sulla superficie del substrato, le code delle molecole cominciano un lento meccanismo di impacchettamento e riordinamento, governato dalle forze di Van der Waals. L'ordinamento delle molecole può essere in prima approssimazione descritto a partire da due parametri angolari associati alla singola molecola: α , che descrive l'inclinazione della molecola rispetto alla normale al substrato, e β , che invece descrive la rotazione della catena attorno al proprio asse. L'angolo α può assumere valori positivi e negativi, mentre β assume i valori tra 0 e 90°. Questo modello è risultato abbastanza accurato per alcune classi di molecole e substrati, ma non può essere considerato generale: la stessa molecola su substrati diversi può presentare comportamenti differenti.

4.4 Realizzazione di SAM di organosolfuri

I primi studi sui SAM, risalenti ai primi anni Ottanta, sono stati condotti su una classe particolare di molecole dette *organosolfuri*, dotate cioè di una coda carboniosa e di un gruppo di testa contenente uno o più atomi di zolfo; i principali gruppi chimici utilizzati sono i *disolfidi* (-S-S) e i *tioli* (-HS). Tali molecole hanno riscosso notevole successo grazie alla facilità di realizzazione dei SAM su oro per adsorbimento spontaneo sia da fase liquida che da fase vapore.

4.4.1 Alcanotioli da soluzione

Tra gli organosolfuri, gli alcanotioli rappresentano la classe di molecole maggiormente studiata; ciò si deve principalmente alla grande varietà di substrati sui quali è possibile legare il gruppo tiolo (oro, argento, rame, cadmio, mercurio, piombo, e tutti i loro solfuri, giusto per citarne alcuni).

La cinetica di assorbimento degli alcanotioli è stata studiata principalmente per il legame tiolo-oro; può essere descritta da una legge di tipo esponenziale, dove il fattore di ricopertura della superficie, $\theta(t)$, ha forma

$$\theta(t) = K [1 - \exp(-k_{obs} \cdot t)]$$

dove

$$K = \frac{C}{C + 1/K_{eq}}$$

$$K_{eq} = \frac{k_a}{k_d}$$

$$k_{obs} = k_a \cdot C + k_d$$

con C concentrazione delle molecole nel solvente, k_a e k_d costanti di associazione e dissociazione. In condizioni di equilibrio, K è prossima a uno, e l'equazione può essere riportata in forma logaritmica

$$\ln[1 - \theta(t)] = -k_{obs} t$$

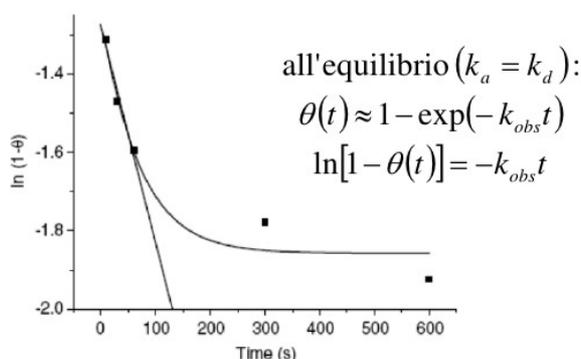


Figura 21: Cinetica di assorbimento e ordinamento di un SAM di alcanotioli su oro

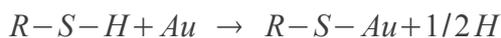
La costante K è compresa tra 0 e 1, ed è tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione delle molecole e quanto maggiore è la costante di equilibrio del sistema, ovvero quanto maggiore è la tendenza della molecola a legarsi alla superficie. Quest'ultimo parametro dipende ovviamente dalla scelta del solvente, anche se le modalità sono spesso molto complesse: non si considera infatti il solo grado di affinità tra solvente e soluto, ma anche eventuali adsorbimenti del solvente sulla superficie. Il solvente maggiormente utilizzato per gli alcanotioli è l'etanolo, principalmente perché è in grado di disciogliere molecole alchiliche anche molto diverse come lunghezza e caratteristiche polari, ha una bassa tossicità, è economico e può essere sintetizzato con elevato grado di purezza. All'aumentare della concentrazione, inoltre, aumenta la rapidità della reazione di assorbimento

mediante il parametro k_{obs} . La formazione del legame tra tiolo e metallo avviene molto rapidamente, anche nel giro di poche decine di secondi a seconda della concentrazione utilizzata. Il meccanismo di ordinamento del SAM è invece un processo molto più lento, e a seconda della lunghezza della catena, del solvente utilizzato, della concentrazione e della temperatura. Le più comuni applicazioni in letteratura riportano tempi di ordinamento che vanno da alcune ore (16-18 in generale) fino ad alcuni giorni di immersione; in generale, tempi più lunghi garantiscono la formazione di film meno difettivi. In particolare, temperature superiori a quella ambiente migliorano la cinetica di formazione del SAM, in particolar modo per quanto concerne i primi minuti, in particolar modo perché a maggiori temperature è più semplice ottenere il de-adsorbimento di eventuali elementi aspecifici dalla superficie.

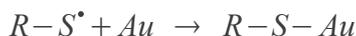
Il fattore di copertura, ancora, è tanto migliore quanto maggiore è la lunghezza delle catene, e quanto più "pulita" risulta la superficie del substrato; nel caso dell'oro, ad esempio, la pulizia mediante piranha è considerata la tecnica di pulizia di riferimento prima della deposizione dei SAM. Un ulteriore fattore da considerare è la presenza di ossigeno nella soluzione, che può comportare un'ossidazione dei gruppi tiolo; la degassazione del solvente con gas inerti (ad esempio l'azoto) può migliorare il grado di copertura della superficie.

Le caratteristiche del legame tiolo-oro sono ancora oggi origine di controversie nel mondo scientifico: non è in generale presente un solo meccanismo in grado di portare alla formazione del legame tra oro e zolfo, e a seconda del meccanismo sia la superficie che le molecole possono risultare modificate dopo la sua formazione.

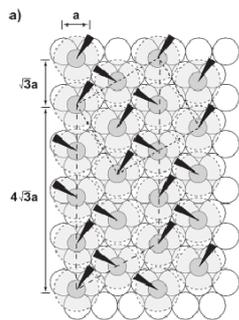
In letteratura sono riportati essenzialmente due diversi meccanismi: in una prima reazione, l'oro va a sostituire l'idrogeno nel tiolo,



ma è possibile realizzare dei legami anche a partire da tioli in forma di radicale,

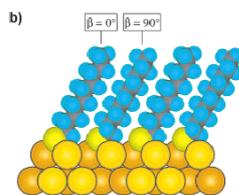


È stato dimostrato che le interfacce realizzate secondo il meccanismo sostitutivo risultino maggiormente conservative delle caratteristiche elettriche del substrato e della molecola, mentre nel caso del meccanismo radicalico la ridistribuzione di carica tra metallo e molecola sia tale da determinare caratteristiche elettriche del tutto diverse da quelle delle singole componenti. Questo rende, in generale, il primo meccanismo preferibile al secondo per quanto riguarda la controllabilità delle caratteristiche di interfaccia. Nel meccanismo sostitutivo, l'idrogeno viene liberato sotto forma di gas, o di acqua se in soluzione è presente ossigeno.



Il legame tiolo determina la formazione di un reticolo esagonale sulla superficie del substrato, con gli atomi di zolfo che si pongono negli interstizi tra tre atomi d'oro come mostrato in figura; le catene assumono un impacchettamento elevato per massimizzare le interazioni di Van der Waals. Gli angoli caratteristici assumono valori tipici $\alpha = 30^\circ$ e $\beta = 53^\circ$.

Se l'orientamento reticolare è diverso dal classico (111), tuttavia, l'inclinazione delle molecole è diversa: nel caso (100), ad esempio, l'angolo rispetto alla normale risulta ridotto.



Le caratteristiche del legame tiolo sono diverse al variare del metallo: nel caso del palladio, ad esempio, il reticolo si modifica a causa della formazione di solfuri puri sulla superficie. Nel caso dell'argento, che ossida facilmente all'aria, l'azione dei tioli è quella di eliminare l'ossido e legarsi alla superficie. Su questi due metalli le molecole assumono una

diversa rotazione rispetto a quanto ottenuto per l'oro ($\beta = 45^\circ$), il che suggerisce una particolare interazione tra le catene adiacenti che modificano il comportamento visto per l'oro: le catene adiacenti sono ruotate di 90° tra loro, per cui mediamente si ottiene una rotazione di 45° .

4.4.2 Disolfuri da soluzione

Un'altra classe di molecole di largo interesse è quella dei disolfuri, molecole nella forma RSSR, per le quali cioè la testa è formata da due atomi di zolfo connessi, ciascuno a sua volta connesso a un'altra catena. La struttura dei SAM è simile a quella ottenuta per gli alcanotioli, ma la loro bassa solubilità nei solventi ne limita l'applicazione.

4.4.3 Dialchilsolfuri da soluzione

I dialchilsolfuri sono delle particolari molecole in cui due catene alchiliche (dello stesso tipo o diverse) sono legate allo stesso atomo di zolfo. Per queste molecole il legame formato con la superficie del metallo è un legame dativo, molto più debole di quello formato da tioli e disolfuri; come conseguenza, la stabilità del SAM risulta inferiore. Inoltre, l'ordinamento del SAM è inferiore a quello ottenuto per le molecole con una sola catena alchilica. L'interesse verso i dialchilsolfuri si lega principalmente alla loro bassa reattività all'ossigeno, che riduce notevolmente il fenomeno di formazione di disolfuri.

4.4.4 Mixed SAM

Questa classe di SAM è formata da una combinazione controllata di molecole diverse. È possibile ottenere dei SAM ibridi in modi diversi:

- *coadsorbimento di tioli diversi (RSH+R'SH)*: il SAM ottenuto può rispecchiare le concentrazioni delle molecole nella soluzione, ma la scelta del solvente può determinare una variazione di questo comportamento. Le caratteristiche del SAM dipende poi dal tempo di esposizione alla soluzione: la miscela di catene di lunghezza diverse tenderà a produrre SAM con una predominanza di catene più lunghe, e questo diventa sempre più vero al passare del tempo.
- *adsorbimento di disolfuri asimmetrici (RSSR')*: questo approccio ha come limitazione il fatto di non poter realizzare concentrazioni diverse da quella 1:1; inoltre, i disolfuri sono poco solubili e i film realizzati tendono ad essere maggiormente difettivi;
- *adsorbimento di dialchilsulfidi asimmetrici (RSR')*: rispetto ai disolfuri, le molecole restano intatte, ma il legame con la superficie è di minore energia.

4.4.5 Adsorbimento da fase vapore

Gli organofosfati possono essere depositati anche per fase vapore (se sufficientemente corti, ovvero con catene aventi meno di 10 carboni); i metodi di deposizione da fase vapore non consentono in generale di ottenere SAM compatti come quelli ottenibili da fase liquida, in generale a causa di fattori dinamici legati al flusso dei gas.

4.5 Realizzazione di SAM su superfici di ossidi

I SAM possono essere realizzati anche su superfici non metalliche. In numerose applicazioni, ad esempio, le superfici di riferimento sono rappresentate da ossidi: queste superfici possono rappresentare una necessità (ad esempio per questioni di biocompatibilità o di tecnologia) o una condizione inevitabile, ad esempio nelle condizioni in cui l'ossidazione di un metallo avviene

naturalmente. Su queste superfici i gruppi di testa delle molecole auto-assemblanti devono essere in grado di legarsi ai gruppi superficiali dell'ossido; in molti casi, principalmente come conseguenza delle procedure di ossidazione, le superfici degli ossidi sono ricche di gruppi idrossili. In letteratura le molecole utilizzate per la realizzazione dei SAM su ossidi sono gli *organosilani*, dotati di un atomo centrale di silicio al quale sono legati diversi gruppi funzionali; tra questi, ad esempio, sono di particolare interesse i *triclorosilani* (SiCl_3) e i *trimetossi-silani* ($\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$). I primi portano alla formazione di alchisilanoliti ($\text{Si}(\text{OH})_3$) con la liberazione di acido cloridrico; nel caso dei secondi, il silicio si lega direttamente all'ossigeno, liberando metanolo. Questa classe di molecole è quindi preferibile qualora il substrato possa essere intaccato dall'acido cloridrico (superfici di alluminio).

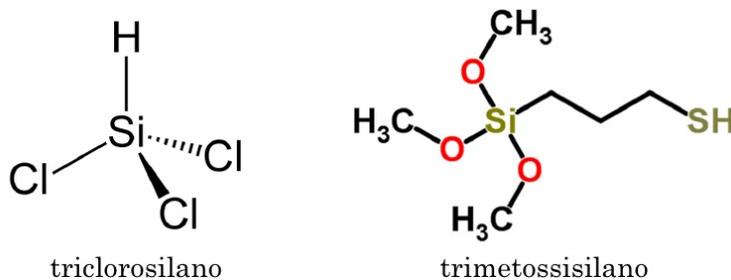


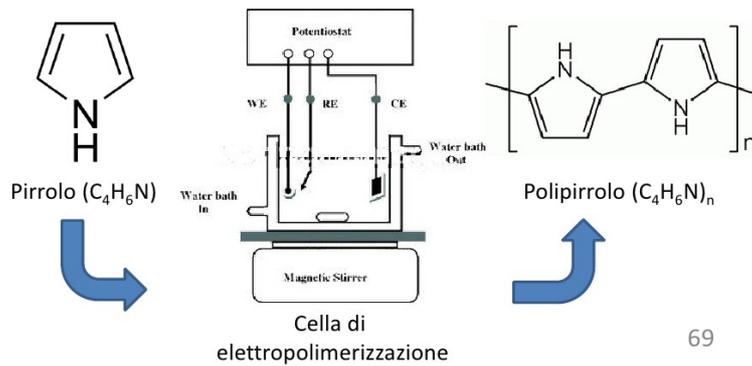
Figura 23: Molecole di organosilani

Nel caso di organosilani, l'ordinamento assunto dalle molecole dipende da meccanismi di *cross-linking* tra i gruppi silani di testa, che ovviamente pone un limite alla densità ottenibile per il reticolo. I meccanismi e la cinetica di formazione del monostrato possono essere considerati simili a quelli ottenuti per gli organosolfuri, ma il legame formato dal silano sull'ossido, di tipo covalente, risulta essere maggiormente stabile per alte temperature (fino a 300°C).

4.6 SAM di polimeri organici

Negli ultimi anni lo sviluppo delle tecnologie organiche ha consentito una sempre maggiore applicazione dei polimeri nelle applicazioni dove i componenti inorganici rappresentano lo standard. Al giorno d'oggi, polimeri conduttori e semiconduttori sono largamente diffusi nelle applicazioni elettroniche, opto-elettroniche e chimiche. L'utilizzo di componenti organici come gruppi di testa di SAM è uno sviluppo relativamente recente, ma che consente di ottenere dei SAM altamente stabili e con un elevato controllo delle loro caratteristiche strutturali.

Tra i polimeri di maggiore interesse per la realizzazione di SAM, il *polipirrolo* rappresenta uno dei più studiati. Il monomero di base, il *pirrolo*, è un anello aromatico di formula bruta $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, in cui uno dei carboni è sostituito dall'azoto; questo gruppo può essere utilizzato per legare al pirrolo delle catene alchiliche. L'adsorbimento di pirroli su una superficie metallica può essere ottenuto inducendo la formazione di un polipirrolo per elettropolimerizzazione: la superficie da modificare viene posta a una opportuna differenza di potenziale rispetto alla soluzione contenente i pirroli, che si legano alla superficie, riducendosi attraverso il flusso di elettroni che la attraversa. Il polimero si forma quindi come monolayer sulla superficie. Tale tecnica di funzionalizzazione della superficie garantisce la formazione di un legame altamente stabile. Inoltre, ingegnerizzando opportunamente la tecnica di deposizione, è possibile ottenere la formazione dello strato di polipirrolo in punti controllati della superficie.



69

Figura 24: Elettropolimerizzazione del pirrolo per formazione di SAM di polipirroli

4.7 Difetti nei SAM

I SAM offrono la possibilità di controllare in modo completo il loro ordinamento in base alla scelta dei loro costituenti e della tecnica utilizzata per la loro realizzazione. Nella pratica, tuttavia, i SAM sono spesso caratterizzati da difetti, i quali possono dipendere sia dalle condizioni sperimentali, sia dalle caratteristiche intrinseche del substrato e delle molecole.

Le condizioni sperimentali rappresentano la condizione più ovvia che determina l'insorgere dei difetti: la pulizia del substrato e il grado di purezza di solvente e soluto rappresentano i principali elementi in grado di produrre difetti nella formazione del SAM.

Meno banali sono i difetti relativi alle caratteristiche della superficie e delle molecole:

- *morfolgia del substrato*: i metodi di realizzazione proposti consentono in generale la formazione di strutture policristalline, in cui cristalli d'oro sono separati da delle regioni irregolari; inoltre, i diversi cristalli, possono essere caratterizzati da reticoli con diverse caratteristiche;
- *ricostruzione della superficie*: le caratteristiche della superficie d'oro possono essere modificate durante la formazione del SAM: ad esempio la normale ricostruzione della superficie d'oro, che determina una densità di atomi superficiali superiore a quella di una normale superficie (111), viene aumentata dalla formazione dei legami con i tioli, per cui si determinano delle zone fortemente ricche d'oro e delle "isole" contenenti invece delle vacanze;
- *interazioni intramolecolari*: oltre alle interazione intermolecolari rappresentate dalle forze di Van der Waals, diverse zone delle molecole possono tendere a interagire tra loro, provocando in generale il ripiegamento della molecola; un esempio è quello dei *legami idrogeno* che possono insorgere tra parti diverse della coda del SAM.

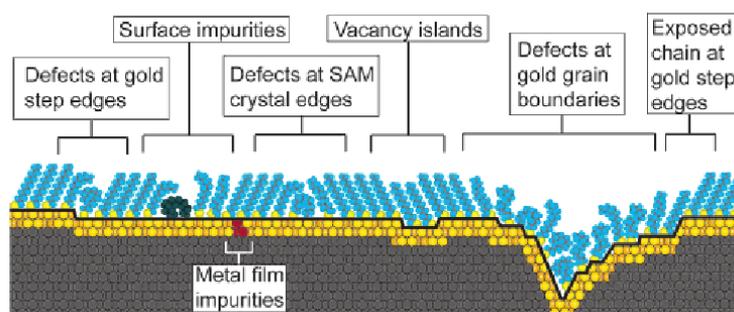


Figura 24: difetti nei SAM

4.8 Modifica delle caratteristiche del SAM

L'ultima componente di cui sono composte le molecole costituenti il SAM sono i gruppi funzionali, che definiscono quelle che sono le caratteristiche dell'interfaccia da esso realizzata. Non necessariamente i gruppi funzionali che vogliono essere immobilizzati sulla superficie sono legati alle molecole costituenti il SAM prima della formazione del film stesso, ma in un numero sempre più vasto di applicazioni sono introdotti solo successivamente alla formazione del SAM sotto forma di *ligandi* o mediante trattamenti chimici e fisici del SAM stesso. Esistono alcuni vantaggi nella modifica del SAM:

- le procedure necessarie alla modifica sono relativamente semplici e standard;
- possono essere introdotti dei gruppi funzionali che possono non essere compatibili con le procedure di realizzazione del SAM;
- è un processo altamente parallelizzabile, quindi consente di ottenere substrati con caratteristiche diverse in breve tempo;
- preserva l'ordinamento del SAM;
- richiede l'utilizzo di concentrazioni di ligandi molto basse.

Esistono però alcuni svantaggi:

- l'effettiva ricopertura della superficie non è nota;
- possono essere generati dei complessi di gruppi funzionali;
- la struttura della superficie ottenuta non è controllabile.

Esistono fondamentalmente due classi di approcci utilizzabili per la modifica del SAM:

- *modifiche covalenti*: determinate dalla formazione di un legame covalente tra il ligando e le specie chimiche esposte del SAM; esistono diverse possibilità a seconda delle molecole e dei ligandi utilizzati, che vanno dalla semplice reazione chimica del ligando con il gruppo funzionale precedentemente presente nel SAM, a procedure di attivazione del gruppo funzionale del SAM (chimiche, fisiche ed elettrochimiche) allo scopo di attivare la formazione del nuovo gruppo funzionale in aree controllate; la modifica delle caratteristiche di superficie mediante la rottura di legami covalenti o la costruzione per polimerizzazione di nuove catene su quelle precedentemente depositate. Questo insieme di tecniche dipende, da un punto di vista strutturale ed energetico, dalle caratteristiche del SAM precedentemente depositato: banalmente, è innanzitutto necessario assicurarsi che i siti attivi restino perfettamente esposti in modo da poter reagire con i ligandi; inoltre, SAM molto ordinati e compatti sono meno reattivi, e quindi meno adatti a modifiche della loro superficie.
- *modifiche non covalenti*: riguardano tutte quelle reazioni di adsorbimento di specie chimiche sul SAM che non comportano una interazione di tipo chimico, ma piuttosto di tipo fisico (dipendenti dalle forze di Van der Waals o da interazioni elettrostatiche); polimeri, proteine, solfatanti, molecole (in particolar modo lipidiche) possono essere facilmente adsorbiti in questo modo sulla superficie del SAM. Tali tecniche sono normalmente scarsamente selettive e controllabili (ad esempio, sotto il profilo degli spessori realizzabili), e vengono utilizzate in generale per la realizzazione di strati promotori di adesione per successivi trattamenti del SAM. Un maggiore controllo è ottenuto introducendo delle specie che possano essere selettive rispetto all'adsorbimento: un esempio è quello di alcune specie biologiche (oligonucleotidi, antigeni) in grado di formare legami solo con specifiche molecole "affini".

4.9 SAM su nanoparticelle

Fino a questo momento abbiamo considerato la realizzazione di SAM su substrati piani; in realtà, la

nuova tendenza è rappresentata dall'utilizzo dei SAM per modificare la superficie di strutture nanometriche, non necessariamente piane. L'esempio principale è rappresentato dalle *nanoparticelle*, la cui diffusione nel campo dell'elettronica, della medicina e della farmaceutica si è accentuata nel corso degli ultimi anni.

Una nanoparticella è un agglomerato di atomi avente un raggio compreso (secondo la definizione normalmente accettata) tra i 2 e i 200 nm; considerando, ad esempio, che un singolo atomo d'oro ha un raggio dell'ordine di 0.2 nm, una nanoparticella contiene solo poche migliaia di atomi. La realizzazione di nanoparticelle avviene tipicamente da fase liquida, per riduzione di sali del metallo o per aggregazione controllata in solventi organici. In ogni caso, è fondamentale che le particelle restino distinte, e questo è possibile solo garantendo una loro rapida nucleazione, e questo è possibile agendo sulla temperatura del processo o inserendo delle specie riduttrici. Per controllare il processo di formazione, e quindi i limiti di aggregazione e la dimensione delle nanoparticelle, si agisce introducendo in soluzione delle sostanze tensioattive, che riducono quindi la tensione superficiale del liquido. Un esempio di sostanza tensioattiva è proprio il tiolo.

Nel caso di nanoparticelle, quindi, è possibile realizzare la loro funzionalizzazione contemporaneamente alla loro formazione; ciò consente, per alcune classi di metalli e molecole, di utilizzare i SAM anche per definire la forma della nanoparticella (sfruttando eventuali affinità tra la molecola e un determinato piano reticolare). Quando le nanoparticelle sono formate, le proprietà del SAM che le circonda possono essere modificate utilizzando, ad esempio, le tecniche covalenti descritte in precedenza; sfruttando le elevate affinità dei gruppi di testa, inoltre, è addirittura possibile rimuovere completamente il SAM *dopo* la realizzazione della nanoparticella, sostituendolo con uno più conveniente (ad esempio, SAM dotati di catene più lunghe).

Un SAM realizzato su nanoparticella presenta tuttavia delle notevoli differenze morfologiche rispetto a quelli realizzabili su un supporto piano: ciò si deve principalmente all'elevato raggio di curvatura delle nanoparticelle. Essendo il numero di atomi costituenti ridotto, le nanoparticelle non possiedono una forma propriamente sferica, ma sono piuttosto dei solidi estremamente sfaccettati: ciò fa sì che esistano delle zone di punta, in cui ad esempio la densità di molecole tenda ad essere superiore a quella ottenuta sulle facce, ma anche indici cristallini diversi tra le diverse facce, e quindi una certa disuniformità nella densità lungo la particella. Inoltre, la densità non è costante allontanandosi dalla superficie: a causa del raggio di curvatura, la densità e la coesione del layer a livello dei gruppi funzionali risultano essere certamente inferiori a quelle misurabili in corrispondenza della superficie della nanoparticella.

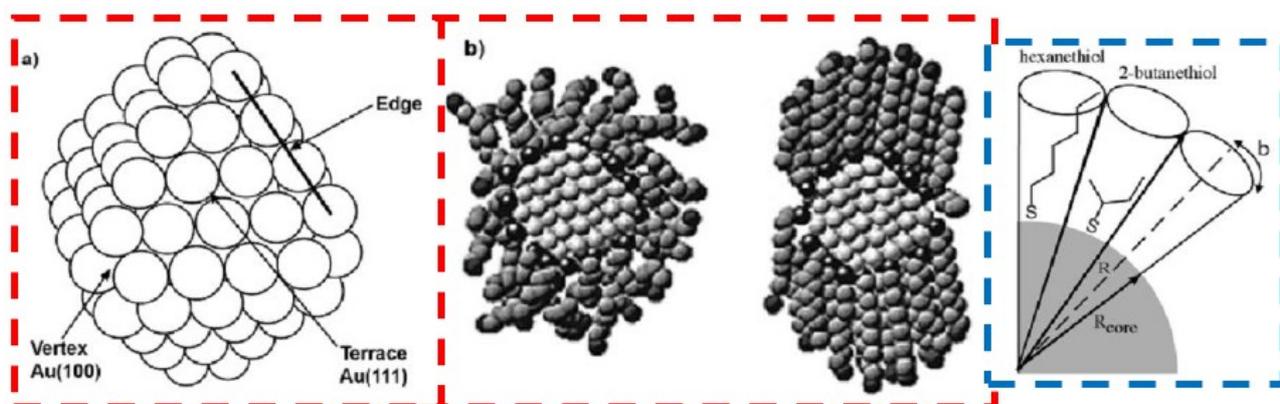


Figura 24: Proprietà di un SAM su nanoparticella

I SAM realizzati su nanoparticelle possono essere utilizzati anche per controllare il modo in cui queste vanno a formare delle strutture complesse come i super-reticoli. In tal senso, le nanoparticelle possono essere intese come “molecole”, e le molecole costituenti i SAM come “legami molecolari”: ad esempio, nanoparticelle d'oro funzionalizzate mediante alcanotiole si organizzano spontaneamente in reticoli esagonali. Anche in tal caso, il tipo di strutture ottenibili dipende fortemente dalla natura dei materiali in gioco: nel caso di particolari nanostrutture di rutenio, aventi forma di piastrine esagonali, la concentrazione di tiole può modificare il tipo di strutture che possono essere realizzate: per alte concentrazioni di tiole (ovvero quando verosimilmente tutte le facce di ciascuna piastrina sono funzionalizzate) si realizza un reticolo esagonale bidimensionale; per concentrazioni inferiori, invece, le piastrine risultano impilate secondo una colonna esagonale, a dimostrazione del fatto che in un ambiente non competitivo i tiole “preferiscono” funzionalizzare per prime le facce superiori delle piastrine, determinando quindi il loro impilamento.

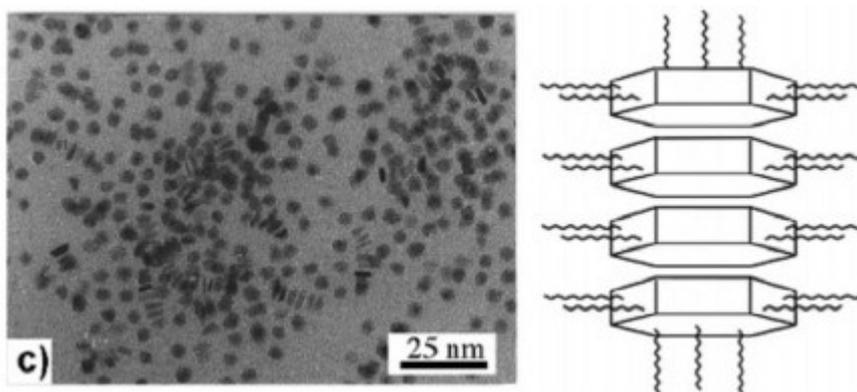


Figura 25: ordinamento di nanopiastrine di rutenio in base alla funzionalizzazione con tiole

4.10 Deposizione dei SAM

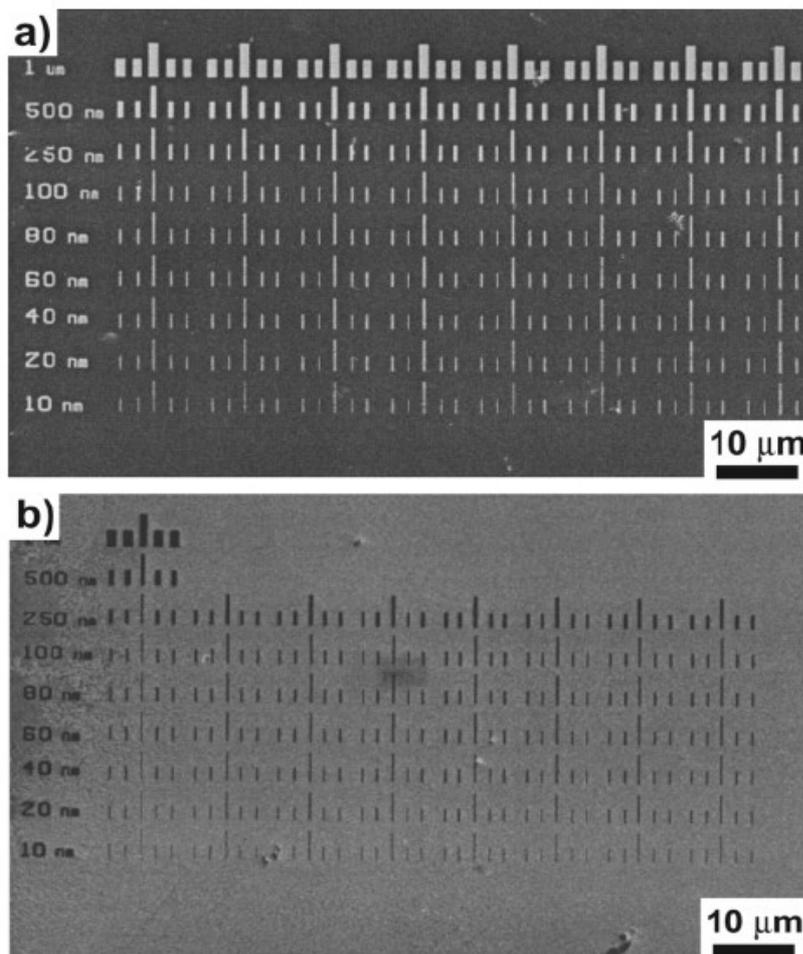
Uno dei principali vantaggi dei SAM rispetto ai LBF è quello di consentire la realizzazione del film sottile direttamente sul substrato, e fino ad ora sono state introdotte fondamentale due tecniche per la loro formazione: la deposizione da fase liquida, mediante immersione del substrato da modificare in una soluzione contenente le molecole costituenti, e quella da fase vapore, ponendo il substrato in una camera contenente un gas dei costituenti elementari del SAM. In realtà le caratteristiche nanometriche delle molecole consentono di realizzare depositare il SAM non necessariamente in corrispondenza di un intero substrato, ma realizzare delle strutture solo su determinate zone e anche con risoluzione elevata.

Consideriamo di seguito le principali tecniche per la realizzazione di *patterned SAM*.

4.10.1 Fotolitografia

Le tecniche di riferimento per la realizzazione di *pattern* ad elevata risoluzione sulle superfici sono le cosiddette *tecniche fotolitografiche*. In queste tecniche si sfruttano dei materiali fotosensibili (fotoresist), che possono essere resi suscettibili ad attacco chimico (sviluppo) mediante esposizione a raggi UV; mediante delle maschere è quindi possibile esporre solo determinate zone della superficie, per cui l'attacco chimico lascia quindi intatte solo determinate zone, che a seconda della tipologia di fotoresist possono essere quelle rimaste in ombra o esposte (negativo e positivo).

Queste tecniche vengono comunemente utilizzate per la realizzazione di dispositivi elettronici: il fotoresist non intaccato dallo sviluppo funge da protezione per gli strati sottostanti, per cui il *pattern* realizzato sulla superficie può essere trasferito al substrato mediante un ulteriore attacco chimico delle parti non protette.



Questo tipo di comportamento può essere utilizzato per realizzare *pattern* di SAM sulle superfici: opportune radiazioni ultraviolette, fasci ionici ed elettronici possono essere utilizzate per attivare processi di ossidazione o cross-linking delle molecole costituenti il SAM, rendendole così facilmente rimovibili o resistenti a operazioni di sviluppo.

Le tecniche litografiche consentono di ottenere elevate risoluzioni, che vanno fino ai 100 nm utilizzando sorgenti a luce, e fino a 10 nm utilizzando invece sorgenti di particelle; il limite all'applicabilità di queste tecniche resta l'elevato costo dei processi al crescere della risoluzione richiesta, sia per la realizzazione delle maschere sia per quanto riguarda le sorgenti di illuminazione.

Figura 25: Pattern di SAM realizzati per fotolitografia

4.10.2 Soft-lithography: micro-contact printing

Con soft lithography si indicano una serie di tecniche di patterning ad elevata risoluzione, consistenti nell'utilizzo di timbri in materiale plastico e flessibile mediante i quali riportare determinate strutture sul dispositivo. L'utilizzo di timbri flessibili riutilizzabili permette di ridurre i costi rispetto ad altre tecniche di patterning come la fotolitografia; pur essendo necessario un master per il timbro di risoluzione elevata (e quindi costoso), questo può essere utilizzato numerose volte per la realizzazione dei timbri, e ciascun timbro a sua volta può essere utilizzato più volte. La natura elastica del timbro consente un suo adattamento al substrato, generando un intimo contatto (conformal contact) che elimina zone di vuoto in cui sia presente aria.

Per i timbri si sfrutta in genere il PDMS (Polidimetilsiloxane), che può essere facilmente preparato come miscela di una base e di un indurente.

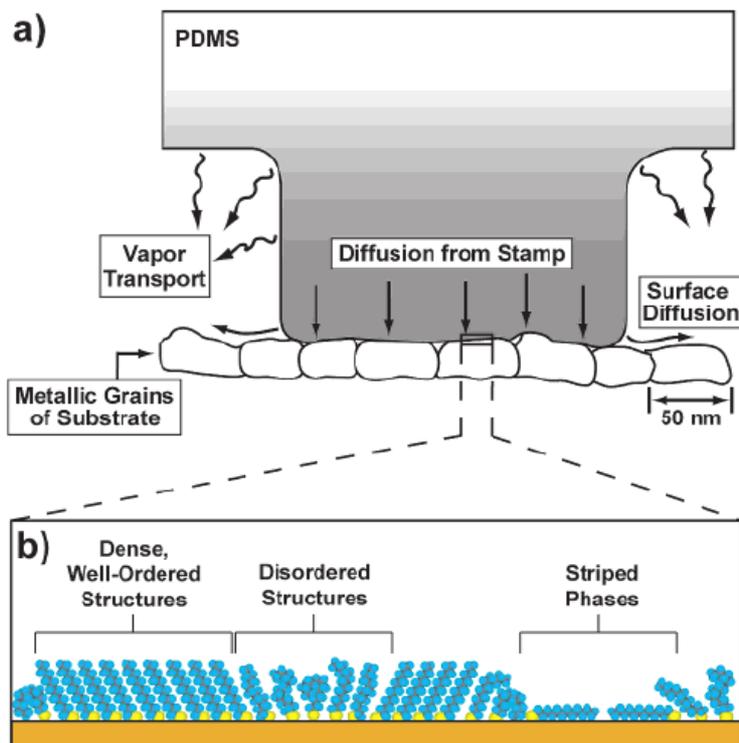


Figura 26: micro-contact printing

limitando quindi la risoluzione ottenibile. È possibile limitare tali effetti, in generale riducendo la concentrazione di molecole e/o aumentando la lunghezza delle catene. Altri difetti si legano al trasferimento di residui di PDMS trasferiti sulla superficie.

I SAM realizzati mediante μ CP presentano regioni a diversa regolarità: per gli alcanotioli l'ordinamento ottenuto è simile a quello che si ottiene da fase liquida, ma in tal caso aumenta l'incidenza di zone disordinate; la diffusione (in particolare quella da fase vapore) determina il formarsi di depositi di molecole che possono essere adsorbite in modo aspecifico dal substrato.

4.10.3 *Dip-pen lithography*

La *dip-pen nanolithography* (DPN) è una tecnica di soft-lithography utilizzata per ottenere strutture ad elevata risoluzione (~ 1 nm) senza necessità di processi litografici per la realizzazione di timbri. Come dice il nome stesso, questa tecnica riprende il principio alla base delle penne stilografiche: al contatto tra punta e superficie si crea un menisco d'acqua attraverso il quale le particelle di inchiostro possono fluire fino a raggiungerla.

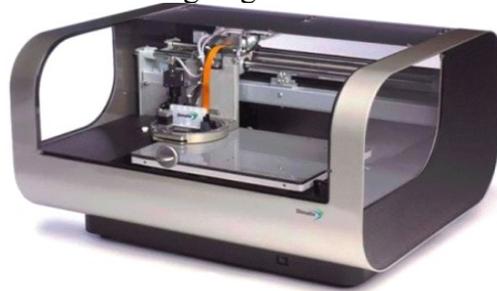
Nel caso della DPN la "penna" è la punta di un AFM, e "l'inchiostro" è una particolare soluzione di molecole idrofobe, che fluiscono attraverso il menisco fino a giungere alla superficie su cui devono essere deposte e con cui interagiscono chimicamente (*chemiassorbimento*). Il chemiassorbimento favorisce il passaggio delle molecole fino alla superficie e determina la formazione di un monolayer ordinato.

La DPN può essere utilizzata sia come tecnica additiva, che consenta cioè di trasferire sulla superficie del substrato in modo controllato le molecole, sia come tecnica sottrattiva, in grado di realizzare un deassorbimento di molecole da un SAM continuo: è sufficiente e agire sulle molecole impostando una forza di interazione con la punta dell'AFM che sia superiore alle forze di interazione che queste hanno con il substrato e con le molecole adiacenti.

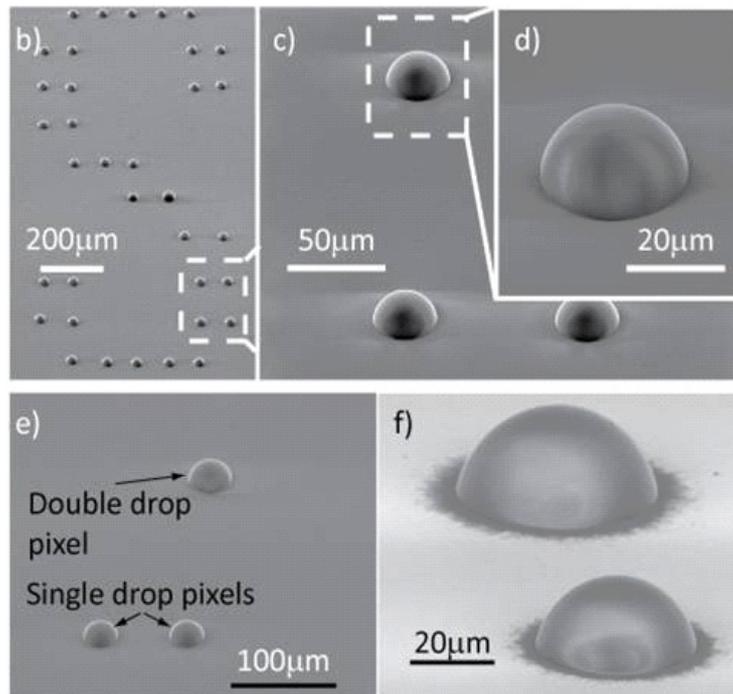
Tra le diverse tecniche di soft-lithography, in particolare, la tecnica di micro-contact printing (μ CP) risulta la più utilizzata per il trasferimento controllato di SAM. Il timbro di PDMS viene bagnato nella soluzione contenente i tioli (anche semplicemente immergendolo), asciugato per eliminare eccessi di solvente e quindi portato sul substrato su cui deve avvenire la deposizione. Il tempo necessario al trasferimento delle molecole al substrato può variare da pochi secondi a qualche minuto. In teoria, solo le componenti del timbro a diretto contatto con la superficie del substrato producono il trasferimento delle molecole; nella pratica, diffusione del liquido oltre la superficie del timbro e passaggio delle molecole per fase vapore rappresentano degli effetti che provocano la formazione di strati anche dove non è presente il dente del timbro,

4.10.4 Ink-Jet printing

Le tecniche di ink-jet printing rappresentano uno dei campi di maggiore sviluppo per quanto riguarda la realizzazione di *pattern* superficiali su substrati flessibili, in particolar modo per applicazioni elettroniche e optoelettroniche. Questa tecnica è la moderna evoluzione delle tecniche a fase liquida, come il *drop casting*: il liquido può essere depositato sotto forma di gocce (con volumi anche inferiori al picolitro) da delle vere e proprie stampanti seguendo dei *pattern* preimpostati dall'operatore, con risoluzioni che giungono facilmente al micrometro.



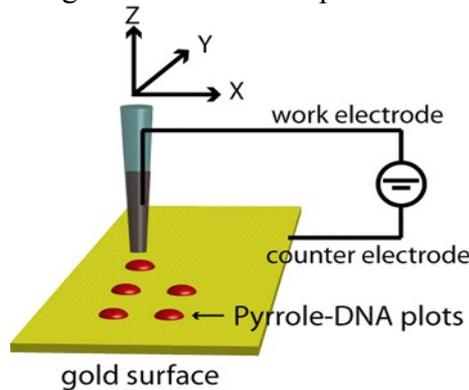
Gli inchiostri utilizzati possono essere di diversa natura, da polimeri conduttivi, ad isolanti, a soluzioni di nanoparticelle. Ovviamente, le soluzioni precursori dei SAM possono essere utilizzate come inchiostri: in questo modo si ottengono tutti i vantaggi della fase liquida, ma con un grado di controllabilità, precisione e ripetibilità pari (ove non superiore) a quello ottenuto mediante le tecniche di soft-lithography.



4.10.5 Electrospotting

Nel caso di SAM aventi come gruppi di testa dei monomeri organici l'elettropolimerizzazione sulla superficie per la formazione dei SAM può avvenire in modo controllato e ad alta risoluzione. La tecnica di electrospotting consiste nel depositare mediante delle pipette il materiale solo in determinate zone del substrato; la pipetta integra al suo interno il controelettrodo necessario a realizzare la polimerizzazione dei monomeri durante lo spotting. Le risoluzioni ottenute possono

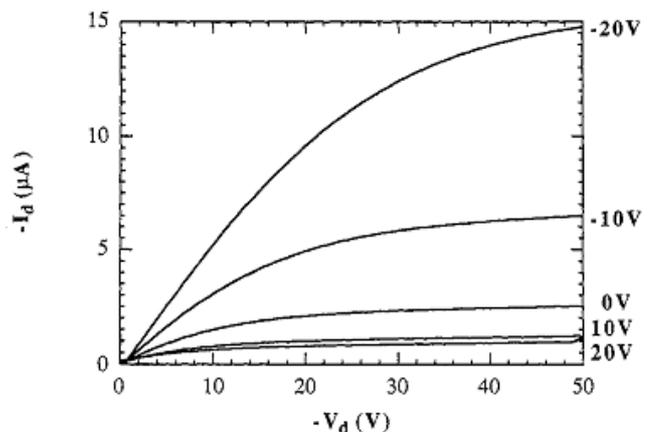
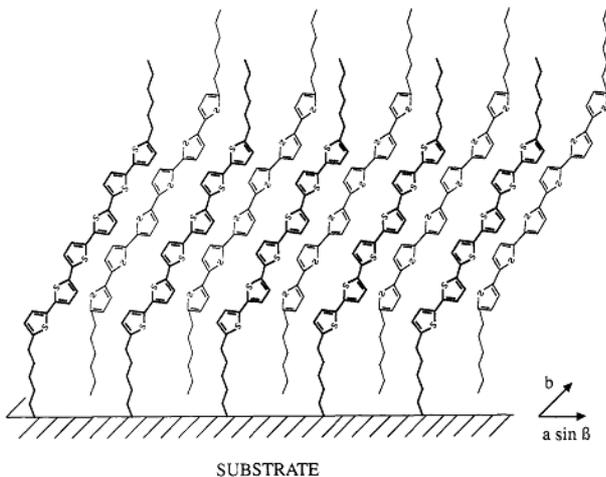
essere dell'ordine delle decine di micrometri, il tutto mediante un sistema che può essere completamente automatizzato e che garantisce elevata riproducibilità.



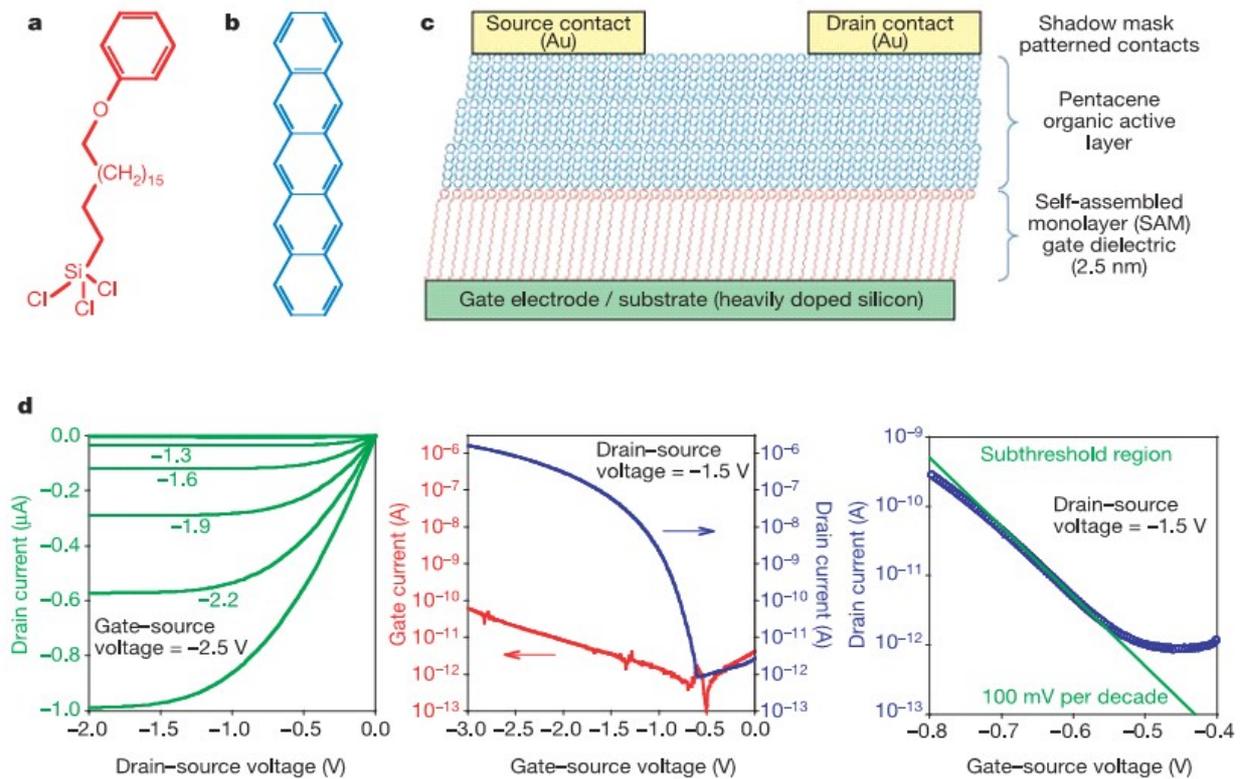
4.11 Applicazioni dei SAM

Come i LBF, i SAM trovano applicazione in diversi campi, dall'elettronica alla biologia e alla chimica.

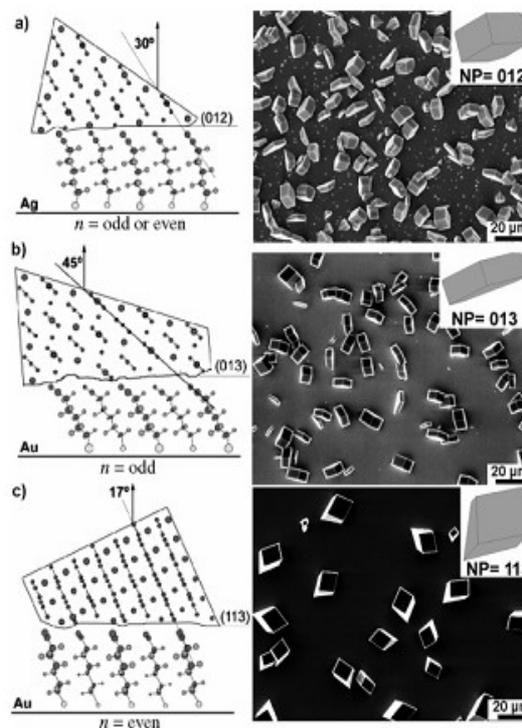
Nell'ambito elettronico, i SAM ricoprono una notevole importanza sia nella realizzazione di strati semiconduttori che di strati isolanti: tra i semiconduttori, ad esempio, è possibile citare un composto del tiofene, l' α,ω -DH6T, che è in grado di formare strutture autoassemblate su ossido di silicio, per cui può essere facilmente utilizzato per la realizzazione di transistor organici.



Più importante e di maggiore interesse è l'utilizzo dei SAM come materiali isolanti: uno dei limiti dell'elettronica organica è rappresentato dalle tensioni operative, in genere dell'ordine delle decine di Volt, e i SAM, formando spessori nanometrici, possono consentire una riduzione drastica di tale valore determinando l'aumento dell'accoppiamento capacitivo della struttura metallo-isolante-semiconduttore.

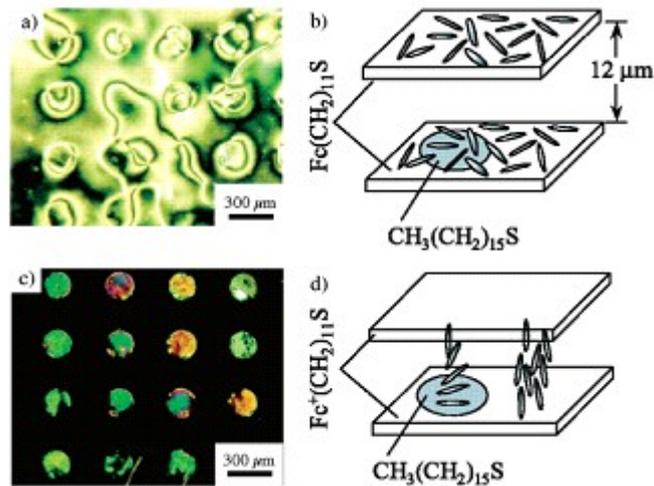


L'elevato ordinamento ottenibile nel SAM, e in particolar modo la sua selettività rispetto ai piani reticolari su cui viene realizzato, ne ha consentito l'utilizzo per la realizzazione di cristalli su scala nanometrica con un elevato controllo dell'ordinamento ottenuto, dipendente da fattori quali (i) scelta del substrato (ii) scelta della lunghezza e del numero di costituenti della molecola e (iii) gruppo funzionale.



Altrettanto interessante è il caso dei cristalli liquidi, estremamente sensibili alla composizione

nanometrica della superficie su cui si trovano: modificando il numero di costituenti della catena alchilica del SAM (atomi di carbonio in numero pari o dispari) è possibile determinare il loro orientamento rispetto alla superficie. Nella seguente figura è riportato un esempio di cristallo liquido (5CB) sottoposto a una luce polarizzante: introducendo il perossido di benzile, la luce polarizzante produce un effetto di orientazione dei cristalli liquidi, che si dispongono perpendicolarmente alla superficie del substrato; sull'area in cui è presente una diversa funzionalizzazione, con una diversa lunghezza della catena alchilica, si ottiene un differente ordinamento, con i cristalli liquidi che tendono a restare paralleli alla superficie.

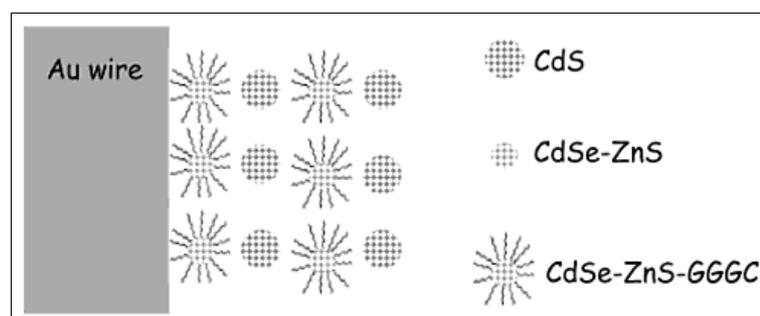


La natura nanometrica dei SAM rende tali strutture ideali per diverse applicazioni nanotecnologiche. Parlando di nanoparticelle, si è introdotta la possibilità di utilizzare i SAM per consentire il loro ordinamento spontaneo in super-reticoli; le strutture realizzabili possono essere però molteplici.

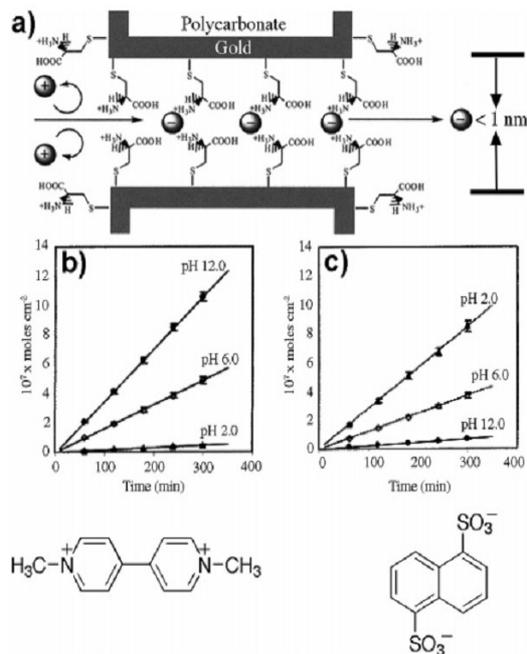
Un esempio interessante è quello dei nanofili, ottenuti mediante sequenze di nanoparticelle. Un approccio utilizzato è quello di utilizzare SAM di oligonucleotidi per realizzare sequenze di nanoparticelle funzionalizzate (CdSe/ZnS-ODN) e nanoparticelle non trattate (CdSe/ZnS): tra le basi azotate, ad esempio, la cisteina è in grado di legarsi alla superficie dell'oro (in quanto contiene un gruppo tiolo).

Mediante passaggi successivi è possibile assemblare dei fili come quelli mostrati a lato, con densità superiori a 10^{17} nanocristalli per cm^3 , un ordine di grandezza superiore rispetto alle principali tecniche commerciali.

La presenza dell'oligonucleotide determina una bassa conducibilità della singola struttura; l'elevata parallelizzabilità del processo, e quindi la possibilità di formare migliaia di fili sullo stesso substrato, consente di ottenere valori di conducibilità elevati.

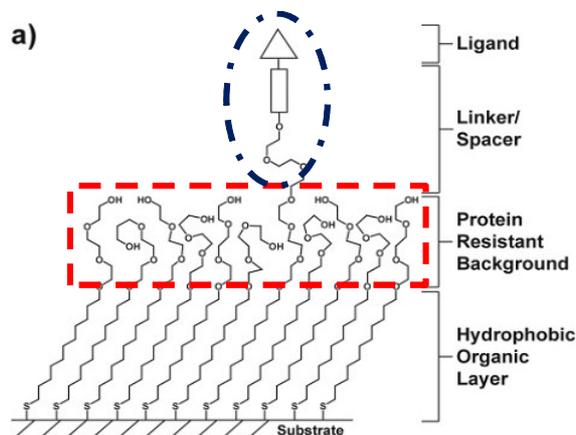


Un'altra applicazione è quella dei *nanopori selettivi*: funzionalizzando dei nanopori con molecole in grado di accettare ioni è possibile controllare il flusso ionico attraverso il poro. È possibile realizzare una sensibilità del poro rispetto al pH della soluzione, utilizzando gruppi funzionali (aminici o carbossilici) in grado di caricarsi in risposta alla concentrazione di ioni idrogeno in soluzione: ad esempio un gruppo amminico tende a caricarsi positivamente in condizioni di pH acido, quindi questi gruppi tendono a intrappolare ioni negativi che tentano di attraversare il poro



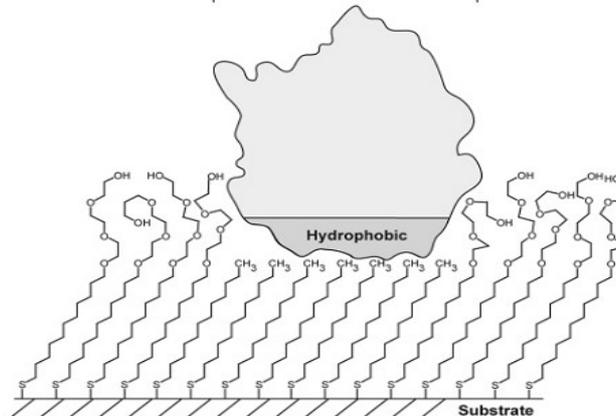
Le applicazioni biologiche sono tra le più interessanti e importanti: la capacità di modificare le caratteristiche di una superficie in modo pressoché arbitrario diviene fondamentale per la realizzazione di ambienti adatti ad analisi su componenti biologici, quali proteine e cellule.

La modifica dei SAM consente facilmente di realizzare superfici in grado di assorbire o “respingere” le proteine, e questo con elevato controllo rispetto alla proteina da legare e alla posizione in cui questa deve essere legata: partendo da una superficie resistente all'assorbimento delle proteine (in genere ottenute utilizzando come gruppi funzionali dei composti dell'etilene glicole) è possibile realizzare dei *pattern* rimuovendo lo strato protettivo, e quindi determinare l'assorbimento delle proteine in un dato punto; modificando poi il SAM mediante ligandi in grado di legarsi ad una data classe di proteine è possibile ottenere selettività rispetto alla specie di proteina che deve essere immobilizzata.



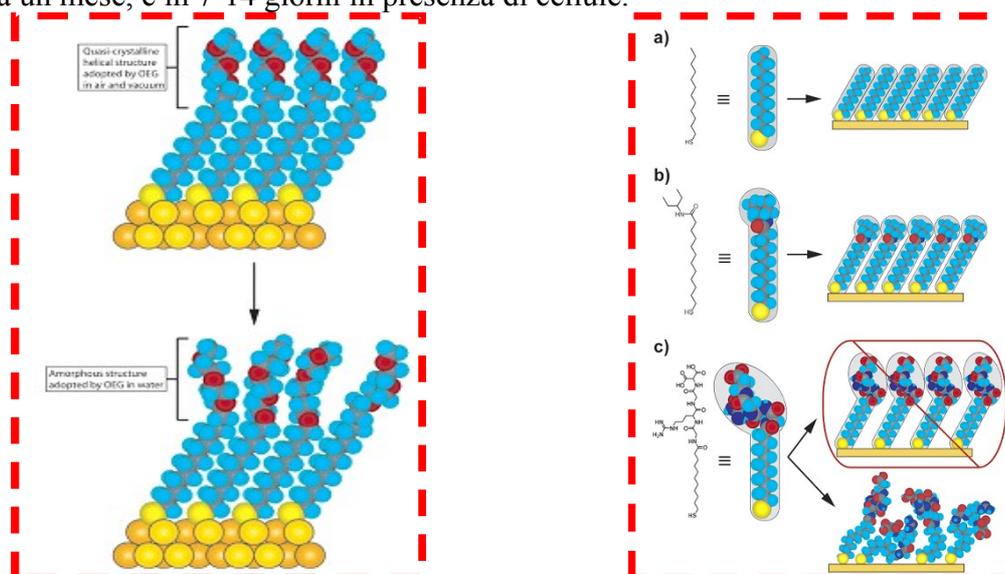
Questo stesso principio può essere utilizzato per realizzare *pattern* cellulari: la superficie della

membrana cellulare è ricca di proteine che possono essere utilizzate per “ancorare” la molecola in corrispondenza dei gruppi funzionali dei SAM. Ad esempio, è possibile realizzare *pattern* per μ CP sulla superficie del substrato, immobilizzare sopra le cellule e immergere successivamente il substrato in una soluzione che contenga SAM resistenti all'assorbimento di proteine in modo da migliorare il confinamento. Questa tecnica è spesso utilizzata per realizzare delle matrici di cellule, in particolare per lo studio dei meccanismi di trasmissione dei segnali intracellulari.



L'utilizzo dei SAM in ambito biologico non è tuttavia così banale. Possono essere introdotte due principali problematiche in tal senso:

- la dimensione dei ligandi necessari all'immobilizzazione delle proteine modifica le caratteristiche di ordinamento del SAM: gruppi funzionali troppo ingombranti non provocano un dislocamento rigido delle molecole, ma provocano una variazione nell'ordinamento del SAM, ad esempio per interazione diretta con la catena su cui sono immobilizzate o interferendo con le forze di interazione intermolecolari;
- le condizioni di lavoro dei SAM in ambiente biologico sono spesso estreme: gli ambienti di coltura cellulare sono in genere altamente salini, e le cellule stesse con il loro metabolismo contribuiscono a modificare la forza ionica e il pH delle soluzioni. Di conseguenza, l'ordinamento delle catene, in particolar modo a livello dei gruppi funzionali, può essere presto modificato nelle soluzioni di coltura cellulare; ad esempio, SAM di etilene glicole immersi in un buffer fosfato (pH 7) perdono la loro resistenza all'assorbimento proteico in circa un mese, e in 7-14 giorni in presenza di cellule.



5 Caratterizzazione dei film sottili

Al fine di verificare la qualità e la stabilità del film possono essere adottate differenti tecniche di carattere elettrico, microscopico, meccanico, elettronico ed elettrochimico.

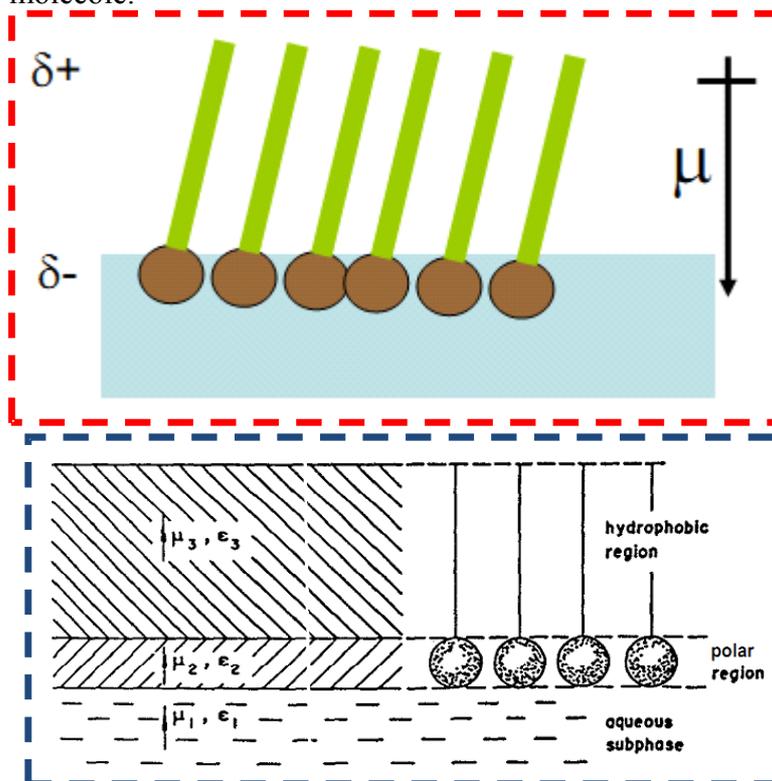
5.1 Potenziale superficiale

Una prima possibile tecnica è quella del *potenziale superficiale*: le molecole che formano il *monolayer* sono generalmente polari, e quindi dotate di un momento di dipolo μ ; possiamo quindi pensare, in prima approssimazione, che sulla superficie del liquido si formi un doppio strato di carica, a cui viene quindi associato un potenziale (*potenziale di Volta*)

$$\Delta V = \frac{\mu}{A \epsilon \epsilon_0}$$

Tale potenziale può essere misurato secondo diverse tecniche: un esempio tipico è il *metodo della sonda vibrante* (o *sonda di Kelvin*), che consente di valutare direttamente la funzione lavoro sulla superficie del *monolayer*. Le caratteristiche del potenziale di Volta dipendono dal momento di dipolo e quindi dall'orientamento delle molecole; in questo modo è quindi possibile studiare l'orientazione delle molecole e quindi le caratteristiche di fase del film.

La tecnica del potenziale superficiale risulta tuttavia affetta da alcuni problemi: in primo luogo, la valutazione del potenziale superficiale su larghe aree non è in generale indicativa, essendo presenti dei gradienti significativi lungo il film. Inoltre, non esiste un modello univoco per il potenziale superficiale (il modello del singolo dipolo è in generale un'approssimazione, e modelli più accurati prevedono la presenza di tre diversi strati di carica) ma vi è una forte dipendenza dalle caratteristiche delle molecole.

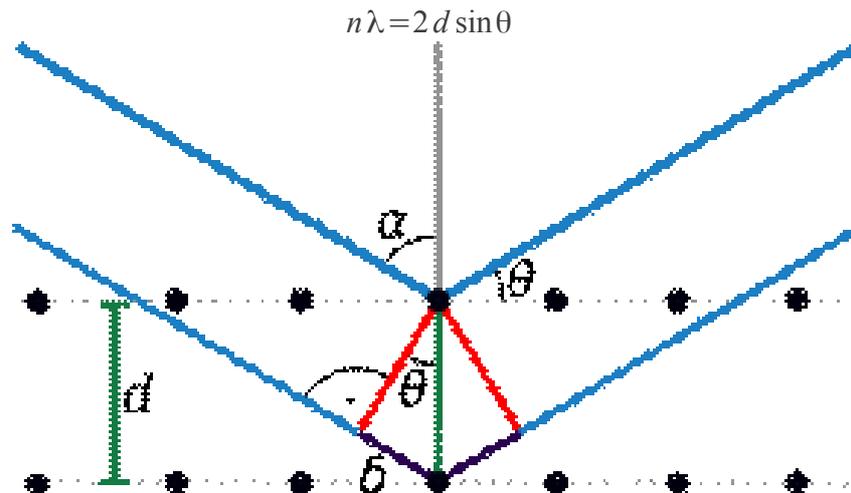


5.2 Analisi spettroscopiche

Una serie di informazioni importati sui film sottili possono essere ottenute mediante tecniche di

carattere spettroscopico. Le tecniche spettroscopiche studiano l'interazione tra radiazione elettromagnetica e materia; la risposta della materia, studiata a varie frequenze, è costituita dalla radiazione assorbita e radiazione riflessa. A seconda delle caratteristiche del film, la sorgente della radiazione può essere diversa: raggi X, raggi infrarossi, luce visibile, elettroni e neutroni sono i più comuni componenti utilizzati per la radiazione incidente al film. L'assorbimento di particolari lunghezze d'onda consente di determinare la composizione del film, le caratteristiche del suo reticolo della sua interfaccia con il substrato.

Tra le analisi spettroscopiche, la *diffrazione di Bragg* può essere utilizzata per determinare lo spessore del monostrato: raggi X incidenti con un angolo θ vengono fatti incidere sulla superficie; due raggi paralleli verranno diffratti dall'interfaccia tra *monolayer* e liquido di una distanza (multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione incidente) dipendente dallo spessore del *monolayer* secondo la relazione



5.3 *Analisi microscopiche*

Composizione, spessore e morfologia possono essere inoltre studiate mediante diverse tecniche microscopiche, tra le quali AFM, SEM e TEM sono le più comuni. L'AFM (Atomic Force Microscopy) consente di determinare la morfologia del *monolayer* mediante la sua interazione con una micropunta posta a contatto o a piccola distanza dalla superficie. La SAM (Scanning Electron Microscopy) consente di ricavare informazioni sulla difettosità del film e sulla sua morfologia registrando l'intensità del fascio elettronico riflesso dalla superficie del campione; nella TEM (Transmission Electron Microscopy) la morfologia del campione viene studiata a partire dal fascio di elettroni trasmesso attraverso il campione.

Un'ulteriore tecnica microscopica è la cosiddetta *microscopia di angolo di Brewster*. L'angolo di Brewster è un valore per l'angolo di incidenza per cui non avviene riflessione: illuminando la superficie del *monolayer* con una luce completamente polarizzata e con un angolo di incidenza pari all'angolo di Brewster del solo substrato, qualsiasi riflessione si lega direttamente alle caratteristiche del *monolayer* stesso.

Un'ulteriore tecnica microscopica è quella della *fluorescenza*. Le catene alchiliche possono essere modificate introducendo dei particolari gruppi detti *fluorocromi*, molecole in grado di emettere a una precisa lunghezza d'onda se eccitate da una opportuna radiazione incidente. In questo modo le caratteristiche del film possono essere monitorate direttamente mediante un microscopio ottico dotato di opportuni filtri in grado di isolare la sola componente di radiazione proveniente dal fluorocromo.

5.4 Analisi elettrochimiche

L'uniformità del film su substrati conduttivi può essere studiata mediante tecniche di tipo elettrochimico, evidenziando cioè eventuali variazioni introdotte dal LBF nelle caratteristiche di interazione della superficie del substrato in termini di scambio di carica con una soluzione. Tra le tecniche elettrochimiche che possono essere applicate è possibile citare la EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), che studia la variazione dell'impedenza della superficie del substrato conduttivo utilizzato come elettrodo di lavoro di una cella elettrochimica, e le tecniche voltammetriche, che considerano invece le caratteristiche di conduzione di corrente legata a fenomeni di ossido-riduzione di specie chimiche sulla superficie del substrato.

