

Caratterizzazione dei nanomateriali

Il presente lavoro riporta una panoramica delle principali tecniche adottate per la caratterizzazione dei nanomateriali. La conoscenza di alcune caratteristiche basilari, inerenti la morfologia, la microstruttura, la distribuzione di fase e la composizione chimica, è essenziale per valutare le proprietà funzionali dei nanomateriali e fare delle previsioni riguardo al loro comportamento in esercizio. Per la caratterizzazione dei nanomateriali possono essere impiegate sia tecniche di imaging sia tecniche analitiche. Fra le prime trovano larga applicazione la microscopia ottica, la microscopia elettronica a scansione (SEM) e la microscopia elettronica in trasmissione (TEM). Fra le seconde alcuni tipi di spettroscopia e la Diffrazione a raggi X (XRD). Per ogni tipologia di materiale da caratterizzare la scelta della tecnica più appropriata è basata sulla tipologia dei dettagli che si vogliono ricavare e sulla loro scala. Nel presente lavoro sono discussi in dettaglio alcuni esempi e i principali metodi utilizzati per la caratterizzazione dei nanomateriali

DOI 10.12910/EAI2015-030

■ A. Montone, A. Aurora, G. Di Girolamo

Introduzione

Con il termine nanomateriali si intendono quei materiali che possiedono una o più dimensioni inferiori ai 100 nm, siano essi nanoparticelle, *nanotubi*, *nanocoatings*, *nanofilms* o materiali bulk nanostrutturati. Questi ultimi, sebbene le loro dimensioni non siano nanometriche, possiedono una struttura nanocristallina o sono costituiti, ad esempio, da dispersioni di nanoparticelle, *nanowires* o da multistrati di spessore nanometrico.

Una caratterizzazione esaustiva delle proprietà di un nanomateriale richiede la determinazione di una serie di parametri che variano a seconda dell'applicazione dello stesso e tra i quali vi sono: la forma, la distribuzione dimensionale, lo stato di aggregazione o di agglomerazione, la composizione chimi-

ca, la cristallinità, la solubilità, la presenza di eventuali impurezze, l'area superficiale, la morfologia, la porosità, la composizione superficiale, la carica superficiale, la reattività. Infatti, tali caratteristiche hanno un'influenza significativa sul comportamento macroscopico dello stesso.

Pertanto, il ruolo della caratterizzazione è, principalmente, quello di definire una correlazione tra struttura, forma e composizione chimica dei nanomateriali, e le loro proprietà funzionali. Gli aspetti importanti da tener presenti nella scelta dei metodi di caratterizzazione sono il tipo di informazione che la tecnica può fornire e la risoluzione che essa è in grado di raggiungere^{1,2}. Proprio per l'importanza che caratteristiche come la forma, la distribuzione dimensionale e lo stato di aggregazione

hanno sul comportamento macroscopico dei nanomateriali, le tecniche di *imaging* assumono un ruolo pari a quello delle tecniche di caratterizzazione analitica.

Le prime includono le microscopie ottica ed elettronica, mentre con le seconde ci si riferisce principalmente a tecniche spettroscopiche come, ad esempio, la spettrometria a dispersione di energia o le spettroscopie vibrazionali^{3,4}.

Questo articolo presenta una panoramica sulle più comuni tecniche di caratterizzazione dei nanomateriali e sul tipo di dettagli ed informazioni che esse consentono di individuare ed analizzare.

Contact person: Annalisa Aurora
annalisa.aurora@enea.it



Tecniche di imaging

Le tecniche di *imaging* forniscono informazioni sulla morfologia e sulla micro o nanostruttura dei nanomateriali⁵. Tali tecniche richiedono l'utilizzo di un microscopio, che può essere: *ottico*, e quindi basato sull'osservazione nell'ambito dello spettro elettromagnetico della luce in senso lato; *elettronico*, basato sull'utilizzo di una sorgente di elettroni; a *scansione di sonda*, basato sull'esplorazione della superficie del campione con una sonda, o di altro tipo.

I microscopi ottici hanno una risoluzione molto inferiore rispetto alle altre due classi di microscopi menzionati, tuttavia i microscopi ottici confocale e a scansione in campo vicino (spesso indicato con le sigle NSOM *Near-field scanning optical microscope* o SNOM *Scanning near-field optical microscope*) hanno una risoluzione che li rende interessanti nell'ambito specifico dei nanomateriali, perché consentono in maniera semplice e veloce di ottenere informazioni riguardo la forma, le dimensioni e la topografia superficiale degli stessi nanomateriali⁶. In campo biologico, per esempio, il microscopio ottico confocale consente di costruire un'immagine tridimensionale del campione analizzato senza dover effettuare il sezionamento dello stesso⁷. Infatti, spostando il campione lungo l'asse verticale dopo ogni scansione, è possibile ottenere una serie di immagini successive corrispondenti a piani focali via via più profondi all'interno del medesimo campione. La sovrapposizione ordinata di queste sezioni ottiche, eseguita via

software, consente di ricostruire un'immagine complessiva dell'intero volume scansionato, in cui tutti i piani sono contemporaneamente a fuoco. La possibilità, quindi, di ricostruire un volume in maniera non distruttiva, rende il microscopio ottico confocale uno strumento molto interessante per l'analisi di materiali *bulk* e di *coatings con strutture caratteristiche a livello nanometrico*. Il funzionamento dello SNOM si basa, invece, sullo sfruttamento delle onde evanescenti che permettono di aggirare i limiti di risoluzione imposti dalla diffrazione, ottenendo immagini con una risoluzione molto maggiore di tutti gli altri microscopi ottici. In particolare, è stata dimostrata una risoluzione laterale di 20 nm e verticale di 5 nm.

Il potere di risoluzione del microscopio ottico *tradizionale* è di 0,2 micron perché la luce visibile ha lunghezze d'onda dell'ordine della frazione dei nm, mentre le distanze interatomiche sono più piccole di almeno tre ordini di grandezza. Per la caratterizzazione dei materiali a livello nanometrico è necessario, quindi, l'utilizzo del microscopio elettronico. Gli elettroni, infatti, consentono di generare immagini con una risoluzione superiore a quella ottenuta con i fotoni perché possono arrivare a lunghezze d'onda inferiori, come si deduce dall'equazione di De Broglie:

$$\lambda = 1.22 E^{1/2} \quad [1]$$

Inoltre, gli elettroni interagiscono con la materia in maniera più efficace, consentendo di generare altri tipi di segnali che forniscono informazioni anche diverse da

quelle semplicemente morfologiche, come ad esempio quelle di tipo composizionale. Diversamente dal microscopio ottico, la forte interazione con la materia richiede, naturalmente, che il microscopio elettronico lavori in condizioni di alto vuoto per ridurre l'effetto di *scattering* delle molecole dell'aria sugli elettroni.

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) e il Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM) sono i principali strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei materiali nanostrutturati.

Microscopio Elettronico a Scansione

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) è spesso impiegato per studiare la morfologia e la microstruttura di nanoparticelle, nanocompositi, film sottili, *coatings* e materiali *bulk*⁸. Tale microscopio, infatti, è ottimale per analizzare dettagli di dimensioni variabili da pochi nanometri fino a 1 mm, fornendo informazioni riguardo la forma, la dimensione, la topografia, la disposizione e l'orientamento dei grani e la loro composizione. L'assenza d'aria, insieme al fatto che gli elettroni sono particelle cariche, comporta che i campioni analizzati subiscano dei forti effetti di caricamento che talora possono alterare il risultato dell'immagine. Per questa ragione i campioni non conduttori vengono generalmente fissati su un supporto metallico e metallizzati, cioè ricoperti con un sottile strato di materiale conduttivo, generalmente di oro o di carbone, a meno che non si utilizzi microscopia a bassa tensione o a basso vuoto.

Gli elettroni sono accelerati appli-

cando un voltaggio generalmente da 1 a 30 kV e focalizzati, attraverso una serie di lenti magnetiche, sul campione. Il fascio di elettroni, detto primario, viene fatto muovere in modo da effettuare una scansione della superficie punto per punto, prendendo in considerazione una zona rettangolare della stessa. Dall'interazione del fascio di elettroni con gli atomi che costituiscono il campione, vengono emessi fotoni ma soprattutto elettroni che possiedono diverse caratteristiche di direzionalità ed energia, a seconda del tipo di interazione che hanno avuto con la materia (Figura 1).

Gli elettroni sono poi catturati da rivelatori speciali e convertiti in impulsi elettrici che sono inviati in tempo reale ad uno schermo (un monitor), dove viene eseguita simultaneamente una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione e grande profondità di campo, che ha caratteristiche simili a quelle di una immagine fotografica.

Ciascun segnale fornisce una serie di informazioni di tipo morfologico

e microstrutturale o composizionale. Per le immagini dei campioni, il SEM utilizza gli elettroni secondari e gli elettroni retrodiffusi. I primi sono elettroni a bassa energia (circa 50 eV) che si generano quando un elettrone del fascio primario scalza un elettrone da un atomo della superficie o sub-superficie del campione. Essi sono utilizzati per ottenere informazioni topografiche ad elevata risoluzione. L'interpretazione delle immagini è resa semplice dal fatto che il contrasto tra luci ed ombre, che si vede nell'immagine SEM – fatto salvo effetti di caricamento e contributi vari che possono alterare il contrasto –, è molto simile a quello che si otterrebbe se il campione fosse illuminato con la luce.

Gli elettroni retrodiffusi, invece, sono elettroni ad alta energia, prossima a quella del fascio primario. Sono generati dallo scattering elastico degli elettroni che rimbalzano indietro dal campione senza attraversarlo e vengono utilizzati quando si vogliono ricavare informazioni sulla densità atomica. La loro resa di emissione, infatti, è sensibile al numero atomi-

co medio dell'area che attraversano: più è alto il numero atomico medio, più intenso è il segnale.

Nell'immagine al microscopio elettronico, l'alta intensità del segnale si traduce in un'area di gradazione più chiara.

La Figura 2 mostra una serie di immagini raccolte su una stessa superficie, in condizioni di lavoro diverse. La Figura 2(a) è ottenuta con elettroni secondari con accelerazione del fascio primario di 20 kV, in cui si notano molto chiaramente gli effetti del caricamento (la nuvola bianca) prodotti dall'utilizzo di elettroni primari ad alta energia. La Figura 2(b) è stata registrata utilizzando un voltaggio più basso per minimizzare tali effetti, mentre l'immagine generata dagli elettroni retrodiffusi è riportata nella Figura 2(c), in cui le diverse gradazioni di grigio corrispondono ad aree di diversa composizione chimica. È possibile, infatti, distinguere la matrice di Al, mentre all'interno dell'agglomerato sono evidenti la fase Mg (più chiara) e quella MgH_2 (più scura)⁹. La risoluzione di quest'ultima è molto inferiore rispetto alle due precedenti. Nelle prime due immagini il contrasto di colore è dovuto al contributo degli elettroni retrodiffusi che inevitabilmente urtano il rivelatore degli elettroni secondari.

Le immagini ottenute con gli elettroni secondari sono molto utili per la definizione della morfologia dei campioni.

A titolo di esempio, in Figura 3 è riportata l'immagine di elettroni secondari di un particolare superficiale di un campione di MgH_2 che è stato macinato per *ball milling*

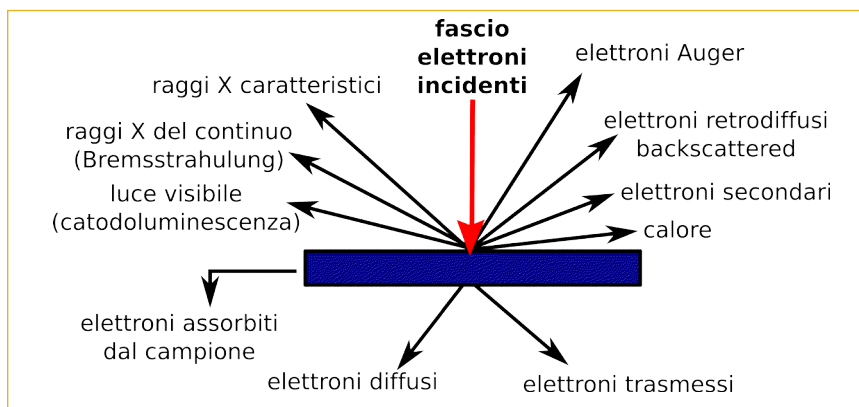


FIGURA 1 Principali segnali ottenuti dall'interazione dell'elettrone primario con la materia

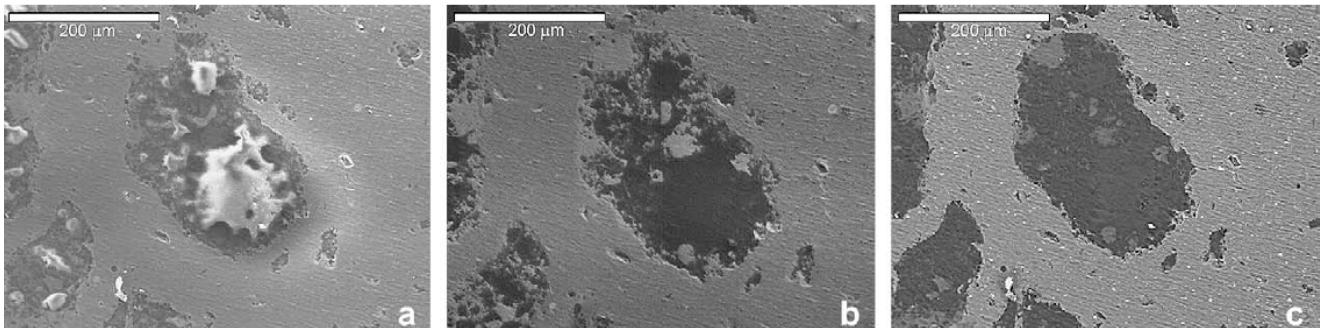


FIGURA 2 Immagini SEM di un agglomerato costituito da Mg e MgH_2 inglobato in una matrice di Al

con il 10wt.% Nb_2O_5 e il 5wt.%ENG (Expanded Natural Graphite) e poi sottoposto a diversi cicli di desorbimento e assorbimento di H_2 . Osservando la figura, si nota come le particelle di Nb_2O_5 siano facilmente identificabili con gli spot bianchi che si trovano sulla superficie delle nanoparticelle di Mg. L'osservazione al SEM consente, inoltre, di evidenziare gli effetti del trattamento di assorbimento e desorbimento di H_2 . La particella indicata con la freccia bianca è "piena", mentre quella identificata con la freccia nera si mostra "svuotata" e costituita da una gabbia di ossido di Mg.

Tra i microscopi a scansione una particolare attenzione merita il microscopio elettronico a emissione di campo, in cui la definizione raggiunta è al livello subnanometrico (*Field Emission Gun SEM-FEG*). Per le sue caratteristiche, questo tipo di microscopio è particolarmente indicato nello studio di materiali per cui sono richiesti alta definizione ed elevati ingrandimenti.

Un'applicazione molto interessante è, per esempio, lo studio della microstruttura di nanocoatings e nanofilms sintetizzati con varie tecniche di deposizione. In Figura 4 è riportata la

morfologia di un film di nanotubi di carbonio depositati mediante elettrodeposizione. Dalla micrografia si può notare che il deposito di Pt è costituito da particelle di dimensioni variabili fra 50 e 150 nm. Superfici di questo tipo sono utilizzate per l'ossidazione catalitica del metanolo. L'analisi al SEM-FEG di questi depositi ha consentito di determinare la forma, la dimensione e la distribuzione dei cluster di Platino sulla superficie del film di nanotubi di carbonio¹⁰.

Microscopio elettronico a trasmissione
Nel microscopio elettronico a trasmissione (TEM) gli elettroni sono

accelerati applicando un voltaggio molto alto, che va dai 100 kV ai 3 MV. Questo perché l'immagine si forma raccogliendo gli elettroni trasmessi dal campione e, quindi, gli elettroni devono avere energia a sufficienza per poterlo attraversare. Il campione deve avere spessori inferiori ad 0,1 mm, proprio per consentire la "trasparenza elettronica"¹¹.

Il fascio di elettroni è generato da una sorgente che si trova alla testa di una colonna. Una serie di lenti magnetiche consente di ridurre la sezione del fascio di elettroni, di focalizzarlo sul campione e poi, una volta attraversato il campione, di indiriz-

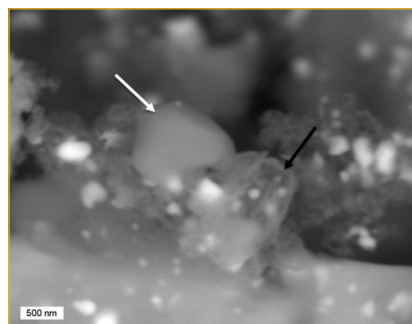


FIGURA 3 Particelle di MgH_2 di un campione di polvere sottoposto a cicli di assorbimento e desorbimento di idrogeno

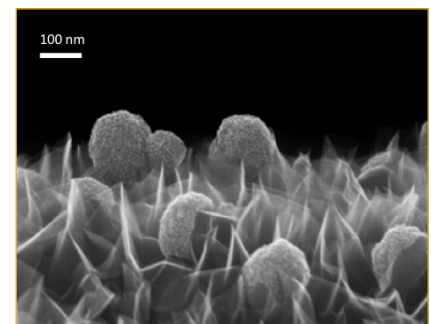


FIGURA 4 Micrografia SEM di un film di platino depositato mediante elettrodeposizione su nanotubi di carbonio

zare gli elettroni su uno schermo fluorescente proiettando su di esso un'immagine reale e fortemente ingrandita della porzione di campione in precedenza attraversata.

Per capire come si forma l'immagine al TEM è necessario richiamare qualche concetto di diffrazione. È noto che in un reticolo cristallino i fasci di elettroni vengono riflessi da ogni piano atomico. Questi fasci interferiscono costruttivamente soltanto se è verificata la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta \quad [2]$$

in cui la distanza tra i piani atomici è d , l'angolo di incidenza e di riflessione è ϑ e λ è la lunghezza d'onda associata all'energia dell'elettrone incidente. L'angolo tra il raggio incidente e quello diffratto si chiama angolo di diffrazione e vale 2ϑ .

Per ritornare al microscopio elettronico, quando il fascio di elettroni incide sul campione, una parte degli elettroni procede senza subire diffrazione e una parte viene invece diffratta (Figura 5). Il raggio trasmesso viene focalizzato dalle lenti obiettivo nel punto a e prosegue formando l'immagine sul piano $I2$. Il raggio diffratto è focalizzato dalle lenti obiettivo e forma uno spot di diffrazione b sul piano $I1$. Proseguendo, questo fascio forma un'immagine sul piano $I2$ che si sovrappone a quella generata dal fascio diretto. Poiché in un cristallo i piani hanno diverse orientazioni, ogni piano causerà la diffrazione del raggio di elettroni e darà luogo ad uno spot di diffrazione. L'insieme degli spot di diffrazione forma un pattern di diffrazione. Il pattern di diffrazione possiede le stesse simmetrie del

reticolo cristallino e attraverso di esso è possibile risalire alla struttura cristallina del campione e calcolare le distanze interplanari.

Il sistema di lenti permette di visualizzare sullo schermo dello strumento sia il pattern di diffrazione che l'immagine del campione. Per formare l'immagine del campione si può scegliere di utilizzare il fascio trasmesso oppure il fascio diffratto da una famiglia di piani. L'immagine formata dal fascio trasmesso è detta in campo chiaro, mentre quella formata da un fascio diffratto è detta in campo scuro. Il diaframma sul piano $I1$ ha la funzione di selezionare il fascio utilizzato per formare l'immagine.

La diffrazione di Bragg in sé non produce un'immagine, ma gioca un ruolo fondamentale nel contrasto dell'immagine stessa, cioè nel determinare l'intensità locale, perché

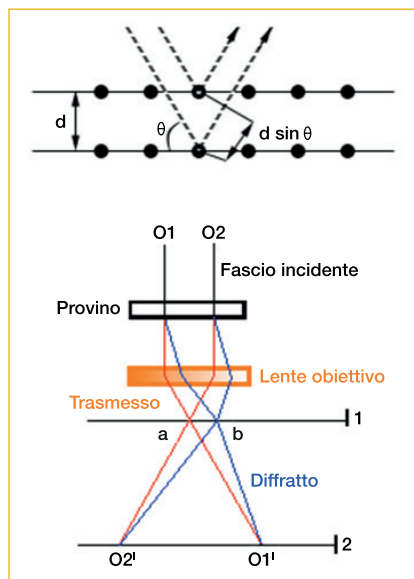


FIGURA 5 (in alto) Rappresentazione della legge di Bragg; (in basso) Schema di funzionamento del TEM

riduce l'intensità del fascio primario nelle zone che sono orientate in modo corretto per avere diffrazione. Questo tipo di contrasto è chiamato "contrasto di diffrazione". Poiché il contrasto dipende dall'angolo con cui il fascio incide sul campione, il porta-campioni del TEM permette di ruotare il campione per selezionare le diffrazioni e, quindi, evidenziare i particolari che interessano.

L'analisi di un materiale al TEM consente, quindi, di verificare se un campione è a cristallo singolo, policristallino o amorfo. L'altissima risoluzione e capacità di ingrandimento che è possibile raggiungere consentono, inoltre, di visualizzare i dettagli del reticolo e di studiarne le caratteristiche, quali la presenza di dislocazioni, precipitati, bordi grano, così come di distinguere diverse fasi.

In Figura 6 sono riportate le immagini TEM di nanostrutture di carbonio ottenute per scarica ad arco partendo da grafite, usando corrente continua (Figura 6a) o corrente alternata (b). Il TEM ha consentito di osservare che, utilizzando la corrente continua, si producono nanotubi a parete multipla mentre la corrente alternata consente di produrre nanostrutture a parete singola di forma più irregolare (Figura 6b)^{12,13}.

Con il TEM, per esempio, è stata studiata nel dettaglio la morfologia e l'aggregazione di nanoparticelle metalliche, come nel caso in Figura 7, in cui delle nanoparticelle di Cu sono precipitate in una matrice di policarbonato per effetto dell'impiantazione di ioni Cu^+ a bassa energia¹⁴. Le nanosfere si sono collocate a circa 50 nm al di sotto della superficie del

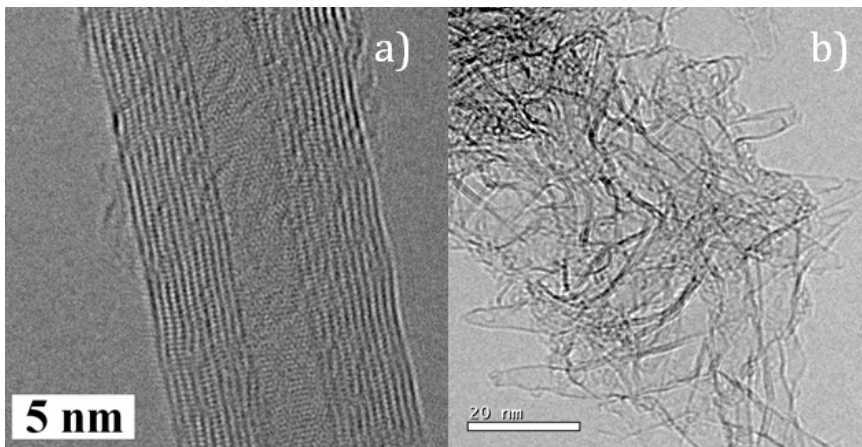


FIGURA 6 Immagini TEM di strutture di carbonio ottenute per scarica ad arco da grafite, utilizzando corrente continua (a) e corrente alternata (b)

polimero. L'aggregazione e la coalescenza di tali nanoparticelle determinano la crescita di un film sottile con proprietà ottiche ed elettriche specifiche.

Microscopia a Scansione di Sonda
La microscopia a scansione di sonda (SPM, Scanning Probe Microscopy) è un ramo della microscopia che consente di generare le immagini di superfici usando una sonda fisica che esegue la scansione del campione¹⁵. L'immagine della superficie è ottenuta meccanicamente spostando la sonda in un raster di scansione del campione, riga per riga, e registrando l'interazione sonda-superficie in funzione della posizione. I principali tipi di microscopia a sonda sono la microscopia a scansione ad effetto tunnel (STM) e la microscopia a forza atomica (AFM).

La microscopia a scansione ad effetto tunnel (STM) consente di ottenere immagini di superfici di

materiali conduttori in scala atomica. Il principio fisico con cui si ottengono le immagini è l'effetto tunnel secondo cui, quando una punta conduttrice è posta molto vicino ad una superficie, una differenza di tensione applicata tra la punta e la medesima superficie permette agli elettroni di realizzare un "tunnel" attraverso il

vuoto tra le due parti interessate e creare una "corrente di tunneling". Questa corrente è funzione della distanza della punta dalla superficie, della tensione applicata e della densità locale degli stati degli atomi che costituiscono la superficie che si sta scansando. Le informazioni sono acquisite monitorando la corrente di tunneling durante la scansione sulla superficie del campione. Si può lavorare sia mantenendo costante la distanza tra la punta e la superficie sia mantenendo fissa la corrente di tunneling. Nel primo caso, il sistema muove la punta in modo tale che la distanza tra la punta e la superficie rimanga costante. La variazione di corrente necessaria per mantenere fisso tale parametro viene "tradotta" in dati riguardanti la struttura superficiale del campione. Questa modalità è molto sensibile alla modulazione in scala atomica della superficie, ma risulta utile solo per superfici estremamente piatte e regolari.

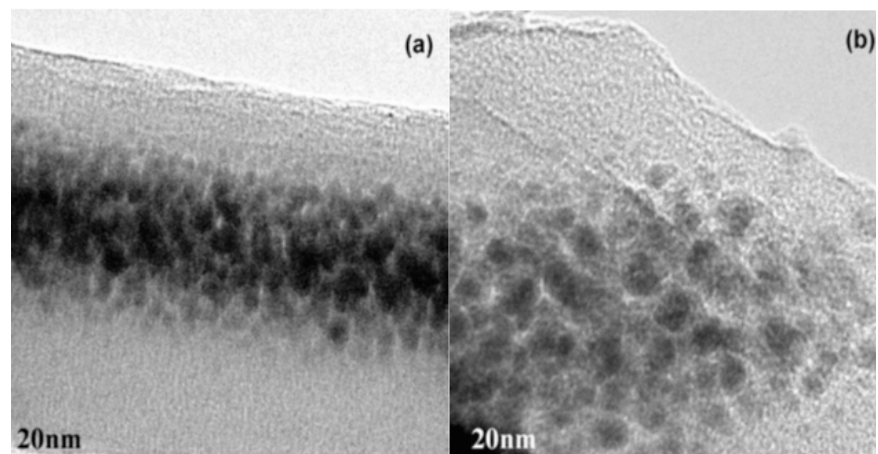


FIGURA 7 Nanoparticelle di Cu in una matrice di policarbonato

Nel secondo caso, la corrente di tunneling viene mantenuta costante attraverso un programma che fa variare la distanza tra la punta e la nube elettronica generata dagli atomi della superficie campione, in questo modo la sonda segue i contorni delle nubi elettroniche, permettendo il rilevamento topografico della superficie. Questa modalità consente di lavorare con superfici rugose, ma i tempi di acquisizione sono molto lunghi.

Naturalmente l'STM richiede che si operi in vuoto, per evitare contaminazione del campione, e che il sistema sia ben isolato dai rumori ambientali: la punta deve essere portata a circa 0,002 nm dalla superficie per ottenere una risoluzione a livello di atomi della superficie di circa 0,2 nm.

Il microscopio a Forza Atomica (AFM) consiste principalmente in

una piccola leva (cantilever) alla cui estremità è montata una punta con un raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri con la quale si esegue la scansione della superficie del campione da analizzare, ottenendo un profilo tridimensionale della superficie in scala atomica¹⁶. La punta è posta in stretta prossimità della superficie. In questo modo si stabiliscono deboli forze di interazione tra punta e campione (del tipo Forze di Van der Waals), che determinano una flessione della leva ed una conseguente rilevazione della topografia della superficie. Le deflessioni della leva fino a 0,01 nm vengono misurate tramite un sistema ottico costituito da un laser e da un fotodiolo. Ci sono diversi modi di effettuare la scansione ma la più comune nel campo dei nanomateriali è la modalità *contact*, con la punta che "striscia" lievemente sulla superficie del campione durante la scansione. Le immagini ottenute sono stabili perché il

contatto è continuo. Il limite della risoluzione è chiaramente il raggio di curvatura della punta montata sul cantilever.

Il grosso vantaggio è che il microscopio lavora in aria (o perfino in ambiente liquido) ed i campioni non richiedono nessun trattamento speciale che potrebbe alterarne la natura come nel caso del SEM. Il principale svantaggio rispetto al SEM consiste nelle dimensioni dell'immagine: il microscopio elettronico a scansione (SEM) è in grado di mostrare un'area dell'ordine del millimetro per millimetro ed una profondità di campo dell'ordine del millimetro; il microscopio a forza atomica può, invece, riprodurre solo una profondità dell'ordine del micrometro ed un'area massima di circa 100 per 100 μm .

Tecniche analitiche

Le tecniche analitiche sono fondamentali per la caratterizzazione dei nanomateriali, perché consentono di ottenere informazioni riguardo alla loro composizione chimica e alla natura dei legami chimici. Le più ampiamente utilizzate sono le spettroscopie elettroniche, anche perché spesso la strumentazione è incorporata all'interno dei microscopi elettronici. Stiamo parlando principalmente della Spettrometria per Dispersione di Energia (EDS o EDX) e della Spettroscopia EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Pari importanza ricoprono, comunque, anche le spettroscopie ottiche, come ad

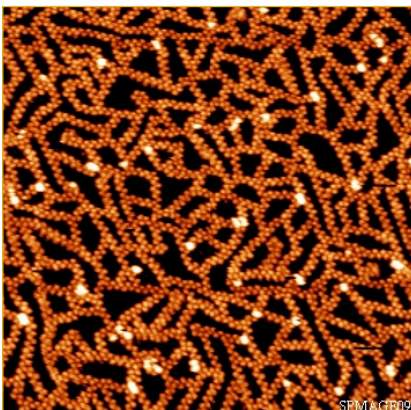


FIGURA 8 Immagine STM di uno strato disordinato autoassemblato di molecole di citosina deposte su una superficie di Au

Fonte: SPMage Prize, Autore: Dr. Wei Xu. Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO) (Denmark) – <http://www.icmm.csic.es/spmage/>

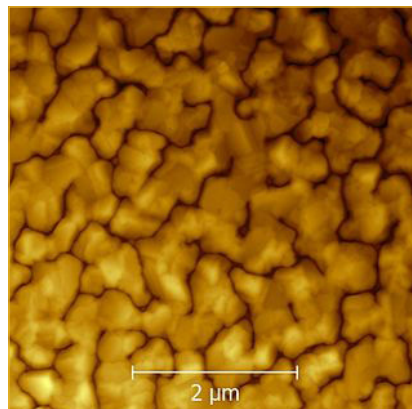


FIGURA 9 Analisi AFM di un deposito di Pb ottenuto per Magnetron Sputtering

Autore: Piret Pikma

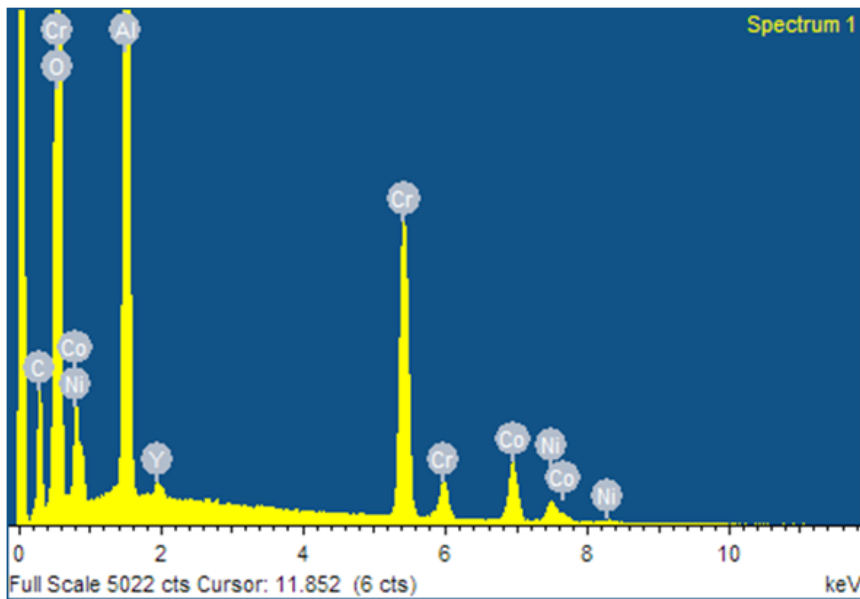


FIGURA 10 Spettro EDS di una lega di CoNiCrAlY

esempio la Spettroscopia Infra-rossa, Raman e la Diffrazione a Raggi X^{17,18}.

Spettrometria a Dispersione di Energia o Microanalisi (EDS)

Lo spettrometro a dispersione di energia è generalmente integrato nel microscopio elettronico, sia esso TEM o SEM, perché offre l'enorme vantaggio di poter determinare la composizione locale dei materiali osservati al microscopio, attraverso un'analisi qualitativa e quantitativa puntuale. La microanalisi a raggi X, infatti, fornisce informazioni specifiche circa la composizione degli elementi del campione, in termini di quantità e distribuzione¹⁹.

Il fascio elettronico che investe il campione durante un'osservazione al SEM promuove la ionizzazione degli elettroni che appar-

tengono agli orbitali più interni dell'atomo. Dal rilassamento che ne consegue vengono emessi dei raggi X che sono caratteristici dell'atomo da cui scaturiscono e, quindi, degli elementi che compongono il campione.

Questi raggi X opportunamente registrati e discriminati sulla base della loro lunghezza d'onda o energia, consentono di determinare la composizione elementare del materiale analizzato, nella regione in cui è posizionata la sonda. Inoltre, l'intensità di queste radiazioni caratteristiche è proporzionale alla concentrazione dell'elemento nel campione, da cui è possibile ottenere anche un'analisi semi-quantitativa. Lo spettro si presenta con una serie di picchi la cui posizione e altezza relativa è caratteristica di un dato elemento. Materiali compo-

sti produrranno spettri EDS che sono la convoluzione delle righe caratteristiche degli elementi che li costituiscono (nella Figura 10 è riportato lo spettro EDS acquisito su un'area puntuale di un campione di lega metallica CoNiCrAlY). L'EDS viene generalmente usato a supporto dell'osservazione dei campioni con elettroni retrodiffusi, per determinare la composizione chimica elementare nelle aree che già nell'immagine SEM-BSE mostrano un contrasto di colore.

Con speciali software è possibile realizzare le mappature per ogni singolo elemento che costituisce il campione. Al singolo pixel dell'immagine corrisponde un punto sulla superficie del campione dal quale è stato raccolto il segnale. La gradazione di colore è indice del numero di conteggi dei fotoni provenienti da tale punto caratteristici dell'elemento selezionato.

La Figura 11 mostra le mappe EDS della sezione trasversale di un *coating* antiossidante di CoNiCrAlY depositato mediante termospruzzatura al plasma su un substrato metallico. La mappatura EDS consente di individuare all'interno della matrice metallica γ delle zone grigio scure costituite da ossido di alluminio, la cui formazione è dovuta all'ossidazione superficiale delle particelle fuse nel corso della loro esposizione ad elevata temperatura e al loro trasporto in aria. L'EDS consente di distinguere tali ossidi dai pori dovuti a difetti di riempimento, che nella micrografia risultano più scuri.²⁰

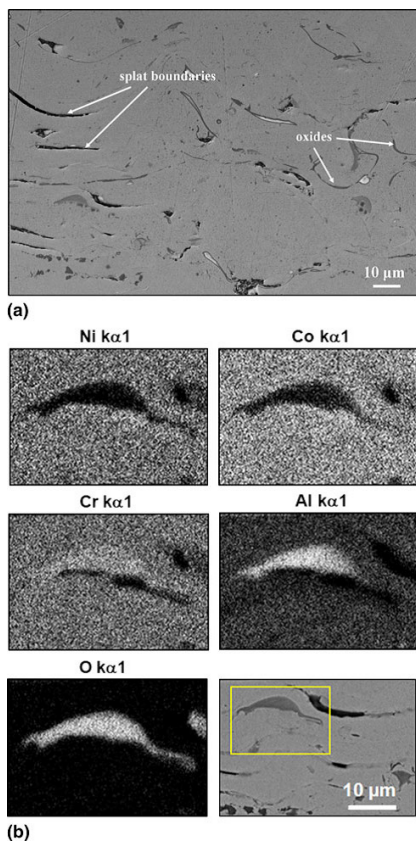


FIGURA 11 (a) Micrografia della sezione di un coating di CoNiCrAlY, mostrandone ossidi e splat boundaries, (b) Mappa EDS della sezione di un coating di CoNiCrAlY

Spettroscopia di Perdita di Energia (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy)

La Spettroscopia a perdita di elettroni (EELS) si basa sulla misura dell'energia persa dagli elettroni a causa degli scattering anelastici che si generano dall'interazione tra gli elettroni primari ed il campione. Essa è considerata una tecnica complementare alla Spettroscopia di Diffrazione a Raggi X. In genere la relativa strumentazione

è integrata nel TEM, proprio perché dall'interazione tra il fascio primario ed il campione vengono generati molti elettroni che, nel passare attraverso il campione, perdono energia e cambiano il loro momento angolare²¹. La distribuzione energetica degli elettroni in uscita presenta dei massimi in corrispondenza di quegli elettroni del fascio primario che hanno subito perdite singole di energia per eccitazione di modi vibrazionali, plasmoni o transizioni elettroniche. Questi elettroni vengono raccolti in uno spettro come quello riportato in Figura 12. Lo spettro EELS presenta un picco corrispondente agli elettroni che non hanno subito scattering anelastico e che, quindi, presentano la stessa energia degli elettroni del fascio primario (Zero Loss Peak). Ad energia lievemente più bassa (entro i 50 eV) troviamo la zona dei plasmoni, generati dall'eccitazione collettiva degli elettroni di valenza a seguito della radiazione elettromagnetica.

I plasmoni sono sensibili allo spessore del campione e sono molto intensi in quei materiali, come i metalli, che presentano elettroni liberi. Lo shift del plasmoni rispetto al Zero Loss Peak fornisce importanti informazioni riguardo al legame chimico. Sempre ritornando allo spettro, la zona a più bassa energia (> 50 eV) corrisponde alle interazioni anelastiche degli elettroni con gli orbitali interni. Questi picchi sono un fingerprint degli atomi che costituiscono il campione. L'area dei picchi fornisce, infine, anche informazioni quantitative circa la concentrazione dell'elemento individuato. L'EELS, in sintesi, consente una caratterizzazione qualitativa e quantitativa abbastanza accurata delle specie chimiche presenti, e del loro intorno chimico e stato di ossidazione.

Spettroscopia vibrazionale: Infrarosso e Raman

La spettroscopia vibrazionale si occupa dello studio delle eccitazioni

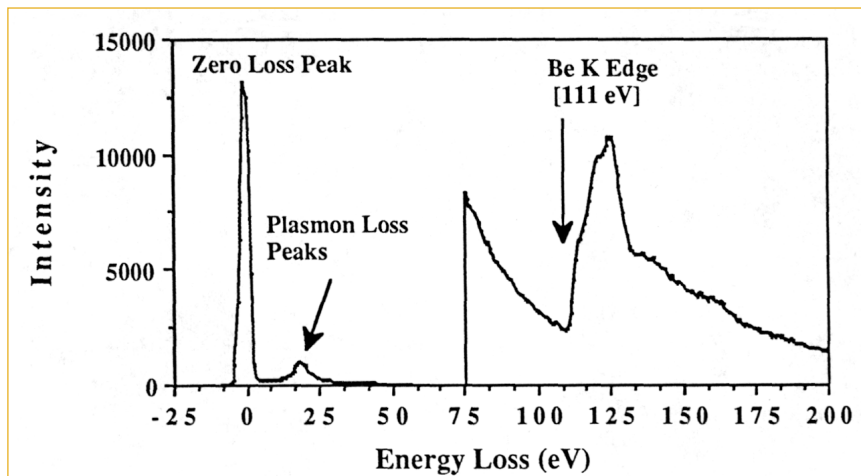


FIGURA 12 Esempio di spettro EELS

vibrazionali delle molecole. Con la spettroscopia infrarossa (o spettroscopia IR) il campione è sottoposto alla radiazione incidente nelle frequenze dell'infrarosso. Se il materiale analizzato non è trasparente alla radiazione passante, il fotone verrà assorbito dalla molecola la quale passerà ad uno stato vibrazionale eccitato. L'assorbimento della radiazione infrarossa, pertanto, produce nelle molecole dei moti vibrazionali definiti come stretching (stiramento) e bending (piegamento), che sono caratteristici dell'atomo che costituisce il materiale e del legame in cui è coinvolto. La luce non assorbita è trasmessa attraverso il campione e indirizzata su un detector che determina le frequenze assorbite. In un tipico spettro infrarosso in ascissa troviamo una scala di frequenze espresse in numero d'onda e in ordinata la percentuale di trasmittanza. Dalle frequenze di assorbimento è possibile individuare la presenza di determinati gruppi funzionali e dall'intensità dei picchi dedurre la concentrazione. Nell'ambito specifico dei nanomateriali, la spettroscopia IR si è rivelata utile per provare la presenza di legami covalenti tra nanotubi di carbonio e molecole organiche opportunamente ancorate ai nanotubi²².

La spettroscopia Raman è una tecnica spettroscopica basata sull'effetto Raman. Per le sue caratteristiche, è considerata complementare alla spettroscopia infrarossa, perché con essa è possibile indagare frequenze vibrazionali trasparenti all'infrarosso^{23,24}. La spettroscopia Raman è una spettroscopia di scattering; infatti, si fa incidere

sul campione una radiazione elettromagnetica monocromatica di intensità e frequenza nota e successivamente viene misurata la radiazione diffusa tramite rivelatore posto a 90° o 180° rispetto al cammino ottico lungo il campione. La radiazione può essere diffusa secondo tre diverse modalità: Stokes, anti-Stokes e Rayleigh (scattering elastico). La radiazione Stokes possiede energia minore rispetto alla radiazione originaria incidente, perché una parte di tale energia è utilizzata per promuovere una transizione ad un livello superiore. La radiazione anti-Stokes riceve, invece, un contributo energetico dallo stato eccitato quando passa a un livello inferiore, per cui è caratterizzata da maggiore energia. La radiazione Rayleigh è, infine, prodotta da fenomeni di scattering elastico e possiede la stessa energia della radiazione incidente. Il laser è una sorgente ideale per la Spettroscopia Raman, perché è caratterizzata da alta brillantezza, è monocromatica e disponibile in un ampio intervallo di frequenze. Lo spettro Raman generalmente si raccoglie nella regione di frequenze del Visibile-UV, dove compaiono le eccitazioni delle linee Raman. Nel campo dei nanomateriali, studiando ad esempio le frequenze Raman, è possibile risalire alla dimensione e chiralità dei nanotubi di carbonio. In generale, la larghezza dei picchi Raman e lo shift a basse frequenze sono correlati con la riduzione della dimensione delle nanoparticelle²⁵.

Diffrazione a raggi X

La spettroscopia di diffrazione a

raggi X è generalmente impiegata per determinare la struttura cristallina dei materiali. Il fenomeno della diffrazione si verifica quando la radiazione elettromagnetica attraversa una serie di piani cristallini regolari la cui distanza tra loro è dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della radiazione incidente. I raggi X soddisfano tale condizione e così vengono diffratti dal reticolo cristallino secondo la Legge di Bragg (vedi il precedente paragrafo "Microscopio elettronico a trasmissione"). Identificando i picchi nello spettro che ne risulta è possibile individuare le specie cristalline presenti e stabilire se nel materiale sono presenti una o più fasi cristallografiche. La tecnica XRD è molto importante nella caratterizzazione dei nanomateriali, perché dallo spettro è possibile dedurre anche la dimensione dei cristalliti ed eventuali fenomeni di stress e deformazioni presenti nel reticolo cristallino. La dimensione dei cristalliti può essere determinata attraverso l'equazione di Scherrer:

$$L = (C\lambda)/(\beta \cos\theta) \quad [3]$$

dove C è una costante prossima ad 1, λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, β l'allargamento del picco calcolato a metà altezza e θ è l'angolo di Bragg.

Lo spostamento dei picchi rispetto ai valori tabulati per una determinata fase fornisce una misura dello stress cristallino e, quindi, della sua deformazione.

La Figura 13 mostra lo spettro XRD di un campione di polvere compattata di MgH₂ e Nb₂O₅ (10wt%) pro-

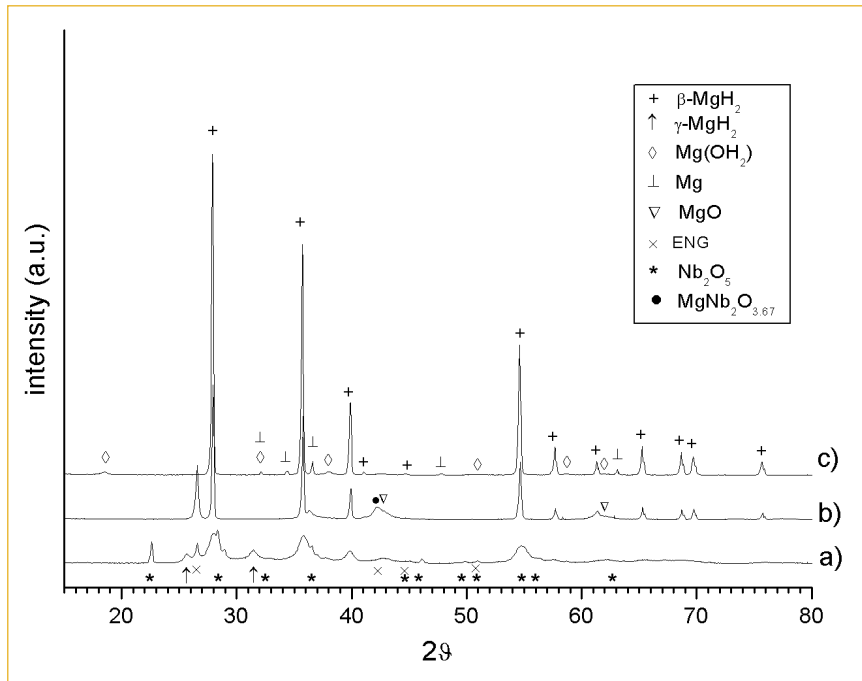


FIGURA 13 Spettri XRD di a) pellet di $\text{MgH}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{ENG}$ tal quale, b) medesima pellet dopo ciclaggio ed esposizione in aria e c) polvere di MgH_2 tal quale

dotto per *ball milling*, prima e dopo aver subito dei cicli di desorbimento e assorbimento di H_2 a 340°C e alle rispettive pressioni di H_2 di 1,2 e 8 bar. I raggi X hanno permesso di evidenziare che il ciclaggio può anche comportare la formazione di una nuova fase. In questo caso è stata, infatti, riscontrata la presenza di un ossido ternario responsabile della progressiva riduzione di effi-

cienza del materiale nell'assorbire e desorbire idrogeno.

Conclusioni

In questa sezione sono state mostrate le tecniche più comunemente usate per la caratterizzazione dei materiali nanostrutturati. Esse includono tecniche di *imaging*, come

ad esempio la microscopia ottica ed elettronica a scansione e a trasmissione, ma anche alcune tecniche spettroscopiche volte alla caratterizzazione analitica dei materiali.

La microscopia elettronica consente di ottenere informazioni riguardo la dimensione, la morfologia e la microstruttura dei nanomateriali e viene spesso impiegata insieme alle tecniche analitiche che, forniscono, invece, informazioni principalmente di tipo composizionale.

La selezione delle tecniche di caratterizzazione più appropriate è strettamente correlata alla tipologia di materiale in esame e al tipo di informazioni che si intendono ricavare, ovvero i dettagli e le proprietà microscopiche e su scala atomica che stanno alla base delle loro caratteristiche fisiche, chimiche, termiche e meccaniche. Quindi, mediante le tecniche di caratterizzazione è fondamentale verificare come queste informazioni di base, inerenti la morfologia delle nanostrutture, la loro composizione chimica, la loro cristallinità, incidano sulle proprietà macroscopiche dei materiali e sul comportamento reale dei relativi componenti cui sono destinati.

Amelia Montone, Annalisa Aurora,
Giovanni Di Girolamo
ENEA, Unità Tecnica Tecnologie dei Materiali

- [1] M.F. Ashby, P.J. Ferreira, D.L.C. Schode; in Nanomaterials, nanotechnologies and design. An introduction for Engineers and Architect, *Elsevier*, Oxford, 2009.
- [2] K. Kalantar-zadeh, B. Fry; Nanotechnology-Enabled Sensors, *Springer*, US, 2008.
- [3] R.W. Cahn Frs, E. Lifshin; Concise Enciclopedia of Material Characterization, *Pegamon Press*, 1993.
- [4] J. Goldstein; Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, *Springer*, 2003.
- [5] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama; Surface Science – An Introduction, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg 2003.
- [6] *Brief History and Simple Description of NSOM/SNOM Technology*, *Nanonics Inc.*, 2007.
- [7] J.B. Pawley; *Handbook of Biological Confocal Microscopy (3rd ed.)*, Springer, Berlin, 2006.
- [8] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys; Electron Microscopy and Analysis 2nd Edition, *Taylor and Francis*, London, 1988.
- [9] M. Vittori Antisari, A. Montone, A. Aurora, M.R. Mancini, D. Mirabile Gattia, L. Pilloni; *Intermetallics* (2009), 17, 596.
- [10] L. Giorgi, T. Dikonimos Makris, R. Giorgi, N. Lisi, E. Salernitano; *Sensors and Actuators B* (2007), 126, 144.
- [11] D.B. Williams, C.B. Carter; Transmission electron microscopy: A textbook for materials science 2nd edition, *Springer-Verlag*, 2008.
- [12] D. Mirabile Gattia, M. Vittori Antisari, R. Marazzi; *Nanotechnology* (2007), 18, 255604.
- [13] M. Vittori Antisari, D. Mirabile Gattia, R. Marazzi, E. Piscopiello, A. Montone; *Materials Research Society Symposium* (2009), Proc.1142, JJ05-16.
- [14] G. Di Girolamo, M. Massaro, E. Piscopiello, L. Tapfer; *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B* (2010), 268, 2878.
- [15] E. Meyer, H.J. Hug, R. Bennewitz; Scanning probe microscopy: The lab on a tip. 1st edition, *Springer*, 2003.
- [16] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerbe; Atomic Force Microscope. *Physics Review Letters* (1986), 56, 930.
- [17] A.R. West; Solid State Chemistry and Its Applications, *Wiley*, New York, 1974
- [18] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler; Fundamentals of Analytical Chemistry, 5th ed. *Saunders College Publishing*, New York, 1988.
- [19] D. Shindo, T. Oikawa; Analytical Electron Microscopy for Materials Science, *Springer*, 2002.
- [20] G. Di Girolamo, M. Alfano, L. Pagnotta, J. Zekonyte, R.J.K. Wood *Journal of Materials Engineering & Performance*, (2012), 21, 1989.
- [21] R.F. Egerton; *Reports on Progress Physics* (2009), 72, 01650
- [22] C. Baudot, C.M. Tanb, J.C. Konga; *Infrared Physics & Technology* (2010), 53, 43
- [23] D.J. Gardiner; Practical Raman spectroscopy, *Springer-Verlag*, 1989
- [24] S.S. Challa, R. Kumar; Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, 2012.
- [25] P. Atkins, J. De Paula; Chimica Fisica 4^a ed., *Zanichelli*, Bologna, 2004.