Alma Mater Studiorum · Università di Bologna

**Scuola di Scienze**
**Corso di Laurea Magistrale in Fisica**

# MICROSCOPIA ELETTRONICA DI NANOPARTICELLE Mg-Pd E Mg-Ti PER STOCCAGGIO DI IDROGENO

**Relatore:**
**Dott. Luca Pasquini**

**Correlatore:**
**Prof. Dr. Sara Bals**

**Presentata da:**
**Federico Venturi**

**Sessione III**
**Anno Accademico 2012/2013**

# Indice


**1 Idrogeno come vettore energetico** **7**
1.1 Ottenere idrogeno . . . . . 7
1.2 Stoccaggio di idrogeno . . . . . 8
1.3 Veicoli alimentati a idrogeno . . . . . 9

**2 Il sistema metallo-idruro** **13**
2.1 $MgH_2$ . . . . . 13
2.1.1 Struttura . . . . . 13
2.1.2 Termodinamica . . . . . 14
2.2 Nanostruttura e catalisi . . . . . 17
2.2.1 Nanostruttura . . . . . 18
2.2.2 Elementi catalizzatori . . . . . 19

**3 Microscopia elettronica** **21**
3.1 TEM . . . . . 21
3.1.1 Struttura e funzionamento . . . . . 21
3.1.2 Diffrazione elettronica . . . . . 24
3.1.3 Modalità di funzionamento . . . . . 25
3.1.4 Tecniche spettroscopiche . . . . . 28
3.1.5 Apparato sperimentale . . . . . 30
3.2 SEM . . . . . 31
3.2.1 Le origini . . . . . 31
3.2.2 Struttura e funzionamento . . . . . 31
3.2.3 Modalità di funzionamento . . . . . 32
3.2.4 Performance . . . . . 35
3.2.5 Apparato sperimentale . . . . . 36

**4 Crescita e caratterizzazione** **39**
4.1 Condensazione in gas inerte . . . . . 39
4.1.1 Apparato sperimentale . . . . . 39
4.1.2 Teoria della nucleazione . . . . . 40

4.2 Crescita . . . . . 42
4.3 Caratterizzazione morfologica e composizionale . . . . . 44
4.3.1 MgPd49 . . . . . 44
4.3.2 MgPd77 . . . . . 46
4.3.3 MgPd78 . . . . . 65
4.3.4 MgTi75 . . . . . 70
4.4 Meccanismi di crescita e coalescenza . . . . . 78

**5 Conclusioni 83**

# Abstract

L'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico è negli ultimi anni uno dei temi in maggior rilievo riguardo la sostenibilità energetica, questo per via della sua abbondanza in natura, della sua elevata energia chimica per unità di massa, e della non tossicità dei prodotti della sua combustione. Tuttavia non si conosce ancora una maniera efficiente di immagazzinarlo per poterlo utilizzare per applicazioni mobili.

In questo lavoro di tesi sono state cresciute, e analizzate mediante microscopia elettronica, nanoparticelle di magnesio decorate con metalli di transizione (Pd e Ti), che si collocano tra i candidati più promettenti per lo stoccaggio di idrogeno a stato solido.

# Introduzione

Il problema della sostenibilità energetica è indubbiamente uno dei più urgenti al giorno d'oggi. Un utilizzo sempre crescente delle fonti rinnovabili è d'obbligo, ma risolve comunque solo alcuni aspetti del problema. Per quanto riguarda la mobilitá privata, non è possibile uno sfruttamento diretto di fonti energetiche rinnovabili, è quindi necessario un vettore energetico pulito.

L'idrogeno si colloca tra i migliori candidati per questo compito, in quanto è abbondante, ha un'alta concentrazione di energia chimica per unità di massa (142 MJ/kg [1]) e i prodotti della sua combustione non sono tossici. Per applicazioni mobili si possono infatti utilizzare celle elettrochimiche in cui l'idrogeno viene legato all'ossigeno presente nell'aria permettendo così di ottenere una corrente elettrica; in questo caso il prodotto di scarto, utilizzando ossigeno relativamente puro, è essenzialmente vapore acqueo.

L'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico è tuttavia ancora sfavorito da diversi fattori, tra cui l'immagazzinamento dell'idrogeno stesso. Il problema non si pone tanto per lo stoccaggio fisso, quanto per le applicazioni mobili, che richiedono massa, volume e costi contenuti, nonché alta capacità ed alta affidabilità.

In questo lavoro di tesi vengono analizzate nanoparticelle di magnesio decorate con metalli di transizione (Pd e Ti) per stoccaggio di idrogeno a stato solido. Le particelle sono state cresciute presso il dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Bologna e successivamente caratterizzate mediante microscopia elettronica in trasmissione presso il laboratorio EMAT dell'Università di Anversa in Belgio.

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Universiteit
Antwerpen

Nel primo capitolo è presente un'introduzione sull'idrogeno, in particolare riguardante le prospettive e le problematiche legate al suo utilizzo come vettore energetico.

Nel secondo capitolo viene presentato il sistema metallo-idruro, da un punto di vista strutturale e termodinamico.

Nel terzo capitolo vengono trattate la microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e a scansione (SEM), con particolare riguardo alle tecniche e agli strumenti utilizzati in questo lavoro di tesi.

Nel quarto capitolo, dopo un'introduzione sulla tecnica di crescita utilizzata e sui meccanismi di crescita, sono presentati i risultati sperimentali ottenuti dalla caratterizzazione dei campioni oggetto della tesi.

Nel quinto capitolo sono infine presentate le conclusioni.

# Capitolo 1

# Idrogeno come vettore energetico

## 1.1 Ottenere idrogeno

L'idrogeno è l'elemento più abbondante in natura, si trova per lo più legato all'ossigeno a formare molecole d'acqua, legato al carbonio a formare idrocarburi, e solo per l'1% in forma di molecola diatomica $H_2$ allo stato gassoso [2]; per poterlo sfruttare come combustibile è quindi necessario ricavarlo da queste fonti. L'idrogeno è di per sé un combustibile pulito, in quanto a seguito del suo utilizzo nel processo di combusione con l'ossigeno si ha come prodotto essenzialmente acqua. L'effettiva sostenibilità ambietale nell'utilizzo dell'idrogeno come combustibile è però legata alla tecnica utilizzata per ottenerlo, pronto per l'utilizzo, in forma di molecola diatomica.

La tecnica ad oggi maggiormente utilizzata consiste nel far reagire acqua e catene di idrocarburi ad alte temperature (>850°C), secondo la reazione

$$-CH_2 - +2H_2O = 3H_2 + CO_2$$

Questa tecnica però, oltre al dispendio di energia (8.9 kWh/Kg$H_2$[3]), comporta anche una produzione di gas serra ($CO_2$) comparabile con quella che si otterrebbe bruciando gli idrocarburi nella maniera convenzionale, non c'è quindi alcun guadagno in termini di inquinamento di $CO_2$. Riguardo l'energia necessaria, la compatibilità ambientale dipende dalle fonti utilizzate per ottenerla; l'utilizzo di fonti rinnovabili è l'unico modo per ridurre l'impatto ambientale connesso.

Per ottenere idrogeno in maniera sostenibile ci sono due principali possibilità, la termolisi e l'elettrolisi dell'acqua, descritte dalla reazione

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

L'apparato per la termolisi dell'acqua consiste in una superficie di zirconia, riscaldata fino a 2300°C da un sistema di specchi parabolici che convogliano energia solare, e soggetta a una flusso di vapore acqueo [4]. L'elettrolisi invece, sebbene sia anch'essa una tecnica pulita per ottenere idrogeno, richiede un consumo di energia piuttosto elevato, 47 kWh/Kg$H_2$[3], la quale deve essere ricavata da fonti rinnovabili affinché questo processo si possa considerare pulito.

## 1.2 Stoccaggio di idrogeno

Le modalità di stoccaggio di idrogeno sono essenzialmente tre: a stato gassoso, liquido o solido.

Lo stoccaggio allo stato gassoso in bombole ad alta pressione, sebbene sia relativamente facile da realizzare, non è altrettanto facile da ottimizzare per applicazioni mobili. Il problema principale è il volume occupato dalle bombole, tutt'altro che contenuto, per via della bassa concentrazione volumetrica dell'idrogeno gassoso e della necessità di avere bombole dalle pareti resistenti e spesse per sostenere la pressione interna. Allo stato tecnologico recente si è arrivati ad avere un contenuto di idrogeno del 5.5% e del 5.2% in massa per bombole rispettivamente da 350Bar e da 700Bar di tipo IV *Quantum TriShield*[5], adatte a contenere 5,6kg di idrogeno. Un esempio è mostrato in figura 1.1. La versione 350Bar è ad esempio attualmente utilizzata sulla Toyota *FXC Clarity*.

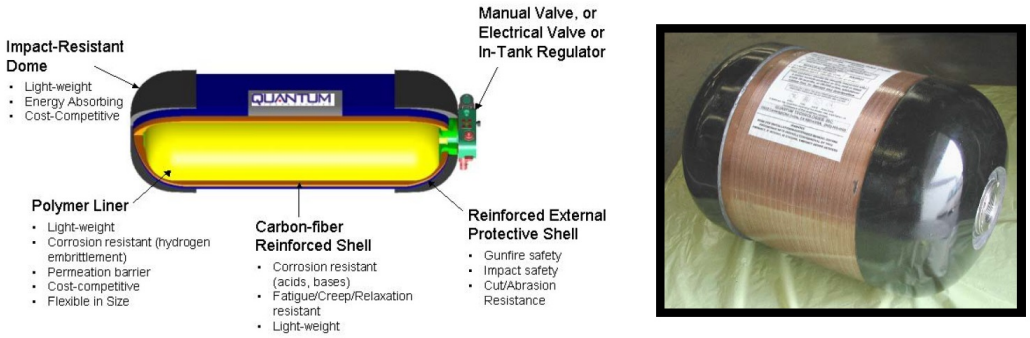



Figura 1.1: Schema e immagine di una bombola di tipo IV *Quantum TriShield* adattata da [6]

Lo stoccaggio allo stato liquido non necessita di pressioni elevate, quindi di bombole particolarmente resistenti, inoltre la capacità in peso arriva al 5%. Il problema principale di questo tipo di stoccaggio consiste nel fatto che

l'idrogeno evapora ad una temperatura di 21K, per cui per evitare sovrappressioni le bombole devono essere sistemi aperti, ossia in grado di rilasciare l'idrogeno evaporato, cosa che accade costantemente per via della conduzione termica della bombola stessa. Ad esempio nel sistema schematizzato in figura 1.2, attualmente in uso sulla BMW *Hydrogen 7*, dopo circa tre giorni di inutilizzo del veicolo si ha una perdita di idrogeno dall'1% al 5% al giorno.

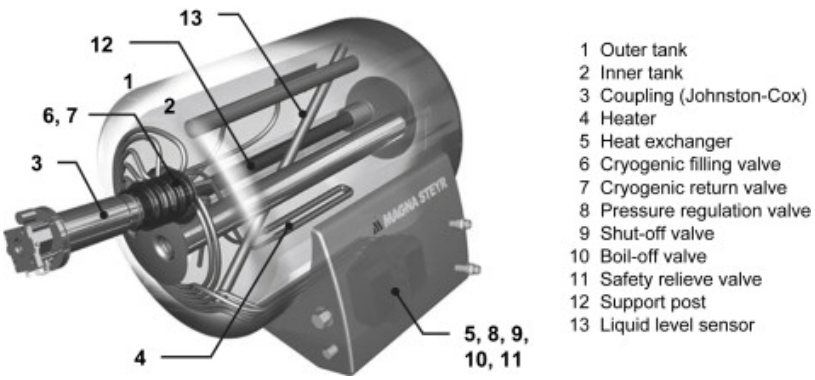



Figura 1.2: Schema di una bombola per idrogeno liquido prodotta da Magna Steyr per BMW [7]

Il problema principale dello stoccaggio allo stato liquido e gassoso è sicuramente il rischio di incidenti; in caso di incendio si può creare una sovrappressione nelle bombole cui può seguire una fuoriuscita di idrogeno con conseguente rischio di esplosione.

Lo stoccaggio a stato solido infine, da un lato riduce il rischio di incidenti dovuti alla presenza di idrogeno potenzialmente infiammabile, ed è inoltre molto promettente per via delle capacità raggiunte (fino al 9% in massa [8]; d'altra parte però i processi di idrogenazione/deidrogenazione avvengono generalmente a temperature superiori ai 250°C e a pressioni di idrogeno rispettivamente dell'ordine della decina e del decimo di Bar, condizioni difficilmente realizzabili a bordo di un veicolo. Le ricerche sui nuovi materiali vertono infatti al miglioramento di questi processi.

## 1.3 Veicoli alimentati a idrogeno

Una volta isolato in forma molecolare e immagazzinato, l'idrogeno è pronto per essere utilizzato come combustibile, secondo la reazione

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Nelle applicazioni mobili, questo avviene generalmente in due modi: in un motore a combustione o in una cella a combustibile.

Un motore a combustione ordinario, mediante opportune modifiche è in grado di utilizzare idrogeno come combustibile, oltre che benzina. Nella camera di scoppio però oltre all'idrogeno non è presente solamente ossigeno, ma aria, per cui come prodotto della combustione non si ha solo acqua ma anche ad esempio ossidi di azoto ($NO_x$), per cui il processo non può considerarsi a emissioni zero. Un motore di questo tipo è ad esempio installato sulla BMW Hydrogen 7, che mantiene alte prestazioni con entrambi i carburanti, ma i cui consumi salgono dai 13.9 l/100km per la benzina ai 50 l/100km per l'idrogeno [9].

Una cella a combustibile (*fuel cell*) invece è un dispositivo in grado di convertire energia chimica in energia elettrica; se ne può osservare uno schema in figura 1.3.

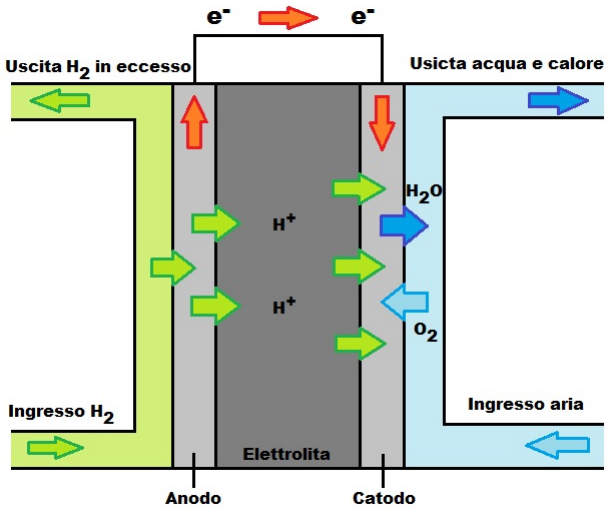



Figura 1.3: Schema costitutivo di una cella a combustibile

In ingresso si hanno idrogeno e aria, o ancor meglio ossigeno, e in uscita si ha essenzialmente acqua. All'anodo la molecola di idrogeno viene ionizzata, protoni ed elettroni si muovono quindi verso il catodo, attraverso l'elettrolita i primi e in un circuito elettrico esterno i secondi, i quali generano una corrente elettrica continua. Al catodo i protoni si combinano quindi con l'ossigeno formando acqua. Questa reazione è esotermica per cui si ha anche un riscaldamento della cella stessa.

Meiante una cella a combustibile è quindi possibile ottenere corrente elettrica dall'idrogeno, con cui si può alimentare un motore elettrico. Un sistema di questo tipo è implementato ad esempio sulla Toyota *FXC Clarity*.

# Capitolo 2

# Il sistema metallo-idruro

Il termine idruro si usa, in senso stretto, per indicare i casi in cui la struttura cristallina di un metallo viene modificata per via dell'assorbimento di idrogeno. In un senso più ampio può essere usato per indicare anche i casi in cui, al diminuire della temperatura, si ha una soluzione più ordinata e non solo una distribuzione casuale di atomi di idrogeno all'interno del metallo. Per via della natura metallica degli idruri, si avrà stabilità per particolari condizioni stechiometriche, e un certo grado di disordine esisterà a qualsiasi temperatura [10].

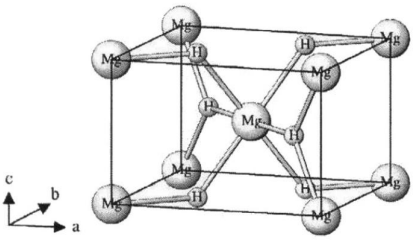
## 2.1 $MgH_2$

L'idruro di magnesio è uno dei materiali più studiati nell'ambito della ricerca sullo stoccaggio di idrogeno a stato solido. La sua popolarità è principalmente dovuta al basso costo del magnesio, alle sue buone proprietà di assorbimento e desorbimento di idrogeno, e all'alto contenuto teorico di idrogeno, che è pari al 7.2% in peso [11].

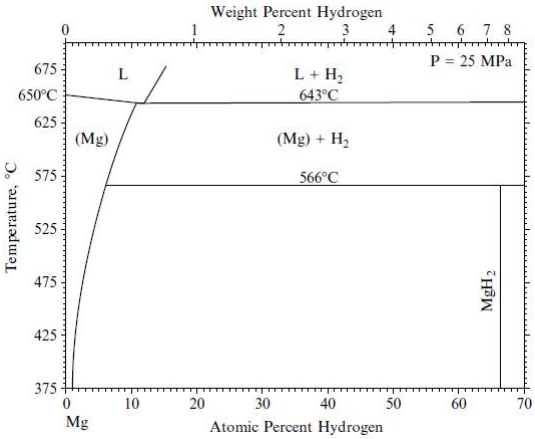
### 2.1.1 Struttura

Il magnesio puro ha una struttura esagonale, e appartiene al gruppo spaziale $P6_3/mmc$; l'idruro di magnesio invece ha una struttura tetragonale di tipo rutilo e appartiene al gruppo spaziale $P4_2/mnm$. Un esempio della struttura cristallina del magnesio si può trovare in figura 2.1(a).

Inoltre, come si può vedere nel diagramma di fase in figura 2.1(b), a moderate pressioni di idrogeno (25MPa) e a temperature inferiori ai 566°C il diidruro di magnesio ($MgH_2$), comunemente chiamato idruro di magnesio, è l'unica fase esistente.




(a) Struttura cristallina [11]




(b) Diagramma di fase [34]

Figura 2.1: Struttura cristallina e diagramma di fase dell'$MgH_2$

Il legame tra Mg e H nell'$MgH_2$ risulta essere parzialmente di carattere ionico e parzialmente di carattere covalente; in esso la carica ionica può essere rappresentata come $Mg^{1.91+}$ e $H^{0.26-}$ [12]. Si ha anche un debole ma significativo legame tra gli atomi di idrogeno [11]. Per quanto riguarda il processo di idrogenazione/deidrogenazione, si ha un'entalpia di formazione tra -70.8 kJ/mol e -72.6 kJ/mol, e una corrispondente entropia tra -127.3 J/molK e -130.6 J/molK [13]. Il debole carattere covalente potrebbe essere vantaggioso per il processo di idrogenazione/deidrogenazione [12].

### 2.1.2 Termodinamica

Una maniera vantaggiosa di descrivere le reazioni chimiche spontanee è attraverso l'energia libera di Gibbs, in quanto in un sistema isolato a temperatura e pressione costante essa tenderà solamente a diminuire.

L'energia di reazione di Gibbs è definita come

$$\Delta_r G = (\frac{dG}{d\xi})_{p,T} \tag{2.1}$$

dove il $\Delta$ in questo caso non sta per differenza ma per derivata di G rispetto a $\xi$, e per $\xi$ si intende il grado di reazione, ossia la quantità di sostanza $dn$, positiva o negativa a seconda del verso, che passa da una fase all'altra. Supponendo quindi che il sistema avanzi nella reazione di una quantità $d\xi$, si avrà una corrispondente variazione dell'energia libera di Gibbs

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

che si può scrivere come

$$(\frac{dG}{d\xi})_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

per cui si ha che

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$$

La condizione di equilibrio sarà quindi espressa da $\Delta_r G = 0$ ossia $\mu_A = \mu_B$. Sapendo che $\mu = \mu^0 + RTlnp$ [14] con $p = \frac{p}{p^0}$ si ha che

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = (\mu_B^0 + RTlnp_B) - (\mu_A^0 + RTlnp_A) = \Delta_r G^0 + RTlnQ$$

dove $Q = \frac{p_B}{p_A}$ è il quoziente di reazione e l'apice $^0$ indica che si sta facendo riferimento a condizioni standard. Se a questo punto ci si pone in condizioni di equilibrio, ossia si pone $\Delta_r G = 0$ e Q=K con K quoziente di reazione in condizioni di equilibrio si ha:

$$RTlnK = -\Delta_r G^0$$

Se ora si considera la reazione metallo-idrogeno

$$M + H_2 \leftrightarrow M_x H_2$$

il K della reazione sarà

$$K = \left(\frac{p_M^{eq}}{p_M^0}\right)^{\pm n_i} \left(\frac{p_{M_x H_2}^{eq}}{p_{M_x H_2}^0}\right)^{\pm n_i} \left(\frac{p_{H_2}^{eq}}{p_{H_2}^0}\right)^{\pm n_i}$$

dove $n_i$ è il numero di moli, positivo per i prodotti e negativo per i reagenti, ma essendo metallo e idruro metallico solidi con attività 1 alle condizioni di trasformazione e sapendo che $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ si ottiene la relazione 2.2 che è una versione integrata dell'equazione di Van 't Hoff.

$$ln\left(\frac{p_{H_2}^{eq}}{p^0}\right) = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{2.2}$$

Dove $p^0$ è la pressione atmosferica e $\Delta H^0$ e $\Delta S^0$ sono le variazioni di entalpia ed entropia che si hanno nel processo di idrogenazione/deidrogenazione. Si può osservare che la reazione è quindi influenzata solamente dalla variazione della pressione del gas idrogeno. Mediante questa equazione è possibile ricavare la pressione di equilibrio tra metallo e idruro metallico ad una data temperatura, note entropia ed entalpia di formazione dell'idruro metallico.

### Curve pressione-composizione-temperatura (PCT)

Le curve pressione-composizione-temperatura sono un importante strumento per lo studio del processo di idrogenazione/deidrogenazione. La raccolta dati viene effettuata a temperatura costante, per questo sono anche dette isoterme pressione-composizione; ciò che si misura è la variazione di pressione del sistema ad una data temperatura, ed essendo nota la massa del materiale accettore si può calcolare la corrispondente variazione della concentrazione di idrogeno in esso. E' possibile effettuare questo tipo di misure ad esempio mediante un apparato *Sievert*, con cui si possono controllare la pressione di idrogeno e la temperatura del sistema, e misurare la variazione di pressione dovuta all'assorbimento/desorbimento di idrogeno. Come già detto in precedenza, mediante l'equazione di Van 't Hoff è possibile calcolare la pressione di equilibrio ad una data temperatura; in un diagramma PCT a questa pressione di equilibrio corrisponderà un plateau, per cui una piccola variazione di pressione sarà accompagnata da una grande variazione della percentuale di idrogeno nel metallo. Alla lunghezza del plateau corrisponde quindi la quantità di idrogeno che si può immagazzinare reversibilmente. Un esempio di diagramma PCT e il corrispondente plot di Van 't Hoff ($lnp$ in funzione di $1/T \times 10^3$) si possono vedere in figura 2.2.

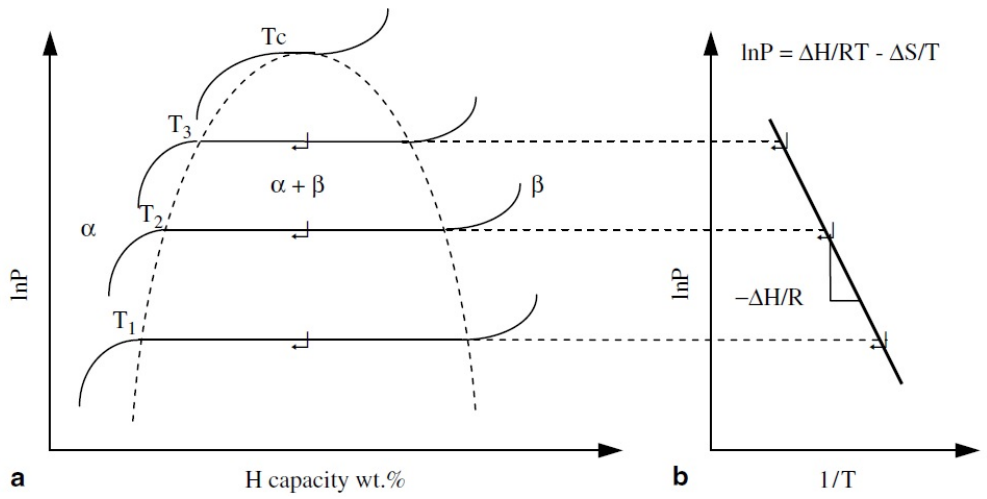



Figura 2.2: Curve PCT e corrispondente plot di Van 't Hoff [11]

Per basse concentrazioni di idrogeno si ha la fase $\alpha$ ossia una soluzione solida di idrogeno in una matrice metallica, per alte concentrazioni di idrogeno si ha invece la fase $\beta$ che è appunto l'idruro metallico, e per concentrazioni intermedie su ha una coesistenza di fasi $\alpha$ e $\beta$, in corrispondenza dei plateau, per temperature inferiori alla temperatura critica $T_C$. Per temperature su-

periori a $T_C$ non si ha invece alcun plateau e la transizione da fase $\alpha$ a fase $\beta$ è continua [11].

Se vengono eseguiti in successione i processi di idrogenazione e deidrogenazione, in un diagramma PCT si otterranno due curve non corrispondenti, ossia si potrà osservare una isteresi, come mostrato in figura 2.3.

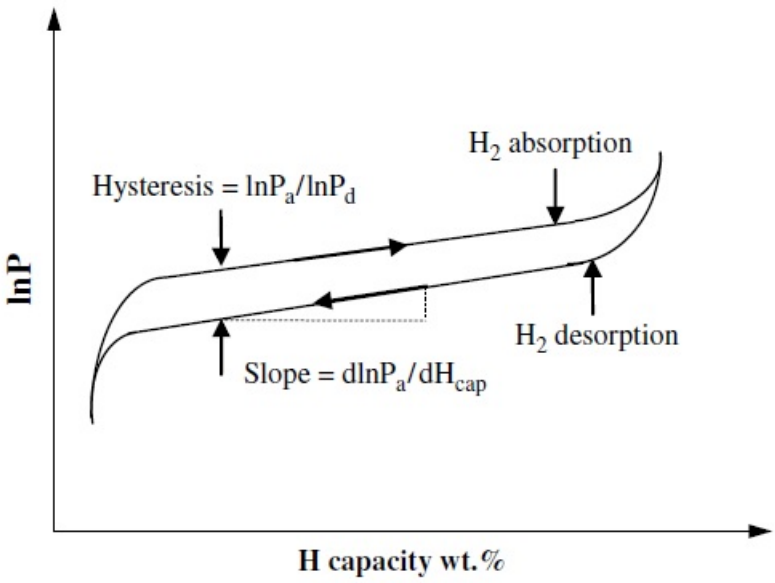



Figura 2.3: Isteresi in un diagramma PCT [11]

Questo tipo di comportamento, sebbene non del tutto compreso, viene attribuito principalmente alla deformazione plastica/elastica (i due regimi concorrono) del materiale quando sottoposto ai processi di idrogenazione/deidrogenazione, che fa sì che la pressione di equilibrio sia diversa nei due casi. L'isteresi può essere inoltre causata da difetti localizzati e disomogeneità superficiali [15].

## 2.2 Nanostruttura e catalisi

Additivi catalizzatori quali metalli, ossidi o composti chimici possono essere utilizzati, in presenza di una nanostruttura, per migliorare le caratteristiche di assorbimento/desorbimento di idrogeno da parte del magnesio. In particolare gli studi vertono a migliorare il processo di desorbimento, che è quello che crea più problemi in quanto avviene per il $MgH_2$ a temperature di poco inferiori a 300°C a 1 bar di idrogeno, difficilmente ottenibili in applicazioni pratiche nella vita quotidiana.

### 2.2.1 Nanostruttura

Quando si ha a che fare con strutture di bassa dimensionalità, si possono osservare cambiamenti nelle proprietà ottiche, elettriche, magnetiche, termodinamiche e strutturali della materia. Lo studio delle nanostrutture verte proprio a indagare questi particolari comportamenti e sui risvolti che possono avere in vari fenomeni fisici.

Se si considera una particella formata da atomi dello stesso elemento, non tutti i suoi atomi hanno le stesse caratteristiche. Gli atomi superficiali, per via dei legami mancanti, hanno caratteristiche differenti rispetto agli atomi presenti all'interno della particella, e possono dar luogo ai cosiddetti effetti di superficie. Si consideri ad esempio una particella sferica di raggio r, il suo volume scala come $r^3$, la sua superficie scala come $r^2$, il numero totale di atomi N scala linearmente con il volume e la frazione di atomi alla superficie scala come l'area superficiale diviso il volume, quindi come il numero di atomi $N^{-1/3}$ [16]. Essendo alcune proprietà legate al volume e altre alla superficie, al variare della quantità relativa di atomi alla superficie e di atomi totali si può avere prevalenza di un comportamento o dell'altro.

Per quanto riguarda gli idruri metallici, la nanostruttura gioca un ruolo fondamentale nel processo di idrogenazione/deidrogenazione. Il fisisorbimento della molecola di idrogeno, la sua dissociazione e l'inizio della nucleazione della fase idruro, avvengono alla superficie. La formazione e crescita di un guscio di fase idruro vicino alla superficie rallenta progressivamente il processo di idrogenazione, fino ad interromperlo una volta raggiunta una profondità di 30 - 50$\mu$m [18]. Per questi motivi, particelle con un alto rapporto superficie/volume sono particolarmente adatte per lo stoccaggio di idrogeno. Un esempio dell'influenza della dimensione delle particelle sul processo di assorbimento di idrogeno è mostrato in figura 2.4

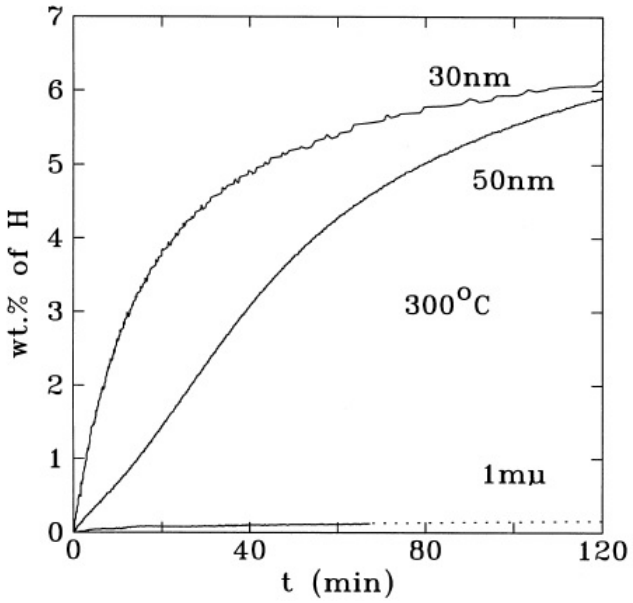



Figura 2.4: Effetto della dimensione delle particelle sul processo di assorbimento di idrogeno [17]

### 2.2.2 Elementi catalizzatori

Le cinetiche di assorbimento/desorbimento possono essere ulteriormente migliorate grazie all'utilizzo di elementi catalizzatori. Uno degli aspetti che rallenta queste cinetiche è ad esempio l'attivazione, che può essere dovuta all'inizio della nucleazione oppure alla rottura del guscio di ossido che ricopre le particelle di magnesio. In questo lavoro di tesi sono stati studiati metalli di transizione, palladio e titanio, come decorazione delle particelle; i metalli di transizione agiscono come centri di nucleazione della fase idruro, oltre che di dissociazione e ricombinazione delle molecole di idrogeno, e annullano la necessità di attivazione [17]. Un esempio dell'effetto della decorazione di palladio sul processo di assorbimento di idrogeno è mostrato in figura 2.5.

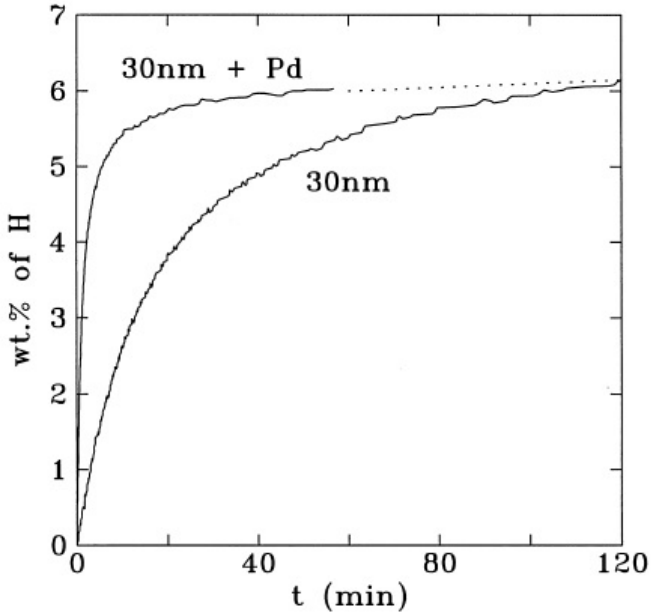



Figura 2.5: Effetto della presenza della decorazione di Pd sul processo di assorbimento di idrogeno [17]

# Capitolo 3

# Microscopia elettronica

## 3.1 TEM

La microscopia elettronica in trasmissione (TEM - *Transmission Electron Microscopy*) è essenzialmente basata sul fenomeno della diffrazione elettronica. Gli elettroni vengono accelerati e fatti interagire con un campione e in seguito se ne rileva la distribuzione spaziale dopo l'interazione. L'interpretazione delle immagini ottenute non è così diretta come potrebbe sembrare, non si ha infatti una corrispondenza univoca tra conteggi di elettroni e presenza di materia nel campione, e le immagini ottenute sono proiezioni bidimensionali di strutture tridimensionali.

### 3.1.1 Struttura e funzionamento

In un microscopio elettronico in trasmissione si hanno due tipi di sorgenti di elettroni, un filamento di tungsteno o di esaboruro di lantanio, oppure una FEG (*field emission gun*), in grado di estrarre ed accelerare gli elettroni senza la necessità di applicare corrente. Sono inoltre presenti un anodo e un catodo per generare un campo elettrico che acceleri gli elettroni ad energie tra 80 e 300 keV. Gli elettroni così accelerati sono diretti lungo la colonna del microscopio, vengono deviati e focheggiati da alcune lenti elettromagnetiche, interagiscono con il campione e infine vengono proiettati su uno schermo fluorescente o rivelati da un sensore CCD, i quali sono in grado di rivelarne la distribuzione spaziale a seguito dell'interazione.

Il sistema di lenti di un TEM si divide essenzialmente in tre parti: la lente obiettivo, la lente intermedia e la lente di proiezione. Si ha inoltre la lente di condensazione, che precede le altre e serve a focheggiare il fascio appena dopo l'emissione. Ciascuna lente è in realtà costituita da più lenti, ma l'esatta struttura dipende da strumento a strumento. Le lenti elettromagnetiche

sono delle bobine attraverso le quali viene fatta passare corrente, il campo magnetico così generato devia il fascio elettronico e variando l'intensità della corrente nella lente se ne varia l'effetto deviante sul fascio elettronico. Sono inoltre presenti quadrupoli in grado di variare la direzione del fascio (*beam tilt*) e coppie di quadrupoli in grado di deviare il fascio mantenendone però una direzione parallela (*beam shift*). Uno schema dei principali componenti di un TEM si può osservare in figura 3.1.

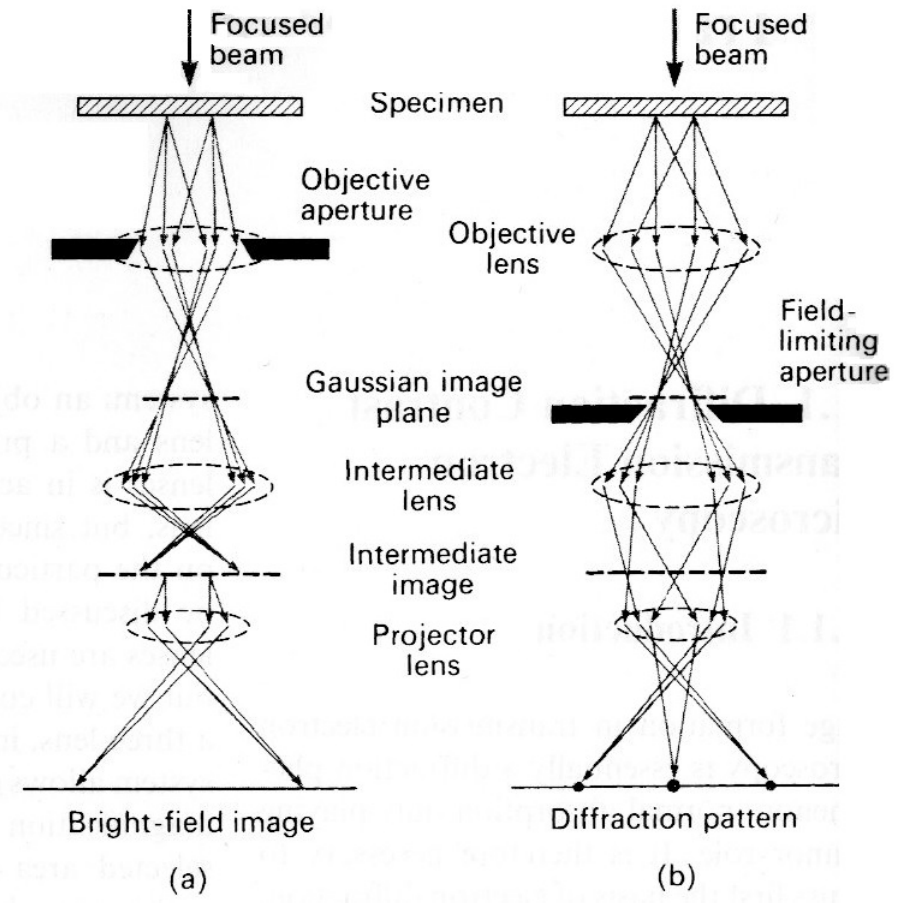



Figura 3.1: Schema dei principali componenti di un TEM [19]

Nella colonna sono inoltre presenti aperture, ossia fenditure circolari di varie dimensioni che consentono di bloccare parte del fascio permettendo di selezionare particolari angoli di diffrazione (apertura dell'obiettivo), oppure particolari aree del campione (apertura per selezione dell'area); inoltre le aperture in genere, e in particolare quella della lente di condensazione, hanno

la funzione di selezionare la parte più centrale del fascio, ossia quella meno affetta da aberrazioni.

La causa delle aberrazioni sono le lenti; esistono vari tipi di aberrazioni e ciascuna ha un effetto diverso sull'immagine finale. Si può avere aberrazione sferica, astigmatismo, coma, distorsione e aberrazione cromatica. Nei moderni microscopi TEM tutte le aberrazioni possono essere compensate e quindi corrette, almeno in parte, così da ottenere una migliore qualità dell'immagine finale. Nel percorrere le lenti inoltre gli elettroni seguono un moto elicoidale, per cui l'immagine che si osserva è ruotata e la rotazione è differente a seconda dell'ingrandimento utilizzato. In generale nel percorrere la colonna si ha anche uno sfasamento della funzione d'onda elettronica. Questo sfasamento è in generale dovuto ad aberrazione sferica e defocus, e può essere espresso come enunciato nell'equazione 3.1

$$\chi(g) = \frac{1}{2}\pi C_s \lambda^3 q^4 + \pi \epsilon \lambda q^2 \tag{3.1}$$

dove $C_s$ è il coefficiente di aberrazione sferica, $\lambda$ è la lunghezza d'onda degli elettroni, $q$ è la frequenza spaziale ed $\epsilon$ è il defocus[20]. La funzione di trasferimento (WTF - *Wave Transfer Function*) è definita come $WTF(q) = E^{sc}(q)E^{tc}(q)exp(-i\chi(q))$, dove $E^{sc}(q)$ ed $E^{tc}(q)$ sono le funzioni di inviluppo rispettivamente di coerenza spaziale e temporale, che dipendono dalle imperfezioni caratteristiche del microscopio. Un esempio di funzione di trasferimento si può vedere in figura 3.2.

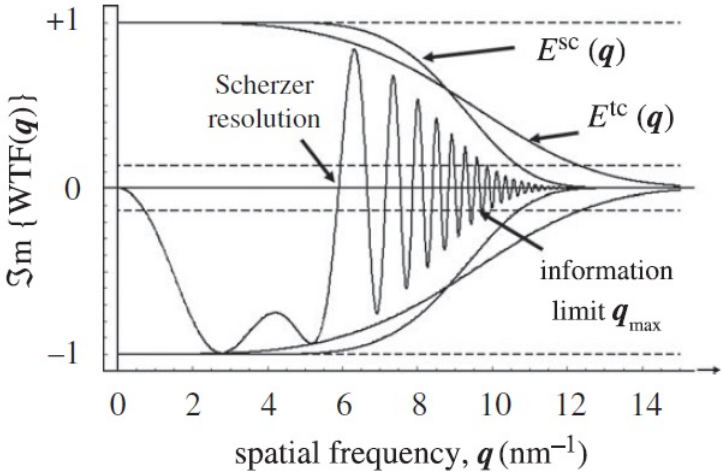



Figura 3.2: Funzione di trasferimento [21]

La risoluzione Scherzer è definita come la minima frequenza spaziale non nulla per cui si annulla il contrasto di fase, mentre il limite di informazione è la frequenza spaziale oltre la quale non si ha più trasferimento di informazione.

### 3.1.2 Diffrazione elettronica

L'interazione tra elettroni e materia è essenzialmente coulombiana, si ha infatti attrazione dovuta alla carica nucleare, e repulsione dovuta alla nuvola elettronica, secondo il fattore di scattering atomico come mostrato nell'equazione 3.2.

$$f_e(\theta) = \frac{me^2\lambda}{2h^2}\frac{[Z - f_\lambda(\theta)]}{sin^2(\theta)} \tag{3.2}$$

Dove m, e e $\lambda$ sono massa, carica e lunghezza d'onda dell'elettrone, h è la costante di Planck, Z è il numero atomico, $\theta$ è l'angolo di scattering e $f_\lambda(\theta)$ è il fattore di scattering atomico per i raggi X [19]. Dal momento che gli elettroni sono accelerati ad energie dell'ordine di $10^2$ keV, per calcolarne la lunghezza d'onda sarà necessario utilizzare l'equazione relativistica 3.3.

$$\lambda_e = \left[2m_0E\left(1 + \frac{eE}{2m_0c^2}\right)\right]^{-1/2} \tag{3.3}$$

dove $m_0$ è la massa a riposo dell'elettrone [19]. L'interazione tra elettroni e materia risulta essere circa $10^4$ volte più forte di quella tra raggi X e materia, a causa appunto dell'interazione coulombiana, perciò si ha una maggiore probabilità che avvengano eventi di scattering multiplo.

Se indichiamo un generico nodo del reticolo reciproco con $\mathbf{B}_H = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h3\mathbf{b}_3$, dove gli $h_i$ sono gli indici di Miller, possiamo formulare la condizione di diffrazione come segue. Considerando un'onda incidente con vettor d'onda $\mathbf{k}_0$ e un'onda diffratta con vettor d'onda $\mathbf{k}$, si avrà un massimo dell'ampiezza di diffusione se $\mathbf{k} = \mathbf{g} + \mathbf{k}_0 = \mathbf{B}_H$, dove $\mathbf{g}$ è un vettore del reticolo reciproco . L'ampiezza di diffusione $A(\mathbf{k})$ tiene conto della presenza di diversi atomi e della differenza di fase tra onda entrante e uscente, come si può vedere nell'equazione 3.4.

$$A(\mathbf{k}) = \sum_j f_j exp[2\pi i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_j] \tag{3.4}$$

dove $f_j$ è l'ampiezza di diffusione atomica dell'atomo nella posizione $\mathbf{r}_j$ [19] e nell'esponenziale si ha appunto la differenza di fase tra onda entrante e onda uscente.

Un altro modo per definire la condizione di diffrazione è attraverso la sfera di Ewald. La sfera di Ewald è una costruzione geometrica nel reticolo reciproco, è una sfera di raggio $1/\lambda$ centrata nell'origine del vettor d'onda incidente e passante per il nodo del reticolo reciproco dove il vettor d'onda incidente termina. La condizione di diffrazione enuncia che, ogniqualvolta la superficie esterna della sfera interseca un nodo del reticolo reciproco, viene prodotto un raggio diffratto [19]. Ruotando il campione è quindi possibile ruotare il reticolo reciproco ed avere diffrazione da specifici nodi del reticolo reciproco. Si può notare che, essendo la lunghezza d'onda degli elettroni incidenti molto piccola, dell'ordine di 0.01Å, il raggio della sfera di Ewald risulta essere dell'ordine di $100\text{Å}^{-1}$, che è grande se confrontato con il passo del reticolo reciproco ($1\text{Å}^{-1}$), per cui la superficie esterna della sfera può essere per comodità considerata localmente come un piano perpendicolare al vettor d'onda incidente $\mathbf{k}_0$.

### 3.1.3 Modalità di funzionamento

In un microscopio TEM esistono molteplici modalità di funzionamento, e numerose tecniche di indagine. Quelle utilizzate in questo lavoro di tesi verranno di seguito illustrate ed approfondite.

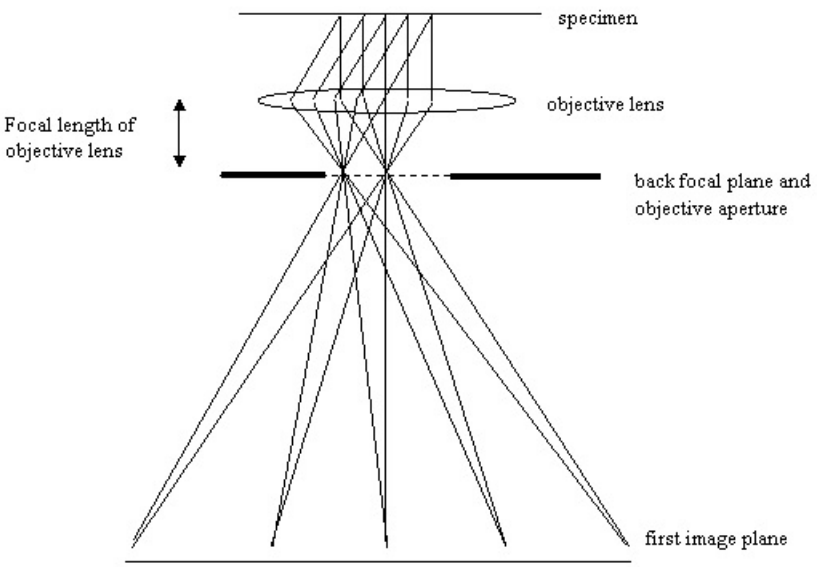



Figura 3.3: Illustrazione dei piani focali in un TEM [22]

### Diffrazione elettronica

Nella modalità diffrazione, il microscopio è a fuoco sul piano retro-focale della lente obiettivo; questo significa che ciò che si osserva è il pattern di diffrazione originato dall'interazione fascio-campione. In modalità diffrazione si ha quindi un'immagine del reticolo reciproco, ovvero dei nodi per cui si ha interferenza costruttiva. Ruotare il campione equivale anche a ruotare il reticolo reciproco, così da poter avere interferenza costruttiva da particolari nodi o porsi paralleli a specifici assi di zona. Si può inoltre osservare la sfera di Ewald, ossia avere interferenza costruttiva da un cerchio di nodi corrispondenti all'intersezione tra la sfera e un piano nello spazio reciproco [23]. A causa dello scattering multiplo si hanno anche riflessioni dovute a piani che normalmente, in esperimenti di diffrazione a raggi X ad esempio, non dovrebbero dar luogo a riflessioni per via delle regole di estinzione. Per campioni abbastanza spessi ($\sim 10^{1-2}\mu m$) inoltre è possibile osservare le linee di Kikuchi, linee rette chiare e scure sovrapposte al pattern di diffrazione oppure da sole in caso di campioni ancora più spessi. Nel caso un campione sia orientato simmetricamente rispetto un asse di zona si potranno osservare le bande di Kikuchi, zone scure delimitate da due linee di Kikuchi.

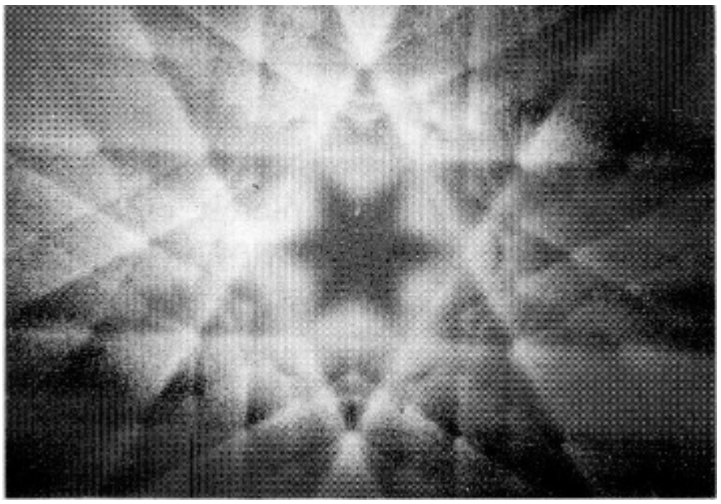


Figura 3.4: Bande di Kikuchi in un foglio di silicio orientato simmetricamente lungo la zona [111] [19]

Esistono principalmente due tecniche per lavorare in modalità diffrazione, la SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) e la CBED (*Convergent Beam Electron Diffraction*). La SAED consiste nell'utilizzare un'apertura al di sotto del campione, ossia una volta avvenuta l'interazione fascio-campione, con il fascio che incide perpendicolarmente su di esso. In questo modo è

possibile selezionare gli elettroni provenienti da una un'area del campione di una data dimensione, dell'ordine di 100nm di diametro, escludendo le altre zone non di interesse. La CBED invece consiste nel far convergere il fascio incidente su una zona del campione, consentendo di selezionare un'area ancor più limitata, per cui l'area di interazione è limitata dal fascio stesso ed è dell'ordine di 10 nm. Con questa tecnica il fascio incide sul campione con uno spettro di angoli, per cui si ottengono informazioni anche sulle zone di Laue di ordine più alto (HOLZ - *Higher Order Laue Zones*)[24].

### Imaging

Per ottenere immagini del campione nello spazio diretto, il microscopio è a fuoco sul primo piano immagine della lente obiettivo. In questo modo quello che si va a visualizzare sullo schermo o con la CCD non è più un'immagine di diffrazione bensì una proiezione bidimensionale della struttura tridimensionale del campione. Le intensità rivelate dopo l'interazione sono sì correlate alla morfologia e allo spessore di materiale attraversato dagli elettroni, ma anche ad esempio al tipo di materiale presente (per via delle differenze in numero atomico e densità di carica); l'interpretazione delle immagini così ottenute non è sempre di facile comprensione.

Esistono varie tecniche di imaging la cui principale differenza è che si rivelano elettroni diffratti a diversi angoli. Le tecniche sono principalmente due: *Bright Field* (BF) e *Dark Field* (DF). Le immagini ottenute in BF utilizzano gli elettroni del fascio diretto (lo spot centrale della diffrazione, ossia la zona di Laue di ordine zero), mentre quelle in DF sono ottenute selezionando gli elettroni diffratti mediante un'apertura decentrata rispetto al fascio centrale, ad esempio quelli della prima zona di Laue [25]. Selezionare elettroni diffratti o meno non cambia il fatto che si ottenga un'immagine reale come risultato, il fatto di avere un'immagine dello spazio reale o dello spazio reciproco è dovuto solamente alla posizione del fuoco.

### STEM

Nella modalità STEM il fascio elettronico viene focheggiato in un punto nel campione, il quale viene scansionato mediante le bobine di shift. Il segnale viene raccolto da alcuni rivelatori, ciascuno dedicato a rivelare un particolare tipo di segnale. Si può avere l'ordinario rivelatore di bright field, oppure si può rivelare il segnale di dark field mediante le tecniche ADF - *Annular Dark Field* e HAADF - *High Angle Annular Dark Field*. Ciascuna di queste tecniche ha un rivelatore dedicato, e la loro differenza sta nell'angolo al quale vengono rivelati gli elettroni; maggiore è l'angolo al quale vengono

rivelati, maggiore sarà la sensibilità al numero atomico Z nell'immagine ottenuta, l'HAADF è infatti una potente tecnica per indagare le diverse fasi presenti in un campione. La tecnica STEM non è propriamente una tecnica di imaging, ma di scansione, infatti i rivelatori si limitano a conteggiare gli elettroni per ciascun ″punto″ di interazione e l'immagine viene successivamente ricostruita via software rappresentando le intensità relative dell'array di punti. L'immagine che si andrà ad osservare sarà in ogni caso una proiezione bidimensionale di un campione tridimensionale. I vantaggi della tecnica STEM rispetto all'ordinario TEM sono essenzialmente due: il fatto che il campione non venga continuamente esposto al fascio, così da ridurre la dose di elettroni assorbiti e conseguenti eventuali danni a campioni sensibili, e l'avere una sonda elettronica di dimensioni ridotte (il diametro di interazione è dell'ordine di 10nm [22]) per poter effettuare analisi spettroscopiche con alta risoluzione spaziale.

### 3.1.4 Tecniche spettroscopiche

#### EDX

Per EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) si intende lo studio di spettroscopia dei raggi X caratteristici emessi da un campione, i cui atomi vengono eccitati dal fascio elettronico del microscopio stesso. Gli atomi, diseccitandosi, emetteranno poi raggi X caratteristici degli elementi in essi presenti; questa tecnica, misurando il numero di conteggi in funzione dell'energia del fotone rivelato, fornisce informazioni sulla presenza dei vari elementi nel campione e sulla loro quantità relativa. Con questa tecnica si può ottenere una risoluzione energetica di 130eV per energie comprese tra 0 e 20keV [23].

L'urto tra gli elettroni del fascio incidente e gli atomi del campione può portare alla ionizzazione di questi atomi, in particolare dei loro orbitali più interni, essendo le energie di ionizzazione degli elettroni che vi appartengono confrontabili con quelle degli elettroni del fascio incidente. Una volta ionizzato l'atomo, gli elettroni degli orbitali più esterni tenderanno ad occupare i livelli energetici vacanti, emettendo un fotone di energia pari alla differenza energetica tra il livello di partenza e quello di arrivo. L'energia di questo fotone è caratteristica dell'atomo coinvolto, se misurata può quindi portare a riconoscere l'elemento dal quale è stato emesso.

Il segnale che viene acquisito sarà comunque dovuto a due contributi, uno continuo di bremsstrahlung dovuto al rallentamento degli elettroni del fascio, e uno discreto originato dalle emissioni atomiche. La radiazione di bremsstrahlung è una conseguenza della decelerazione degli elettroni del fascio per via dell'interazione coulombiana con gli atomi del campione. Questa radiazione è

isotropa nello spazio e il suo spettro energetico va da 0 fino all'energia del fascio stesso, caso limite in cui tutta l'energia dell'elettrone incidente viene poi rilasciata attraverso un fotone. La distribuzione energetica della radiazione di bremsstrahlung può essere espressa con l'equazione di Kramers

$$N(E)dE = bZ\frac{E_0 - E}{E}dE$$

dove N(E) è il numero di fotoni nell'intervallo tra E e E+dE, b è la costante di Kramers ($2 \times 10^{-9}$ $fotoni\ s^{-1}\ eV^{-1}\ elettroni^{-1}$) ed $E_0$ è l'energia dell'elettrone incidente in eV [19].

### EELS

La EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) è una tecnica spettroscopica che misura la diffusione anelastica di elettroni. Nella diffusione anelastica un elettrone, interagendo con il campione, perde una certa quantità di energia e trasferisce ad esso una data quantità di momento. I modi con cui un elettrone può interagire inelasticamente con la materia sono vari, oltre alla ionizzazione di orbitali elettronici si possono avere transizioni inter a intra bande, eccitazioni fononiche o plasmoniche ed eccitazioni di orbitali molecolari. Ciò che viene misurato è il numero di elettroni per unità di energia, così da poter costruire un grafico del numero di elettroni per unità di energia persa $\Delta E$ rispetto al fascio non diffuso. Con questa tecnica si può ottenere una risoluzione energetica di 1eV per energie comprese tra 0 e 2keV [23]. Per ottenere la risoluzione energetica gli elettroni, una volta aver interagito col campione, vengono deviati da un campo magnetico; essendo la deviazione proporzionale alla loro energia è sufficiente una fenditura per filtrare dallo spettro un determinato intervallo di energie. Mediante la EELS è inoltre possibile misurare lo spessore del campione, secondo la formula $t = \lambda ln(I_{tot}/I_0)$ dove $\lambda$ è una funzione dell'energia del fascio e del numero atomico degli atomi nel campione [26].

### EF(S)TEM

La EFTEM (*Energy Filtered Transmission Electron Microscopy*), è una tecnica simile alla EELS in quanto a implementazione strumentale. Il principio su cui si basa è lo stesso, divergenza angolare di elettroni aventi energie differenti, e selezione di un particolare range di energie; in questo caso però, gli elettroni raccolti vanno a formare un'immagine, in cui appunto si filtrano determinate energie. L'immagine che si ottiene contiene un grande contributo di background ed un piccolo contributo dell'elemento di interesse, è quindi

necessario sottrarre all'immagine contenente le energie di interesse, un'immagine contenente solo il background, come mostrato in figura 3.5; questo metodo è detto *Jump Ratio* [27]. Ciò che si può ottenere con questa tecnica è quindi una mappa degli elementi presenti nel campione, è dunque una tecnica avente non solo risoluzione energetica, ma anche spaziale.

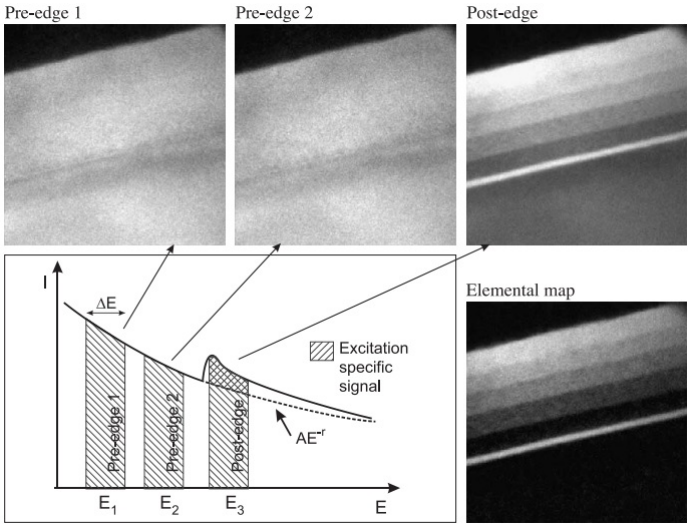



Figura 3.5: Esempio della tecnica *Jump Ratio* per la costruzione di una mappa EFTEM [27]

La tecnica *EFSTEM* infine è concettualmente uguale alla tecnica EFTEM vista in precedenza, ma consiste in un'applicazione STEM anziché TEM. Nell'analisi EFSTEM il fascio è collimato e viene fatto scansionare il campione, è quindi possibile acquisire un segnale EFTEM per ciascuna area su cui viene indirizzato il fascio, e costruire poi una mappa di una superficie estesa del campione. Il principale vantaggio di questa tecnica rispetto alla precedente è l'elevata risoluzione spaziale, legata alla dimensione della sonda stessa.

### 3.1.5 Apparato sperimentale

Le analisi TEM sono state effettuate presso il laboratorio EMAT (*Electron Microscopy for Materials Science - www.emat.ua.ac.be*) dell'università di Anversa in Belgio. La strumentazione utilizzata è la seguente:

- TEM Philips CM-20, filamento $LaB_6$, con rivelatore EDX Oxford Instruments.
- TEM Philips CM-30, FEG, con rivelatore EELS e EFTEM.

- (S)TEM FEI Tecnai G2
- (S)TEM FEI Titan 50-80 Qu-ANT-EM, con rivelatore EELS *GIF Quantum Spectrometer*,
- (S)TEM FEI Titan X-ANT-EM, con rivelatore EDX FEI *Super-X*

L'analisi dei dati e delle immagini TEM è stata effettuata utilizzando i software *INCA* della *Oxford Instruments*, *Digital Micrograph* della *Gatan* e *TIA* della *FEI*.

## 3.2 SEM

### 3.2.1 Le origini

Il microscopio a elettrone scansionante (SEM - *Scanning Electron Microscope*) trova le sue origini nell'idea di Von Ardenne di aggiungere ad un TEM bobine che permettessero di scansionare il campione, deviando il fascio grazie alla forza di Lorentz; questo primo dispositivo era però solamente in grado di riprodurre l'immagine scansionata su una lastra fotografica. Un primo esempio di strumento moderno venne invece proposto da Zworykin, il quale aggiunse ai precedenti dispositivi un display a raggi a catodici e un rivelatore di elettroni secondari, riuscendo così a ottenere una risoluzione spaziale di 5nm. La prima versione commerciale del SEM si deve alla *Cambridge Scientific Instruments*, dove grazie al lavoro di Oatley nel 1965 venne prodotto il SEM *Mark I Stereoscan*[19].

### 3.2.2 Struttura e funzionamento

Un SEM si può considerare come costituito da due parti principali, la colonna dove sono contenute le ottiche elettroniche e i rivelatori, e la console che comprende il quadro dei comandi, il display e il calcolatore. Un esempio della struttura di un SEM si può trovare in figura 3.6.

Il fascio di elettroni può essere generato per emissione termoionica da un filamento di Tungsteno o di Esaboruro di Lantanio, oppure per emissione di campo; gli elettroni così prodotti vengono poi accelerati dal campo elettrico che si ha tra catodo (il filamento) e anodo, che possono trovarsi a una differenza di potenziale che varia in genere tra i 500V e i 30kV, raggiungendo energie comprese tra i 500eV e i 30keV. Il fascio viene poi focheggiato grazie a lenti che possono essere sia elettrostatiche o elettromagnetiche, ma che nei moderni SEM sono generalmente di tipo elettromagnetico.

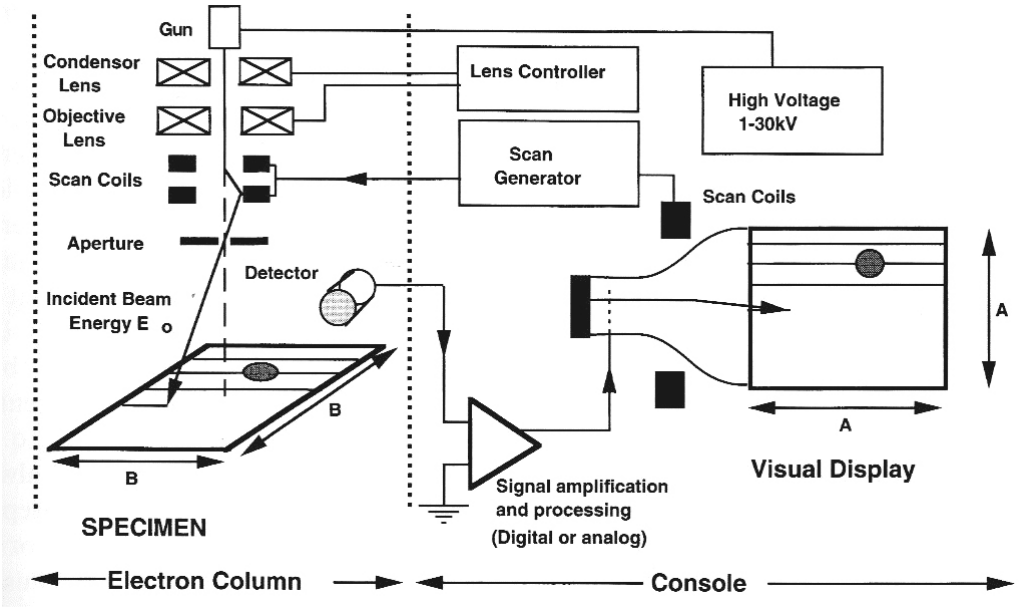



Figura 3.6: Schema dei componenti base di un SEM [19]

In generale l'ultima lente, la lente obiettivo, è posizionata secondo una geometria a diaframma, che consente di mettere a fuoco il campione al di là di essa così da consentire un facile accesso allo stesso; nei moderni SEM vengono invece usate lenti ad immersione, che danno ottimi risultati ma rendono difficile l'accesso al campione in quanto deve trovarsi all'interno della lente stessa, oppure si utilizzano lenti di tipo snorkel, il cui campo magnetico avvolge il campione che però si trova al di fuori di essa, unendo così alte prestazioni e comodità di utilizzo. Unite alle lenti obiettivo si hanno inoltre le bobine per la scansione, che permettono di direzionare il fascio lungo il campione; una coppia di esse devia il fascio di un angolo $\theta$ rispetto alla verticale, mentre un'altra lo devia di un angolo $2\theta$ nella direzione opposta, così da non limitare l'area di scansione.

Una volta avvenuta l'interazione tra fascio di elettroni e campione, si possono ricavare informazioni su di esso grazie a vari tipi di rivelatori, i segnali ottenuti da questi vengono infine visualizzati su di un display ed è inoltre possibile salvare le informazioni in forma di array bidimensionale di dati.

### 3.2.3 Modalità di funzionamento

Esistono tre principali modalità di funzionamento, imaging di elettroni secondari, di elettroni retrodiffusi e microanalisi di raggi X. Dagli elettroni

secondari si possono ricavare informazioni generalmente limitate alla morfologia superficiale, dagli elettroni retrodiffusi si ottengono invece informazioni da una profondità maggiore e legate anche alle differenze nella composizione del campione, i raggi X sono infine utili per determinare la composizione atomica del campione. Un'esempio del volume di interazione si può trovare in figura 3.7

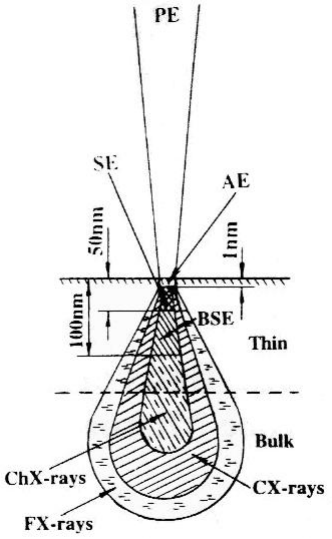



Figura 3.7: Schema del volume di interazione del fascio elettronico [19]

dove sono indicate le zone da cui hanno origine elettroni primari (PE), elettroni secondari (SE), elettroni retrodiffusi (BSE), elettroni Auger (AE), raggi X continui (CX-rays), raggi X caratteristici (ChX-rays) e raggi x secondari di fluorescenza (FX-rays).

### Elettroni secondari

La modalità di funzionamento principale dei microscopi a elettrone scansionante è quella ad elettroni secondari. Gli elettroni secondari vengono emessi dagli atomi del campione a seguito dell'interazione con il fascio di elettroni, e per via delle loro energie (generalmente comprese tra 0 eV e 50 eV), lo spessore del campione dal quale possono emergere varia tra 3 nm e 10 nm; da essi si ricavano quindi informazioni principalmente legate alla morfologia superficiale, che risultano essere di facile interpretazione, e questo

è il motivo per cui la modalità ad elettroni secondari sia la più diffusa tra i SEM.

Esistono due tipi di elettroni secondari, e la distinzione tra i due tipi viene fatta in base alla provenienza degli elettroni che causano la loro emissione. Gli elettroni secondari di primo tipo sono quelli che vengono generati da atomi eccitati da elettroni provenienti direttamente dal fascio principale, si generano alla superficie del campione e contengono quindi informazioni ad alta risoluzione sulla morfologia superficiale; gli elettroni secondari di secondo tipo sono invece generati a causa dell'eccitazione di elettroni retrodiffusi, che provengono quindi da una regione del campione profonda fino a 1 $\mu m$ e portano quindi informazioni a bassa risoluzione. Questi due tipi di elettroni secondari si trovano nello stesso range di energie e hanno proprietà del tutto simili, non possono quindi essere distinti dai rivelatori, che producono quindi un unico segnale dovuto a entrambi. A causa proprio della loro origine, il segnale dovuto agli elettroni secondari di primo tipo dipende dall'area di scansione, mentre quello dovuto agli elettroni secondari di secondo tipo è indipendente da essa, questi ultimi elettroni generano quindi un segnale di sottofondo a bassa risoluzione che può essere da due a tre volte più intenso di quello ad alta risoluzione, ed ha quindi l'effetto di diminuire la qualità generale del segnale.

### Elettroni retrodiffusi

Gli elettroni retrodiffusi sono quelli che hanno energie comprese tra 50eV e l'energia del fascio incidente. Questi elettroni non vengono emessi dal campione, ma sono gli elettroni stessi del fascio incidente che interagiscono con i nuclei degli atomi del campione, e vengono diffusi ad angoli vicini a 180°. Il tasso di elettroni retrodiffusi rispetto agli elettroni incidenti, aumenta all'aumentare del numero atomico, poiché aumentano appunto le dimensioni del nucleo e così anche la sezione d'urto.

Il numero di elettroni retrodiffusi, in particolare alle alte energie del fascio, è maggiore di quello degli elettroni secondari. Nonostante ciò è sempre stato fatto un minore utilizzo degli elettroni retrodiffusi, questo per via della maggiore difficoltà nel rivelarli e per la minore intuitività delle immagini da essi ottenute. Infatti, per via delle loro alte energie, risulta più difficile deviarli verso il rivelatore; inoltre le immagini che ne risultano, non contenendo solamente informazioni sulla morfologia superficiale, risultano essere di più difficile lettura.

Il vantaggio principale che si ha nell'utilizzo degli elettroni retrodiffusi è dovuto alla loro sensibilità al numero atomico. Poiché l'intensità rivelata dipende da Z, è possibile distinguere qualitativamente zone del campione

composte da atomi di elementi differenti. Inoltre, essendo le energie degli elettroni retrodiffusi maggiori di quelle degli elettroni secondari, essi riescono ad emergere da uno strato superficiale più spesso, portando quindi informazioni relative non solo alla morfologia superficiale, ma anche alla struttura degli strati immediatamente al di sotto della superficie. Il range $R$ in $nm$ dal quale emergono gli elettroni retrodiffusi è dato dalla formula

$$R = \frac{75E_0^{5/3}}{\rho}$$

dove $E_0$ è l'energia del fascio in keV e $\rho$ è la densità del campione in $g/cm^3$[19]; risulta quindi che gli elettroni retrodiffusi portano informazioni su uno strato di circa un micron, questo però a spese della risoluzione spaziale, anch'essa dello stesso ordine di grandezza.

Un'informazione che solo gli elettroni retrodiffusi possono dare è quella relativa alla struttura cristallina del campione. Se la direzione del fascio incidente coincide con un'orientazione cristallografica del campione, si ottiene una maggiore penetrazione del fascio elettronico, per cui gli elettroni riescono più difficilmente a riemergere e di conseguenza l'intensità del regnale dei retrodiffusi ne risulta attenuata. Variando l'angolazione del fascio incidente rispetto al capione è quindi possibile risalire alla sua struttura cristallina.

**Microanalisi**

Mediante un microscopio SEM è possibile effettuare microanalisi. La microanalisi è una tecnica spettroscopica il cui principio di funzionamento è lo stesso della EDX. La differenza principale sta nel fatto che il fascio elettronico nel TEM interagisce con una data area fissa del campione effettuando una misurazione media di quell'area, mentre nel SEM la sonda elettronica scansiona il campione, per cui si possono avere informazioni spettroscopiche con risoluzione spaziale (di circa $1\mu$m, data dal volume di interazione). Un caso intermedio si ha efettuando la EDX in modalità STEM, con cui si può avere risoluzione spaziale anche nel TEM. Un'ulteriore differenza sta nell'energia del fascio, che nel SEM è di un'ordine di grandezza inferiore rispetto al TEM.

### 3.2.4 Performance

Solitamente un microscopio viene valutato in base alla sua risoluzione spaziale, per un SEM questa risoluzione dipende da vari fattori, tra cui l'ingrandimento, la modalità di funzionamento utilizzata, e la dimensione $d$ della sonda elettronica, il cui valore è espresso nell'equazione 3.5

$$d = (C_s^{1/4}\lambda^{3/4})[1 + \frac{I_b}{\beta\lambda^2}]^{3/8} \tag{3.5}$$

dove $C_s$ è il coefficiente di aberrazione sferica della lente obiettivo, $\lambda$ è la lunghezza d'onda degli elettroni ($\lambda \approx 1.226E_0^{-1/2}$nm dove $E_0$ è l'energia dell'elettrone incidente in eV), $I_b$ è la corrente della sonda e $\beta$ è la luminosità del cannone elettronico in $A\ cm^{-2}\ sterad^{-1}$[19].

La dimensione della sonda, in genere diminuita riducendo la corrente della sonda $I_b$, permette di ottenere una migliore risoluzione spaziale, ma se ridotta troppo può degradare la qualità dell'immagine, in quanto sarebbe poi necessario aumentare la luminosità portando all'aumento del rumore bianco. Si deve quindi trovare un compromesso tra corente di sonda e luminosità; valori tipici di cirrente di sonda vanno dai $10^{-11}A$ per gli elettroni secondari ai $10^{-9}A$ per gli elettroni retrodiffusi.

### 3.2.5 Apparato sperimentale

Lo strumento utilizzato per questo lavoro di tesi è un SEM *Leica Cambridge* modello *Stereoscan 360* (figura 3.8), con filamento in tungsteno, rivelatore di elettroni secondari di tipo *Everhart-Thornley*, e rivelatore di elettroni retrodiffusi.

Figura 3.8: Microscopio elettronico a scansione *Leica Cambridge Stereoscan 360*

Per quanto riguarda la microanalisi è stato utilizzato un detector di raggi x *Oxford Instruments* modello *7060*, con risoluzione energetica di 133 eV a 5,9 keV. Per l'acquisizione delle immagini e per la microanalisi è stato utilizzato il software *INCA* della *Oxford Instruments*.

# Capitolo 4

# Crescita e caratterizzazione

## 4.1 Condensazione in gas inerte

La condensazione in gas inerte (*IGC*) è una tecnica di crescita che consente di ottenere particelle di dimensioni nanometriche. Il principio di funzionamento è semplice, un materiale viene fatto evaporare scaldandolo in un crogiolo, e successivamente si deposita su un substrato; il gas inerte favorisce l'agglomerazione in volo delle particelle e ne aiuta il trasporto dal crogiolo al substrato. Gli atomi che lasciano il crogiolo infatti, cedono la loro energia cinetica al gas, raffreddandosi e formando particelle in volo; si suppone quindi che, una volta giunte sul substrato, queste si trovino nuovamente in fase solida e che ciò ne impedisca una successiva agglomerazione.

### 4.1.1 Apparato sperimentale

Uno schema dell'apparato sperimentale utilizzato in questo lavoro di tesi è mostrato in figura 4.1.

L'apparato consiste di una camera ad alto vuoto evacuata mediante una pompa rotativa *Edwards E2M18* e una pompa turbomolecolare *Varian Turbo-V300HT*, in cui si possono raggiungere vuoti dell'ordine di $10^{-8}$Torr. In questa camera si hanno due coppie di elettrodi ai quali vengono fissati i crogioli, alimentati da due generatori di corrente *Thermoionics HCPS8* a bassa tensione ($\sim$1V), in grado di erogare corrente che può raggiungere un'intensità di 400A; i crogioli sono fabbricati con materiali altofondenti, in genere tungsteno. I substrati sono fissati ad una piastra d'acciaio, che può all'occorrenza essere posta in contatto termico con un cilindro che può essere riempito con azoto liquido per consentirne il raffreddamento, così da guidare la deposizione grazie ai moti convettivi che si creano tra sorgente calda e piastra fredda. La quantità di materiale depositato è monitorata mediante una bilancia al

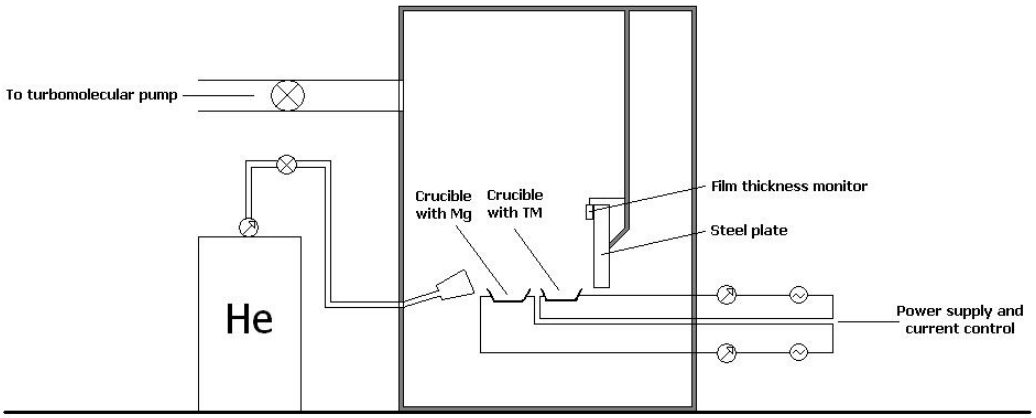



Figura 4.1: Apparato sperimentale di condensazione in gas inerte (*IGC*)

quarzo *Edwards FTM7*. Il gas inerte, in questo caso elio, viene immesso nella camera attraverso un ugello posto al di sopra dei crogioli e orientato verso la piastra; il flusso di gas in ingresso viene monitorato e regolato mediante un flussimetro *Bronkhorst El-Flow Select* comandato via computer. Uno spettrometro di massa *Pfeiffer Vacuum QMS 200* consente inoltre di conoscere la composizione dei gas presenti nella camera. Per controllare la pressione nella camera sono presenti un sensore di pressione di tipo pirani *Varian ConvecTorr*, un sensore di vuoto e un sensore differenziale di pressione *Varian CeramiCel Capacitance Diaphram Gauge*. È inoltre presente una linea di ingresso di ossigeno che premette di ossidare i campioni prima che questi vengano a contatto con l'aria.

### 4.1.2 Teoria della nucleazione

La nucleazione consiste nell'agglomerazione di particelle in zone molto localizzate del sistema, durante il processo di crescita in una trasformazione di fase discontinua.

Questo tipo di trasformazioni, come tipico delle trasformazioni discontinue, avviene in diverse fasi: al primo stadio, detto di incubazione, non vi sono ancora particelle della nuova fase, ma solo piccoli clusters detti embrioni, i più grandi dei quali potranno evolvere in particelle della nuova fase e non ritornare alla fase iniziale; il secondo stadio viene chiamato regime di nucleazione quasi-stazionario, ed è caratterizzato dalla produzione costante di nuclei stabili; il terzo stadio è invece caratterizzato da una diminuzione del rate di nucleazione, e il numero di particelle stabili diviene pressochè costante; infine nel quarto stadio non si ha nucleazione di nuove particelle, e

le più grandi tra esse crescono a spese di quelle più piccole, causando una diminuzione del numero totale di particelle [28].

### Nucleazione omogenea

Per nucleazione omogenea si intende il passaggio da una fase $\alpha$ a una fase $\beta$ degli N atomi che compongono un sistema ad un componente; il termine omogenea indica che la nucleazione non avviene in siti preferenziali, ma può avvenire in qualsiasi punto del sistema. Affinché la trasformazione avvenga, per prima cosa dovranno formarsi dei piccoli agglomerati (o *clusters*) della fase figlia $\beta$ che, date le ridotte dimensioni, saranno caratterizzate da un elevato rapporto superficie/volume, il quale sfavorisce questo processo per via dell'elevata energia di interfaccia.

Si può trattare la trasformazione da fase $\alpha$ a fase $\beta$ considerando una matrice della fase $\alpha$ dalla quale viene rimosso un cluster di atomi, lasciando così una vacanza; il cluster di atomi rimosso si trasforma poi in fase $\beta$ e viene ricollocato nella vacanza. In questa trattazione viene tralasciato lo strain, e la variazione di energia libera $\Delta G$ viene attribuita interamente al contributo dovuto all'energia libera di bulk e di interfaccia, che sono considerati come termini indipendenti, inoltre si assume che i clusters siano composti da almeno 100 atomi così da poter tralasciare effetti dovuti alla bassa dimensionalità; queste assunzioni, proprie del cosiddetto modello classico, non intaccano la validità generale della teoria e permettono comunque un buon accordo tra teoria ed esperimento. Considerando come isotropica l'energia della matrice, il cluster avrà forma sferica per minimizzare l'energia e si potrà esprimere la variazione di energia libera come mostrato nell'equazione 4.1

$$\Delta G_N = \Delta G_N^{bulk} + \Delta G_N^{interfacial} = N(\mu^\beta - \mu^\alpha) + \eta N^{2/3}\gamma \qquad (4.1)$$

dove N è il numero di atomi nel cluster, $\mu^\alpha$ e $\mu^\beta$ sono i potenziali chimici delle fasi bulk $\alpha$ e $\beta$, $\eta$ è un fattore di forma e $\gamma$ è l'energia per unità di area dell'interfaccia [28]. Inoltre, come si può vedere, la variazione di energia di bulk è dovuta al passaggio da fase $\alpha$ a fase $\beta$ e non dalla formazione dell'interfaccia in sé. I termini dell'equazione 4.1, negativo il termine di bulk e positivo quello di interfaccia, competono portando a un massimo e una successiva decrescita all'aumentare della dimensione delle particelle, come si può vedere in figura 4.2; il massimo sarà una barriera alla formazione di particelle stabili, ma una volta superata la dimensione critica corrispondente al massimo, le particelle che lo superano potranno poi crescere in quanto l'energia libera diminuisce all'aumentare della loro dimensione.

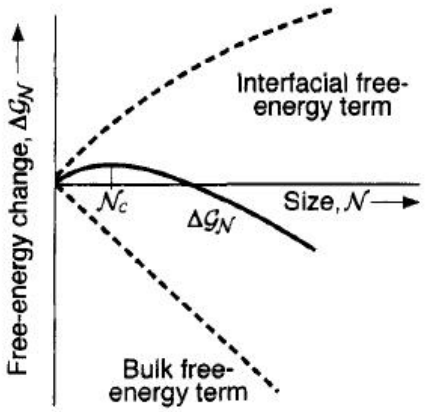



Figura 4.2: Energia libera del cluster $\Delta G_N$ in funzione della dimensione del cluster $N$

I valori di $\Delta G_N$ e $N$ nel punto di massimo sono detti rispettivamente *energia libera di nucleazione critica* e *dimensione critica del cluster*, e si trovano imponendo la condizione $\frac{dG_N}{dN} = 0$.

Nel caso isotropico i valori calcolati sono i seguenti:

$$N_c = -\frac{8}{27}(\frac{\eta\gamma}{\mu^\beta - \mu^\alpha})^3$$

e

$$\Delta G_c = \frac{4}{27}\frac{(\eta\gamma)^3}{(\mu^\beta - \mu^\alpha)^2} = \frac{1}{3}\eta\gamma N_c^{2/3}$$

## 4.2 Crescita

Sono stati analizzati campioni appartenenti a cinque differenti serie di crescita. I parametri di crescita dei vari campioni sono presentati in tabella 4.2.

Le serie di campioni cresciuti ed analizzati si divide principalmente in due categorie, quelli in cui in cui il magnesio è stato evaporato contemporaneamente al metallo di transizione (MgTi75 e MgPd78), e quelli in cui le evaporazioni sono avvenute in successione, prima magnesio e poi il metallo di transizione (MgPd49, MgPd76 ed MgPd77). La differenza tra questi tre ultimi campioni sta nel flusso di gas inerte durante la crescita, che differisce di un ordine di grandezza tra i primi due e il terzo. Inoltre, in questi ultimi tre campioni il metallo di transizione è evaporato in alto vuoto ($\sim 10^{-5}$Pa). L'evaporazione del magnesio e le evaporazioni simultanee sono invece avvenute a una pressione di elio di $\sim$ 270Pa

| Campione | Reticelle analizzate | Flusso He (mln/min) | Corrente Mg (A) | Tempo (min) | Corrente TM (A) | Tempo (min) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MgPd49 | A2 | 65 | 106 | 37 | 265 | 10 |
| MgTi75 | D3 | 65 | 96 | 10 | 340 | 10 |
| MgPd76 | | 65 | 104 | 14 | 270 | 10 |
| MgPd77 | A6, A7, A8 | 7 | 104 | 15 | 270 | 10 |
| MgPd78 | B8 | 65 | 100 | 15 | 265 | 15 |

Tabella 4.1: Parametri di crescita

Le correnti indicate in tabella 4.2 sono riferite ai crogioli dai quali è stato evaporato magnesio o il metallo di transizione; questi valori di corrente forniscono un'indicazione approssimativa e relativa della temperatura di evaporazione.

I substrati utilizzati per le evaporazioni sono di vario tipo; per le analisi SEM sono stati utilizzati substrati di silicio e di vetro, forniti da *Agar*, alcuni dei quali ricoperti da uno strato di carbonio, mentre per le analisi TEM sono state utilizzate reticelle di rame con copertura di carbonio e Formwar, fornite da *Agar*, oppure con copertura di carbonio forato (*holey carbon*), fornite da *EMAT*.

Una volta avvenuta la crescita, i campioni sono stati lasciati in vuoto statico ($\sim 10^{-3}$Pa) per due ore, e successivamente sono stati lasciati per dodici ore in atmosfera di ossigeno, introdotto nella camera di evaporazione mediante una valvola a spillo fino a raggiungere una pressione di $\sim$ 30Pa in un tempo di 5 minuti. Successivamente i campioni sono stati esposti ad aria, e infine conservati in vuoto ($\sim 10^{-1}$Pa) oppure in atmosfera inerte di argon, fino al momento delle analisi.

Per quanto riguarda le reticelle, la serie di campioni MgPd49 è caratterizzata da un setup sperimentale per cui le reticelle si affacciano perpendicolarmente ai crogioli. Per quanto invece riguarda le altre serie di campioni, la geometria dell'evaporazione è tale per cui il sostegno delle reticelle le ombreggia parzialmente. Per questo motivo in ciascuna di queste reticelle è presente un gradiente di concentrazione degli elementi evaporati, e in particolare dei metalli di transizione in quanto evaporati in vuoto. La differenza risiede nella pressione presente nella camera al momento dell'evaporazione. Durante le evaporazioni in alto vuoto la bassa pressione fa sì che le particelle evaporate si muovano in regime balistico, ossia approssimativamente in linea retta, in quanto sono trascurabili gli urti con le particelle presenti nell'at-

mosfera della camera; il risultato è quindi che le ombre di deposizione sono particolarmente nette. D'altra parte durante le evaporazioni in atmosfera di elio, in cui la pressione è più elevata, sono possibili moti convettivi per cui la traiettoria seguita dalle particelle evaporate non è più retta, per cui le ombre di deposizione non sono altrettanto nette rispetto al caso precedente.

## 4.3 Caratterizzazione morfologica e composizionale

### 4.3.1 MgPd49

La crescita di questo campione è avvenuta evaporando in successione prima magnesio in flusso di gas inerte (7mln/min) poi palladio in alto vuoto ($\sim 10^{-5}$ Pa). Come detto in precedenza, questo è l'unico campione in cui non vi sono sostanziali variazioni della concentrazione relativa di magnesio e metallo di transizione nelle varie zone del campione.

#### Analisi morfologica

Un'immagine SEM del campione cresciuto su substrato di silicio si può osservare in figura 4.3. Sono visibili le particelle di magnesio, mentre non si riescono ad osservare quelle di palladio a causa della loro ridotta dimensione. La microanalisi conferma comunque la presenza degli elementi magnesio, palladio e ossigeno.

Un'analisi TEM mostra invece anche una copertura omogenea di particelle di palladio, come si può osservare in figura 4.4, dove sono mostrate una visione d'insieme ed un particolare di una particella di magnesio ricoperta di palladio del campione cresciuto su reticella *holey carbon* 2A.

Un'analisi statistica della dimensione delle particelle, effettuata sull'immagine in figura 4.4(a) ha mostrato una dimensione media delle particelle di magnesio di (28±13)nm. La dimensione delle particelle è stata valutata misurando il diametro di una circonferenza inscritta alla faccia delle particelle rivolta verso l'osservatore. Un istogramma riferito a questa analisi si può osservare in figura 4.5.

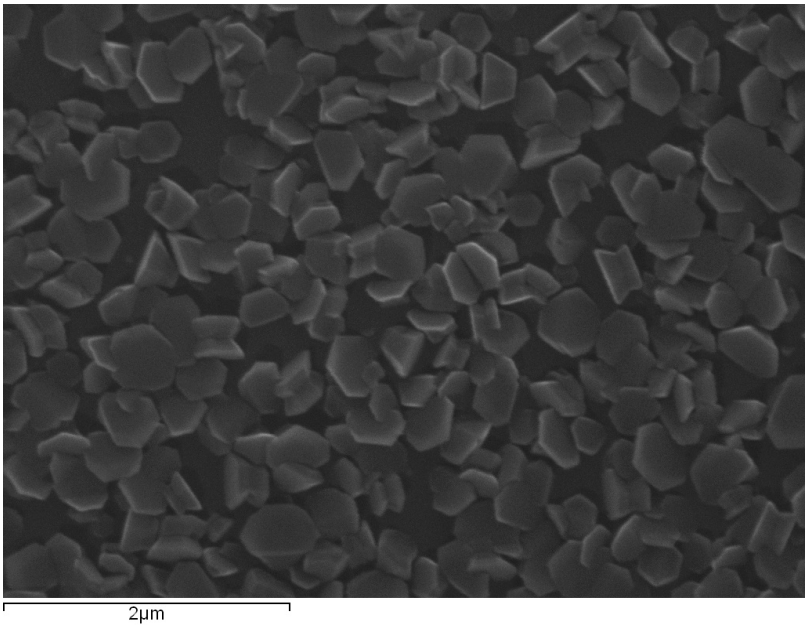
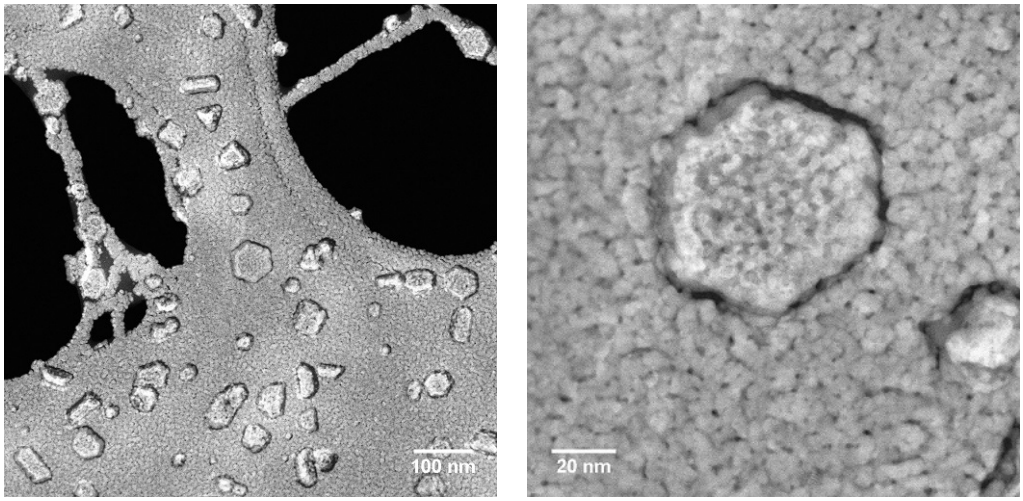



Figura 4.3: Immagine SEM del campione MgPd49 su substrato di silicio.




(a) Visione d'insieme del campione (b) Dettaglio particella Mg

Figura 4.4: Immagine HAADF-STEM di particelle di magnesio e palladio depositate su reticella A2 *holey carbon*.

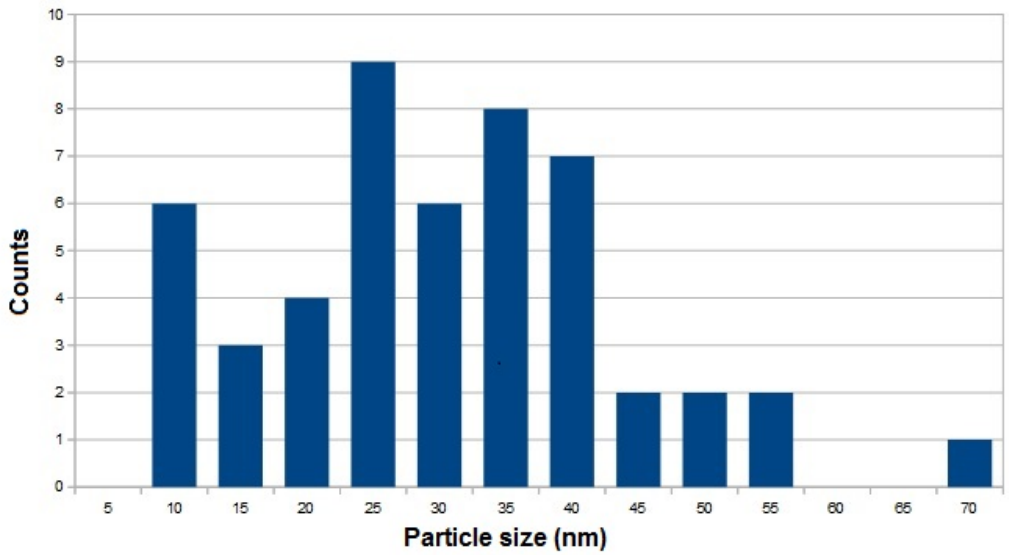



Figura 4.5: Istogramma delle occorrenze delle dimensioni delle particelle di magnesio.

### 4.3.2 MgPd77

La crescita di questo campione è avvenuta evaporando in successione prima magnesio in flusso di gas inerte (7mln/min) poi palladio in alto vuoto ($\sim 10^{-5}$ Pa).

Un'immagine SEM del campione cresciuto su substrato di silicio si può osservare in figura 4.6.

Si possono individuare le particelle di magnesio ($\sim$400nm), e le particelle di palladio ($\sim$20nm) visibili su alcune facce delle particelle di magnesio di inclinazione favorevole per il contrasto. Le particelle di magnesio sono riconoscibili in quanto presentano una morfologia sfaccettata, e un abito cristallino che riflette le simmetrie di ordine 6 della cella elementare. Un'analisi statistica ha mostrato una dimensione media delle particelle di magnesio di (280$\pm$80)nm. La microanalisi ha confermato la presenza degli elementi magnesio, palladio e ossigeno.

#### Analisi morfologica (reticella A8 *holey carbon*)

In questo campione, a differenza del precedente, è presente un gradiente della concentrazione relativa tra magnesio e metallo di transizione; ciò permette di individuare le tre zone: ombreggiata, intermedia e sovraesposta, come si può osservare in figura 4.7.

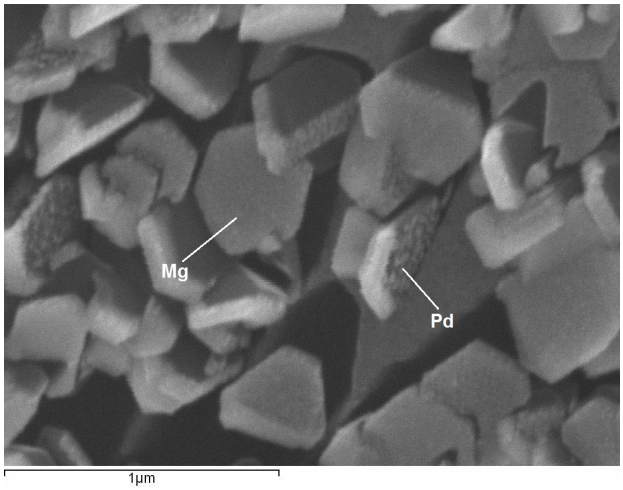



Figura 4.6: Immagine SEM del campione MgPd77 su substrato di silicio

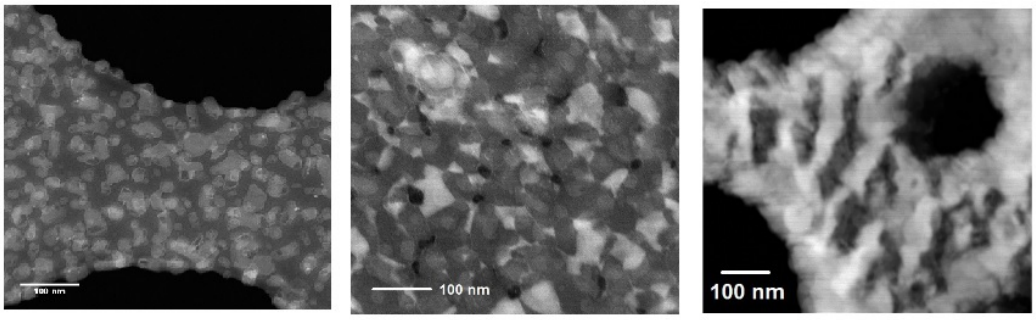



Figura 4.7: Immagini HAADF-STEM della reticella A8 che mostrano la differenza nella concentrazione degli elementi evaporati in tre zone rappresentative: ombreggiata (a sinistra), intermedia (al centro) e sovraesposta (a destra)

Un'analisi TEM della reticella *holey carbon* ha mostrato, come si può vedere in figura 4.8, un profilo di diffrazione tipicamente policristallino, nel quale sono stati indicizzati i contributi delle varie fasi presenti.

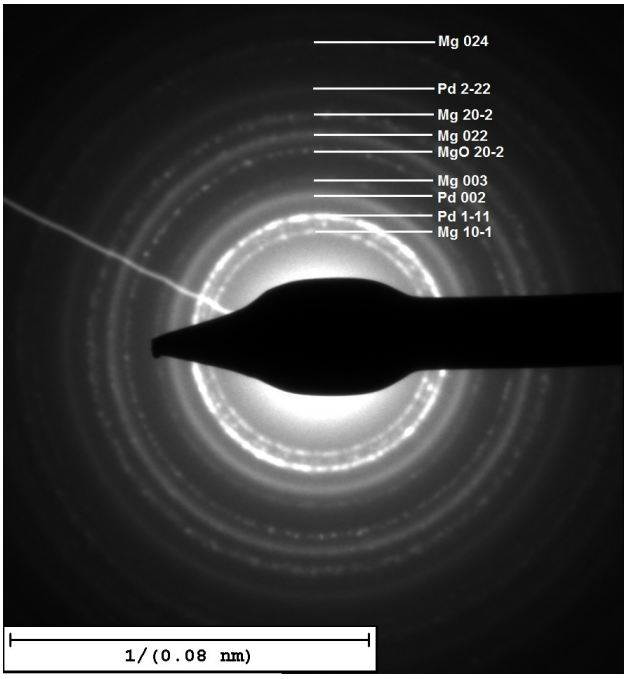
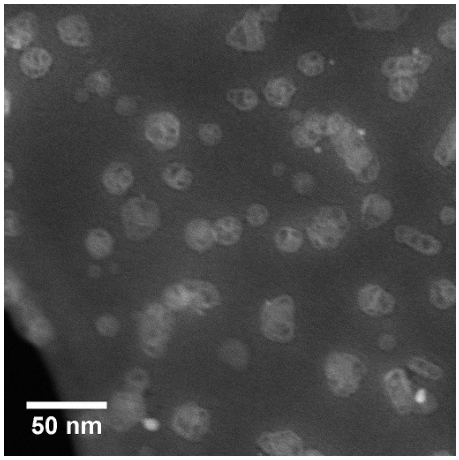



Figura 4.8: Immagine TEM SAED del campione MgPd77 su reticella *holey carbon*

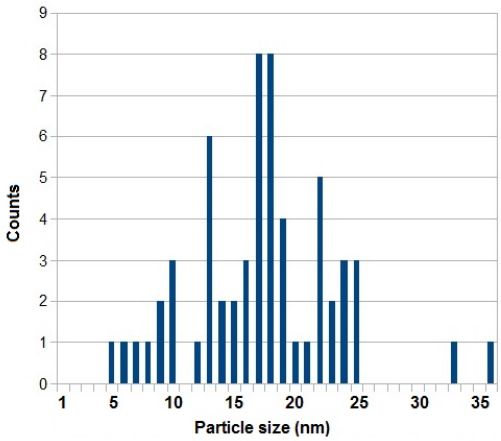
In figura 4.9(a) si può osservare un'immagine HAADF-STEM della zona ombreggiata, dove è possibile distinguere chiaramente le particelle di magnesio. Su questa area è stata effettuata un'analisi statistica della dimensione delle particelle, da cui è emersa una dimensione media di (18±6)nm; l'istogramma delle occorrenze è mostrato in figura 4.9(b). La dimensione media delle particelle di magnesio evaporate su substrato di carbonio (reticella) risulta di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella calcolata per le particelle evaporate su substrato di silicio.

### Analisi composizionale (reticella A8 *holey carbon*)

Un'analisi EFTEM ha mostrato, come si può vedere in figura 4.11, come il segnale dell'ossigeno sia morfologicamente legato alla superficie esterna delle particelle di magnesio, oltre che al carbonio costituente la reticella. Questo si può vedere in particolare nell'immagine del canale dell'ossigeno, nel bordo inferiore del supporto in carbonio della reticella (come evidenziato dal mar-




(a) Immagine HAADF-STEM




(b) Distribuzione dimensioni delle particelle

Figura 4.9: Particelle di magnesio depositate su reticella *holey carbon* (zona ombreggiata).

ker), dove le particelle di magnesio sporgono da esso. Una sovrapposizione dei segnali di carbonio e ossigeno (figura 4.12(a)) e di carbonio e magnesio (figura 4.12(b)) evidenzia maggiormente questo comportamento. Queste immagini dimostrano quindi la presenza di un guscio di magnesio e ossigeno attorno al nucleo di Mg, ad indicare una struttura di tipo core-shell.

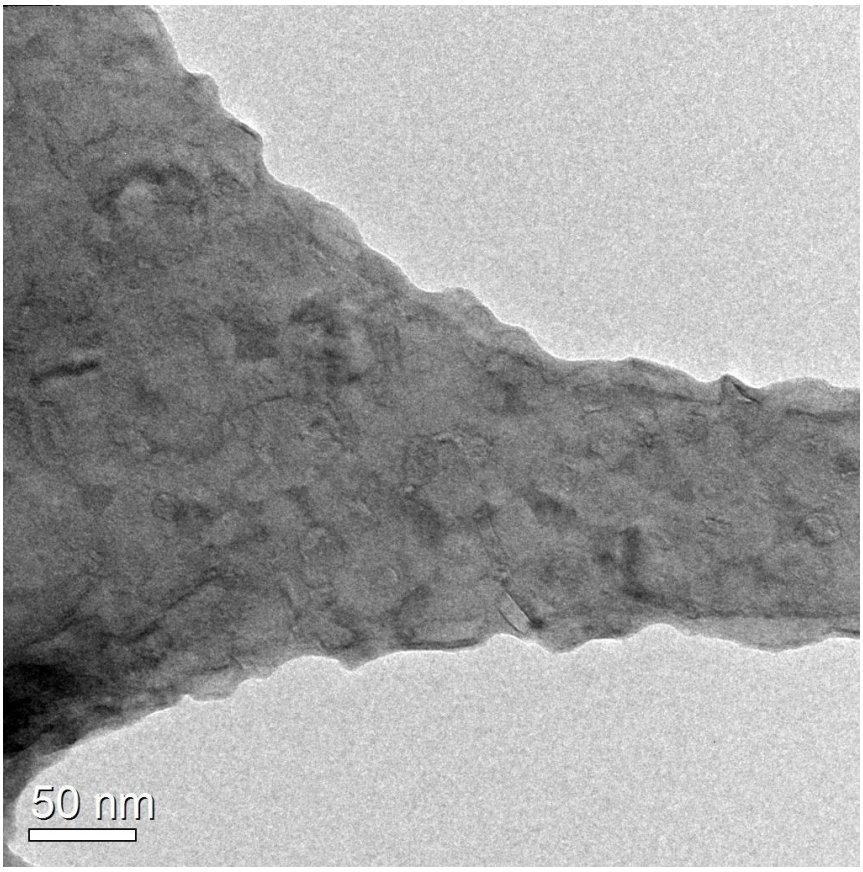



Figura 4.10: Immagine TEM del campione MgPd77 su reticella *holey carbon* (zona ombreggiata)

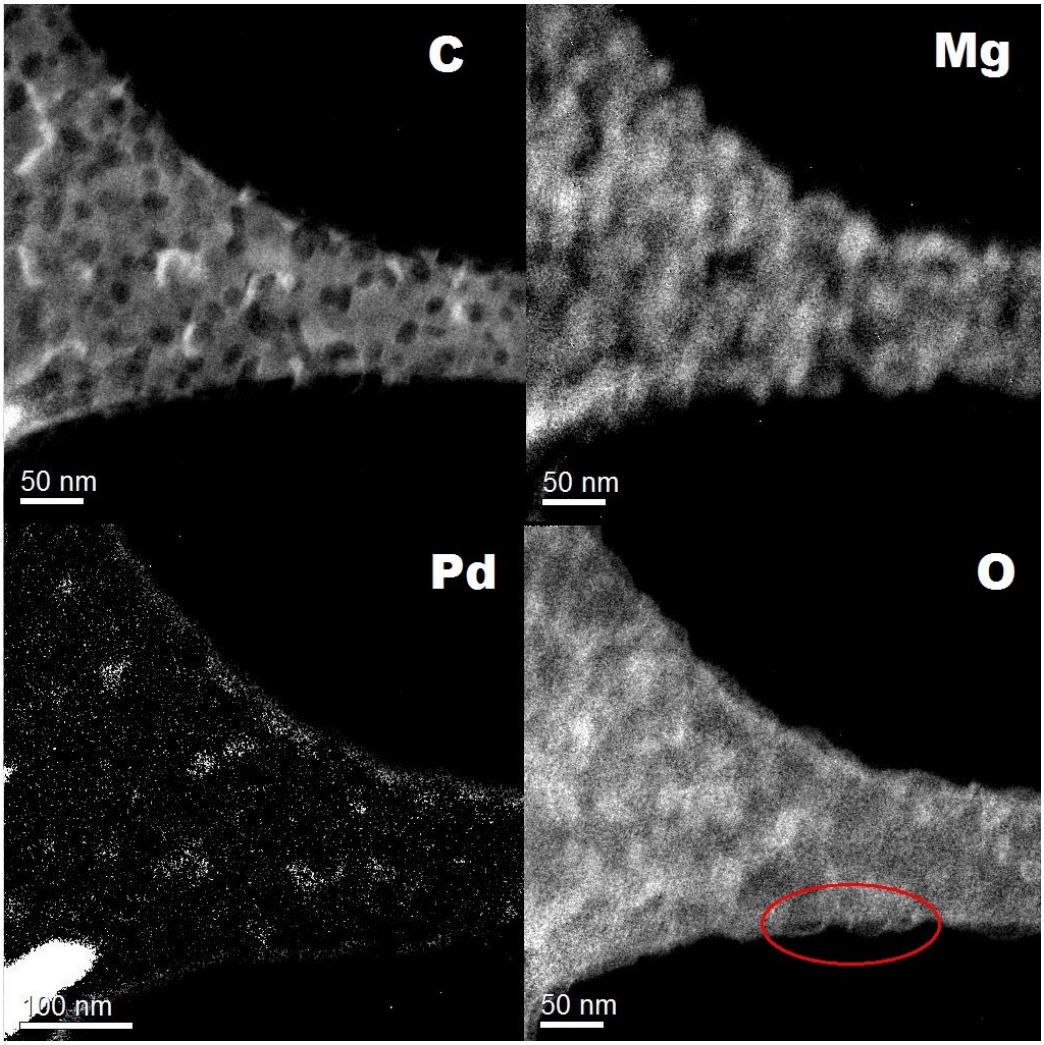
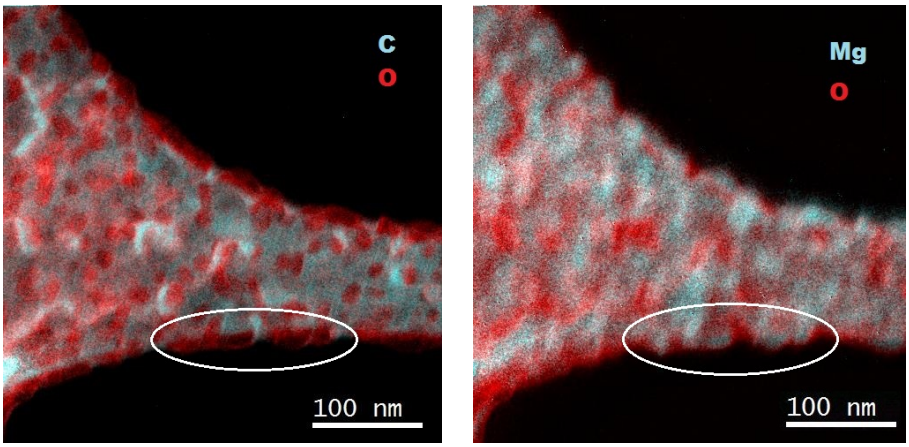



Figura 4.11: Immagini EFTEM, riferite alla stessa zona dell'immagine precedente, dei canali di C, Mg, Pd, O, del campione MgPd77 su reticella *holey carbon* (zona ombreggiata).




(a) Sovrapposizione canali C e O (b) Sovrapposizione canali Mg e O

Figura 4.12: Analisi EFTEM, sovrapposizione canali C, O e Mg, O.

Una scansione HAADF-STEM con mappatura EDX (figura 4.13) ha mostrato invece come il palladio, nella zona con esposizione intermedia, tenda a distribuirsi mostrandosi secondo due caratteristiche differenti, in alcune zone in forma di nanoparticelle isolate mentre in altre a formare una copertura su aree estese.

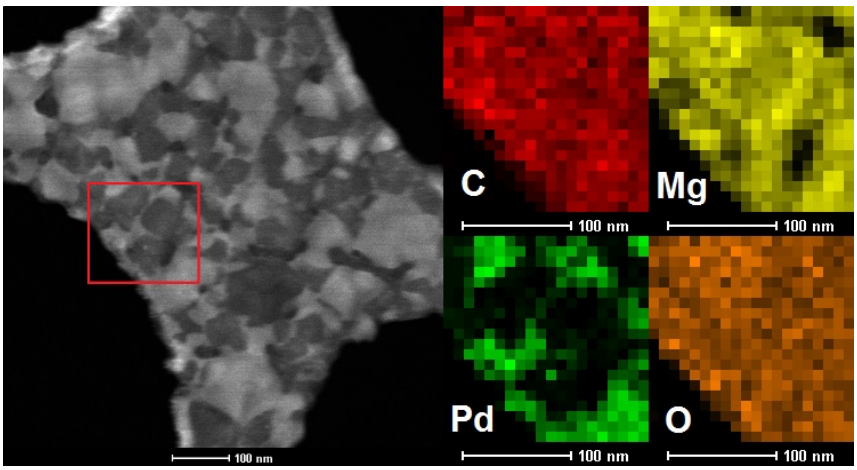
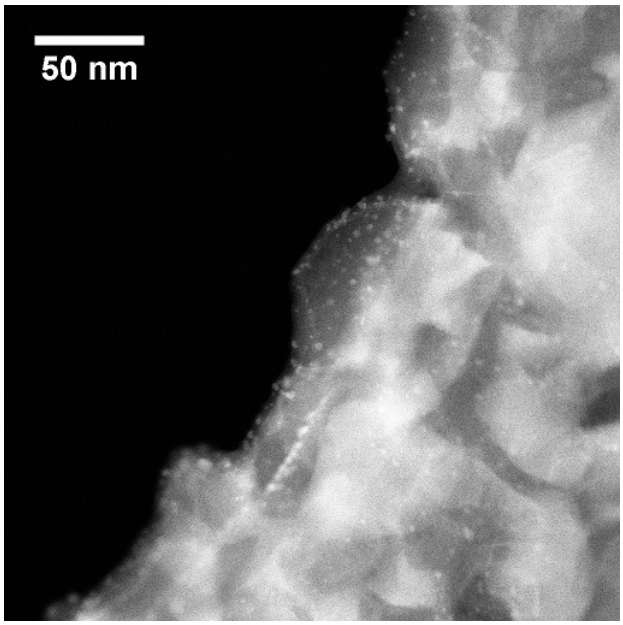
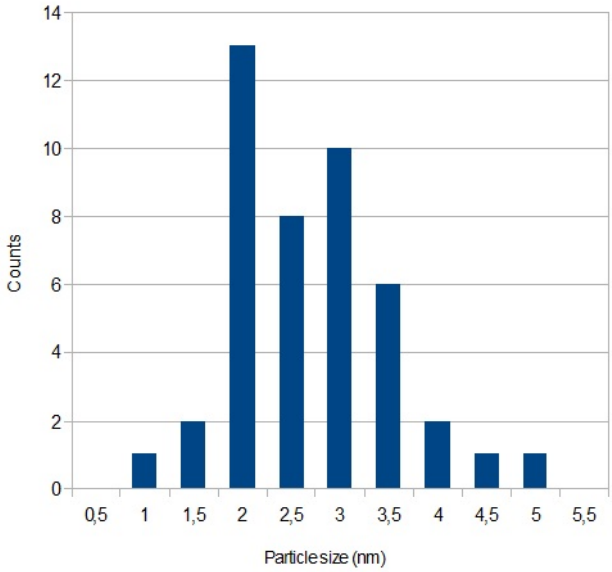



Figura 4.13: Immagine HAADF-STEM e mappe EDX degli elementi del campione MgPd77 su reticella *holey carbon* (zona intermedia)

In zone relativamente meno esposte al palladio invece, si ha solo la formazione di nanoparticelle, come si può osservare in figura 4.14(a). Da un'analisi statistica effettuata sull'area di quest'ultima immagine, è emerso che le particelle di palladio hanno una dimensione media di (2,9±0,8)nm.




(a) Immagine HAADF-STEM




(b) Distribuzione dimensioni delle particelle di palladio

Figura 4.14: Nanoparticelle di palladio depositate su magnesio.

### Analisi cristallografica (reticella A8 *holey carbon*)

Un'analisi cristallografica ha mostrato la presenza della fase MgO nel campione. Fino ad ora era emersa solamente la compresenza dei due elementi nel guscio delle particelle, l'analisi cristallografica consente invece di riconoscere la struttura cristallina del composto MgO, e di confermare la presenza di un guscio di ossido di magnesio. L'area analizzata è mostrata in figura 4.15 mentre l'analisi cristallografica è mostrata in figura 4.16. Da quest'ultima emerge la presenza dell'asse di zona [001] del MgO.

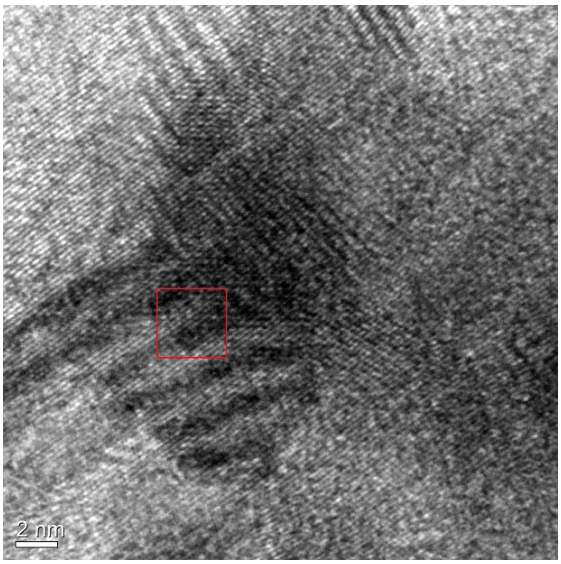



Figura 4.15: Immagine HRTEM del campione, il quadrato rosso indica l'area sulla quale è stata calcolata la FFT

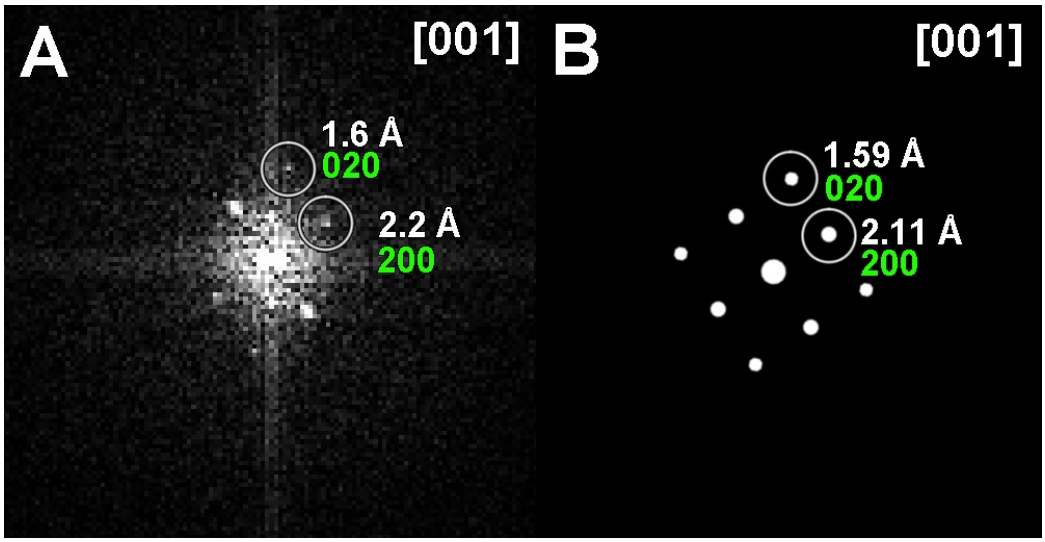



Figura 4.16: Sulla sinistra FFT dell'area selszionata nell'immagine precedente, sulla destra asse di zona [001] del MgO calcolato.

### Analisi morfologica (reticella A6 *Formwar + carbon*)

Questo campione appartiene alla stessa serie di crescita del precedente, la differenza sta però nel substrato, che in questo caso è una reticella di Formwar e carbonio non forata.

Anche in questo caso è presente un gradiente della concentrazione relativa tra magnesio e metallo di transizione, è quindi ancora una volta possibile individuare le tre zone: ombreggiata, intermedia e sovraesposta, come si può osservare in figura 4.17.

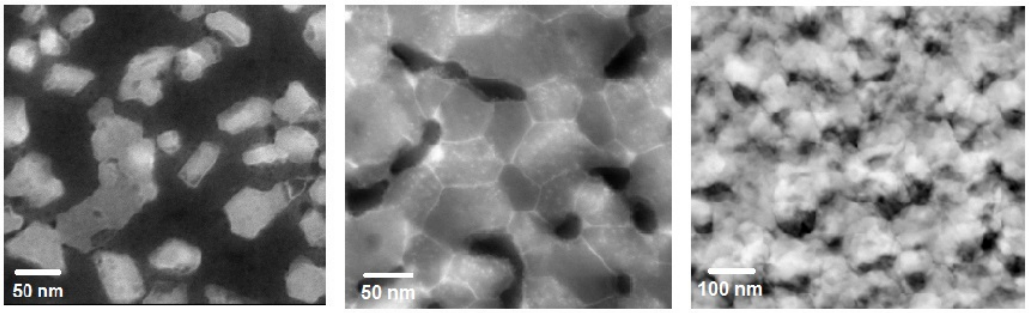



Figura 4.17: Immagini HAADF-STEM della reticella A6 che mostrano la differenza nella concentrazione degli elementi evaporati in tre zone rappresentative: ombreggiata (a sinistra), intermedia (al centro) e sovraesposta (a destra)

**Analisi composizionale (reticella A6 *Formwar + carbon*)**

Sono state effettuate analisi EDX, EFTEM ed EELS nella zona intermedia e nella zona ombreggiata del campione. Un'analisi EDX effettuata nella zona intermedia del campione mostra che il palladio tende a segregare preferenzialmente alle interfacce tra le particelle di magnesio, dove probabilmente la nucleazione è favorita ed avviene quindi una nucleazione di tipo eterogeneo; questo emerge sia nella mappa HAADF-STEM se supponiamo che le zone più chiare siano tali per via della presenza di palladio, sia nella mappa EDX del palladio dove si nota una correlazione tra la presenza di palladio e le interfacce tra le particelle di magnesio. In figura è possibile attribuire le zone più chiare al palladio in quanto essendo una scansione HAADF-STEM si ha sensibilità in Z (numero atomico) e il palladio è l'elemento con il numero atomico più alto tra gli elementi presenti nel campione. Inoltre il segnale di ossigeno è principalmente legato alla reticella stessa, in quanto il segnale è pressoché uniforme e non emerge una chiara correlazione con le particelle di magnesio o con le interfacce tra di esse. Questo si può osservare in figura 4.18.

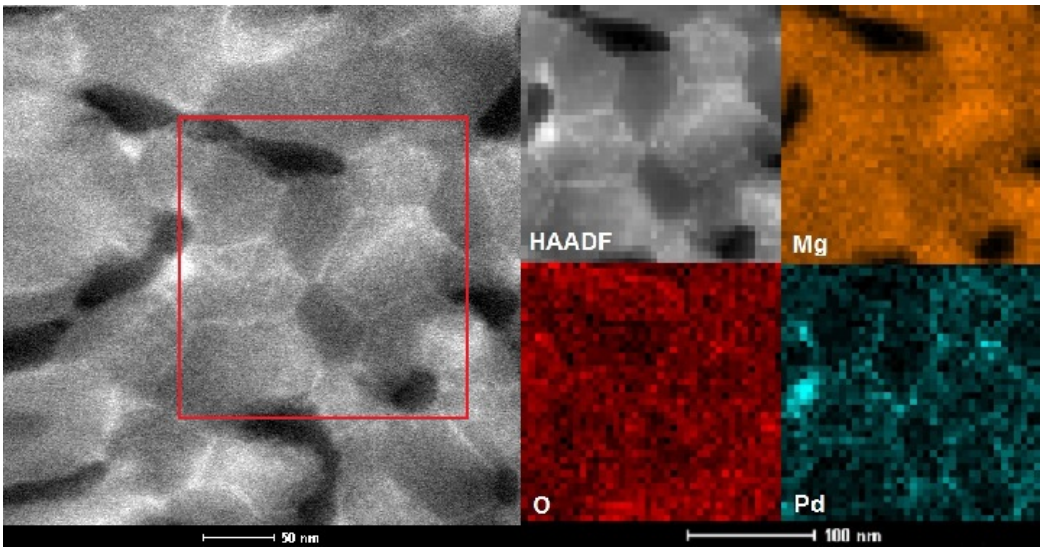



Figura 4.18: Immagine HAADF-STEM dell'area di interesse (zona intermedia) a sinistra, mappa HAADF-STEM e mappe EDX degli elementi Mg, O, Pd a destra.

Un'analisi EELS nella zona ombreggiata ha confermato la presenza degli elementi attesi, ossia magnesio, ossigeno e carbonio. Dalla stessa zona sono state ottenute immagini EFTEM (figura 4.19) che consentono di correlare il segnale di ossigeno con i bordi esterni delle particelle di magnesio, mostrando

quindi la presenza di un guscio che ci si aspetta essere di MgO. Non emerge una particolare correlazione tra il segnale dell'ossigeno e le interfacce tra le particelle di magnesio. Nella stessa figura si può vedere come il segnale del palladio sia essenzialmente rumore, e questo conferma appunto che ci si trova nella zona ombreggiata.

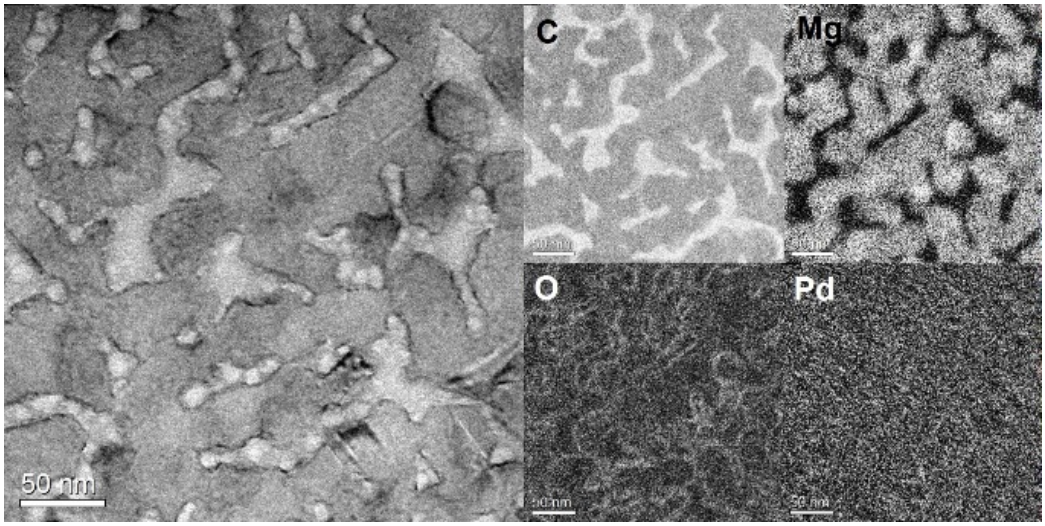



Figura 4.19: Immagine TEM (zona ombreggiata) a sinistra, immagini EFTEM degli elementi C, Mg, O e Pd a destra.

Un'immagine che mostra la sovrapposizione dei segnali di carbonio, magnesio e ossigeno è mostrata in figura 4.20.

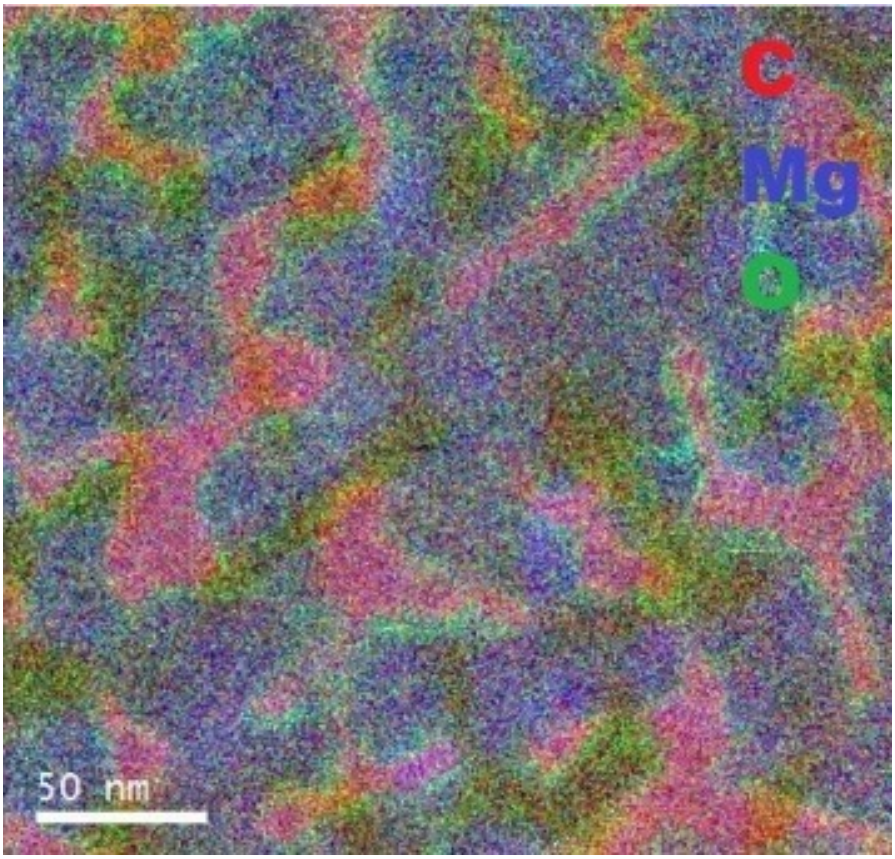



Figura 4.20: Immagine EFTEM in falsi colori della stessa area di interesse dell'immagine precedente, che mostra la sovrapposizione dei segnali di C, Mg e O.

Vengono infine mostrate in figura 4.21 mappe EELS di una particella di magnesio nella zona ombreggiata, che appare ″svuotata″. L'immagine mostra un guscio di ossigeno e magnesio ma non si ha segnale di magnesio proveniente dall'interno della particella; questo suggerisce che alcune particelle di magnesio, inizialmente ricoperte da un guscio di ossigeno e magnesio, tendano poi a svuotarsi del magnesio e che di esse rimanga solo il guscio di MgO. Questo appena descritto è una manifestazione dell'effetto Kirkendall alla nanoscala. L'effetto Kirkendall consiste nel flusso di vacanze, e successiva formazione di un vuoto, in un sistema binario, a causa della differenza di diffusività alle interfacce tra le due fasi. In questo caso nanoparticelle di magnesio vengono esposte ad ossigeno e si viene quindi a creare un'interfaccia tra Mg e MgO; per bilanciare il flusso di Mg uscente dalla particella, un flusso di vacanze accompagna il flusso di MgO entrante nella particella[1]. Una volta raggiunta la supersaturazione di vacanze all'interno della particella, viene a crearsi un "vuoto", che è appunto ciò che riusciamo ad osservare nelle mappe EELS.

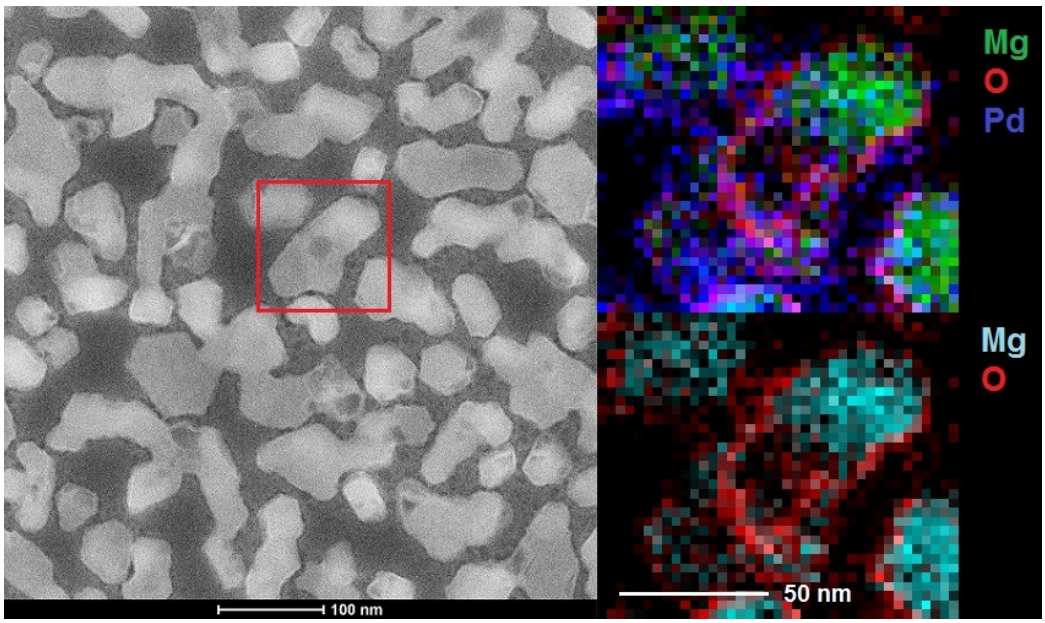



Figura 4.21: Immagine HAADF-STEM della zona di interesse (zona ombreggiata) a sinistra, sovrapposizioni di mappe EELS degli elementi Mg, O e Pd a destra.

**Analisi cristallografica (reticella A6 *Formwar + carbon*)**

Un'analisi cristallografica ha mostrato la presenza delle fasi MgO ed Mg nel campione. Per quanto riguarda l'MgO, l'area analizzata è mostrata in figura 4.22 mentre l'analisi cristallografica, dalla quale emerge la presenza dell'asse di zona [001] del MgO, è mostrata in figura 4.23.

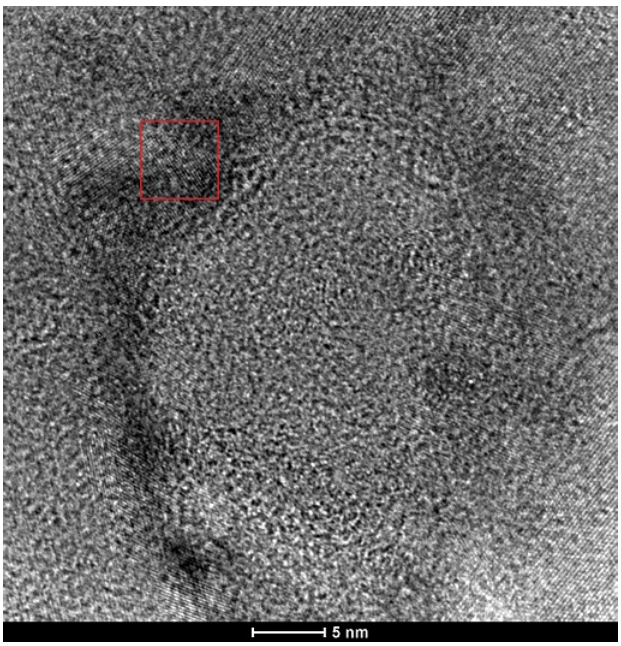



Figura 4.22: Immagine HRTEM del campione, il quadrato rosso indica l'area dalla quale è stata calcolata la FFT

Per quanto riguarda invece il Mg, l'area analizzata è mostrata in figura 4.24 mentre l'analisi cristallografica, dalla quale emerge la presenza dell'asse di zona [001] del Mg, è mostrata in figura 4.25. In questo caso si ha un contributo monocristallino da un'area relativamente estesa, di 20nm di lato.

In figura 4.26 sono invece mostrate tre particelle adiacenti, di cui è stata calcolata la FFT. Ciascuna si presenta in forma monocristallina e presenta un'orientazione cristallina (del Mg) differente dalle altre due.

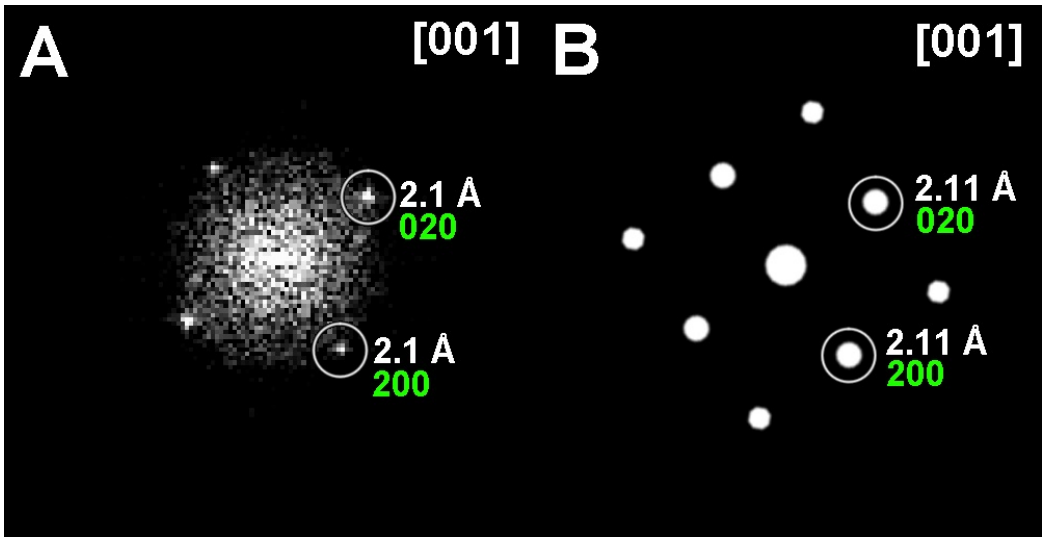



Figura 4.23: Sulla sinistra FFT dell'area selezionata nell'immagine precedente, sulla destra asse di zona [001] del MgO calcolato.

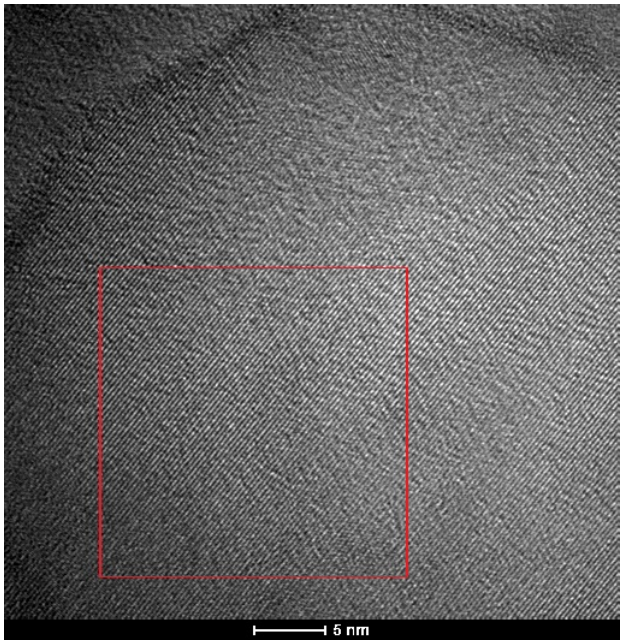



Figura 4.24: Immagine HRTEM del campione, il quadrato rosso indica l'area dalla quale è stata calcolata la FFT

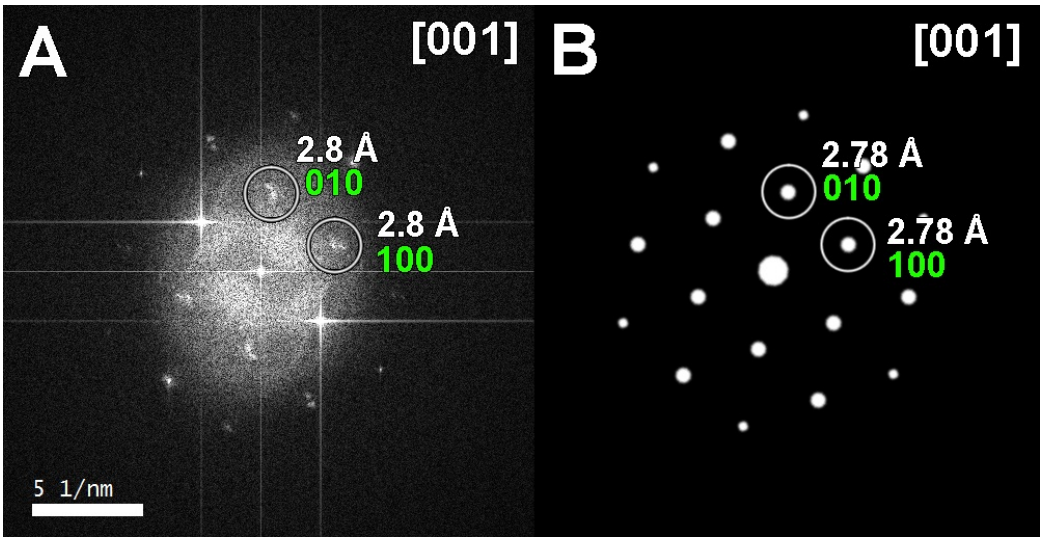



Figura 4.25: Sulla sinistra FFT dell'area selezionata nell'immagine precedente, sulla destra asse di zona [001] del Mg calcolato.

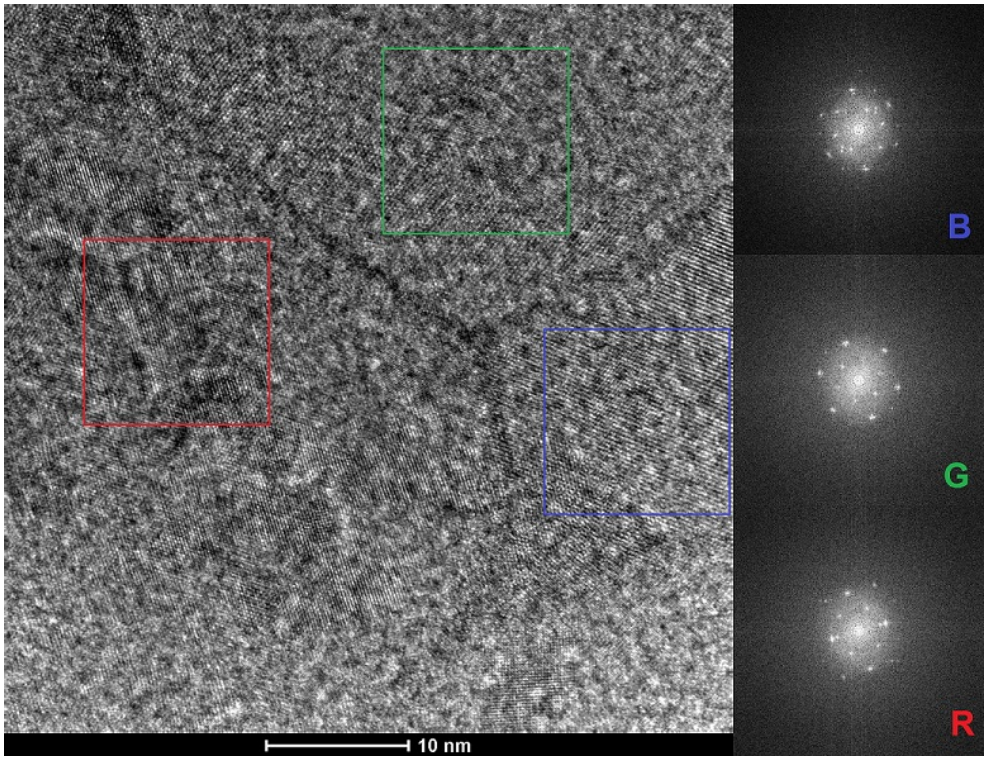



Figura 4.26: Sulla sinistra immagine HRTEM di tre particelle di Mg adiacenti, sulla destra FFT delle aree selezionate.

### Analisi morfologica (reticella A7 *Formwar + carbon*) idrogenata

Questo campione appartiene alla stessa serie di crescita del precedente, anche il substrato è lo stesso del precedente, la differenza sta però nel fatto che questo campione, una volta avvenuta la deposizione, è stato sottoposto ad un trattamento di idrogenazione che consiste nel rimanere per 4 ore in atmosfera di idrogeno ($1.4x10^3$ Pa $H_2$) a una temperatura di 90°C.

Anche in questo caso è presente un gradiente della concentrazione relativa tra magnesio e metallo di transizione, è quindi ancora una volta possibile individuare le tre zone: ombreggiata, intermedia e sovraesposta, come si può osservare in figura 4.27.

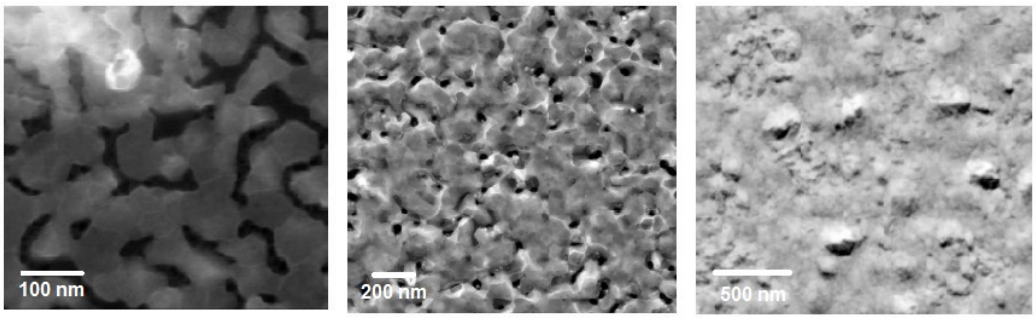



Figura 4.27: Immagini HAADF-STEM della reticella A7 che mostrano la differenza nella concentrazione degli elementi evaporati in tre zone rappresentative: ombreggiata (a sinistra), intermedia (al centro) e sovraesposta (a destra)

### Analisi composizionale (reticella A7 *Formwar + carbon*) idrogenata

Sono state effettuate analisi EDX nella zona intermedia del campione. Una mappa EDX è mostrata in figura 4.28, dove si può vedere che il segnale dell'ossigeno corrisponde principalmente ai bordi esterni delle particelle di magnesio, e non alle interfacce tra di esse, e il palladio è invece correlato alle particelle di magnesio stesse. Non emergono sostanziali differenze tra questo campione e quello corrispondente non idrogenato.

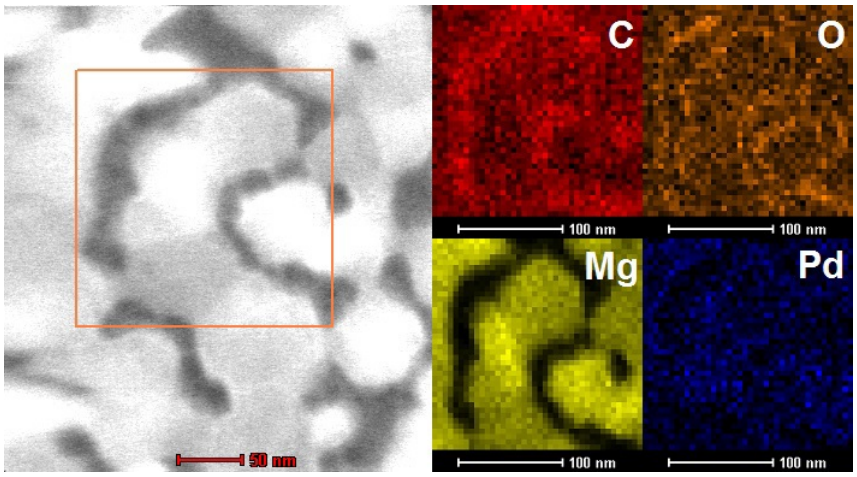



Figura 4.28: Immagine HAADF-STEM dell'area di interesse (zona intermedia) a sinistra, mappa HAADF-STEM e mappe EDX degli elementi C, Mg, O, Pd a destra.

### Analisi cristallografica (reticella A7 *Formwar + carbon*) idrogenata

Un'analisi cristallografica ha mostrato la presenza della fase Mg nel campione. L'area analizzata è mostrata in figura 4.29 mentre l'analisi cristallografica, grazie alla quale è stato individuato l'asse di zona [001] del magnesio, è mostrata in figura 4.30.

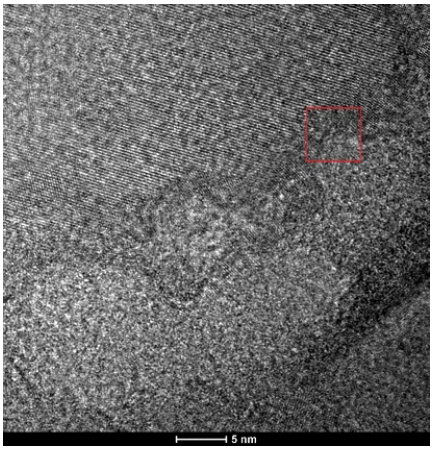



Figura 4.29: Immagine HRTEM del campione, il quadrato rosso indica l'area dalla quale è stata calcolata la FFT

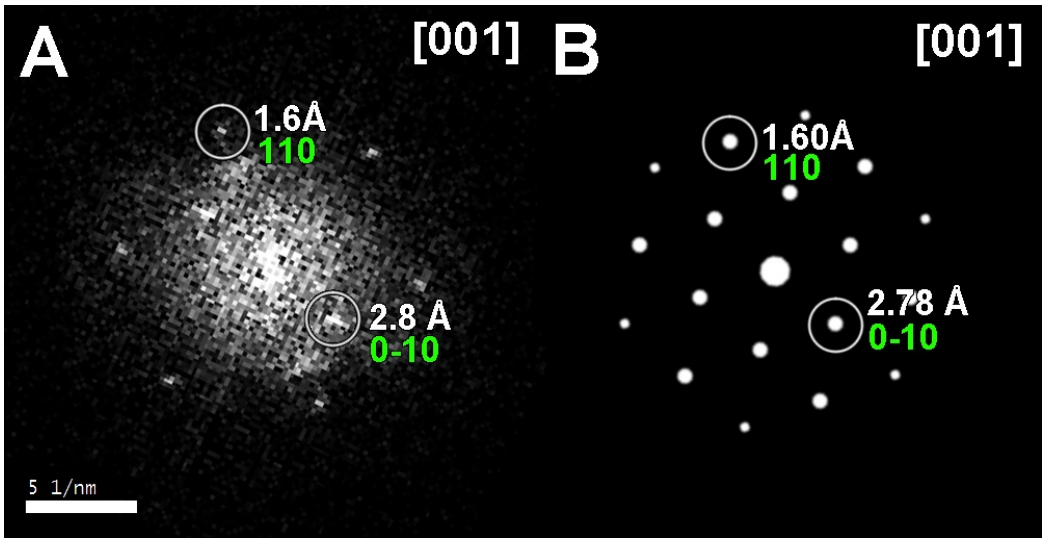



Figura 4.30: Sulla sinistra FFT dell'area selszionata nell'immagine precedente, sulla destra asse di zona [001] del Mg calcolato.

### 4.3.3 MgPd78

La crescita di questo campione, a differenza dei campioni precedenti, è avvenuta evaporando simultaneamente magnesio e palladio, in flusso di gas inerte (65mln/min). La concentrazione relativa dei due elementi è quindi costante in tutto il campione, ciò che varia tra le zone ombreggiata, intermedia e sovraesposta è però la densità di materiale depositato.

Un'immagine SEM del campione cresciuto su substrato di silicio si può osservare in figura 4.31.

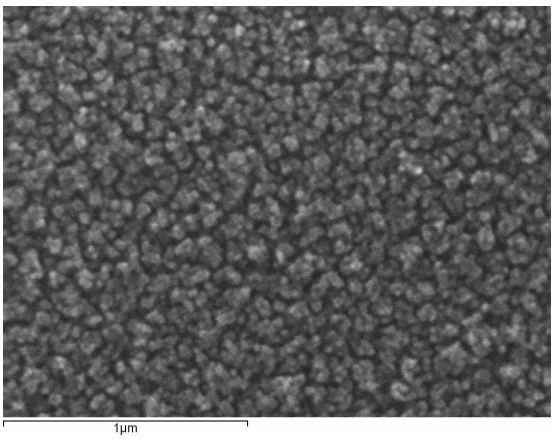
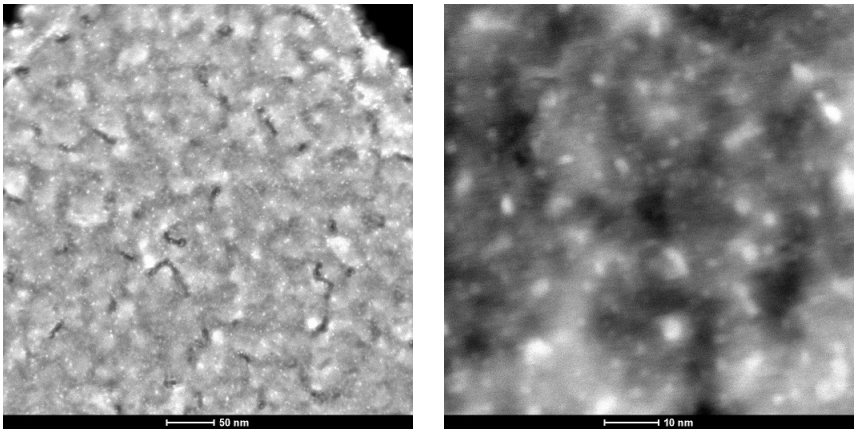



Figura 4.31: Immagine SEM del campione MgPd78 su substrato di silicio

Si possono individuare particelle di dimensioni nanometriche, che non presentano un abito cristallino né simmetrie riconoscibili. La microanalisi ha confermato la presenza degli elementi magnesio, palladio e ossigeno. Un'analisi statistica ha mostrato una dimensione media delle particelle di (45±11)nm. La dimensione media delle particelle ottenute evaporando simultaneamente magnesio e palladio risulta di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella calcolata per le particelle ottenute da evaporazioni non simultanee, considerando il caso di evaporazione su substrato di silicio.

### Analisi morfologica (reticella B8 *holey carbon*)

In questo campione non è presente un gradiente della concentrazione relativa tra magnesio e metallo di transizione. Come mostrato in figura 4.32 le particelle non presentano contorni ben definiti e mostrano una copertura abbastanza uniforme del substrato. Emerge inoltre un caratteristica puntiforme nella distribuzione del palladio, come già visto precedentemente nel campione A8, potendo attribuire alle zone più chiare nell'immagine la presenza di palladio.




(a) Visione d'insieme (b) Dettaglio

Figura 4.32: Immagini HAADF-STEM che mostrano la particolare distribuzione puntiforme del palladio

### Analisi composizionale (reticella B8 *holey carbon*)

Sul campione sono state effettuate analisi EDX. Una mappa HAADF-STEM è mostrata in figura 4.33. In figura 4.34 sono invece mostrate mappe EDX ottenute analizzando l'area rettangolare indicata nella figura precedente, quest'area è stata scelta in quanto le particelle sporgono rispetto alla

reticella e si riesce quindi ad escludere il segnale di quest'ultima. Queste mappe mostrano che il segnale dell'ossigeno è correlato a quello del magnesio e in particolare alle superfici esterne delle particelle, e che il palladio è anch'esso correlato al magnesio ma il suo segnale decade prima di raggiungere i bordi delle particelle. Da ciò si può dedurre che palladio e magnesio sono finemente dispersi su scala nanometrica e che si ha un guscio di magnesio ed ossigeno. Non c'è una netta separazione tra magnesio e palladio.

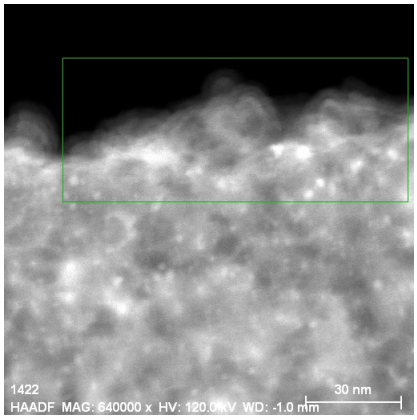



Figura 4.33: Mappa HAADF-STEM del campione B8, il rettangolo verde indica l'area dalla quale sono state ottenute le mappe EDX

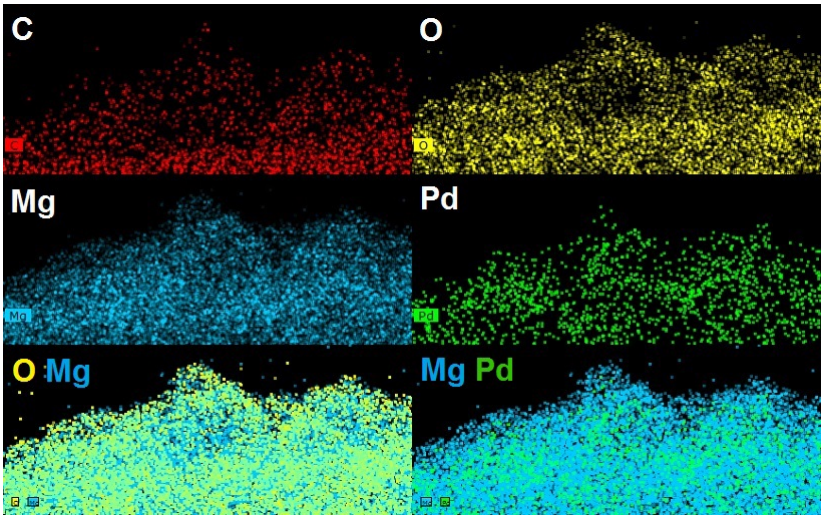



Figura 4.34: Mappe EDX degli elementi C, O, Mg, Pd e sovrapposizioni dei segnali di Mg, O e Mg, Pd.

### Analisi cristallografica (reticella B8 *holey carbon*)

Un'analisi cristallografica ha mostrato la presenza delle fasi Pd e MgO nel campione. Per quanto riguarda il Pd l'area analizzata è mostrata in figura 4.35 e l'analisi cristallografica, mediante la quale è stato individuato l'asse di zona [101] del palladio, è mostrata in figura 4.36. La presenza di palladio in forma cristallina FCC non esclude che possano comunque essere presenti fasi composte Mg-Pd, le quali potrebbero essere rivelate da un'analisi di diffrazione a raggi X.

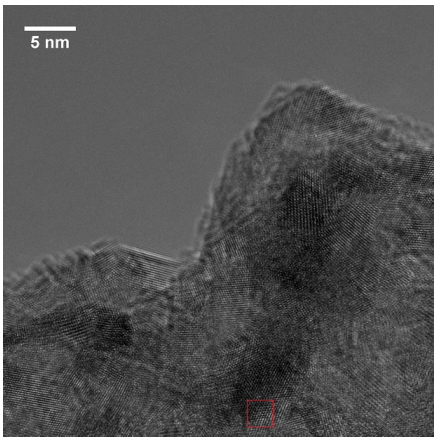



Figura 4.35: Immagine HRTEM del campione, il quadrato rosso indica l'area dalla quale è stata calcolata la FFT

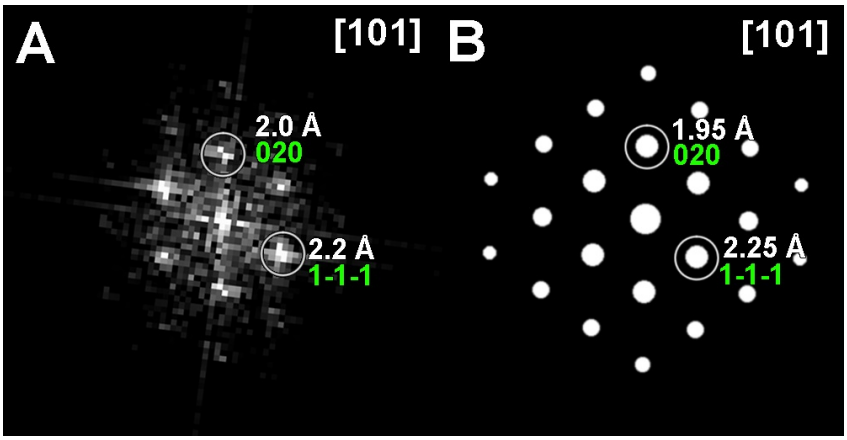



Figura 4.36: Sulla sinistra FFT dell'area selezionata nell'immagine precedente, sulla destra asse di zona [101] del Pd calcolato.

Per quanto riguarda invece l'MgO l'area analizzata è mostrata in figura 4.37 e l'analisi cristallografica, dalla quale emerge l'asse di zona [001] dell'MgO, è mostrata in figura 4.38. Non è stata individuata la fase cristallina del magnesio, questo comunque non indica necessariamente che non sia presente. Le analisi effettuate calcolando la FFT sulle immagini HRTEM interessano zone molto limitate del campione, per rivelare tutte le fasi presenti ed avere un'informazione media sul campione sarebbe necessario effettuare diffrazione elettronica a più larga scala oppure diffrazione a raggi X.

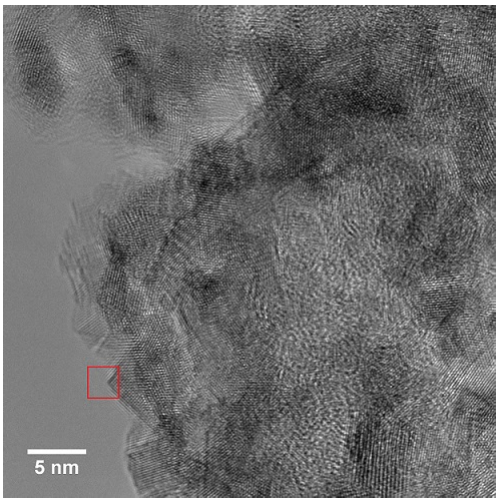



Figura 4.37: Immagine HRTEM del campione, il quadrato rosso indica l'area dalla quale è stata calcolata la FFT

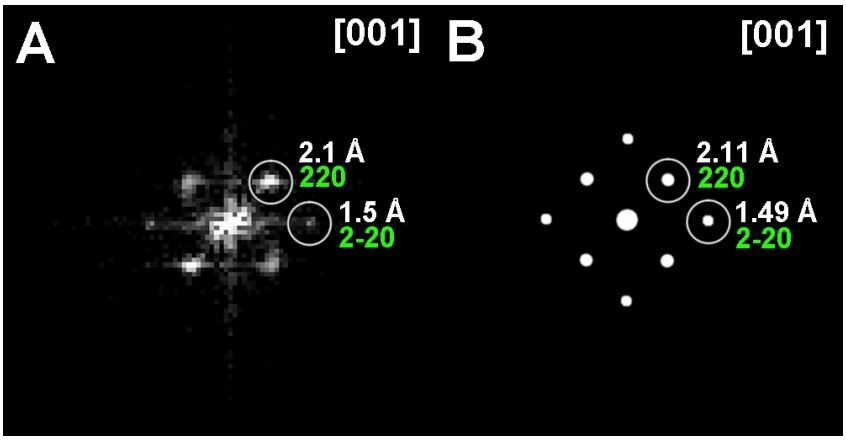



Figura 4.38: Sulla sinistra FFT dell'area selezionata nell'immagine precedente, sulla destra asse di zona [001] del MgO calcolato.

### 4.3.4 MgTi75

La crescita di questo campione è avvenuta evaporando simultaneamente magnesio e titanio in flusso di gas inerte (65mln/min). Come nel campione precedente, la concentrazione relativa dei due elementi è pressoché costante in tutto il campione, ciò che varia tra le zone ombreggiata, intermedia e sovraesposta è la densità di materiale depositato.

Un'immagine SEM del campione cresciuto su substrato di silicio si può osservare in figura 4.39.

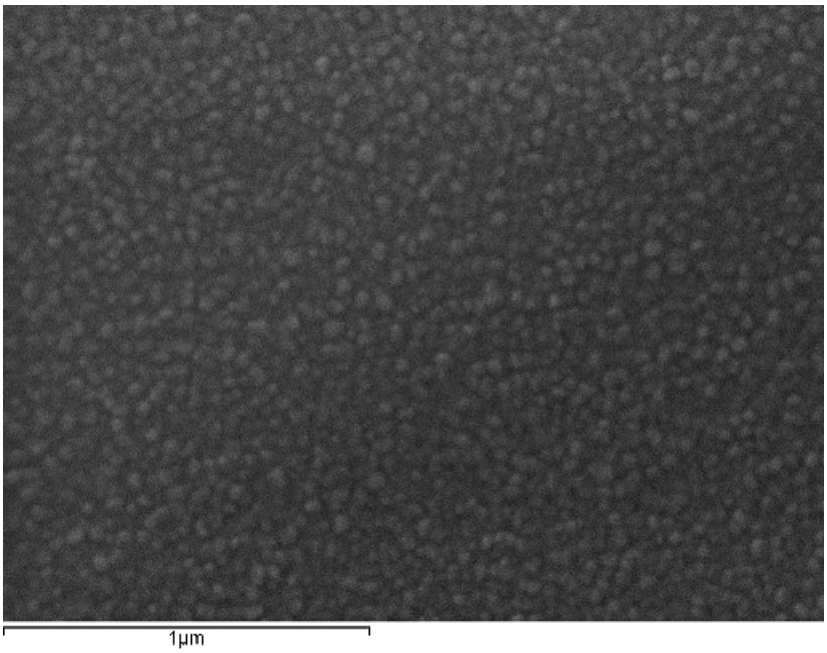



Figura 4.39: Immagine SEM del campione MgTi75 su substrato di silicio.

Anche in questo caso si possono individuare particelle di dimensioni nanometriche, che non presentano un abito cristallino né simmetrie riconoscibili. La microanalisi ha confermato la presenza degli elementi magnesio, titanio e ossigeno. Un'analisi statistica ha mostrato una dimensione media delle particelle di (28±7)nm.

#### Analisi morfologica (reticella D3 *holey carbon*)

In questo campione non è presente un gradiente della concentrazione relativa tra magnesio e metallo di transizione. Come mostrato in figura 4.32 le particelle non presentano contorni ben definiti e mostrano una copertura abbastanza uniforme del substrato.

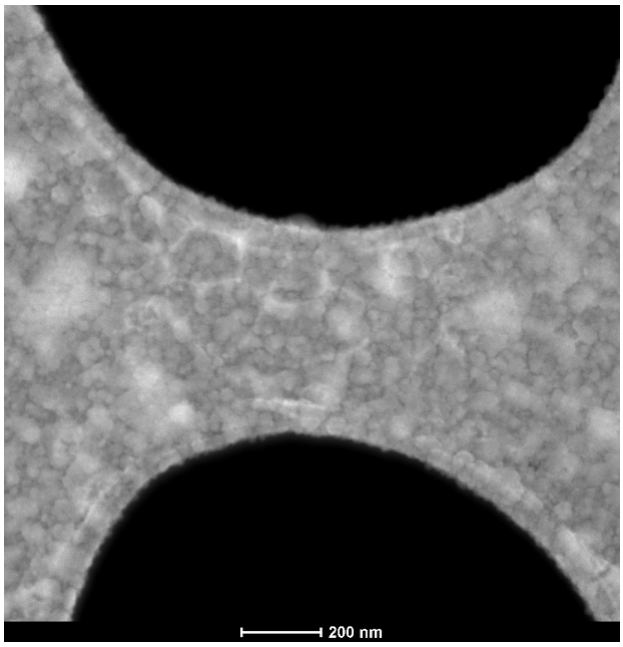



Figura 4.40: Mappa HAADF-STEM del campione D3

### Analisi composizionale (reticella D3 *holey carbon*)

Sul campione sono state effettuate analisi EDX. Una mappa HAADF-STEM è mostrata in figura 4.41. In figura 4.42 sono invece mostrate mappe EDX ottenute analizzando l'area delimitata da un rettangolo verde indicata nella figura precedente. Queste mappe mostrano caratteristiche del tutto simili a quelle del campione precedente, il segnale dell'ossigeno è correlato a quello del magnesio e in particolare alle superfici esterne delle particelle, e il titanio è anch'esso correlato al magnesio ma il suo segnale decade prima di raggiungere i bordi della particella. Titanio e magnesio sono quindi finemente dispersi su scala nanometrica e non segregati, e le particelle mostrano un guscio di magnesio e ossigeno. Le zone più chiare nell'immagine HAADF-STEM sono correlate alla presenza di titanio, come si deduce dal segnale del titanio nelle mappe EDX e come comunque ci si aspetta da un'immagine HAADF-STEM essendo il Ti l'elemento con in più alto numero atomico tra quelli presenti.

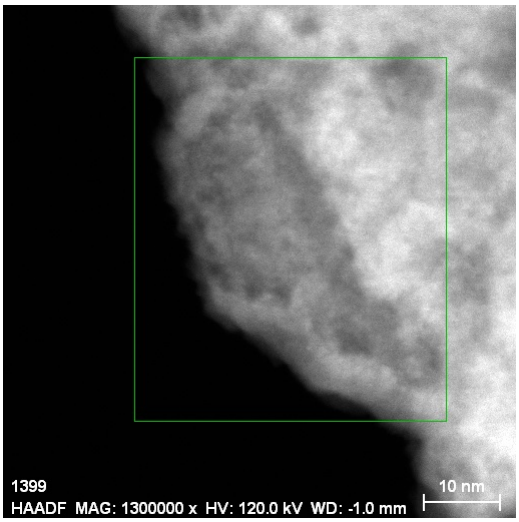



Figura 4.41: Mappa HAADF-STEM del campione D3, il rettangolo verde indica l'area dalla quale sono state ottenute le mappe EDX

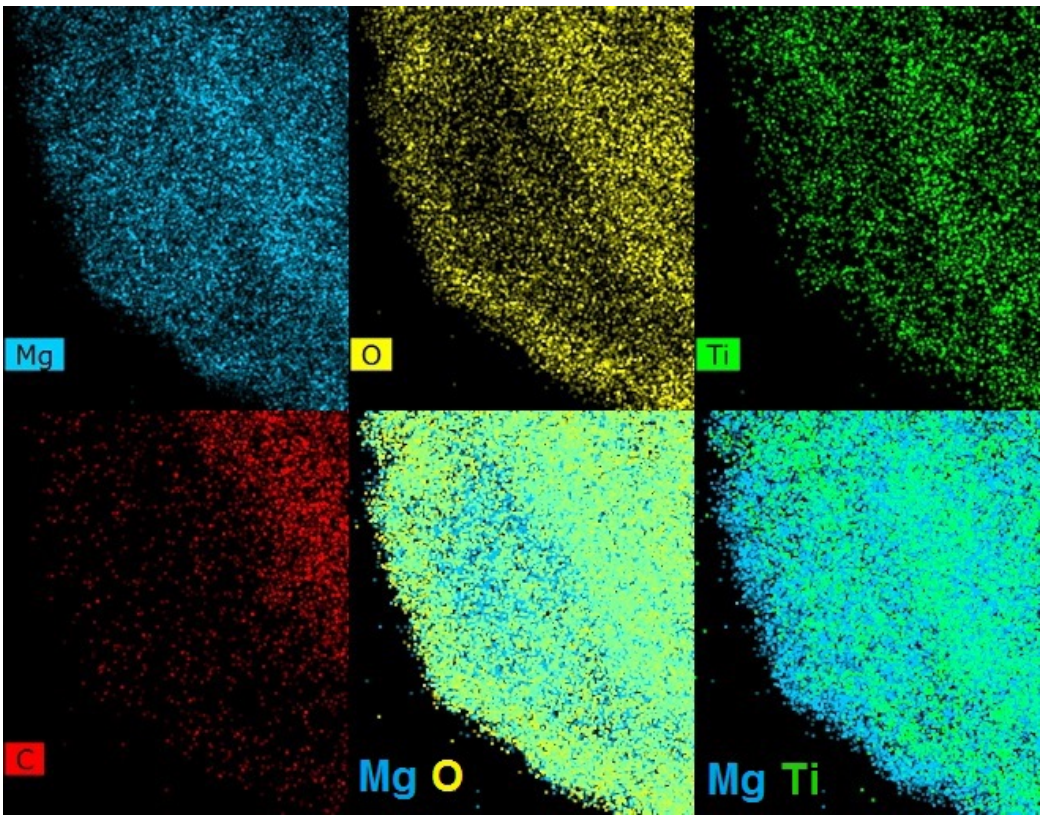



Figura 4.42: Mapp EDX degli elementi C, O, Mg, Ti e sovrapposizioni dei segnali di Mg, O e Mg, Ti.

### Analisi cristallografica (reticella D3 *holey carbon*)

Un'analisi cristallografica ha mostrato la presenza delle fasi Mg, MgO e $TiO_2$ nel campione. Per quanto riguarda il Mg, è stato individuato l'asse di zona [100], l'area analizzata è mostrata in figura 4.43 e l'analisi cristallografica è mostrata in figura 4.44. In questa analisi è anche possibile riconoscere un riflesso proibito (cerchio rosso), che però si ha comunque per via dello scattering elettronico multiplo.

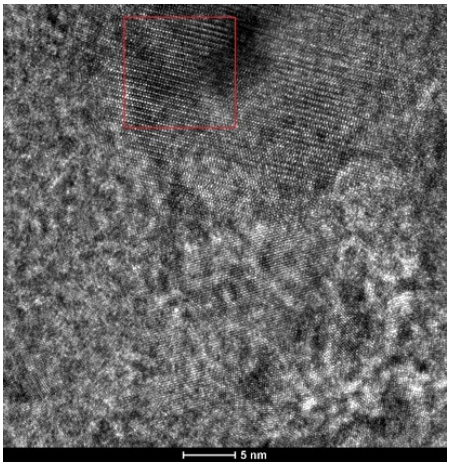



Figura 4.43: Immagine HRTEM del campione, il quadrato rosso indica l'area dalla quale è stata calcolata la FFT

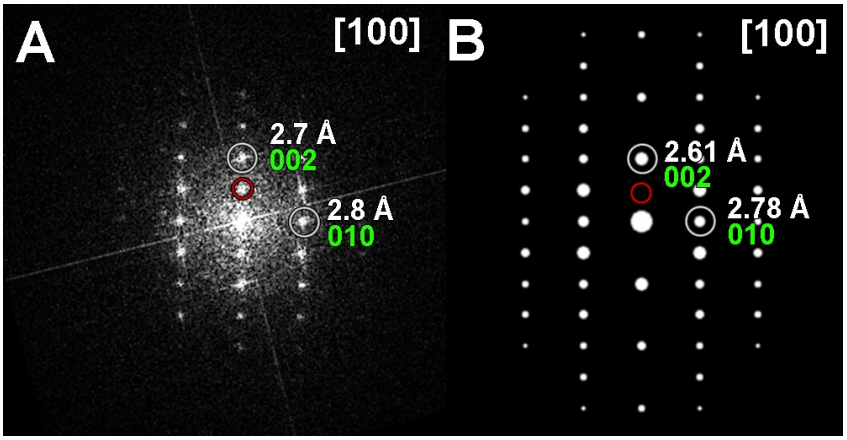



Figura 4.44: Sulla sinistra FFT dell'area selezionata nell'immagine precedente, sulla destra asse di zona [100] del Mg calcolato. Il cerchio rosso indica il riflesso che dovrebbe essere estinto.

Per quanto riguarda invece l'MgO è stato individuato l'asse di zona [001], l'area analizzata è mostrata in figura 4.45 e l'analisi cristallografica è mostrata in figura 4.46.

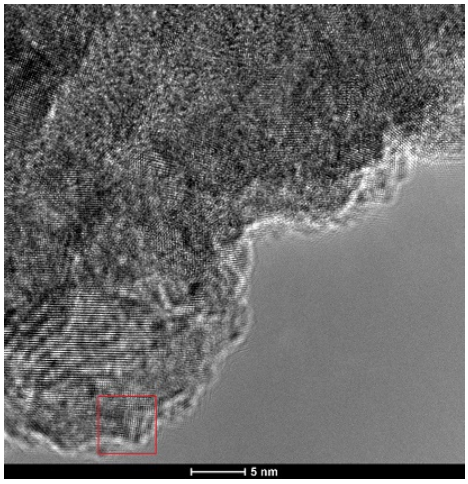



Figura 4.45: Immagine HRTEM del campione, il quadrato rosso indica l'area dalla quale è stata calcolata la FFT

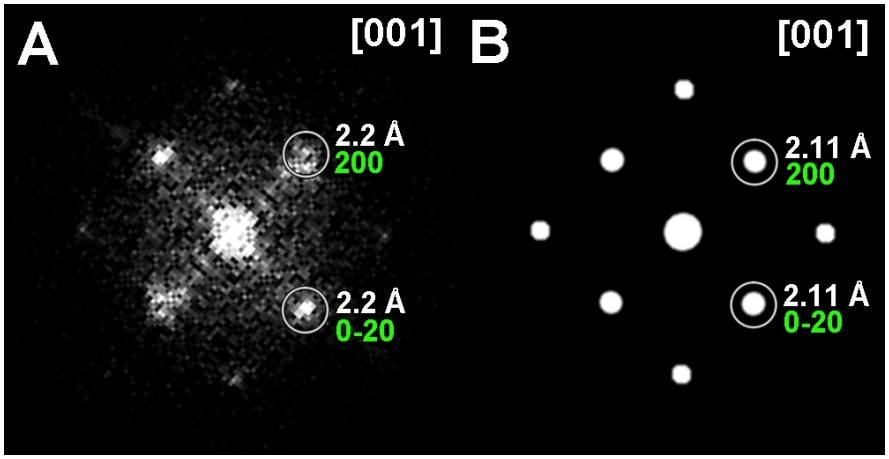



Figura 4.46: Sulla sinistra FFT dell'area selezionata nell'immagine precedente, sulla destra asse di zona [001] del MgO calcolato.

Per quanto riguarda infine il $TiO_2$ è stato individuato l'asse di zona [010] della struttura di tipo rutilo, l'area analizzata è mostrata in figura 4.47 e l'analisi cristallografica è mostrata in figura 4.48.

Da studi su campioni omologhi a quelli analizzati in questo lavoro di tesi, cresciuti nello stesso impianto secondo le stesse condizioni e procedure

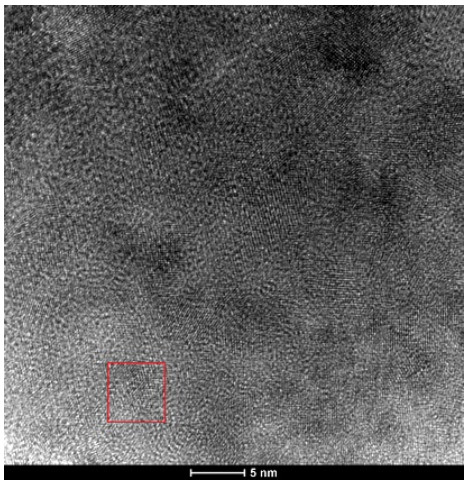



Figura 4.47: Immagine HRTEM del campione, il quadrato rosso indica l'area dalla quale è stata calcolata la FFT

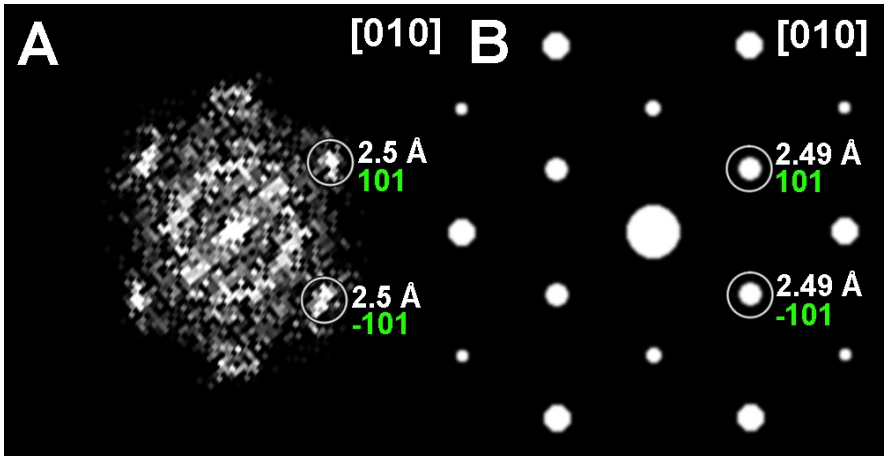



Figura 4.48: Sulla sinistra FFT dell'area selezionata nell'immagine precedente, sulla destra asse di zona [010] del $TiO_2$ di tipo rutilo calcolato.

sperimentali, è emersa la presenza di titanio anche all'interno del reticolo cristallino del magnesio [36]. Dall'analisi di diffrazione a raggi X mostrata in figura 4.49 emerge uno spostamento verso angoli maggiori del terzo picco del magnesio ($\sim 37°$) all'aumentare della percentuale di titanio. Un grafico che riporta l'andamento dei parametri reticolari della cella esagonale del reticolo del magnesio al variare della percentuale di titanio è mostrato in figura 4.50.

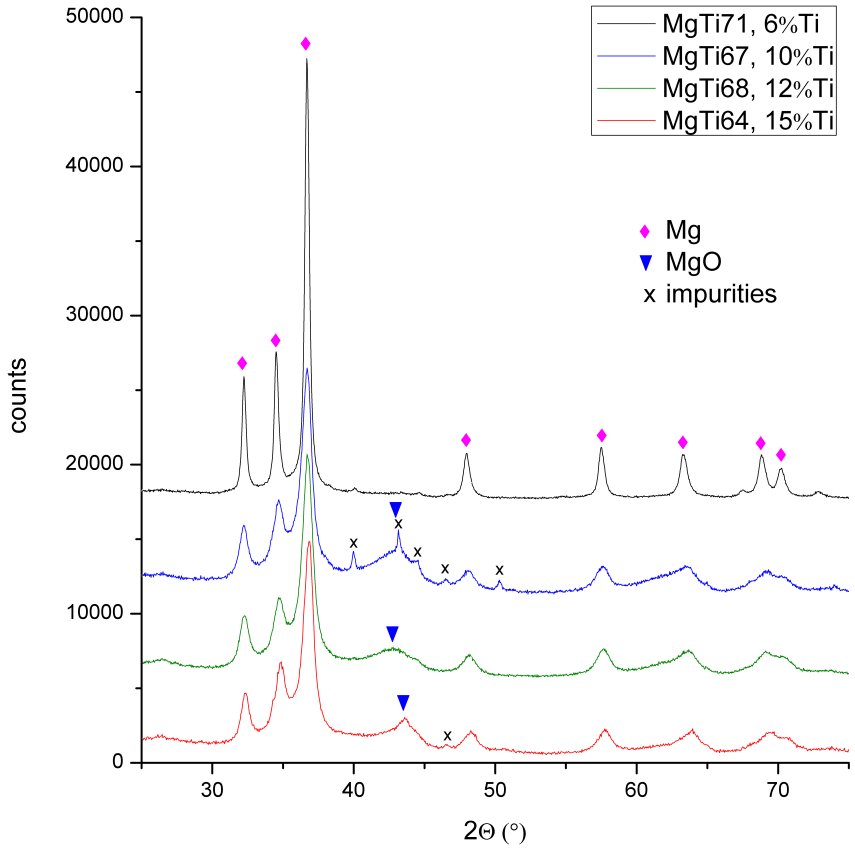



Figura 4.49: Analisi di diffrazione a raggi X su campioni MgTi [36].

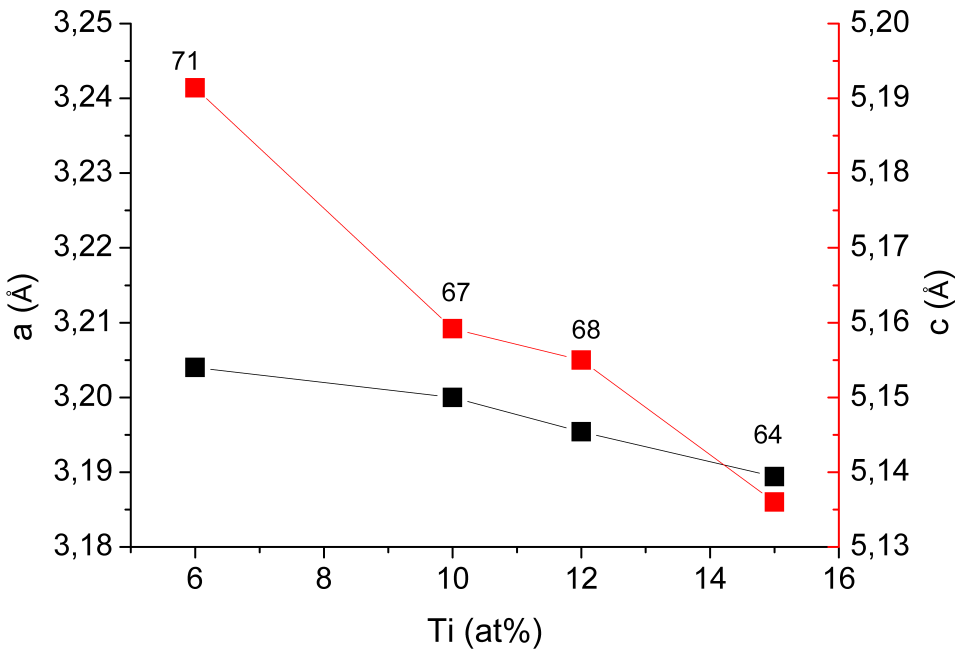



Figura 4.50: Parametri reticolari del reticolo del magnesio al variare della percentuale di titanio [36].

## 4.4 Meccanismi di crescita e coalescenza

Sulla base delle osservazioni, analizziamo nel seguito i possibili processi di crescita del film nanoparticellare di Mg. In una fase successiva alla nucleazione e alla crescita in volo, le particelle vanno a depositarsi sul substrato e continuano a crescere per coalescenza le une con le altre. Questi meccanismi di coalescenza, per quanto riguarda il magnesio, sono stati di seguito analizzati.

Si suppone che la forma più probabile con cui si presenta una particella di magnesio sia quella di prisma a base esagonale, in quanto riflette le simmetrie della cella elementare e poiché è la forma più frequentemente osservata tra le particelle analizzate in questa tesi. Si è calcolata l'energia di superficie, in cui i contributi delle superfici superiore e inferiore ($S_A$) e delle superfici laterali ($S_B$) sono stati pesati tenendo conto delle diverse energie di superficie per le interfacce situate lungo i piani (001) ($E_{001}$=40 meV/Å$^2$), (100) e (010) ($E_{100} = E_{010}$=60 meV/Å$^2$) [37]. Si è quindi calcolato il legame tra il lato l e l'altezza h (per la nomenclatura si osservi figura 4.51) minimizzando l'energia di superficie.

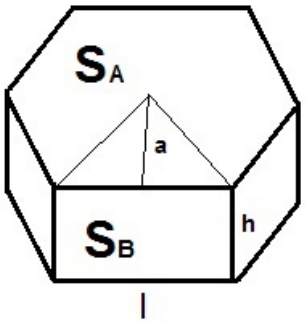



Figura 4.51: Particella di magnesio modello a forma di prisma a base esagonale

Il risultato del calcolo è stato il seguente:

$$l = \frac{h}{\sqrt{3}} \frac{E_{100}}{E_{001}} \tag{4.2}$$

Si è quindi potuta calcolare l'altezza di una tipica particella di Mg di lato l=10nm (per cui il diametro delle circonferenza iscritta sarebbe $\sim 17nm$, utile in quanto non è stato possibile misurarla sperimentalmente, ottenendo h$\sim$11.5nm.

Si è quindi calcolato se, al momento della deposizione sul substrato, fosse energeticamente favorita l'adesione al substrato di una faccia superiore o

inferiore oppure una faccia laterale. Supponiamo che l'interfaccia particella/substrato sia $E_{hkl}^{int} = \alpha E_{hkl}$ con $0 \leq \alpha \leq 1$ uguale per tutti gli hkl. Dai calcoli è emerso che il rapporto tra il guadagno energetico nell'aderire tramite una superficie superiore o inferiore e quello nell'aderire tramite superficie laterale è $\frac{\Delta E_T}{\Delta E_L} = \frac{3}{2}$, per cui preferenzialmente le particelle di magnesio si depositeranno aderendo al substrato con una superficie superiore o inferiore, avendo quindi orientato l'asse di zona [001] perpendicolarmente al substrato.

Successivamente alla deposizione sul substrato la coalescenza delle particelle continua ad avvenire, secondo meccanismi come ad esempio l'*Ostwald-ripening* e il GRIGC (*grain rotation induced grain coalescence*). Il meccanismo Ostwald-ripening consiste in un flusso di materiale da particelle più piccole (aventi maggiore solubilità o tensione di vapore) verso particelle più grandi che "maturano" crescendo in dimensione. Il GRIGC invece consiste, una volta avvenuta l'adesione tra particelle senza però rispettare l'orientazione cristallografica, nella rotazione delle particelle fino ad arrivare ad un match reticolare coerente e all'eliminazione del bordo di grano tra di esse[38].

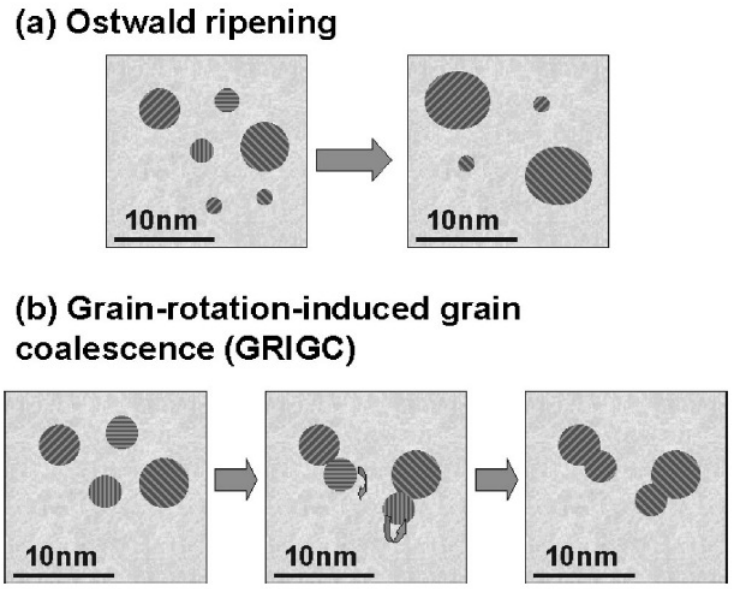



Figura 4.52: Illustrazione del processo Ostwald-ripening (a) e GRIGC (b)[38].

Affinché avvenga la coalescenza tra particelle vicine, è necessario che queste abbiano modo di migrare le une verso le altre. Questa migrazione può essere indotta ad esempio dall'alta temperatura, a causa dell'irraggiamento del crogiolo, oppure dal flusso di particelle incidenti durante l'evaporazione. Un'altra possibile causa di migrazione è il meccanismo autocatalitico proposto da Shirakawa et.al., per cui una migrazione seguita da coalescenza liberi

energia per via della formazione di legami chimici, aumenti la temperatura delle particelle agglomerate, e porti ad ulteriore migrazione [39]. In alcuni casi, trattando particelle molto piccole, questo aumento di temperatura può essere tale da fondere e far cristallizzare le particelle. Durante la coalescenza di due particelle, le due particelle unite hanno un numero di legami chimici maggiore rispetto alle due particelle separate, quindi questo processo è esotermico e la temperatura delle particelle aumenta. L'aumento $\Delta T$ della temperatura delle particelle dopo la coalescenza è dato dall'equazione

$$\Delta T = \frac{\lambda \Delta N_b}{3k_B \times 2n} \tag{4.3}$$

dove $\lambda$ è l'energia di legame per legame chimico, $k_B$ è la costante di Boltzmann, n è il numero di atomi di cui è formata ciascuna particella, e $\Delta N_b = n_{dang}(2S(n) - S(2n))/2$ dove S(n) e S(2n) indicano la superficie della particella prima e dopo l'agglomerazione e $n_{dang}$ indica il numero di legami insoddisfatti per unità di area superficiale[39]. Se la dissipazione di calore al substrato è lenta se confrontata con il tempo necessario alla migrazione, questo meccanismo di riscaldamento può spiegare la migrazione delle particelle durante la deposizione, in cui in flusso di particelle induce una migrazione, che porta a una coalescenza che a sua volta porta ad ulteriore migrazione e coalescenza, dando così luogo ad un processo autocatalitico. Riguardo alla particelle tipica di magnesio presa in esame precedentemente, si è calcolato che una coalescenza tra le facce laterali di due particelle di magnesio di lato l=10nm porterebbe a un rilascio di energia pari a 13.9eV e quindi ad un aumento di temperatura $\Delta T = 15.8K$, non sufficiente a portare ad una migrazione rilevante delle particelle. Un grafico che mostra l'aumento di temperatura dovuto alla coalescenza di particelle di magnesio attraverso facce laterali in funzione del lato delle particelle è mostrato in figura 4.53. Per avere un aumento di temperatura considerevole, dell'ordine dei $10^2$K, si deve avere coalescenza tra particelle di lato inferiore a 1.6nm.

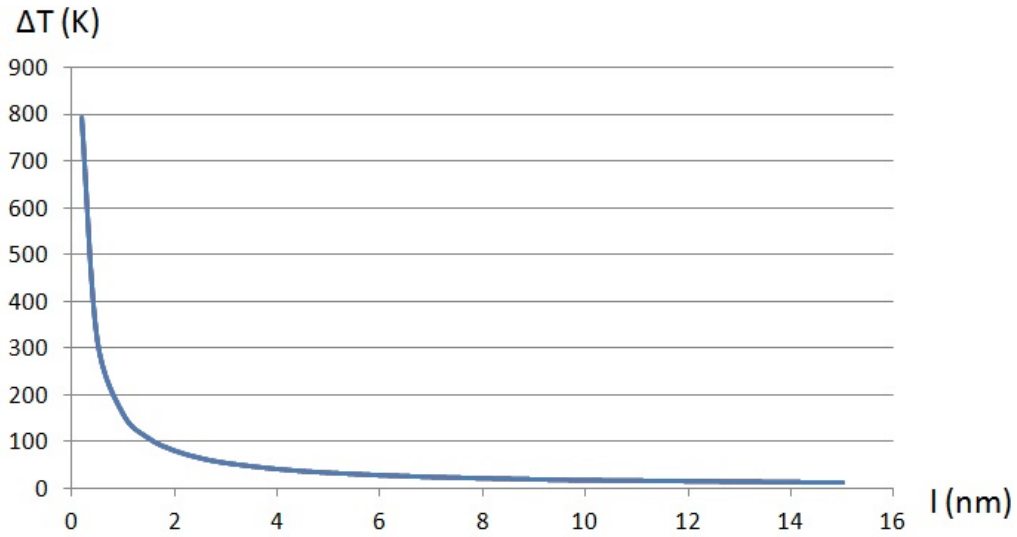



Figura 4.53: Aumento di temperatura $\Delta T$ in funzione del lato l, calcolato per le particelle di magnesio.

# Capitolo 5

# Conclusioni

Nell'ambito di questo lavoro di tesi sono stati cresciuti mediante condensazione in gas inerte (IGC), e analizzati mediante microscopia elettronica in scansione (SEM) e trasmissione (TEM), campioni di magnesio nanostrutturato con decorazione di metalli di transizione (Pd e Ti). Lo scopo della caratterizzazione morfologica e composizionale è stato quello di indagare la struttura delle particelle, con particolare riguardo alle diverse caratteristiche mostrate dagli elementi presenti, la loro mutua distribuzione anche in riferimento alle crescite successive oppure simultanee, e le conseguenze della loro esposizione in atmosfera di ossigeno.

**Dimensioni delle particelle di magnesio** Un'analisi statistica delle dimensioni delle particelle di magnesio ha mostrato una diminuzione di un ordine di grandezza passando da substrato di silicio (280±80 nm, campione MgPd77) a substrato di carbonio (18±6 nm, campione MgPd77). Un risultato simile è stato osservato considerando evaporazione in successione su substrato di silicio (280±80 nm, campione MgPd77) ed evaporazione simultanea su substrato di silicio (45±11 nm, campione MgPd78). La dimensione delle particelle risulta quindi sia legata al substrato, che alla presenza di un metallo di transizione durante l'evaporazione che ne limita l'agglomerazione.

**Strutture core-shell** Sono state osservate strutture di tipo core-shell, ossia caratterizzate dalla presenza di fasi differenti nel nucleo delle particelle rispetto ai bordi. Le analisi cristallografiche hanno evidenziato la presenza di MgO cristallino nei campioni MgPd49, MgPd77 ed MgTi75; questo ossido si trova presso i bordi esterni delle particelle, come confermato dalle mappe EDX ed EELS, e si forma successivamente all'evaporazione, una volta che il campione si trova in atmosfera di ossigeno. La shell di ossido non risulta però presente nei bordi tra particelle adiacenti (MgPd77, reticella A6), che

sono quindi entrate in contatto in un momento antecedente al passaggio in atmosfera di ossigeno.

Il nucleo delle particelle, come emerge dalla mappe EDX ed EELS, è invece caratterizzato dalla presenza di solo magnesio nei campioni con evaporazioni in successione (MgPd49 ed MgPd77), e dalla presenza sia del magnesio che del metallo di transizione nei campioni con evaporazione simultanea (MgPd78 ed MgTi75).

**Hollows** Alcune particelle sono apparse come svuotate, nel senso che della struttura core-shell si è osservato solo il guscio esterno di MgO; questo è emerso dalle mappe EELS del campione MgPd77, reticella A6. Questo risultato è noto, è già emerso in altri studi [1] ed è attribuibile all'effetto Kirkendall alla nanoscala.

**Distribuzione dei metalli di transizione** La distribuzione dei metalli di transizione ha mostrato varie caratteristiche, particolarmente differenti tra i campioni con evaporazione simultanea e quelli con evaporazione in successione. Per quanto riguarda i primi sia Pd che Ti sono stati osservati finemente dispersi all'interno delle particelle di magnesio; nel campione MgTi75 il Ti è stato inoltre individuato in forma di $TiO_2$ ed è quindi presente nella superficie esterna delle particelle. Per quanto riguarda invece i campioni con evaporazione in successione, ad esempio nel campione MgPd77 (reticella A6) è stata osservata segregazione del Pd ai bordi tra le particelle di Mg adiacenti. Inoltre, per via del gradiente di concentrazione del palladio, si è osservato come la sua distribuzione vada da quella di tipo puntiforme nei pressi della zona ombreggiata (caratteristica confrontabile con il campione MgPd49), a una distribuzione in regioni estese e separate in zona intermedia e fino a una copertura completa in zona sovraesposta. Queste caratteristiche sono anche un indice dell'evoluzione della deposizione in momenti successivi.

**Cristallinità della fase Mg** Le analisi cristallografiche hanno mostrato, nei campioni con evaporazione simultanea, domini (particelle o parti di esse) cristallini inferiori in genere ai $10^2 \mathrm{nm}^2$, mentre nei campioni con evaporazione in successione (in particolare la reticella A6 del campione MgPd77) sono emersi domini cristallini dell'ordine dei $10^2 - 10^3 nm^2$ e si sono osservate particelle adiacenti ciascuna monocristallina ma con orientazioni differenti. Quest'ultima caratteristica esclude che le particelle si siano aggregate in volo, ma piuttosto suggerisce che si siano aggregate sul substrato, una volta avvenute condensazione e deposizione.

# Bibliografia


[1] Gopi Khrishnan, *Stability of Magnesium Based Nanoparticles For Hydrogen Storage*, Ph.D. Thesis, Groningen University Press, 2011

[2] Louis Schlapbach, Andreas Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, Nature, Vol.414, 15 November 2001

[3] R.Griessen, *Science and Technology of Hydrogen in Metals*, dispense del corso omonimo, Universiteit Amsterdam, 2002

[4] A.Steinfeld, R.Palumbo, *Solar Thermochemical Process Technology*, Encyclopedia of Physical Science & Technology, R. A. Meyers Ed., Academic Press, Vol. 15, pp. 237-256, 2001

[5] T. Q. Hua et al., *Technical Assessment of Compressed Hydrogen Storage Tank Systems for Automotive Applications*, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, 2010

[6] Dr. Neel Sirosh, *Hydrogen composite tank program*, Fuel Storage QUANTUM Technologies WorldWide Inc., 2002

[7] D. Mori, K. Hirose, *Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles*, International Journal of Hydrogen Energy Volume 34, Issue 10, May 2009, Pages 4569-4574

[8] Sunita Satypal et al., *The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements*, Catalysis Today 120 (2007) 246-256

[9] C. Wüst, BMW's Hydrogen 7: Not as Green as it Seems, www.spiegel.de, 2006

[10] Y.Fukai *The Metal-Hydrogen System, Basic Bulk Properties*, Springer, (2005)

[11] Robert A. Varin, Tomasz Czujko, Zbigniew S. Wronski *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer, (2009)

[12] T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata *Chemical bonding of hydrogen in* $MgH_2$, Appl. Phys. Lett. 81, (2002) pp.2008 - 2010

[13] J.F. Stampfer Jr., C.E. Holley Jr., J.F. Suttle, *The magnesium-hydrogen system*, J. Am. Chem. Soc. 82, (1960) pp.3504 - 3508

[14] P. Atkins, J. de Paula *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, (2006)

[15] W.M. Mueller, J.P. Blackledge, and G.G. Libowitz, *Metal Hydrides*, New York: Academic (1968)

[16] E.Roduner *Size Matters: why nanomaterials are different*, Chemical Society Review, 2006

[17] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage*, Journal of Alloys and Compounds 288 (1999) 217-225

[18] B. Vigeholm, K. Jensen, B. Larsen, A. Schroder-Pedersen, *Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles*, J. Less-Common Metals, 1987

[19] S. Amelinckx, Dirk Van Dyck, J. Van Landuyt, Gustaaf Van Tendeloo, *Handbook of Microscopy Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry*, Wiley, (2008)

[20] G. van Tendeloo, *Experimental High Resolution Electron Microscopy*, EMAT Summer Workshop on Transmission Electron Microscopy, 10 June - 21 June 2013

[21] H.Lichte, D.Geiger, M.Linck, *Off-axis electron holography in an aberration-corrected transmission electron microscope*, Phil. Trans. R. Soc. A (2009) 367, 3773-3793

[22] J.Rodenburg, www.rodenburg.org

[23] N.Schryvers, *Transmission electron microscopy, a short introduction*, EMAT Summer Workshop on Transmission Electron Microscopy, 10 June - 21 June 2013

[24] M. Klementovà, *Electron diffraction - SAED, CBED, PED*, www.xray.cz

[25] F. Krumeich, *Image Modes in TEM*, www.microscopy.ethz.ch

[26] F. Hofer, *Analytical Transmission Electron Microscopy*, EMAT Summer Workshop on Transmission Electron Microscopy, 10 June - 21 June 2013

[27] J. Verbeeck, D. Van Dyck, G. Van Tendeloo, *Energy-filtered transmission electron microscopy: an overview*, Spectrochimica Acta Part B, (2004)

[28] Robert w. Balluffi, Samuel L. Allen, W. Craig Carter *Kinetics of Materials*, Wiley, (2005)

[29] Sunita Satyapal et al., *The U.S Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Goal, Progress and Future Plans*, The Fourth U.S.-Korea Forum on Nanotechnology, 2007

[30] N. Wada, Jap. J. Appl. Phys. 6, (1967) p.553

[31] N. Wada, Jap. J. Appl. Phys. 7, (1968) p.1287

[32] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, J. Appl. Phys. 47, (1976) p.2200

[33] R. Birringer, H. Gleiter, H.P. Klein, P. Marquardt, Phys. Lett. 102A, (1984) p.365

[34] H. Okamoto , *Desk Handbook-Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, (2000) p.430

[35] L.Pasquini *Dispense del corso di fisica dei materiali*, (2012)

[36] M.Calizzi *Il sistema Mg-Ti nanostrutturato per lo stoccaggio d'idrogeno allo stato solido*, tesi di laurea magistrale, (2013)

[37] J-J Tang et.al. *A systematic first-principles study of surface energies, surface relaxation and Friedel oscillation of magnesium surfaces*, J.Appl.Phys. 47, (2014)

[38] E.R. Leite et.al. *Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature*, Appl. Phys. Letters 83-8, (2003)

[39] H.Shirakawa, H.Komiyama *Migration-coalescence of nanoparticles during deposition of Au, Ag, Cu, and GaAs on amorphous* $SiO_2$, J. Nanoparticles Research 1: 17-30, (1999)

# Ringraziamenti

Vorrei innanzitutto ringraziare il mio relatore dott. Luca Pasquini, che ha avuto fiducia in me e mi ha fatto passare un bellissimo anno di ricerca scientifica. I would also like to thank prof. Sara Bals for hosting me at EMAT.

Vorrei ringraziare la mia famiglia e i miei amici, che mi hanno aiutato o anche semplicemente sopportato in questi due anni di studio.

Ringrazio Marco, Giovanna e Valeria, che hanno in parte condiviso con me questa esperienza. Many thanks also to Maria, Thomas, Giulio and Frédéric that made me have a pleasant stay in Belgium.

Ik wil ook bedanken Tyché voor zijn vriendelijke helpen en lange gesprek aan de microscoop.