



**scienza attiva<sup>®</sup>**

## **Nanoingegneria**

**Dr. Alessandro Chiolerio**

**Politecnico di Torino  
Dipartimento di Fisica**



scienza attiva

## Un po' di chiarezza: nanoingegneria, nanotecnologia e nanomateriali

Per **nanoingegneria** intendiamo un processo di ingegnerizzazione praticato a scale nanometriche, confrontabili con un miliardesimo di metro ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) e generalmente non superiori al milionesimo di metro ( $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$ ), scala per la quale si parla di microingegneria. Il termine nanoingegneria pone enfasi sull'aspetto ingegneristico, mentre il termine **nanotecnologia** costituisce un insieme più ampio, racchiudendo in sé i concetti nanoingegneria e **nanoscienza**, quest'ultima intesa come studio fondamentale.



L'accezione **ingegneria dei nanomateriali**, invece, indica la lavorazione e la messa in opera di materiali nanostrutturati, i quali possono presentare particolari proprietà fisiche di interesse applicativo che discendono da una strutturazione intrinseca a livello del miliardesimo di metro, senza per questo richiedere strumentazioni particolari per tali lavorazioni. Un esempio è costituito da alcuni tipi di acciaio super-resistenti, la cui struttura cristallina viene controllata a livello finissimo aggiungendo particolari elementi al metallo fuso, tecnica nota molto prima che fossero disponibili strumenti di indagine in grado di risolvere dettagli di qualche nanometro. Ulteriore esempio sono i vetri artistici, la cui colorazione viene conferita da raggruppamenti di pochi atomi metallici, detti *cluster*, nel reticolo vetroso. Questi cluster conferiscono al vetro una forma particolare di pleocroismo, dandogli un colore verde se osservato in luce riflessa ed un colore rosso se osservato in luce trasmessa. Nanomateriali come questi vetri erano disponibili già all'epoca dei romani, i cui mastri vetrai ne avevano scoperto l'esistenza, senza che fossero necessari particolari strumenti per la loro lavorazione.

Il problema che la nanoingegneria si pone di risolvere è quello del controllo preciso di come la materia si struttura e si ordina, a livello del nanometro. Tenuto conto che la dimensione media di un atomo è dell'ordine di un decimo di nanometro (100 picometri,  $1\text{pm} = 10^{-12}\text{ m}$ ), ci si rende conto di cosa significa: controllare con precisione poche decine di atomi. In laboratorio, dove le condizioni in cui si opera sono estremamente controllate, a cominciare dall'aria che si respira, che non contiene polveri di sorta, si arriva ad ordinare poche decine di atomi, più o meno a piacimento. Per riuscire a controllare un singolo atomo bisogna ricreare le condizioni del vuoto cosmico, quello che si trova nello spazio interplanetario ed interstellare, oppure usare strumenti sofisticatissimi.

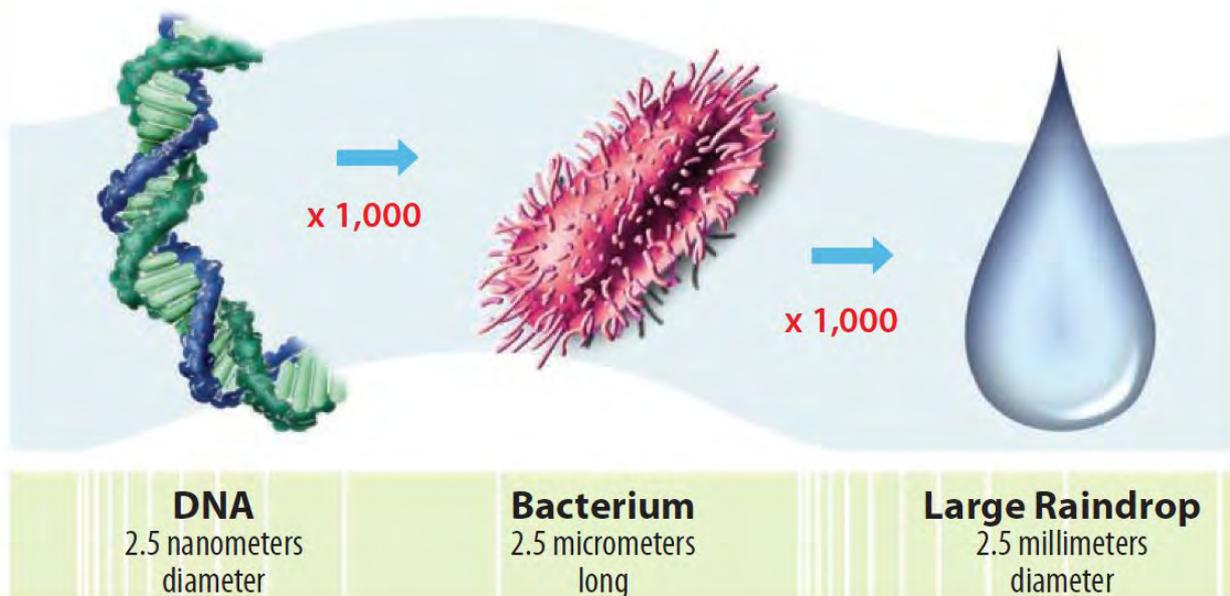
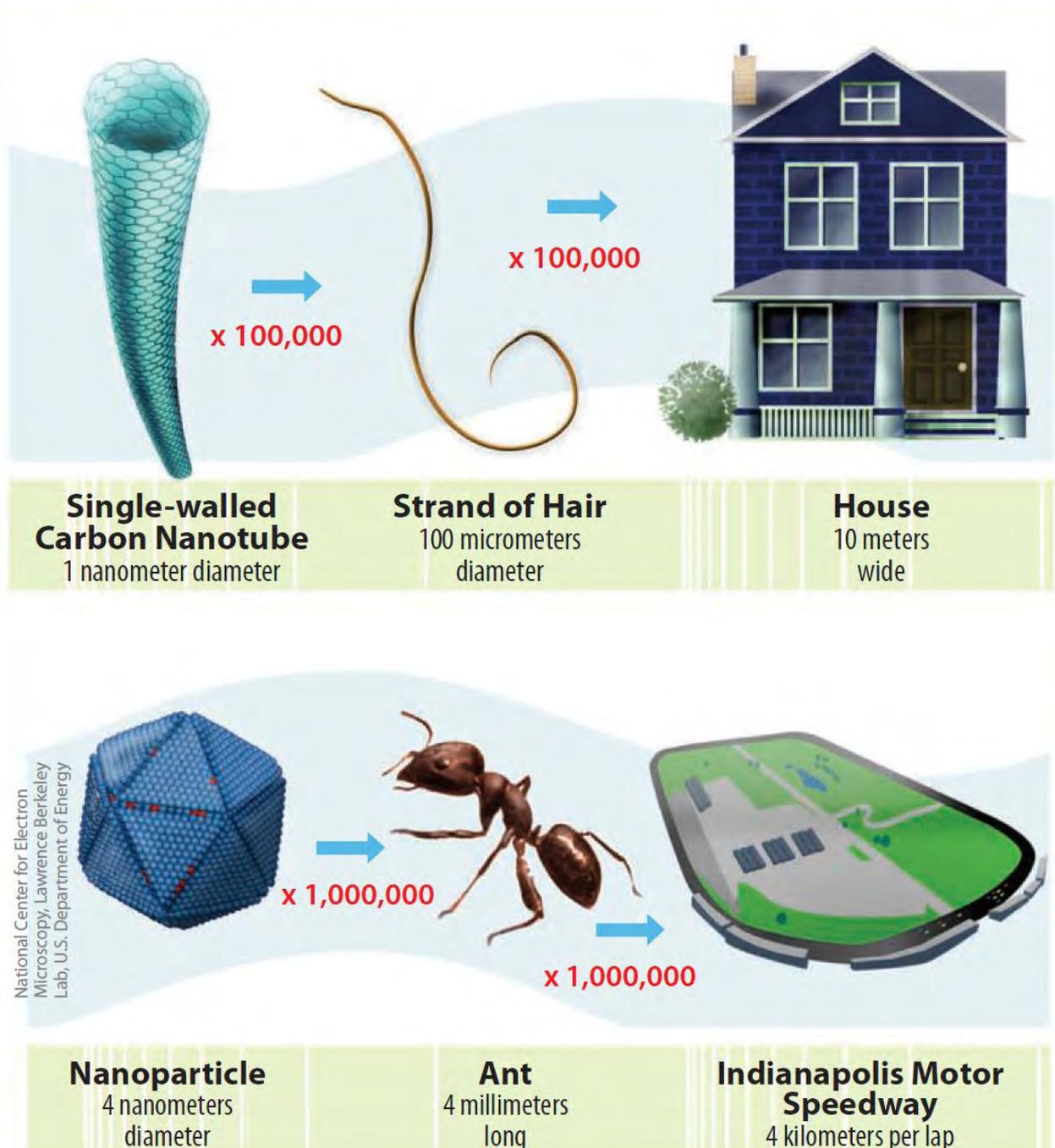


Fig. 1. Tabella comparativa nano – micro – milli, fattore di moltiplicazione pari a mille.



## scienza attiva

Perché tanto interesse a spingere i limiti dei nostri strumenti verso l'infinitamente piccolo? In primis per capire cosa succede, per descrivere fenomeni nuovi ed elaborare nuove teorie (nanoscienza). Questo vale anche per fenomeni che sono già stati osservati in passato: la diffusione chimica, la diffusione del calore e l'attrito sono esempi di qualcosa che viene descritto con leggi differenti a seconda delle dimensioni del sistema sotto osservazione. In secondo luogo per sfruttare i nuovi fenomeni ed i nuovi risvolti di fenomeni che già si conoscevano, a tutto vantaggio della nostra società.



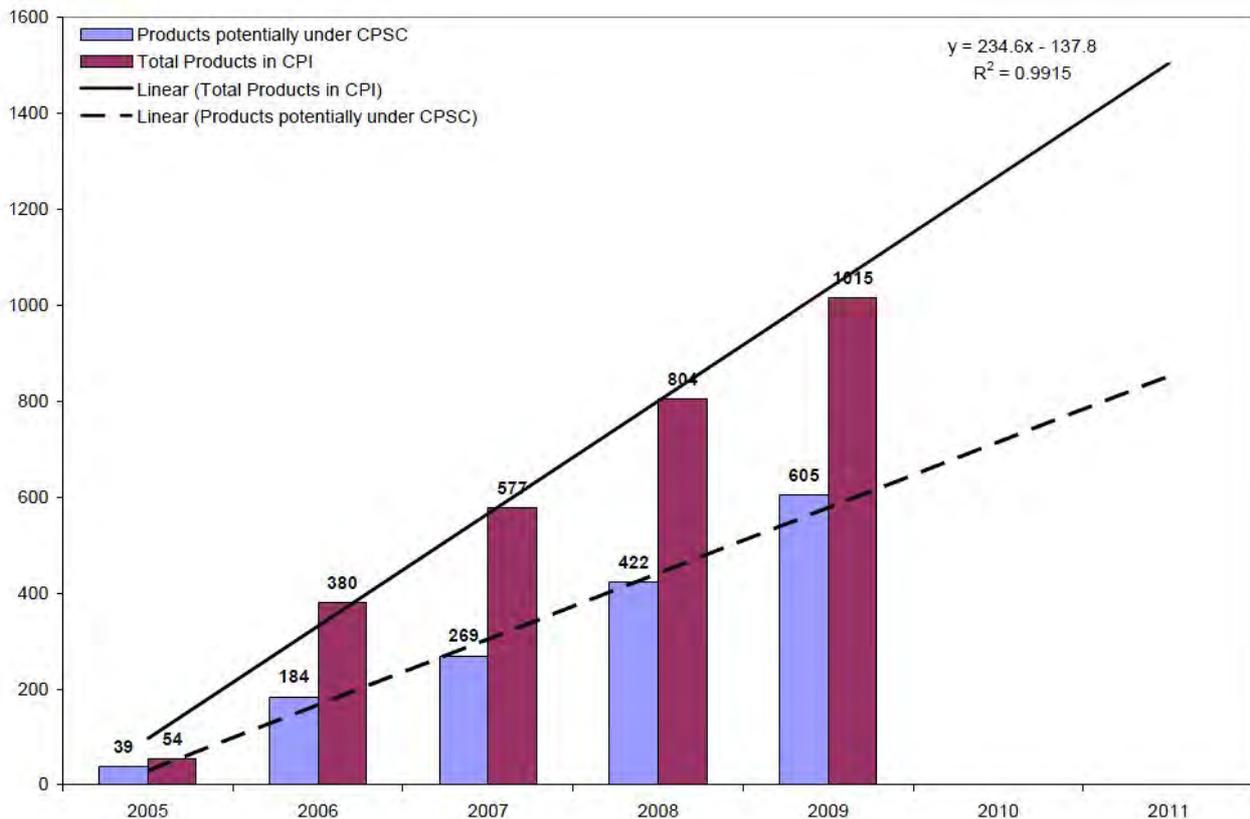
**Fig. 2.** Ulteriori esempi, fattori di moltiplicazione pari a centomila (sopra) ed un milione (sotto).

Si stima che il mercato della nanotecnologia sia destinato a valere 3,1 milioni di miliardi di dollari nel 2015, accomodando l'11% delle posizioni lavorative nella società del prossimo futuro. La nanotecnologia potrebbe



## scienza attiva

essere una soluzione ai problemi di recesso per tutte le economie del vecchio e nuovo mondo. Come si vede in Fig. 3, sempre più prodotti basati sulle nanotecnologie vengono introdotti nei mercati, suscitando interesse da un lato e preoccupazione dall'altro, in mancanza di studi sufficientemente esaustivi sull'impatto che le nanotecnologie avranno sulla salute delle persone e degli ecosistemi. Non bisogna dimenticare, a questo proposito, che le più voluminose emissioni di nanoparticelle in atmosfera sono rappresentate dai fumi (incendi, eruzioni, industrie, trasporti, riscaldamenti).



**Fig. 3.** Prodotti catalogati dal PEN (Project on Emerging Nanotechnologies) basati su nanotecnologie. Il CPI (Consumer Products Inventory) è un inventario che contiene prodotti disponibili sul mercato, i cui produttori dichiarano essere basati sulle nanotecnologie. CPSC (Consumer Product Safety Commission) è la commissione per la sicurezza sui prodotti a mercato.

Nel dettaglio, i paragrafi successivi sono intesi ad illustrare gli approcci della nanoingegneria più interessanti: l'approccio top-down e quello bottom-up, con digressioni sulla litografia ottica, la litografia da fascio elettronico e ionico, i film sottili, i nanotubi, le nanoparticelle, i monostrati auto assemblati, la litografia a forza atomica.



scienza attiva

## Approccio top-down

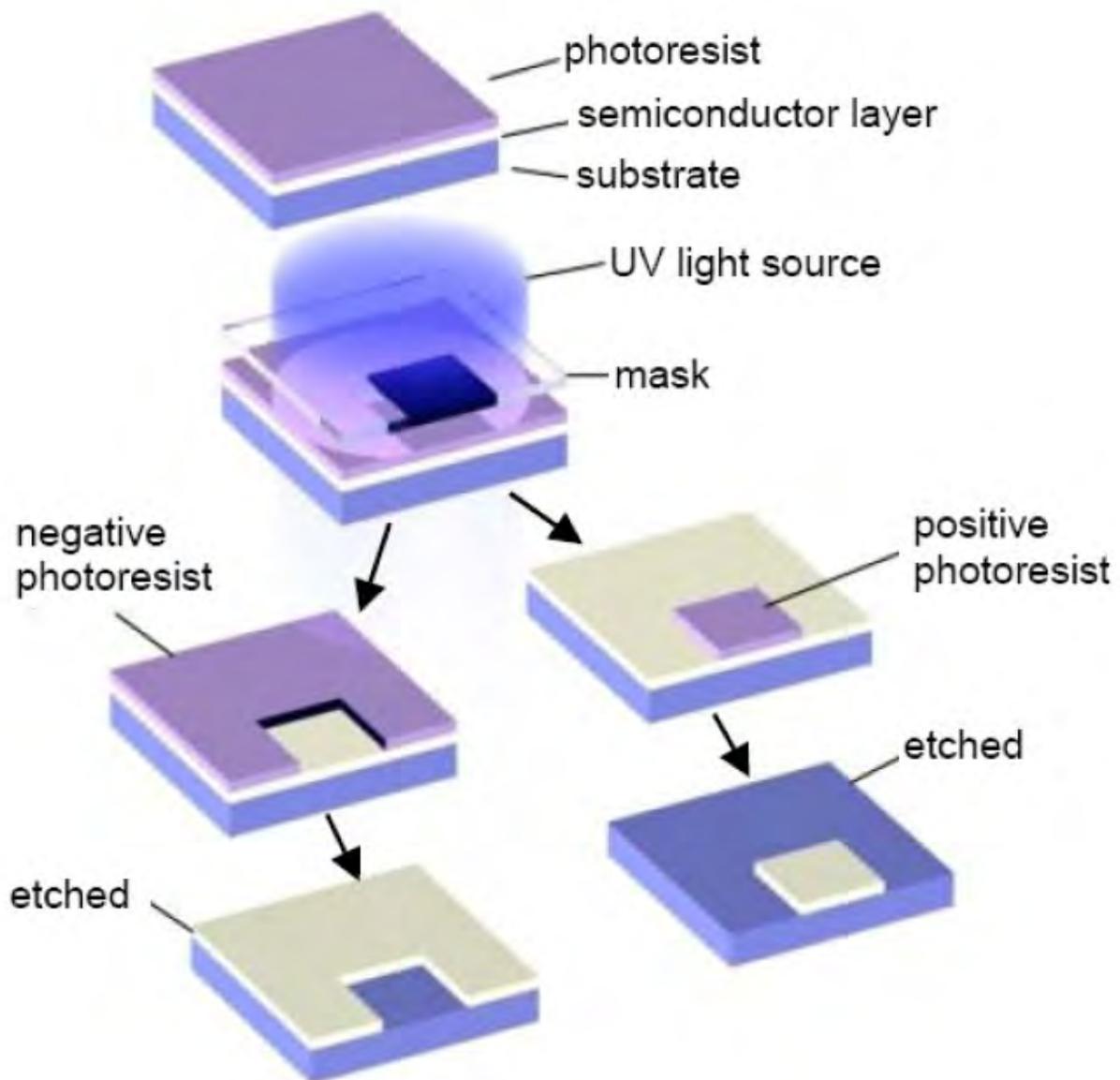
E' il più classico degli approcci che la nanoingegneria propone per risolvere il problema del controllo sulla strutturazione a livello nanometrico. Si tratta di un'implementazione del riduzionismo: a partire da una porzione di materiale macroscopica, solitamente detta *bulk*, la si tratta con operazioni mecano-chimico-fisiche successive fino a sbazzare, incidere sulla sua superficie dettagli nanometrici.

Una delle metodologie più diffuse, dal punto di vista industriale, ed anche la più vecchia per anno d'introduzione, oltre che la più longeva, grazie alla continua ricerca di miglioramenti, è la **litografia ottica**, descritta nel diagramma di flusso di Fig. 4.

Litografia significa *incidere nella pietra*, anche se il paragone più banale che si può fare è quello con l'acquaforte di derivazione artistica. Si tratta di utilizzare sostanze fotosensibili (*resist*) che ricoprono l'oggetto che si vuole nanostrutturare, analoghe alle emulsioni che venivano usate nelle pellicole fotografiche tradizionali, una maschera con fori e pieni, a seconda della geometria che si vuole trasferire, ed una sorgente luminosa con caratteristiche adeguate ad impressionare il resist. Questo materiale, generalmente un polimero in soluzione, quando illuminato dalla sorgente subisce delle modifiche chimiche importanti. Certi resist induriscono nelle porzioni esposte alla sorgente luminosa (e sono detti negativi); certi altri diventano più deboli e fragili (positivi). Il resist a temperatura ambiente è liquido, viene depositato sull'oggetto che si desidera incidere, ad esempio nel caso della micro e nano elettronica, un wafer di silicio. Con uno strumento noto come *spinner* si sfrutta la forza centrifuga per spalmare alcune gocce del polimero fotosensibile sul silicio. Con uno strumento noto come *mask aligner* si provvede ad allineare la maschera con le aperture che ricalcano le geometrie che si vuole imprimere sul silicio. Successivamente alla fase di esposizione, che nell'acquaforte equivale all'incisione manuale della cera, si procede ad un attacco chimico per rimuovere le parti indebolite del resist: quelle illuminate nel negativo, quelle in ombra nel positivo. Il risultato di questa fase è una serie di fori nel resist che espongono direttamente il silicio sottostante ed una serie di zone invece che sono protette dal film polimerico. Quindi si utilizza un'altra soluzione per incidere il substrato, equivalente al bagno acido nel quale viene immersa la lastra metallica, l'acquaforte per l'appunto. Il risultato è un trasferimento del disegno originario al materiale di interesse, ad esempio in campo elettronico si potrebbe trattare di circuiti e connessioni trasferiti sul silicio. Infine si provvede a rimuovere la parte residua di resist.



## scienza attiva



**Fig. 4.** Diagramma di flusso che descrive un moderno processo di litografia ottica, in grado di produrre geometrie positive o negative, a seconda del resist impiegato, in un film sottile di semiconduttore (bianco in figura).

Questo processo può essere ripetuto numerose volte, in relazione alla complicazione del dispositivo che si vuole realizzare, con un controllo estremamente fine della dimensione dei dettagli che si vanno ad imprimere nel silicio.

Fin qui sembra tutto facile. In realtà quando le dimensioni del disegno che si vuole trasferire sono nanometriche, i problemi ci sono eccome! In Fig. 5 sono raccolti i risultati di 40 anni di sforzi di integrazione, per stipare su un singolo chip il maggior numero possibile di transistor. La linea inclinata rappresenta la legge empirica di Moore, uno dei soci fondatori di una delle più grandi multinazionali della nanoelettronica, la Intel, che notò come il numero di transistor integrati su chip commerciali raddoppiasse ogni anno. Da quando la legge è stata enunciata, sono state registrate continue conferme della sua validità: i punti del grafico, a parte una minima dispersione, seguono perfettamente la pendenza della retta. Il primo processore commerciale della storia, prodotto da Intel nel 1971 e chiamato 4004, conteneva 2300 transistor. I prodotti di punta che si possono acquistare oggi, nel 2011, ne contengono oltre 2 miliardi e mezzo e continuano ad essere fabbricati sfruttando la litografia ottica, seppur opportunamente rivista. Per confronto possiamo riportare il numero di neuroni del cervello umano, il cui limite superiore è stimato intorno ai 100 miliardi, ed il





scienza attiva

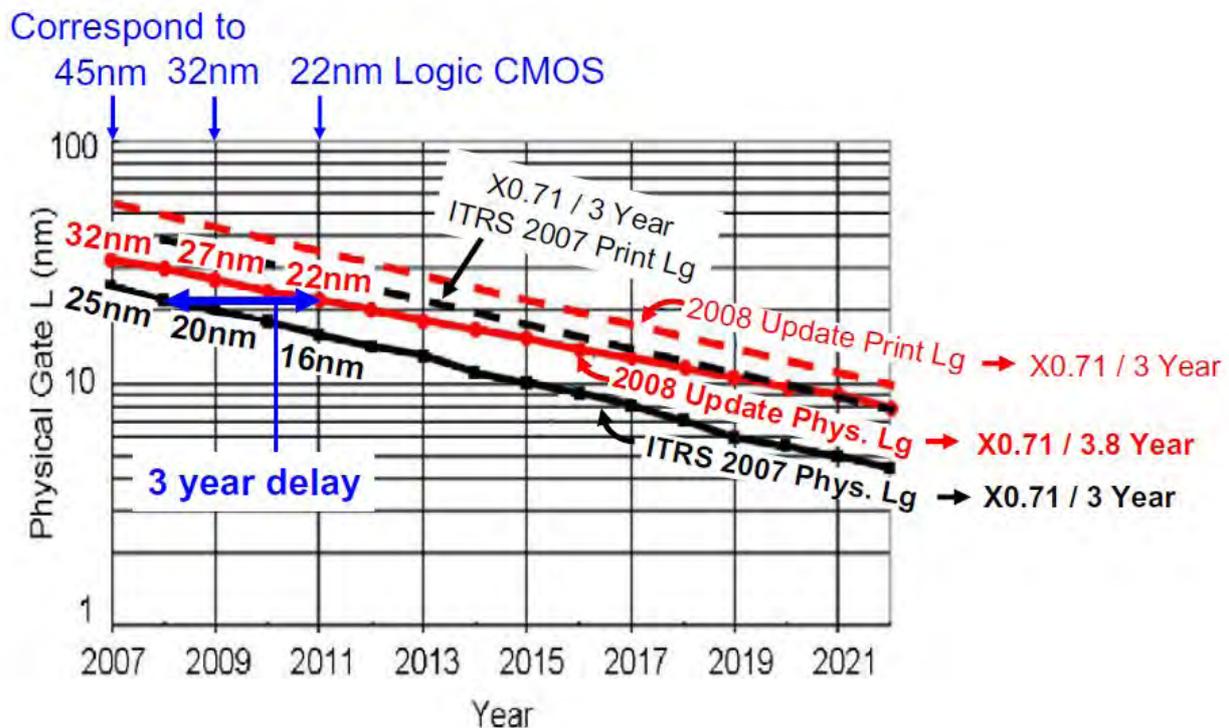


Fig. 6. Riduzione della dimensione del canale di transistor come indicata dalla ITRS (dato 2008).

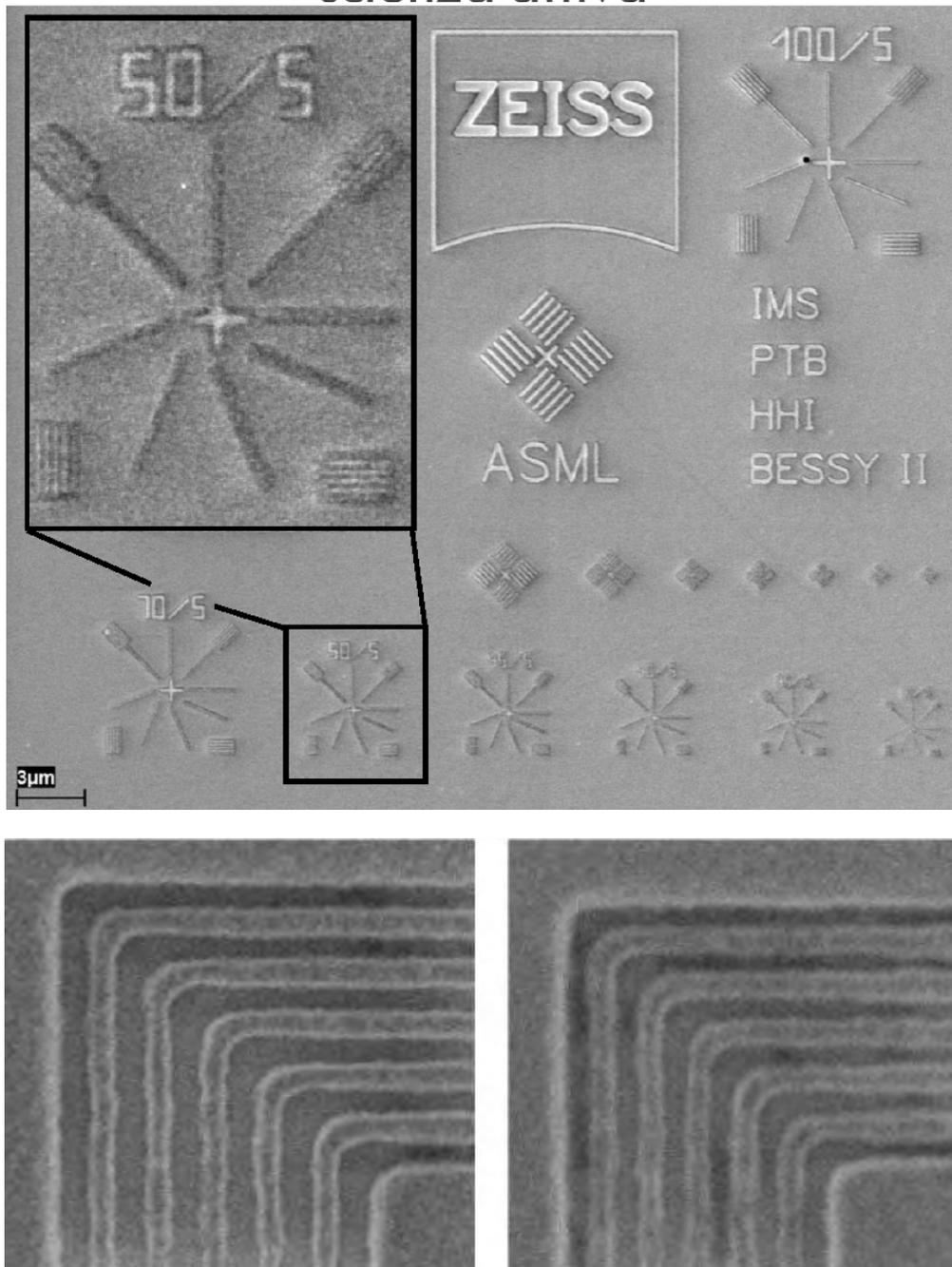
La seconda considerazione importante è relativa alla radiazione luminosa che si utilizza per incidere i chip di semiconduttore. Attualmente si opera nella parte estrema dello spettro ultravioletto (EUV, extreme-UV). Infatti la dimensione minima dei dettagli che si possono realizzare mediante litografia ottica è correlata alla lunghezza d'onda del fascio luminoso mediante l'equazione di Rayleigh:

$$W = \frac{k \cdot \lambda}{NA}$$

dove  $W$  è la dimensione del dettaglio minimo,  $k$  è un parametro noto come fattore di risoluzione (generalmente pari a 0,25),  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata ed  $NA$  è l'apertura numerica delle ottiche (ad esempio 0,93). Per fare un esempio concreto, una lampada a vapori di sodio a bassa pressione (illuminazione stradale antinebbia) produce una radiazione monocromatica di colore giallo la cui lunghezza d'onda è vicina a 589 nm, cosa che darebbe un dettaglio minimo realizzabile di poco più di 158 nm. Per scendere verso geometrie veramente nanometriche, bisogna utilizzare lampade ed ottiche estremamente sofisticate. In passato sono state utilizzate lampade a mercurio-xeno (Hg-Xe, linee di emissione a 436 e 365 nm), successivamente sono stati introdotti i laser ad eccimeri a fluoruro di kripton e fluoruro di argon che emettono nello spettro UV lontano (DUV, deep UV, KrF a 248 nm ed ArF a 193 nm), con i quali applicando l'equazione di cui sopra troviamo 52 nm come dimensione del dettaglio minimo realizzabile. Attualmente la ricerca si sta concentrando sulla messa a punto di nuove sorgenti, per ridurre ulteriormente la lunghezza d'onda della radiazione a 13,5 nm, EUV. Si tratta di plasmi di certi elementi come stagno, xeno o litio prodotti da una scarica elettrica od un laser (DPP, Discharge-Produced Plasma o LPP, Laser-Produced Plasma). Addirittura si sta facendo ricerca su sorgenti a raggi-X per spingere agli estremi la risoluzione. Per avere una brillantezza sufficiente, cioè un numero sufficiente di fotoni X, si è costretti a ricorrere a strumenti sofisticatissimi, quali acceleratori di particelle (sincrotroni, come quello del CERN) che emettono fasci di luce nei punti in cui le particelle curvano. Un esempio di quello che si riesce a realizzare con tecnologia EUV da sincrotrone e da sorgente DPP è mostrato in Fig. 7.



scienza attiva



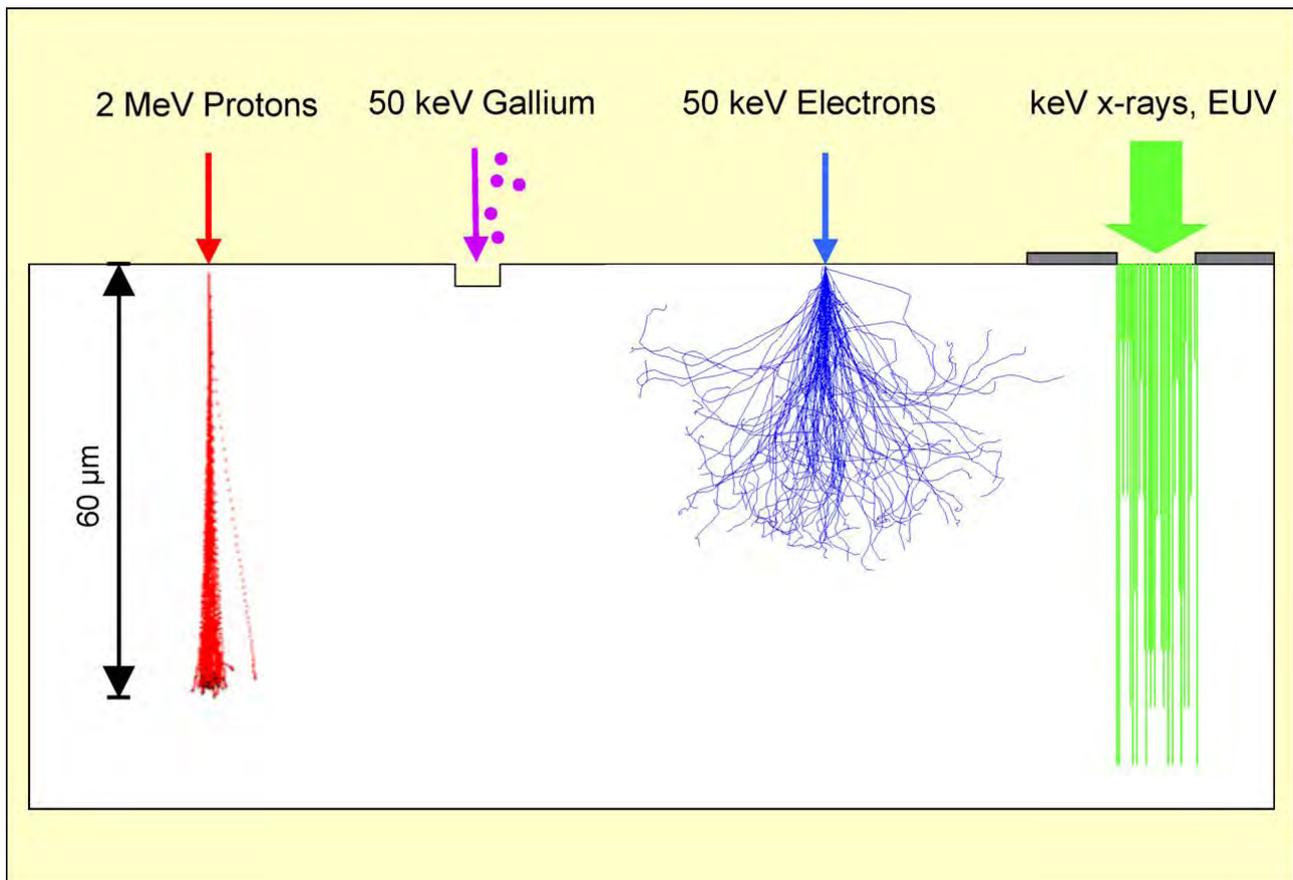
**Fig. 7.** Esempi di geometrie litografate su silicio. Sopra: sorgente EUV da luce di sincrotrone (BESSY II, Berlino) con ottiche Zeiss, linee di 50 nm, realizzato dal centro metrologico nazionale tedesco (PTB); sotto sorgente DPP disponibile al centro di ricerca indipendente di nano elettronica IMEC di Leuven (Belgio), linee di 40 nm a sinistra e 30 nm a destra.

Vi sono poi altri tipi di litografie, che complementano quella ottica, rimanendo nell'ambito degli approcci top-down. Vale la pena di citare la **litografia da fascio elettronico** (EBL, Electron-Beam Lithography) e la **litografia da fascio ionico** (IBL, Ion-Beam Lithography). Entrambe sfruttano altri fasci, non luminosi, per incidere una sostanza sensibile ad esempio al flusso di elettroni, oppure per incidere direttamente il materiale di interesse con un fascio focalizzato di ioni. Quali sono i vantaggi e gli svantaggi? Per quanto riguarda la litografia elettronica, gli EBL sono strumenti molto costosi che non garantiscono un'elevata produttività: infatti il fascio elettronico viene diretto attivamente da controlli elettrostatici, che lo deviano come il pennello elettronico dei vecchi televisori CRT. Se si pensa che una matita del diametro di poche decine di nanometri deve essere utilizzata per scrivere parecchi millimetri quadrati di materiale, ci si rende conto di



## scienza attiva

quanto tempo sia necessario per la lavorazione. Invece con un sistema ottico si illumina la maschera, ed il gioco è fatto. Tuttavia si riesce a raggiungere molto più facilmente la risoluzione di pochi nm, poiché focalizzare con lenti elettrostatiche il fascio è operazione decisamente più semplice. Gli elettroni che vengono deviati dal materiale, tuttavia, producono una zona di interazione che vista in sezione appare come una pera (Fig. 8, in blu); occorre prestare molta attenzione, in fase di progettazione del dispositivo, a questa interazione distruttiva, che da una parte rallenta gli elettroni scagliati sul substrato, dall'altra produce delle modifiche alla struttura cristallina ed all'ordine degli atomi, a volte reversibili a volte no. Per fare un'analogia, si può pensare di abbozzare una statua gigantesca posizionando cariche di dinamite, come nel caso del Mount Rushmore che reca i volti di quattro presidenti americani; se si esagera con la dinamite, si può danneggiare irrimediabilmente la roccia e rovinare il bassorilievo.

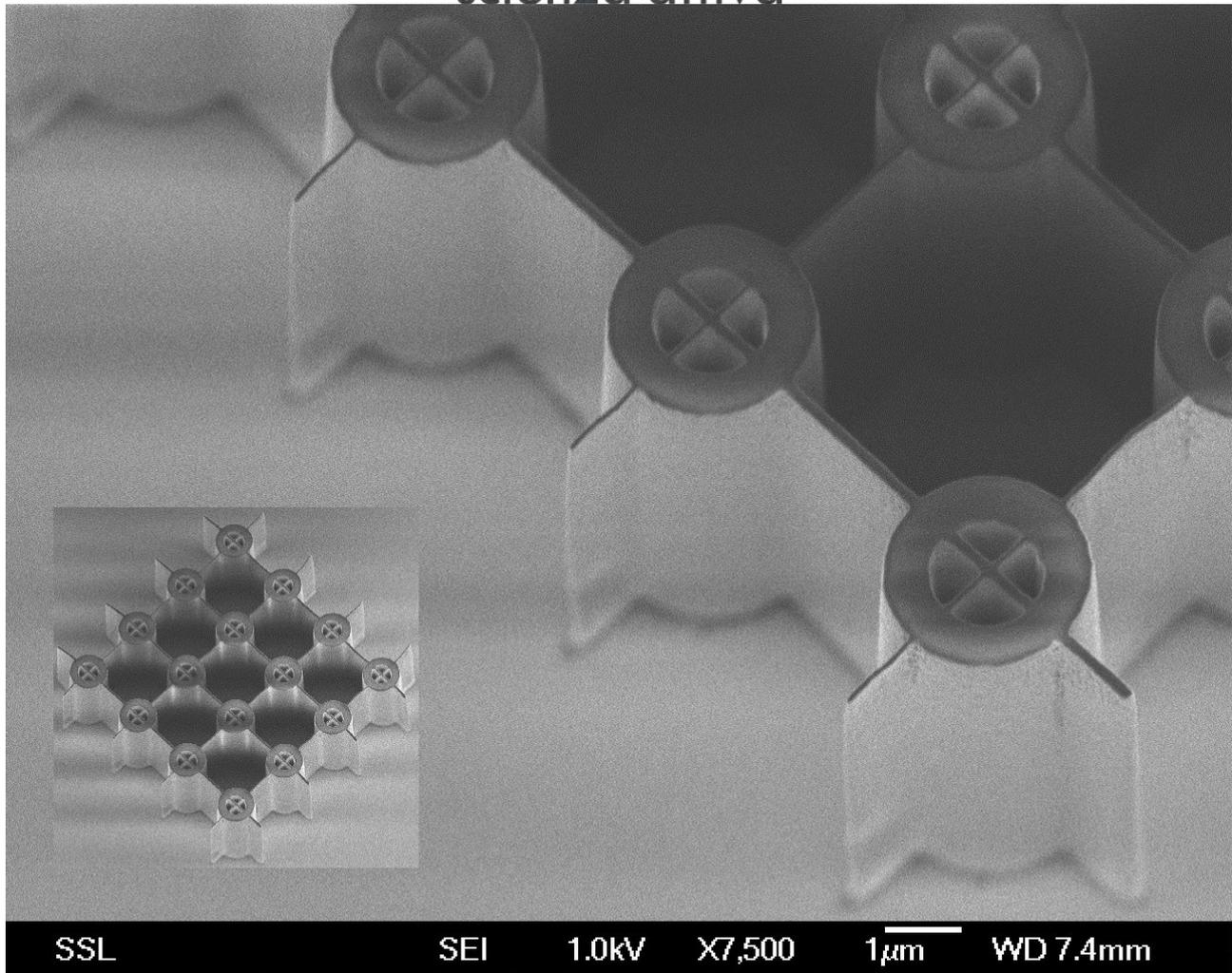


**Fig. 8.** Lo scattering che si produce in seguito all'urto tra fasci di protoni, di ioni pesanti, di elettroni e la materia che si desidera incidere sono comparati con il processo di litografia ottica. Indicata l'energia dei vari fasci e la profondità di penetrazione della radiazione.

Per quanto riguarda i fasci ionici, dobbiamo distinguere tra due tipologie di strumenti: quelli che usano ioni piccoli e veloci, protoni in particolare (p-BW, proton-Beam Writing) e quelli che usano ioni grandi e lenti, ad esempio ioni gallio (FIB, Focussed Ion Beam). Nel primo caso giocando sull'energia del fascio protonico si riesce ad incidere una porzione più o meno profonda del materiale, nel secondo caso invece si asporta una parte della superficie esterna del materiale e procedendo per passi successivi è possibile lavorare in profondità ed ottenere oggetti in rilievo, come quelli che sono mostrati in Fig. 9.



scienza attiva



**Fig. 9.** Strutture ad alto fattore di forma (rapporto tra la profondità e la larghezza sul piano) realizzate in diamante sintetico (DLC, Diamond-Like Carbon) mediante litografia da fascio ionico. Questo tipo di oggetto è mesoscopico: i bracci delle croci sono spessi circa 100 nanometri, mentre la profondità della griglia è di qualche micrometro.

In conclusione, per la produzione industriale di nanodispositivi in enormi volumi si utilizza la litografia ottica; per la produzione di piccola scala, la prototipazione e la ricerca scientifica, sono di gran lunga preferite le litografie da fascio elettronico e ionico.

Quelli che abbiamo descritto rapidamente, sono i principali **processi** cosiddetti **sottrattivi**. Nella fabbricazione di un dispositivo nanoelettronico spesso le fasi sottrattive si alternano a **fasi additive**, ove materiali particolari, con funzionalità specifiche, vengono apportati a ricoprire il substrato, eventualmente già nanostrutturato. Queste fasi di crescita del materiale possono essere estremamente complesse, ed esse stesse prevedono un controllo finissimo sulla quantità di materia apportata. In alcuni casi, con strumenti estremamente costosi, è possibile controllare lo spessore del materiale cresciuto con la precisione di un singolo atomo. In altri casi, i più diffusi, si controlla invece uno spessore minimo di 1 nm. Le fasi di crescita fanno parte certamente del bagaglio di strumenti a disposizione della nanoingegneria, lato sensu. In questa documentazione, tuttavia, si è deciso di dare enfasi agli strumenti nanoingegneristici stricto sensu, per i quali la strutturazione sia attiva, voluta e controllata.



### Approccio bottom-up

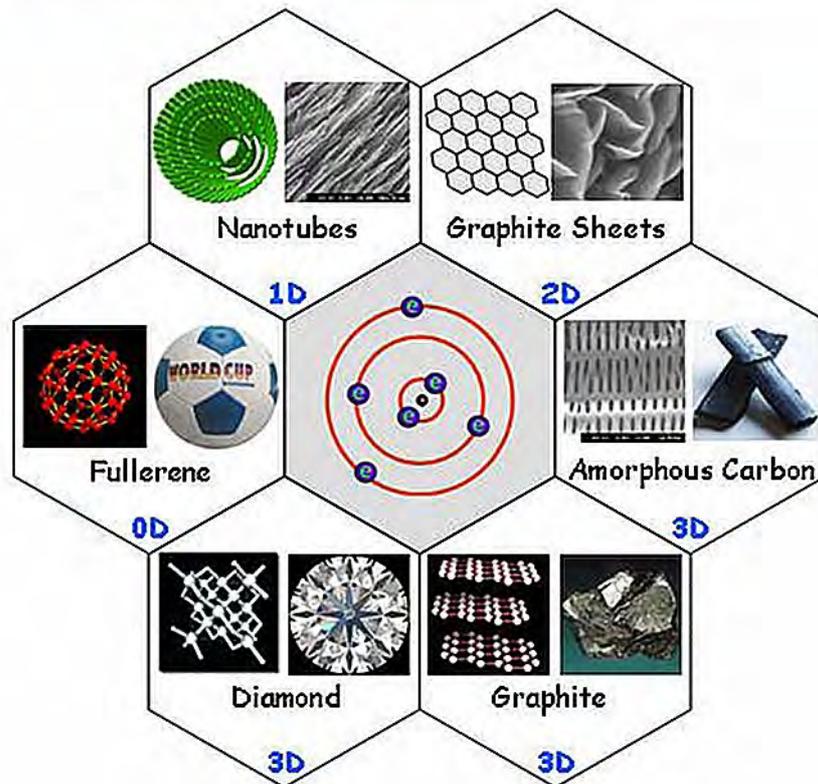
La vera rivoluzione Kuhniana, il cambiamento di paradigma che potrebbe cambiare la società è rappresentato invece dall'approccio bottom-up, che consiste nell'assemblare insieme oggetti in partenza nanometrici, per ottenere dispositivi più grandi, al limite estremo macroscopici e quindi maneggiabili dall'uomo. La via principale è quella chimica. Per secoli i chimici hanno operato con composti di dimensione compresa tra decimi e decine di nanometri. Con l'avvento delle macromolecole (i polimeri), poi, si è potuto realizzare molecole ancora più grandi, con caratteristiche mesoscopiche, a cavallo dei due mondi del nano e del micro. In alcuni casi sono stati individuati oggetti di dimensioni intermedie, i nanotubi, che poi si è imparato a maneggiare. Infine, dall'analisi dei sistemi complessi, in particolar modo quelli biologici, e dalla loro imitazione, si è creato il filone della biomimesi, che sta dando risultati estremamente interessanti. Ma andiamo con ordine, iniziando dalla nuova chimica.

La ricerca di nuovi materiali e nuove forme di "vecchi materiali" non conosce tregua. Gli effetti di confinamento introducono proprietà estremamente interessanti in "vecchi materiali" le cui dimensioni siano limitate: ad esempio confinando a livello nanometrico un metallo in una delle tre dimensioni e lasciando libere le altre due, si ottiene un foglietto di spessore ridottissimo, un **film** sottile (nano struttura bidimensionale, 2D). Tale film nanometrico, che con moderne tecniche di crescita si riesce facilmente ad ottenere, è di fondamentale importanza ad esempio per fabbricare hard-disk capienti come quelli che i nostri computer alloggiavano. Un film sottile fatto di un singolo strato di atomi di carbonio, noto come **grafene**, è valso il premio Nobel per la fisica del 2010, ed è l'estremo esempio di confinamento in una dimensione (vedi Fig. 10). Dal punto di vista elettronico, il grafene si comporta come un gas perfetto ed il trasporto di corrente ed informazione è efficientissimo (si dice balistico). Se ci concentriamo sul carbonio, possiamo pensare di confinare gli atomi in due dimensioni lasciando libera la terza (nano struttura monodimensionale, 1D). Si ottiene ad esempio un **nanotubo** (CNT, Carbon NanoTube), le cui proprietà meccaniche sono forse ancora più sorprendenti di quelle elettroniche: la resistenza specifica è di circa 50 mila N·m/kg contro i circa 150 dell'acciaio. Matasse di CNT avvolte in trefoli promettono quindi di essere funi più resistenti dell'acciaio, unici candidati a realizzare ascensori per lo spazio! Proseguendo nel ragionamento, si può pensare di produrre una nanostruttura zero-dimensionale (0D) confinando in tutte e tre le dimensioni la materia, a realizzare una **nanoparticella**, che nel caso del carbonio è una molecola chiamata **fullerene**, valse anch'essa il premio Nobel per la fisica nel 1996. Le applicazioni? Potrebbe essere un candidato promettente per immagazzinare idrogeno gassoso per le auto del futuro, stipato all'interno della struttura molecolare, che ricalca le cuciture di un pallone da calcio, con i suoi 20 esagoni e 12 pentagoni. Attualmente le ricerche più interessanti vedono il fullerene come additivo in certi tipologie di celle fotovoltaiche, per aumentarne l'efficienza.



scienza attiva

## The carbon family



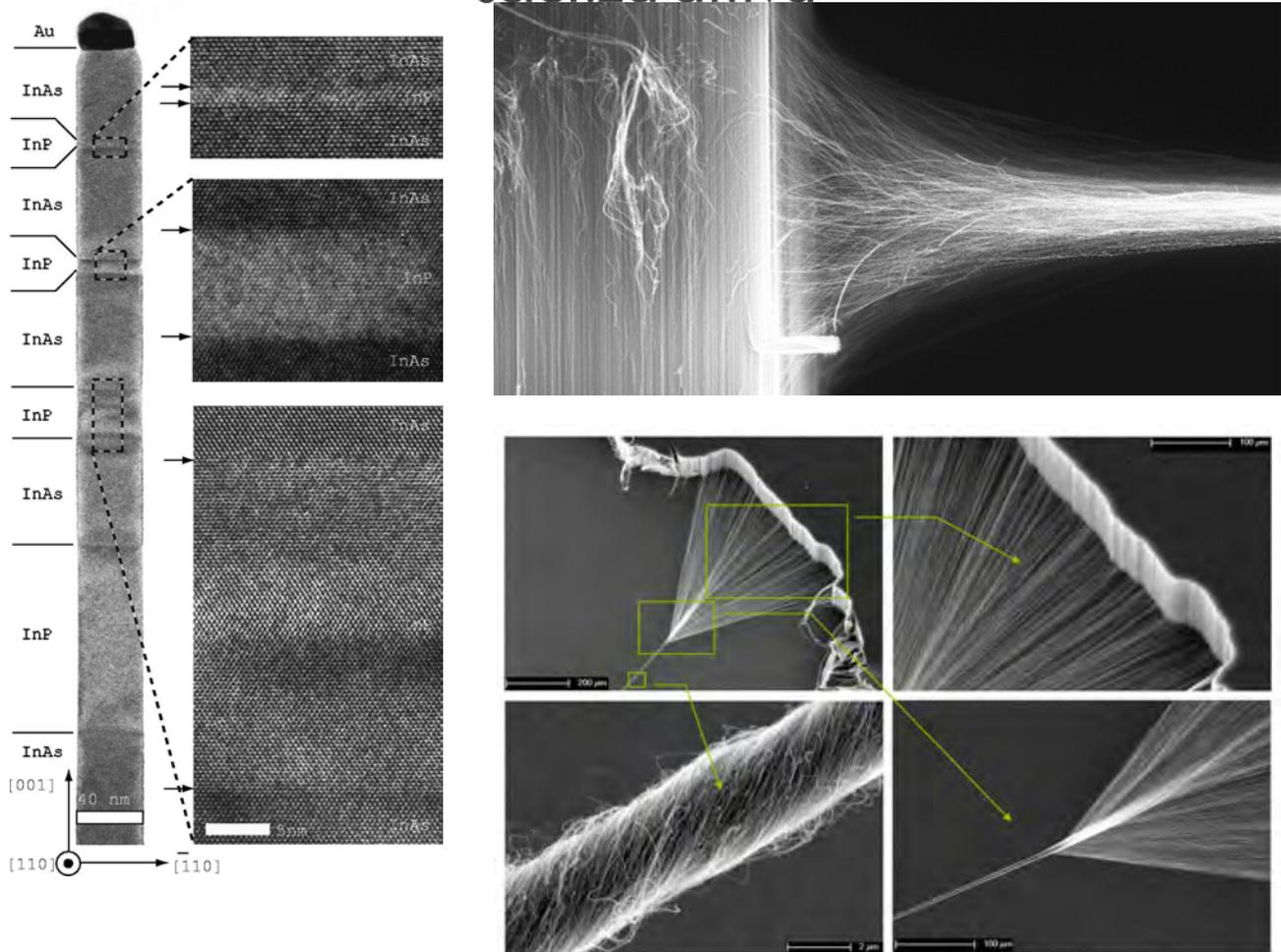
**Fig. 10.** Elenco di tutte le strutture allotropiche del carbonio, ad oggi note. Di queste, le tre a dimensionalità ridotta sono sintetiche, le altre invece sono naturali (diamante, grafite, carbonio amorfo).

Per quanto riguarda la preparazione delle nanostrutture bidimensionali del carbonio (il grafene), la tecnica più semplice è l'esfoliazione della grafite naturale, utilizzando del comune nastro adesivo. Con un po' di pazienza e fortuna si possono ottenere i preziosi strati spessi un solo atomo e depositarli su un substrato per le analisi. Le nanostrutture monodimensionali e zero-dimensionali sono più difficili da ottenere, spesso si usano archi elettrici, forni con flusso controllato di precursori e gas specifici. Tuttavia esistono ormai protocolli di produzione industriale ed è possibile produrre materiali abbastanza puri in grandi quantità. Siccome i nanotubi di carbonio in particolare possono essere singoli (**SWCNT**, Single Walled-CNT) oppure multipli, con più tubi coassiali innestati gli uni sugli altri (**MWCNT**, Multi Walled-CNT), avendo proprietà enormemente diverse gli uni dagli altri, sono state messe a punto tecniche di centrifugazione e separazione per purificare i materiali.

Parallelamente ci si è spinti in altre direzioni, ed ora molti materiali diversi vengono sintetizzati in forme a dimensionalità ridotta, come ad esempio i semiconduttori. In molti casi si parla di **nanofili** (NW, NanoWires), essendo queste forme prive di cavità interne, oppure di **nanorods**; quando la struttura cristallina è perfetta ed omogenea, si parla anche di **whiskers** (Fig. 11). Per il momento le applicazioni allo studio si limitano alla nanoelettronica, optoelettronica e fotonica. Di solito si fanno crescere i nanofili tutti insieme, atomo per atomo, in schiere numerosissime, fitte come tappeti, per misurare le loro proprietà collettive. Anche i nanotubi di carbonio vengono fatti crescere sotto forma di tappeti, risultando allineati verticalmente; con particolari cautele è possibile filarli e derivarne trefoli, come si vede in Fig. 11.



scienza attiva



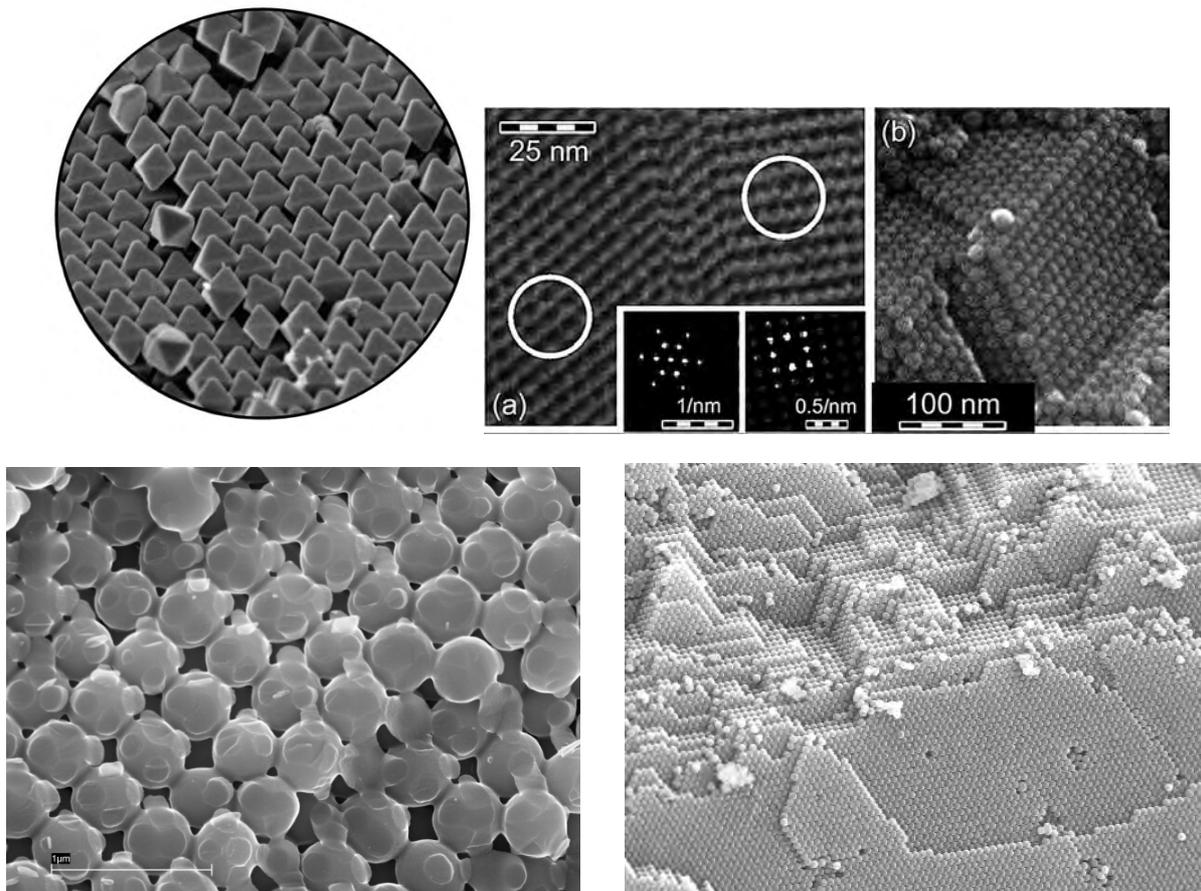
**Fig. 11.** Materiali differenti in forma monodimensionale (1D), osservati al microscopio elettronico. A sinistra: nanofilo composto da porzioni di semiconduttore diverse ed alternate (eterostruttura): arseniuro di indio InAs e fosfuro di indio InP per applicazioni fotoniche, protetto da una nanoparticella di oro. A destra: nanotubi di carbonio vengono filati a partire da un ammasso di fili paralleli, per realizzare trefoli ed infine una fune dalle proprietà meccaniche superiori.

I materiali ingegnerizzati a bassa dimensionalità più diffusi sono tuttavia le nanoparticelle (NP), zero-dimensionali (0D). Esistono nanoparticelle composte di qualsiasi materiale, ad esempio oro, argento, biossido di silicio, silicio, ma anche di plastica; si possono sintetizzare nanoparticelle di leghe metalliche; particelle cosiddette di Giano, a doppia faccia con doppia natura chimica (**Janus NP**); eterodimeri che sono composti da due materiali differenti posti a stretto contatto; nanoparticelle cave con cavità vuota (**hollow NP**); nanoparticelle cave riempite con un materiale diverso dal guscio (**core-shell NP**). Inoltre, giocando con la tensione superficiale delle soluzioni liquide all'interno delle quali vengono sintetizzate le nanoparticelle, si può produrre un fenomeno estremamente interessante dal punto di vista della nanoingegneria: l'**autoassemblaggio** in schiere ordinate. Infatti spesso per motivi di minimizzazione dell'energia libera le nanoparticelle si impacchettano in modo da ridurre lo spazio libero tra di esse, realizzando reticoli pressoché perfetti. La formazione dei reticoli viene pilotata sfruttando molecole particolari che si legano alla superficie delle NP, oppure giocando con altri parametri fisici quali la temperatura, la concentrazione, la carica elettrostatica, la pressione, campi elettrici o magnetici. I reticoli altamente ordinati che si producono, detti **superreticoli**, presentano proprietà collettive sorprendenti (Fig. 12). Per esempio, ordinando NP di silice (biossido di silicio) in tre dimensioni, in modo tale che si formi una struttura densa ed uniforme di sfere impacchettate, si ottiene un oggetto traslucido che presenta proprietà ottiche di cangianza molto apprezzate in gemmologia, in minerali noti come opali. A questi fenomeni ottici visibili si affiancano proprietà fotoniche peculiari, per le quali le opali sintetiche hanno nei confronti della luce lo stesso comportamento che i semiconduttori presentano nei confronti degli elettroni (si parla di **crystalli fotonici**). Si comprende quindi



## scienza attiva

quale interesse enorme abbiano i materiali fotonici, per la possibilità di riuscire ad elaborare l'informazione con fasci di luce, eliminando alla radice il problema delle connessioni elettriche, dell'interferenza elettromagnetica che degrada i segnali, della dissipazione termica così elevata nei processori moderni. Dalla sintesi di componenti semplici all'assemblaggio in strutture complesse, giocando con l'idrofobicità / idrofilicità delle sostanze all'interfaccia tra due fluidi differenti come acqua ed olio, si sono potute ricreare le strutture simili a quelle che la natura ha sviluppato per proteggere le cellule dall'ambiente esterno: le membrane lamellari ed addirittura le **micelle** (Fig. 13). Questo è un primo esempio di strutture biomimetiche, che nascono dall'osservazione della natura alla scala nanometrica e dall'imitazione delle condizioni fisiche / chimiche che hanno portato alla strutturazione "intelligente". Le micelle ed i liposomi potranno in futuro essere utilizzati come veicoli per medicinali all'interno del corpo umano, essendo compatibili con il sangue ed i tessuti organici.

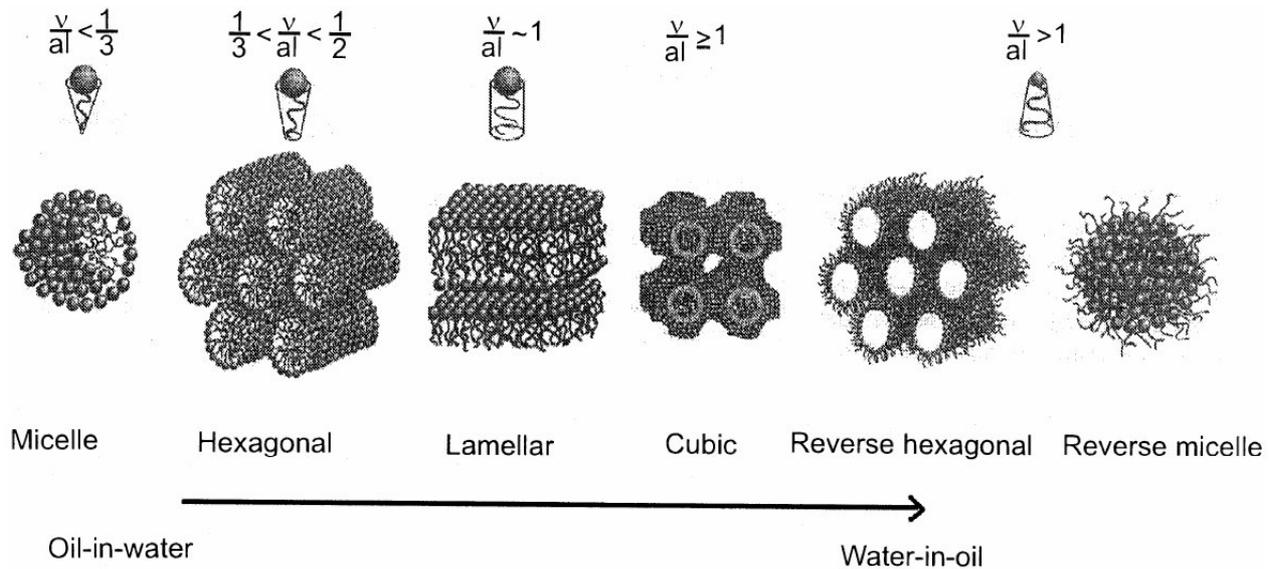


**Fig. 12.** Materiali auto assemblati in varie micrografie al microscopio elettronico. Dall'alto verso il basso, da sinistra a destra: NP a forma ottaedrica assemblate in una struttura multistrato leggermente disordinata; NP sferoidali magnetiche di FeCo assemblate in una superstruttura tridimensionale ad impacchettamento cubico, altamente ordinata; NP pseudosferiche di silice naturale, ingrandimento di un campione di gemma naturale (opale di fuoco); NP sferiche di silice impacchettate in una struttura altamente ordinata, nota come cristallo fotonico (opale sintetica).

Esiste poi un aspetto ancora più affascinante della nanoingegneria, che è noto come **chimica supramolecolare**. Chi si occupa di questa disciplina riesce a sintetizzare molecole con una struttura estremamente peculiare, in grado di compiere operazioni semplici, come ad esempio riconfigurarsi tra due stati relativamente stabili, al variare della temperatura, del pH della soluzione, del potenziale elettrico. Questo fatto significa che potenzialmente la molecola in questione rappresenta 1 bit di informazione, codificato come uno dei due stati in cui si può trovare.



## scienza attiva



**Fig. 13.** Strutture micellari e superreticoli di micelle controllati mediante la concentrazione relativa di acqua ed olio e mediante le proporzioni relative tra coda polare della molecola e testa apolare.

I **rotassani** sono molecole molto particolari, che costituiscono il primo esempio di macchine nanomolecolari o nanomacchine, note già dal 1967 e sintetizzate con rese adeguate a partire dal 1998. Sono costituiti da due subunità, la prima è un asse a foglia di manubrio, con le estremità ingrossate, la seconda è un anello (ciclo) che si innesta sul manubrio. Le estremità del manubrio sono più grandi del diametro del ciclo, il quale può solo traslare lungo l'asse, in maniera controllata, senza mai fuoriuscirne. Posizionando opportunamente lungo l'asse delle molecole in grado di instaurare un legame reversibile col ciclo, risulta possibile realizzare un interruttore, ovvero una memoria da 1 bit. Si è poi scoperto che in natura esistono molecole con questa struttura, un esempio delle quali sono i ciclotidi (Fig. 14), prodotti da alcune piante ed in grado di indurre attività biologica anti-HIV, antitumorale, antimicrobica.

Per quanto riguarda la ricerca attuale, anche se siamo ancora lontani dal disporre di una memoria chimica all'interno dei computer, si sta procedendo ad integrare le metodologie bottom-up come la chimica supramolecolare con le metodologie top-down tipiche della nanoelettronica (litografia) per realizzare un dispositivo contenente schiere di elementi di memoria simili ai rotassani, controllabili ad uno ad uno, scrivibili e leggibili.

Per chiudere il quadro degli approcci bottom-up, bisogna ricordare ancora una categoria molto peculiare di materiali, quelli porosi. Si tratta di un "negativo" rispetto alla struttura dell'opale sintetico, ovvero una schiera di cavità, che possono essere sferiche (diciamo zero-dimensionali) oppure allungate come dei pozzi nanometrici (1D). Si possono creare all'interno di un materiale mediante metodi elettrochimici, ed è possibile controllare con una grande precisione il diametro, il grado di ordine ed impacchettamento, la profondità dello strato poroso. I materiali porosi possono essere utilizzati per realizzare sensori di gas ad esempio, i quali non hanno difficoltà a diffondere al loro interno e sfruttano l'elevatissima area specifica dei nanopori (superficie reale del materiale diviso per il suo peso) per modificare ad esempio le proprietà elettroniche od ottiche. Oppure i pori possono essere utilizzati per far crescere altri elementi al loro interno, che risulteranno così confinati a scala nanometrica: si possono ad esempio sfruttare nanopori nel silicio per sintetizzare nanoparticelle di argento oppure nanopori di allumina per crescere nanofili di rame. Anche in questo ambito la ricerca è in forte sviluppo e numerosi prodotti commerciali (sensori) sono in via di standardizzazione per il mercato.

Infine, mescolando tra di loro le categorie di materiali viste sin'ora, si ottengono i materiali nanocompositi. I più importanti nanocompositi sono ubiqui: plastiche che contengono nanoparticelle o nanotubi, metalli che contengono nanoparticelle di ceramica oppure ceramiche superresistenti formate da nanograni cristallini di due ceramiche diverse (è il caso ad esempio della yttria e della zirconia, che miscelate insieme formano la ceramica più tenace che si conosca, la YSZ).



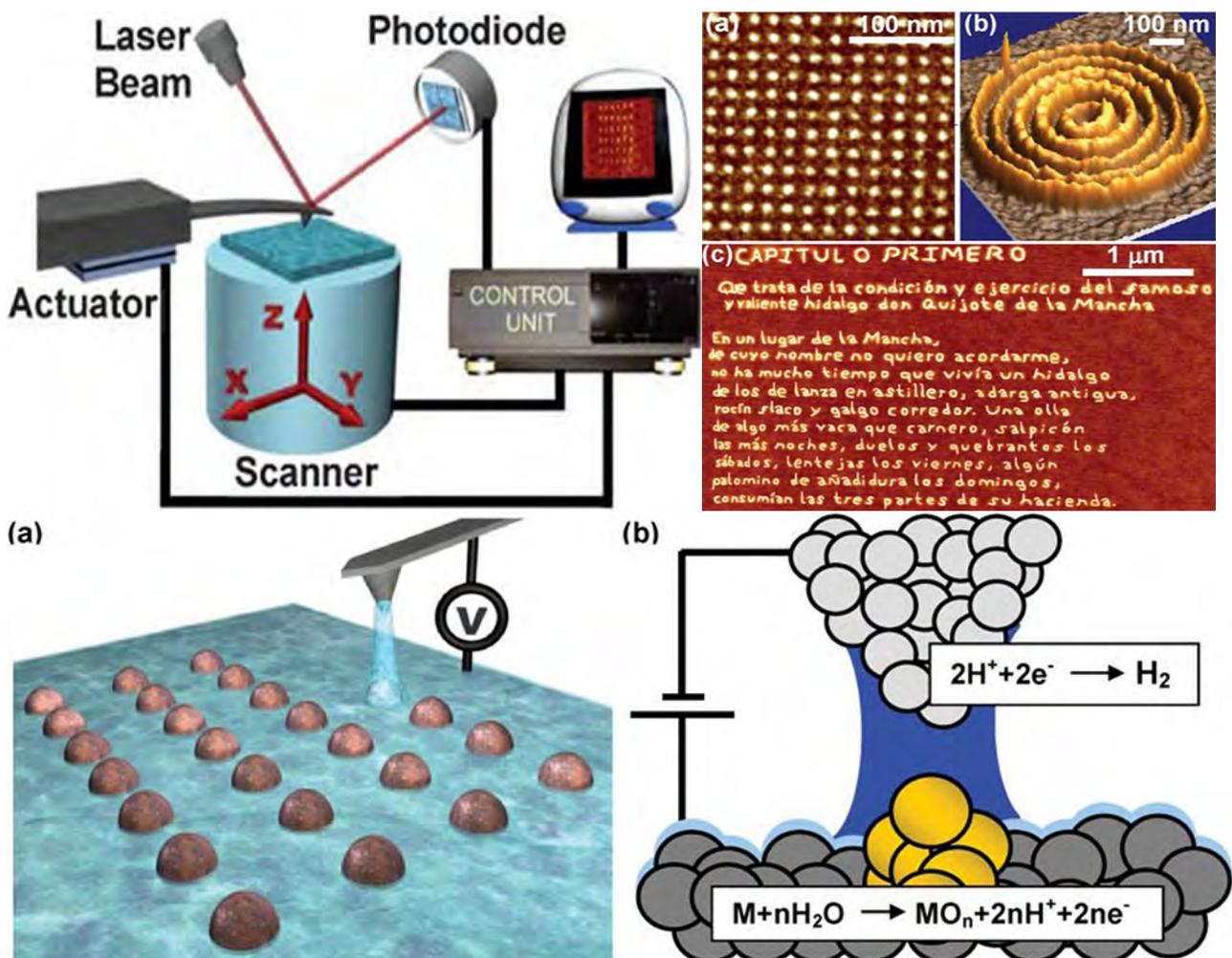


## scienza attiva

viene collegata ad un generatore, il passaggio di corrente tra la stessa ed il campione, in presenza di un po' di umidità atmosferica, può provocare una reazione chimica irreversibile. Ad esempio, nel caso di un campione di silicio, il passaggio di elettroni attraverso il menisco di acqua che congiunge la punta con il campione stesso può portare alla crescita di ossido di silicio.

Oltre al silicio è possibile trattare in questa maniera prevalentemente dei metalli e raggiungere facilmente delle risoluzioni estremamente spinte, vicine ai 10 nm, in relazione al diametro della punta della sonda che viene utilizzata. Risoluzioni così alte difficilmente vengono raggiunte operando con le altre metodologie di litografia, che per di più sono di gran lunga più costose. Il limite principale di questa tecnologia è rappresentato dall'impossibilità di trattare tutti i materiali e dalla difficoltà di operare su grossi volumi in fasi successive, a meno che non si disponga di strumenti di litografia dotati di numerose schiere di punte che operano tutti in parallelo, contemporaneamente.

Una tecnica di nanolitografia analoga è legata alla microscopia ad effetto tunnel: dosando la corrente che scorre tra la punta ed il campione è possibile catturare singoli atomi del campione stesso e rilasciarli a piacimento, su una posizione qualsiasi del piano. In questa maniera, atomo per atomo, è stato possibile costruire geometrie semplici (cerchi, ellissi) ed incidere scritte, composte di una manciata di atomi. Tuttavia, dal punto di vista delle applicazioni, si è molto più vicini alla curiosità da laboratorio che all'implementazione vera e propria della tecnologia in un processo produttivo.



**Fig. 15.** Microscopia a forza atomica e nanolitografia ossidativa locale. Dall'alto verso il basso, da sinistra a destra: schema di funzionamento del microscopio a forza atomica. Esempi di nanolitografie eseguite su silicio con schiere di elementi circolari da 10 nm di diametro spazati di 10 nm, testo del primo capitolo del Don Chisכותte. Rappresentazione artistica di nano litografia in corso e reazione chimica con raffigurato il menisco di acqua e l'ossido in fase di crescita in corrispondenza della punta.



scienza attiva

## Bibliografia di riferimento

- “One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers”, M. T. Björk et al., Applied Physics Letters 80 (2002) 1058;
- “ITRS packaging roadmap”, M. Jürgen Wolf, Fraunhofer IZM, Germany;
- “Metal nanoparticles and self-assembled monolayer”, F. Stellacci, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology;
- “Communicating Nanotechnology”, research policy of the European Commission / European Research Area / Industrial Research;
- “Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry”, J. W. Steed et al., John Wiley & sons Ltd, 2007 Chichester, England;
- “Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice”, A. M. Kalsin et al., Science 312 (2006) 420;
- “Ion beam lithography and nanofabrication: a review”, F. Watt et al., International Journal of Nanoscience 4 (2005) 269-286;
- “Micro- and nanoparticles self-assembly for virtually defect-free, adjustable monolayers”, N. Aubry et al., Proceedings of the National Academy of Sciences, 105 (2008) 3711-3714;
- “Nanoelectronics from the bottom up”, W. Lu and C. M. Lieber, Nature Materials 6 (2007) 841-850;
- “Nanopatterning with UV optical lithography”, M. Rothschild et al., Materials Research Society Bulletin 30 (2005) 942-946;
- “Nanoscale organic electronics: experimental and theoretical studies on alkyl thiophene and rotaxane”, K. Phoa, Doctoral Thesis, University of California, Berkeley;
- “Why optical lithography will live forever”, T. A. Brunner, Journal of Vacuum Science & Technology B 21 (2003) 2632-2637;
- “Optical lithography”, R. Nagel, Technical University of Munich;
- “Oversight of next generation nanotechnology”, Woodrow Wilson International Center for Scholars, J. C. Davies (2009);
- “Review and outlook: from single nanoparticles to self-assembled monolayers and granular GMR sensors”, A. Weddemann et al., Beilstein Journal of Nanotechnology 1 (2010) 75-93;
- “Nanochemistry: a direct route to high technologies of new century”, A. L. Buchachenko, Russian Chemical Reviews 72 (2003) 375-391;
- “Roadmap for 22 nm and beyond”, H. Iwai, Microelectronic Engineering (2009) doi: 10.1016/j.mee.2009.03.129;
- “Self-assembled surfactant nano-structures important in drug delivery: a review”, G. H. Sagar et al., Indian Journal of Experimental Biology 45 (2007) 133-159;
- “Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies”, R. Garcia et al., Chemical Society Review 35 (2006) 29-38;
- “Spinning yarn from long carbon nanotube arrays”, C. Jayasinghe et al., Journal of Materials Research 26 (2011) 645-651.

## Approfondimenti

- <http://www.memsuniverse.com/> (contiene video tematici didattici)
- <http://www.nanotechproject.org/publications/> (testi gratuiti pdf del Woodrow Wilson Center)
- <http://www.nano.gov/> (molto materiale sulla National Nanotechnology Initiative)
- <http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/nanoscience/week5/5.html>