



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI

Dottorato di Ricerca

XXIV ciclo

Scuola di dottorato in
scienze e tecnologie chimiche e farmaceutiche

Corso in scienze e tecnologie chimiche

CHIM/02 CHIMICA FISICA

STUDIO MICROSTRUTTURALE
E MAGNETICO DI
NANOCOMPOSITI INNOVATIVI A
MATRICE SILICEA MESOPOROSA

Presentata da: Salvatore Bullita
Coordinatore: Prof. Mariano Casu
Tutor: Dott. Andrea Falqui

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Indice

Sommario	vii
1 Materiali nanocompositi	1
1.1 Introduzione	1
1.2 Silici mesoporose ordinate	3
1.3 Nanocompositi Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 SBA-16	4
1.4 Silici aerogel	6
1.5 Nanocompositi $ZnFe_2O_4/SiO_2$ aerogel	8
2 Magnetismo nei nanocompositi	11
2.1 Proprietà magnetiche dei materiali massivi	11
2.2 Comportamento magnetico dei nanocristalli	15
2.3 Lo stato superparamagnetico	17
2.4 Interazioni magnetiche interparticellari	21
2.5 Curve magnetiche	24
2.5.1 ZFC-FC statiche	24
2.5.2 ZFC dinamiche	26
2.5.3 Cicli d'isteresi	29
2.6 Valutazione del peso delle interazioni	31
2.7 Fitting di curve magnetiche ZFC-FC statiche	33
2.7.1 Modello fisico oggetto del fitting	33
2.7.2 Codice di fitting	38
2.7.3 Creazione ed uso di un'interfaccia grafica	39
2.7.4 Applicazione dei codici e dati sperimentali	43
2.8 Spettroscopia Mössbauer	44
3 Fe_xCo_{x-1}/SiO_2 SBA16	47
3.1 Analisi XRD Low-Angle della silice SBA16	49
3.2 Analisi XRD dei nanocompositi	52
3.3 Analisi TEM	55
3.3.1 Analisi via TEM convenzionale	55

3.3.2	HRTEM	64
3.3.3	EDXS via STEM-HAADF	67
3.3.4	Tomografia elettronica	70
3.4	Analisi magnetica	76
3.5	Attività catalitica	83
3.6	Conclusioni	85
4	<i>ZnFe₂O₄/SiO₂</i> aerogel	87
4.1	Analisi XRD	89
4.2	Analisi TEM	91
4.3	Analisi magnetica	93
4.3.1	Misure di magnetometria SQUID	94
4.3.2	Spettroscopia Mössbauer	106
4.3.3	Determinazione di τ_0 e K_A	110
4.4	Fitting delle ZFC-FC statiche	113
4.5	Conclusioni	117
5	Considerazioni finali	119
A	Microscopia Elettronica in Trasmissione	121
A.1	Microscopia Elettronica	121
A.2	Struttura del TEM	124
A.3	Modalità d'Imaging	129
A.4	Immagini Bright e Dark Field	132
A.5	Imaging ad Alta Risoluzione TEM	134
A.6	STEM HAADF	135
A.7	EDXS	138
A.8	Tomografia Elettronica	140
B	Diffrazione di Raggi X	145
B.1	Diffrazione da Polveri	149
B.2	Diffrattometri Bragg-Brentano	151
C	Misure Magnetiche	155
C.1	Misure SQUID	155
C.2	Misure Mössbauer	158
	Elenco delle figure	163
	Elenco delle tabelle	165
	Elenco degli acronimi	169

INDICE

v

Bibliografia

171

Sommario

Il presente lavoro di tesi riguarda la caratterizzazione di materiali compositi innovativi nanostrutturati costituiti da nanocristalli di metalli di transizione dispersi su matrice amorfa di silice altamente porosa. In particolare il lavoro è stato incentrato sulla caratterizzazione morfologica, strutturale, composizionale e magnetica di due classi di nanocompositi: silice mesoporosa ordinata SBA16 contenente nanocristalli di lega Ferro Cobalto e silice aerogel ospitante nanocristalli di ferrite di zinco.

Il materiali sono stati caratterizzati sia mediante tecniche di microscopia elettronica a trasmissione convenzionale (imaging bright field e dark field, diffrazione elettronica) che tramite tecniche di microscopia elettronica avanzata (microscopia a trasmissione ad alta risoluzione e a scansione, quest'ultima in geometria dark field anulare ad alto angolo). Alla microscopia a trasmissione a scansione sono state affiancate misure contemporanee di spettroscopia di raggi X a dispersione di energia. I risultati dell'indagine microscopica sono stati confrontati con le informazioni ricavate dalla raccolta e dall'interpretazione dei pattern di diffrazione di raggi X degli stessi materiali.

Il comportamento magnetico è stato studiato mediante misure di magnetizzazione ZFC-FC statica e ZFC dinamica, di magnetizzazione termorimamente, di cicli d'isteresi isoterma, e mediante misure di spettroscopia Mössbauer. Queste ultime sono state svolte dal gruppo di ricerca del Dipartimento di Fisica di Cagliari diretto dal prof. Giorgio Concas. I dati relativi alle magnetizzazioni ZFC-FC statiche sono stati fittati utilizzando un modello semplificato mediante un codice FORTRAN appositamente scritto e successivamente dotato di un'interfaccia grafica.

Questo lavoro mira ad evidenziare l'importanza di una caratterizzazione avanzata per la determinazione e l'interpretazione delle proprietà chimico-fisiche di materiali nanocompositi innovativi. Le classi di materiali investigate sono state selezionate principalmente in virtù delle peculiari caratteristiche morfologiche della matrice porosa (silice aerogel e silice mesoporosa a simmetria cubica) e delle caratteristiche funzionali del nanocomposito risultante (catalitiche e magnetiche). Lo studio effettuato ha consentito di definire le

caratteristiche dei nanocompositi responsabili del loro comportamento funzionale, quali composizione, cristallinità, forma, dimensione e distribuzione in dimensioni della nanofase, e sua dispersione all'interno della struttura porosa. Particolare attenzione è stata dedicata all'interpretazione e predizione delle proprietà magnetiche dei materiali investigati in funzione delle loro caratteristiche chimico-fisiche.

Il primo capitolo di questa tesi è dedicato ad una descrizione delle classi di nanocompositi investigati. Il secondo tratta in dettaglio teoria e metodi sperimentali attraverso i quali sono stati effettuati gli studi del comportamento magnetico dei nanocompositi studiati. Nel terzo e nel quarto capitolo vengono esposti i risultati dettagliati ottenuti per i materiali oggetto dello studio. Il quinto capitolo riassume infine le considerazioni generali.

Capitolo 1

Materiali nanocompositi

1.1 Introduzione

I materiali mesoporosi, essendo caratterizzati dalla presenza di pori con dimensioni comprese fra i 2 nm e i 50 nm , rientrano tra i materiali nanoporosi e suscitano da diversi anni grande interesse in diversi campi, dalla catalisi all'elettronica. Questo si deve in primis alla loro principale caratteristica, l'elevato rapporto superficie/volume. La possibilità di modularne inoltre la porosità e funzionalizzarne la superficie aumentano ulteriormente le possibilità di loro impiego per svariate applicazioni.

L'utilizzo dei materiali mesoporosi come supporti per nanocristalli metallici ha suscitato un crescente interesse scientifico e applicativo. La ragione di ciò risiede nel fatto che essi consentono di prevenire l'agglomerazione e la coalescenza delle nanoparticelle (nanofase) in essi disperse. Grazie a ciò, la nanofase ritiene le caratteristiche (morfologia, elevato rapporto superficie volume) che rendono le sue proprietà chimico fisiche differenti da quelle che presenta nella sua forma massiva. Recentemente è stato conseguito un elevato grado di sofisticazione nel design di matrici mesoporose, che ha consentito di modularne dimensione e geometria dei pori, loro interconnessione e simmetria della struttura porosa. Questi risultati hanno stimolato la ricerca sulla progettazione dei nanocompositi basati sulla dispersione di una nanofase dalle peculiare proprietà fisiche in tali matrici mesoprose al fine di ottenere materiali innovativi.

I materiali costituiti da una matrice ospitante e da una nanofase in essa dispersa rientrano fra i nanocompositi. Questa categoria di materiali trova impiego in svariati campi: in quello biomedico, per la somministrazione di farmaci [1], come agenti di contrasto [2] e per l'azione antimicrobica [3], come biosensori [4] e per la separazione magnetica [5]; in quello chimico, per

la produzione di nanotubi [6], l'idrogenazione [7], l'ossidazione di CO [8], le reazioni di accoppiamento $C - C$ [9], come sensori elettrochimici [10]. I nanocompositi sono infine interessanti anche come sistemi modello per studiare la variazione di proprietà fisiche (ad esempio elettriche o magnetiche [11, 12]) al variare delle loro caratteristiche intrinseche (struttura e composizione).

In questo lavoro verranno esposti i risultati degli studi eseguiti su diversi campioni di materiali nanocompositi appartenenti a due gruppi. Al primo gruppo appartengono una serie di campioni in cui la nanofase è costituita da nanocristalli di lega Fe_xCo_{1-x} inglobati in una matrice di silice mesoporosa SBA16¹, il secondo gruppo è invece formato sistemi costituiti da una matrice di silice *aerogel* ospitante nanocristalli di $ZnFe_2O_4$.

¹Santa Barbara Amorphous type 16

1.2 Silici mesoporose ordinate

Le silici mesoporose si definiscono ordinate quando la distribuzione dei pori è spazialmente ordinata all'interno di esse. I suddetti pori hanno dimensione uniforme generalmente compresa, a seconda della tipologia di silice, fra 20 Å e 500 Å. Come già indicato nel precedente paragrafo, questi materiali presentano un elevato rapporto superficie/volume e hanno destato particolare interesse per la possibilità di modularne, usando come agenti templanti differenti tensioattivi [13, 14], le dimensioni dei pori e la loro disposizione spaziale. In tal modo è possibile sintetizzare una discreta varietà di silici mesoporose ordinate, principalmente esagonali bidimensionali e cubiche tridimensionali.

Molti studi pubblicati finora hanno focalizzato l'attenzione su silici con mesopori disposti su un matrice esagonale bidimensionale (ad esempio MCM-41² e SBA15³ [15]). Tuttavia le silici con disposizione cubica tridimensionale dei mesopori risultano essere più efficienti nei processi di catalisi e assorbimento/separazione per il fatto che mentre la griglia esagonale bidimensionale dei mesopori è formata da canali paralleli non comunicanti, che sono pertanto accessibili da una sola direzione [16, 17], nella griglia cubica tridimensionale i mesopori sono invece interconnessi permettendo in tal modo un facile accesso e diffusione di altre specie in tutte le direzioni.

La ragione per la quale le silici mesoporose cubiche tridimensionali sono state finora meno studiate rispetto a quelle esagonali bidimensionali è probabilmente dovuta ad una maggiore complessità della loro sintesi. A questa famiglia appartiene la silice SBA16, che suscita un notevole interesse perché presenta una disposizione dei pori di tipo cubico a corpo centrato, corrispondente al gruppo spaziale $Im\bar{3}m$, che risultano quindi essere interconnessi con gli otto primi vicini [14, 18–21].

In virtù della sua elevata area superficiale, dell'alta stabilità termica e dell'estensione spaziale del reticolo di mesopori la SBA16 si rivela essere uno dei migliori supporti catalitici che si conoscano e, inoltre, le sue proprietà molecolari ne consentono l'utilizzo in diverse applicazioni biomediche e ambientali [22, 23].

²Mobil Catalytic Material No. 41

³Santa Barbara Amorphous type 15

1.3 Nanocompositi Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 SBA-16

I materiali nanocompositi in cui nanoparticelle di metalli di transizione o di loro leghe sono inglobate in una matrice di silice SBA16 risultano essere di particolare interesse per le possibili applicazioni in vari campi, in primis a seconda della nanofase dispersa nella matrice. Ad esempio nanocompositi con nanofase di lega NiCu hanno trovato applicazione come adsorbenti per la desolforizzazione di warm syngas [24], con nanofase di Cu come adsorbenti di dibenzotiofene [25], con nanofase di Ni per la sintesi di biodiesel [26], con nanofase di Co-Mo-W come catalizzatori nell'idrodesolforizzazione [27] e idrogenolisi [28], con nanofase di Fe per l'ossidazione di cicloesene [29], per la produzione di nanotubi di carbonio e di nanotubi di carbonio contenenti nanoparticelle di Fe [30–32].

In aggiunta, nanocompositi formati da nanoparticelle di lega Fe_xCo_{1-x} disperse in matrice di silice SBA16, preparati con un metodo di co-precipitazione one-step, sono stati testati per la produzione di nanotubi di carbonio [33].

La lega Fe_xCo_{1-x} è stata oggetto di studi teorici [34] e risulta essere interessante anche per il suo ben noto comportamento come magnete dolce ad alto momento [35, 36]. Questo fatto ne consente l'impiego nell'immagazzinamento digitale di dati, nei trasformatori ad alta efficienza e come materiale per punte polari nei magneti ad alto campo [37, 38].

Il Gruppo di ricerca Materiali Funzionali GMF⁴ ha lungamente studiato nanocompositi costituiti da nanofase di lega Fe_xCo_{1-x} dispersa su matrice sia di silice non ordinata che di allumina. Nel primo caso (Fe_xCo_{1-x}/SiO_2) i materiali sono stati preparati come xerogel [39], come film di xerogel per dipcoating [40] e come aerogel altamente porosi [41]. Nel secondo caso (Fe_xCo_{1-x}/Al_2O_3) come xerogel [42] e come aerogel [43, 44]. In tutti i casi sono state approfonditamente studiate le proprietà magnetiche dei campioni sia per correlarle alle caratteristiche morfologiche, tessiturali e strutturali della matrice ospitante che al variare di parametri relativi alla nanofase, come la sua composizione e il suo carico all'interno della matrice.

Tutti gli studi hanno mostrato che le nanoparticelle di lega Fe_xCo_{1-x} all'interno delle matrici ospitanti presentano comportamento superparamagnetico, ma con differenze molto marcate nelle relative proprietà. Quest'ultime sono state interpretate come principalmente dovute alle variazioni dell'anisotropia totale, funzione, in primis delle dimensioni medie di nanoparticella, in secundis della composizione della lega e infine della presenza di più o meno intense interazioni dipolari particella-particella.

⁴Gruppo Materiali Funzionali

Più di recente il gruppo GMF ha studiato [45] materiali nanocompositi costituiti da nanocristalli di lega Fe_xCo_{1-x} inglobati per impregnazione di una matrice SBA16 preparata col metodo originale sviluppato dal gruppo Stucky [14].

I materiali presentati in questa tesi rappresentano invece il primo studio della crescita di nanoparticelle su un supporto SBA16 preparato con un metodo di sintesi perfezionato, che usa come co-tensioattivo il butanolo [46, 47] e che consente un elevato controllo della struttura e della tessitura della matrice. In particolare è stato ben evidenziato come variando il rapporto butanolo/tensioattivo si possa ottenere una determinata disposizione dei pori e quindi come ciò permetta di modulare la struttura del materiale fornendo in tal modo uno strumento nella progettazione di materiali nanocompositi [47]. Nonostante queste interessanti caratteristiche, finora la SBA16 ottenuta usando il butanolo come co-tensioattivo è stata utilizzata raramente come matrice ospitante una nanofase, i soli casi noti riguardano catalizzatori contenenti nanoparticelle di Fe [29] oppure Au/Pd [48] preparati a temperature relativamente basse (fino a 500°C). Per questa ragione abbiamo ritenuto interessante applicare il metodo sopra riportato alla sintesi di nanocompositi Fe_xCo_{1-x}/SiO_2

1.4 Silici aerogel

Gli aerogel di silice sono stati per la prima volta ottenuti nel 1932 [49]. Per quanto la preparazione seguita attualmente sia analoga a quella presentata nel 1966 [50], i materiali preparati grazie ad essa conservano tuttavia un ruolo esclusivo, essendo a tutt'oggi i solidi con la minore densità nota, pari a solo tre volte quella dell'aria [51].

Gli aerogel di silice vengono ottenuti tramite sintesi sol-gel che adottino specifiche procedure di essiccamento, quali l'allontanamento del solvente dal gel in condizioni supercritiche (essiccamento supercritico del gel). Il principio fondamentale su cui si basa tale metodo consiste nel portare il liquido presente nei pori del gel in condizioni di fluido supercritico e di allontanarlo quindi come gas. Tramite questa procedura, illustrata in figura 1.1, i pori che originariamente contenevano il solvente vengono riempiti dall'aria (da cui il nome di aerogel) senza danneggiare lo scheletro solido del gel, al contrario di quanto avviene durante i convenzionali trattamenti di essiccamento per calcinazione in cui le forti pressioni capillari generate dal menisco liquido-vapore portano ad un significativo collasso della struttura porosa.

Gli aerogel di silice sono costituiti da una struttura in cui i pori occupano più del 90% del volume. Essi sono interconnessi con prevalenza di mesopori, accompagnati da micro- e macropori. Le peculiari proprietà chimico-fisiche degli aerogel sono una diretta conseguenza della loro estesissima superficie interna e della struttura porosa. Va comunque sottolineato che la diffusione e l'impiego degli aerogel è a tutt'oggi limitata ad applicazioni su scala relativamente piccola e ad elevata ricaduta tecnologica a causa degli alti costi di produzione e della intrinseca fragilità meccanica di questi materiali.

Tra le proprietà fisiche più rilevanti associate agli aerogel si può in particolare annoverare la bassissima conducibilità termica e acustica, e pertanto il loro uso come materiali isolanti ne rappresenta ad oggi il più diffuso ambito applicativo.

L'elevata trasparenza, leggerezza e capacità di assorbire energia ha stimolato lo sviluppo di aerogel per applicazioni spaziali: in particolare monoliti di silice aerogel con porosità superiore al 99% e densità di $3 \frac{kg}{m^3}$ sono stati impiegati in diverse missioni NASA di esplorazione spaziale [52, 53]. Tra le proprietà fisiche peculiari sono inoltre da includere la costante dielettrica relativa prossima all'unità che li rende interessanti per circuiti integrati su scala molto estesa e un indice di rifrazione analogo a quello dell'aria che ne consente l'uso come rivestimento di fibre ottiche ad alta efficienza [54, 55]. Infine gli aerogel trovano applicazione nella fisica delle alte energie per la

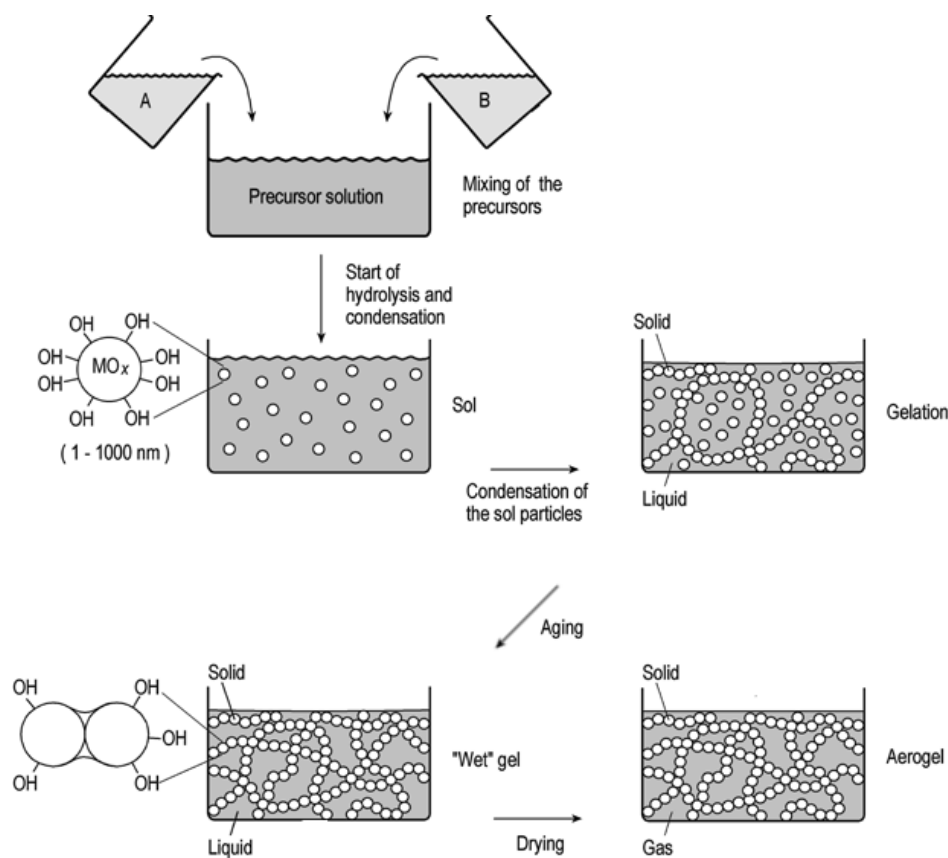


Figura 1.1: schema della sintesi aerogel.

costruzione di contatori Cerenkov [56] e nello sviluppo di detector nella fisica di rilevazione della radiazione cosmica [57].

Accanto alle applicazioni avanzate sopra citate e legate alle proprietà fisiche degli aerogel, possono citarsi gli svariati impieghi associati direttamente alla presenza dell'estesa porosità ed elevata superficie interna. La loro tessitura li rende infatti intrinsecamente adatti come strutture ospiti di principi attivi di farmaci che ne consentano poi il rilascio controllato, come spugne per la cattura di inquinanti ambientali, come supporto di nanoparticelle ed enzimi da usare in catalisi, come matrice per lo stoccaggio di rifiuti nucleari [6, 58].

1.5 Nanocompositi $ZnFe_2O_4/SiO_2$ aerogel

I composti ferritici (formula generale $M_xFe_{3-x}O_4$) sono oggetto di studio da diversi decenni a causa dell'ampia gamma di studi di base e di applicazioni tecnologiche in cui possono essere utilizzati. Essi infatti sono interessanti come materiali sia magnetici che ottici [59–61], come semiconduttori [62], come pigmenti [63], come catalizzatori [64] o come materiali per applicazioni biomediche [65].

In tempi più recenti le nanoparticelle di ferrite a struttura di tipo a spinello sono state oggetto di studio intenso poiché, come accade con materiali nanostrutturati, le ridottissime dimensioni producono la comparsa di proprietà fisiche e chimiche altrimenti sconosciute quando gli stessi materiali si trovano in forma massiva [66, 67]. Da questo punto di vista la ferrite di zinco si è rivelata uno dei più interessanti ossidi misti di ferro a struttura a spinello poiché il suo comportamento magnetico cambia radicalmente in funzione delle sue dimensioni [68].

La ferrite di zinco ($ZnFe_2O_4$) bulk si comporta infatti come un antiferromagnete con temperatura di Néel $T_N = 10.5 K$ come conseguenza della sua struttura a spinello normale $(Zn^{2+})_{Td}[Fe_2^{3+}]_{Oh}O_4^{2-}$ in cui tutti i cationi Zn^{2+} sono localizzati nei siti tetraedrici (A) e i cationi Fe^{3+} si trovano invece nei siti ottaedrici (B) con momenti antiparalleli [69, 70]. Diversamente da quanto accade nella forma massiva, la ferrite di zinco di dimensione nanometrica presenta un comportamento ferrimagnetico sotto una temperatura di blocking T_B e ha una struttura a spinello misto in cui sia i cationi Zn^{2+} che quelli Fe^{3+} sono distribuiti sui siti A e B . La frazione i di cationi Zn^{2+} distribuiti sui siti ottaedrici uguale a quella di cationi Fe^{3+} distribuiti sui siti tetraedrici è, riferita alla formula unitaria della ferrite $(Zn_{1-i}^{2+}Fe_i^{3+})_{Td}[Fe_{2-i}^{3+}Zn_i^{2+}]_{Oh}O_4^{2-}$, detta comunemente grado d'inversione [71].

Mentre nella ferrite di zinco con struttura a spinello normale le interazioni di superscambio antiferromagnetico avvengono tra i cationi Fe^{3+} localizzati nei siti ottaedrici, nello spinello misto ($ZnFe_2O_4$) le interazioni avvengono tra gli stessi cationi di ferro, ma in questo caso localizzati nei siti A e B , e sono più intense a causa della maggiore sovrapposizione degli orbitali coinvolti nel meccanismo di superscambio $Fe - O - Fe$. Questa è la ragione per la quale la temperatura di blocking è maggiore di quella di Néel [72]. Ovviamente sopra la temperatura di blocking le nanoparticelle si comporteranno come superparamagneti con conseguente assenza d'isteresi magnetica. Nello studio del comportamento magnetico di nanoparticelle di ferriti di zinco, oltre a quei parametri che per qualsiasi sistema costituito da nanoparticelle superparamagnetiche dipendono dalla dimensione di queste ultime (anisotropia di superficie, magnetizzazione di saturazione), si deve quindi prendere in

considerazione la modifica di un ulteriore parametro anch'esso dipendente dalle dimensioni, il grado d'inversione. Quest'ultimo è stato osservato diminuire con l'aumento delle dimensioni di nanoparticella. Per tutte le ragioni sopra esposte la modifica del comportamento magnetico complessivo che si osserva per nanoparticelle di ferrite di zinco dipende da come la costante di anisotropia è legata sia alle dimensioni dei nanocristalli che al grado d'inversione, quest'ultimo a sua volta dipendente dalle dimensioni e dal metodo di sintesi seguito. Inoltre la letteratura riporta che anche la magnetizzazione di saturazione dipende dal grado d'inversione, crescendo all'aumentare del suddetto [73, 74].

In questo lavoro riporteremo lo studio magnetico di nanocompositi costituiti da una nanofase di $ZnFe_2O_4$ dispersa in matrice di silice aerogel. La presenza della matrice consente sia di minimizzare la tendenza delle nanoparticelle ad agglomerarsi che a prevenire qualsiasi movimento dovuto all'applicazione di un campo magnetico esterno [75].

Capitolo 2

Magnetismo nei nanocompositi

2.1 Proprietà magnetiche dei materiali massivi

Dal punto di vista del comportamento magnetico i materiali massivi si classificano per il diverso modo con cui rispondono ad un campo magnetico esterno [76]. Questo comportamento è dovuto alla loro struttura elettronica, ossia al moto orbitale e allo spin degli elettroni. I materiali in forma massiva possono essere quindi classificati in tre categorie che rappresentano altrettanti comportamenti magnetici:

Diamagneti - sono caratterizzati da magnetizzazione intrinseca nulla derivante dalla presenza di elettroni appaiati. L'applicazione di un campo magnetico esterno darà luogo ad una debole magnetizzazione di verso opposto a quello del campo applicato.

Paramagneti - questi materiali presentano elettroni spaiati, in questo caso l'effetto di un campo magnetico esterno è quello d'indurre una magnetizzazione del materiale che persiste fintanto che permane il campo esterno. La magnetizzazione indotta ha lo stesso verso del campo esterno.

Ferromagneti, Ferrimagneti e Antiferromagneti - anche questi sono materiali caratterizzati dalla presenza di elettroni spaiati. Sotto l'azione di un campo magnetico esterno questi tipi di materiali presentano una risposta diversa da quella dei paramagneti: essi ritengono la magnetizzazione indotta dal campo esterno anche quando quest'ultimo viene annullato. Tali proprietà possono essere facilmente comprese esaminando la Figura 2.1 nella quale A), B), C) e D) rispettivamente rappresentano in modo schematico l'orientazione dei momenti magnetici negli stati paramagnetico, ferromagnetico, ferrimagnetico e antiferromagnetico.

Nel primo caso, paramagneti (A), l'orientazione casuale dei momenti magnetici dà origine ad una magnetizzazione complessiva nulla, questa può

essere temporaneamente modificata da un campo magnetico esterno, ma la situazione iniziale si ripresenta alla scomparsa di quest'ultimo.

Nel caso successivo, ferromagneti (B), l'allineamento dei momenti magnetici genera una magnetizzazione permanente del materiale che è presente anche nel terzo caso (C) quello dei materiali ferrimagnetici, seppur con intensità minore.

Infine si riporta il caso dei materiali antiferromagnetici (D), nel quale l'assenza di magnetizzazione è dovuta ad un ordinamento analogo a quello che si verifica nei ferrimagneti, ma con completa compensazione di due sottoreticoli magnetici formati da momenti orientati antiparallelamente.

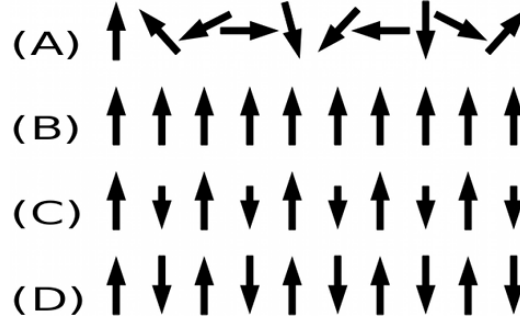


Figura 2.1: rappresentazione schematica dei momenti magnetici nei diversi materiali dopo annullamento del campo esterno e senza considerare il disallineamento dovuto all'energia termica: (A) paramagnete; (B) ferromagnete; (C) ferrimagnete; (D) antiferromagnete.

Il modello fisico che descrive le situazioni precedentemente illustrate è quello di Heisenberg nel quale l'interazione fra i momenti magnetici è rappresentata dall'Hamiltoniana

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{i,j} \cdot s_i \cdot s_j \quad (2.1)$$

nella quale s_i e s_j sono gli spin, mentre $A_{i,j}$ (detto integrale di scambio) determina l'intensità dell'accoppiamento e, col suo segno, la natura dell'ordine magnetico. Nel caso in cui $A_{i,j} > 0$ l'Hamiltoniana sarà minimizzata da una configurazione parallela degli spin s_i e s_j e questo darà luogo ad un ordine di tipo ferromagnetico, mentre per $A_{i,j} < 0$ sarà necessaria una configurazione antiparallela degli spin che porterà ad un ordine antiferromagnetico. Il ferrimagnetismo è uno stato d'ordine che può essere rappresentato come segue: gli spin sono distribuiti su due sottoreticoli in ciascuno dei quali l'accoppiamento è di tipo ferromagnetico, i due sottoreticoli sono a loro volta accoppiati antiferromagneticamente, ma i rispettivi momenti non hanno uguale modulo il che porta a un momento complessivo non nullo.

Ci si dovrebbe ora aspettare che sia i materiali ferromagnetici che quelli ferrimagnetici presentino una magnetizzazione spontanea e permanente anche in assenza di campi magnetici esterni. In realtà anche questi materiali, sotto certe condizioni, possono evidenziare una magnetizzazione nulla: questo comportamento si spiega con l'introduzione dei concetti quale quello di *dominio magnetico* e di *temperatura critica*.

Un materiale ferro o ferrimagnetico bulk è suddiviso in tante regioni spaziali all'interno delle quali i momenti magnetici risultano allineati nella stessa direzione e nello stesso verso, queste regioni prendono il nome di *domini magnetici* o di *Weiss*, sono variabili per forma e dimensione, e risultano separati da zone di confine, dette pareti di Bloch. In queste ultime il momento magnetico, come si può vedere nella figura 2.2 ruota gradualmente tra le direzioni assunte dai momenti dei due domini confinanti.

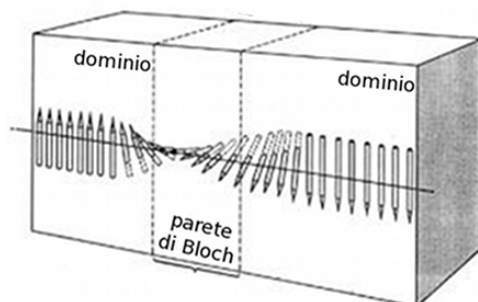


Figura 2.2: rotazione del momento magnetico nelle pareti di Bloch.

La figura 2.3 nella quale, per alcuni domini, sono stati rappresentati i rispettivi momenti magnetici, e per un dominio in particolare è stata evidenziata la parete di Bloch, permette di comprendere il comportamento magnetico sopra descritto. In assenza di un campo magnetico esterno la magnetizzazione totale, in virtù dell'elevato numero di domini e dell'orientazione casuale delle loro magnetizzazioni proprie, risulterà nulla. L'effetto di un campo esterno sarà quello di provocare l'espansione, mediante spostamento delle pareti di Bloch, dei domini con momento magnetico allineato favorevolmente a quello esterno. Si avrà in tal modo una magnetizzazione risultante non nulla che diventerà irreversibile se provocata dall'applicazione di campi esterni sufficientemente intensi.

Il comportamento magnetico appena descritto è riscontrabile solo al di sotto di una certa temperatura detta *temperatura di Curie*; questa è caratteristica di ciascun materiale e determina la soglia al di sopra della quale, l'esistenza dei domini risulta compromessa dal moto termico dei momenti magnetici, e il materiale manifesta allora un comportamento paramagnetico.

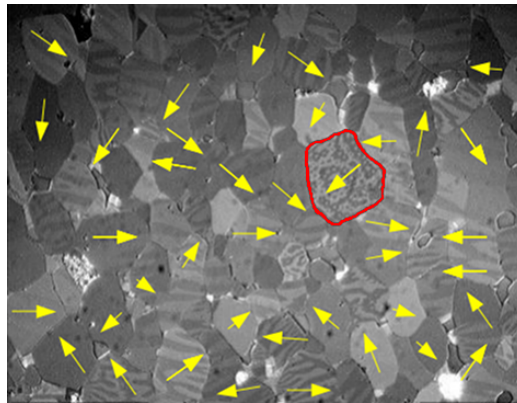


Figura 2.3: domini magnetici e pareti di Bloch.

2.2 Comportamento magnetico dei nanocristalli

Quanto fin qui esposto è valido nel caso di materiali bulk. Man mano che le dimensioni dei cristalli diventano più piccole diminuisce anche il numero dei domini e, al di sotto di una certa dimensione critica, il cristallo si struttura in un unico dominio anche in assenza di un campo magnetico esterno. Questo avviene essenzialmente quando le dimensioni dei nanocristalli sono inferiori a quelle delle pareti di Bloch, poiché in tali condizioni la formazione dei domini porterebbe ad un aumento dell'energia totale. La Figura 2.4 riporta la coercitività (o campo coercitivo, ovvero il campo magnetico necessario per riportare la magnetizzazione del materiale a zero) in funzione del diametro delle particelle. In essa possiamo individuare 3 intervalli.

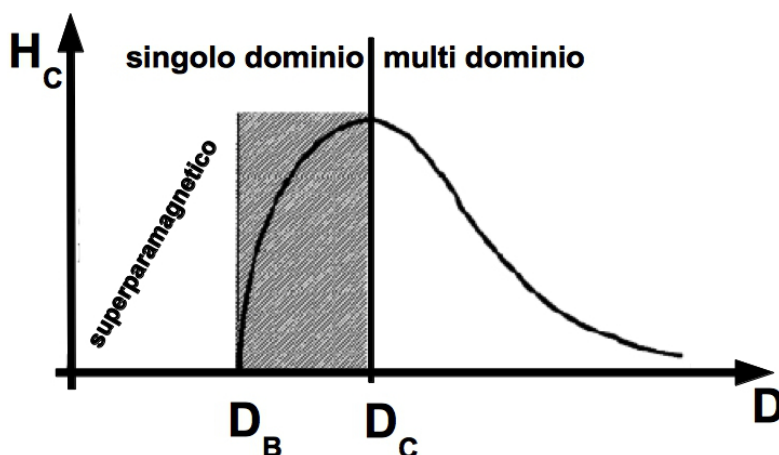


Figura 2.4: coercitività vs diametro particellare in un materiale ferri- o ferromagnetico.

Nel primo, quello in cui il diametro è minore di D_B (diametro di blocking), lo spin oscilla velocemente a causa dell'energia termica e sia coercitività che magnetizzazione residua sono nulle. Questo stato viene definito come superparamagnetico. Si ha cioè un comportamento di tipo paramagnetico dovuto sia a caratteristiche intrinseche del materiale che a condizioni esterne: principalmente composizione, sua forma e dimensione, temperatura e campo esterno.

Il secondo intervallo, in cui il diametro è compreso fra D_B e D_C (diametro critico, al di sotto del quale le particelle presentano un singolo dominio magnetico) è caratterizzato da valori di coercitività e magnetizzazione residua non nulli. Il momento magnetico delle particelle giace su una direzione assumendone uno dei due possibili versi e rimane bloccato in questa posizione. Questa direzione corrisponde a un preciso asse cristallografico detto *easy axis*,

o asse di facile magnetizzazione. Lo stato delle particelle viene detto bloccato quando il loro diametro è compreso fra D_B e D_C .

Nel terzo intervallo, quello che rappresenta particelle con diametro maggiore di D_C , il materiale è caratterizzato dalla presenza di molteplici domini magnetici e le sue caratteristiche sono quelle consuete quando esso si trova in forma bulk.

2.3 Lo stato superparamagnetico

Il comportamento superparamagnetico dei nanocristalli a singolo dominio può essere spiegato mediante considerazioni prettamente energetiche. Per comprendere il fenomeno è necessario considerare il concetto di anisotropia magnetica in virtù della quale esiste una precisa direzione cristallografica lungo la quale, come detto nel precedente paragrafo, si allinea il momento magnetico dei nanocristalli al fine di minimizzare l'energia potenziale del sistema. Il fenomeno può essere meglio compreso ricorrendo ad un modello semplificato, rappresentato in figura 2.5, che prende in considerazione una particella sferica con anisotropia uniassiale e momento magnetico non allineato all'asse di facile magnetizzazione.

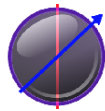


Figura 2.5: nanoparticella con asse di facile magnetizzazione (in rosso) e momento magnetico \vec{m} non allineato (in blu).

In questo modello l'energia potenziale del momento magnetico E_A può essere espressa dalla seguente relazione:

$$E_A = K_A \cdot V \cdot \sin^2\theta \quad (2.2)$$

nella quale V è il volume della particella, θ l'angolo formato dalla direzione fra l'asse facile e il momento magnetico \vec{m} mentre K_A è la costante di anisotropia che dipende da molteplici fattori.

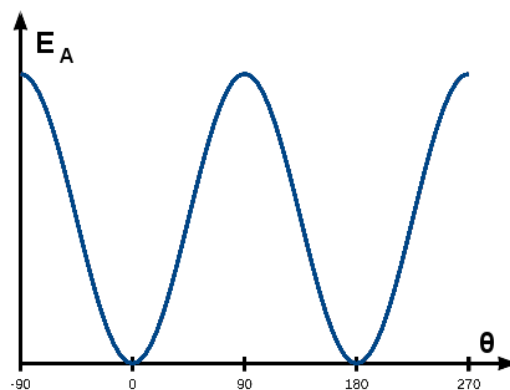


Figura 2.6: energia potenziale d'anisotropia del momento magnetico vs θ .

L'andamento dell'energia E_A è riportato in Figura 2.6, dalla quale si può agevolmente comprendere come, al fine di minimizzare l'energia potenziale, il

momento magnetico delle particelle tenda a posizionarsi nella stessa direzione dell'asse facile in corrispondenza dei valori di $\theta = 0^\circ$ (spin UP) oppure $\theta = 180^\circ$ (spin DOWN). Dal grafico si deduce inoltre che queste sono due posizioni stabili e che per il passaggio dall'una all'altra la particella deve avere un'energia almeno pari al valore della barriera energetica

$$\Delta E_A = K_A \cdot V \quad (2.3)$$

Considerando ora l'energia termica:

$$E_T = k_B \cdot T \quad (2.4)$$

in cui $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ ergK}^{-1}$ è la costante di Boltzmann, il comportamento magnetico dei nanocristalli si deve in primis alla competizione fra i due fenomeni: l'anisotropia tende a far allineare il momento magnetico lungo l'asse di facile magnetizzazione, ossia in uno dei due minimi, mentre l'energia termica tende a disallinearli, facendolo oscillare all'interno di un minimo o, se sufficiente, a farlo transire da un minimo all'altro.

Nel caso in cui $E_T < \Delta E_A \rightarrow T < \frac{K_A \cdot V}{k_B}$ i momenti magnetici delle particelle possono quindi solo oscillare, con ampiezze crescenti all'aumentare della temperatura, intorno a valori $\theta = 0^\circ$ oppure $\theta = 180^\circ$ mantenendo, nel tempo, una posizione media che coincide con uno dei versi dell'asse facile.

Quando risulta invece $E_T > \Delta E_A \rightarrow T > \frac{K_A \cdot V}{k_B}$ le particelle hanno sufficiente energia termica per permettere che il loro momento magnetico possa superare la barriera energetica dovuta all'anisotropia e oscillare fra le due posizioni di minimo.

Se ci si riferisce al periodo dell'oscillazione appena descritta, questo può essere valutato mediante la seguente relazione di tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{K_A \cdot V}{k_B \cdot T}} \quad (2.5)$$

per materiali ferri-ferromagnetici si ha tipicamente $(10^{-11} < \tau_0 < 10^{-9})s$ mentre per materiali antiferromagnetici risulta $(10^{-13} < \tau_0 < 10^{-11})s$ [77-79]

In questa situazione gioca un ruolo fondamentale il tempo di misura dello strumento τ_m . Se infatti $\tau_m \ll \tau$ il momento magnetico delle particelle sarà misurato in una sola delle due posizioni di minimo energetico, ossia esso risulterà bloccato nel suo stato e il materiale mostrerà caratteristiche magnetiche simili a quelle del suo stato massivo. Nel caso in cui invece $\tau_m \gg \tau$ il verso del momento magnetico delle particelle subirà, durante il tempo di misura, un elevato numero di oscillazioni e non sarà possibile misurare altro che un valore medio nullo del momento magnetico: il materiale avrà un comportamento superparamagnetico.

La temperatura per la quale risulta $\tau_m = \tau$ ossia $\tau_m = \tau_0 \cdot e^{\frac{K_A \cdot V}{k_B \cdot T}}$ viene detta temperatura di blocking e quindi si ha:

$$T_B = \frac{K_A \cdot V}{k_B \cdot \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (2.6)$$

La determinazione del valore della temperatura di blocking per un insieme reale di nanocristalli è una questione tutt'altro che semplice. Su di essa influiscono infatti la distribuzione dei volumi e la forma delle particelle. Inoltre, il valore di K_A risente degli effetti di superficie legati al fatto che gli atomi interni alla nanoparticella si trovano in condizioni di coordinazione differenti da quelle degli atomi disposti sulla sua superficie. Quest'ultimo contributo assume ovviamente maggiore peso al diminuire del diametro dei nanocristalli nei quali il rapporto superficie/volume diventa più elevato. Pertanto i valori della temperatura di blocking relativi ad un dato tempo di misura rappresentano sempre una media alla quale contribuiscono tutti i fenomeni sopra esposti.

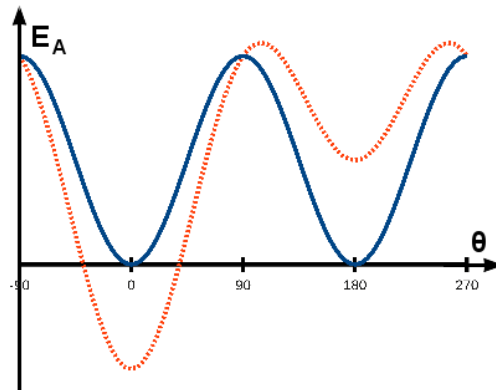
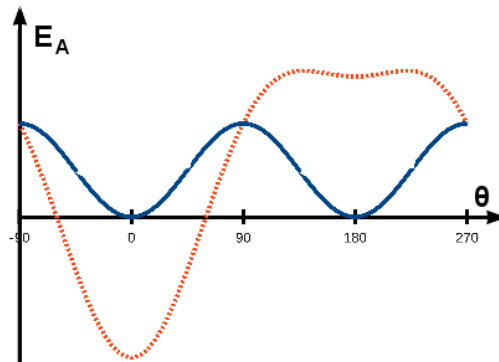
Il sistema precedentemente descritto può essere sottoposto ad un campo magnetico esterno, \vec{H} in conseguenza del quale l'energia potenziale totale assumerà il valore espresso dalla seguente espressione:

$$E_A = K_A \cdot V \cdot \sin^2\theta - H_{\parallel} \cdot M_s \cdot V \cdot \cos\theta \quad (2.7)$$

nella quale H_{\parallel} rappresenta il modulo della componente parallela all'asse facile del campo magnetico esterno e M_s il modulo del momento magnetico della particella.

L'introduzione del campo magnetico esterno, che supponiamo per semplicità avere verso parallelo alla direzione positiva dell'asse di facile magnetizzazione, ha l'effetto di modificare la simmetria della curva rappresentata in figura 2.6 rispetto al massimo centrale. La situazione descritta è rappresentata graficamente nelle figure 2.7 (a) e (b). Le profondità delle due buche di potenziale risultano ora differenti e la barriera energetica da superare per passare da un verso del momento magnetico all'altro non è più la stessa per le due possibili transizioni. Le particelle per cui risulta $\theta = 180^\circ$ si troveranno a dover superare una barriera energetica minore per passare allo stato in cui $\theta = 0^\circ$, mentre la barriera energetica risulterà incrementata per il passaggio inverso.

L'applicazione di un campo esterno più intenso (figura 2.7 (b)) provocherà una maggiore differenza fra le barriere energetiche fino alla scomparsa del minimo corrispondente allo stato $\theta = 180^\circ$.

(a) H debole(b) H intenso**Figura 2.7:** energia potenziale d'anisotropia del momento in campo magnetico vs θ .

2.4 Interazioni magnetiche interparticellari

Un problema che si presenta spesso durante lo studio delle proprietà magnetiche di sistemi formati da nanoparticelle è rappresentato dalle interazioni interparticellari, che sono difficili da evitare perché è tecnicamente complicato esercitare un controllo preciso sulla dispersione di particelle così piccole. L'effetto delle interazioni è un problema estremamente complicato: esse dipendono dalla disposizione geometrica delle particelle, dalla loro forma, dalla distribuzione di dimensioni e dalle orientazioni degli assi di facile magnetizzazione. Le leggi che governano le interazioni magnetiche nei campioni nanocristallini sono simili a quelle che regolano le interazioni di spin nei campioni bulk, ma su un'altra scala: si ha a che fare con momenti magnetici totali di particella anziché con i momenti magnetici di spin, e con distanze fra particelle anziché distanze interatomiche. Sono inoltre sempre presenti interazioni di dipolo magnetico e, se le particelle sono molto vicine, possono esservi interazioni di superscambio fra le superfici di particelle adiacenti [77].

Sono stati proposti diversi modelli per tenere conto degli effetti delle interazioni, e tutti prevedono che al crescere dell'importanza di esse nei sistemi studiati sia connesso un aumento del tempo di rilassamento. Dormann et al. [80–83] hanno proposto un modello valido per sistemi formati da insiemi di particelle con distribuzione in dimensioni e nel quale le nanoparticelle si trovino in posizione non ordinata e con direzioni casuali degli assi di facile magnetizzazione. Il modello è stato testato con buon esito su risultati sperimentali ottenuti per particelle di ferro disperse in una matrice di allumina per mezzo di misure di spettroscopia Mössbauer, di suscettività *a. c.* su un ampio intervallo di frequenze [82] e di diffrazione neutronica [84]. Esso considera essenzialmente interazioni di tipo dipolare tra ogni particella e quelle ad essa vicine, prevedendo che tali interazioni conducano ad un aumento della barriera energetica d'anisotropia ΔE_A che separa le due direzioni di facile magnetizzazione. L'espressione 2.3 risulta così modificata:

$$\Delta E_A = K_A \cdot V + M_{nr}^2 n_1 b_1 V L \left(\frac{M_{nr}^2 V a_1}{k_B T} \right) \quad (2.8)$$

dove L è la funzione di Langevin

$$L(X) = \coth(X) - \frac{1}{X} \quad (2.9)$$

K_A la costante di anisotropia relativa ai contributi magnetostatico e di forma, V il volume della particella M_{nr} la magnetizzazione non soggetta a rilassamento, dipendente dalla temperatura, n_1 il numero di particelle prime

vicine, a_1 la media $\frac{V}{d^3}$ (con d distanza interparticellare) e b_1 un termine prossimo ad a_1 .

Ci sono diverse ragioni perché, con la comparsa delle interazioni, sia improbabile l'eventualità di un decremento della barriera di energia d'anisotropia: le correlazioni magnetiche introducono una viscosità magnetica addizionale nel rilassamento quando si ha una distribuzione di τ , e dato che l'inversione di \vec{m} non modifica l'energia della barriera, il segno dell'interazione non è rilevante e il secondo termine dell'equazione 2.8, legato alle interazioni, non può essere negativo.

Il tempo di rilassamento τ può essere espresso come nella 2.5, ma il fattore τ_0 nel caso di forti interazioni non può più essere considerato costante. Il suo valore può essere espresso mediante la relazione di Brown successivamente modificata da Coffey [85,86]

$$\tau_0 \sim \frac{\sqrt{\pi}|\vec{m}(0)|}{4\Delta E_A\gamma_0} \cdot \left| \frac{1}{\eta_r} + \eta_r \left(\frac{M(T)}{M(0)} \right)^2 \right| \cdot \sqrt{\frac{\Delta E_A}{k_B T}} \cdot \left(1 + \frac{k_B T}{\Delta E_A} \right) \quad (2.10)$$

dove $|\vec{m}(0)|$ è il modulo del momento magnetico non soggetto a rilassamento a $T = 0$ K, $M(0)$ la magnetizzazione corrispondente, ossia $|\vec{m}(0)| = M(0) \cdot V$, γ_0 il rapporto giromagnetico elettronico ($1.8 \times 10^7 \frac{1}{Gs}$), η_r una costante adimensionale dipendente dalla temperatura tale che $\eta_r = \eta\gamma_0 M(0)$, η la costante di damping del moto di precessione di \vec{m} in campo magnetico, cioè il campo di anisotropia in assenza di campo esterno. Come si vede, τ_0 dipende dal rapporto $\frac{\Delta E_A}{k_B T}$, e dunque anche una variazione di ΔE_A provocherà una variazione di τ_0 . Nel caso di interazioni forti, si continua a considerare per τ una legge di tipo Arrhenius [77]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{-n_1 b_1}{a_1}} \cdot e^{\frac{K_A \cdot V}{k_B \cdot T}} \quad (2.11)$$

in cui il fattore che precede l'esponenziale è modificato e indipendente dall'intensità delle interazioni stesse.

Un argomento interessante riguarda, in sistemi superparamagnetici, la possibilità di transizioni quantiche causate dalla presenza delle interazioni particellari, diverse da quelle attivate per effetto termico (stato paramagnetico \rightarrow stato bloccato) e l'eventuale possibilità che la presenza delle interazioni interparticellari arrivi a provocare la scomparsa di tale transizione.

Consideriamo un sistema formato da nanoparticelle superparamagnetiche, e supponiamo che, ad una data temperatura critica T_{Cr} si presenti una transizione magnetica diversa da quella che, a $T = T_B$, conduce dallo stato bloccato a quello superparamagnetico. Se si prende in considerazione l'ordine di grandezza dell'intensità delle interazioni dipolari, T_B non può essere vicina

a T_{Cr} e i due fenomeni d'ordine semplicemente si sommano. Se invece consideriamo particelle magnetiche disperse in matrice metallica, qui possono essere presenti interazioni di superscambio di tipo **RKKY**¹, e sebbene anche l'intensità di quest'ultimo tipo d'interazioni dipenda da $\frac{1}{d^3}$ come nel caso delle interazioni dipolari, esse hanno un'intensità che può essere 10^3 volte maggiore. In tal caso T_B si presenta con un valore prossimo a T_{Cr} e la transizione stato paramagnetico \rightarrow stato bloccato scompare; l'ordine magnetico risulta comunque differente da quanto avviene nel materiale bulk a causa della presenza dei difetti superficiali, che in generale provocano un abbassamento della T_{Cr} , della posizione casuale delle direzioni facili, della distribuzione in volume delle particelle, etc [83]. Il problema diventa in questo caso analogo a quello risultante da un'anisotropia casuale, ma il fenomeno ha un differente ordine di grandezza poiché \vec{m} sostituisce il momento di spin. È stata prevista la comparsa di diversi stati magnetici in funzione dell'intensità dell'anisotropia, delle interazioni di scambio e del campo applicato [87], e ci si aspetta quindi che \vec{m} mostri lo stesso genere di ordine magnetico. In particolare, è accertato che non possa esistere ordine magnetico a lunga distanza senza la presenza di un campo magnetico esterno al sistema. Nel caso di interazioni di superscambio, gli effetti osservati dipenderanno dalla loro intensità: deboli interazioni daranno effetti simili a quelli provocati dalle interazioni dipolari, e dunque si assisterà ad una semplice sovrapposizione tra i due tipi di interazioni. In questo caso il problema può nascere a causa del fatto che le interazioni di scambio e quelle dipolari possono essere antagoniste: una valutazione della barriera di energia media del sistema può così risultare piuttosto complicata.

A temperatura nulla \vec{m} risulta bloccato. Se le interazioni dipolari sono dominanti, ci si aspetta per il momento un ordine di tipo dipolare, che sarà del tipo *vetro di spin* a causa della distribuzione dei $|\vec{m}|$ e della loro orientazione casuale nello spazio. Nel caso di semplici spin atomici, la temperatura T_D propria di una transizione dipolare è dell'ordine del mK . Se invece consideriamo particelle magnetiche, le interazioni dipolari sono, rispetto al caso dei soli spin atomici, $N \cdot C_V$ volte più intense, dove $C_V \simeq 1.4 \frac{V}{d^3}$ è la concentrazione volumica e N il numero degli spin atomici nella particella. In tal caso la temperatura di transizione dipolare, T_{SD} , è sensibilmente più alta di T_D , anche se il rapporto $\frac{T_{SD}}{T_D}$ sarà minore di $N \cdot C_V$ a causa della disposizione spazialmente disordinata dei momenti \vec{m} . In generale pare che T_{SD} sia sempre inferiore a T_B , sia a causa dell'ordine di grandezza dell'intensità delle interazioni che della disposizione disordinata dei momenti [80].

¹Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

2.5 Curve magnetiche

2.5.1 ZFC-FC statiche

La competizione fra l'effetto oscillante dell'energia termica e l'orientazione del momento di singola particella lungo l'asse facile per effetto dell'anisotropia gioca dunque un ruolo determinante nel comportamento magnetico di sistemi in cui è presente una nanofase, e conseguentemente, lo studio della magnetizzazione in funzione della temperatura acquisisce un'importanza fondamentale per la comprensione di questi fenomeni.

Le curve sperimentali attraverso le quali si studia la variazione della magnetizzazione in funzione della temperatura si ottengono principalmente sotto due condizioni differenti, sono note come curve **ZFC²-FC³** e danno rispettivamente luogo a grafici H vs T simili a quello riportato in figura 2.8.

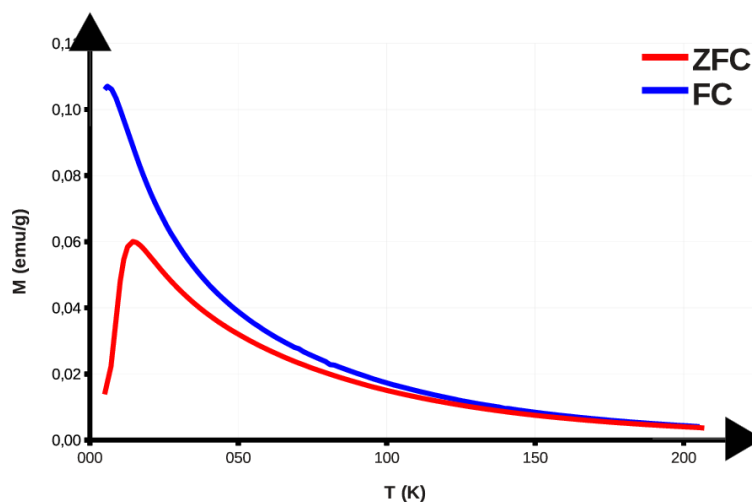


Figura 2.8: curve di magnetizzazione ZFC-FC.

Per ottenere la curva **ZFC** il campione, prima di effettuare la misura, viene raffreddato in un campo esterno nullo, da qui deriva appunto il nome della curva. Giunto alla minima temperatura, il campione viene sottoposto ad

²Zero Field Cooling

³Field Cooling

un debole campo magnetico, quindi la sua magnetizzazione viene misurata all'aumentare della temperatura. Durante tutta la fase di raffreddamento del campione l'energia potenziale delle nanoparticelle ha la forma riportata nella figura 2.6 e i momenti di singola particella, supponendo di partire da una temperatura sufficiente, avranno un'energia termica abbastanza elevata da permettere loro la transizione con una certa frequenza dallo stato $\theta = 0^\circ$ (che d'ora in poi chiameremo *UP*) allo stato $\theta = 180^\circ$ (d'ora in poi indicato come *DOWN*). Durante la diminuzione della temperatura, con conseguente diminuzione dell'energia termica, il momento magnetico delle particelle di dimensione via via crescente rimarrà intrappolato in uno dei due possibili stati *UP* o *DOWN* e il sistema, visto l'elevatissimo numero di particelle e l'orientamento spaziale dei momenti, omogeneo e isotropo sull'intero angolo solido, avrà una magnetizzazione nulla.

Quando il sistema viene poi sottoposto ad un debole campo magnetico esterno, come si può osservare in figura 2.7 (a) la barriera energetica che consente il passaggio dei momenti magnetici dallo stato *DOWN* a quello *UP* dei momenti magnetici è minore di quella che deve essere superata per il passaggio inverso. Si è quindi in presenza di una situazione nella quale all'aumentare della temperatura è favorito il popolamento del minimo più profondo e lo spopolamento di quello meno profondo. La magnetizzazione aumenterà quindi con la temperatura fino al raggiungimento del suo massimo valore corrispondente alla temperatura T_B .

A partire da T_B ulteriori aumenti di temperatura forniranno al sistema di nanoparticelle un'energia termica che, inizialmente, sarà sufficiente a consentire anche la transizione tra stato *UP* e *DOWN* di particelle di piccolo diametro, successivamente, all'aumentare della temperatura tale transizione sarà possibile anche per quelle di diametri maggiori. In altre parole, all'aumentare della temperatura un numero sempre maggiore di particelle passerà dallo stato bloccato a quello superparamagnetico. La magnetizzazione del sistema diminuirà quindi monotonicamente all'aumentare della temperatura.

La curva *FC* viene invece ottenuta misurando, a partire dallo stato finale della *ZFC*, la magnetizzazione al diminuire della temperatura col sistema che resta sotto il medesimo campo magnetico esterno utilizzato per ricavare i dati relativi alla *ZFC*. Con la diminuzione della temperatura le particelle con volume maggiore, non avendo sufficiente energia termica, rimarranno bloccate nello stato *UP* che andrà popolandosi man mano che anche le particelle con volumi minori avranno energia termica sufficiente ad effettuare il passaggio *DOWN* *UP* ma non quello inverso. Conseguentemente, come si può osservare nella figura 2.8 la magnetizzazione totale del sistema andrà aumentando al diminuire della temperatura.

2.5.2 ZFC dinamiche

La magnetizzazione dinamica o differenziale m_{ac} , anche detta magnetizzazione *a. c.*, viene misurata applicando al sistema da studiare un campo magnetico, di intensità debole e oscillante nel tempo secondo la seguente equazione:

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{h} \cdot \cos\omega t \quad (2.12)$$

che può anche essere scritta nella seguente forma:

$$\mathbf{H}(t) = \text{Re}[\mathbf{h} \cdot e^{i\omega t}] \quad (2.13)$$

in cui $\omega = 2\pi\nu$ è la frequenza angolare del campo oscillante. Tale campo magnetico oscillante induce una magnetizzazione, anch'essa variante nel tempo secondo la relazione:

$$\mathbf{M}(t) = \mathbf{m}(\omega) \cdot e^{i\omega t} \quad (2.14)$$

La magnetizzazione corrispondente risulta quindi essere una quantità complessa

$$\mathbf{m}_{ac} = \mathbf{m}^{Re}(\omega) - i\mathbf{m}^{Im}(\omega) \quad (2.15)$$

la sua parte reale m^{Re} è chiamata *dispersione* o *componente in fase*, mentre la sua parte immaginaria m^{Im} è detta *assorbimento* o *componente fuori fase*.

In presenza di rilassamento magnetico il sistema non è in grado di seguire con immediatezza le variazioni del campo esterno. In questo caso la magnetizzazione *a. c.* è differente dalla magnetizzazione statica, misurata col campo esterno tendente a zero. La dipendenza della m_{ac} dalla frequenza ω del campo oscillante dipenderà dal valore di quest'ultima rispetto al tempo di rilassamento τ .

Quando viene applicato il campo esterno, il sistema magnetico tende a raggiungere una distribuzione d'equilibrio dei differenti livelli energetici, che dipenderà dal valore del campo magnetico applicato.

Nel caso in cui $\tau \ll \frac{1}{\omega}$, il sistema seguirà istantaneamente la variazione del campo magnetico oscillante e le proprietà magnetiche osservate saranno il risultato della media nel tempo. Al limite di una frequenza quasi nulla, il sistema raggiungerà una condizione di equilibrio ed il valore di m^{Re} corrisponderà a quello della magnetizzazione statica iniziale. Questo valore prende il nome di *magnetizzazione isoterma* m_T perché gli spin sono in equilibrio termico con l'ambiente esterno.

Nel caso in cui $\tau \gg \frac{1}{\omega}$, il sistema non sarà in grado di seguire la variazione periodica del campo magnetico oscillante. In questo caso le proprietà magnetiche osservate corrisponderanno a quelle di una configurazione energetica ben lontana dall'equilibrio. Nel limite delle alte frequenze la m^{Re} verrà

detta *magnetizzazione adiabatica* m_{ad} perché l'insieme degli spin risulterà disaccoppiato dall'ambiente esterno.

Se il tempo di rilassamento della magnetizzazione è minore di τ_{mAC} , tempo proprio della misura, ossia l'inverso della frequenza utilizzata, verrà allora rilevata la sola componente reale della magnetizzazione complessa, mentre se il tempo di rilassamento è superiore a τ_{mAC} , si rileverà solo la componente immaginaria. La conseguenza di ciò è che il bloccaggio della magnetizzazione di un superparamagnete può essere direttamente rilevato dall'osservazione dell'andamento della m^{ac} .

Nei sistemi reali, nei quali esiste una distribuzione di dimensione delle nanoparticelle, la posizione del massimo di m^{Re} e m^{Im} in funzione di temperatura e frequenza dipende criticamente dalla forma della distribuzione, e si ha

$$\mathbf{m}(\mathbf{T}, \omega) = \frac{\int_0^\infty \mathbf{m}(\mathbf{T}, \omega, V) \cdot V \cdot P(V) \cdot dV}{\int_0^\infty V \cdot P(V) \cdot dV} \quad (2.16)$$

nella quale $P(V)$ rappresenta la funzione di distribuzione dei volumi delle nanoparticelle e $\mathbf{m}(\mathbf{T}, \omega, V) \cdot V \cdot P(V)$ è il contributo dato alla magnetizzazione totale dalle particelle con volume compreso tra V e $V + dV$. Osservando l'andamento della parte reale della magnetizzazione m^{Re} in funzione della temperatura a frequenza fissata Gittleman et al. [88] hanno fornito una semplice relazione che, nel caso di particelle uniassiali, lega la temperatura corrispondente al massimo della curva T_{max} alla temperatura di bloccaggio T_B . Questa relazione è espressa con la seguente equazione:

$$\mathbf{T}_{max} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_B \quad (2.17)$$

dove A è un parametro che varia in funzione della distribuzione di dimensione delle nanoparticelle. Sono stati proposti diversi modelli per interpretare e riprodurre la dipendenza dalla temperatura della magnetizzazione, ovvero delle suscettività, [89–91], ma nessuno di essi riesce a tenere conto dell'intera gamma dei complessi fenomeni che si presentano quando si ha a che fare con insiemi di particelle magnetiche a singolo dominio.

Nello studio delle curve di magnetizzazione *a. c.* presentate in questo lavoro si farà uso del metodo indicato da Tronc et al. [77], ossia si assumerà semplicemente che la temperatura del massimo della curva m^{re} coincida con la temperatura T_B media, riferita cioè all'intero insieme di nanoparticelle, per la quale il tempo di rilassamento è $\tau_{mAC} = \frac{1}{2\pi\nu}$.

Le misure di magnetizzazione *a. c.* rappresentano un metodo molto efficace per studiare le proprietà magnetiche di sistemi di nanoparticelle, poiché consentono di coprire un ampio intervallo di tempi di misura utilizzando al

contempo campi magnetici così deboli da non modificare significativamente la barriera di energia di anisotropia E_B .

2.5.3 Cicli d'isteresi

La misura del ciclo d'isteresi della magnetizzazione in funzione del campo magnetico esterno è una caratterizzazione classica che si applica a qualsiasi materiale magnetico. La misura viene svolta a temperatura costante e, per un campione ferromagnetico, ferrimagnetico o antiferromagnetico, al di sotto della temperatura critica si ottiene normalmente una curva come quella riportata in figura 2.9

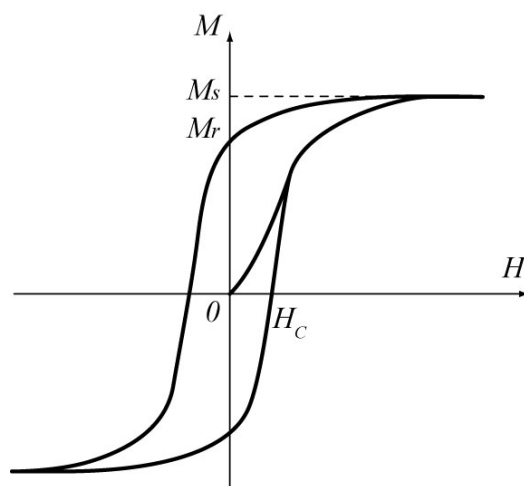


Figura 2.9: Ciclo d'isteresi di un materiale ferri- o ferromagnetico.

L'isteresi di un materiale massivo inizialmente non magnetizzato segue un andamento caratteristico: a) fase di crescita iniziale della magnetizzazione (virgin curve o curva di prima magnetizzazione, campo debole), corrisponde all'allargamento reversibile dei domini di Weiss orientati favorevolmente rispetto al campo esterno attraverso il movimento delle pareti di Bloch e a spese dei domini orientati sfavorevolmente; b) fase di magnetizzazione irreversibile (campi alti), corrispondente alla scomparsa dei domini di Weiss orientati sfavorevolmente rispetto al campo fino a saturazione, in questa condizione il materiale presenta la magnetizzazione di saturazione M_s ; c) raggiunta la saturazione il campo esterno viene diminuito d'intensità fino a zero: a causa dell'irreversibilità della magnetizzazione, ovvero dell'estensione dei domini di Weiss, anche in assenza di campo esterno il materiale presenta una magnetizzazione non nulla detta rimanente M_r . Il rapporto $\frac{M_r}{M_s}$ viene definito come magnetizzazione rimanente ridotta e dà la percentuale di momenti magnetici che restano orientati nella direzione del campo anche dopo che quest'ultimo è stato annullato. d) Fase di diminuzione della magnetizzazione verso lo zero (campo debole negativo, ovvero orientato in verso opposto al precedente): si ripristina una parte di domini di Weiss orientati in verso opposto a quelli

presenti alla fine della saturazione precedente, fino a quando la somma vettoriale dei momenti di dominio non risulta nulla. Il valore del campo esterno in corrispondenza del quale si osserva l'annullamento della magnetizzazione del campione viene definito campo coercitivo (H_C nel grafico). A partire da questa condizione il campo viene ulteriormente aumentato d'intensità senza cambiarne in verso, si arriva quindi a saturazione della magnetizzazione del campione che avrà valore uguale a quella precedente, ma sarà diretta in verso opposto. Il campo può venire quindi nuovamente diminuito d'intensità fino a zero, e ancora il campione presenterà magnetizzazione rimanente uguale a quella precedente, ma opposta in verso. Riprendendo ad aumentare l'intensità del campo si ripasserà per la condizione di campo coercitivo, stavolta positivo, per giungere infine una seconda volta alla magnetizzazione di saturazione positiva. A partire da questo punto il ciclo può essere percorso infinite volte e sarà sempre identico, fatta eccezione per la curva di prima magnetizzazione che si presenta solo all'inizio dell'isteresi, condizione in cui il campione era non magnetizzato.

È importante specificare che: a) se il materiale magnetico è costituito da un monocristallo, i valori di rimanenza e coercitivo, così come i valori di campo esterno necessari per avere saturazione della magnetizzazione in generale dipendono da come il monocristallo è orientato rispetto alla direzione del campo esterno: esistono infatti assi detti di facile magnetizzazione, per i quali il materiale satura a campi minori rispetto a quando è orientato col campo lungo qualsiasi altro asse; b) saturazione, rimanenza e coercitivo dipendono dalla temperatura: più ci si approssima alla temperatura critica più la prima si abbassa mentre gli ultimi due tendono a zero; c) come conseguenza di quanto riportato nei punti precedenti, fissata la temperatura, i cicli d'isteresi sono univoci per materiali magnetici policristallini con domini cristallini orientati casualmente nello spazio.

In questo lavoro esamineremo campioni costituiti da nanoparticelle superparamagnetiche, ovvero nanoparticelle di materiale ferro- o ferrimagnetico che possono comportarsi alla stregua di ferromagneti o paramagneti a seconda delle condizioni termiche nelle quali si trovano. Poiché per misurare il ciclo d'isteresi è necessario che il materiale si comporti come un ferromagnete, ovvero che manifesti magnetizzazione rimanente e campo coercitivo non nulli, è poiché per un campione superparamagnetico questo avviene solo al di sotto della temperatura di blocking, le isteresi di tutti i campioni sono state misurate a bassa temperatura, con $T = 5 K$.

2.6 Valutazione del peso delle interazioni

É ben noto che l'intensità delle interazioni fra due nanoparticelle aumenta con il loro momento magnetico e in modo inversamente proporzionalmente al quadrato della loro distanza. Gli effetti delle interazioni sono noti per rappresentare un tipico problema a molti corpi in generale piuttosto complesso da risolvere, specialmente quando le particelle sono distribuite in dimensioni e hanno gli assi facili orientati casualmente nello spazio. Inoltre le interazioni dipolari possono avere effetto magnetizzante (stabilizzante) o demagnetizzante. Lo studio del ruolo di forma e orientazione particellare sulle interazioni magnetostatiche ha inoltre mostrato che la presenza di un effetto magnetizzante o demagnetizzante dovuto ad esse dipende fortemente dalla forma e dall'arrangiamento delle particelle nello spazio [41, 92].

Nei campioni studiati in questo lavoro deconvolvere l'effetto delle interazioni sulle proprietà magnetiche collettive del campione non è operazione banale. Tuttavia in letteratura troviamo due metodi che possono venirci in aiuto e che si applicano il primo alle ZFC statiche [93, 94], il secondo alle misure di magnetizzazione termorimamente TRM⁴ [95] ovvero la magnetizzazione che si misura in riscaldamento a campo nullo dopo raffreddamento in campo debole. Il primo metodo prende in considerazione la derivata prima, rispetto alla temperatura, della differenza fra le curve ZFC-FC.

$$\frac{d(M_{FC} - M_{ZFC})}{dT} \quad (2.18)$$

Tale curva, secondo quanto indicato in [93, 94], riflette la distribuzione intrinseca di dimensioni magnetiche particellari, contenendo quindi contributi che a quest'ultima derivano esclusivamente dalle caratteristiche magnetiche proprie delle nanoparticelle, ma non dagli effetti d'ambiente magnetico, ossia dagli effetti d'interazione particella-particella.

Quando essa mostra un massimo ben definito alla temperatura T_M , quest'ultimo valore, che non contiene il contributo all'anisotropia particellare totale derivante dalle interazioni magnetiche dipolari, può essere immediatamente comparato a T_{max} , massimo della ZFC, al fine di stimare qualitativamente quanto le interazioni pesino sul comportamento magnetico collettivo del campione.

Il secondo metodo esposto in [95] prende in considerazione la derivata prima rispetto alla temperatura, cambiata di segno, della magnetizzazione

⁴ThermoRemanent Magnetization

termorimamente misurata, cioè:

$$-\frac{dM_{TRM}}{dT} \quad (2.19)$$

Anche questo metodo indica che la curva che si ottiene dall'equazione 2.19 riflette la distribuzione intrinseca di dimensioni magnetiche particellari, ossia senza contributo delle interazioni dipolari. Per quanto non specificato con chiarezza nella letteratura relativa, risulta a chi scrive abbastanza ovvio che, perché tale curva possa essere confrontabile sia con la magnetizzazione ZFC che con la curva ottenuta derivando la differenza fra FC e ZFC, il raffreddamento debba essere fatto nello stesso campo utilizzato per ottenere tutte le curve di magnetizzazione statica. Entrambi i metodi verranno applicati ai campioni discussi nel seguito di questo lavoro.

Tutte le misure fin qui esposte verranno sperimentalmente svolte mediante magnetometria a superconduttore a interferenza quantica SQUID⁵.

⁵Superconducting Quantum Interference Device

2.7 Fitting di curve magnetiche ZFC-FC statiche

2.7.1 Modello fisico oggetto del fitting

Per poter effettuare il fitting di curve, che nel caso delle magnetizzazioni ZFC-FC rappresentano l'andamento della magnetizzazione al variare della temperatura post raffreddamento rispettivamente in campo nullo e in campo non nullo, è necessario disporre di una forma funzionale che rappresenti la magnetizzazione $M(H, T)$ in funzione del campo magnetico esterno e della temperatura.

Il più semplice modello che si può considerare è quello di nanoparticelle superparamagnetiche non interagenti la cui magnetizzazione è dovuta, per ogni data temperatura, a due differenti contributi, come mostrato sinteticamente nella figura 2.4: uno derivante dalla popolazione di nanoparticelle che, avendo un volume minore di un dato valore dipendente da T e H , si trovano nello stato superparamagnetico, l'altro da quelle che, nelle stesse condizioni, sono nel cosiddetto stato bloccato, ovvero aventi volume maggiore di quello limite.

Componente Superparamagnetica Per quanto concerne tale contributo, consideriamo un sistema formato da N paramagneti identici, ossia con lo stesso momento magnetico m e la stessa permeabilità magnetica nel vuoto μ_0 , sottoposto ad un campo magnetico esterno H e che si trovi ad una data temperatura T . Questo sistema sarà descritto dalla funzione di Langevin $L(x)$ e la sua magnetizzazione totale dalla seguente equazione [96]

$$M^{spm} = N \cdot m \cdot L\left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T}\right) = Nm \left[\coth\left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_0 m H} \right] \quad (2.20)$$

nella quale k_B è la costante di Boltzman mentre $L\left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T}\right)$ è la funzione di Langevin.

Nella maggior parte dei casi, poiché risulta anche $\frac{\mu_0 m H}{k_B T} \ll 1$, la Langevin può essere sviluppata in serie di potenze e approssimata tenendo conto del solo primo termine della serie

$$L\left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T}\right) \approx \frac{1}{3} \cdot \frac{\mu_0 m H}{k_B T} = \frac{V \cdot M_s \cdot H}{3 \cdot k_B \cdot T} \quad (2.21)$$

L'ultima uguaglianza della 2.21 è giustificata dalla relazione $\mu_0 m = M_s V$ e ci consente anche di calcolare, in funzione del volume dei nanocristalli e della loro magnetizzazione di saturazione, la magnetizzazione M^{spm} dovuta ad un

insieme di particelle in stato superparamagnetico con i diametri distribuiti in un certo range e secondo una certa distribuzione. Tale magnetizzazione M^{spm} si ottiene integrando i contributi di tutte le particelle che si trovano in tale stato, ossia di quelle che hanno un volume che va dal volume minimo V_m al volume massimo $V_B(T)$ oltre il quale la particella risulta essere bloccata

$$M^{spm} = \frac{\int_{V_m}^{V_B(T)} M_s \cdot L(x) \cdot V \cdot f(V) \cdot dV}{\int_{V_m}^{V_M} V \cdot f(V) \cdot dV} \quad \text{con} \quad x = \frac{V M_s H}{3k_B T} \quad (2.22)$$

nella quale l'integrale al denominatore è il volume totale dei nanocristalli costituenti il sistema e V_M rappresenta pertanto il volume massimo nella popolazione di nanoparticelle.

Tenendo conto della 2.21 la 2.22 può essere riscritta nel seguente modo

$$M^{spm} = \frac{M_s^2 \cdot H}{3 \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{\int_{V_m}^{V_B(T)} V^2 \cdot f(V) \cdot dV}{\int_{V_m}^{V_M} V \cdot f(V) \cdot dV} \quad (2.23)$$

Componente Bloccata Il secondo contributo, quello dovuto alle particelle nello stato bloccato, può essere ancora calcolato a partire dalla 2.23, ma in questo caso occorre considerare il concetto stesso di blocking magnetico di particella noto il tempo di misura del suo momento.

La seguente equazione 2.24 esprime l'inverso del tempo τ di permanenza di una particella nel suo stato bloccato in funzione dell'altezza della barriera energetica che separa i due minimi (ΔE) e che dipende dal campo magnetico esterno H , da f_0 (fattore di frequenza)⁶ e dalla temperatura T alla quale si trova il sistema attraverso l'equazione di tipo Arrhenius già riportata nel paragrafo 2.3

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}} \quad (2.24)$$

Prendendo ora in considerazione il tempo di misura τ_m , per cui vale solitamente la relazione ($10 < \tau_m < 10^2$)s, esisterà una particolare temperatura T_B per la quale risulterà $\tau = \tau_m$, ossia

$$\frac{1}{\tau_m} = f_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T_B}} \quad (2.25)$$

⁶frequenza con la quale la particella oscilla fra i suoi due possibili stati in assenza di campo esterno

e tenendo conto del fattore di frequenza compreso fra i seguenti valori ($10^9 < f_0 < 10^{12}$) Hz possiamo dedurre $10^{10} < f_0 \cdot \tau_m < 10^{14}$ e conseguentemente dalla 2.25

$$\frac{\Delta E}{k_B \cdot T_B} = \ln(\tau_m \cdot f_0) \approx 25 \quad (2.26)$$

Infine, l'equazione 2.27 ci consente di valutare il valore della barriera energetica $\Delta E(H)$ in presenza di un campo magnetico esterno H di debole intensità $H \ll H_0 = \frac{2K_A}{M_s(T)}$

$$\Delta E(H) = \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^2 \cdot K_A \cdot V \approx K_A V \quad (2.27)$$

che, unita alla 2.26, ci fornisce la relazione

$$\frac{K_A V}{k_B T} = 25 \quad (2.28)$$

dalla quale si ricava il valore di $\frac{1}{k_B T}$ che unitamente all 2.23 ci consente di ricavare la magnetizzazione dovuta alle particelle in stato bloccato M_{blo} . Questa magnetizzazione, relativa alle particelle con momento magnetico bloccato, dipende dallo stato magnetico precedente che non è lo stesso per le due curve ZFC e FC.

Le seguenti equazioni 2.29 e 2.30 esprimono rispettivamente il contributo alla magnetizzazione nel caso delle curve FC e ZFC.

$$M_{FC}^{blo} = \frac{25 \cdot M_s^2 \cdot H}{3 \cdot K_A} \cdot \frac{\int_{V_B(T)}^{V_M} V \cdot f(V) \cdot dV}{\int_{V_m}^{V_M} V \cdot f(V) \cdot dM} \quad (2.29)$$

$$M_{ZFC}^{blo} = \frac{M_s^2 \cdot H}{3 \cdot K_A} \cdot \frac{\int_{V_B(T)}^{V_M} V \cdot f(V) \cdot dV}{\int_{V_m}^{V_M} V \cdot f(V) \cdot dM} \quad (2.30)$$

La funzione che esprime la magnetizzazione totale di un sistema di nanocristalli si ottiene dunque sommando il contributo delle due componenti

$$M_{totale} = M^{spm} + M^{blo} \quad (2.31)$$

che nel caso delle curve FC da luogo alla

$$M_{FC} = \frac{M_s^2 H}{3} \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\int_{V_m}^{V_B(T)} V^2 f(V) dV}{\int_{V_m}^{V_M} V f(V) dV} + \frac{25}{K_A} \frac{\int_{V_B(T)}^{V_M} V f(V) dV}{\int_{V_m}^{V_M} V f(V) dV} \right) \quad (2.32)$$

e nel caso delle curve **ZFC** alla

$$M_{ZFC} = \frac{M_s^2 H}{3} \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\int_{V_m}^{V_B(T)} V^2 f(V) dV}{\int_{V_m}^{V_M} V f(V) dV} + \frac{1}{K_A} \frac{\int_{V_B(T)}^{V_M} V f(V) dV}{\int_{V_m}^{V_M} V f(V) dV} \right) \quad (2.33)$$

Cambio di variabile V in D L'equazione 2.33 ci consente quindi, relativamente ad una curva **ZFC**, di calcolare la magnetizzazione di un sistema di nanoparticelle in funzione del campo magnetico esterno e della temperatura. Per poter effettuare il calcolo è però necessario conoscere la funzione di distribuzione dei volumi delle nanoparticelle che formano la nanofase $f(V)$. Da un punto di vista sperimentale ciò che si misura, da immagini **TEM**⁷ o dal pattern **XRD**⁸, è il diametro delle nanoparticelle. La letteratura indica che nella maggioranza dei casi la distribuzione dei diametri delle nanoparticelle segue una distribuzione lognormal [97], espressa dalla seguente equazione

$$\text{lognormal}(D) = \frac{1}{\sigma \cdot D \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\log^2 \frac{D}{D_0}}{2\sigma^2}} \quad (2.34)$$

si preferisce, in generale, riscrivere le equazioni 2.32 e 2.33 in funzione del diametro D

$$M_{FC} = \frac{M_s^2 H}{3} \cdot \frac{\frac{1}{k_B T} \int_{D_m}^{D_B(T)} D^7 e^{-\frac{\log^2 \frac{D}{D_0}}{2\sigma^2}} dD + \frac{30}{K_A} \int_{D_m}^{D_B(T)} D^4 e^{-\frac{\log^2 \frac{D}{D_0}}{2\sigma^2}} dD}{\int_{D_m}^{D_M} D^4 e^{-\frac{\log^2 \frac{D}{D_0}}{2\sigma^2}} dD} \quad (2.35)$$

$$M_{ZFC} = \frac{M_s^2 H}{3} \cdot \frac{\frac{1}{k_B T} \int_{D_m}^{D_B(T)} D^7 e^{-\frac{\log^2 \frac{D}{D_0}}{2\sigma^2}} dD + \frac{1}{K_A} \int_{D_m}^{D_B(T)} D^4 e^{-\frac{\log^2 \frac{D}{D_0}}{2\sigma^2}} dD}{\int_{D_m}^{D_M} D^4 e^{-\frac{\log^2 \frac{D}{D_0}}{2\sigma^2}} dD} \quad (2.36)$$

e infine, riprendendo l'equazione 2.28, possiamo ottenere il valore del diametro $D_B(T)$, ossia quel valore che divide le nanoparticelle nello stato su-

⁷Transmission Electron Microscopy

⁸X-Ray Diffraction

perparamagnetico $D < D_B(T)$ da quelle che si trovano nello stato bloccato $D_B(T) < D$

$$\frac{K_A V}{k_B T} = 25 \implies V = \frac{25 k_B T}{K_A} \implies D_B(T) = \sqrt[3]{\frac{150 k_B T}{\pi K_A}} \quad (2.37)$$

Le equazioni 2.35 2.36 e 2.37 forniscono gli elementi necessari per fittare le curve ZFC e FC ricavate sperimentalmente.

2.7.2 Codice di fitting

Le equazioni 2.36 e 2.37 risultano essere troppo complesse per poter essere fittate mediante le normali routine presenti in software esistenti quali, ad esempio, Mathematica o Matlab. Si è quindi resa necessaria la scrittura di un codice ad hoc che consentisse di trattare le suddette equazioni. La scelta del linguaggio di programmazione con cui scrivere il software è ricaduta sul FORTRAN⁹ che, pur presentando gli inconvenienti di un linguaggio compilato, garantisce in casi come questo la facilità di manipolare con calcolo numerico equazioni integrali come quelle rappresentate nelle formule 2.32, 2.33, 2.35 e 2.36 fornendo al contempo una notevole velocità di esecuzione delle routine di calcolo.

La procedura di fitting si basa sulla minimizzazione del χ^2 che deriva dal raffronto diretto tra curve sperimentali e curve ottenute dalle equazioni integrali esposte nel paragrafo precedente, ove il calcolo numerico degli integrali è svolto utilizzando la regola dei trapezoidi [98], mentre la minimizzazione del χ^2 è svolta attraverso il codice STEPIT [99].

Il codice, prodotto come sopra riportato, permette la variazione di quattro parametri di fitting indipendenti: il diametro medio lognormal dei nanocristalli (D_0), la deviazione standard della funzione lognormal che descrive la distribuzione dei diametri (σ), la magnetizzazione di saturazione del materiale in forma Bulk di cui sono formate le nanoparticelle (M_S) e la costante di anisotropia (K_A). Il fitting può essere eseguito facendo variare, entro limiti definibili di volta in volta, i quattro suddetti parametri, così come può essere ovviamente eseguito mantenendone costanti alcuni.

⁹FORmula TRANslation

2.7.3 Creazione ed uso di un'interfaccia grafica

L'utilizzo del software di fitting richiede che l'utente abbia una certa dimestichezza con un ambiente a riga di comando [CLI](#)¹⁰, come una console GNU/Linux, in cui l'esecuzione del programma viene guidata da istruzioni codificate e impartite tramite la tastiera. In questo caso specifici comandi consentono di compilare e linkare i file contenenti il codice sorgente [FORTRAN](#) e lanciare, con i relativi parametri, il file eseguibile ricavato dalla compilazione. Per potere effettuare il fitting è necessario inoltre che la stessa directory nella quale è posizionato il file eseguibile contenga il file contenente i dati sperimentali relativi alla curva da fittare e quelli contenenti i parametri di input necessari per eseguire l'operazione: variabili da utilizzare, valori di partenza, minimi e massimi delle medesime variabili. Tutti questi file devono rispettare una semplice ma rigorosa formattazione dei dati senza la quale è impossibile la corretta lettura e interpretazione dei suddetti da parte del file eseguibile. Pertanto è indispensabile che chi manovra il codice sappia utilizzare almeno uno dei text editor che l'ambiente GNU/LINUX o UNIX mettono a disposizione. Anche se l'utilizzo del codice non richiede competenze informatiche complesse, è necessario quindi che chi procede al fitting abbia presenti comandi, procedure e nomenclatura dei vari file. L'utilizzo della [CLI](#) risulta così non intuitivo e dispendioso in termini di tempi. Pertanto si è ritenuto di migliorare la fruibilità del codice mediante la costruzione di un'interfaccia grafica [GUI](#)¹¹ che consentisse l'utilizzo del programma mediante la manipolazione di oggetti grafici.

Nella figura [2.10](#) è mostrata la prima schermata della [GUI](#) mediante la quale è possibile completare tutte le operazioni che portano all'esecuzione della procedura di fitting dei dati sperimentali prescelti.

La schermata è divisa verticalmente in due parti: quella a sinistra consente l'individuazione dell'area di lavoro, mentre quella a destra contiene, oltre ai pulsanti di comando, i valori iniziali dei parametri di fitting e quelli finali che si ottengono a convergenza raggiunta.

L'utilizzo della parte sinistra della schermata permette, in un ambiente intuitivo e standardizzato, di selezionare la cartella di lavoro che, al suo interno, conterrà il file che riporta i dati sperimentali così come quello con le impostazioni iniziali dei parametri di fitting.

Dopo aver completato l'inserimento dei dati nella parte sinistra della schermata si passa alla parte destra. Essa nella parte alta contiene due pulsanti: il primo, chiamato *recupera dati*, permette di richiamare in tutte le caselle che formano la griglia sottostante i dati presenti nel file delle

¹⁰Command Line Interface

¹¹Graphical User Interface



Figura 2.10: GUI del software di fitting.

impostazioni precedentemente caricato. Questo consente di velocizzare la fase di impostazione dei parametri iniziali, soprattutto quando si vogliono effettuare diverse prove con parametri simili. Il pulsante in alto a destra, identificato con *salva file*, permette invece di sostituire i parametri delle impostazioni iniziali presenti nel file caricato con quelli impostati nella sottostante griglia.

La griglia è formata da quattro righe, ciascuna contenente il nome del parametro di fitting e preceduta da un quadratino di spunta la cui selezione provvede ad indicare al codice se il parametro in questione deve essere mantenuto costante o fatto variare entro i limiti stabiliti e a partire da un valore iniziale. A seguire, ogni riga contiene quattro caselle, nelle prime tre delle quali devono essere inseriti rispettivamente il valore minimo del parametro, il valore iniziale e quello massimo, mentre nella quarta comparirà, a convergenza raggiunta, il valore finale assegnato al parametro in questione dalla procedura di fitting.

Infine al di sotto della griglia è presente il pulsante *Esegui Fitting* che verifica la congruenza dei dati immessi, eventualmente segnalando anomalie che impediscono l'esecuzione della procedura, compila le sorgenti e ne lancia l'eseguibile.

La casella alla destra del pulsante *Esegui Fitting* conterrà, a convergenza raggiunta, il valore del χ^2 consentendo una prima valutazione della qualità del fitting.

La figura 2.11 mostra, in ambiente *GNU UBUNTU GNOME*, come si presenta il desktop al termine della procedura di fitting.

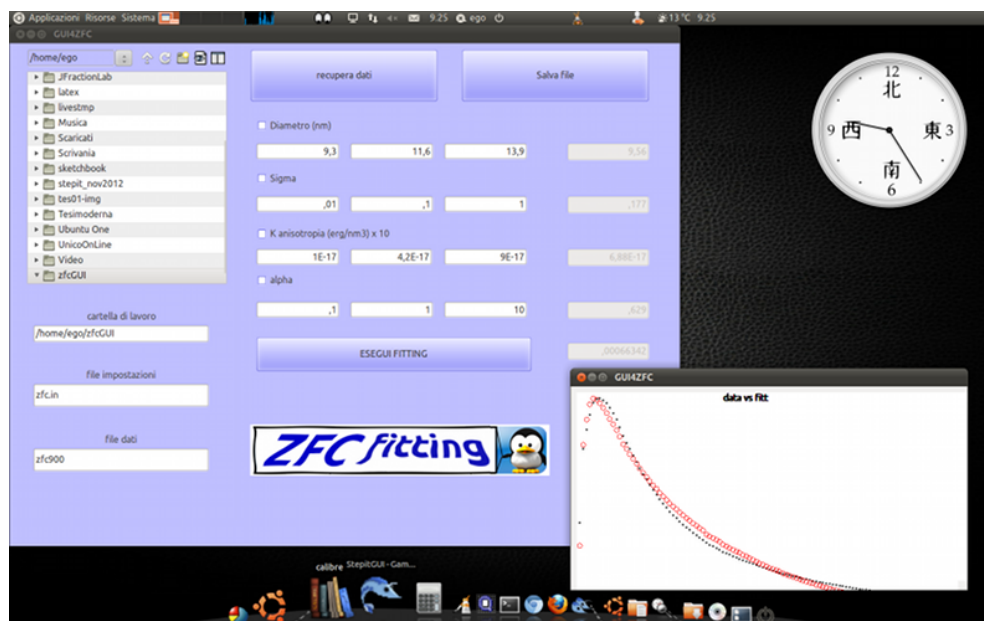


Figura 2.11: Schermata finale fornita dalla GUI del programma di fitting.

Nel desktop, oltre alla finestra precedentemente descritta, compare al termine del fitting in basso a destra una nuova finestra che mostra un grafico, riportato in figura 2.12, in cui vengono messe a confronto la curva dei dati sperimentali e quella ricavata dalla procedura di fitting.

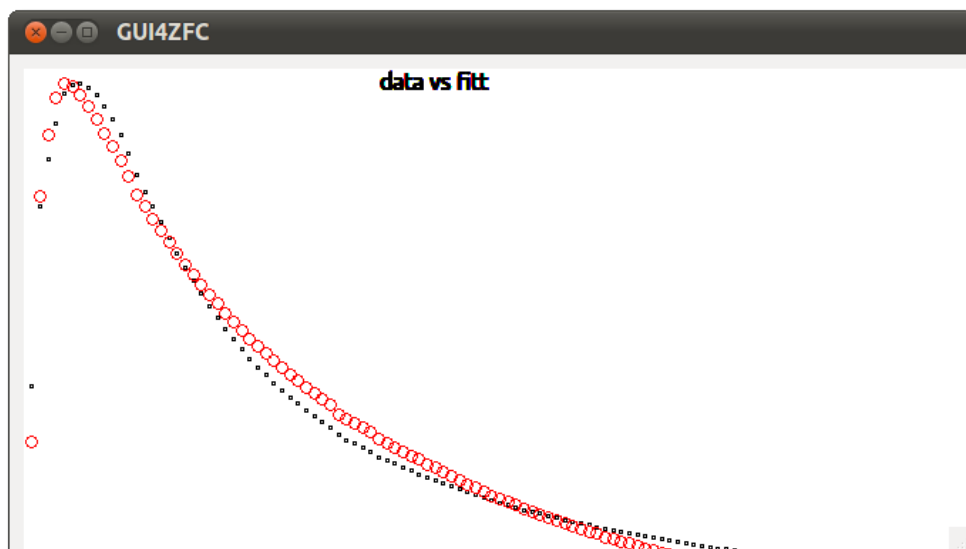


Figura 2.12: Grafico M_{ZFC} : curva sperimentale (punteggiata) vs curva fittata.

2.7.4 Applicazione dei codici e dati sperimentali

Come detto il modello fisico sul quale è stato elaborato il codice descrive un sistema di nanoparticelle superparamagnetiche non interagenti, pertanto non si presta ad essere applicato a situazioni nelle quali è presente una consistente interazione fra i momenti magnetici delle nanoparticelle.

Questo è proprio il caso dei materiali del tipo $Fe_xCo_{1-x}/SBA16$ che costituiscono una delle due serie di materiali caratterizzati nel corso di questo lavoro. Come atteso, i tentativi di applicazione del codice alle curve ZFC sperimentali relative ai nanocompositi di tipo $Fe_xCo_{1-x}/SBA16$ ha presto messo in evidenza i limiti insormontabili del modello. Questo riesce ad andare a convergenza, ossia a produrre grafici delle funzioni fittate sovrapponibili a quelli sperimentali, o in altre parole valori di χ^2 accettabili, ma fornendo al contempo valori dei parametri di fitting, quali ad esempio il diametro medio delle nanoparticelle, privi di significato fisico e di qualsiasi possibile attinenza ai valori sperimentalmente misurati.

La seconda serie di nanocompositi, quelli di tipo $ZnFe_2O_4/aerogel$, è caratterizzata da un più modesto peso delle interazioni magnetiche fra nanoparticelle, in questo caso, l'applicazione del modello che sta alla base del codice ha prodotto risultati in buona parte compatibili con le evidenze sperimentali.

Nel seguito di questo lavoro saranno pertanto esposti e commentati i risultati dei fitting delle curve sperimentali di magnetizzazione statica ZFC-FC relative ai soli campioni di nanocompositi di tipo $ZnFe_2O_4/aerogel$.

2.8 Spettroscopia Mössbauer

Fra tutti i metodi di misura usati, la spettroscopia Mössbauer presenta alcune caratteristiche peculiari: innanzitutto la misura è una misura locale, quindi è eseguita lungo una qualsiasi direzione e dipende dall'effettiva oscillazione del momento magnetico \vec{m} e non, come accade per una misura magnetica, dalla sua proiezione lungo una direzione particolare. Inoltre essa è il risultato di una sovrapposizione di effetti, non di una media. Di conseguenza nello spettro risultante possono essere presenti fenomeni legati ad effetti di superficie [100–103], a distribuzione di quadrupolo o di campo iperfine [104–106], o di fluttuazioni anomale dello spin [107–109], e tutti si sovrappongono agli effetti di rilassamento superparamagnetico.

Un altro punto a favore della spettroscopia Mössbauer è il tempo di misura τ_{mM} (5×10^{-9} s), che è dato dall'inverso della frequenza di precessione di Larmor. Esso è piuttosto breve, e ciò rende semplice l'osservazione dello stato bloccato, ma lungo abbastanza da permettere di osservare anche la transizione fra stato superparamagnetico e stato bloccato in un intervallo di temperatura ragionevole [110–115]. Le misure di magnetizzazione con raffreddamento in campo nullo, eseguite mediante magnetometria SQUID con un tempo di misura τ_{mS} , danno invece valori di T_B molto minori di quelle Mössbauer poiché $\tau_{mS} \gg \tau_{mM}$.

Per determinare la T_B mediante la spettroscopia Mössbauer è necessario acquisire diversi spettri del campione in esame. Prendiamo in considerazione il caso di campioni in cui sia presente il ferro, come nella situazione sperimentale da noi effettivamente indagata. Se il sistema si trova nello stato superparamagnetico, ossia a temperatura maggiore di T_B , lo spettro corrispondente è costituito da un unico doppietto, come quello riportato nella figura 2.13 A. Se invece il campione è costituito esclusivamente da nanoparticelle nello stato bloccato, allora si osserva la comparsa di un sestetto per effetto dello splitting magnetico iperfine dei livelli nucleari dovuto al bloccaggio dei momenti di particella, come riportato in figura 2.13 B. Fra questi due estremi si assiste ad una situazione intermedia in cui si ha la simultanea presenza dei due stati, in percentuale variabile con la temperatura. Nel caso della spettroscopia Mössbauer la temperatura di bloccaggio sarà quella per cui le due componenti di doppietto e di sestetto rappresentano ciascuna il 50% dell'area spettrale. In altre parole, alla temperatura di bloccaggio la metà degli atomi di ferro si troverà in nanoparticelle nello stato bloccato e l'altra metà nello stato superparamagnetico.

La difficoltà connessa all'uso della spettroscopia Mössbauer è che questo metodo è limitato dal problema della forma di riga, che ostacola la precisa caratterizzazione del rilassamento superparamagnetico, e per il quale non

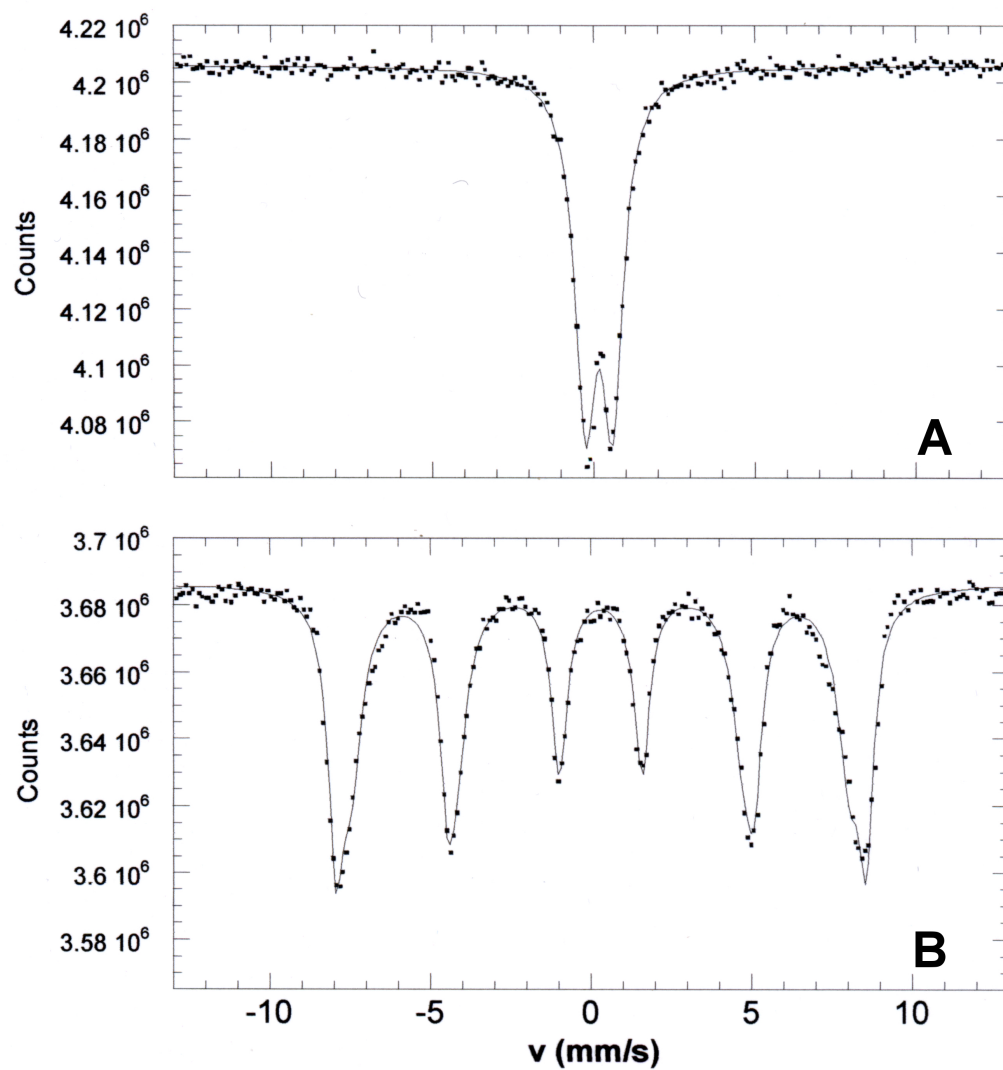


Figura 2.13: Spettri Mössbauer di un campione contenete *Fe*. **A** doppietto che corrisponde allo stato superparamagnetico; **B** sestetto che corrisponde allo stato bloccato

esiste tuttora un soddisfacente modello neanche per particelle a simmetria uniassiale [78]. Sono stati proposti vari modelli per cercare di descrivere il modo in cui il rilassamento superparamagnetico influenza la forma di riga di uno spettro Mössbauer. Fra questi si possono citare i modelli ad orientazione discreta [116–120], i modelli a più livelli [121] e i modelli a diffusione basati sull’equazione di Fokker-Plank [122, 123]. In realtà nessuno di questi modelli è davvero soddisfacente, a causa delle difficoltà esistenti nel valutare la distribuzione di dimensione delle nanoparticelle nei sistemi reali. Solitamente si preferisce utilizzare il modello a due livelli che, pur essendo molto semplificato, è l’unico a poter essere usato agevolmente nei casi reali, poiché tutti gli altri contengono parametri che non possono essere determinati, o verificati con altre tecniche, e conseguentemente finiscono per impedire una compiuta valutazione della validità del modello. In ogni caso, l’introduzione di una riduzione di campo iperfine dipendente dalle dimensioni, data secondo il modello di *Mørup* e valida a basse temperature [124], sembra dare risultati attendibili relativamente al fattore τ_0 .

Allo stato attuale, nonostante la mancanza di un modello adeguato per la forma di riga, dall’analisi dei dati Mössbauer possono comunque essere estratte informazioni fondamentali che, a loro volta, possono essere utilmente affiancate, come si vedrà nella discussione dei dati sperimentali, a quelle ottenute con l’utilizzo della magnetometria [SQUID](#).

Capitolo 3

Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 SBA16

In questo capitolo verranno esposti i risultati della caratterizzazione morfologica, strutturale, composizionale e magnetica dei campioni relativi alla prima serie di nanocompositi oggetto di questo lavoro.

Più in dettaglio, si tratta di campioni costituiti da SiO_2 mesoporosa SBA16 pura, impregnata con precursori della lega Fe_xCo_{1-x} . I sistemi studiati si differenziano innanzitutto per composizione della lega e per la concentrazione (o carico) di quest'ultima rispetto alla matrice. In fase di sintesi i campioni sono stati inizialmente calcinati alla temperatura di $500\text{ }^\circ C$ e poi ridotti in flusso di H_2 a $800\text{ }^\circ C$. È stata inoltre caratterizzata la silice SBA16 pura, ovvero prima della procedura d'impregnazione.

In tabella 3.1 è riportato un riassunto schematico dei campioni studiati in funzione delle loro caratteristiche ciascuno identificato da un preciso acronimo.

Tabella 3.1: Nelle prime due colonne sono riportati rispettivamente il rapporto stechiometrico e la concentrazione dei precursori della lega con cui è stata impregnata la silice pura, la terza colonna indica il trattamento termico conseguente all'impregnazione (calcinazione a $500\text{ }^\circ\text{C}$, successiva riduzione in flusso H_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$) e l'ultima colonna riporta l'acronimo utilizzato nel presente lavoro per indicare i campioni esaminati.

Rapporto $Fe : Co$	Concentrazione precursori	Trattamento termico	Acronimo
2:1	0.4M	$500\text{ }^\circ\text{C}$	$Fe_2Co_1C500M4$
		$800\text{ }^\circ\text{C}$	$Fe_2Co_1R800M4$
1:1	0.4M	$500\text{ }^\circ\text{C}$	$Fe_1Co_1C500M4$
		$800\text{ }^\circ\text{C}$	$Fe_1Co_1R800M4$
2:1	0.2M	$500\text{ }^\circ\text{C}$	$Fe_2Co_1C500M2$
		$800\text{ }^\circ\text{C}$	$Fe_2Co_1R800M2$
1:1	0.2M	$500\text{ }^\circ\text{C}$	$Fe_1Co_1C500M2$
		$800\text{ }^\circ\text{C}$	$Fe_1Co_1R800M2$

3.1 Analisi XRD Low-Angle della silice SBA16

Prima del processo d'impregnazione si è proceduto alla caratterizzazione della silice SBA16 pura trattata a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mediante diffrazione di raggi X a basso angolo, la figura 3.1 mostra il pattern di diffrazione relativo: si può osservare un primo picco intenso corrispondente a una distanza di 107.0 \AA seguito da altri che corrispondono rispettivamente alle distanze di (75.5 , 61.6 , 53.4 e 47.7) \AA . I suddetti picchi possono essere indicizzati come corrispondenti alle famiglie di piani (110), (200), (211), (220) e (310) di una struttura cubica a corpo centrato (bcc) di gruppo spaziale $Im3m$ e avente parametro reticolare $a = 151\text{ \AA}$.

I pattern di diffrazione a basso angolo dei campioni impregnati con i precursori della lega Fe_xCo_{1-x} e calcinati a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sono riportati in figura 3.2 (a). Essi mostrano gli stessi identici picchi della silice pura trattata alla stessa temperatura, e questo indica quindi che l'impregnazione e calcinazione a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ non hanno alcun effetto sulla struttura della matrice di silice.

Se si osservano i pattern di diffrazione degli stessi campioni dopo trattamento di riduzione in flusso di H_2 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, riportati in figura 3.2 (b), il parametro reticolare misurato per la silice ($a = 150\text{ \AA}$) risulta praticamente invariato rispetto al precedente, il che indica che la silice mantiene invariata la sua struttura anche dopo il trattamento di riduzione ad alta temperatura.

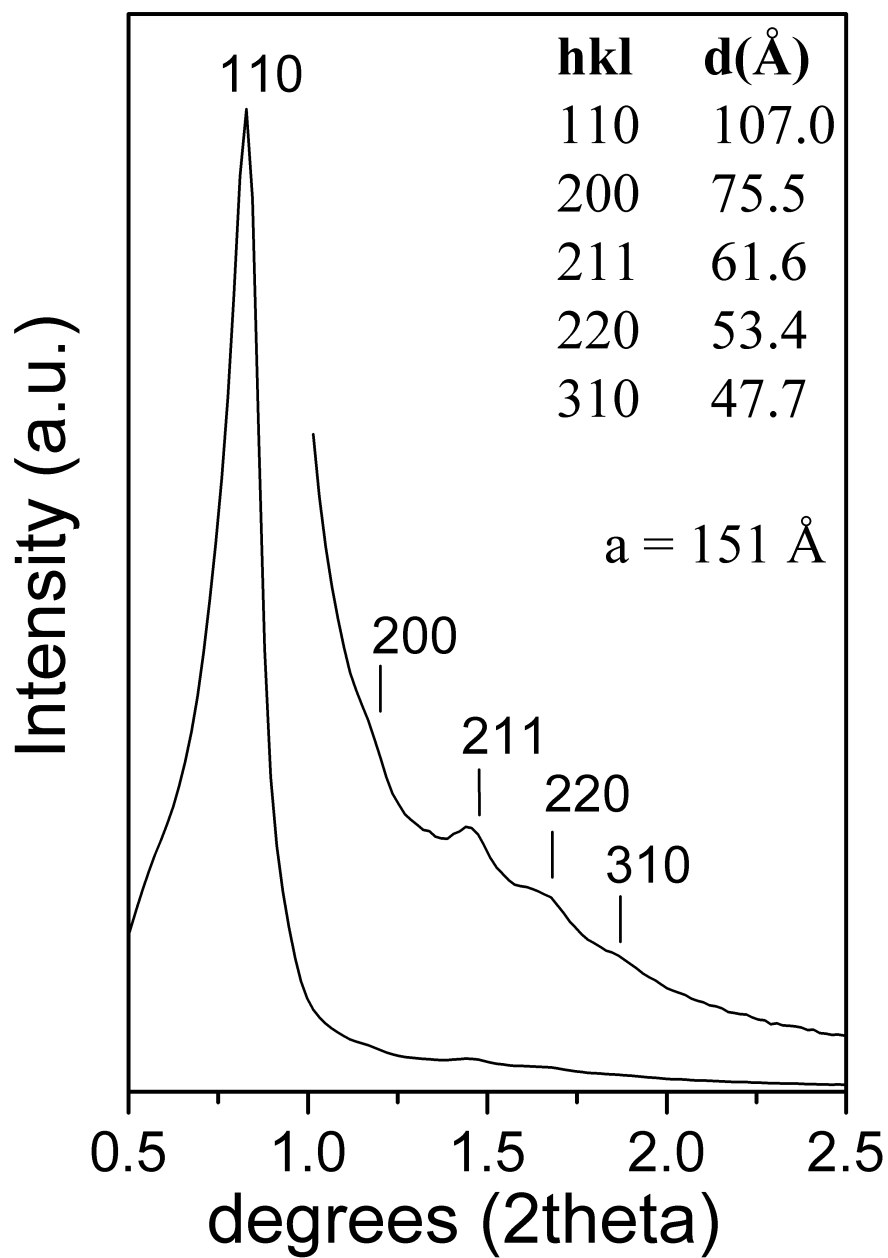


Figura 3.1: Low-Angle XRD della SiO_2 SBA16 pura.

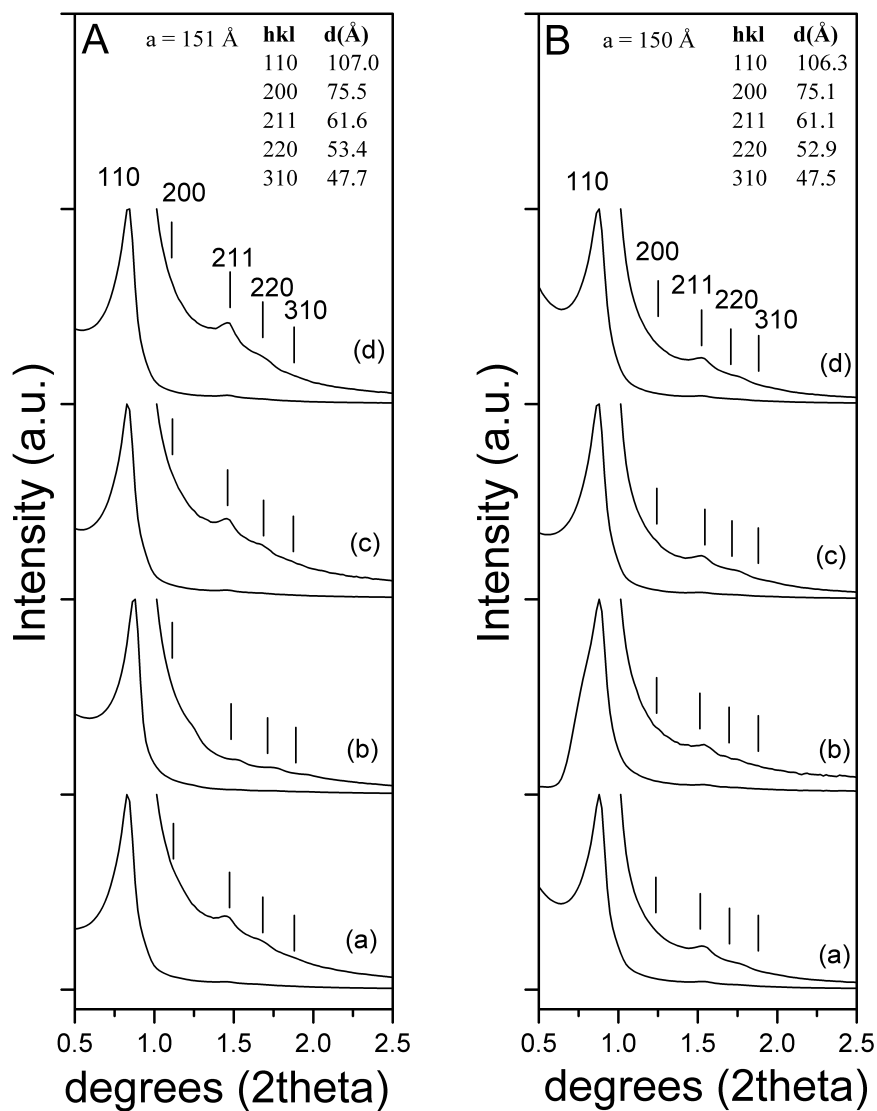


Figura 3.2: Low-Angle XRD della silice impregnata. A sinistra con (a), (b), (c) e (d) sono indicati rispettivamente i pattern dei campioni post calcinazione a 500 °C: $Fe_2Co_1C500M4$, $Fe_1Co_1C500M4$, $Fe_2Co_1C500M2$ e $Fe_1Co_1C500M2$. A destra con (a), (b), (c) e (d) sono invece indicati rispettivamente i pattern relativi ai campioni post riduzione in flusso di H_2 a 800 °C: $Fe_2Co_1C800M4$, $Fe_1Co_1C800M4$, $Fe_2Co_1C800M2$ e $Fe_1Co_1C800M2$.

3.2 Analisi XRD dei nanocompositi

I pattern di diffrazione di raggi X (XRD) sono stati ricavati sia per i quattro campioni di silice SBA16 impregnati con i precursori della lega Fe_xCo_{1-x} e calcinati a $500\text{ }^\circ\text{C}$, riportati in figura 3.3 che per i quattro ottenuti per successiva riduzione a $800\text{ }^\circ\text{C}$, riportati invece in figura 3.4. Lo strumento utilizzato per l'analisi è un diffrattometro *Empyrean Panalytical* in geometria *Bragg-Brentano* dotato di un monocromatore in grafite sul raggio diffratto e di un detector lineare *X' Celerator*. I dati sono stati raccolti in un intervallo angolare 2θ compreso fra 15° e 85° utilizzando come radiazione incidente la k_α del *Cu*.

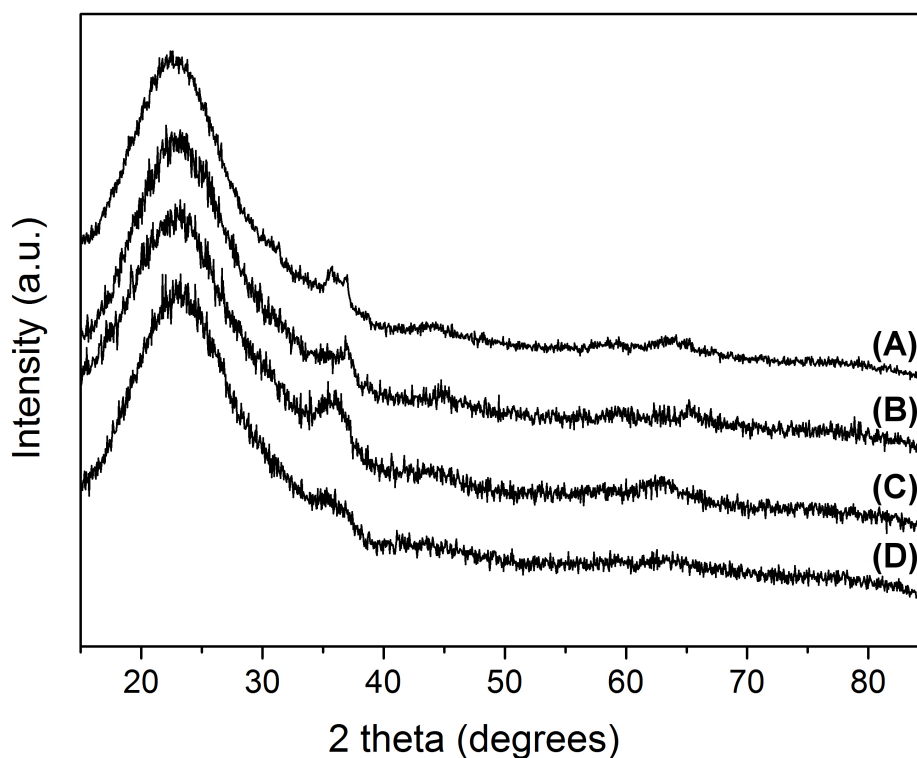


Figura 3.3: pattern XRD (A), (B), (C) e (D) corrispondenti rispettivamente ai campioni $Fe_2Co_1C500M4$, $Fe_1Co_1C500M4$, $Fe_2Co_1C500M2$ e $Fe_1Co_1C500M2$

Per 2θ compreso fra 20° e 30° entrambi i pattern, quelli relativi ai campioni calcinati e quelli dei campioni ridotti, presentano un alone derivante dalla matrice di silice SBA16.

I pattern di diffrazione dei nanocompositi calcinati a $500\text{ }^\circ\text{C}$ mostrano dei deboli picchi che possono essere ascritti a Co_3O_4 e a un'altra fase di difficile attribuzione. In questo caso potrebbe trattarsi di ferridrite a due linee ($F2L$),

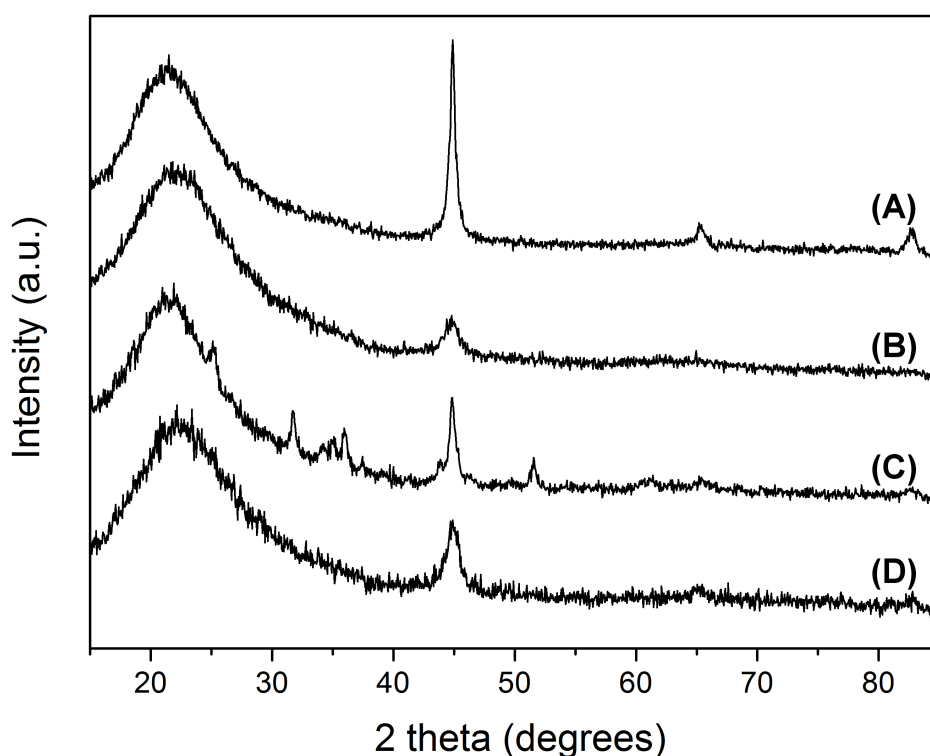


Figura 3.4: pattern XRD (A), (B), (C) e (D) corrispondenti rispettivamente ai campioni $Fe_2Co_1C800M4$, $Fe_1Co_1C800M4$, $Fe_2Co_1C800M2$ e $Fe_1Co_1C800M2$

di una debolissima fase cristallina di $Fe(III)$ ossidrossido [125], di $\gamma-Fe_2O_3$ ¹ o di $CoFe_2O_4$ ².

I pattern di diffrazione dei campioni ridotti a $800\text{ }^\circ C$ mostrano invece un picco a $2\theta = 45^\circ$ e dei riflessi a $2\theta = 65^\circ$ e $2\theta = 82^\circ$ che risultano essere meno evidenti nel campione $Fe_1Co_1C800M2$. Tutti questi picchi sono tipici della fase bcc delle leghe Fe_xCo_{1-x} ³, ma anche della fase bcc $\alpha-Fe$ ⁴, a causa del fatto che i parametri di cella delle due fasi sono molto simili fra loro. Pertanto, le sole informazioni derivati dall'analisi dei pattern XRD non consentono di determinare, univocamente, l'avvenuta formazione di nanocristalli di lega Fe_xCo_{1-x} all'interno della matrice.

Tuttavia, dai pattern XRD si possono ottenere informazioni relativamente al diametro medi D_0 dei nanocristalli che stanno dando luogo alla diffrazione.

¹PDF-2 Card n. 39-1346

²PDF-2 Card n. 22-1086

³PDF Card n.44-1433

⁴PDF Card n.6-696

Tale parametro può essere ricavato mediante l'equazione di Scherrer

$$D_0 = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.1)$$

dalla quale, nota la lunghezza d'onda λ della radiazione incidente, e misurate la posizione angolare del picco θ e la sua larghezza a mezza altezza β , è stato possibile ricavare il valore medio del diametro delle nanoparticelle D_0 . Nel nostro caso l'equazione di Scherrer è stata applicata al picco che cade a $2\theta = 45^\circ$, corrispondente alla famiglia di piani reticolari [110].

I valori di D_0 per ciascun campione ridotto sono riportati in tabella 3.2 nella quale si può osservare che le dimensioni medie di nanoparticella non cambiano significativamente al variare della composizione dei precursori.

Si può altresì notare che la maggiore concentrazione dei precursori nella soluzione impregnante provoca, a prescindere dalla composizione della medesima, solo una leggera diminuzione delle dimensioni medie misurate.

Tabella 3.2: Diametri medi da analisi XRD.

	Fe_2Co_1	Fe_1Co_1	Fe_2Co_1	Fe_1Co_1
	R800M4	R800M4	R800M2	R800M2
D_0 (nm)	6.4 ± 1.0	5.9 ± 1.0	7.9 ± 1.0	7.2 ± 1.0

3.3 Analisi TEM

3.3.1 Analisi via TEM convenzionale

L'analisi morfologica della silice [SBA16](#) pura, dei campioni della stessa impregnati con i precursori della lega Fe_xCo_{1-x} e calcinati a $500\text{ }^\circ C$ e infine di quelli successivamente ridotti a $800\text{ }^\circ C$ in flusso di H_2 è stata effettuata mediante un microscopio TEM JEOL JEM 1011, dotato di sorgente elettronica termoionica a tungsteno, di lente ad alto contrasto ed operante alla tensione di 100 kV . L'acquisizione delle immagini è stata realizzata utilizzando una camera CCD GATAN Orius SC1000 con sensore da 11 Mpixel.

Per poter osservare al microscopio elettronico i diversi campioni, le loro polveri sono state disperse in etanolo poi sonicato fino a ottenere una sospensione omogenea; una piccola goccia di tale sospensione è stata depositata sul sottile film di carbonio che riveste la superficie della griglia di rame utilizzata come supporto per l'osservazione TEM, l'osservazione è stata poi condotta una volta che l'etanolo è evaporato.

L'immagine [3.5](#), in cui è visibile un frammento di silice pura, mostra la disposizione ordinata dei mesopori che danno luogo ad una mesostruttura di tipo cubico.

Nell'inset della stessa figura è riportata trasformata di Fourier bidimensionale (2D-FFT) della porzione dell'immagine corrispondente al quadrato evidenziato che mostra il pattern atteso per una silice mesoporosa con struttura cubica, $a = 15.1\text{ nm}$, orientata nell'asse di zona (111).

La regolare disposizione spaziale dei mesopori nella silice è mostrata, secondo diverse direzioni di visualizzazione, anche dalle immagini [3.6](#) ottenute dai nanocompositi della stessa silice impregnata con i precursori della lega Fe-Co e successivamente calcinati a $500\text{ }^\circ C$. In particolare, nelle immagini [3.6](#) (A, C, F, G), è evidente la disposizione cubica dei pori vista lungo l'asse di zona [100]. Le zone mostrate nelle immagini [3.6](#) (A, C, E, F) sono state volutamente selezionate tra quelle contenenti una quantità limitata di particelle disperse nella matrice. Nelle [3.6](#) (B, D, F, H) si può notare invece la presenza di nanocristalli sferici inglobati nella matrice di silice. La diffrazione elettronica di questi campioni non ha evidenziato la presenza di anelli chiari e ascrivibili alle nanoparticelle, confermando quindi quanto già osservato mediante XRD e riportato in figura [3.3](#): le nanoparticelle danno deboli contributi di diffrazione a causa delle ridotte dimensioni e del fatto che sono poco strutturate a livello cristallino. Per questa ragione, l'assenza di anelli di diffrazione, non è stato possibile procedere con imaging TEM in modalità dark field.

L'insieme di questi risultati indica, in primis, che l'impregnazione e la successiva calcinazione non modificano la struttura della matrice cubica

ordinata e che all'interno di essa s'inizia comunque ad osservare la crescita di nanoparticelle di forma sferica.

La medesima struttura ordinata dei mesopori è chiaramente osservabile anche nelle immagini delle figure 3.7 e 3.8, questa volta relative ai campioni ridotti in H_2 a $800\text{ }^\circ C$. Esse mostrano la presenza di nanoparticelle sia nelle immagini bright field (A, C, E, G) sia nelle corrispondenti immagini dark field (B, D, F, H) nelle quali le suddette particelle appaiono come spot chiari. Solo una parte minoritaria delle delle particelle osservate in bright field sono osservabili in dark field. Infatti tra tutte le nanoparticelle investite dal fascio elettronico daranno uno spot chiaro solo quelle in condizioni di diffrazione, ossia con orientazione di una o più famiglie di piani reticolari soddisfacente la legge di Bragg. Di questa già limitata popolazione si sceglie solo la frazione che dà contributo nella piccola porzione di anello di diffrazione selezionata mediante il diaframma obiettivo prescelto.

I pattern di diffrazione di ciascun campione sono riportati come inset nell'immagine 3.7. Essi mostrano alcuni deboli anelli a causa del limitato numero di nanoparticelle orientate in condizioni di Bragg contenuto nei frammenti di campione esaminato.

Come nel caso dell'XRD questi anelli corrispondono a distanze interplanari che possono essere ascritte sia alla lega Fe_xCo_{1-x} che alla fase bcc $\alpha - Fe^5$.

L'acquisizione di numerose immagini di diverse zone di frammenti di silice contenenti delle nanoparticelle di lega, prese a ingrandimenti medio alti, ha permesso di effettuare uno studio statistico della distribuzione delle misure dei loro diametri. È qui importante specificare che, al fine della scelta delle nanoparticelle il cui diametro è stato misurato per costruire gli istogrammi di dimensioni, sono state prese solo quelle che nelle immagini bright field potevano essere classificate con ragionevole certezza come nanoparticelle isolate. Sono stati pertanto scartati tutti i casi dubbi, quali ad esempio quelli in cui la supposta nanoparticella dava una proiezione che si sovrapponeva ad una zona spessa di matrice.

La figura 3.9 mostra gli istogrammi relativi ai diversi campioni, mentre le linee continue rappresentano le curve con cui i suddetti sono stati fittati, in quest'ultimo caso utilizzando la distribuzione *lognormal* espressa dall'equazione 3.2 nella sua forma normalizzata

$$f(D) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma D}} \cdot e^{-\frac{\log^2 \frac{D}{D_0}}{2\sigma^2}} \quad (3.2)$$

nella quale σ è la deviazione standard, D_0 il diametro medio lognormale della distribuzione e A il valore del fattore di normalizzazione.

⁵PDF Card n. 6-696

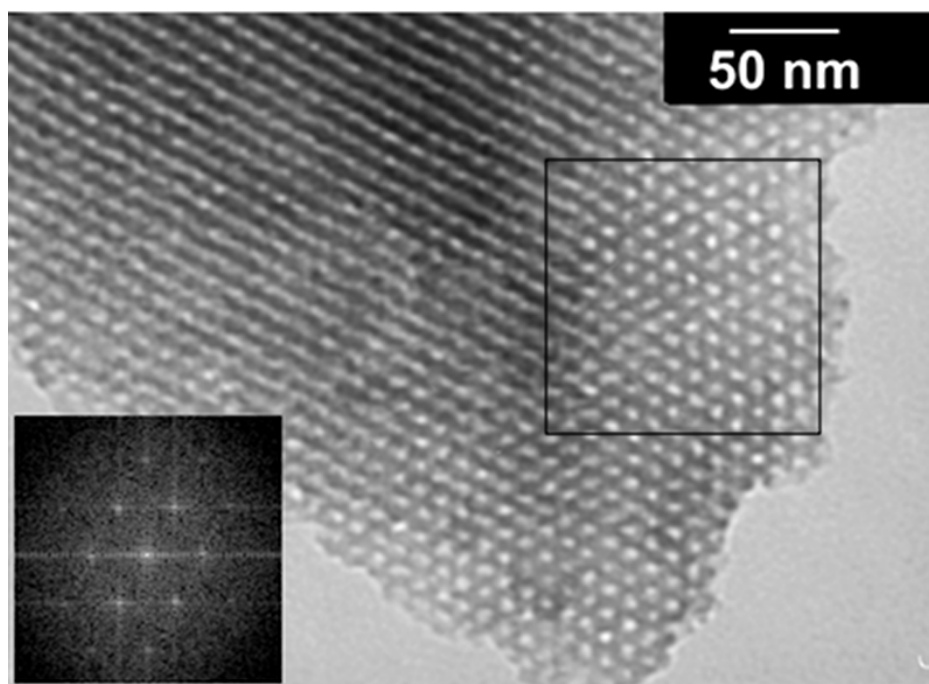


Figura 3.5: immagine TEM della silice SBA16. Inset: diffrattogramma numerico dell'area racchiusa dal quadrato.

I risultati numerici dei fitting, diametro medio, deviazione standard e relativi errori assoluti, sono stati riportati nella tabella 3.3

Tabella 3.3: Diametri medi e deviazione standard delle distribuzioni dei diametri nanoparticellari come ottenute dall'analisi TEM.

	Fe_2Co_1 0.4M	Fe_1Co_1 0.4M	Fe_2Co_1 0.2M	Fe_1Co_1 0.2M
D_0 (nm)	5.7 ± 0.6	5.2 ± 0.5	6.1 ± 0.6	6.3 ± 0.6
σ	0.28 ± 0.05	0.18 ± 0.03	0.24 ± 0.6	0.35 ± 0.6

Alcune osservazioni sono immediatamente possibili: la prima è relativa al fatto che le dimensioni medie di nanoparticella non cambiano significativamente al variare della composizione dei precursori, ossia della quantità di ioni Fe e Co in essi contenuti. La seconda è che la concentrazione maggiore dei precursori nella soluzione impregnante corrisponde solo ad una leggera diminuzione delle dimensioni medie misurate a prescindere dalla composizione, come già osservato dalle misure indirette di dimensione ottenute dall'applicazione dell'equazione di Scherrer 3.1 ai pattern di diffrazione X.

Quest'ultima evidenza appare interessante se si guarda a quanto abitualmente accade in nanocompositi in cui la matrice è silice amorfa priva di qualsivoglia struttura ordinata dei pori. Quando essa viene caricata con quantità crescenti di precursore della nanofase che dovrà ospitare, la tendenza generale è quella per cui al crescere della quantità di precursore della nanofase cresce la dimensione media dei nanocristalli. Non è invece il caso che osserviamo nei campioni di cui stiamo qui trattando ed è quindi immediato chiedersi quale sia la ragione di un comportamento che differisce da quanto si osserva abitualmente. La ragione più intuitiva è quella che porta immediatamente a considerare che la basilare differenza tra i campioni qui studiati e quelli aventi nanofase cresciuta in silice non strutturata è proprio nella struttura ordinata dei canali della silice SBA16, all'interno dei quali è presumibile si formino le nanoparticelle. Ci si può quindi chiedere se i canali suddetti, nell'agire come zone vuote in cui le nanoparticelle metalliche possono crescere, non impongano anche un vincolo alla massima dimensione che le stesse nanoparticelle possono raggiungere al loro interno. La più semplice verifica di questa ipotesi non può che partire dal confronto tra le dimensioni medie dei canali e quelle delle nanoparticelle, essendo queste ultime comprese fra (5.2 e 6.3) nm. Misure di fisisorbimento di N_2 [126] indicano una dimensione media delle cavità che costituiscono i canali centrata intorno ai 4.5 nm mentre una determinazione via TEM indica una dimensione media di 5.9 ± 0.6 nm. La comparazione fra questi valori e le dimensioni medie di nanoparticella misurati nei diversi campioni parrebbe suggerire che l'ipotesi fatta possa essere presa in considerazione, per quanto si debba comunque specificare che la dimensione media di nanoparticella appare sempre leggermente maggiore del supposto diametro della cavità determinato dalle misure di fisisorbimento.

L'ultima osservazione concerne infine la sostanziale convergenza dei valori di dimensione media di nanoparticella misurati da un lato direttamente dalle immagini TEM, dall'altro indirettamente attraverso i fitting di profilo di picco XRD.

A questo proposito va comunque specificato che i valori di D_0 ottenuti via XRD sono tutti sistematicamente leggermente maggiori di quelli ottenuti via TEM. Questo fatto è semplicemente spiegabile con la rara presenza, talvolta rilevata anche in corso di osservazione TEM, di alcuni cristalli di nanofase metallica dal diametro di alcune decine di nm, cresciuti al di fuori della matrice silicea.

Il peso di tali cristalli non è ovviamente lo stesso per i due metodi di misura del diametro medio: mentre nel caso dell'analisi delle immagini TEM la rarità e la dimensione dei suddetti ha portato alla non rilevanza del loro contributo agli istogrammi di taglia, nel caso invece delle misure indirette via XRD la loro presenza, per quanto in quantità numericamente molto limitata, ha

provocato un piccolo restringimento dei picchi di diffrazione con conseguente leggero aumento del valore medio del diametro misurato.

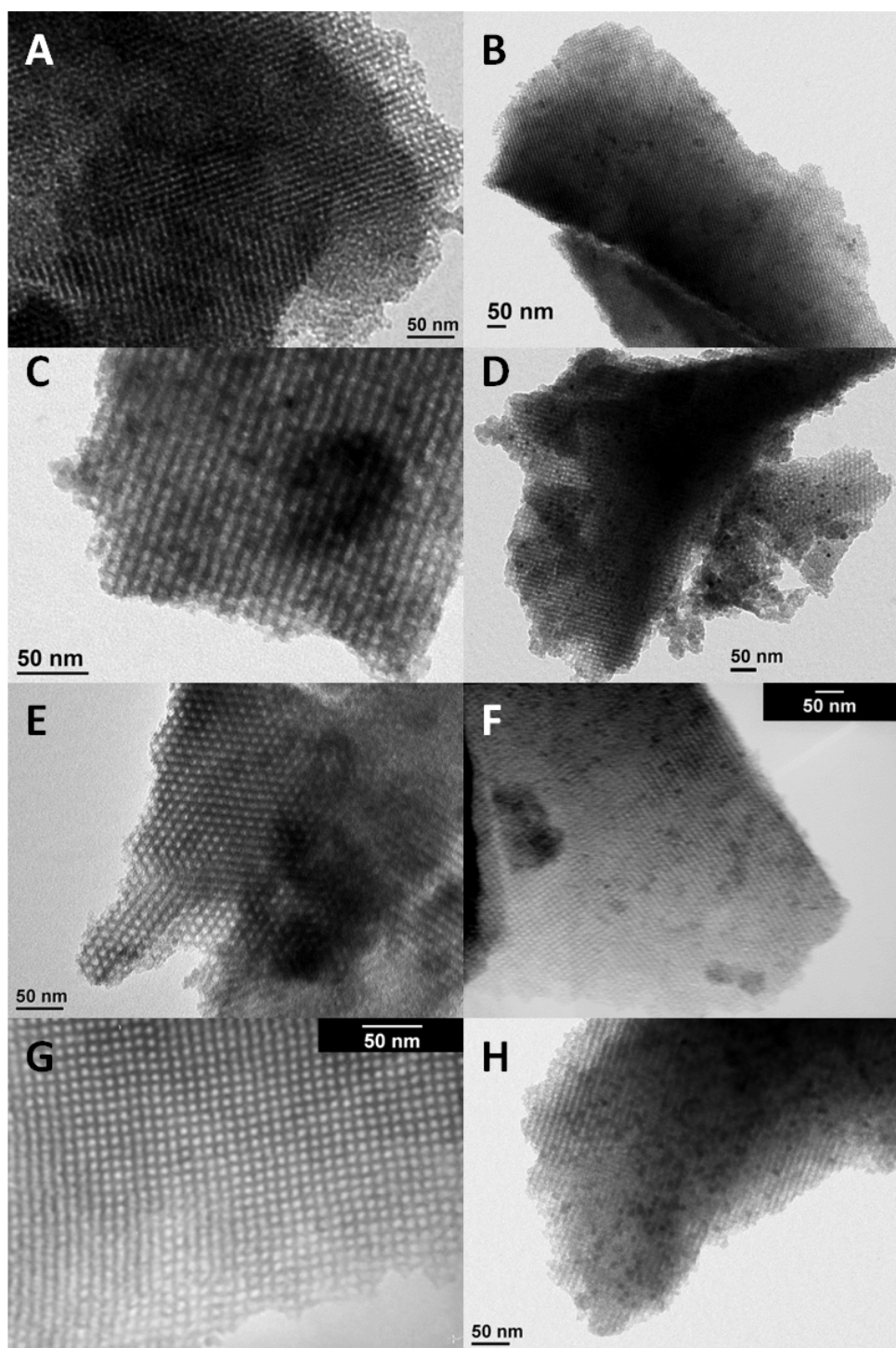


Figura 3.6: immagini TEM dei campioni calcinati a 500 °C: **A** e **B** $Fe_2Co_1C500M4$; **C** e **D** $Fe_1Co_1C500M4$; **E** e **F** $Fe_2Co_1C500M2$; **G** e **H** $Fe_1Co_1C500M2$

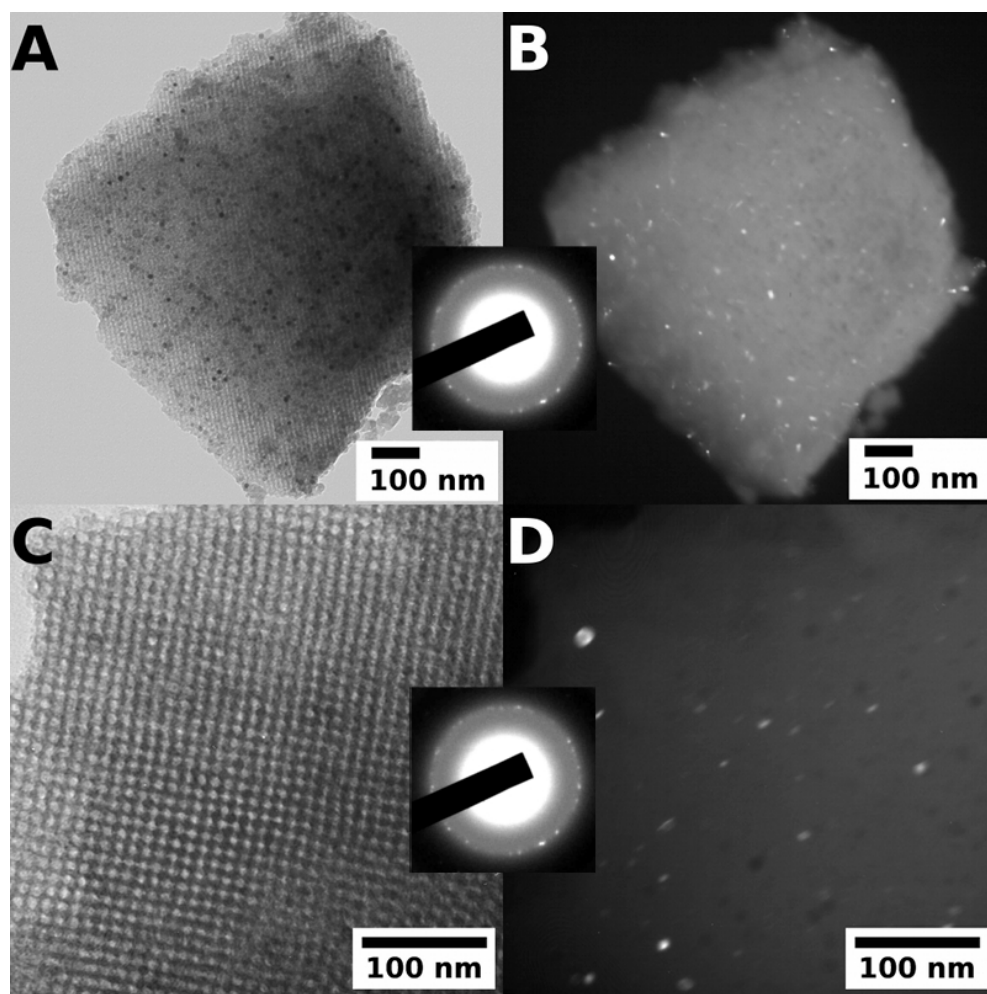


Figura 3.7: immagini TEM dei campioni ridotti in flusso H_2 a $800\text{ }^\circ C$: **A** immagine bright field del campione $Fe_2Co_1C500M4$ e corrispondente immagine dark field **B**; **C** immagine bright field del campione $Fe_1Co_1C800M4$ e corrispondente immagine dark field **D**.

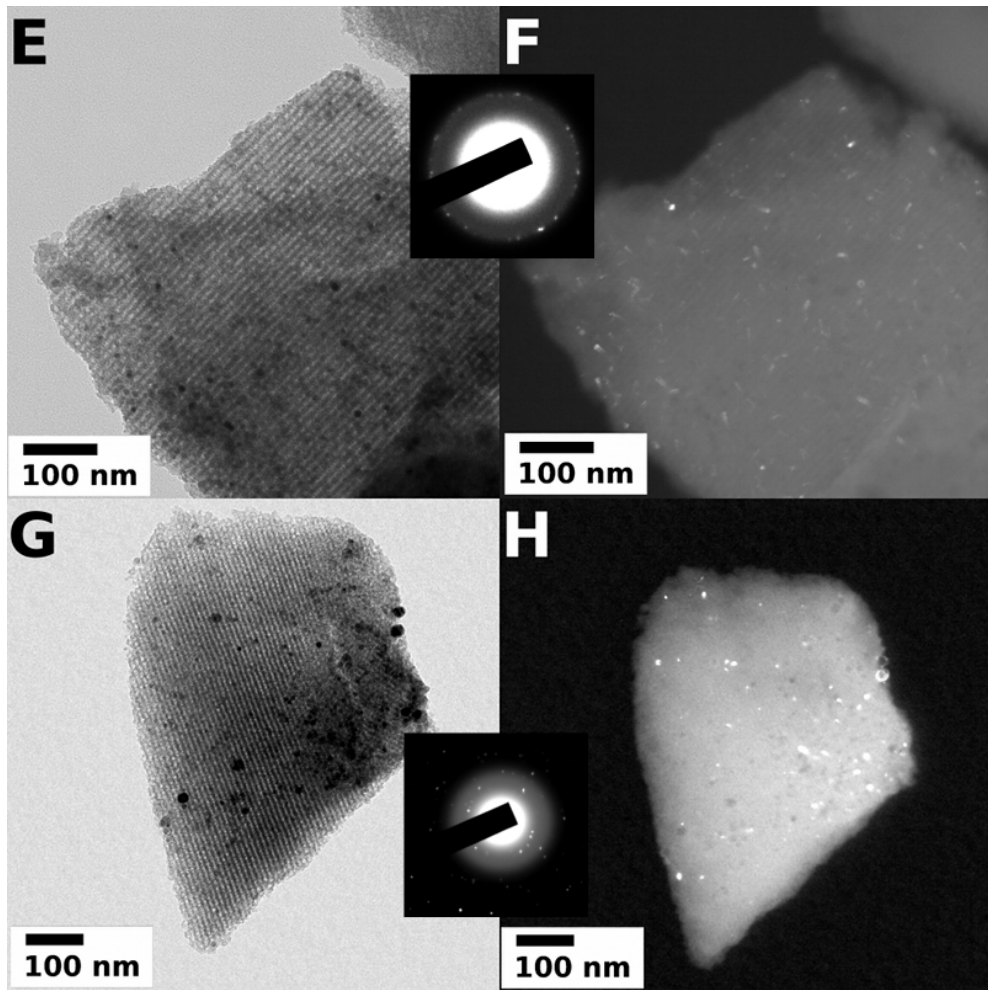


Figura 3.8: immagini TEM dei campioni ridotti in flusso H_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$: **E** immagine bright field del campione $Fe_2Co_1C500M2$ e corrispondente immagine dark field **F**; **G** immagine bright field del campione $Fe_1Co_1C800M2$ e corrispondente immagine dark field **H**.

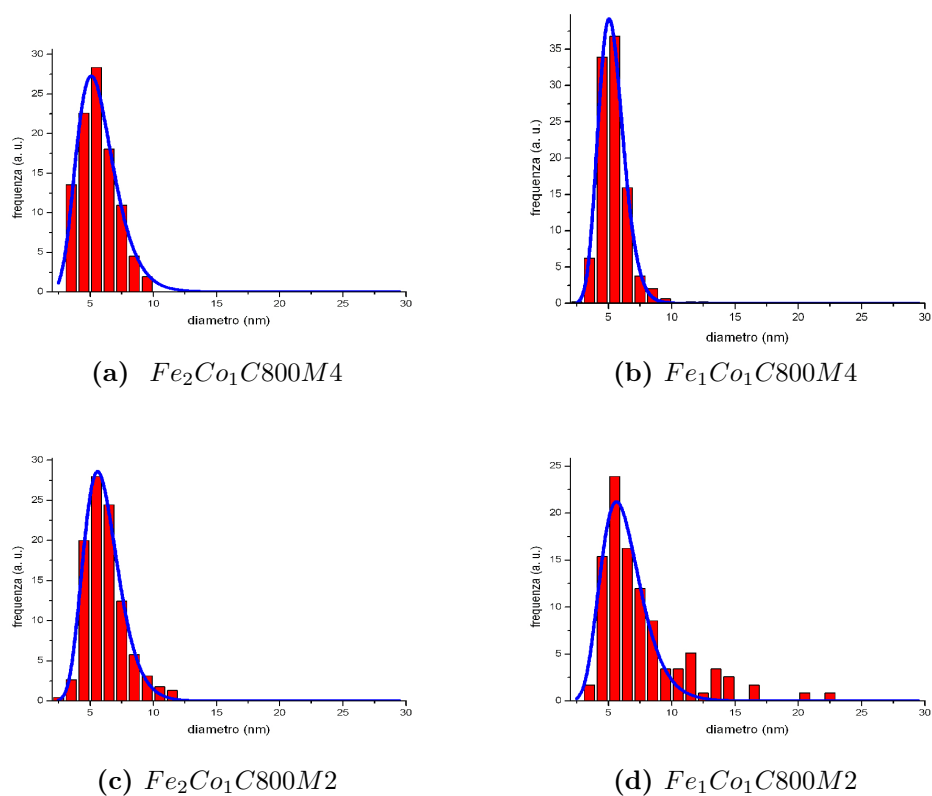


Figura 3.9: distribuzione dei diametri nanoparticellari nei campioni ridotti in flusso H_2 a $800\text{ }^\circ C$.

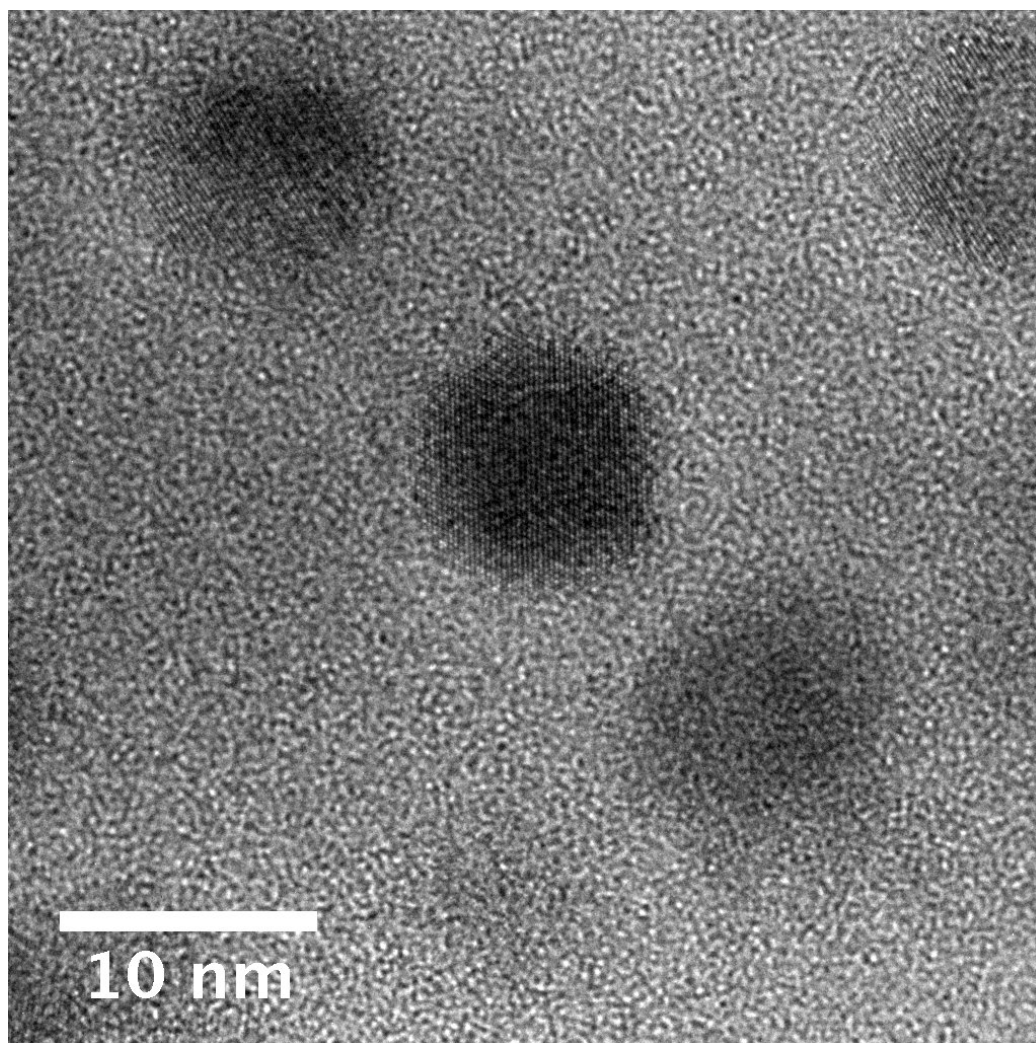
3.3.2 HRTEM

Il campione $Fe_1Co_1R800M4$, ritenuto rappresentativo dell'intera categoria di campioni studiata, è stato sottoposto ad analisi HRTEM⁶. Lo strumento utilizzato per quest'analisi è un microscopio a trasmissione capace anche di scansione (TEM/STEM⁷) Jeol JEM 2200 FS, dotato di sorgente elettronica ad effetto di campo Schottky al tungsteno/ossido di zirconio. Il microscopio ha operato con una tensione di accelerazione di 200 kV, ed è dotato di correttore di aberrazione sferica della lente obiettivo (CEOS), consentendo allo strumento di arrivare ad una risoluzione puntuale di 1 Å. L'imaging HRTEM ha chiaramente mostrato le nanoparticelle metalliche disperse nelle matrici di silice SBA16. Le immagini HRTEM contenenti nanoparticelle orientate in modo da dare una proiezione chiara della loro struttura cristallina, come quella riportata in figura 3.10, sono state sottoposte ad analisi di Fourier, ovvero è stata calcolata la FFT bidimensionale filtrata (diffrattogramma numerico). Nella figura è riportata l'area quadrata contenente la nanoparticella e a seguire: a) il diffrattogramma numerico corrispondente; b) la stessa porzione d'immagine dopo filtraggio di Fourier, ovvero estrazione della FFT-2D, mascheratura della suddetta per eliminare i contributi di matrice, Trasformata di Fourier Inversa della FFT mascherata. Il diffrattogramma numerico consente di determinare con chiarezza che la particella, le cui distanze interplanari misurate per i 6 spot corrispondono a quelle della famiglia (110) e equivalenti della lega Fe_xCo_{1-x} e del $\alpha - Fe$ è orientata in asse di zona [-111]. Il filtraggio di Fourier consente di apprezzare con maggior chiarezza i dettagli strutturali della particella riportata.

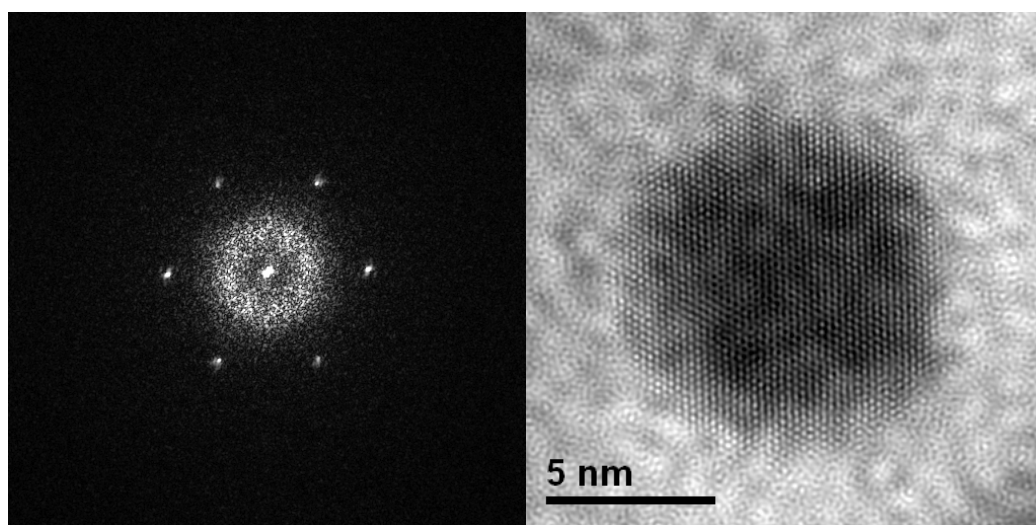
Nel seguito si riportano inoltre alcune altre immagini HRTEM del campione $Fe_1Co_1R800M4$ oggetto dell'analisi. L'analisi di Fourier di tutte le immagini HRTEM prese in considerazione conferma l'assegnazione della struttura cristallina alla lega Fe_xCo_{1-x} o al $\alpha - Fe$.

⁶High Resolution Transmission Electron Microscopy

⁷Scanning Transmission Electron Microscopy



(a) HRTEM



(b) FFT filtrata

(c) IFFT post mascheramento

Figura 3.10: (a) immagine HRTEM del campione $Fe_1Co_1R800M4$; (b) analisi FFT filtrata della particella centrale dell'immagine (a); (c) IFFT della particella post mascheramento della FFT corrispondente.

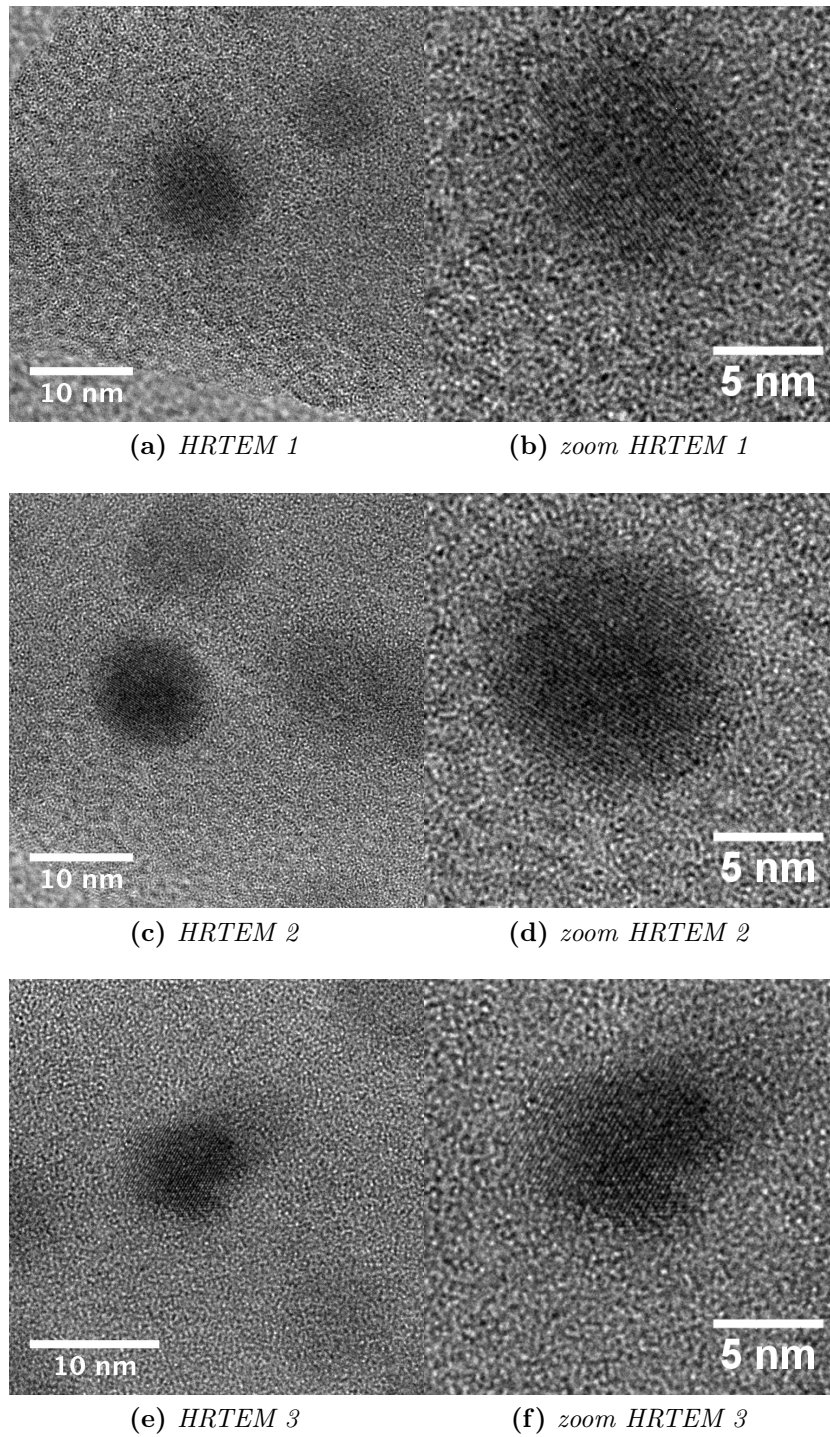


Figura 3.11: a destra le immagini HRTEM di alcune nanoparticelle presenti nel campione $Fe_1Co_1R800M4$, a sinistra corrispondenti particolari ingranditi.

3.3.3 EDXS via STEM-HAADF

Le analisi fin qui eseguite con tecniche di microscopia elettronica convenzionale ci permettono di affermare che la sintesi dei materiali nanocompositi in esame porta, dopo i trattamenti di impregnazione, calcinazione e successiva riduzione, alla formazione di nanocristalli sferici di cui abbiamo finora potuto inoltre determinare diametro medio e struttura cristallina, quest'ultima però non ascrivibile con certezza alla fase di lega Fe_xCo_{1-x} o alla fase di $\alpha - Fe$.

Per determinare univocamente quale fase costituisca le nanoparticelle è necessario valutare la composizione chimica dei nanocristalli osservati sia nelle immagini bright field che in quelle dark field riportate nel paragrafo precedente.

Allo scopo quindi di valutare la composizione delle nanoparticelle contenute all'interno della matrice di silice è stata effettuata un'analisi composizionale EDXS⁸ via STEM e, come nel precedente caso dell'analisi HRTEM, anche stavolta si è scelto di utilizzare come rappresentativo il campione $Fe_1Co_1R800M4$.

Lo strumento utilizzato per quest'analisi è lo stesso usato per l'indagine HRTEM. Questo microscopio è altresì dotato di filtro in energia di tipo omega (in-column energy filter), di detector EDXS Jeol a stato solido Si(Li) JED2300 (risoluzione in energia di 135 eV sulla riga K_α del manganese), di camera CCD Gatan $2k \times 2k$. In modalità STEM (in geometria bright field, o dark field anulare, o dark field anulare ad alto angolo HAADF⁹) il microscopio lavora con probe size comprese fra (0.2 e 1.5) nm. L'EDXS accoppiato allo STEM consente di collezionare lo spettro dei raggi X emessi dalla porzione di campione investito dal fascio per interazione con gli elettroni che formano il fascio stesso.

L'analisi è stata svolta su zone ampie contenenti un elevato numero di nanoparticelle, così come su zone ristrette contenenti una sola nanoparticella. Nella figura 3.12 (A, B) sono mostrati rispettivamente l'immagine STEM/HAADF di un frammento di silice contenente diverse decina di nanoparticelle e il corrispondente spettro X (curva puntiforme) limitato al range d'interesse che in questo caso è quello compreso fra i 6000 eV e i 7700 eV. In tale intervallo gli elettroni generano infatti, per interazione col campione, emissione di raggi X i cui picchi per la K_α del Fe e per la K_α del Co cadono rispettivamente a energie di 6404 eV e 6933 eV. In realtà quest'ultimo picco si sovrappone parzialmente a quello della K_β del Fe (7058 eV), ma essendo l'intensità di questo picco significativamente minore di quella relativa alla K_α del Co il suo contributo è risultato trascurabile nella successiva elaborazione dei dati sperimentali, riportati ancora una volta mediante curva puntiforme nella figura 3.12 (B).

⁸Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

⁹High-Angle Annular Dark-Field imaging

Nella stessa figura è rappresentata, mediante linea continua, la curva ottenuta fittando lo spettro X mediante due gaussiane corrispondenti rispettivamente ai picchi K_α del Fe e K_α del Co , e per il calcolo delle percentuali atomiche relative è stato applicato il metodo di Cliff-Lorimer [127]. Inoltre, poiché i segnali del Fe e del Co sono generati da nanocristalli di lega con spessore inferiore ai 10 nm è possibile, nell'applicazione del metodo di Cliff-Lorimer, trascurare le correzioni relative all'assorbimento e alla fluorescenza senza errori significativi. L'analisi degli spettri EDXS indica inequivocabilmente che tutte le particelle sono costituite da Fe e Co e quindi che all'interno della silice si è formata, come atteso, la lega Fe_xCo_{1-x} . L'analisi composizionale ci consente quindi di porre fine all'incertezza sull'assegnazione della nanofase che derivava dalla sola analisi strutturale, e inoltre la stessa applicazione del metodo di Cliff-Lorimer ci consente di determinare il rapporto tra Fe e Co nella lega, ossia il valore di x . Dal punto di vista formale il suddetto metodo si applica utilizzando la successiva equazione 3.3, in cui A_{Co} e A_{Fe} sono le misure delle aree sottese rispettivamente dal picco K_α del Co e dal picco K_α del Fe , mentre il coefficiente k_{CoFe} si ottiene dal rapporto fra i coefficienti di Cliff-Lorimer dei due elementi d'interesse rispetto ad uno di riferimento, nel nostro caso il silicio. I coefficienti $k_{CoSi} = 1.41 \pm 0.20$ e $k_{FeSi} = 1.35 \pm 0.16$ sono stati calcolati considerando elettroni aventi energia pari a 200 keV e pertanto il coefficiente k_{CoFe} risulta essere uguale a 1.04 ± 0.19 .

$$\frac{C_{Co}}{C_{Fe}} = k_{CoFe} \cdot \frac{A_{Co}}{A_{Fe}} \quad (3.3)$$

L'equazione 3.4 consente di determinare il parametro x a partire dai risultati sperimentali cui viene applicato il metodo di Cliff-Lorimer come sopra riportato.

$$\frac{C_{Co}}{C_{Fe}} = \frac{1-x}{x} \quad (3.4)$$

Pertanto, dallo spettro EDXS riportato in figura 3.12 (B) e relativo a tutte le nanoparticelle presenti nell'immagine 3.12 (A), possiamo determinare il valore di x pari a 0.54 che è in accordo con quanto atteso considerato il rapporto stechiometrico di Fe e Co nella soluzione impregnante, ma rappresenta ancora un valore mediato su un elevato numero di nanocristalli.

Per ottenere informazioni ancora più localizzate, in modo del tutto analogo a quanto appena descritto, è stato calcolato il valore di x relativo alle particelle NP1, NP2 e NP3 contenute nelle aree evidenziate in figura 3.12 (C) insieme ai relativi spettri sperimentali e alle curve ricavate dal loro fitting.

I valori risultanti di x per le tre nanoparticelle NP1, NP2 e NP3 corrispondono rispettivamente a 0.48, 0.48 e 0.54 e confermano, entro gli errori

sperimentali, il rapporto stechiometrico 1:1 per la lega che forma i singoli nanocristalli del campione studiato.

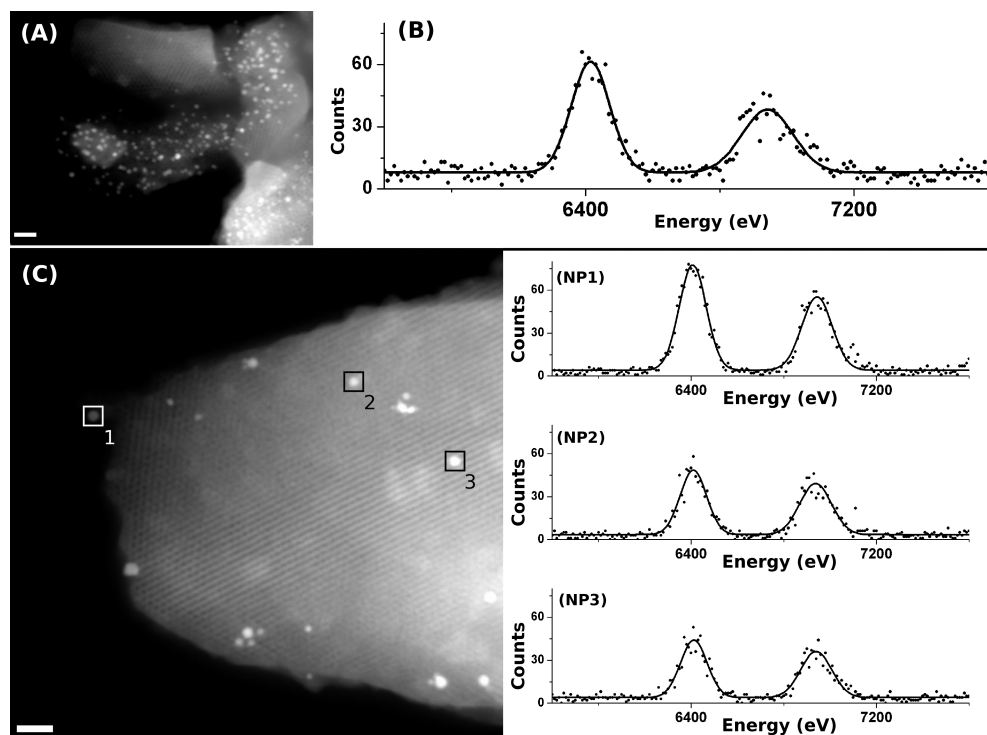


Figura 3.12: EDXS-HAADF del campione $Fe_1Co_1R800M4$: (A) immagine STEM in geometria HAADF e (B) corrispondente spettro EDXS preso sull'intera area; (C) immagine STEM/HAADF nella quale la sonda è stata usata per scansionare i riquadri numerati 1, 2 e 3, i tre rispettivi spettri EDXS sono riportati a destra.

3.3.4 Tomografia elettronica

La microscopia elettronica a trasmissione convenzionale consente di ottenere immagini della proiezione bidimensionale degli *oggetti* tridimensionali attraversati dal fascio elettronico. Come conseguenza l'informazione relativa alla terza dimensione, quella che può essere identificata come parallela all'asse ottico è perduta. Per questa ragione le indagini TEM convenzionali non consentono di determinare la localizzazione dei nanocristalli all'interno della matrice di silice e neppure di escludere che le nanoparticelle siano posizionate sulla superficie esterna della suddetta matrice.

Il problema della localizzazione delle nanoparticelle nella matrice ordinata è stato risolto effettuando misure di Tomografia Elettronica (ET¹⁰). Come riportato nell'appendice A.8 questa tecnica permette la ricostruzione morfologica tridimensionale del campione osservato. Come nei precedenti casi, quello dell'analisi EDXS via STEM e quello dell'indagine HRTEM, abbiamo applicato questa tecnica al solo campione $Fe_1Co_1R800M4$ ritenendolo rappresentativo dell'intera categoria.

A questo scopo è stato utilizzato lo stesso microscopio Jeol JEM 2200 FS descritto precedentemente, nel nostro caso dotato anche dei meccanismi automatici (software e hardware) per l'inclinazione del portacampione lungo il proprio asse e l'acquisizione seriale delle immagini. Le immagini necessarie per la ricostruzione tridimensionale sono state acquisite con lo strumento in configurazione a fascio parallelo e in modalità di imaging bright field.

Nella preparazione della griglia su cui deporre il campione per l'analisi tomografica si è provveduto alla deposizione preventiva, sullo strato di carbonio che la riveste, di nanoparticelle d'oro, i cosiddetti *marker*, che servono ad identificare univocamente il piano sul quale viene depositato il campione.

Questa operazione è resa necessaria dal fatto che, se da un punto di vista teorico il portacampione esegue una pura inclinazione attorno ad un preciso asse, in realtà il movimento presenta delle componenti traslazionali, attribuibili principalmente all'isteresi meccanica dei motori elettronici che regolano tutti i movimenti del portacampione. L'uso dei marker consente quindi di agevolare anche il processo di allineamento delle immagini acquisite e minimizzare in tal modo l'effetto di movimenti che, nella pratica, non risultano essere puramente rotazionali attorno ad un asse fisso.

Va inoltre specificato che nel nostro caso il microscopio utilizzato ha una lente obiettivo UHR (Ultra High Resolution). Questo tipo di lente ha la caratteristica nota che i due pezzi polari che la compongono sono separati da un gap molto piccolo, inferiore ai 3 mm, che è il diametro di una normale griglia TEM. Per questa ragione l'uso di quest'ultima è impossibile qualora sia

¹⁰Electron Tomography

necessario inclinare il campione più di una ventina di gradi, massimo valore angolare del tutto insufficiente per un esperimento di tomografia elettronica. Per tutte queste ragioni, per svolgere l'esperimento di tomografia elettronica il campione è stato depositato non su una griglia circolare convenzionale, ma su una griglia quadrata dal lato di 1.5 mm che è stata poi clampata sulla punta sottile di un portacampioni tomografico dedicato (model Fischione 2030, ultra-narrow gap tomography holder) visibile in figura 3.13.

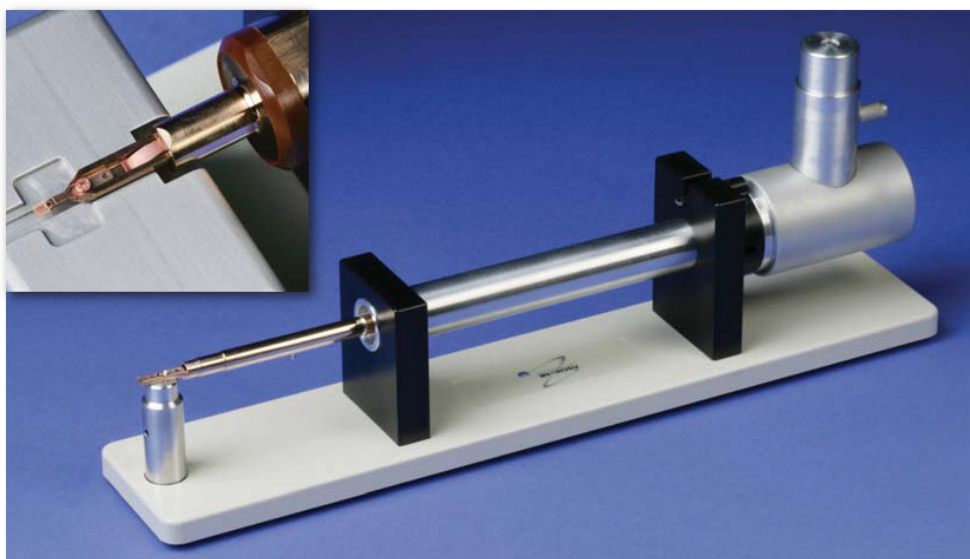


Figura 3.13: portacampioni tomografico, nel riquadro è visibile un dettaglio con piccola griglia quadrata.

Con queste caratteristiche geometriche è possibile raggiungere un'inclinazione massima virtuale di $\pm 90^\circ$ all'interno della lente obiettivo senza correre il rischio che il campione vada in contatto con uno o entrambi i pezzi polari. La massima inclinazione reale nel nostro caso è dettata dalla massima ampiezza di rotazione dei motori del portacampioni del microscopio ($\pm 70^\circ$).

Una volta depositato il campione sulla griglia, preparata come sopra riportato, sono state acquisite 108 immagini per le quali l'angolo θ fra la normale al piano della griglia e l'asse z della colonna è stato fatto variare entro i valori $\theta = -67.80^\circ$ e $\theta = 69.01^\circ$. Lo step utilizzato nella variazione dell'angolo θ ha seguito lo schema riportato in tabella 3.4. Ad angoli più elevati, dove l'effetto delle inclinazioni sulle proiezioni diventa più importante, si utilizza uno step angolare minore.

La fase successiva all'acquisizione delle immagini è quella dell'allineamento delle suddette, che viene svolta mediante software dedicato. Sebbene alcuni software promettano di effettuare l'allineamento delle immagini in modo semi

Tabella 3.4: Variazioni dell'angolo θ di acquisizione delle immagini con cui è stata realizzata tomografia elettronica

θ	step
da -67.80° a -29.80°	$\simeq 1^\circ$
da -29.80° a 30.20°	$\simeq 2^\circ$
da 30.20° a 69.01°	$\simeq 1^\circ$

automatico, nella maggioranza dei casi si verifica che il risultato finale è molto lontano dalle aspettative di convergenza richieste per la serie allineata finale. Pertanto l'operazione di allineamento è stata portata a termine manualmente dopo un pre allineamento semiautomatico, e confrontando il risultato dell'allineamento ottenuto utilizzando diversi software ad hoc. Il risultato migliore è stato raggiunto utilizzando il programma *ETomo*¹¹ e selezionando 20 *marker* che, fra tutti quelli depositati sullo stato di carbonio, presentavano la caratteristica di essere tracciabili in tutte le immagini. Un buon numero di aggiustamenti *manuali* ha consentito completare l'allineamento con la precisione necessaria per la successiva fase di ricostruzione.

Nella figura 3.14 le immagini (A, B, C) riportano il risultato, successivo all'allineamento e a taglio dei bordi, delle acquisizioni effettuate rispettivamente a $\theta = -59.82^\circ$, $\theta = 0.35^\circ$ e $\theta = 59.21^\circ$; nelle stesse immagini, esternamente al frammento di silice, è anche possibile osservare i *marker* d'oro depositati sullo strato di carbonio.

La successiva fase di ricostruzione tridimensionale, anche in questo caso testata utilizzando diversi software, è stata effettuata mediante il software *ImageJ*¹² con l'aggiunta dei plugin *TomoJ*, *MRCwriter* e *MRCreader*. Una prima, più veloce e meno accurata, ricostruzione è stata effettuata con metodo *WBP*¹³, mentre una successiva ricostruzione più precisa è stata successivamente completata col metodo *SIRT*¹⁴.

Le immagini nelle figure 3.15 e 3.16, acquisite mediante il software *UCSF Chimera*¹⁵, sono generate dal set di dati frutto della ricostruzione tridimensionale. Per ciascuna di esse, orientazione del frammento, luminosità e contrasto sono stati scelti in modo da mostrare nella prima l'estensione tridimensionale della struttura mesoporosa della silice *SBA16* e nella seconda le posizioni,

¹¹The IMOD Tomography Gui (ver. linux 3.13.6)

¹²ver. linux 1.3.1

¹³Weighted Back-Project

¹⁴Simultaneous Iterative Reconstruction Technique

¹⁵ver. linux 1.6.2

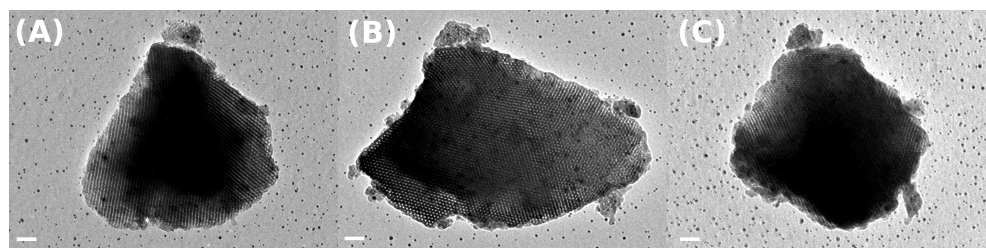


Figura 3.14: immagini TEM dello stesso frammento di silice, del campione $Fe_1Co_1R800M4$, ripreso sotto tre differenti angoli: (A) $\theta = -59.82^\circ$, (B) $\theta = 0.35^\circ$ e (C) $\theta = 59.21^\circ$.

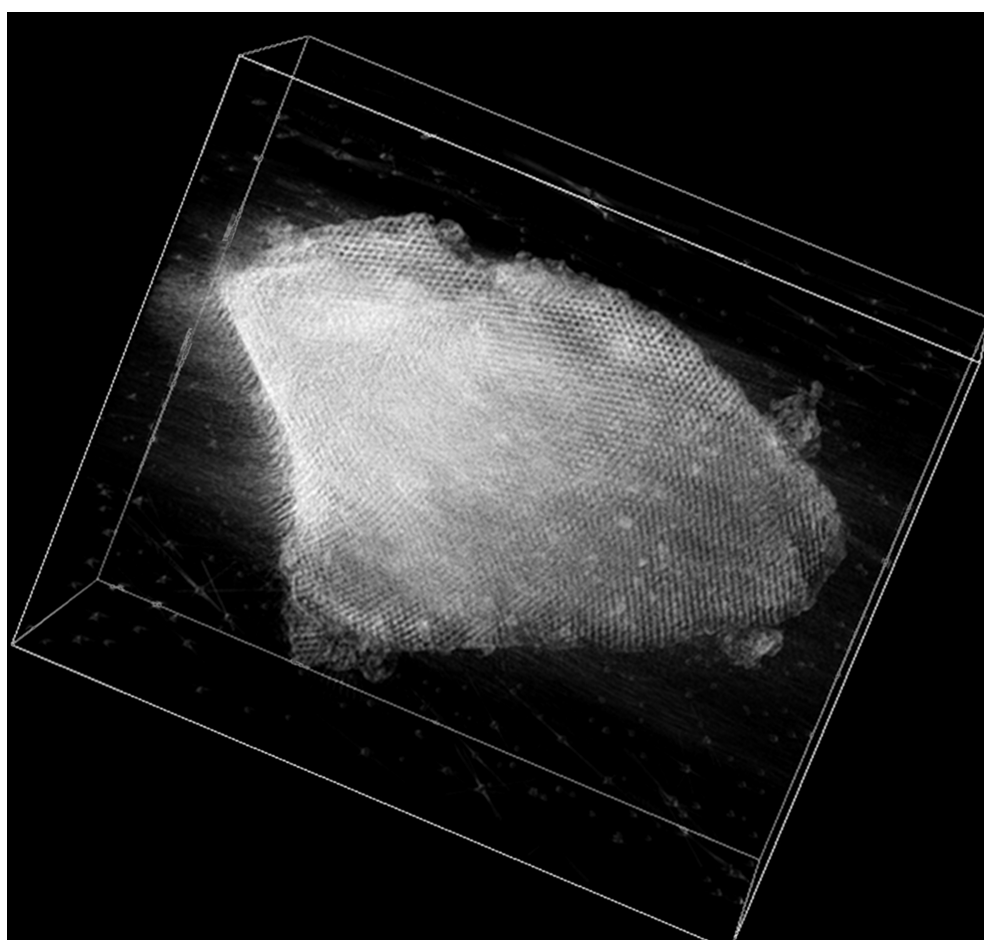


Figura 3.15: ricostruzione 3D del frammento di silice riportato nella figura precedente. I livelli sono stati selezionati in modo da evidenziare la struttura ordinata della silice SBA16

interne al frammento di silice, dei nanocristalli di lega Fe_1Co_1 .

Il risultato della ricostruzione tomografica è mostrato anche nelle figure

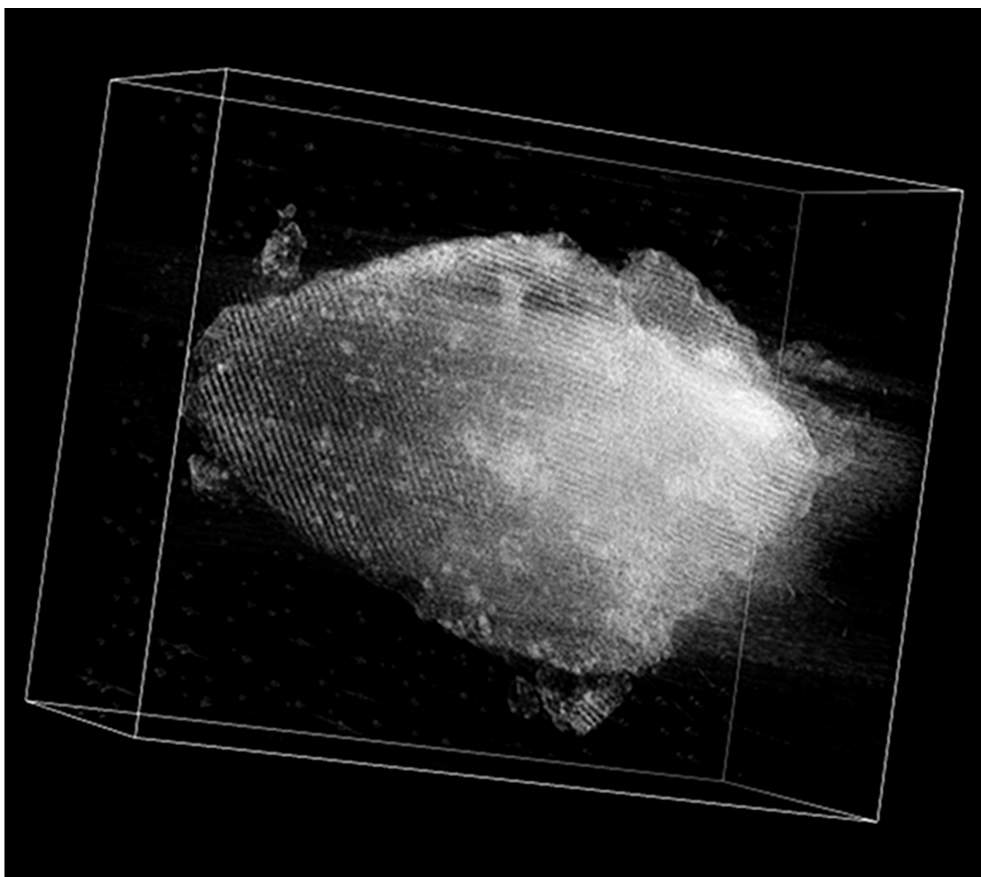


Figura 3.16: ricostruzione 3D del frammento di silice riportato nella figura precedente. I livelli sono stati selezionati in modo da evidenziare la presenza delle nanoparticelle all'interno della silice ordinata SBA16

[3.17](#) e [3.18](#): la prima è un'immagine della ricostruzione tridimensionale del frammento di silice intersecato da tre piani reciprocamente perpendicolari, mentre la seconda mostra le sezioni bidimensionali dalle quali risulta evidente la distribuzione dei nanocristalli all'interno della matrice di silice.

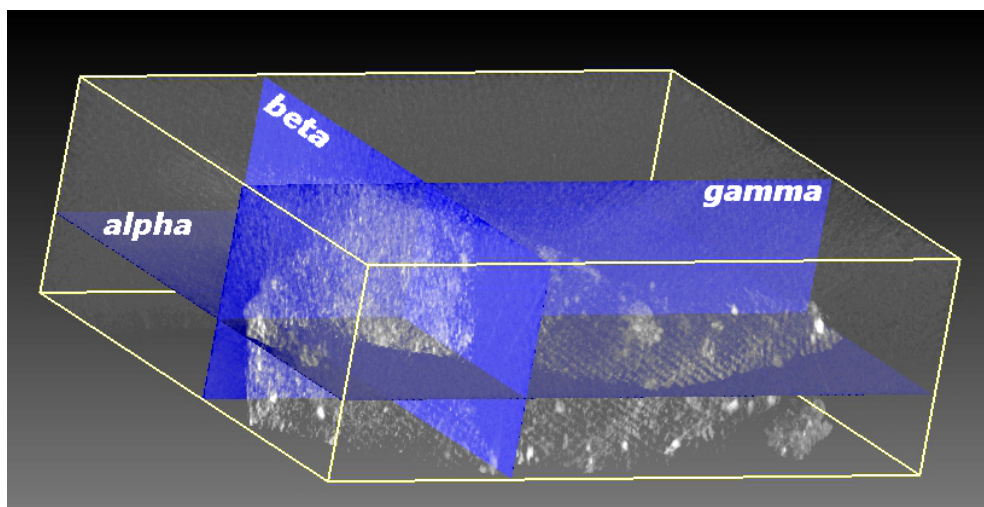


Figura 3.17: piani ortogonali secanti il frammento la cui ricostruzione 3D è mostrata nelle precedenti immagini.

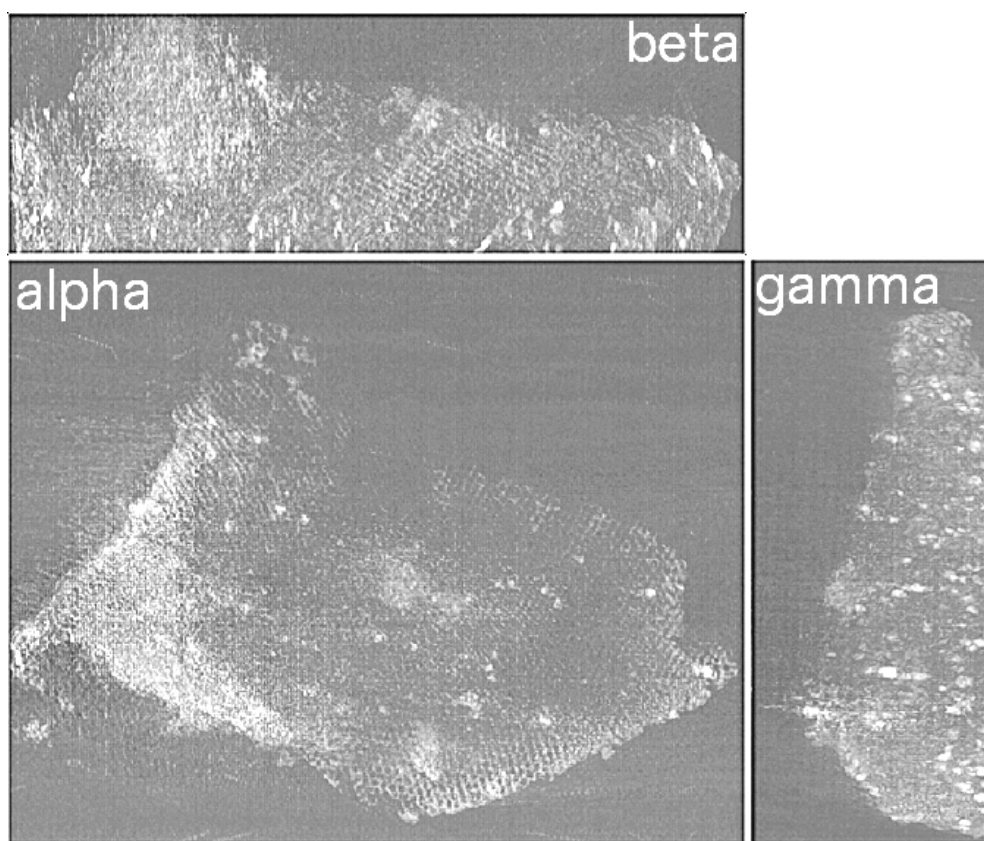


Figura 3.18: piani secanti, vista 2D: sono riconoscibili le nanoparticelle interne alla silice.

3.4 Analisi magnetica

Abbiamo studiato il comportamento magnetico del campione $Fe_1Co_1R800M4$ con un duplice scopo, in primis di determinare la quantità reale di lega Fe_xCo_{1-x} contenuta nella silice (carico), e in secundis di confrontare tale comportamento con quello di campioni nanocompositi analoghi, ossia della stessa lega con carico analogo, ma su silice non ordinata e preparati con metodo solgel. Di questi ultimi campioni è stata data un'ampia rassegna nel primo capitolo del presente lavoro. In particolare terremo come riferimento quanto pubblicato in [41].

Tutte le misure magnetiche di seguito riportate sono state effettuate utilizzando un magnetometro a superconduttore a interferenza quantica (SQUID) Quantun Design MPMS7XL, capace di misure sul range termico (1.9–400) K e su un range di campo magnetico compreso tra (–7, +7) T.

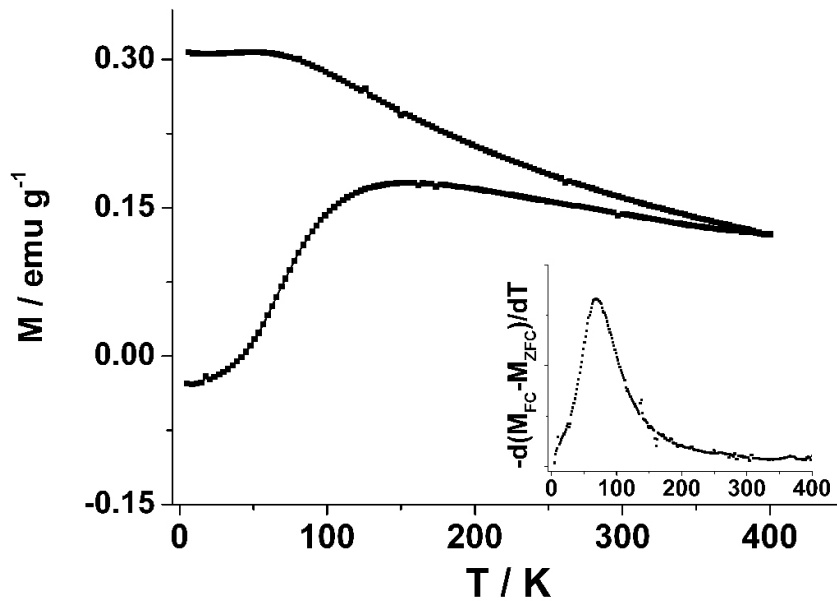


Figura 3.19: curve di magnetizzazione $M_{ZFC}-M_{FC}$ del campione $Fe_1Co_1R800M4$ ottenute con $H = 25$ Oe. Inset $-\frac{d(M_{FC}-M_{ZFC})}{dT}$.

La figura 3.19 mostra le curve di magnetizzazione ZFC-FC del campione misurate utilizzando un campo magnetico esterno di 25 Oe. L'andamento delle curve indica che il campione ha un comportamento magnetico tipico di un insieme di nanoparticelle superparamagnetiche e il massimo della magnetizzazione ZFC è chiaramente osservabile per un valore di temperatura di 160 K.

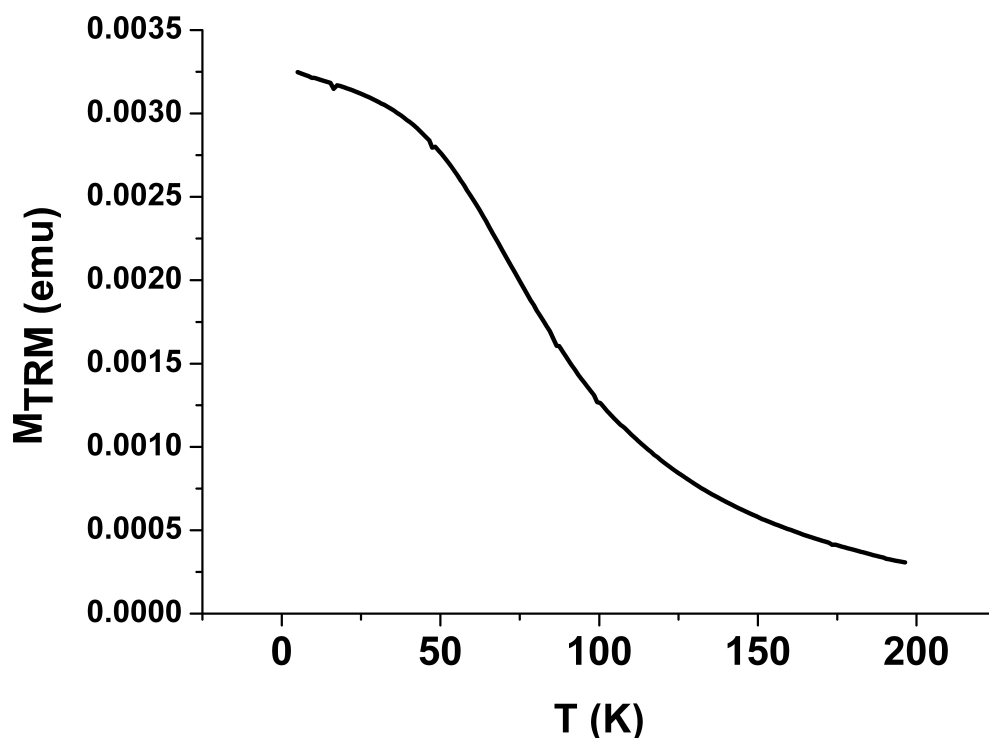


Figura 3.20: curva di magnetizzazione M_{TRM} del campione $Fe_1Co_1R800M4$ post raffreddamento con $H = 25$ Oe.

Tuttavia si può anche notare come le curve ZFC-FC non si sovrappongano ancora alla massima temperatura raggiunta durante la misura magnetica (400 K), il che indica la presenza di nanoparticelle che si trovano ancora nello stato magnetico bloccato a quella temperatura. La congiunzione delle due curve, ZFC-FC non corrisponde quindi ad una sovrapposizione reale, ma semplicemente al fatto che la curva FC è stata misurata in raffreddamento immediatamente dopo la misura della curva ZFC e pertanto il valore di magnetizzazione di partenza era quello raggiunto dal campione a 400 K al termine del riscaldamento. Le due curve indicano quindi che per temperature maggiori di 160 K la maggioranza delle nanoparticelle, rispetto al tempo proprio di misura della magnetizzazione statica (usualmente indicato nell'intervallo (10 ~ 100) s), si trovano nello stato superparamagnetico, ma anche che a 400 K una parte minoritaria della popolazione di nanoparticelle è ancora nello stato bloccato. Questo comportamento è abbastanza simile a quello misurato in campioni Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 aerogel altamente porosi, [41] nei quali le nanoparticelle di Fe_1Co_{1-x} vengono disperse in silice mesoporosa non ordinata.

Al fine di determinare la costante di anisotropia efficace del campione K_A

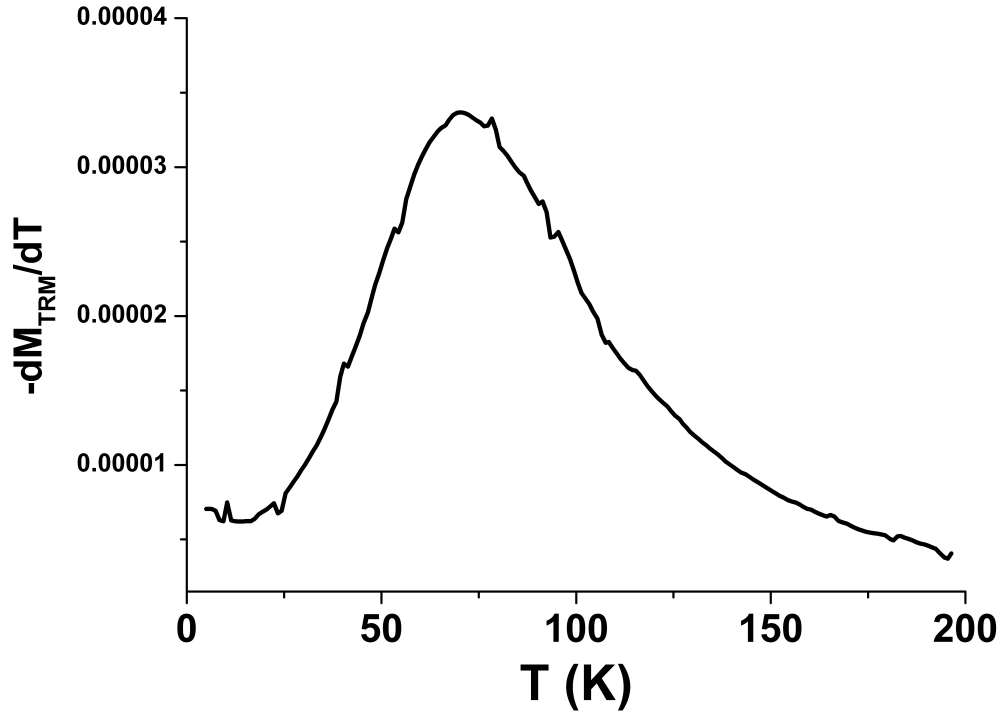


Figura 3.21: derivata prima, cambiata di segno, di M_{TRM} rispetto alla temperatura $\frac{-dM_{TRM}}{dT}$.

si può utilizzare la nota equazione

$$K_A \cdot \langle V \rangle = 25 \cdot k_B \cdot T_{max} \quad (3.5)$$

dove $\langle V \rangle$ è il volume nanoparticellare medio, k_B la costante di Boltzman $1.38 \times 10^{-16} \frac{erg}{K}$ e T_{max} è il valore di temperatura corrispondente al massimo della magnetizzazione ZFC. Nella costante di anisotropia efficace risultano così contenuti tutti i possibili contributi ad essa: quello magnetocristallino, quello di superficie e quello dovuto alle interazioni magnetiche interparticellari. Considerando ora come valore di $\langle V \rangle$ quello calcolato considerando i risultati sperimentali ottenuti dall'analisi TEM del campione, ossia che le nanoparticelle hanno forma sferica e diametro medio D_0 pari a 6.3 nm , si ottiene un valore di K_A di circa $4 \times 10^4 \frac{erg}{cm^3}$. Si osserva immediatamente che tale valore della costante di anisotropia è sensibilmente maggiore di quello atteso per la lega Fe_1Co_1 in forma massiva ($8 \times 10^2 \frac{erg}{cm^3}$) [128], come previsto per le particelle nanostrutturate in cui ci si attende un significativo contributo di superficie all'anisotropia totale che renderà quest'ultima maggiore di quella relativa allo stesso materiale in forma massiva.

Poiché la lega Fe_xCo_{1-x} è una lega ad alto momento magnetico è lecito attendersi che tra le particelle della suddetta all'interno della matrice

siano inoltre presenti interazioni magnetiche dipolari. Nel nostro caso per deconvolvere l'effetto delle interazioni sulle proprietà magnetiche collettive del campione abbiamo applicato i due metodi descritti nel precedente paragrafo 2.6.

Il primo metodo, quello che prende in considerazione la derivata prima, rispetto alla temperatura, della differenza cambiata di segno fra le curve FC-ZFC, dà luogo alla curva calcolata e riportata nell'inset della figura 3.19. Tale curva riflettendo la distribuzione intrinseca di dimensioni magnetiche particellari non contiene gli effetti d'interazione interparticellare.

Essa mostra un massimo ben definito alla temperatura T_M di 70 K, immediatamente confrontabile con il massimo della magnetizzazione ZFC T_{max} . La differenza tra T_{max} e T_M è significativa (90 K) fornendo così una chiara indicazione della presenza di forti interazioni dipolari tra le particelle.

L'applicazione del secondo metodo, quello che prende in considerazione la derivata prima rispetto alla temperatura, cambiata di segno, della magnetizzazione termorimamente, dà luogo alle due curve riportate nelle figure 3.20 e 3.21.

La curva di magnetizzazione termorimamente, come specificato nel paragrafo 2.6, è stata ottenuta utilizzando lo stesso campo impiegato per ottenere le curve di magnetizzazione statica (25 Oe). È qui molto interessante notare come le due curve, ottenute con i due metodi, forniscano un risultato molto simile, e in particolare anche la seconda presenta un massimo ben definito alla stessa temperatura della prima (70 K).

Per completare la caratterizzazione delle proprietà magnetiche del campione è stato misurato il ciclo d'isteresi isoterma alla temperatura di 5 K, ossia ben al di sotto di T_{max} , quindi con gran parte delle nanoparticelle attese in stato bloccato. I parametri ottenuti dal ciclo d'isteresi sono riportati in tabella 3.5 e le curve relative nella figura 3.22, il cui inset riporta la zona a bassi campi. Al fine di stimare il valore della magnetizzazione di saturazione (M_S) i valori di magnetizzazione misurati ad alto campo sono stati plottati in funzione di $\frac{1}{H}$, ovvero dell'inverso del campo, e la curva è stata estrapolata con un polinomio di grado maggiore di 3 fino al valore di $\frac{1}{H} = 0$, ossia per $H \rightarrow \infty$.

Il valore estrapolato di M_S ottenuto è pari a $9.4 \frac{emu}{g}$, e tale valore ci consente di fare due valutazioni. La prima è che esso è maggiore del valore ($7.5 \frac{emu}{g}$) misurato per la magnetizzazione al massimo campo di 70 kOe, indicando che a $T = 5K$ c'è una frazione di particelle, le più piccole, che stanno ancora oscillando velocemente fra i due minimi di energia. La seconda concerne invece la comparazione del valore di M_S estrapolato a 5K con quello della lega Fe_1Co_{1-x} massiva, $230 \frac{emu}{g}$ [129]. Il rapporto fra i due valori

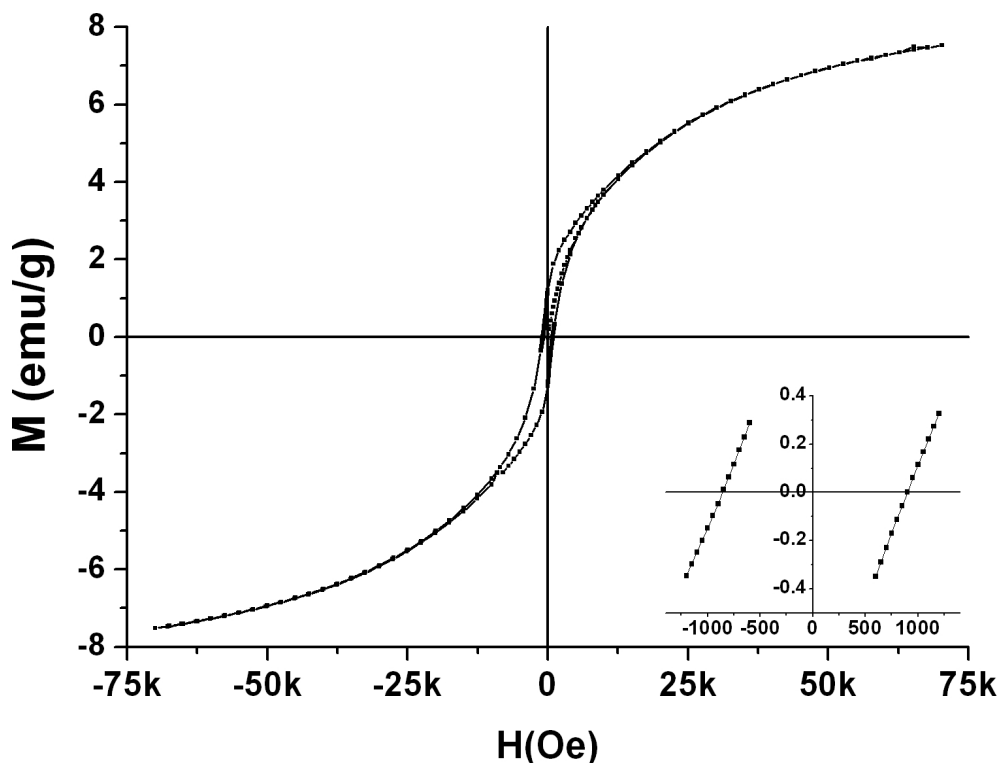


Figura 3.22: ciclo d'isteresi del campione $Fe_1Co_1R800M4$. Inset particolare della zona a basso campo.

ci consente di stimare un carico di lega nel campione pari al 4%, assunta ovviamente la lega come unica fase magnetica presente nel campione, ipotesi quest'ultima corroborata dai risultati delle caratterizzazioni strutturali e composizionali riportate nei precedenti paragrafi. Questo valore è in buon accordo col carico atteso (4.4%) dalle condizioni di sintesi. Dai valori di magnetizzazione estrapolata M_S e magnetizzazione rimanente M_r è possibile calcolare il valore di magnetizzazione rimanente ridotta ($\frac{M_r}{M_S}$) che, come riportato in tabella 3.5, è pari a 0.13. Per quanto, al massimo carico raggiunto nell'isteresi, ancora una minoritaria quantità di particelle molto piccole stia oscillando superparamagneticamente, il valore di $\frac{M_r}{M_S}$ risulta molto minore di 0.5, valore atteso dal modello di Stoner-Wolfart, per un insieme di nanoparticelle nello stato bloccato, non interagenti e con assi facili orientati casualmente nello spazio [130]. Questa discrepanza può essere quindi ascritta, non solo alla presenza di piccole particelle con momento ancora oscillante a 5K, ma anche alla presenza di forti interazioni dipolari particella-particella [131], confermando quindi le osservazioni poco sopra riportate e frutto dell'analisi delle curve di magnetizzazione ZFC-FC e di quella termorimane.

Tabella 3.5: Parametri ricavati dal ciclo d'isteresi isoterma a 5 K

M_S a 70 KOe ($\frac{emu}{g}$)	M_S ($\frac{emu}{g}$)	M_r ($\frac{emu}{g}$)	$\frac{M_r}{M_S}$	H_C (Oe)
7.5 ± 0.1	9.4 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.13 ± 0.01	870 ± 10

É infine interessante comparare inoltre i risultati qui presentati con quelli riportati in [41]. Una parte importante del lavoro indicato era dedicata al confronto di aerogels Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 non strutturata, tutti aventi lega della stessa composizione Fe_1Co_1 , ma con diverso carico quest'ultimo compreso tra un 3% *nominale* (2% *reale*) e 10% *nominale* (7.6% *reale*). Di questi ultimi campioni prendiamo in esame quello avente carico in lega (5% *nominale*, 4.3% *reale*) più simile al campione presentato in questo lavoro. Entrambi questi campioni sono stati inoltre preparati utilizzando un trattamento termico analogo. Per ottenere una comparazione immediata fra le caratteristiche morfologiche e magnetiche dei due campioni le riportiamo tutte in tabella 3.6.

Tabella 3.6: Caratteristiche morfologiche e magnetiche dei campioni $Fe_1Co_1R800M4$ e $F1C1 - 5$

	D_0 nm	T_{max} K	K_A $10^4 \frac{erg}{cm^3}$	$\frac{M_r}{M_S}$	H_C Oe
$F1C1 - 5$ [41]	4.2 ± 0.5	180	16.1	0.54 ± 0.02	1297 ± 10
$Fe_1Co_1R800M4$	6.3 ± 0.5	160	4	0.13 ± 0.01	870 ± 10

Il confronto delle caratteristiche morfologiche e magnetiche dei due campioni conduce ad alcune immediate considerazioni:

a) il campione $F1C1 - 5$ ha anisotropia efficace 4 volte più alta di quella del campione presentato in questo lavoro. La ragione principale è da ricercarsi nel contributo di superficie che nel campione $F1C1 - 5$ è maggiore a causa della minore dimensione media di nanoparticella. Questa maggiore anisotropia si riflette anche sul campo coercitivo.

b) Le interazioni dipolari sono molto più pesanti nel campione esaminato in questo studio rispetto a quelle presenti nel $F1C1 - 5$, come chiaramente indicato dai differenti valori di $\frac{M_r}{M_S}$.

c) Il maggior peso delle interazioni dipolari nel campione preso in esame in questo studio è dovuto chiaramente alla differente porosità delle matrici di silice che compongono i due campioni.

Nel caso del campione preso qui in esame si misura un volume dei pori pari a $0.61 \frac{cm^3}{g}$ con una dimensione media di poro pari a $4.5 nm$. Nel caso del campione $F1C1 - 5$ la prima grandezza era pari a circa $3 \frac{cm^3}{g}$ e la seconda a circa $30 nm$. Pertanto la molto maggiore porosità della silice non ordinata deve aver consentito alle nanoparticelle di Fe_1Co_{1-x} di distribuirsi con una distanza media maggiore e con diametro medio minore di quelli relativi al campione qui presentato, entrambi i fattori determinando interazioni dipolari di minore intensità.

3.5 Attività catalitica

Il nanocomposito Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 SBA16 sono stati testati come catalizzatori per la produzione di nanotubi di carbonio CNT¹⁶ tramite il metodo della CCVD¹⁷. È noto che nanoparticelle di metalli di transizione o di loro leghe si comportano come siti attivi per la produzione di CNT, tuttavia è stato riportato che le migliori performance catalitiche si osservano se i metalli o le loro leghe sono generati in situ durante la produzione dei stessi CNT. A titolo di esempio verranno di seguito riportati alcuni risultati relativi all'uso del campione Fe_1Co_1/SiO_2 SBA16 trattato termicamente a 500 °C come catalizzatore per il processo CCVD di produzione di CNT.

In questo campione le nanoparticelle sono state ottenute dalla riduzione in situ delle specie ossidate per opera dell'idrogeno prodotto durante la stessa reazione CCVD. I test catalitici, effettuati presso il laboratorio diretto dal Prof. Zoltan Konya del *Department of Applied and Environmental Chemistry, dell'University of Szeged* in Ungheria, sono stati realizzati inserendo 100 mg di catalizzatore in un reattore tubolare in quarzo successivamente sottoposto a trattamento termico a 750 °C. Nel reattore è stato quindi introdotto l'acetilene che decomponendosi alle temperature operative funge da fonte di carbonio.

Nelle immagini A e C della figura 3.23 sono visibili porzioni della matrice ordinata di silice insieme ai CNT. Nell'immagine B della stessa figura si possono osservare alcune nanoparticelle sferiche e ellissoidali incorporate nei CNT, uno dei quali presenta una morfologia elicoidale. Come si può osservare dalle suddette immagini, e come riportato in [132] nanocompositi Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 -SBA16 consentono la produzione di un'elevata quantità di nanotubi a parete multipla, con omogeneità delle dimensioni dei diametri esterni intorno ai 20 – 30 nm e di quelli interni intorno ai 4 – 6 nm.

¹⁶Carbon NanoTubes

¹⁷Catalytic Carbon Vapour Deposition

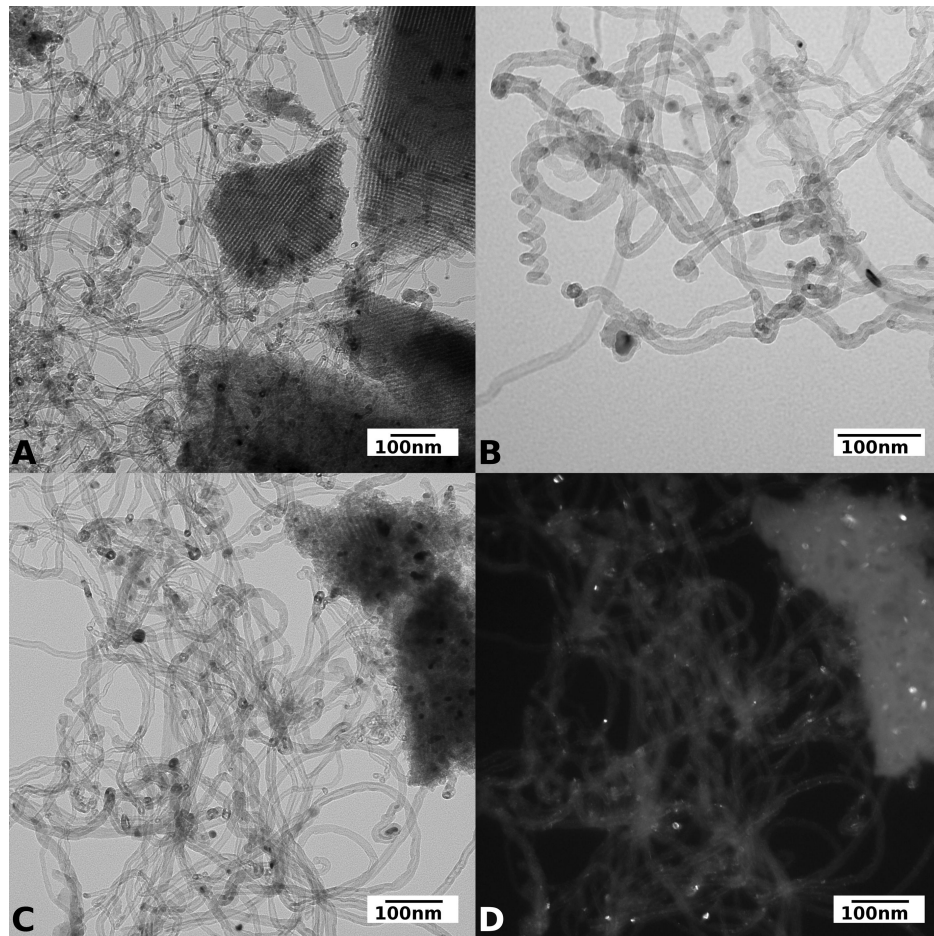


Figura 3.23: **A** e **B** immagini a basso ed alto ingrandimento di CNT prodotti mediante CCVD a partire dal campione $Fe_1Co_1C500M4$. **C** immagine bright field e **D** corrispondente dark field dello stesso campione

3.6 Conclusioni

I risultati presentati per i campioni di Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 consentono di concludere quanto segue:

a) il metodo di sintesi permette di produrre particelle metalliche all'interno di alcuni dei pori spazialmente ordinati della silice;

b) la dimensione delle nanoparticelle sembra non risentire in maniera significativa delle condizioni di sintesi (composizione e carico della lega) indicando in questo modo che è probabilmente la dimensione media dei pori a dettare una sorta di vincolo al diametro massimo dei nanocristalli;

c) l'insieme dei risultati di XRD, HRTEM, EDP¹⁸ e EDXS via STEM mostra che le nanoparticelle formate all'interno della matrice sono costituite da lega Fe_xCo_{1-x} della composizione attesa;

d) la tomografia elettronica indica che le nanoparticelle crescono tendenzialmente all'interno dell'intero volume di silice ordinata senza però riempire i pori con arrangiamento spaziale improntato a qualche forma d'ordine;

e) le misure magnetiche indicano che le nanoparticelle si comportano come superparamagneti con peso delle interazioni dipolari molto elevato.

¹⁸Electron Diffraction Pattern

Capitolo 4

$ZnFe_2O_4/SiO_2$ aerogel

In questo capitolo sono presentati i risultati della caratterizzazione morfologica, strutturale e magnetica della serie di campioni nanocompositi costituiti da una nanofase cristallina $ZnFe_2O_4$ dispersa in una matrice di SiO_2 aerogel.

L'elenco dei campioni caratterizzati in questo lavoro, che si differenziano per durata e temperatura del trattamento termico in atmosfera ossidante che costituisce l'ultimo step della procedura di sintesi, è riportato nella tabella 4.1. Gli stessi campioni sono stati oggetto di uno studio strutturale, recentemente pubblicato [133], e basato prevalentemente su misure di assorbimento di raggi X. Di questo lavoro faremo uso delle più importanti informazioni in esso riportate: a) il campione *ZFOT450H1* non presenta chiara evidenza della formazione di ferrite di zinco, la specie grandemente maggioritaria che in esso contiene gli ioni metallici è probabilmente un precursore amorfo; b) la nanofase di ferrite di zinco inizia ad essere osservata nel campione *ZFOT750H1*, e la sua frazione cresce al crescere della durata e della temperatura del trattamento termico, frazione che non è tuttavia determinata quantitativamente; c) è determinato per tutti e tre i campioni il grado d'inversione, definito in accordo a quanto riportato nel paragrafo 1.5 e indicato con la lettera *i*. Esso è ovviamente determinato solo per i campioni contenenti la ferrite, e diminuisce al crescere della durata e della temperatura del trattamento termico come riportato nella tabella 4.1.

Tabella 4.1: acronimi dei campioni $ZnFe_2O_4/SiO_2$ aerogel funzione della temperatura e della durata del trattamento termico di sintesi. Per ogni campione è specificato il grado d'inversione [133].

Trattamento Termico Temperatura - Durata	Acronimo	Grado d'inversione i
450 °C - 1 h	ZFOT450H1	—
750 °C - 1 h	ZFOT750H1	0.41 ± 0.02
750 °C - 6 h	ZFOT750H6	0.29 ± 0.02
900 °C - 1 h	ZFOT900H1	0.21 ± 0.02

4.1 Analisi XRD

Come nel caso dei campioni trattati nel capitolo precedente, anche per quelli qui presentati il pattern XRD è stato raccolto utilizzando un diffrattometro *Empyrean Panalytical* in geometria *Bragg-Brentano*, dotato di un monocromatore di grafite sul raggio diffratto e di un detector lineare *X' Celerator*. I dati sono stati raccolti in un intervallo angolare 2θ compreso fra i 10° e i 90° utilizzando un fascio incidente costituito dalla riga X Cu_α .

I pattern XRD relativi ai differenti campioni esaminati sono mostrati in figura 4.1. Per tutte le temperature di trattamento è visibile, attorno alla posizione $2\theta \approx 20^\circ$, un alone dovuto alla silice amorfa che costituisce la matrice dei nanocompositi. Nel caso del campione *ZFOT450H1* possono essere osservati, nelle posizioni $2\theta \approx 36^\circ$ e $2\theta \approx 63^\circ$, due picchi molto deboli attribuibili ad una fase dovuta ai precursori e non univocamente identificabile. Nel pattern relativo al campione *ZFOT750H1* insieme ad una crescita dei picchi sopra citati ne compaiono altri, alcuni sovrapposti all'alone dovuto alla silice amorfa. Essi risultano sufficientemente risolti da poter essere attribuiti alla ferrite di zinco¹. La presenza della ferrite di zinco diventa ancora più evidente nei campioni *ZFOT750H6* e *ZFOT900H1*, che sono stati sottoposti rispettivamente a tempi e temperature di trattamento maggiori.

Ad eccezione del campione *ZFOT450H1* la formula di Scherrer ha consentito la determinazione del diametro medi dei nanocristalli, riportato in tabella 4.2

Tabella 4.2: Diametri medi da analisi XRD

	<i>ZFOT450H1</i>	<i>ZFOT750H1</i>	<i>ZFOT750H6</i>	<i>ZFOT900H1</i>
D_0 (nm)	N. D.	4.7 ± 1.0	8.1 ± 1.0	11.6 ± 1.0

¹PDF-2 card. 22-1012

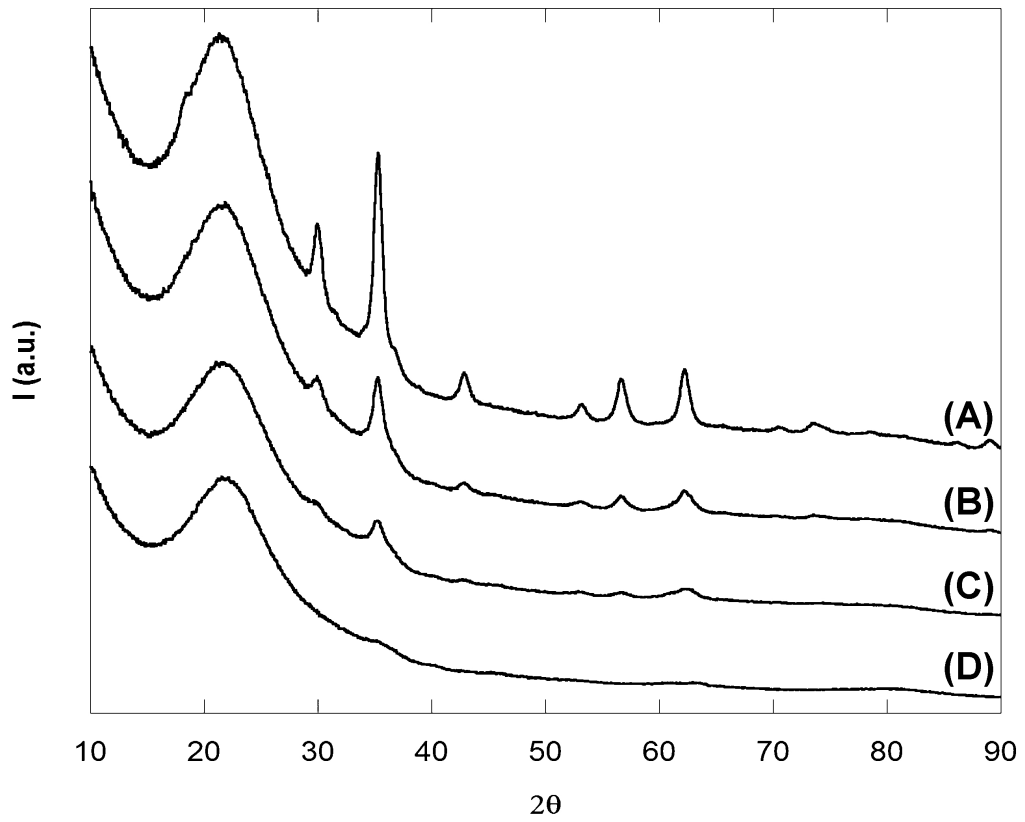


Figura 4.1: patterns XRD: (A) *ZFOT450H1*; (B) *ZFOT750H1*; (C) *ZFOT750H6*; (D) *ZFOT900H1*

4.2 Analisi TEM

Per svolgere l'analisi morfologica sui campioni di $ZnFe_2O_4/SiO_2$ aerogel è stato utilizzato un microscopio Hitachi H-7000, dotato di sorgente elettronica a effetto termoionico in tungsteno e operante alla tensione di accelerazione di 100 kV. La deposizione dei campioni sullo strato di carbonio della griglia è avvenuta dopo che i suddetti sono stati finemente macinati. L'acquisizione delle immagini è stata effettuata mediante una camera 4000AM-T1-GE-AMT (2048×2048) pixel.

Alcune immagini TEM rappresentative dei campioni sono riportate in figura 4.2, nella quale i riquadri bright field (A, C, E, G) riportano rispettivamente ai campioni sottoposti a trattamenti termici a $450\text{ }^\circ\text{C per }1h$, $750\text{ }^\circ\text{C per }1h$, $750\text{ }^\circ\text{C per }6h$ e $900\text{ }^\circ\text{C per }1h$, mentre i riquadri (B, D, F, H) riportano le medesime zone osservate in geometria dark field.

L'analisi TEM mostra chiaramente una morfologia della silice altamente ramificata che dà luogo, come spesso osservato in campioni di silici aerogel, ad una struttura porosa aperta di meso e macro pori. Contrariamente a quanto riscontrato nel caso dei campioni di lega Fe_xCo_{1-x} su silice SBA16, le immagini bright field non consentono un'identificazione univoca dei nanocristalli, la cui presenza risulta più chiara soltanto nelle corrispondenti immagini dark field. A causa di ciò l'analisi statistica dei diametri delle nanoparticelle è stata eseguita su quelle rilevabili nelle immagini dark field, e ha quindi riguardato un numero ridotto di esse. Questo non ha consentito di ottenere risultati particolarmente accurati ma, come può subito notarsi paragonando i risultati ottenuti a quelli determinati dai profili di picco X, i valori trovati sono in accordo con quanto misurato indirettamente dai pattern di diffrazione.

Tabella 4.3: Diametri medi dei campioni $ZnFe_2O_4/SiO_2$ come determinati dall'analisi TEM.

	<i>ZFOT450H1</i>	<i>ZFOT750H1</i>	<i>ZFOT750H6</i>	<i>ZFOT900H1</i>
D_0 (nm)	N. D.	4.0 ± 1.5	8.3 ± 1.5	10.2 ± 1.5

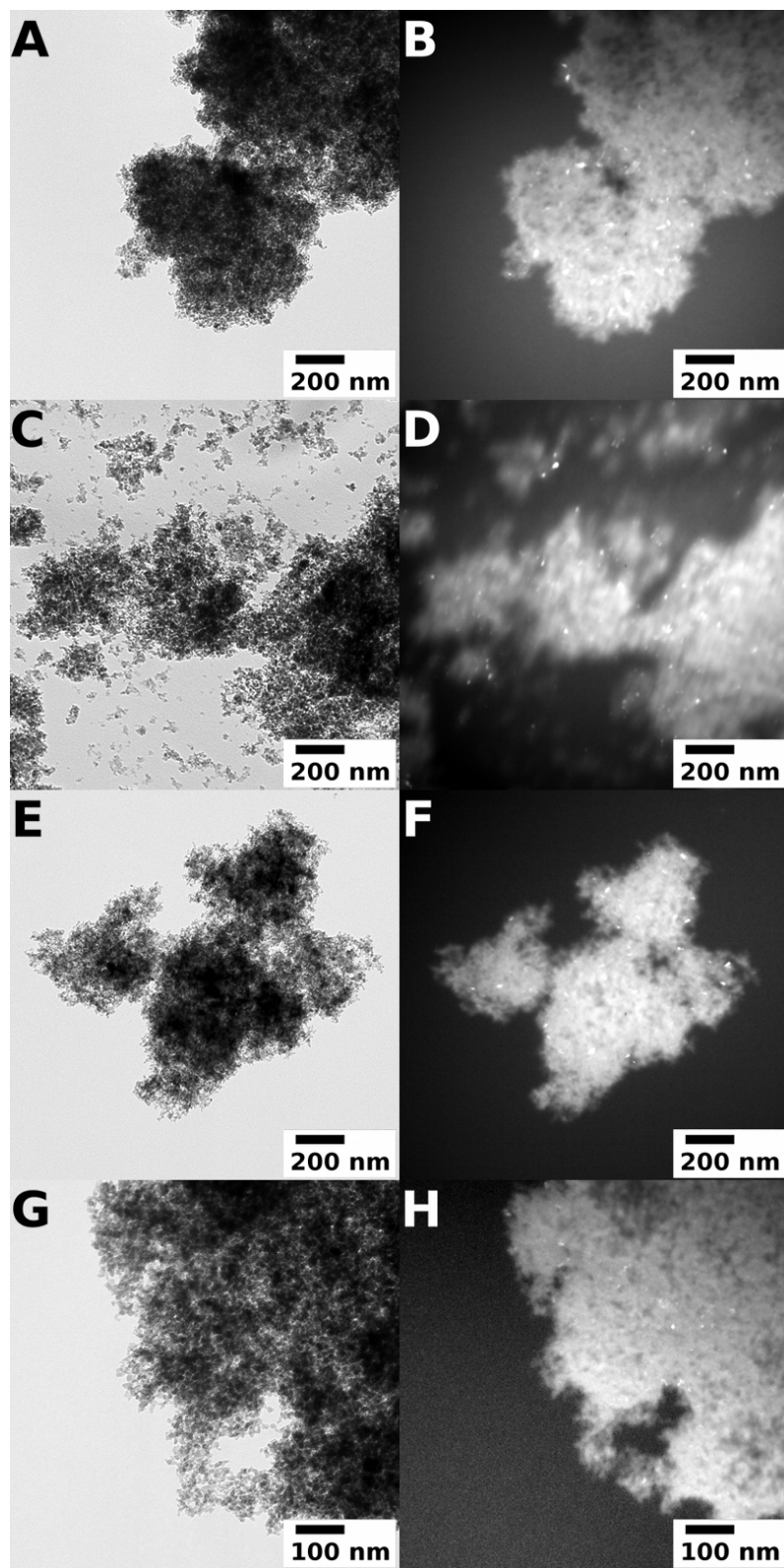


Figura 4.2: immagini bright field e corrispondenti dark field: (A) e (B) ZFOT450H1; (C) e (D) ZFOT750H1; (E) e (F) ZFOT750H6; (G) e (H) ZFOT900H1

4.3 Analisi magnetica

I campioni di cui è stato studiato il comportamento magnetico mediante misure di magnetometria statica e dinamica e di spettroscopia Mössbauer sono i due trattati a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ e quello trattato a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. La ragione di questo è da ricercarsi nel fatto che la caratterizzazione strutturale di tutti e tre i predetti campioni ha mostrato che essi contengono la fase di ferrite di zinco, in quantità crescente al crescere della durata e della temperatura del trattamento termico. Il campione trattato a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ invece è risultato contenere prevalentemente una nanofase di precursore debolmente strutturata e non identificabile in maniera certa dalle analisi XRD: per questa ragione il suddetto campione non è stato sottoposto ad indagine magnetica.

4.3.1 Misure di magnetometria SQUID

Per tutti i campioni studiati sono state misurate: la magnetizzazione statica **ZFC-FC**, il ciclo d'isteresi isoterma a 5 K, la magnetizzazione termorimane **TRM** e le magnetizzazioni **ZFC** dinamiche, ovvero in campo alternato sul range di frequenze (0.1 ~ 1000) Hz. Tutte le misure sono state effettuate utilizzando lo stesso strumento e gli stessi protocolli riportati per i campioni di lega $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{SiO}_2\text{SBA16}$.

Ulteriori misure di spettroscopia Mössbauer verranno presentate nel successivo paragrafo 4.3.2. La tabella 4.4 riporta, per ciascun campione studiato, i parametri ottenuti dalle predette caratterizzazioni magnetiche.

Tabella 4.4: T_{max} : temperatura corrispondente al massimo della M_{ZFC} statica; T_{irr} : temperatura corrispondente alla sovrapposizione delle curve M_{ZFC} e M_{FC} statiche; $T_{M_{TRM}}$: temperatura corrispondente al massimo della curva $-\frac{dM_{TRM}}{dT}$; $T_{M_{Ddt}}$: temperatura corrispondente al massimo della curva $-\frac{d(M_{FC}-M_{ZFC})}{dT}$; H_C : campo coercitivo misurato nei cicli d'isteresi; M_r : magnetizzazione rimanente misurata nei cicli d'isteresi; M_{7T} : magnetizzazione a 7 T; M_S : valore della magnetizzazione di saturazione estrapolato ad alti campi dai cicli d'isteresi; $\frac{M_r}{M_S}$: magnetizzazione rimanente ridotta.

	ZFOT750H1	ZFOT750H6	ZFOT900H1
T_{max} (K)	37 ± 1	31 ± 1	15 ± 1
T_{irr} (K)	140 ± 1	112 ± 1	175 ± 1
$T_{M_{TRM}}$ (K)	18 ± 1	13 ± 1	8 ± 1
$T_{M_{Ddt}}$ (K)	19 ± 1	15 ± 1	10 ± 1
H_c (Oe)	786 ± 15	718 ± 15	444 ± 15
M_r ($\frac{emu}{g}$)	0.38 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.27 ± 0.01
M_{7T} ($\frac{emu}{g}$)	4.30 ± 0.01	4.91 ± 0.01	5.53 ± 0.01
M_S ($\frac{emu}{g}$)	6.32 ± 0.01	7.62 ± 0.01	9.21 ± 0.01
$\frac{M_r}{M_{7T}}$	0.088 ± 0.003	0.086 ± 0.002	0.049 ± 0.002
$\frac{M_r}{M_S}$	0.060 ± 0.002	0.055 ± 0.001	0.029 ± 0.001

ZFC-FC statiche

In figura 4.3 sono riportate le magnetizzazioni **ZFC-FC** statiche dei tre campioni, tutte ottenute con un campo magnetico esterno di 25 Oe. Tutte e tre le coppie di curve indicano che i campioni mostrano un comportamento

superparamagnetico, tuttavia è immediatamente evidente che la transizione fra lo stato bloccato e quello superparamagnetico avviene ad una temperatura (T_B) che diminuisce al crescere della temperatura di trattamento termico del campione. Se tale diminuzione è relativamente contenuta nel passare dal campione trattato a $750\text{ }^\circ\text{C}$ per un'ora ($T_B = 37\text{ K}$) a quello trattato alla stessa temperatura per sei ore ($T_B = 31\text{ K}$), il cambiamento è invece radicale quando si passa da quest'ultimo campione a quello trattato a $900\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_B = 15\text{ K}$).

Tale andamento sarebbe sorprendente se considerassimo esclusivamente il trend di dimensioni medie di nanoparticella a K_A costante, così come misurato sia direttamente dal TEM che indirettamente dall'applicazione della formula di Scherrer ai profili di picco XRD. Se infatti si prendesse in considerazione la variazione della barriera energetica tra i minimi corrispondenti alle direzioni facili, essendo quest'ultima proporzionale al prodotto $K_A \cdot V$, dovremmo attenderci un aumento marcato della suddetta barriera e quindi della temperatura di blocking con l'aumentare della temperatura di trattamento del campione, ossia esattamente il contrario di quanto sperimentalmente osservato.

Sappiamo tuttavia che l'aumento di volume non è il solo parametro che dobbiamo prendere in considerazione. A cambiare con la variazione di dimensione delle nanoparticelle sono infatti anche: a) il contributo superficiale all'anisotropia, che diminuisce all'aumentare delle dimensioni; b) il grado d'inversione della ferrite, che invece diminuisce all'aumentare del diametro medio, come recentemente riportato per questi campioni in [133]; c) il peso delle eventuali interazioni dipolari, atteso aumentare col volume di nanoparticella e diminuire col quadrato della distanza media particella-particella. Inoltre, come indicato in [133] e osservato dalle misure XRD, la quantità di ferite cresce con la temperatura di trattamento termico, ma non si può comunque escludere che anche nel campione trattato a $900\text{ }^\circ\text{C}$ possa essere ancora presente, per quanto minoritaria, una certa quantità di fase precursore. L'evidenza è comunque quella per cui la costante di anisotropia efficace diminuisce all'aumentare della temperatura e del tempo di trattamento e quindi del diametro medio delle nanoparticelle.

La tabella 4.4 riporta inoltre la temperatura alla quale si ha sovrapposizione completa fra le curve ZFC e FC (T_{irr}). Essa corrisponde alla temperatura alla quale si sblocca la particella di massima dimensione all'interno del campione. Per questa ragione la distanza tra T_{max} e T_{irr} è una misura qualitativa ma significativa della larghezza della distribuzione delle temperature di blocking delle nanoparticelle che compongono il campione, ovvero della distribuzione in dimensioni *tout court*. La larghezza della distribuzione in dimensioni delle nanoparticelle è pertanto analoga nei campioni trattati a $750\text{ }^\circ\text{C}$ mentre risulta leggermente maggiore per quello trattato a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Dall'equazione

4.1, considerando come temperatura di blocking quella corrispondente al massimo delle curve ZFC statiche e come volume delle nanoparticelle quello corrispondente al diametro misurato attraverso l'equazione di Scherrer, si può determinare per ogni campione la costante di anisotropia efficace riportata in tabella 4.5.

$$K_A = \frac{T_B \cdot k_B \cdot \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}{V} \quad (4.1)$$

Nella determinazione del fattore $\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)$ si utilizza la convenzione per cui ci si mette nelle condizioni un tempo di misura realistico (10 s) e un τ_0 accettabile (10^{-10} s), nel range riportato nel paragrafo 2.3 per particelle ferri-ferromagnetiche. Come conseguenza il fattore $\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)$ assumerà un valore prossimo a 25.

Tabella 4.5: Valori di K_A per ciascun campione ricavati utilizzando le T_{max} delle rispettive curve ZFC statiche.

	ZFOT750H1	ZFOT750H6	ZFOT900H1
$K_A \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}\right)$	2.35×10^6	3.84×10^5	6.33×10^4
$T_{max}(K)$	37	31	15

Si può subito osservare, come già discusso nelle righe precedenti, che la costante di anisotropia efficace K_A diminuisce di quasi un ordine di grandezza nel passare dal campione trattato a 750 °C per un'ora a quello trattato alla stessa temperatura per sei ore, con un ulteriore decremento di circa un fattore 5 quando si considera il campione trattato a 900 °C per un'ora. La letteratura che utilizza la stessa formula sopra riportata indica valori di costanti anisotropiche per nanoparticelle di ferrite di zinco dispersi su un range abbastanza ampio e dipendente dal metodo di sintesi. Tale range va da $2 \times 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ a $3.5 \times 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ in [134], mentre riporta un valore di $4.6 \times 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ in [59]. Un articolo più recente [94] stima per K_A un range compreso fra $1.1 \times 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ a $3.4 \times 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$. Si può infine notare come i valori da noi riportati per i nostri campioni siano sostanzialmente in linea con quelli pubblicati per analoghi sistemi nanoparticellari, dove le differenze osservate dipendono principalmente da tre fattori: a) contributo alla K_A dell'anisotropia di superficie; b) grado d'inversione variabile con le dimensioni particellari; c) presenza e peso d'interazioni interparticellari.

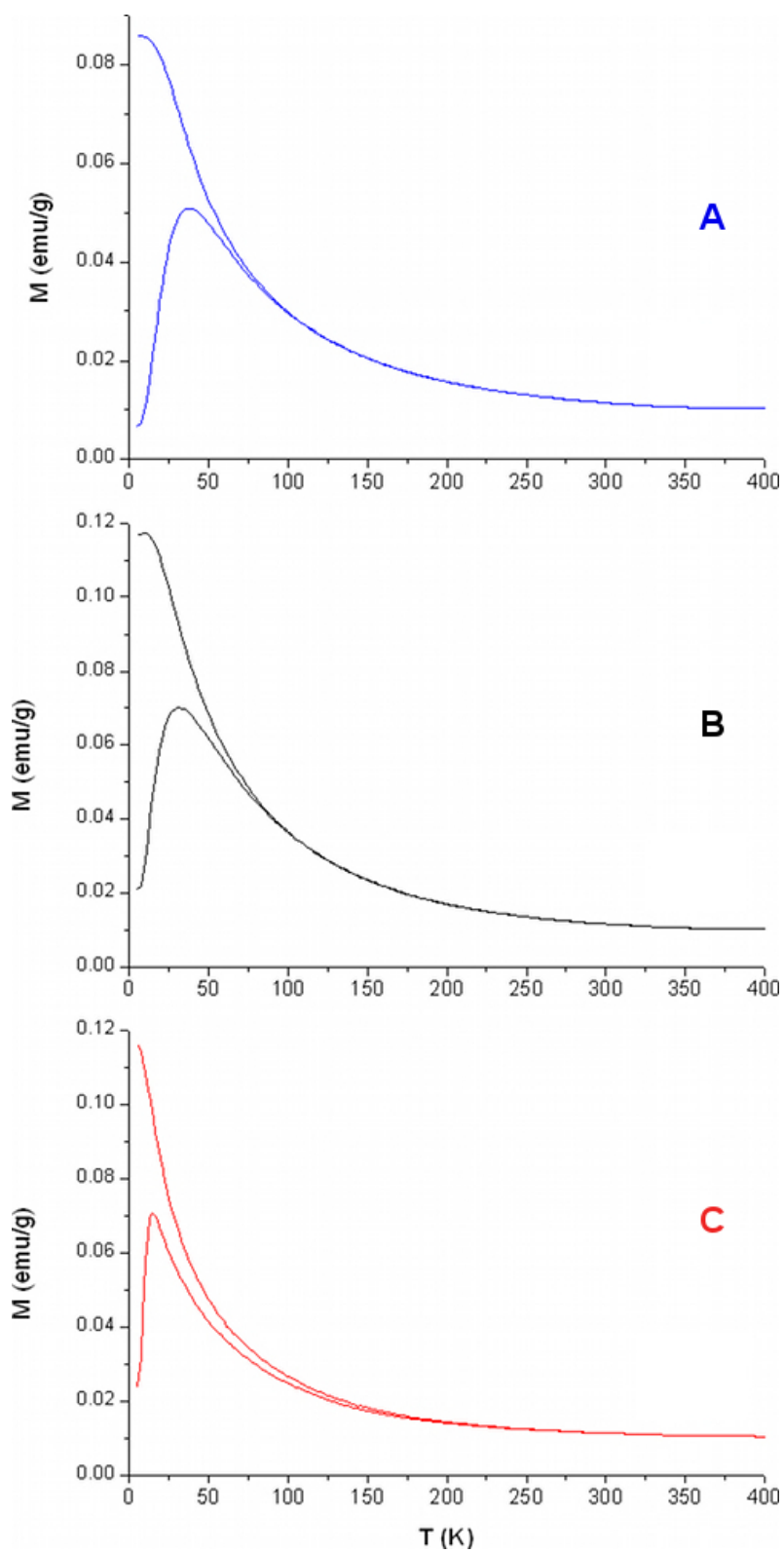


Figura 4.3: curve di magnetizzazione ZFC-FC statica ottenute con $H = 25$ Oe: **A** ZFOT750H1; **B** ZFOT750H6; **C** ZFOT900H1

Cicli d'isteresi

La figura 4.4 mostra i cicli d'isteresi isoterma dei tre campioni esaminati. Se si guarda al trend seguito dai valori di campo coercitivo, che diminuiscono al crescere della temperatura di trattamento, esso conferma l'andamento osservato per la costante di anisotropia efficace ricavato dai massimi delle curve di magnetizzazione statica ZFC.

Per quanto riguarda invece i valori estrapolati della magnetizzazione di saturazione, dai quali in linea di principio potrebbe estrarsi una stima della quantità di nanofase presente, è tuttavia complicato procedere alla suddetta determinazione poiché mentre nel caso della ferrite in forma massiva è noto un valore di magnetizzazione di saturazione che si riferisce al materiale con grado d'inversione nullo, nei nostri materiali quest'ultimo parametro non è mai nullo e inoltre cambia con la temperatura di trattamento. Infatti, come riportato in letteratura [73, 74], la variazione del grado d'inversione ha un effetto anche sul valore della magnetizzazione di saturazione, che tende a crescere all'aumentare della redistribuzione degli ioni Fe^{3+} tra siti ottaedrici e tetraedrici. Detto più semplicemente, la magnetizzazione di saturazione cresce col grado d'inversione, anche se nessun lavoro in letteratura riporta una forma funzionale attraverso la quale far dipendere la M_s dal grado d'inversione i .

Una seconda e ultima ragione impedisce di procedere alla stima della quantità di nanofase contenuta nei campioni considerando la magnetizzazione di saturazione per essi estrapolata. Infatti, come riportato nel già citato [133], in tutti i campioni studiati non è possibile escludere la presenza di una fase amorfa precursore della ferrite di zinco, con contenuto di quest'ultima che diminuisce all'aumentare della temperatura e del tempo di trattamento, ma resta ignoto. Non conoscendo né le proprietà magnetiche di questa fase, né come cambia la sua quantità da un campione all'altro, risulta purtroppo impossibile deconvolvere il suo effetto dalle proprietà magnetiche collettive misurate per i tre campioni.

É infine necessario spendere qualche parola di commento sull'andamento della magnetizzazione rimanente ridotta al crescere della temperatura di trattamento e quindi delle dimensioni medie di nanoparticella. Si assiste infatti ad una diminuzione di $\frac{M_r}{M_s}$ al crescere della temperatura di trattamento, probabile effetto della già mostrata diminuzione della costante di anisotropia dei campioni nel passare dal campione ZFOT750H1 al campione ZFOT900H1. L'andamento osservato pare tuttavia del tutto in linea con quello riportato in letteratura per campioni nanoparticellari di ferrite di zinco, e in particolare dove sono mostrati cicli d'isteresi a basse temperature [59, 75, 94, 135, 136]. Tuttavia in nessuno di questi lavori i corrispondenti autori si soffermano a commentare il ridotto valore della magnetizzazione rimanente ridotta.

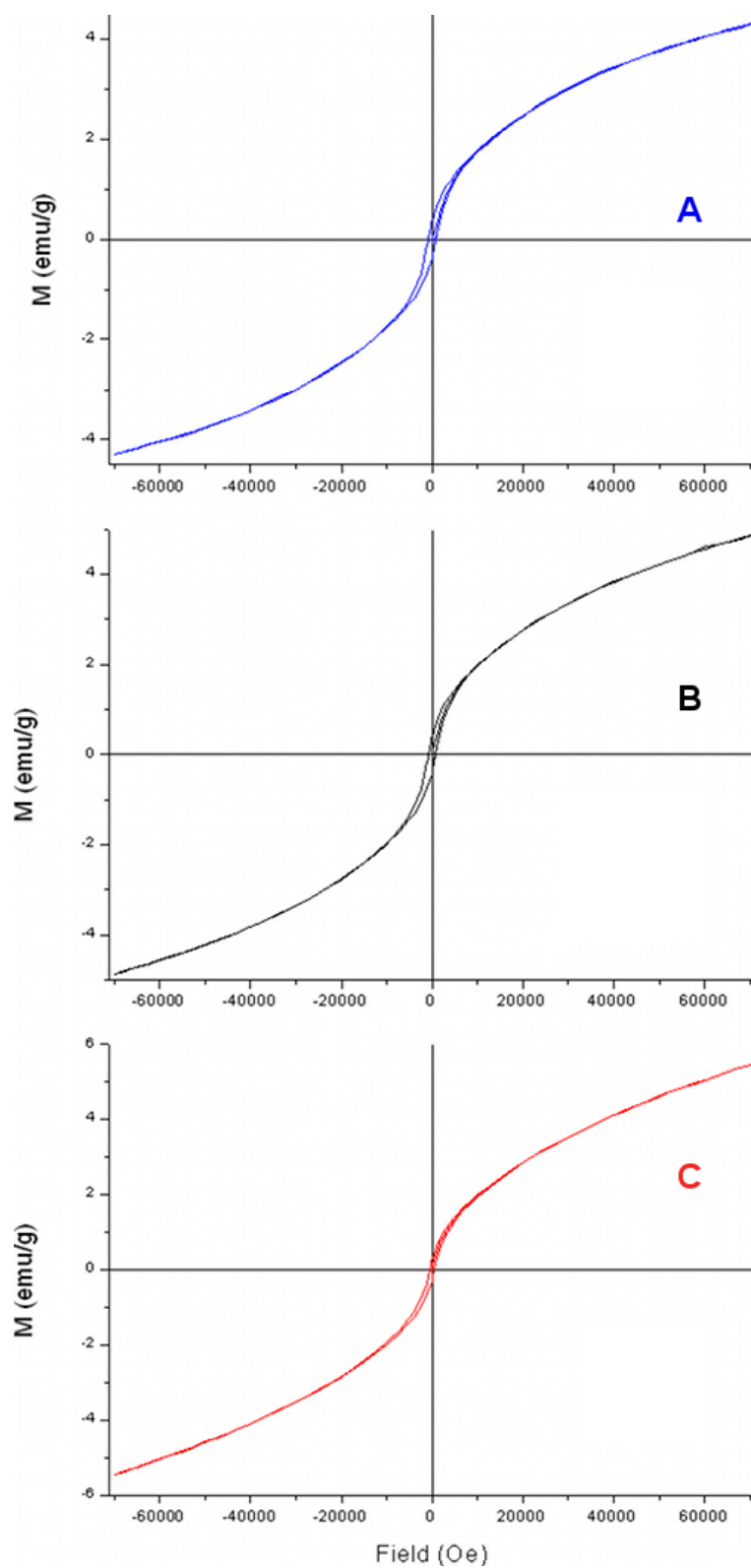


Figura 4.4: cicli d'isteresi isoterma misurati a $T = 5$ K: **A** ZFO750H1; **B** ZFO750H6; **C** ZFO900H1.

TRM e curve $-\frac{d(M_{FC}-M_{ZFC})}{dT}$

Anche in questo caso per deconvolvere l'effetto delle interazioni sulle proprietà magnetiche collettive del campione abbiamo applicato i due metodi descritti nel precedente paragrafo 2.6.

Le curve di magnetizzazione termorimamente sono state ottenute utilizzando lo stesso campo impiegato per ottenere le curve di magnetizzazione statica (25 Oe). La derivata prima rispetto alla temperatura, cambiata di segno, della magnetizzazione termorimamente dà luogo alle curve riportate nella stessa figura 4.5. Esse mostrano un valore massimo in corrispondenza della temperatura $T_{M_{TRM}}$ riportata in tabella 4.4. Se, come fatto nel caso del campione $Fe_1Co_1R800M4$, si confrontano tali valori con i massimi delle curve di magnetizzazione ZFC statica, si può notare che i secondi risultano approssimativamente uguali ai primi divisi per un fattore due. La differenza tra i valori assoluti dei due massimi tende invece a diminuire dai 19 K misurati per il campione $ZFOT750H1$ ai 7 K per il campione $ZFOT900H1$, passando per una differenza di 18 K nel caso del campione $ZFOT750H6$. La considerazione generale che si può fare osservando tali differenze è che il peso delle interazioni tenda a diminuire con la temperatura di trattamento. Per spiegare qualitativamente l'andamento osservato, poiché come al solito si tratta d'interazioni dipolari che dipendono dal momento magnetico di nanoparticella (prodotto del volume di particella per la magnetizzazione di saturazione) e dalla distanza tra le nanoparticelle, determinare il peso di ciascuno di questi effetti risulta complesso poiché: a) il volume medio di nanoparticella cresce col crescere di temperatura e durata del trattamento termico, ma nello stesso tempo diminuisce il valore di magnetizzazione di saturazione al diminuire del grado d'inversione; b) poiché il carico nominale atteso di nanofase di ferrite di zinco è lo stesso per tutti e tre i campioni, è lecito attendersi che all'aumentare del volume medio di nanoparticella diminuisca la densità media di nanoparticelle per unità di volume di matrice e quindi aumenti la distanza media interparticellare; c) non è noto né pertanto deconvolubile il contributo dato alle interazioni dalla presenza della fase di precursore amorfo, la cui quantità diminuisce all'aumentare della temperatura e della durata del trattamento termico.

Il secondo metodo, quello che prende in considerazione la derivata prima, rispetto alla temperatura, della differenza fra le curve di magnetizzazione statica ZFC-FC, dà luogo alle curve calcolate e riportate in figura 4.6. Esse mostrano un massimo ben definito alle temperature $T_{M_{Ddt}}$ di 19 K, 15 K e 10 K rispettivamente per i campioni $ZFOT750H1$, $ZFOT750H6$ e $ZFOT900H1$. Come già osservato per il campione $Fe_1Co_1R800M4$ i due metodi forniscono un risultato molto simile. Pertanto tutte le considerazioni fatte osservando i

risultati ottenuti dalla magnetizzazione termorimamente valgono anche per quelli ottenuti con il metodo che prende in considerazione la derivata prima, rispetto alla temperatura, della differenza fra le curve di magnetizzazione statica ZFC-FC.

Una considerazione finale è tuttavia possibile: le differenze tra T_{max} e $T_{M_{TRM}}/T_{M_{Ddt}}$ indicano che il peso delle interazioni nei campioni $ZnFe_2O_4/SiO_2$ aerogel è molto minore che nel caso dei campioni costituiti da lega Fe_xCo_{1-x} , come era lecito attendersi considerato comunque che i valori di magnetizzazione di saturazione noti per la ferrite di zinco risultano essere tra un quinto e un decimo di quelli della lega Fe_xCo_{1-x} .

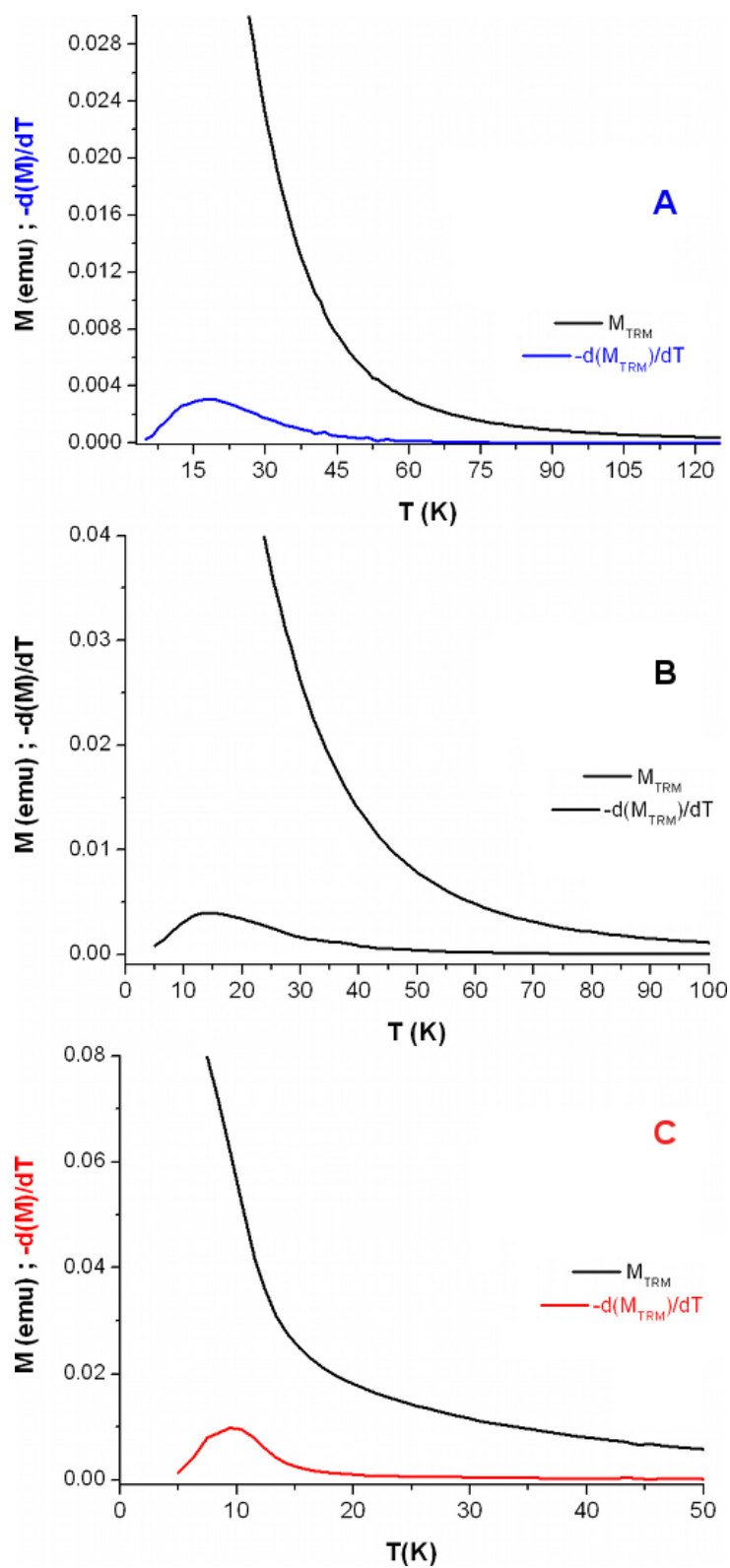


Figura 4.5: curve M_{TRM} e corrispondenti $-\frac{dM_{TRM}}{dT}$: **A** ZFOT750H1; **B** ZFOT750H6; **C** ZFOT900H1.

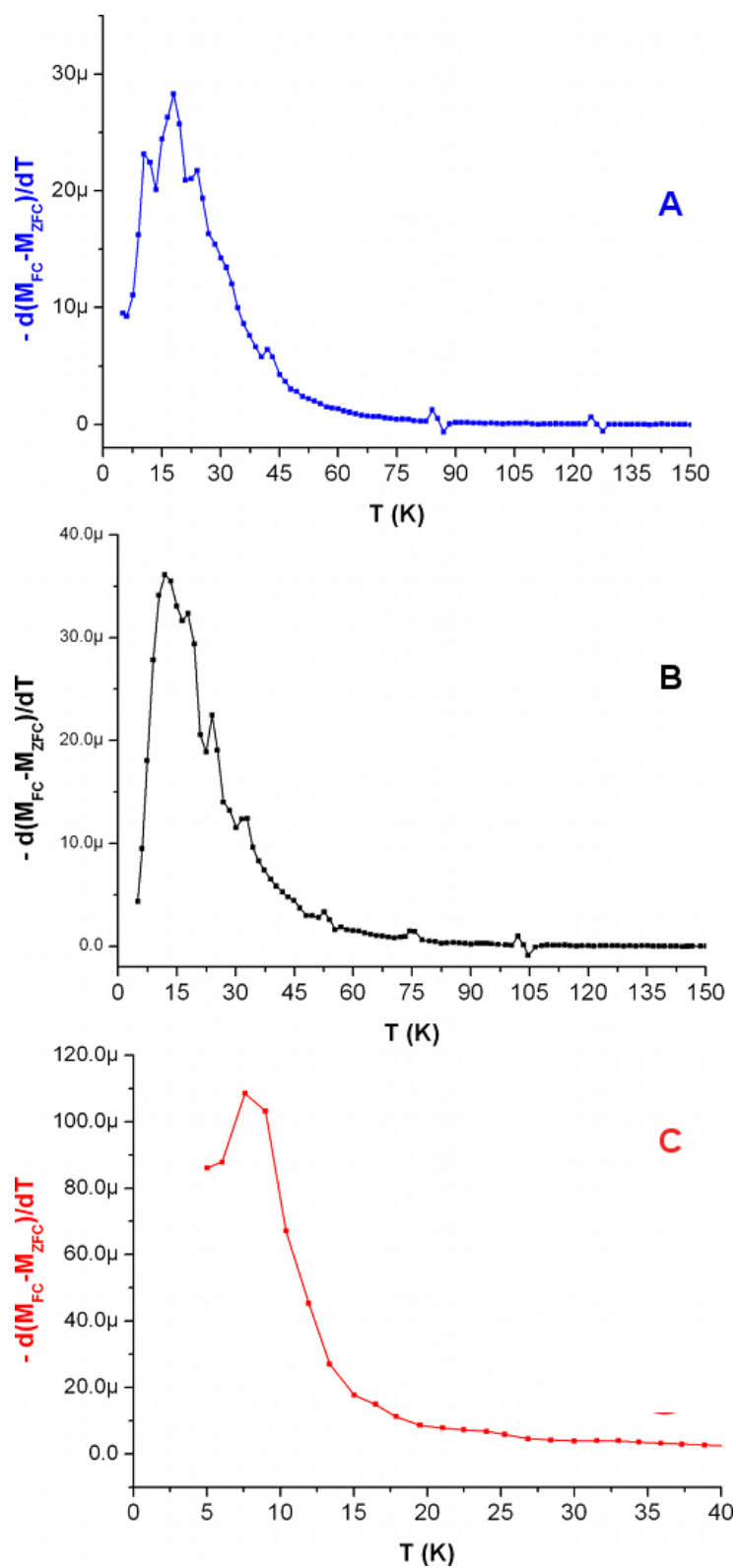


Figura 4.6: curve $-\frac{d(M_{FC}-M_{ZFC})}{dT}$: A ZFOT750H1; B ZFOT750H6; C ZFOT900H1.

ZFC dinamiche

Misure di magnetizzazione **ZFC a. c.** sono state svolte su tutti i campioni della serie $ZnFe_2O_4/SiO_2$ aerogel. Nella figura 4.7 è riportato l'andamento della parte reale (m^{Re}) della magnetizzazione, estratto con campo debole oscillante a diverse frequenze: 0.1 Hz, 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz e 1000 Hz.

Come si può osservare nei grafici in figura 4.7 che riportano l'andamento della componente reale della magnetizzazione per tutti e tre i campioni, ad alte temperature la m^{Re} è approssimativamente indipendente dalla frequenza e segue una legge di tipo Curie-Weiss.

A basse temperature è presente una deviazione da tale legge e le curve esibiscono un massimo, la cui posizione è dipendente dalla frequenza (ν) e che si muove nel verso delle temperature crescenti al crescere della frequenza di oscillazione del campo. Come detto nel precedente paragrafo 2.5.2 la temperatura corrispondente al massimo della m^{Re} può essere identificata con la temperatura di bloccaggio (T_B) riferita al tempo di misura τ_{mAC} , pari all'inverso della frequenza ν utilizzata. Essendo quindi la T_B legata dall'equazione

$$\tau_m = \tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{k_B \cdot T_B}} \quad (4.2)$$

al generico tempo di misura τ_m , è allora evidente che alla variazione della frequenza, ossia in ultima analisi del tempo di misura, corrisponderà una variazione della T_B che si manifesta con lo spostamento del massimo della m^{Re} .

La tabella seguente 4.6 riporta i valori di T_B , definiti come le temperature dei massimi della componente reale delle curve di magnetizzazione **ZFC a. c.**, corrispondenti alle diverse frequenze di campo magnetico oscillante per ciascun campione studiato. Utilizzando questi valori insieme a quelli forniti dalle misure di spettroscopia Mössbauer, nel successivo paragrafo 4.3.3, verranno determinati il fattore preesponenziale τ_0 e la costante di anisotropia efficace K_A per ciascun campione.

Tabella 4.6: Temperature del massimo, espresse in K, della componente reale delle curve di magnetizzazione **ZFC a. c.** misurate alle diverse frequenze di campo oscillante.

Frequenza Campione	0.1 Hz	1 Hz	10 Hz	100 Hz	1000 Hz
ZFOT750H1	41 ± 1	43 ± 1	44 ± 1	47 ± 1	52 ± 1
ZFOT750H6	35 ± 1	40 ± 1	41 ± 1	43 ± 1	44 ± 1
ZFOT900H1	17 ± 1	18 ± 1	19 ± 1	20 ± 1	21 ± 1

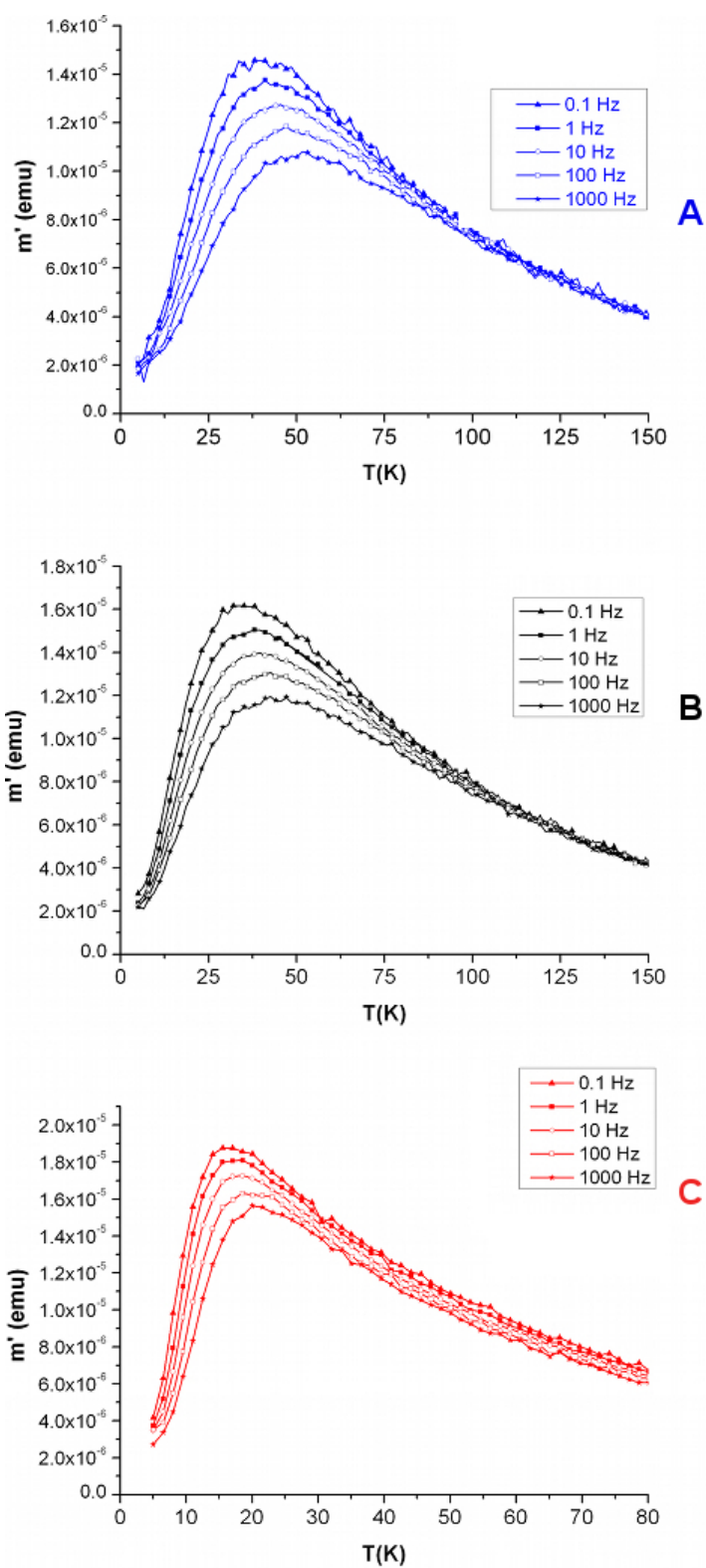


Figura 4.7: Curve di magnetizzazione ZFC a. c. ($m' = m^{Re}$): **A** ZFOT750H1; **B** ZFOT750H6; **C** ZFOT900H1

4.3.2 Spettroscopia Mössbauer

Gli spettri di assorbimento Mössbauer sono stati ottenuti sia alla temperatura di 77 K che a temperatura ambiente, in geometria di trasmissione standard usando una sorgente di ^{57}Co con attività di 370 MBq . La calibrazione è stata eseguita con un foglio di $\alpha - \text{Fe}$ di spessore pari a $6\ \mu\text{m}$ e la larghezza a mezza altezza FWHM^2 del picco di assorbimento è stata misurata pari a $(0.29 \pm 0.01)\ \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. I valori di shift isomerico sono riferiti all' $\alpha - \text{Fe}$.

Gli spettri Mössbauer sono stati acquisiti su polveri dei seguenti campioni: *ZFOT750H1*, *ZFOT750H6* e *ZFOT900H1*. Esse sono state depositate su un supporto di rame/Plexiglas nel caso degli spettri raccolti alla temperatura di 77 K e su un supporto di solo Plexiglas per quelli raccolti a temperatura ambiente.

L'analisi dei dati sperimentali è stata effettuata fittandoli con profili Lorentziani e valutando il risultato ottenuto col metodo dei minimi quadrati.

Gli spettri dei tre campioni acquisiti a temperatura ambiente non mostrano componenti dovute a particelle nello stato bloccato e pertanto non sono qui mostrati. Quelli invece riportati nella figura 4.8 si riferiscono alle misure svolte alla temperatura di 77 K , in essi la curva punteggiata rappresenta i dati sperimentali, mentre le curve verde e rossa rappresentano rispettivamente la struttura del sestetto associata alla frazione di nanoparticelle nello stato bloccato e quella del doppietto associata a particelle nello stato superparamagnetico [137].

Lo spettro Mössbauer in figura 4.8 (A) è relativo al campione *ZFOT750H1*, esso mostra che alla temperatura di 77 K la frazione in volume di particelle nello stato bloccato è poco sopra la metà (53%) del volume totale. Il fitting di questo spettro fornisce un valore medio della distribuzione del campo magnetico iperfine HMF^3 (B(T)) di tutte le particelle. Poiché quelle bloccate non sono la totalità, ma solo una parte delle nanoparticelle contenute nel campione, si assiste ad una significativa riduzione del valore di HMF rispetto a quello riportato per lo stesso materiale in forma bulk.

Nello stesso modo, dallo spettro del campione *ZFOT750H6* ricavato alla temperatura di 77 K e riportato in figura 4.8 (B) si ricava che la frazione in volume delle particelle nello stato bloccato corrisponde a poco meno della metà del totale (48%). Infine, in figura 4.8 (C) lo spettro del campione *ZFOT900H1*, anch'esso ricavato alla temperatura di 77 K , indica che la frazione di particelle bloccate è inferiore al 16%.

²Full Width at Half Maximum

³Hyperfine Magnetic Field

Tabella 4.7: Parametri ottenuti dai fitting degli spettri Mössbauer raccolti alla temperatura di 77 K: shift isomerico (δ), splitting di quadrupolo (Δ), campo magnetico iperfine HMF ($B(T)$), percentuali d'area (A) relative alle delle due componenti superparamagnetica e bloccata.

Campione	Componente	δ $\frac{mm}{s}$	Δ $\frac{mm}{s}$	B (T)	A %
<i>ZFOT750H1</i>	superparamagnetica	0.47	0.49	-	47
	sbloccata	0.51	-	44.1	53
<i>ZFOT750H6</i>	superparamagnetica	0.46	0.46	-	52
	bloccata	0.47	-	43.7	48
<i>ZFOT900H1</i>	superparamagnetica	0.46	0.42	-	84
	bloccata	0.46	-	46.4	16

Si nota innanzitutto che i tre spettri acquisiti a 77 K risultano ben fittati da componenti dovute a ioni trivalenti, come evidenziato dai valori di shift isomerico e splitting di quadrupolo [137].

Come viene chiarito nell'appendice C.2, nella spettroscopia Mössbauer la temperatura di blocking $T_{B_{Moss}}$ viene definita come quella temperatura alla quale le aree relative alle componenti bloccata e superparamagnetica sono fra loro uguali. In accordo con questa definizione le temperature di blocking, determinate col metodo esposto in [138], sono rispettivamente pari a 83 K e 73 K per i campioni *ZFOT750H1* e *ZFOT750H6*, mentre quella relativa al campione *ZFOT900H1* non è direttamente determinabile nel range di temperature esplorato, ma può essere certamente supposta ben più bassa di 77 K .

L'andamento delle $T_{B_{Moss}}$ per i due campioni per quali quest'ultimo è determinabile è in accordo con quello osservato per le temperature massime nelle curve di magnetizzazione ZFC statiche e dinamiche. Queste ultime misurano lo stesso fenomeno di blocking, ma con tempi sempre maggiori di quello proprio delle misure Mössbauer ($5 \times 10^{-9}\text{ s}$).

Anche in questo caso, quello trovato per le $T_{B_{Moss}}$ non è l'andamento che ci si aspetterebbe come effetto della sola dimensione delle particelle presenti nei campioni esaminati. Infatti, a diametro maggiore dovrebbe corrispondere una maggiore temperatura di blocking. Quanto osservato conferma tuttavia i risultati delle misure magnetometriche SQUID statiche e dinamiche, ossia che la variazione delle temperature di blocking è da mettere in relazione non solo con i diametri medi delle nanoparticelle, ma anche con altri fenomeni evidentemente presenti nei campioni che provocano un effetto che si sovrappone, diventando largamente predominante, a quello dovuto alle variazioni di diametro, fenomeni già discussi nei precedenti paragrafi.

Le proprietà magnetiche dei campioni ricavate mediante la spettroscopia Mössbauer sono in accordo con quanto previsto dalla teoria di Néel [103, 139].

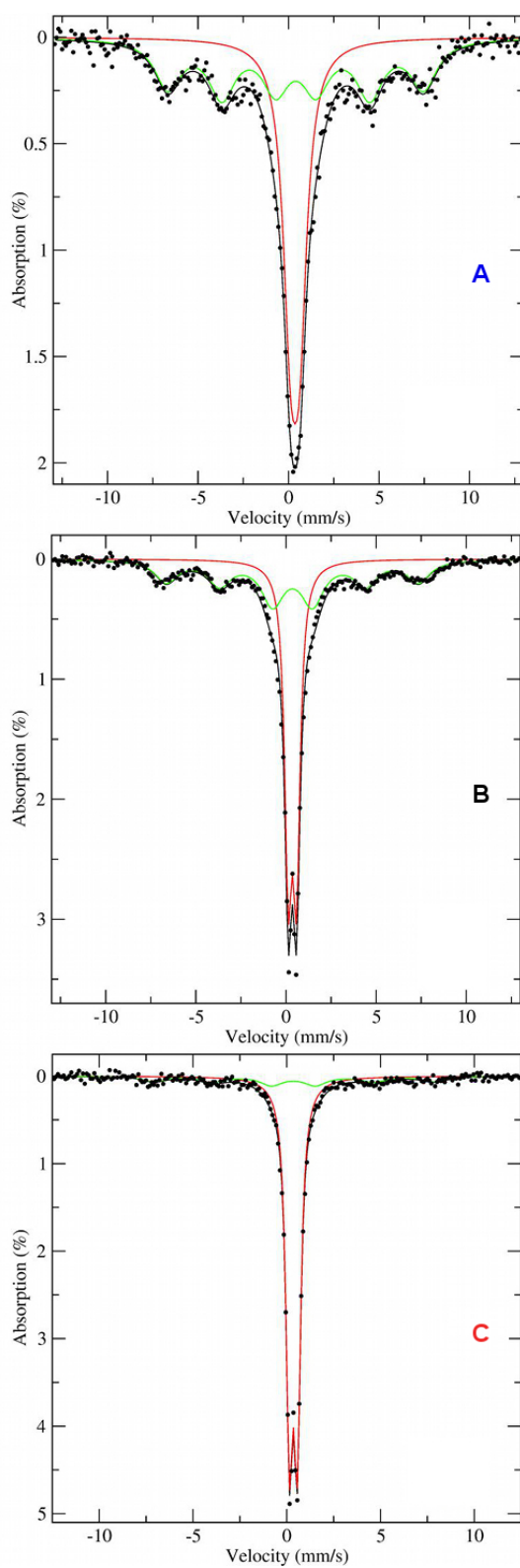


Figura 4.8: spettri Mössbauer a $T = 77\text{ K}$: **A** ZFOT750H1; **B** ZFOT750H6; **C** ZFOT900H1.

4.3.3 Determinazione di τ_0 e K_A

Le misure di magnetizzazione *a. c.* consentono in linea di principio di fornire una valutazione della barriera di energia media $K_A \cdot \langle V \rangle$ (dove $\langle V \rangle$ è il volume medio delle nanoparticelle) e del fattore τ_0 che precede l'esponenziale nell'equazione

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{K_A \cdot V}{k_B \cdot T}} \quad (4.3)$$

È importante sottolineare che si parla di barriera energetica media perché ci si riferisce al campione nel suo insieme, e quindi noto il valor medio del volume di nanoparticella sarà determinabile la costante di anisotropia K_A .

Si è già affermato che la temperatura corrispondente al valore massimo della magnetizzazione m^{Re} può essere identificata con la temperatura di bloccaggio del campione corrispondente al tempo di misura $\tau_{mAC} = \frac{1}{\nu}$ proprio dell'esperimento, ossia la temperatura alla quale il tempo di rilassamento è pari a τ_{mAC} . L'espressione 4.3, riferita all'intero campione, può essere così riscritta nella seguente forma

$$\ln \tau_m = \frac{K_A \cdot \langle V \rangle}{k_B} \cdot \frac{1}{T_B} + \ln \tau_0 \quad (4.4)$$

Tracciando quindi per ciascun campione l'andamento di $\ln \tau_m$ in funzione di $\frac{1}{T_B}$ si ottiene una retta la cui intercetta è pari a $\ln \tau_0$ e il cui coefficiente angolare è $\frac{K_A \cdot \langle V \rangle}{k_B}$. La figura 4.9 riporta il predetto andamento per ciascun campione e i corrispondenti valori di K_A e τ_0 sono riportati in tabella 4.8 come determinati da fitting lineare.

Il predetto modo di determinare la K_A fornisce un valore più attendibile di quello determinato attraverso l'equazione 4.1 dal massimo della magnetizzazione ZFC statica e anch'esso riportato nella stessa tabella 4.8. La maggiore attendibilità del valore determinato dalle misure di magnetizzazione *a. c.* si deve in primis al fatto che esso non dipende dal valore di τ_0 , a priori sconosciuto, e che il tempo di misura τ_m è in questo caso noto e ben definito come l'inverso della frequenza di oscillazione del campo *a. c.*. Da un immediato confronto dei valori di K_A riportati in tabella 4.8, e ottenuti attraverso la misura di magnetizzazione ZFC statica e quella dinamica, si nota come i secondi siano sistematicamente maggiori di circa un fattore due rispetto ai primi.

Sempre utilizzando il fitting lineare riportato in figura 4.9 si determinano i valori del parametro preesponenziale τ_0 che compare nell'equazione 4.3. Per tutti e tre i campioni il valore di τ_0 ottenuto è molto inferiore a quelli solitamente riportati per particelle ferri e ferromagnetiche [77–79]. Il fenomeno può essere spiegato se si considera che il modello utilizzato suppone le interazioni interparticellari trascurabili. Tuttavia, come discusso nel precedente paragrafo

4.3.1, in tutti e tre i campioni sono presenti interazioni tra nanoparticelle. Per tenere conto della presenza di queste ultime l'equazione 2.10 prevede che all'aumentare del loro peso si assista ad una diminuzione di τ_0 , fenomeno che è presente in tutti e tre i campioni, per quanto i valori di τ_0 determinati dal fitting lineare riportato in figura 4.9 siano comunque così piccoli da risultare fisicamente privi di senso.

Un modo di tentare una stima del τ_0 che dia un valore più vicino a quello reale è quello di mettere insieme ai risultati ottenuti dalle misure di magnetizzazione ZFC *a. c.* quelli ottenuti dalle misure di spettroscopia Mössbauer, come riportato in figura 4.10. La più semplice forma funzionale che può essere utilizzata per fittare questi dati è un polinomio di secondo grado, ovvero una funzione parabolica. Nel fitting riportato in figura si è volutamente scelto a priori che le tre parabole di fitting intersecassero l'asse delle ordinate nel medesimo punto, ossia supponendo che i tre campioni abbiano lo stesso τ_0 . Si noti subito che in ogni caso per il campione ZFOT900H1 non è disponibile il punto corrispondente alla misura Mössbauer poiché, come spiegato nel precedente paragrafo, la temperatura di blocking T_B è notevolmente più bassa della minima temperatura (77 K) alla quale è stato misurato lo spettro Mössbauer di tutti campioni. Dal fitting riportato in figura 4.10 si ottiene un valore comune di τ_0 pari a 1.9×10^{-15} s che, per quanto più realistico di quelli ottenuti dai fitting lineari dei soli punti derivanti dalle misure di magnetizzazione ZFC *a. c.*, risulta ancora abbastanza basso considerato il tipo di materiale costituente la nanofase.

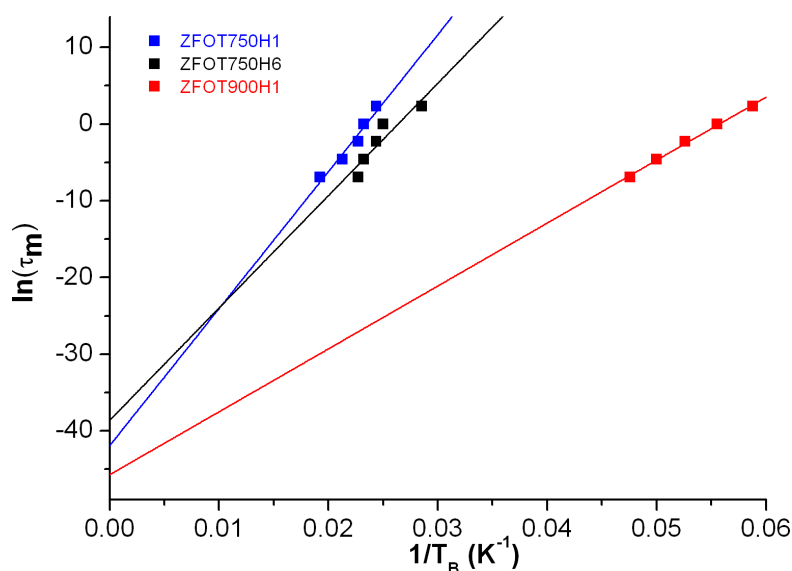


Figura 4.9: $\ln\tau_m$ vs T_B con punti ottenuti dalle sole curve di magnetizzazione ZFC *a. c.*, fitting lineare per ciascun campione

Tabella 4.8: nella seconda colonna sono riportati i valori della costante anisotropica ricavati dalla curva ZFC statica; nella terza e quarta colonna i valori della costante anisotropica e di τ_0 ricavati da fitting lineare delle curve ZFC *a. c.*; nella quinta colonna i valori di τ_0 ottenuti da fitting parabolico di dati ZFC *a. c.* e Mössbauer.

	ZFOT750H1	ZFOT750H6	ZFOT900H1
$K_A \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \right)$ ZFC _{statica}	2.4×10^6	3.8×10^5	6.3×10^4
$K_A \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \right)$ ZFC _{a.c.} (fitting lineare)	4.5×10^6	7.2×10^5	1.4×10^4
τ_0 (s) ZFC _{a.c.} (fitting lineare)	6.3×10^{-19}	1.7×10^{-17}	1.4×10^{-20}
τ_0 (s) ZFC _{a.c.} + Mössbauer (fitting parabolico)	1.9×10^{-15}	1.9×10^{-15}	1.9×10^{-15}

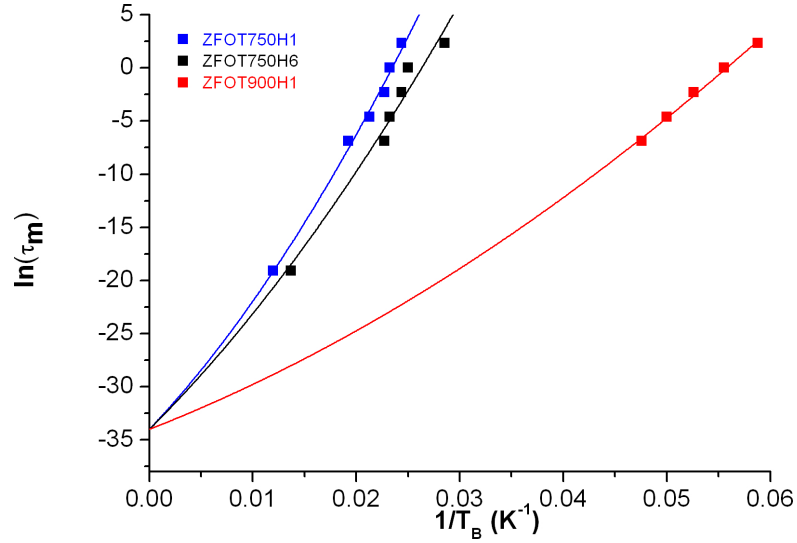


Figura 4.10: $\ln\tau_m$ vs $\frac{1}{T_B}$ con punti ottenuti dalle curve di magnetizzazione ZFC *a.c.* e, per i campioni trattati a 750°C , con punti da misure di spettroscopia Mössbauer. Fitting parabolico per ciascun campione, con vincolo di τ_0 comune

4.4 Fitting delle ZFC-FC statiche

Utilizzando il codice informatico appositamente scritto, di cui si è trattato nel precedente paragrafo 2.7, sono state fittate le curve ZFC e FC mostrate in figura 4.3. Il modello utilizzato considera la sovrapposizione di due popolazioni di nanoparticelle non interagenti, la prima in stato bloccato, la seconda in stato superparamagnetico, il cui reciproco contributo alla magnetizzazione totale varia ovviamente al variare della temperatura.

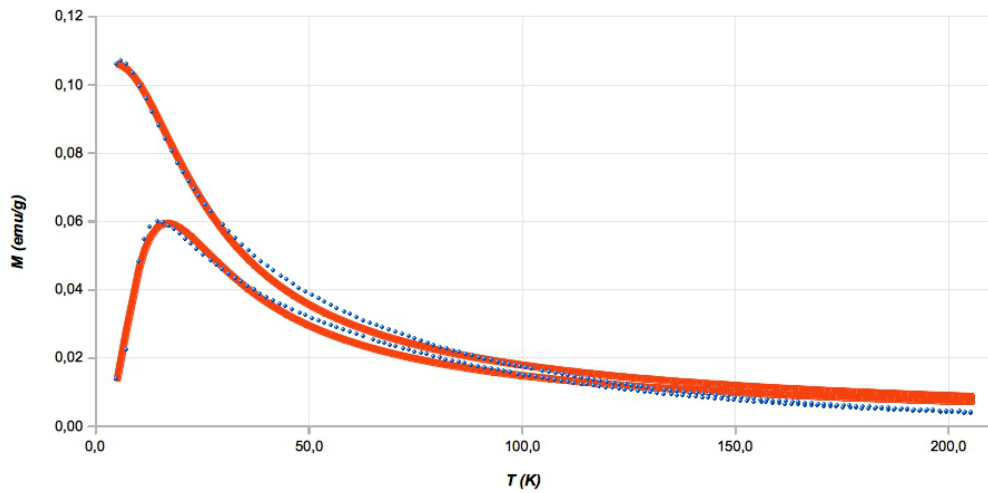
Per tutte queste curve il fitting è stato eseguito utilizzando tre gradi di libertà: deviazione standard della distribuzione in dimensioni delle nanoparticelle σ , costante di anisotropia K_A e magnetizzazione di saturazione del materiale M_S . È importante sottolineare che durante il fitting è stata seguita una procedura analoga per tutti i campioni, basata sulle seguenti considerazioni: a) il valore del diametro medio D_0 per ciascun campione è stato fissato uguale al valore ricavato tramite l'equazione di Scherrer applicata ai profili dei picchi XRD, lo stesso utilizzato per la determinazione della costante di anisotropia K_A sia dalle misure di magnetizzazione ZFC statica e dinamica; b) σ e K_A sono state lasciate libere di variare su ampi intervalli riportati nelle tabelle che seguono; c) come valore iniziale della magnetizzazione di saturazione per ciascun campione è stato preso quello estrapolato ad alti campi dalle curve d'isteresi isoterme e riportato in tabella 4.4. Poiché questo valore non rimane costante all'aumentare della temperatura questo effetto è stato preso in conto nel fitting attraverso l'uso di un apposito parametro correttivo.

In figura 4.11 sono mostrate, sovrapposte a quelle sperimentali, le curve di magnetizzazione ZFC-FC del campione ZFOT900H1 ottenute dal fitting, mentre i parametri relativi sono riportati nella tabella 4.9. L'accordo fra curve sperimentali e curve fittate è più che accettabile. Il modello, come già specificato nel paragrafo 2.7, non tiene conto di alcun effetto d'interazione magnetica fra le nanoparticelle, ma nonostante questo anche il valore della costante di anisotropia ricavato dal fitting risulta prossimo a quelli ottenuti dalle misure di magnetizzazione ZFC statiche e dinamiche.

La figura 4.12 e la tabella 4.10 mostrano i risultati grafici e numerici del fitting delle curve di magnetizzazione ZFC-FC relative al campione ZFOT750H6. Come indicato dal valore di χ^2 l'accordo fra dati sperimentali e fittati è meno buono di quello trovato nel caso del campione ZFOT900H1. Se la costante di anisotropia determinata risulta ancora in questo caso non molto dissimile da quelle determinate attraverso le misure di magnetizzazione ZFC statiche e dinamiche, tuttavia la spiegazione dello scostamento positivo del valore di magnetizzazione di saturazione fittato rispetto a quello misurato a 5 K non è banale. Il fenomeno non stupisce comunque più di tanto, essendo che in

Tabella 4.9: parametri risultanti dal fitting delle curve M_{ZFC} e M_{FC} del campione $ZFOT900H1$ con valore di D_0 fissato a **11.6 (nm)**

	valore minimo	valore massimo	risultato del fitting
σ	0.1	1.0	0.175
K_A ($\frac{erg}{cm^3}$)	1.0×10^5	9.9×10^5	4.0×10^4
M_S ($\frac{emu}{g}$)	1	10	5.3
		χ^2	8.8×10^{-4}

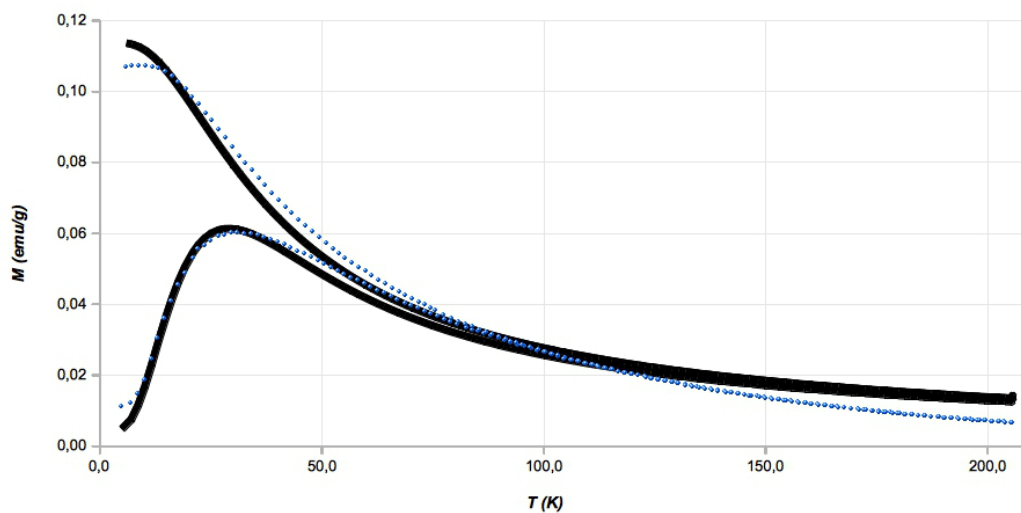
**Figura 4.11:** curve M_{ZFC} e M_{FC} sperimentali (linea punteggiata) e fittate (linea continua) del campione $ZFOT900H1$

questo campione è presente una seconda fase magnetica dal comportamento non deconvolvibile e in quantità ignota, e che soprattutto in questo campione, come mostrato nel paragrafo 4.3.1 le interazioni interparticellari giocano un ruolo non marginale.

Nel caso del campione $ZFOT750H1$ il limite del modello risulta ancora più evidente, come atteso in conseguenza dell'aumento del peso delle interazioni interparticellari, e dell'ulteriore aumento della quantità della seconda fase magnetica ignota. A causa di ciò l'accordo fra dati sperimentali e quelli fittati è piuttosto lontano da una condizione di accettabilità. I risultati numerici e grafici relativi a quest'ultimo caso sono riportati rispettivamente in tabella 4.11 e in figura 4.13. La costante di anisotropia risulta leggermente più bassa di quelle ricavate dalle misure di magnetizzazione ZFC statiche e dinamiche, e inoltre il valore della magnetizzazione di saturazione risulta sensibilmente

Tabella 4.10: parametri risultanti dal fitting delle curve M_{ZFC} e M_{FC} del campione $ZFOT750H6$ con valore di D_0 fissato a **8.1 (nm)**

	valore minimo	valore massimo	risultato del fitting
σ	0.1	1.0	0.174
K_A ($\frac{erg}{cm^3}$)	1.0×10^5	9.9×10^5	1.825×10^5
M_S ($\frac{emu}{g}$)	1	20	14
		χ^2	2.1×10^{-3}

**Figura 4.12:** curve M_{ZFC} e M_{FC} sperimentali (linea punteggiata) e fittate (linea continua) del campione $ZFOT750H6$

maggiore del valore impostato inizialmente.

Tabella 4.11: parametri risultanti dal fitting delle curve M_{ZFC} e M_{FC} del campione $ZFOT750H1$ con valore di D_0 fissato a **4.7 (nm)**

	valore minimo	valore massimo	risultato del fitting
σ	0.1	1.0	0.209
K_A ($\frac{erg}{cm^3}$)	1.0×10^5	9.9×10^5	8.030×10^5
M_S ($\frac{emu}{g}$)	1	40	29
		χ^2	6.4×10^{-3}

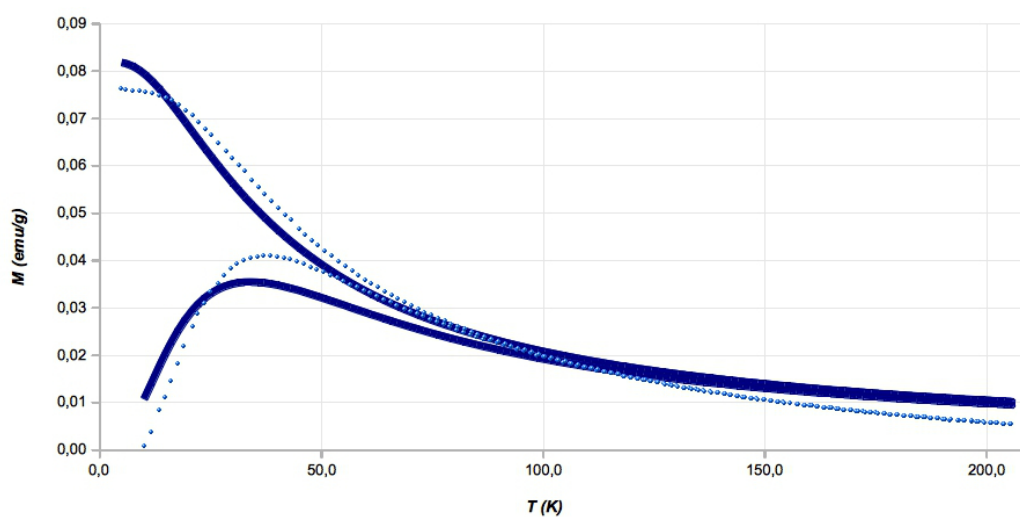


Figura 4.13: curve M_{ZFC} e M_{FC} sperimentali (linea punteggiata) e fittate (linea continua) del campione $ZFOT750H1$

4.5 Conclusioni

Le analisi XRD e TEM hanno consentito una completa caratterizzazione morfologica e strutturale dei nanocompositi $ZnFe_2O_4/SiO_2$ aerogel mettendone in evidenza alcuni aspetti particolari derivanti dai trattamenti termici ai quali gli aerogel, al fine di promuovere la cristallizzazione della nanofase, sono stati sottoposti.

In particolare è stato osservato quanto segue: a) le dimensioni dei nanocristalli che costituiscono la nanofase di ferrite di zinco aumentano all'aumentare della temperatura e del tempo impiegati del trattamento termico; b) la formazione della nanofase spinello presenta un grado d'inversione che diminuisce all'aumentare della durata e della temperatura del trattamento termico; c) i nanocompositi mostrano la presenza di una seconda fase amorfa precursore della ferrite di zinco, di composizione non determinabile, la cui quantità diminuisce con la temperatura e la durata del trattamento termico a cui sono stati sottoposti, ma è tuttavia non precisamente quantificabile.

I campioni studiati sono stati sottoposti ad una serie di analisi magnetiche: magnetometria SQUID, spettroscopia Mössbauer. E' inoltre seguito il fitting delle curve di magnetizzazione ZFC statiche. Tutti i risultati derivanti dalle diverse analisi hanno mostrato che i campioni mostrano comportamento superparamagnetico con un trend comune in funzione della temperatura e della durata del trattamento termico che ha portato alla sintesi dei campioni, trend tuttavia non facilmente prevedibile e dall'interpretazione non banale.

Il cambiamento delle proprietà magnetiche di questi nanocompositi è infatti riconducibile alle differenti caratteristiche morfologiche e strutturali prodotte dai diversi trattamenti termici subiti, che possono riassumersi come segue: a) variazione delle dimensioni delle nanoparticelle, che ha effetto sul contributo superficiale all'anisotropia totale, sul grado d'inversione e sulla densità delle suddette nella matrice di silice aerogel che le ospita; b) variazione del grado d'inversione, che ha a sua volta effetto sull'anisotropia magnetocristallina e sulla magnetizzazione di saturazione delle nanoparticelle nei campioni; c) variazione della dimensione, della densità e della magnetizzazione di saturazione delle particelle, che provocano una variazione del peso delle interazioni dipolari tra esse; d) presenza di una fase amorfa precursore della ferrite di zinco, dalla quantità decrescente con temperatura e durata del trattamento termico ma non precisamente determinabile, che dà un ulteriore contributo non deconvolvibile alle proprietà magnetiche collettive dei campioni studiati. Il combinarsi di tutte queste non indipendenti e diverse caratteristiche, unito al differente peso con cui esse contribuiscono al comportamento magnetico complessivo dei vari campioni, conduce alla complessità dell'interpretazione dei dati magnetici raccolti.

Capitolo 5

Considerazioni finali

Lo sviluppo di materiali innovativi necessita l'affiancamento di tecniche d'indagine morfologica e strutturale avanzate a quelle di caratterizzazione tradizionale. In questo lavoro sono state in particolare considerate due categorie di materiali nanocompositi recentemente sintetizzati. La prima costituita da una nanofase di lega Fe_xCo_{1-x} dispersa in matrice porosa di silice SBA16 e la seconda da una nanofase di $ZnFe_2O_4$ dispersa invece su una matrice di silice aerogel.

I materiali Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 SBA16 sono stati sintetizzati per impregnazione di una silice mesoporosa cubica preformata con una soluzione di sali metallici e successivi trattamenti termici. La caratterizzazione convenzionale ha consentito di verificare la formazione di nanocompositi in cui la crescita avviene, come desiderato, preservando la struttura porosa della matrice. Tuttavia l'effettiva formazione della lega Fe_xCo_{1-x} bcc e gli effetti delle condizioni preparative sulla dimensione e la composizione della nanofase sono stati ottenuti solo tramite microanalisi EDXS via STEM, che ha consentito di ottenere profili di composizione anche su scala nanometrica. Di questi materiali è stato in particolare studiato il comportamento superparamagnetico, atteso sulla base delle caratteristiche della lega Fe_xCo_{1-x} e delle dimensioni delle nanoparticelle relative. Un secondo aspetto è costituito dall'applicazione di tali nanocompositi in campo catalitico, sulla base dell'effetto sinergico della nanofase metallica e della peculiare struttura porosa interconnessa nella quale essa è dispersa. In particolare i nanocompositi Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 SBA16 hanno dimostrato di consentire la produzione di nanotubi di carbonio con buone rese sia in termini qualitativi che quantitativi. Un aspetto chiave che determina il comportamento funzionale dei nanocompositi è legato alla effettiva distribuzione spaziale delle nanoparticelle all'interno della matrice ospitante. Tuttavia un inconveniente dovuto alle tecniche preparative di nanocompositi di cui abbiamo discusso può essere una distribuzione nanoparticellare non

omogenea o limitata alla sola superficie esterna della matrice. Un esteso studio tramite la tomografia elettronica del campione $Fe_1Co_1R800M4$ ha tuttavia consentito, tramite la ricostruzione tridimensionale di un frammento di silice, di mostrare che le nanoparticelle sono ben isolate e inserite all'interno della matrice. È da sottolineare il ruolo unico della tomografia elettronica nella ricostruzione di strutture tridimensionali nanometriche dovuto alla peculiarità di poter combinare risoluzione su scala nanometrica e imaging 3D, anche se va tuttavia evidenziato che si tratta di una tecnica avanzata molto laboriosa e destinata dunque all'indagine di materiali selezionati. Nel caso di materiali per applicazioni catalitiche questa tecnica consente in particolare di localizzare le particelle catalitiche nei loro siti.

I nanocompositi $ZnFe_2O_4/SiO_2$ aerogel sono stati preparati nei nostri laboratori (GMF) mediante la tecnica so-gel di co-gelazione dei precursori della fase dispersa e della matrice, seguita da estrazione supercritica del solvente. Gli aerogel così ottenuti sono stati sottoposti a trattamenti termici al fine di promuovere la cristallizzazione della nanofase. Le caratterizzazioni XRD e TEM hanno permesso d'individuare la formazione della nanofase spinello in funzione della temperatura e del tempo di trattamento. La formazione della nanofase si è rivelata essere accompagnata da una variazione delle proprietà magnetiche che è stata studiata tramite misure di magnetometria SQUID e spettroscopia Mössbauer. In particolare l'indagine magnetica ha mostrato che la formazione della fase spinello è accompagnata da variazioni delle proprietà magnetiche per il triplice effetto della variazione del grado d'inversione con la dimensione delle nanoparticelle, della presenza di una fase amorfa precursore della ferrite e per il differente peso delle interazioni fra nanoparticelle.

Appendice A

Microscopia Elettronica in Trasmissione

A.1 Microscopia Elettronica

La microscopia elettronica è una tecnica basata sull'interazione fra un fascio elettronico e il campione che si vuole osservare. Attraverso questa tecnica, oltre alla caratterizzazione morfologica, è possibile ottenere mediante opportuni accorgimenti una caratterizzazione strutturale e composizionale del materiale osservato.

Per quanto concerne la formazione delle immagini del campione osservato, il funzionamento del microscopio elettronico in trasmissione (TEM) può essere schematizzato analogamente al corrispondente ottico. Considerando la natura duale (onda-particella) dei fotoni e degli elettroni e le rispettive lunghezza d'onda possiamo analizzare differenze e analogie fra i due strumenti. L'elemento fondamentale da prendere in considerazione è la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata. Nel caso di un microscopio ottico possiamo considerare come radiazione utilizzata una avente $\lambda_o = 550 \text{ nm}$, mentre nel caso di un microscopio elettronico, in cui gli elettroni vengono accelerati ad una velocità che non è trascurabile rispetto a quella della luce, la lunghezza d'onda dell'elettrone è data dall'equazione di De Broglie

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{eVm_0\left(2 + \frac{eV}{m_0c^2}\right)}} \quad (\text{A.1})$$

in cui V è la tensione di accelerazione, c la velocità della luce nel vuoto, e e m_0 sono rispettivamente carica e massa dell'elettrone a riposo.

La [A.1](#) può essere espressa anche in una forma approssimata

$$\lambda_e \approx \frac{1.22}{\sqrt{V}} \quad (\text{A.2})$$

da cui, esprimendo la tensione di accelerazione in Volt, si ricava agevolmente la lunghezza d'onda in pm .

Dalla [A.2](#), considerando ad esempio un valore della tensione di accelerazione degli elettroni pari a 100 kV , possiamo ricavare il valore $\lambda_e = 0.004 \text{ nm}$ come lunghezza d'onda associata al fascio composto da elettroni accelerati a 100 keV .

Inoltre il potere risolutivo teorico di una lente, con buona approssimazione e senza tenere conto delle aberrazioni, si può ricavare dalla

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{n \sin \beta} \simeq 0.5\lambda \quad (\text{A.3})$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, n è l'indice di rifrazione del mezzo e β l'angolo di semiapertura angolare della lente. Nel nostro caso dalla [A.3](#) otteniamo quindi $\delta_o \approx 300 \text{ nm}$ e $\delta_e \approx 0.002 \text{ nm}$ rispettivamente per il microscopio ottico e per quello elettronico.

Pertanto il potere risolutivo del microscopio elettronico è più di 10^5 volte maggiore di quello del microscopio ottico.

Nel caso di un microscopio ottico l'immagine di un campione è formata dal contrasto fra zone che mostrano differenti intensità luminose dovute al differente assorbimento fotonico. In un [TEM](#) invece quasi tutti gli elettroni vengono trasmessi dal campione, ma una parte di essi subisce scattering elastico a causa delle interazioni coulombiane con i nuclei e gli elettroni del campione irradiato. In questo caso il contrasto è dovuto al diverso potere di scattering presentato dalle diverse porzioni di campione, che a sua volta dipende da massa e spessore della materia attraversata dagli elettroni, ovvero è sostanzialmente legato al numero atomico Z e allo spessore effettivo del campione.

Nella figura [A.1](#) che schematizza lo scattering elastico sono indicati anche gli elettroni retrodiffusi che, a causa della piccola sezione d'urto relativa, sono una percentuale molto piccola del totale, mentre la figura [A.2](#) rappresenta la differente entità del fenomeno di scattering in funzione di massa e spessore del materiale attraversato. Il fascio centrale e quello alla sua sinistra mostrano l'influenza dello spessore del campione, mentre confrontando di nuovo il fascio centrale con quello alla sua destra si può osservare l'influenza di Z : la zona scura rappresenta un materiale con numero atomico Z maggiore di quello rappresentato alla sua sinistra.

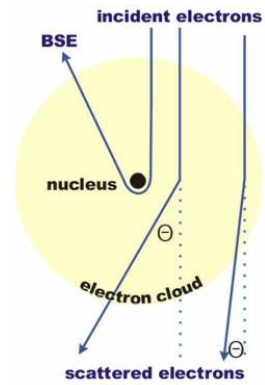


Figura A.1: Scattering elastico di elettroni dovuto a interazione con un singolo atomo

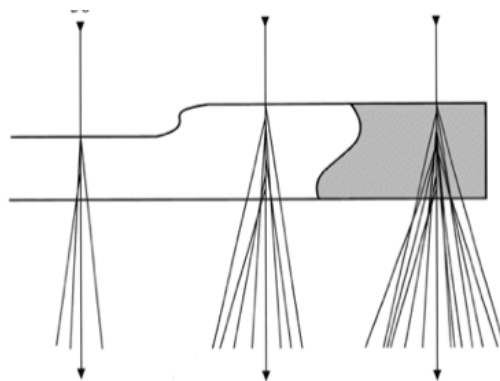


Figura A.2: Effetto massa ed effetto spessore

A.2 Struttura del TEM

Osservando lo schema riportato in figura A.3, che rappresenta una sezione della colonna di un TEM, possiamo descrivere il funzionamento di quest'ultima suddividendola in quattro parti principali: sistema d'illuminazione, portacampione, sistema elettro ottico (insiemi di lenti magnetiche che provvede all'imaging), schermo fluorescente seguito da sistema di acquisizione dell'immagine finale.

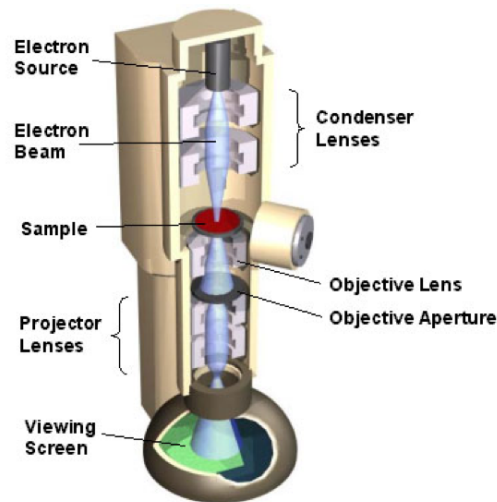


Figura A.3: Sezione di un TEM

Sistema d'illuminazione: è situato nella parte più alta della colonna, comprende la sorgente di elettroni (cannone elettronico) e una serie di lenti elettromagnetiche chiamate condensatori che consentono di focalizzare il fascio. Agendo su queste lenti si regola la minima dimensione del fascio elettronico (spot size) e il livello dell'intensità luminosa dell'immagine finale.

Il cannone elettronico, che è deputato alla produzione di un fascio di elettroni aventi energia sufficiente ad attraversare il campione, è formato da una sorgente di elettroni e da una camera di collimazione e accelerazione. Sostanzialmente esistono due tipi di cannoni elettronici basati su due differenti principi fisici che provocano emissione degli elettroni: effetto termoionico ed effetto di campo. Nel primo caso gli elettroni vengono emessi da un filamento che viene riscaldato direttamente o indirettamente dal passaggio di corrente elettrica.

I filamenti sono generalmente costituiti da W (riscaldamento diretto) o LaB_6 (riscaldamento indiretto), materiali scelti per le loro basse funzioni di

lavoro e la resistenza alle alte temperature. Nel secondo caso, quello delle sorgenti chiamate FEG¹, l'emettitore è costituito da un monocristallo appuntito, tipicamente W drogato con ossido di zirconio, riscaldato ad una temperatura che non consente da sola l'emissione di elettroni e inoltre sottoposto ad un'alta differenza di potenziale: i due effetti combinati, del riscaldamento e del campo elettrico, consentono l'estrazione degli elettroni dalla punta del filamento. Le sorgenti FEG presentano diversi vantaggi rispetto alle termoioniche: maggiore coerenza spaziale e temporale, maggiore brillantezza², minori dimensioni di sonda puntuale. Questo le rende migliori nella microscopia ad alta risoluzione così come nei casi in cui è necessario utilizzare sonde elettroniche molto piccole e/o ad alta intensità, tipicamente quando si fa uso di tecniche di analisi composizionale mediante spettroscopie ancillari. Per contro le sorgenti FEG necessitano di un vuoto molto spinto e risultano pertanto essere sensibilmente più costose di quelle termoioniche che sono quindi ampiamente utilizzate.

La funzione del condensatore è quella di far convergere il fascio sul campione e, se consideriamo che l'ingrandimento M in un TEM può andare dalle centinaia al milione di volte e che l'immagine viene visualizzata su uno schermo di circa 15 cm di diametro, possiamo agevolmente ricavare la dimensione ϕ dello spot incidente sul campione utilizzando la seguente relazione

$$\phi = \frac{15\text{cm}}{M} \quad (\text{A.4})$$

dalla quale otteniamo $\phi = 1.5\mu\text{m}$ per $M = 10^5$, ossia alti ingrandimenti, e $\phi = 75\mu\text{m}$ per $M = 2 \times 10^3$ che per un TEM rappresentano bassi valori d'ingrandimento. Questa variazione delle dimensioni dello spot viene ottenuta tramite due lenti magnetiche, chiamate $C1$ e $C2$ che sono rispettivamente una lente molto forte e una debole. La lente $C1$ ha valori focali prefissati e discreti, mentre la lente $C2$, il cui funzionamento è illustrato in figura A.4, consente una variazione continua di lunghezza focale su un ampio intervallo. La lente $C1$ determina quindi la spot size della sonda elettronica utilizzata, mentre la $C2$ consente una variazione continua dell'apertura del fascio incidente sul campione. Su quest'ultima lente è anche montato il porta diaframmi del condensatore, questo consente l'inserimento di aperture aventi differente diametro, permettendo di controllare il semiangolo di convergenza α dell'illuminazione, ossia il massimo angolo di deviazione degli elettroni dall'asse ottico z della colonna.

Il sistema d'illuminazione comprende inoltre alcune coppie di bobine che generano campi elettrici uniformi con direzioni ortogonali fra loro e giacenti

¹Field Emission Gun

²Definita come densità di corrente per unità di angolo solido

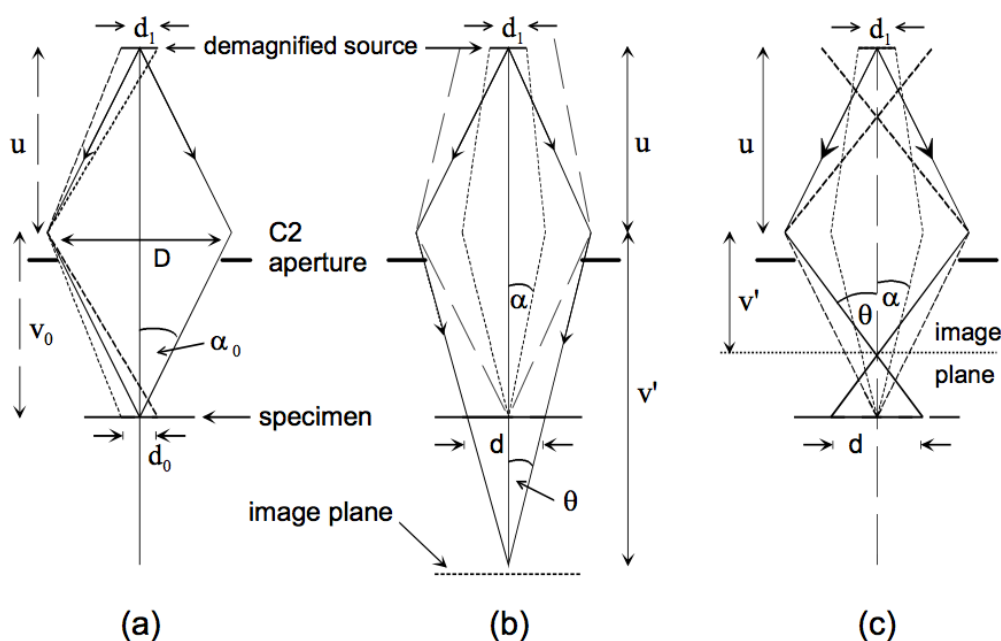


Figura A.4: Funzionamento della lente C2

nel piano normale all'asse z , che consentono quindi di correggere piccoli disallineamenti del fascio al fine di centrarlo sullo schermo.

Portacampione, schematicamente riportato in figura A.5, esso consiste essenzialmente in un'asta che consente l'alloggiamento di una piccola griglia circolare, avente diametro standard pari a 3mm , sulla quale viene depositato uno strato del materiale da osservare, reso, se non lo è già, sufficientemente sottile da poter essere attraversato dal fascio elettronico.

Tutte le componenti dell'apparato (portacampione, suo supporto all'interno della colonna e relativi meccanismi di movimento) sono progettate e costruite in modo tale da assorbire le vibrazioni meccaniche che, considerato l'elevato ingrandimento, comprometterebbero la risoluzione finale dell'immagine. Al contempo un sistema di movimento consente, oltre l'inserimento dell'asta in colonna, sia gli spostamenti del campione sul piano perpendicolare all'asse z della colonna, necessari all'esplorazione delle varie zone della griglia, sia la rotazione del portacampione lungo il suo asse.

Quest'ultimo movimento permette la regolazione dell'altezza eucentrica (posizione del campione per la quale inclinando lo stesso non si osserva alcuno spostamento apparente della sua proiezione bidimensionale) e, in quella posizione, di poter ottenere serie d'immagini, ciascuna acquisita sotto un

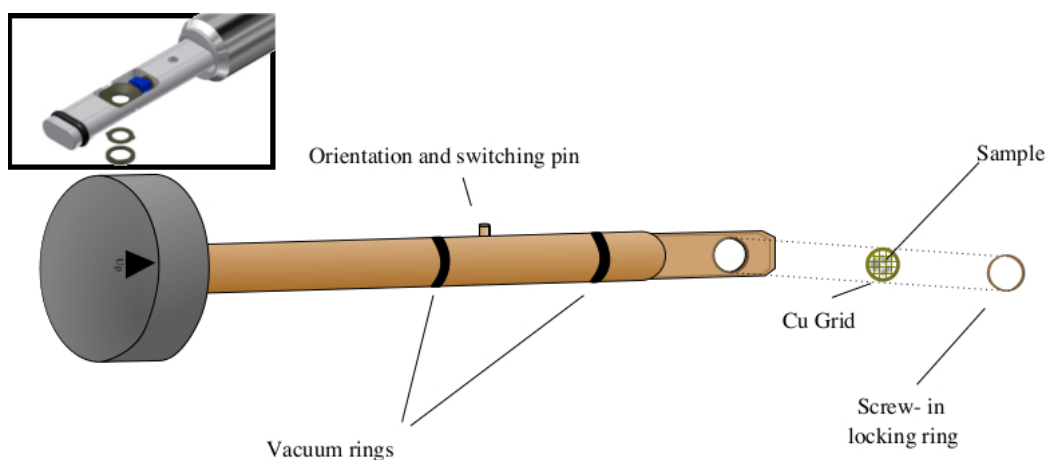


Figura A.5: Portacampione TEM, nell'inset in alto a sinistra un dettaglio della punta portagriglia

differente angolo d'inclinazione, dall'elaborazione dalle quali è possibile una ricostruzione della forma tridimensionale del campione osservato. La tecnica viene detta *Tomografia Elettronica*.

Le sopra citate griglie sono il supporto sul quale viene depositato il materiale da osservare, esse sono generalmente costituite da un reticolato bidimensionale di metallo (rame, nichel, alluminio, milibdeno) ricoperto da un film sottile di carbonio, con possibili varianti. Ad esempio, le *holey grids*, nelle quali il film di carbonio presenta dei fori attraverso cui si può osservare il campione proteso su di essi, evitando che il fascio attraversi il film di supporto, risultano più adatte per analisi ad alta risoluzione HRTEM dove si cerca di minimizzare ogni contributo all'immagine non derivante dal campione.

Il sistema elettro ottico: è l'insieme di lenti e diaframmi che producono un'immagine ingrandita del campione o un pattern di diffrazione. La risoluzione spaziale dell'immagine dipende fortemente dalle qualità di queste lenti e in particolare da quella all'interno della quale è posto il campione, la lente obiettivo (OL^3). Ad essa si deve la formazione dell'immagine che verrà poi ingrandita dalle successive lenti, dette intermedie e di proiezione. L' OL è una lente a campo intenso, quindi con lunghezza focale molto piccola, che necessita di un sistema di raffreddamento che garantisca il costante smaltimento della notevole quantità di calore prodotta per effetto Joule nelle sue bobine. In questo modo si garantisce la stabilità meccanica e ottica della lente stessa.

Al di sotto della OL è posizionato un portadiaframmi che consente di selezionare inserire e posizionare un diaframma avente lo scopo principale

³Objective Lens

di escludere, dalla formazione dell'immagine finale, gli elettroni che hanno subito scattering ad alto angolo.

L'esclusione degli elettroni scatterati ad alto angolo è sostanzialmente finalizzata all'aumento del contrasto nell'immagine finale.

Sul piano che contiene la prima immagine ingrandita del campione, ossia il piano immagine della **OL**, può essere inserito un ulteriore diaframma, detto **SAED**⁴ che viene utilizzato per limitare la regione di campione che contribuisce alla formazione del pattern di diffrazione elettronica (**EDP**). Lo scopo del **SAED** è quindi quello di limitare a precise regioni del campione la formazione dell'**EDP**. Infine, sotto l'**OL** sono presenti le lenti intermedie e di proiezione che formano l'immagine finale sullo schermo permettendo, con il loro effetto combinato, di variare l'ingrandimento in un ampio intervallo di valori, così come di proiettare sullo schermo l'**EDP**.

Schermo e sistema di acquisizione dell'immagine: lo schermo è un disco che, sotto fascio elettronico, emette radiazione nel campo del visibile, e a tal fine sulla sua superficie viene tipicamente depositato uno strato di solfuro di zinco drogato in modo da spostare la lunghezza d'onda del picco di emissione dai 450 nm ai 550 nm che costituiscono il centro dello spettro visibile e sono la lunghezza d'onda più rilassante per l'occhio umano. Lo schermo viene utilizzato per le procedure di allineamento del **TEM**, per la selezione della zona in cui si acquisisce l'immagine e per la sua messa a fuoco. Una volta effettuate queste operazioni viene fatto spostato in modo tale da consentire al fascio elettronico di raggiungere il sistema di acquisizione dell'immagine. Per quanto concerne quest'ultimo esso può essere analogico (lastre fotografiche) o digitale (sensori **CCD**⁵ o **CMOS**⁶)

La superiorità del sistema digitale risiede nella facilità di acquisizione delle immagini, nella possibilità dell'immediata verifica del risultato finale, nella facilità d'elaborazione, di archiviazione e duplicazione delle immagini acquisite. Il sistema digitale può consentire di velocizzare e migliorare alcune procedure di allineamento del microscopio.

⁴Selected Area Electron Diffraction

⁵Charge-Couple Device

⁶Complementary Metal-Oxide Semiconductor

A.3 Modalità d'Imaging

Il TEM consente di utilizzare diverse modalità di formazione dell'immagine che possono essere scelte in base alla tipologia del campione e alle informazioni che di esso si ricercano.

Contrasto d'ampiezza: noto anche come *contrasto di scattering*, è legato agli elettroni che subiscono diffusione elastica ed è funzione delle variazioni di spessore e composizione delle varie regioni del campione.

Come detto precedentemente, il numero degli elettroni diffusi cresce all'aumentare di massa e spessore. In sostanza, come rappresentato in figura A.6, le regioni con spessori più alti risultano più scure nell'immagine finale e ciò avviene anche per quelle che, a parità di spessore, presentano un maggior valore medio di Z .

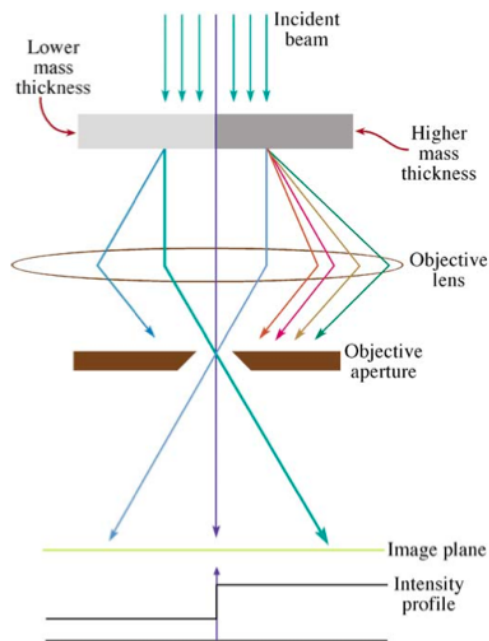


Figura A.6: Modalità Contrasto d'Ampiezza

Dal punto di vista teorico questo tipo di contrasto può essere ottenuto mediante l'utilizzo della sola lente obiettivo, ma, in pratica, viene quasi sempre utilizzato un diaframma obiettivo per eliminare il contributo degli elettroni che hanno subito scattering ad alto angolo. Nel caso di campioni in cui il contrasto è basso, si può utilizzare una tecnica che consiste nel ridurre l'energia del fascio: gli elettroni *lenti* subiscono maggiori deviazioni e quindi

vengono esclusi dall'inserimento del diaframma obiettivo aumentando così il contrasto.

Contrasto di diffrazione: è un caso particolare di contrasto d'ampiezza che si presenta quando si osservano campioni policristallini. Esso è sempre dovuto a scattering elastico, ma in questo caso esso avviene per la presenza dei piani cristallini da cui il termine *di diffrazione*.

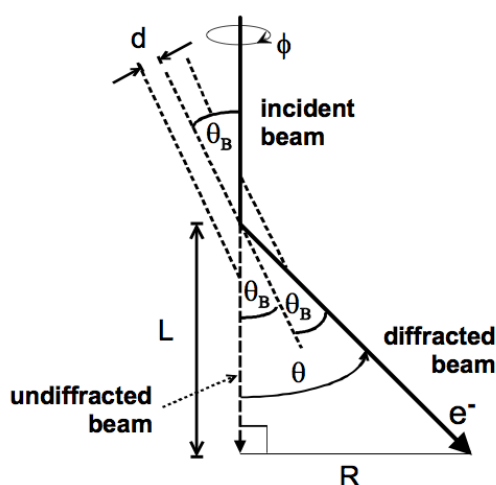


Figura A.7: Contrasto di Diffrazione

La figura A.7 schematizza il fenomeno della diffrazione elettronica dovuta ai piani reticolari. I massimi d'intensità si hanno quando l'angolo d'incidenza del fascio elettronico è uguale all'angolo di Bragg θ_B che soddisfa l'equazione

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (\text{A.5})$$

nella quale λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, in questo caso quella degli elettroni e risulta molto minore del passo reticolare d . La condizione $\lambda \ll d$ implica il fatto che anche l'angolo θ_B risulti molto piccolo e pertanto l'equazione A.5 può essere riscritta nella seguente forma

$$\lambda \approx 2d\theta_B = \theta d \quad (\text{A.6})$$

in cui l'angolo $\theta = 2\theta_B$ è l'angolo di deflessione dell'elettrone risultante dal fenomeno di diffrazione schematizzato in figura A.7. Rispetto al fascio incidente alcuni cristalli della polvere policristallina saranno orientati in modo tale da soddisfare l'equazione A.6 così da deviare gli elettroni incidenti; questi saranno esclusi dal diaframma obiettivo se l'angolo di deflessione risulterà

maggiore del semiangolo di apertura del diaframma stesso e, conseguentemente, i cristalli che producono questo effetto appariranno scuri nell'immagine finale. Al contrario, i cristalli con orientazioni dei piani reticolari che non soddisfano l'equazione [A.6](#) appariranno più chiari nell'immagine finale.

A.4 Immagini Bright e Dark Field

Le immagini formate eliminando, con l'uso del diaframma obiettivo, gli elettroni che hanno subito uno scattering ad alto angolo vengono chiamate *immagini in campo chiaro* o *Bright Field*. In questo caso il contrasto è dovuto al fatto che poiché qualunque parte dell'immagine non contenente porzioni di campione risulta formata da elettroni che non hanno subito scattering, queste parti appariranno più chiare di quelle in cui è presente il campione.

Quando invece la formazione delle immagini avviene con gli elettroni diffusi ad alto angolo, oppure con quelli diffratti (caso di campioni policristallini), le regioni non contenenti porzioni di campione appariranno scure, da cui il nome di *immagini in campo scuro* o *Dark Field*. Complessivamente queste immagini mostreranno un'intensità media molto minore delle corrispondenti immagini Bright Field, ma un contrasto molto elevato metterà in evidenza la presenza di porzioni che scattering o diffrazione.

Esistono due differenti modalità per ottenere immagini Dark Field, modalità che si differenziano per il modo in cui viene posizionato il diaframma obiettivo e che queste sono schematizzate nella figura A.8.

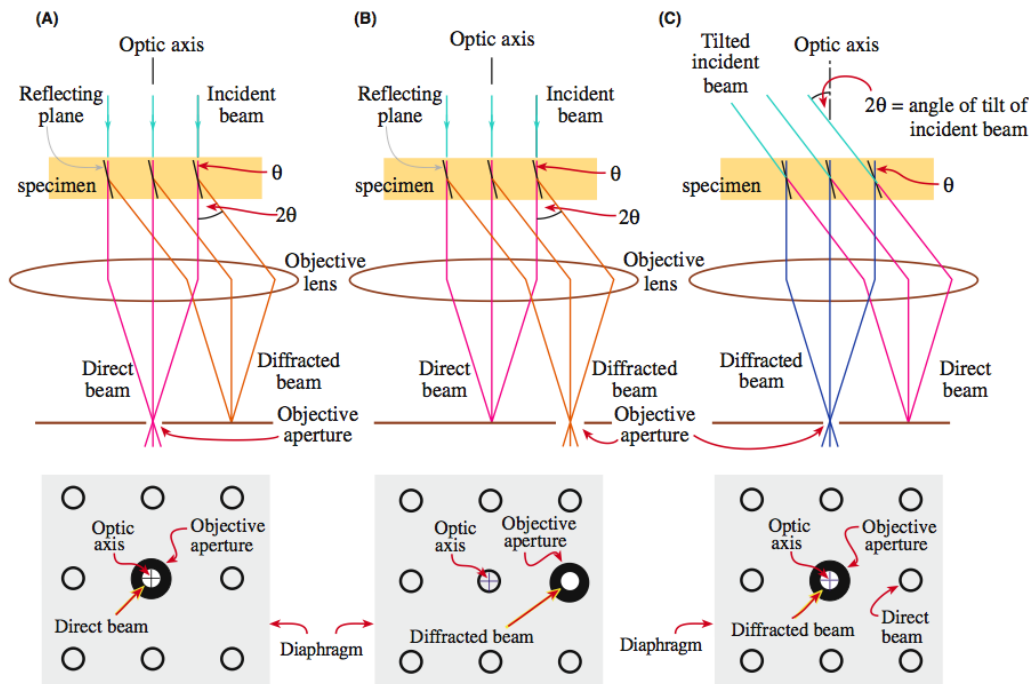


Figura A.8: Metodi Dark Field

La prima modalità, rappresentata in figura A.8 (A), consiste nello spostare il diaframma obiettivo in modo tale da permettere il passaggio dei soli elettroni

diffratti secondo uno specifico angolo, si ottiene in tal modo un'immagine molto contrastata, ma con una risoluzione non elevata in quanto formata da raggi che hanno attraversato la **OL** lontano dall'asse ottico e che, pertanto, danno luogo ad aberrazione sferica e cromatica.

La seconda modalità, rappresentata in figura **A.8** (B), consiste nel posizionare il diaframma obiettivo in corrispondenza dell'asse ottico e nell'inclinare il fascio elettronico di un angolo che soddisfi la legge di Bragg, così da far passare per il diaframma allineato con l'asse ottico i raggi diffratti secondo quell'angolo. Questa tecnica identificata dalla sigla **CDF**⁷ consente, rispetto alla precedente, di utilizzare la lente obiettivo in prossimità del suo asse ottico evitando in tal modo i fenomeni legati all'aberrazione.

⁷Centered Dark Field

A.5 Imaging ad Alta Risoluzione TEM

Il TEM ad alta risoluzione (**HRTEM**) è una tecnica ben nota per la caratterizzazione strutturale dei nanomateriali. Essa è in grado di fornire informazioni sulla morfologia e sulla struttura cristallina del materiale che viene investigato. In materiali che contengono più di una fase cristallina o un network di particelle l'**HRTEM** è in grado anche di dare informazioni sulla natura delle interfacce. La risoluzione spaziale abitualmente raggiunta in **HRTEM**, considera quella punto punto, dipende dal microscopio utilizzato e essenzialmente dalla lente obiettivo che esso ospita e dalla lunghezza d'onda degli elettroni. Tipicamente la risoluzione di un microscopio ad alta risoluzione tradizionale va da 1.7 a 2.5 angstrom, ma grazie ai correttori di aberrazione sferica sviluppati nell'ultimo decennio si arriva ormai agevolmente a risoluzioni dell'ordine dell'angstrom con microscopi aventi tensioni di accelerazione comprese fra i 100 *kV* e 200 *kV*. In **HRTEM** il fenomeno principale che dà origine al contrasto nell'immagine è il cambiamento di fase dei fasci diffratti dal campione. La formazione dell'immagine è abitualmente trattata come un fenomeno di diffusione completamente elastica, trascurando quindi la diffusione anelastica e l'assorbimento. Il campione è illuminato con un fascio ampio e parallelo che può essere descritto come un'onda piana elettronica che si propaga lungo l'asse ottico del microscopio. Nell'approssimazione di oggetto di fase debole l'interazione col campione cambia solo la fase ma non l'ampiezza della funzione d'onda elettronica. Gli elettroni sono quindi diffratti ad angoli che soddisfano la legge di Bragg e la lente obiettivo li focalizza sul piano immagine sul quale si forma l'immagine a contrasto di fase.

L'approccio comune all'analisi delle immagini **HRTEM** è quello di formare uno spettro di potenze dall'immagine nello spazio reale utilizzando una trasformata di Fourier e misurando quindi posizioni e angoli tra gli spot che appaiono in questa sorta di diffrattogramma numerico.

Nonostante l'**HRTEM** sia una tecnica ormai estremamente consolidata, tuttavia talvolta l'interpretazione delle immagini **HRTEM** può non essere intuitiva, infatti, mentre proprietà strutturali di base possono essere estratte dalle immagini attraverso un processamento semplice, il comparire di piccole strutture a scala atomica nelle immagini a contrasto di fase è il risultato di processi di diffusione elettronica complessi. In questi casi per estrarre informazione ulteriore dalle immagini **HRTEM** può essere necessario comparare le suddette con immagini simulate.

A.6 STEM HAADF

Le analisi STEM si differenziano da quelle TEM sotto molteplici aspetti. Mentre in queste ultime il campione è irraggiato con un fascio parallelo, nel caso della tecnica STEM il fascio, spesso detto anche sonda, viene fatto convergere su una piccola area e la cui posizione, dopo un determinato intervallo di tempo impostato per la raccolta dei dati, viene progressivamente spostata in modo tale da scansionare tutta la superficie da investigare. Per ogni posizione del fascio viene acquisito, mediante un determinato detector, un valore corrispondente al numero di conteggi integrato nel tempo, questo viene quindi proporzionalmente convertito nel valore di una scala di grigi. L'immagine risultante sarà quindi formata attribuendo a ciascun pixel il corrispondente valore cromatico. In maniera analoga a quanto accade in un SEM⁸.

Le dimensioni della sonda elettronica determinano la risoluzione spaziale dell'analisi, l'utilizzo di sorgenti molto brillanti che consentono quindi di generare sonde intense e di piccole dimensioni permette di aumentare la risoluzione spaziale. Tuttavia una limitazione alla diminuzione delle dimensioni della sonda, e quindi alla risoluzione finale, è costituita dall'aberrazione sferica dovuta alla lente condensatrice la cui correzione risulta essere tecnologicamente complessa [140].

Storicamente lo sviluppo della tecnica STEM è più recente di quella TEM, il primo STEM risale al 1968 [141] ed è stato sviluppato solo dopo la disponibilità di sorgenti elettroniche ad emissione di campo [142], successivi avanzamenti tecnologici hanno poi consentito di aumentare ulteriormente la risoluzione spaziale e questo fatto, unito alla possibilità di effettuare analisi composizionali (EELS⁹ e EDXS), ha permesso ai microscopi STEM di diventare potenti e versatili strumenti per la caratterizzazione di nanomateriali [143].

L'ultima importante svolta nell'evoluzione degli STEM è stata l'introduzione dei correttori di aberrazione [144, 145]. Nei microscopi dotati di correttore di aberrazione, nei quali l'utilizzatore finale può ottimizzare il valore del fattore C_s , la sonda elettronica può essere ridotta a dimensioni inferiori all'angstrom consentendo risoluzioni spaziali, imaging e spettroscopiche, a livello atomico [143].

I più comuni metodi d'imaging STEM utilizzano detector dark field anulari (ADF¹⁰) normali o nella variante ad alto angolo (HAADF) posizionati dopo il campione [146].

⁸Scanning Electron Microscopy

⁹Electron Energy Loss Spectroscopy

¹⁰Annular Dark Field

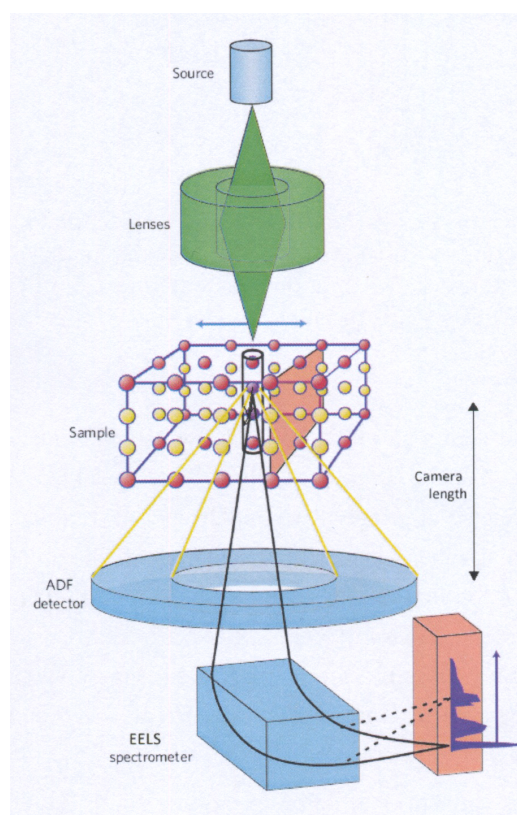


Figura A.9: Schema del detector HAADF

Un detector HAADF, schematizzato in figura A.9, ha la forma di una corona circolare con centro nell'asse ottico del microscopio sulla quale vanno ad incidere gli elettroni diffusi ad alto angolo ($\sim 50 \text{ mrad}$), esso comprende normalmente uno scintillatore, che sotto radiazione elettronica emette fotoni, una guida di luce e un fotomoltiplicatore. L'intensità del segnale luminoso risulta proporzionale al numero di elettroni diffusi entro un certo angolo che, per ragioni storiche, viene definito come lunghezza di camera [147].

Tramite la variazione della lunghezza di camera si determina l'ingrandimento dell'immagine di diffrazione passante per l'asse ottico della colonna e, conseguentemente, quale parte dell'immagine andrà a cadere all'interno della corona circolare che costituisce la parte sensibile del detector HAADF.

Se l'angolo sotto il quale viene raccolto il segnale elettronico è comparabile con quello di convergenza del fascio incidente il segnale diffusa ad alto angolo può essere messo in relazione col numero atomico e con la densità della regione interagente con la sonda elettronica *Zcontrast*, contrasto di numero atomico.

Le analisi STEM aggiungono alle convenzionali tecniche TEM la possibilità di eseguire imaging in contrasto di numero atomico e quella di effettuare

indagini composizionali, anche spazialmente risolte mediante una delle tecniche spettroscopiche ancillari (associate). Per quanto concerne l'imaging in contrasto di numero atomico e in geometria HAADF, questa presenta due vantaggi: il primo è quello di avere un contrasto che è semplicemente proporzionale a $Z^{1.7}$ e il secondo è che questo non è influenzato, come invece avviene in HRTEM, dalla particolare orientazione cristallografica del campione. In virtù di queste ultime due considerazioni l'interpretazione delle immagini HAADF risulta quindi piuttosto semplice. Infine bisogna segnalare un ulteriore vantaggio della tecnica STEM che è legato alla capacità dei detector HAADF, che acquisiscono gli elettroni scatterati al alto angolo, di effettuare simultaneamente l'analisi spettroscopica del piccolo volume investito dal fascio elettronico.

A.7 EDXS

L'analisi dei raggi X emessi dal campione per interazione con fascio elettronico costituisce un potente strumento per ottenere informazioni composizionali. Si tratta di una tecnica molto diffusa e utilizzata sia in TEM che in SEM a partire dagli anni '60 [148].

Nella spettroscopia a raggi X l'alta energia del fascio elettronico induce delle transizioni elettroniche nel campione, queste producono emissione di fotoni con energie caratteristiche dell'elemento che viene eccitato e, in tal modo, consentono di determinare la composizione della porzione di campione irradiata.

Il modo più semplice di raccogliere lo spettro di raggi X è quello di utilizzare un detector a dispersione energetica (EDXS) nel quale i raggi X sono utilizzati per produrre delle coppie buca-elettrone in una giunzione di tipo $p - j - n$, la generazione di ognuna delle quali necessita mediamente di 3.8 eV [147].

La risoluzione energetica di questa tipologia di detector è di circa 140 eV e consente, nella maggior parte dei casi, l'identificazione degli elementi presenti nella porzione di campione sondato dal fascio elettronico.

Benché l'indagine EDXS si possa svolgere con differenti configurazioni, questa viene comunemente eseguita in modalità STEM. In essa si può lavorare con fasci intensi concentrati in ridottissime dimensioni di sonda, assicurando in questo modo che la maggioranza dei raggi X emessi provenga da un piccolo volume del campione. Nel caso di microscopi dotati di correttore di aberrazione sferica della lente condensatrice si può arrivare a dimensioni di sonda inferiori all'angstrom.

In tal modo si possono altresì ottenere mappe degli elementi con risoluzione spaziale al livello atomico [149]. La risoluzione spaziale della zona emissiva tuttavia può essere ridotta in maniera significativa: i raggi X possono essere generati da un volume del campione più largo di quello definito dalla sonda, a causa del fatto che il fascio elettronico si allarga man mano che attraversa il campione e a causa della diffusione multipla sia degli elettroni che dei raggi X. In generale, a causa degli effetti appena descritti, tanto più spesso sarà il campione tanto peggiore sarà la risoluzione spaziale.

La quantificazione degli spettri EDXS è basata su fattori di correzione che tengono conto degli effetti di numero atomico, dell'assorbimento di raggi X e della fluorescenza all'interno del campione. Questi fattori di correzione vengono abitualmente chiamati ZAF¹¹ dalle iniziali dei processi fisici a cui si riferiscono. Nel nostro caso abbiamo invece applicato una tecnica di analisi

¹¹Z(atomic number) Absorption Fluorescence

semplificata rispetto alla [ZAF](#) e che è nota come metodo di Cliff-Lorimer essa si basa su una approssimazione per cui gli effetti di assorbimento e fluorescenza sono essenzialmente trascurabili a causa del fatto che il campione investito ha uno spessore molto ridotto come il caso delle nanoparticelle presentate in questo lavoro. La tecnica, che utilizza come misura di concentrazione di un elemento rispetto ad un altro il semplice rapporto fra le aree dei picchi X degli elementi relativi, tiene conto attraverso un fattore correttivo, detto fattore di Cliff-Lorimer, delle diverse sezioni d'urto elettroniche degli elementi analizzati rispetto alle transizioni elettroniche che genereranno la riga X che verrà utilizzata. Nel trattamento dei dati un buon rapporto segnale rumore è importante per una analisi quantitativa affidabile: il tipico criterio empirico che viene utilizzato è quello per cui un picco X per poter essere considerato ai fini dell'analisi debba essere di altezza almeno doppia rispetto al fondo. In caso di concentrazioni molto basse questa condizione può non essere facilmente soddisfatta. L'unico modo di controbilanciare l'effetto è ovviamente quello di effettuare acquisizioni spettrali per tempi lunghi, in questo modo però massimizzando l'effetto di perdita di risoluzione spaziale dovuto alla deriva del campione. Nonostante lo [STEM EDXS](#) sia una tecnica estremamente utile essa presenta alcune limitazioni che ne restringono l'uso. In primis, a causa della presenza delle finestre di protezione del detector di silicio, i raggi X a bassa energia possono essere assorbiti prima di raggiungere lo strato di silicio che agisce da rivelatore. L'effetto è che la detezione di elementi a basso numero atomico (grossolanamente dal sodio in giù) può essere difficoltosa o non fattibile, ovviamente rendendo vana l'analisi di materiali che contengano quegli elementi. In secundis l'altro maggiore limite è la presenza di picchi spuri che non derivano dal campione, ma dai materiali che li circondano ad esempio dalla griglia, dal portacampioni e dalla stessa colonna elettronica. Per limitare quest'ultimo effetto si utilizzano portacampioni in Berillio e griglie composte di materiali che diano fluorescenza X con picchi non sovrapposti a quelli degli elementi che si suppone compongono il campione.

A.8 Tomografia Elettronica

L'indagine TEM convenzionale è spesso insufficiente per la completa analisi morfologica di una struttura con estensione tridimensionale. La causa di questa limitazione è legata al fatto che le immagini TEM convenzionali non sono altro che proiezioni bidimensionali del campione su un piano normale all'asse z della colonna, e quindi generalmente queste immagini non contengono, prese singolarmente, le informazioni necessarie alla risoluzione tridimensionale di strutture spazialmente complesse. Ad esempio, dalla proiezione bidimensionale di un reticolo di particelle non è possibile stabilire quali, fra le particelle che sono a contatto nella proiezione, siano anche realmente a contatto nello spazio reale.

Le tecniche di ricostruzione tomografica consentono di risalire alla morfologia di oggetti tridimensionali a partire da proiezioni bidimensionali degli stessi, la più nota di queste tecniche è la TAC¹² comunemente utilizzata in ambito diagnostico sanitario.

Le prime applicazioni della tomografia nel campo della microscopia elettronica risalgono alla fine degli anni '60 e si devono a De Rosier e Klug; nei decenni successivi la tomografia elettronica è stata perfezionata sia per lo sviluppo di routines di acquisizione e di algoritmi di ricostruzione più avanzati, sia per la nascita e l'evoluzione delle tecnologie digitali che hanno coinvolto anche il campo della microscopia elettronica.

La base teorica sulla quale poggia la tecnica può essere fatta risalire ad un lavoro di Radon degli inizi del ventesimo secolo. Il punto fondamentale su cui si basa la teoria della tomografia è il teorema della proiezione col quale si dimostra che: la trasformata di Fourier di una proiezione di un oggetto è identica alla trasformata di Fourier di una sezione centrale dell'oggetto tridimensionale. Il precedente teorema implica che acquisendo, a differenti angoli, una serie di immagini è possibile ricostruire completamente la trasformata di Fourier tridimensionale dell'oggetto e, mediante una trasformazione inversa, risalire alla forma di quest'ultimo nello spazio reale.

Da un punto di vista teorico il processo, schematicamente riportato in figura A.10, consiste sostanzialmente di due fasi.

Nella prima si ottiene una serie d'immagini che sono delle proiezioni bidimensionali dell'oggetto acquisite sotto diversi angoli d'incidenza del fascio elettronico.

Nella seconda fase, mediante appositi software, viene fatta la trasformata di Fourier di ciascuna delle immagini acquisite quindi, poiché ciascuna di queste corrisponde ad una trasformata di Fourier di una sezione centrale del

¹²Tomografia Assiale Computerizzata

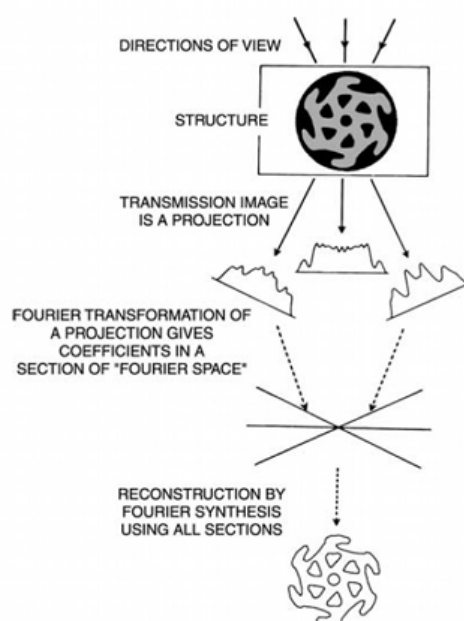


Figura A.10: Principi della ricostruzione 3D

campione, si risale alla trasformata di Fourier dell'oggetto esaminato e da questa, mediante la trasformata inversa di Fourier, si ricostruisce infine la forma del campione esaminato.

Da un punto di vista pratico la questione risulta essere più complessa, infatti ad influire sul risultato di una ricostruzione tomografica sono, in primis, alcuni parametri legati alla fase di acquisizione delle immagini, quali ad esempio lo step ed il range angolare a con cui queste vengono acquisite, la loro risoluzione e il rapporto segnale rumore. La qualità del risultato è inoltre legata al metodo di elaborazione dei dati acquisiti.

Un ulteriore fattore che risulta essere piuttosto influente sul risultato finale è la mancanza d'immagini relative ad un dato range angolare, questo è causa di sfocature e distorsioni lungo una direzione e, per fattori strutturali, risulta essere una condizione inevitabile nella tomografia elettronica.

Nelle maggior parte dei casi infatti lo spessore del campione aumenta all'aumentare dell'angolo di acquisizione e, al di sopra di un certo valore angolare, il bordo del portacampione proietterà la propria ombra sul campione impedendo la ripresa delle immagini. Queste due inevitabili condizioni, unite al fatto che la maggior parte dei portacampioni non consente rotazioni superiori agli 80° , non permettono di raccogliere le immagini derivanti da una completa rotazione dell'oggetto e questo fatto si traduce in una perdita d'informazione che ha conseguenze sul risultato delle ricostruzioni dell'oggetto tridimensionale

soprattutto per quanto concerne eventuali misure quantitative [150].

Comunque, per acquisizioni che coprono range angolari che vanno dai -75° ai 75° le distorsioni lineari possono essere valutate in circa il 10%, mentre l'errore nella valutazione del volume è da ritenersi entro l'errore sperimentale [151].

Infine occorre tenere presenti ancora due fattori che possono incidere sul risultato finale: lo step angolare di acquisizione delle immagini, che solitamente è di 1° o 2° , e la precisione con la quale viene effettuato il processo di allineamento delle immagini raccolte.

L'allineamento delle immagini acquisite, non previsto dal punto di vista teorico, costituisce in pratica una fase necessaria che deve essere portata a termine con la massima precisione prima del successivo passaggio di ricostruzione. Il problema nasce dal fatto che, nella tomografia elettronica, le immagini del campione acquisite sotto diversi angoli d'incidenza del fascio elettronico vengono ottenute, come detto in precedenza, tramite inclinazione del portacampione che contiene la griglia sulla quale è stato depositato il materiale da esaminare. Quelle che dovrebbero essere delle pure rotazioni del portacampione attorno ad un asse fisso, nella pratica presentano delle componenti traslazionali e delle oscillazioni dell'asse di rotazione che sono principalmente attribuibili all'isteresi e ai limiti di precisione meccanica dei sistemi di movimento dell'apparato.

La fase di allineamento che viene fatta tramite un algoritmo *cross-correlation* applicato ad immagini consecutive [152] e può richiedere l'applicazione di filtri per trattare le immagini di partenza, consente di minimizzare gli effetti precedentemente descritti.

Per la ricostruzione 3D esistono diversi software, sia commerciali che accademici, che sostanzialmente utilizzano due algoritmi: **WBP** [153] e **SIRT** [154]

Il primo di questi algoritmi presenta il vantaggio di essere abbastanza veloce, ma il risultato è altamente influenzato dal rapporto segnale/rumore delle immagini. La velocità con la quale gli attuali computer riescono ad eseguire l'algoritmo, alcune decine di minuti circa, consente però di testare diversi set di immagini allineate tramite differenti impostazioni e risulta essere quindi di grande utilità per ottimizzare l'allineamento.

Nonostante recenti ottimizzazioni dell'algoritmo [155] ne abbiamo migliorato le prestazioni anche in termini di velocità, il **SIRT** è decisamente più lento del **WBP**, ma produce un risultato di ricostruzione con un basso rapporto segnale rumore.

I principali inconvenienti dell'algoritmo **SIRT** sono un leggera sfocatura del bordo delle sagome e qualche problema di convergenza che normalmente richiede decine d'iterazioni prima di portare a termine il processo di ricostru-

zione. Una volta ottenuta, una ricostruzione 3D è abitualmente un volume composto da voxel (pixel tridimensionali) ciascuno dei quali corrisponde a un valore nella scala di grigi legato in linea di principio ad una proprietà chimica o fisica del campione, come ad esempio il numero atomico e la densità nel caso del segnale [STEM HAADF](#). Al fine di estrarre una informazione strutturale, ovvero di determinare la forma dell'oggetto ricostruito, il data set ottenuto deve essere segmentato. Attraverso questo procedimento il volume in scala di grigi proiettato su un volume con valori discreti, ciascuno dei quali denota una componente del materiale, nel caso comune di un campione formato da un solo componente si avrà una lista di voxel che rappresenteranno di punti in cui il campione è presente e una lista di voxel che corrisponderanno allo spazio vuoto.

Appendice B

Diffrazione di Raggi X

La diffrazione di raggi X è un metodo di caratterizzazione strutturale basato sullo scattering elastico dei raggi X da parte di materiali che presentano un ordine atomico o molecolare a largo raggio.

Il fenomeno ha origine nella diffusione e nell'interferenza generate dall'interazione tra materia e radiazione X, quest'ultima avente lunghezza d'onda compresa fra $1nm$ e $10^{-3}nm$ e pertanto risulta comparabile con le distanze atomiche nei reticoli cristallini.

In campo ottico avviene qualcosa di simile quando la luce incide su un reticolo di passo comparabile con la lunghezza d'onda della radiazione luminosa utilizzata. Come riportato nella figura B.1 osserviamo innanzitutto che le onde emesse dai due centri diffusori distanti fra loro a saranno in fase lungo le direzioni (1) e (2); pertanto lungo tali direzioni le onde interferiranno costruttivamente generando intensità massima, mentre nelle posizioni intermedie l'interferenza darà luogo ad un'intensità variabile con la direzione e compresa fra zero e un valore massimo.

Nel caso di un reticolo, a causa dell'elevato numero di fasci diffusi, nelle direzioni (1) (2) si avranno molteplici contributi di onde in fase, mentre nelle direzioni intermedie l'intensità risulterà molto minore di quella massima essendo dovuta all'interferenza di onde non in fase tra loro.

Il fenomeno della diffrazione di raggi X da parte di un cristallo può essere interpretato assimilando la disposizione periodica tridimensionale degli atomi in un cristallo a quella di un reticolo ottico e i raggi X alla luce. Consideriamo la figura B.2, nella quale a è il passo del reticolo mentre S_0 e S sono rispettivamente le direzioni della radiazione incidente sotto un angolo ϕ e di quella diffusa sotto un angolo θ rispetto al piano: possiamo calcolare la differenza di cammino $r - r'$ fra i raggi diffusi mediante l'equazione B.1 .

$$r - r' = a \cdot (\cos\theta - \cos\phi) = h \cdot \lambda \quad (\text{B.1})$$

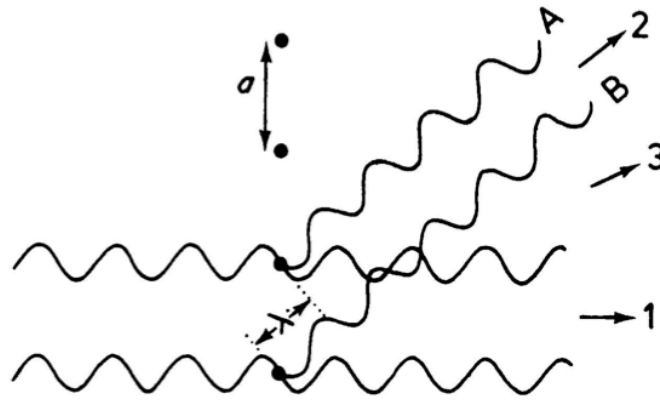


Figura B.1: Scattering di onde

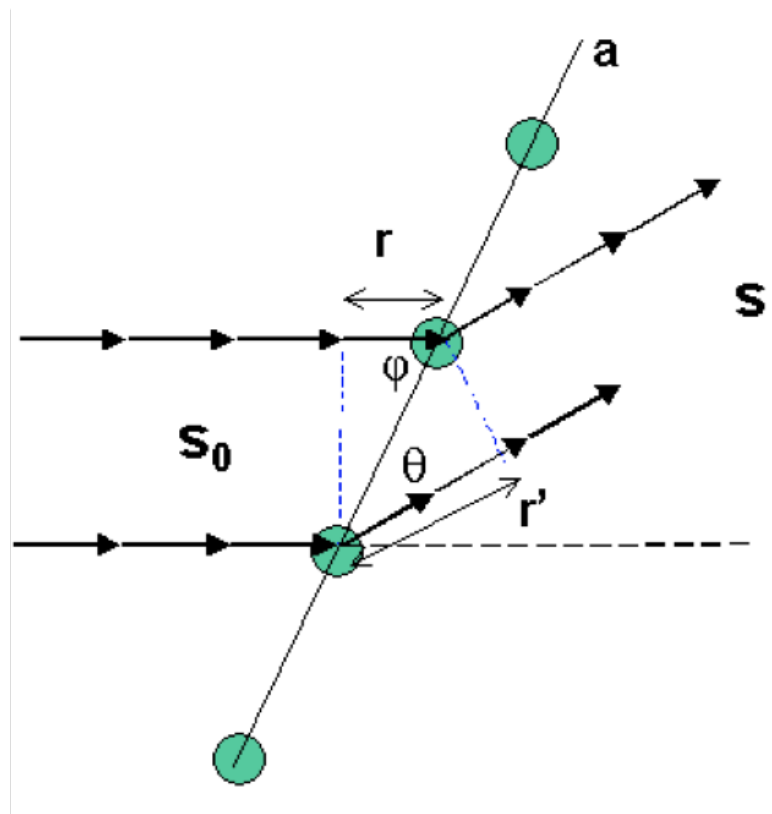


Figura B.2: Radiazione incidente e diffratta

Avremo interferenza costruttiva solo se viene rispettata la condizione imposta dall'equazione B.1, ossia solo se la differenza di cammino è pari a un

multiplo intero h della lunghezza d'onda λ della radiazione incidente.

Quanto appena descritto può essere esteso al caso tridimensionale di un reticolo cristallino. Ciò significa che l'equazione B.1 dovrà essere espressa nella sua forma vettoriale tridimensionale dal sistema di equazioni B.2:

$$\begin{cases} \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = h \cdot \lambda \\ \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = l \cdot \lambda \\ \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = k \cdot \lambda \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

In questo caso le direzioni corrispondenti ai raggi in fase giacciono sulle superfici di coni detti *coni di Laue* e rappresentati in figura B.3 (a) per differenti valori di h e in figura B.3 (b) per una data terna hkl . In questo secondo caso la diffrazione avverrà nelle direzioni comuni ai tre coni.

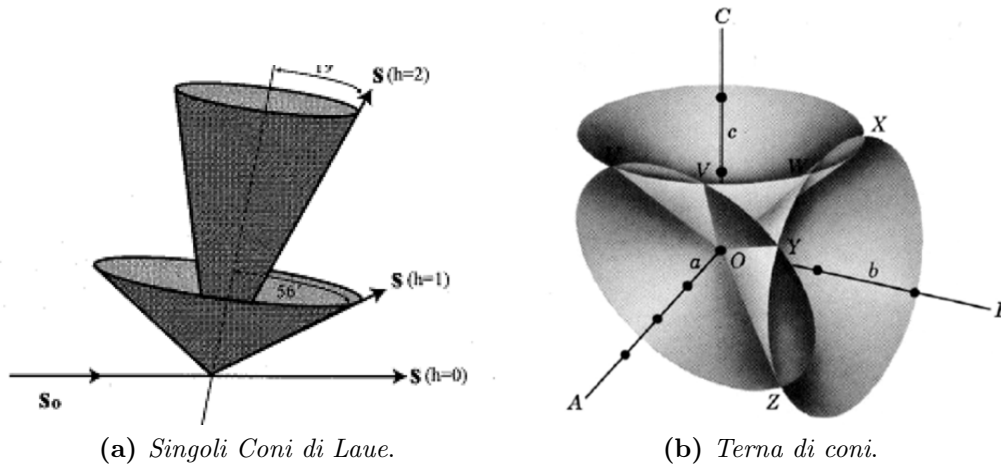


Figura B.3: Coni di Laue

La descrizione del fenomeno fin qui esposta si deve a Max von Laue, ma esso può anche essere riguardato in termini di riflessione dei raggi X da parte di reticoli piani infinitamente estesi. Questo secondo modello si deve a Bragg e porta, stavolta con un'unica equazione, agli stessi risultati previsti dalle equazioni B.2 precedentemente illustrate.

I raggi X che incidono su un piano reticolare vengono in parte riflessi e in parte trasmessi, di conseguenza la componente trasmessa verrà parzialmente riflessa dal piano reticolare sottostante. La figura B.4 mostra le componenti dei raggi X riflesse da due piani reticolari paralleli posti a distanza d e da questa si può dedurre che l'interferenza costruttiva fra raggi riflessi da piani contigui si avrà quando la loro differenza di cammino risulterà pari ad un multiplo intero della lunghezza d'onda. Detto in altri termini, il pattern

di diffrazione presenterà dei massimi d'intensità quando sarà verificata la condizione espressa dall'equazione che segue

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{B.3})$$

nella quale d_{hkl} è la distanza interplanare relativa alla famiglia di piani identificati dagli indici h, k, l (indici di Miller). L'equazione B.3 è considerata la legge fondamentale della cristallografia ed è nota come *Legge di Bragg*.

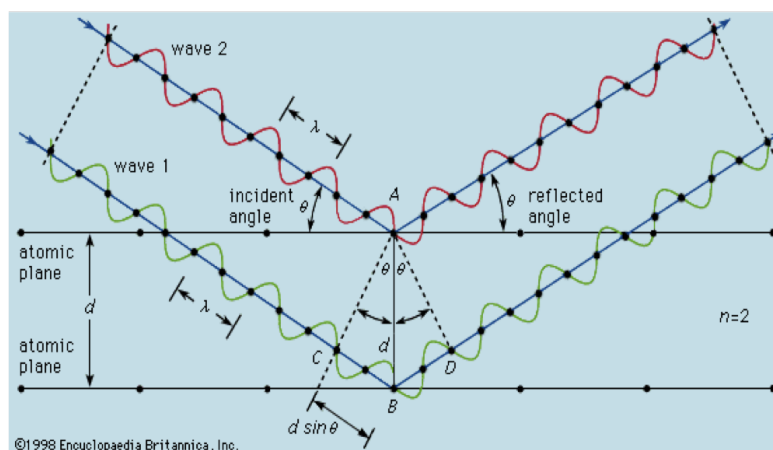


Figura B.4: Riflessione di raggi X incidenti su due piani reticolari

B.1 Diffrazione da Polveri

Un esperimento di diffrazione di raggi X consiste nell'irraggiamento di un cristallo e nella successiva determinazione dell'orientazione per la quale i piani cristallografici soddisfano la condizione di Bragg, ma fissata una lunghezza d'onda della radiazione incidente e impostato un determinato orientamento del cristallo, nulla ci garantisce che esistano dei vettori del reticolo reciproco che possano soddisfare l'equazione B.3.

La determinazione degli angoli di scattering permessi in corrispondenza di una lunghezza d'onda ed un angolo d'incidenza della radiazione fissati può essere fatta, in modo piuttosto semplice, analizzando l'evento di diffusione nel reticolo reciproco mediante la costruzione di Ewald. Questa consiste nel costruire una sfera di raggio $\frac{1}{\lambda}$ al centro della quale si trova il cristallo come rappresentato in figura B.5, l'origine del reticolo reciproco (000) viene posta nell'intersezione tra la sfera e il prolungamento passante per il centro del vettore \vec{S}_0 che indica la direzione della radiazione incidente.

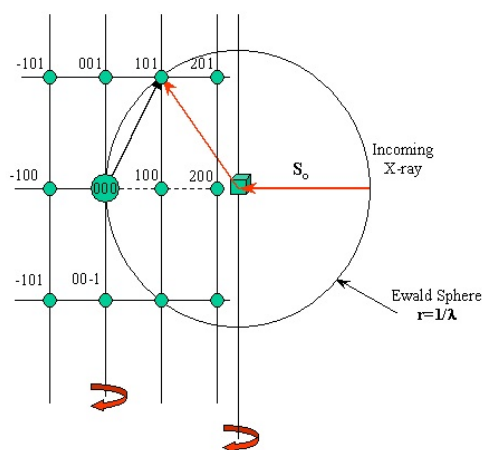


Figura B.5: La sfera di Ewald

Solo i punti del reticolo reciproco che cadono sulla circonferenza sono quelli che rappresentano piani per i quali si ha interferenza costruttiva, tramite questi punti si risale quindi alla direzione dei raggi diffratti.

Dal punto di vista sperimentale la distribuzione angolare dei picchi di diffrazione si può ottenere mediante differenti tecniche.

Metodo del cristallo rotante che si applica ad un monocristallo posto in rotazione. A causa della rotazione differenti punti del reticolo reciproco cadranno sulla superficie della sfera di Ewald dando quindi diffrazione.

Metodo di Laue che consiste nel variare la lunghezza d'onda della radiazione incidente, ovvero questo equivale a far variare il diametro delle sfera di Ewald, figura B.5.

Metodo delle polveri che consiste nel sottoporre a irraggiamento una polvere policristallina. Il pattern di diffrazione risultante sarà in questo caso dato dalla sovrapposizione di un numero elevato di pattern, ciascuno dei quali sarà generato da un monocristallo orientato a caso rispetto alla direzione della radiazione incidente. I pattern di diffrazione da polveri possono essere ottenuti mediante la tecnica di *Debye-Scherrer* schematizzata in figura B.6. Essa consente di raccogliere contemporaneamente l'intero pattern di diffrazione mediante una lastra fotografica, o un altro rivelatore, che circonda il campione mentre quest'ultimo viene irraggiato lungo una precisa direzione.

Il pattern di diffrazione da polveri può essere ottenuto anche con un'altra tecnica detta di *Bragg-Brentan* che, nella configurazione $\theta-\theta$ di cui parleremo a breve, è stata utilizzata per le misure esposte in questo lavoro.

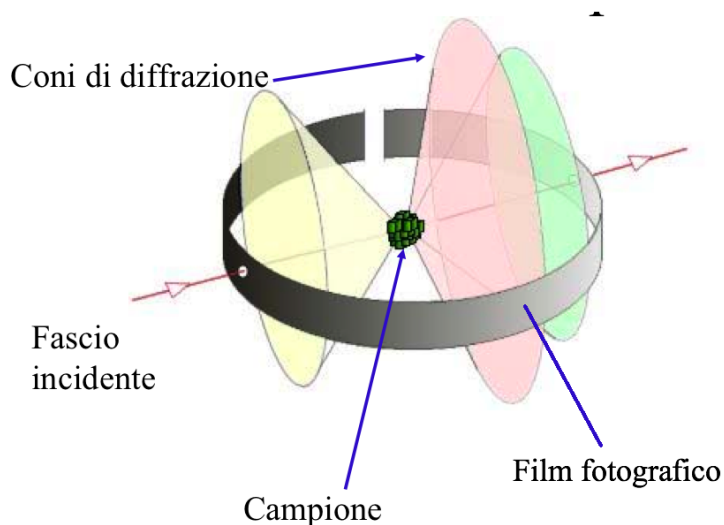


Figura B.6: Apparato sperimentale per tecnica Debye-Scherrer

B.2 Diffrattometri Bragg-Brentano

I principali componenti di un diffrattometro Bragg-Brentano sono illustrati in figura B.7 e sono essenzialmente tre: la sorgente di raggi X, il portacampione e il rivelatore. Una serie di apparati accessori, monocromatori, fenditure e fenditure collimatrici, viene di volta in volta utilizzata per focalizzare e collimare i fasci.

La tecnica Bragg-Brentano consiste nel variare l'angolo d'incidenza del fascio e quello del rivelatore. In pratica viene applicata utilizzando due configurazioni differenti: nella prima rappresentata in figura B.8 (a) e detta configurazione $\theta - \theta$, vengono fatti variare simultaneamente e con continuità l'angolo d'incidenza della radiazione e quello del rivelatore, mentre nella seconda, figura B.8(b), detta configurazione $\theta - 2\theta$ la rotazione vede coinvolto il campione e il rivelatore.

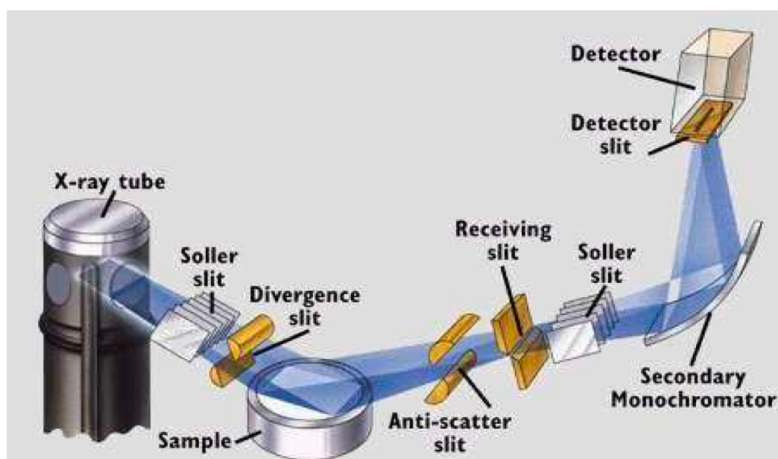


Figura B.7: Diffrattometro Bragg-Brentano

Sorgente di raggi X è costituita da un filamento, tipicamente di W , che per effetto termoionico emette degli elettroni successivamente accelerati mediante un'alta differenza di potenziale e fatti incidere su un bersaglio metallico, solitamente vengono utilizzati Rame o Molibdeno. L'effetto è quello di provocare l'espulsione di elettroni dai livelli di core degli atomi bersaglio generando la conseguente l'emissione di raggi X con uno spettro caratteristico del metallo di cui è costituita la lastra bersaglio. Come si può notare in figura B.9 (a), che mostra lo spettro di emissione del Mo , oltre i picchi corrispondenti alle lunghezze d'onda caratteristiche K_{α} e K_{β} , è presente

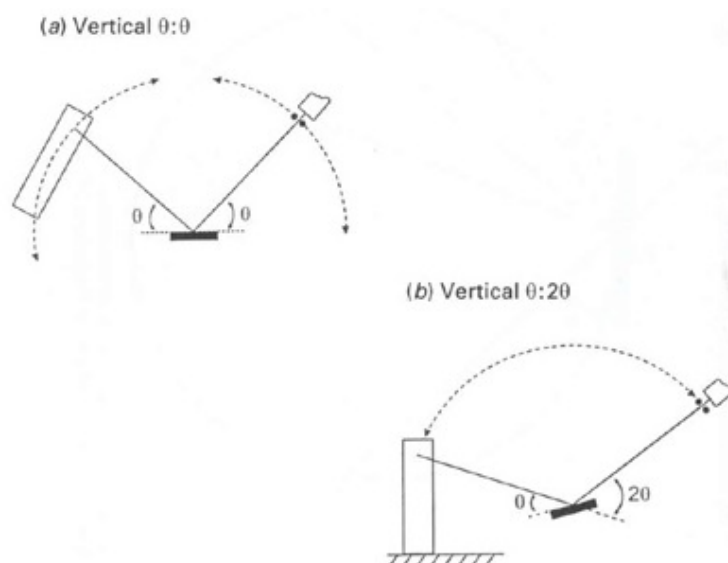


Figura B.8: Configurazioni di Bragg-Brentano

a lunghezze d'onda minori uno spettro continuo di emissione detto radiazione di frenamento¹.

Per le misure si utilizza la sola radiazione $K_{\alpha 1}$ che corrisponde alla riga più intensa e per eliminare gli altri contributi vengono utilizzati dei monocromatori il cui effetto è riportato in figura B.9 (b).

Portacampione viene posizionato su un sistema che, nel caso di configurazione $\theta - 2\theta$, ne consente l'orientazione variabile rispetto al fascio. Da un punto di vista pratico la configurazione $\theta - \theta$ a campione fisso risulta più complessa sotto il profilo costruttivo in quanto occorre far ruotare sorgente e rivelatore di raggi X, ma essa risulta indispensabile quando si vogliono utilizzare accessori quali portacampioni ad atmosfera controllata e/o ad alta temperatura.

Rivelatore nei moderni diffrattometri è generalmente costituito da uno scintillatore accoppiato ad un fotomoltiplicatore o da altri sistemi a semiconduttore. Questi sistemi hanno soppiantato le lastre fotografiche che pur permettendo un'alta risoluzione non forniscono una misura accurata dell'intensità diffratta. Uno svantaggio dei rivelatori a scintillazione era rappresentato dal fatto che essi potevano eseguire solo misure puntuali, ma al momento

¹Comunemente nota come radiazione Bremsstrahlung

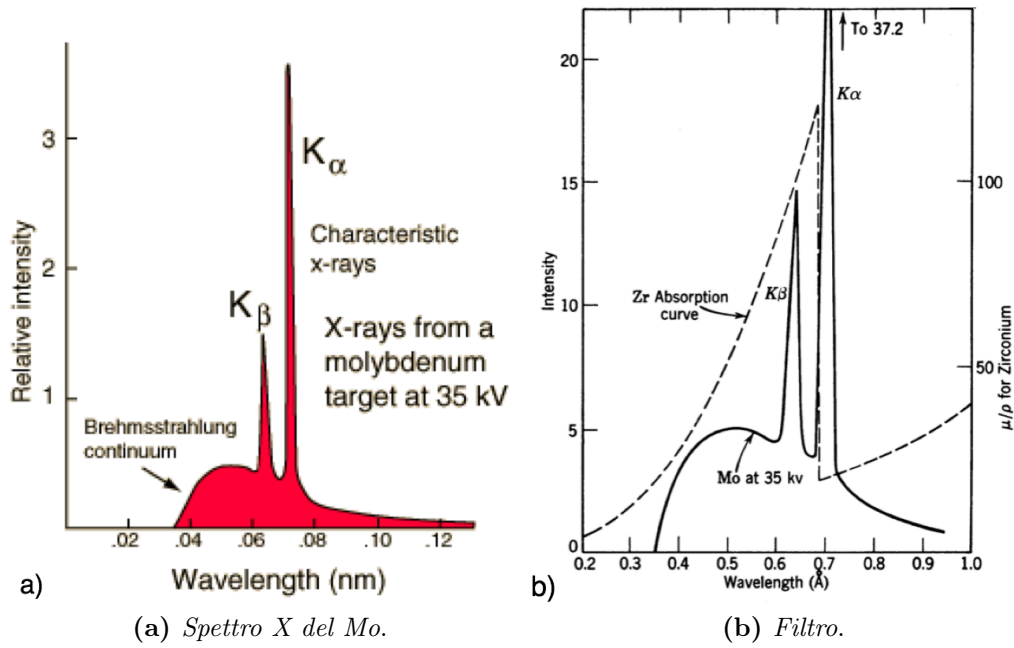


Figura B.9: Spettro X Mo con e senza monocromatore

esistono anche diffrattometri dotati di rivelatori lineari che, registrando contemporaneamente segnali relativi ad un certo range angolare, consentono una sensibile diminuzione dei tempi di acquisizione dell'intero pattern.

Appendice C

Misure Magnetiche

C.1 Misure SQUID

L'elemento base di un **SQUID**, schematicamente rappresentato nella figura C.1, è un anello superconduttore con due giunzioni Josephson indicate con X e W , esse presentano un valore di corrente critica i_C che risulta essere molto minore del valore della corrente che circolerebbe nell'anello in assenza delle giunzioni.

Il funzionamento di uno **SQUID** è basato su due concetti: la nozione di coerenza della funzione d'onda che descrive le coppie di Cooper in un superconduttore e l'effetto di una giunzione Josephson sulla suddetta funzione d'onda.

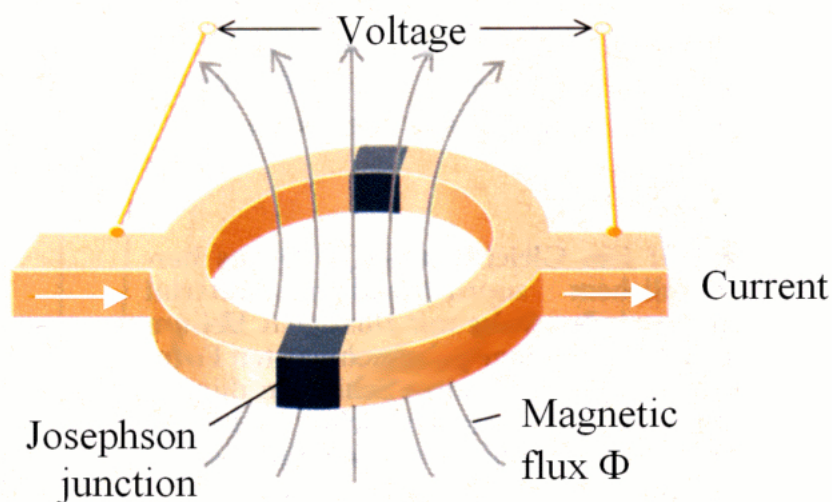


Figura C.1: Interferometro Quantico a Superconduttore

Le giunzioni hanno quindi l'effetto di limitare la corrente i che può circolare nell'anello e, come conseguenza, di mantenere piccolo il momento delle coppie di Cooper e grande il valore loro della funzione d'onda λ . In assenza di campo magnetico ciò farà sì che la differenza di fase tra le correnti che circolano nelle le due parti del superconduttore risulterà talmente piccola da poter essere trascurabile. In presenza di un campo magnetico avremmo quindi una differenza di fase tra le correnti che, vista la trascurabilità del contributo dovuto alle giunzioni, sarà interamente attribuibile al campo magnetico stesso.

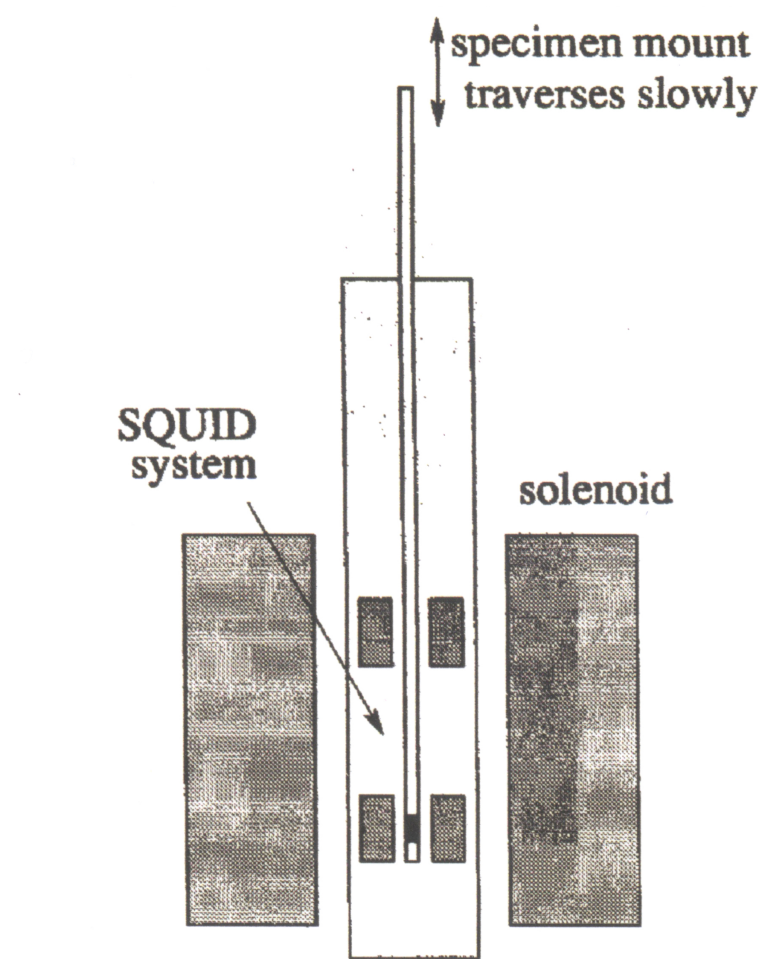


Figura C.2: Schema di magnetometro SQUID

Lo schema di un magnetometro SQUID è riportato in figura C.2. Tutto il sistema è immerso in elio. Durante la misura il campione viene fatto scorrere a velocità costante in prossimità dell'anello SQUID e il flusso attraverso quest'ultimo viene integrato nel tempo. La magnetizzazione è misurata in funzione della temperatura che viene fatta variare tramite degli scambiatori

resistivi posti all'interno della camera contenente il campione immerso nel gas di scambio posto a contatto con un serbatoio esterno contenente elio liquido. Le misure di suscettività *a. c.* sono svolte utilizzando un ponte a mutua induttanza integrato nello stesso SQUID.

C.2 Misure Mössbauer

L'effetto Mössbauer [156, 157] consiste nell'emissione o nell'assorbimento risonante senza rinculo di raggi γ da parte di un nucleo atomico legato ad un reticolo cristallino. Consideriamo un nucleo eccitato, a riposo nello spazio vuoto: secondo le leggi di conservazione quando si verifica il processo di emissione γ da parte di un nucleo, questo acquista una quantità di moto uguale in modulo ma in verso opposto a quella del fotone emesso. L'energia di rinculo è data da

$$E_{rinc} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (C.1)$$

dove E_γ è l'energia di transizione, ovvero quella del fotone γ emesso, M la massa del nucleo atomico e c la velocità della luce.

Di conseguenza, la riga di emissione è centrata sul valore

$$E = E_\gamma - \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (C.2)$$

Ad esempio, nel caso del ^{57}Fe l'energia di rinculo è di circa $2 \times 10^{-3} \text{ eV}$ per l'emissione di un fotone da 14.4 keV . In base al principio di indeterminazione di Heisenberg l'incertezza sull'energia del fotone emesso, cioè la larghezza di riga naturale, è di circa $5 \times 10^{-9} \text{ eV}$. Da ciò consegue che la variazione energetica subita dal fotone per effetto del rinculo, essendo molto maggiore della larghezza di riga naturale, impedisce che lo stesso fotone possa venire assorbito da un nucleo identico che si trovi allo stato fondamentale.

Consideriamo ora il processo inverso, ossia quello di assorbimento di un quanto γ con eccitazione di un nucleo libero dallo stato fondamentale ad uno eccitato. In questo caso per avere assorbimento l'energia del fotone deve essere pari a

$$E = E_\gamma + \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (C.3)$$

In generale quindi, sotto le condizioni sopra riportate, per effetto del rinculo la sovrapposizione delle righe di emissione e di assorbimento è trascurabile e, in queste condizioni sperimentali, l'assorbimento risonante non può avere luogo. Se però i nuclei che emettono o che assorbono i fotoni γ si trovano in un solido cristallino, esiste una probabilità per il nucleo di emettere o di assorbire raggi γ di energia uguale a quella di transizione nucleare. In altre parole è possibile l'assorbimento risonante nucleare senza rinculo di raggi γ . Questo fenomeno è detto *Effetto Mössbauer*. Se i nuclei sorgente e assorbitore

sono posti in sostanze diverse, oppure si trovano in condizioni fisiche differenti, in generale le posizioni delle righe di emissione e di assorbimento non sono coincidenti. Di conseguenza, poiché le larghezze di riga sono molto piccole, l'assorbimento risonante non può avvenire. Le piccole variazioni di energia possono essere tuttavia rivelate con l'aiuto dell'effetto Doppler: un moto della sorgente, o dell'assorbitore, dei fotoni γ con velocità dell'ordine di pochi $\frac{mm}{s}$ consente di rendere l'energia del fotone emesso uguale all'energia di risonanza dell'assorbitore. Poiché le transizioni tra stati energetici nucleari sono estremamente sensibili all'ambiente locale nel quale si trovano gli atomi che assorbono, la spettroscopia che si basa sull'effetto Mössbauer consente di indagare con efficacia le differenti condizioni in cui si trovano gli atomi di un dato materiale.

Lo studio dell'effetto Mössbauer nel ^{57}Fe è utile per comprendere come avvenga il fenomeno appena descritto; al contempo le misure di spettroscopia Mössbauer riportate nel presente lavoro sono state svolte utilizzando l'assorbimento da parte di atomi di ^{57}Fe . La figura C.3 riporta uno schema delle transizioni coinvolte: in rosso è rappresentata la transizione effettivamente utilizzata.

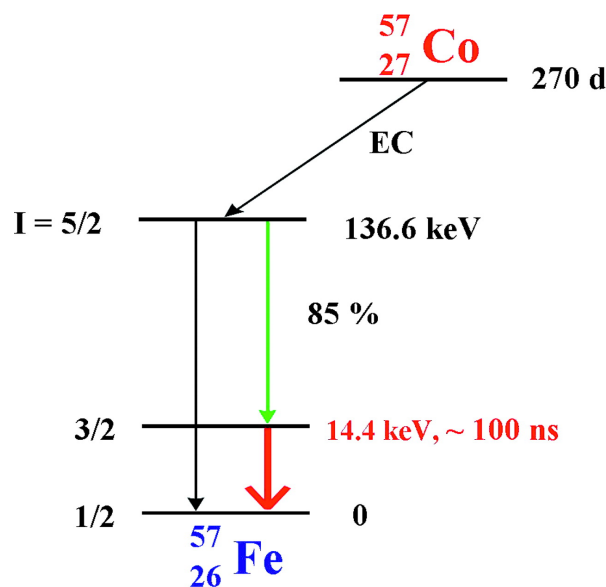


Figura C.3: Transazioni nucleari del ^{57}Fe . La transizione utilizzata è caratterizzata dai seguenti parametri: energia $E_\gamma = 14.4 \text{ keV}$, tempo di vita $\tau \approx 10^{-7} \text{ s}$, larghezza naturale di riga $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \approx 10^{-8} \text{ eV}$, rapporto $\frac{\Gamma}{E} \approx 10^{-12}$.

L'energia dei fotoni γ utilizzati nella transizione γ del ^{57}Fe è pari a 14.4 keV . La quantità di moto \mathbf{p} del fotone è dunque determinata dalla relazione $\mathbf{pc} = 14.4 \text{ keV}$.

Tale quantità di moto è uguale e contraria in verso a quella acquistata dal nucleo per effetto della conservazione della quantità di moto iniziale. L'energia di rinculo, nel caso di atomi liberi, può essere calcolata a partire dal momento utilizzando la seguente equazione

$$E_{rinc} = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{p^2}{2M} = \frac{p^2c^2}{2Mc^2} \approx 0.002 \text{ eV} \quad (\text{C.4})$$

Il ^{57}Co , che può trovarsi in lega con ferro, rodio o palladio, è l'isotopo che abitualmente si utilizza per generare il ^{57}Fe necessario per la spettroscopia Mössbauer del ferro. Esso decade mediante la cattura K nello stato 136.4 keV del ^{57}Fe , $I = \frac{5}{2}$ con un tempo di dimezzamento di 270 giorni .

Dopo un tempo di circa 10^{-8} s questo livello decade a sua volta con l'emissione γ di 122.2 keV al livello 14.4 keV ($I = \frac{3}{2}$). Il livello 14.4 keV del ^{57}Fe è quello usato per la spettroscopia Mössbauer. Dopo $9.8 \times 10^{-8} \text{ s}$ il livello 14.4 keV decade attraverso conversione interna o emissione γ di 14.4 keV allo stato fondamentale ($I = \frac{1}{2}$).

Se il campione che assorbe si trova in uno stato di coordinazione differente da quello della sorgente dei fotoni γ esso avrà energia d'assorbimento risonante leggermente diversa. Questo fatto può essere compreso qualitativamente considerando che le funzioni d'onda degli elettroni negli orbitali s non hanno valore nullo sul nucleo, cosicché esse interagiscono con esso e ne alterano i livelli energetici. Inoltre bisogna tenere conto del fatto che più elettroni sono presenti sugli orbitali d , maggiore sarà l'effetto che essi avranno nello schermare il nucleo dagli orbitali s , forzando questi ultimi ad espandersi e a ridurre così la propria densità sul nucleo. In questa maniera l'aggiunta di elettroni negli orbitali d può mutare l'energia di assorbimento. Tale effetto è detto shift isomerico IS^1 e viene misurato rispetto a quello del ferro naturale in un sottile foglio di calibrazione per il quale si definisce $\text{IS} = 0$.

Inoltre, se il nucleo possiede un alto momento di quadrupolo e viene posto in un campo elettrico che varia spazialmente, allora vi può essere uno splitting delle righe spettrali, e in tal caso si parla di splitting di quadrupolo.

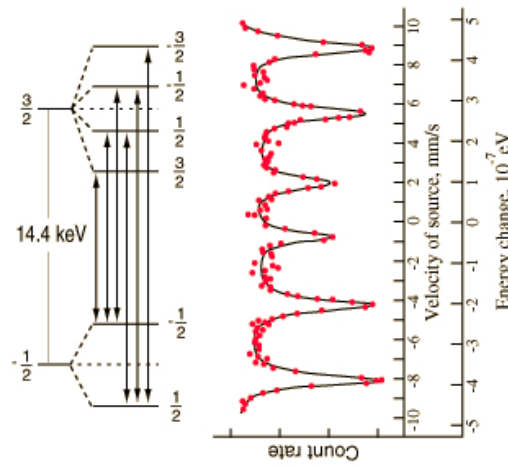
Quando si applica un campo magnetico al sistema si elimina la degenerazione dei livelli nucleari (effetto Zeeman magnetico) con la conseguente comparsa di molteplicità di righe spettrali, come si può osservare in figura C.4. I livelli energetici si dividono per effetto Zeeman in corrispondenza dei valori: $I = \frac{1}{2}$, $m = \pm\frac{1}{2}$; $I = \frac{3}{2}$, $m = \pm\frac{1}{2}$; $I = \frac{3}{2}$, $m = \pm\frac{3}{2}$ dando luogo alle sei righe di transizione permesse.

Come già accennato, la regolazione delle energie di assorbimento viene realizzata utilizzando l'effetto Doppler: l'assorbitore o la sorgente, come nel

¹Isomer Shift

Tabella C.1: Shift isomerici del ferro

Configurazione degli orbitali d	Shift Isomerico IS $\frac{mm}{s}$	Stato di ossidazione
d^2	$-0.9 \sim -0.8$	Fe^{6+}
d^4	$-0.2 \sim 0.0$	Fe^{4+}
basso spin, d^5 , d^6	$-0.0 \sim +0.3$	Fe^{2+} , Fe^{3+}
alto spin, d^5	$+0.3 \sim +0.7$	Fe^{3+}
alto spin, d^6	$+1.0 \sim +1.5$	Fe^{2+}

Figura C.4: Splitting Zeeman del ^{57}Fe

caso dell'apparato da noi utilizzato, è soggetta a movimento con velocità v variabile. Questo consente di far variare l'energia di assorbimento dei fotoni emessi (e dunque assorbiti) secondo la relazione che esprime lo shift Doppler dell'energia:

$$E = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (C.5)$$

dove E_0 è l'energia emessa quando il nucleo è a riposo e v è la velocità del movimento.

Elenco delle figure

1.1	Schema della Sintesi Aerogel	7
2.1	Rappresentazione schematica dei momenti magnetici	12
2.2	Rotazione del momento magnetico nelle pareti di Bloch	13
2.3	Domini magnetici e pareti di Bloch	14
2.4	Coercitività vs diametro particellare	15
2.5	Nanoparticella con anisotropia uniassiale	17
2.6	Energia anisotropica vs θ	17
2.7	Energia anisotropica in campo magnetico vs θ	20
2.8	Curve di magnetizzazione ZFC-FC	24
2.9	Ciclo d'isteresi di un materiale ferri- o ferromagnetico	29
2.10	GUI del software di fitting	40
2.11	Schermata finale del programma di fitting	41
2.12	Grafico M_{ZFC} curva sperimentale vs curva fittata	42
2.13	Spettri Mössbauer	45
3.1	Low-Angle XRD della SiO_2 SBA16 pura	50
3.2	Low-Angle XRD della silice impregnata	51
3.3	Pattern XRD dei campioni calcinati a $500\text{ }^\circ C$	52
3.4	Pattern XRD dei campioni ridotti in flusso di H_2 a $800\text{ }^\circ C$	53
3.5	Immagine TEM della silice SBA16	57
3.6	Immagini TEM dei campioni calcinati a $500\text{ }^\circ C$	60
3.7	Immagini TEM dei campioni ridotti in flusso H_2 a $800\text{ }^\circ C$	61
3.8	Immagini TEM dei campioni ridotti in flusso H_2 a $800\text{ }^\circ C$	62
3.9	Distribuzione diametri nanoparticellari	63
3.10	Immagini HRTEM del campione $Fe_1Co_1R800M4$	65
3.11	Immagini HRTEM del campione $Fe_1Co_1R800M4$	66
3.12	EDXS-HAADF del campione $Fe_1Co_1R800M4$	69
3.13	Portacampioni tomografico	71
3.14	Immagini TEM del campione $Fe_1Co_1R800M4$	73
3.15	Vista 3D di un frammento del campione $Fe_1Co_1R800M4$	73

3.16	Vista 3D di un frammento del campione $Fe_1Co_1R800M4$. . .	74
3.17	Piani secanti un frammento del campione $Fe_1Co_1R800M4$. .	75
3.18	Piani secanti vista 2D	75
3.19	Curve di magnetizzazione $M_{ZFC}-M_{FC}$	76
3.20	Curva di magnetizzazione M_{TRM}	77
3.21	Curva $\frac{-dM_{TRM}}{dT}$	78
3.22	Ciclo d'isteresi del campione $Fe_1Co_1R800M4$	80
3.23	Immagini CNT	84
4.1	Patterns XRD	90
4.2	Immagini bright field e dark field	92
4.3	Curve $M_{ZFC}-M_{FC}$	97
4.4	Cicli d'isteresi	99
4.5	Curve M_{TRM}	102
4.6	Curve $-\frac{d(M_{FC}-M_{ZFC})}{dT}$	103
4.7	Curve di magnetizzazione ZFC <i>a. c.</i>	105
4.8	Spettri Mössbauer	109
4.9	$\ln\tau_m$ vs T_B	111
4.10	$\ln\tau_m$ vs $\frac{1}{T_B}$	112
4.11	Curve $M_{ZFC} - M_{FC}$ sperimentali vs fittate ($ZFOT900H1$) . .	114
4.12	Curve $M_{ZFC} - M_{FC}$ sperimentali vs fittate ($ZFOT750H6$) . .	115
4.13	Curve $M_{ZFC} - M_{FC}$ sperimentali vs fittate ($ZFOT750H1$) . .	116
A.1	Scattering elastico di elettroni	123
A.2	Effetto massa ed effetto spessore	123
A.3	Sezione di un TEM	124
A.4	Funzionamento della lente C2	126
A.5	Portacampione TEM	127
A.6	Modalità Contrasto d'Ampiezza	129
A.7	Contrasto di Diffrazione	130
A.8	Metodi Dark Field	132
A.9	Schema del detector HAADF	136
A.10	Principi della ricostruzione 3D	141
B.1	Scattering di onde	146
B.2	Radiazione incidente e diffratta	146
B.3	Coni di Laue	147
B.4	Riflessione di raggi X incidenti su due piani reticolari	148
B.5	La sfera di Ewald	149
B.6	Apparato sperimentale per tecnica Debye-Scherrer	150
B.7	Diffrattometro Bragg-Brentano	151

B.8	Configurazioni di Bragg-Brentano	152
B.9	Spettro X Mo con e senza monocromatore	153
C.1	Interferometro Quantico a Superconduttore	155
C.2	Schema di magnetometro SQUID	156
C.3	Transizioni nucleari del ^{57}Fe	159
C.4	Splitting Zeeman del ^{57}Fe	161

Elenco delle tabelle

3.1	Campioni Fe_xCo_{1-x}/SiO_2 SBA16 caratterizzati	48
3.2	Diametri medi da analisi XRD	54
3.3	Diametri medi da analisi TEM	57
3.4	Tomografia elettronica: angoli di acquisizione delle immagini	72
3.5	Parametri ricavati dal ciclo d'isteresi	81
3.6	$Fe_1Co_1R800M4$ vs $F1C1 - 5$	81
4.1	Campioni $ZnFe_2O_4/SiO_2$ aerogel caratterizzati	88
4.2	Diametri medi da analisi XRD	89
4.3	Diametri medi da analisi TEM	91
4.4	Riepilogo dei dati magnetici	94
4.5	Valori di K_A ricavati da ZFC	96
4.6	Temperature massime ZFC <i>a. c.</i>	104
4.7	Parametri Mössbauer	107
4.8	Riepilogo dei valori di K_A e τ_0	112
4.9	Risultati del fitting delle $M_{ZFC} - M_{FC}$ ($ZFOT900H1$)	114
4.10	Risultati del fitting delle $M_{ZFC} - M_{FC}$ ($ZFOT750H6$)	115
4.11	Risultati del fitting delle $M_{ZFC} - M_{FC}$ ($ZFOT750H1$)	116
C.1	Shift isomerici del ferro	161

Elenco degli acronimi

ADF	Annular Dark Field	135
CCD	Charge-Couple Device	128
CCVD	Catalytic Carbon Vapour Deposition	83
CDF	Centered Dark Field	133
CLI	Command Line Interface	39
CMOS	Complementary Metal-Oxide Semiconductor	128
CNT	Carbon NanoTubes	83
EDP	Electron Diffraction Pattern	85
EDXS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	67
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	135
ET	Electron Tomography	70
FC	Field Cooling	24
FORTTRAN	FORmula TRANslation	38
FWHM	Full Width at Half Maximum	106
GMF	Gruppo Materiali Funzionali	4
GUI	Graphical User Interface	39
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field imaging	67
HMF	Hyperfine Magnetic Field	106
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy	64
IS	Isomer Shift	160
MCM-41	Mobil Catalytic Material No. 41	3
OL	Objective Lens	127
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida	23
SAED	Selected Area Electron Diffraction	128

SBA15	Santa Barbara Amorphous type 15.....	3
SBA16	Santa Barbara Amorphous type 16.....	2
SEM	Scanning Electron Microscopy	135
SIRT	Simultaneous Iterative Reconstruction Technique	72
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device	32
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy	64
TAC	Tomografia Assiale Computerizzata	140
TEM	Transmission Electron Microscopy	36
TRM	ThermoRemanent Magnetization	31
WBP	Weighted Back-Project.....	72
XRD	X-Ray Diffraction	36
ZAF	Z(atomic number) Absorption Fluorescence	138
ZFC	Zero Field Cooling	24

Bibliografia

- [1] Yanchen Hu, Jing Wang, Zhuangzhi Zhi, Tongying Jiang, and Siling Wang. Facile synthesis of 3d cubic mesoporous silica microspheres with a controllable pore size and their application for improved delivery of a water-insoluble drug. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1):410 – 417, 2011.
- [2] Kirill V. Kovtunov, Irene E. Beck, Valery I. Bukhtiyarov, and Igor V Koptuyug. Observation of parahydrogen-induced polarization in heterogeneous hydrogenation on supported metal catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(8):1492–1495, 2008.
- [3] El-Refaie Kenawy, S. D. Worley, and Roy Broughton. The chemistry and applications of antimicrobial polymers: a state-of-the-art review. *Biomacromolecules*, 8(5):1359–1384, 2007. PMID: 17425365.
- [4] Amanda J. Haes and Richard P. Van Duyne. A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(35):10596–10604, 2002. PMID: 12197762.
- [5] E. Thirumal, D. Prabhu, K. Chattopadhyay, and V. Ravichandran. Magnetic, electric and dielectric properties of feco alloy nanoparticles dispersed in amorphous matrix. *physica status solidi (a)*, 207(11):2505–2510, 2010.
- [6] László Vanyorek, Danilo Loche, Hajnalka Katona, Maria Francesca Casula, Anna Corrias, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, and Imre Kiricsi. Optimization of the catalytic chemical vapor deposition synthesis of multiwall carbon nanotubes on feco(ni)/sio2 aerogel catalysts by statistical design of experiments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13):5894–5902, 2011.

- [7] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, and M.M. Bettahar. Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine. *Journal of Catalysis*, 221(2):325 – 334, 2004.
- [8] Graham J. Hutchings. Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis. *Chem. Commun.*, pages 1148–1164, 2008.
- [9] Vitaly L. Budarin, James H. Clark, Rafael Luque, Duncan J. Macquarrie, and Robin J. White. Palladium nanoparticles on polysaccharide-derived mesoporous materials and their catalytic performance in c-c coupling reactions. *Green Chem.*, 10:382–387, 2008.
- [10] Xiaoge Hu and Shaojun Dong. Metal nanomaterials and carbon nanotubes-synthesis, functionalization and potential applications towards electrochemistry. *J. Mater. Chem.*, 18:1279–1295, 2008.
- [11] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. M. Martínez-Agudo, and P. Amorós. Mn₁₂ single-molecule magnets incorporated into mesoporous mcm-41 silica. *Polyhedron*, 22(14–17):2395–2400, 7 2003.
- [12] Adam F. Gross, Michael R. Diehl, Kristen C. Beverly, Erik K. Richman, and Sarah H. Tolbert. Controlling magnetic coupling between cobalt nanoparticles through nanoscale confinement in hexagonal mesoporous silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(23):5475–5482, 2003.
- [13] Plinio Innocenzi, Luca Malfatti, Tongjit Kidchob, and Paolo Falcaro. Order-disorder in self-assembled mesostructured silica films: A concepts review. *Chemistry of Materials*, 21(13):2555–2564, 2009.
- [14] Dongyuan Zhao, Qisheng Huo, Jianglin Feng, Bradley F. Chmelka, and Galen D. Stucky. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24):6024–6036, 1998.
- [15] Ji Zhu, Zoltan Kónya, Victor F. Puentes, Imre Kiricsi, C. X. Miao, Joel W. Ager, A. Paul Alivisatos, and Gabor A. Somorjai. Encapsulation of metal (au, ag, pt) nanoparticles into the mesoporous sba-15 structure. *Langmuir*, 19(10):4396–4401, 2003.

- [16] Andrea Salis, Daniela Meloni, Stefania Ligas, Maria F. Casula, Maura Monduzzi, Vincenzo Solinas, and Emil Dumitriu. Physical and chemical adsorption of mucor javanicus lipase on sba-15 mesoporous silica. synthesis, structural characterization, and activity performance. *Langmuir*, 21(12):5511–5516, 2005.
- [17] D. Barreca, W.J. Blau, F.C. Dillon, J.D. Holmes, C. Kufazvinei, M.A. Morris, T.R. Spalding, and E. Tondello. Mesoporous silicas impregnated with cobalt and nickel oxide nanoparticles and the growth of carbon nanotubes there from. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(7):3333–3342, 2008.
- [18] Michal Kruk and Chin Ming Hui. Thermally induced transition between open and closed spherical pores in ordered mesoporous silicas. *Journal of the American Chemical Society*, 130(5):1528–1529, 2008.
- [19] Rafal M. Grudzien, Bogna E. Grabicka, and Mietek Jaroniec. Effective method for removal of polymeric template from sba-16 silica combining extraction and temperature-controlled calcination. *J. Mater. Chem.*, 16:819–823, 2006.
- [20] R.M. Grudzien, B.E. Grabicka, and M. Jaroniec. Adsorption studies of thermal stability of sba-16 mesoporous silicas. *Applied Surface Science*, 253(13):5660 – 5665, 2007. Sixth International Symposium on Effects of surface heterogeneity in adsorption and catalysis on solids.
- [21] Young Kyu Hwang, Jong-San Chang, Young-Uk Kwon, and Sang-Eon Park. Microwave synthesis of cubic mesoporous silica sba-16. *Microporous and Mesoporous Materials*, 68(1–3):21 – 27, 2004.
- [22] Humphrey H. P. Yiu, Hong-jun Niu, Ellen Biermans, Gustaaf van Tendeloo, and Matthew J. Rosseinsky. Designed multifunctional nanocomposites for biomedical applications. *Advanced Functional Materials*, 20(10):1599–1609, 2010.
- [23] Eric M. Rivera-Muñoz and Rafael Huirache-Acuña. Sol gel-derived sba-16 mesoporous material. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(9):3069–3086, 2010.
- [24] Liyu Li, David L. King, Jun Liu, Qisheng Huo, Kake Zhu, Chongmin Wang, Mark Gerber, Don Stevens, and Yong Wang. Stabilization of metal nanoparticles in cubic mesostructured silica and its application in regenerable deep desulfurization of warm syngas. *Chemistry of Materials*, 21(22):5358–5364, 2009.

- [25] Asma Tufail Shah, Baoshan Li, and Zaki Eldin Ali Abdalla. Direct synthesis of ti-containing sba-16-type mesoporous material by the evaporation-induced self-assembly method and its catalytic performance for oxidative desulfurization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2):707 – 711, 2009.
- [26] A. E. Barrón Cruz, J. A. Melo Banda, Hernández Mendoza, C. E. Ramos-Galvan, M. A. Meraz Melo, and Domínguez Esquivel. Pt and ni supported catalysts on sba-15 and sba-16 for the synthesis of biodiesel. *Catalysis Today*, 166(1):111–115, 5 2011.
- [27] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, and J.L.G. Fierro. Comparison of the morphology and hds activity of ternary co-mo-w catalysts supported on p-modified sba-15 and sba-16 substrates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1–2):168 – 184, 2009.
- [28] C.V. Loricera, B. Pawelec, A. Infantes-Molina, M.C. Álvarez-Galván, R. Huirache-Acuña, R. Nava, and J.L.G. Fierro. Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided comow/sba-15(16) catalysts. *Catalysis Today*, 172(1):103 – 110, 2011. Catalysis in Iberoamerica. Selected Papers from XXII Iberoamerican Congress on Catalysis.
- [29] Balasamy Rabindran Jermy, Sang-Yun Kim, Kanattukara Vijayan Bineesh, Manickam Selvaraj, and Dae-Won Park. Easy route for the synthesis of fe-sba-16 at weak acidity and its catalytic activity in the oxidation of cyclohexene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 121(1–3):103 – 113, 2009.
- [30] Gengfeng Zheng, Haoguo Zhu, Qian Luo, Yaming Zhou, and Dongyuan Zhao. Chemical vapor deposition growth of well-aligned carbon nanotube patterns on cubic mesoporous silica films by soft lithography. *Chemistry of Materials*, 13(7):2240–2242, 2001.
- [31] Limin Huang, Shalom J. Wind, and Stephen P. O’Brien. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes from an ordered mesoporous silica template. *Nano Letters*, 3(3):299–303, 2003.
- [32] K. Shi, Y. Chi, H. Yu, B. Xin, and H. Fu. Controlled growth of mesostructured crystalline iron oxide nanowires and fe-filled carbon nanotube arrays templated by mesoporous silica sba-16 film. *J Phys Chem B*, 109(7):2546–2551, 02 2005.

- [33] D. Carta, M.F. Casula, A. Corrias, A. Falqui, A. Dombovari, A. Galos, and Z. Konya. One-step preparation of feco nanoparticles in a sba-16 matrix as catalysts for carbon nanotubes growth. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(8):6735–6746, 2011.
- [34] E. Di Fabrizio, G. Mazzone, C. Petrillo, and F. Sacchetti. Spin density of ordered feco: A failure of the local-spin-density approximation. *Phys. Rev. B*, 40:9502–9507, 1989.
- [35] Landolt-Bornstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Springer New York, 1979.
- [36] A. Díaz-Ortiz, R. Drautz, M. Fähnle, H. Dosch, and J. M. Sanchez. Structure and magnetism in bcc-based iron-cobalt alloys. *Phys. Rev. B*, 73:224208, Jun 2006.
- [37] R. S. Sundar and S. C. Deevi. Soft magnetic feco alloys: alloy development, processing, and properties. *International Materials Reviews*, 50(3):157–192, 2005-06-01T00:00:00.
- [38] T. Sourmail. Near equiatomic feco alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties. *Progress in Materials Science*, 50(7):816 – 880, 2005.
- [39] Guido Ennas, Andrea Falqui, Sergio Marras, Claudio Sangregorio, and Giaime Marongiu. Influence of metal content on size, dispersion, and magnetic properties of iron-cobalt alloy nanoparticles embedded in silica matrix. *Chemistry of Materials*, 16(26):5659–5663, 2004/01/13 2004.
- [40] M. F. Casula, A. Corrias, A. Falqui, V. Serin, D. Gatteschi, C. Sangregorio, C. de Julián Fernández, and G. Battaglin. Characterization of feco-sio₂ nanocomposite films prepared by sol gel dip coating. *Chemistry of Materials*, 15(11):2201–2207, 2003/01/13 2003.
- [41] Alberto Casu, Maria Francesca Casula, Anna Corrias, Andrea Falqui, Danilo Loche, Sergio Marras, and Claudio Sangregorio. The influence of composition and porosity on the magnetic properties of feco-sio₂ nanocomposite aerogels. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(7):1043–1052, 2008.
- [42] Guido Ennas, Andrea Falqui, Giorgio Paschina, and Giaime Marongiu. Iron-cobalt alloy nanoparticles embedded in an alumina xerogel matrix. *Chemistry of Materials*, 17(25):6486–6491, 2005/01/13 2005.

- [43] Anna Corrias, Maria F. Casula, Andrea Falqui, and Giorgio Paschina. Evolution of the structure and magnetic properties of feco nanoparticles in an alumina aerogel matrix. *Chemistry of Materials*, 16(16):3130–3138, 2013/01/13 2004.
- [44] M. F. Casula, G. Concas, F. Congiu, A. Corrias, A. Falqui, and G. Spano. Near equiatomic feco nanocrystalline alloy embedded in an alumina aerogel matrix: Microstructural features and related magnetic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(50):23888–23895, 2013/01/13 2005.
- [45] Daniela Carta, MariaF. Casula, Salvatore Bullita, Andrea Falqui, and Anna Corrias. Iron–cobalt nanocrystalline alloy supported on a cubic mesostructured silica matrix: Feco/sba-16 porous nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research*, 13:3489–3501, 2011.
- [46] Freddy Kleitz, Leonid A. Solovyov, Gopinathan M. Anilkumar, Shin Hei Choi, and Ryong Ryoo. Transformation of highly ordered large pore silica mesophases (fm3m, im3m and p6mm) in a ternary triblock copolymer-butanol-water system. *Chem. Commun.*, pages 1536–1537, 2004.
- [47] Freddy Kleitz, Teresa Czuryzskiewicz, Leonid A. Solovyov, and Mika Lindén. X-ray structural modeling and gas adsorption analysis of cagelike sba-16 silica mesophases prepared in a f127/butanol/h2o system. *Chemistry of Materials*, 18(21):5070–5079, 2006.
- [48] Yuanting Chen, Huimin Lim, Qinghu Tang, Yating Gao, Ting Sun, Qingyu Yan, and Yanhui Yang. Solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol over pd monometallic and au–pd bimetallic catalysts supported on sba-16 mesoporous molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, 380(1–2):55–65, 5 2010.
- [49] S. S. Kistler. Coherent expanded-aerogels. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(1):52–64, 1931.
- [50] GA Nicolaon and SJ Teichner. Préparation des aérogels de silice à partir d’orthosilicate de méthyle en milieu alcoolique et leurs propriétés. *Bull. Soc. Chem. Fr*, 5:1906–1911, 1968.
- [51] AlainC. Pierre. Hystory of sol gel. In Michel A. Aegerter, Nicholas Leventis, and Matthias M. Koebel, editors, *Aerogels Handbook*, chapter 1, pages 3–18. Springer New York, 2011.

- [52] T.M. Tillotson and L.W. Hrubesh. Transparent ultralow-density silica aerogels prepared by a two-step sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145(C):44–50, 1992. cited By (since 1996) 99.
- [53] SM Jones and J Sakamoto. Applications of aerogels in space exploration. In Michel A. Aegerter, Nicholas Leventis, and Matthias M. Koebel, editors, *Aerogels Handbook*, chapter 32. Springer New York, 2011.
- [54] Kawakami Nobuyuki, Yoshito Fukumoto, Takashi Kinoshita, Kohei Suzuki, and Ken-ichi inoue. Preparation of highly porous silica aerogel thin film by supercritical drying. *Japanese journal of applied physics. Pt. 2, Letters*, 39(3):L182–L184, 2000.
- [55] Gregory A. Sprehn, Lawrence W. Hrubesh, John F. Poco, and Pamela H. Sandler. Aerogel-clad optical fiber, November 1997.
- [56] T. Sumiyoshi, I. Adachi, R. Enomoto, T. Iijima, R. Suda, C. Leonidopoulos, D. R. Marlow, E. Prebys, R. Kawabata, H. Kawai, T. Ooba, M. Nanao, K. Suzuki, S. Ogawa, A. Murakami, and M. H. R. Khan. Silica aerogel cherenkov counter for the kek b-factory experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 433(1–2):385–391, 8 1999.
- [57] Y Shikaze, S Orito, T Mitsui, K Yoshimura, H Matsumoto, H Matsunaga, M Nozaki, T Sonoda, I Ueda, and T Yoshida. Large-area scintillator hodoscope with 50 ps timing resolution onboard bess. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 455(3):596–606, 12 2000.
- [58] T Woignier, J Reynes, J Phalippou, J. L Dussossoy, and N Jacquet-Francillon. Sintered silica aerogel: a host matrix for long life nuclear wastes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225(0):353–357, 4 1998.
- [59] Changwa Yao, Qiaoshi Zeng, G. F. Goya, T. Torres, Jinfang Liu, Haiping Wu, Mingyuan Ge, Yuewu Zeng, Youwen Wang, and J. Z. Jiang. Znfe₂o₄ nanocrystals:â synthesis and magnetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(33):12274–12278, 2007.
- [60] Daliya S. Mathew and Ruey-Shin Juang. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, 129(1–3):51 – 65, 2007.

- [61] M Sultan and R Singh. Structural and optical properties of rf-sputtered ZnFe_2O_4 thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(11):115306, 2009.
- [62] Camila S. Xavier, R. A. Candeia, M. I. B. Bernardi, S. J. G. Lima, E. Longo, C. A. Paskocimas, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, and Iêda M. G. Santos. Effect of the modifier ion on the properties of MgFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 pigments. 87(3):709–713, 2007.
- [63] Howon Lee, JiChul Jung, Heesoo Kim, Young-Min Chung, TaeJin Kim, SeongJun Lee, Seung-Hoon Oh, YongSeung Kim, and InKyu Song. Preparation of ZnFe_2O_4 catalysts by a co-precipitation method using aqueous buffer solution and their catalytic activity for oxidative dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene. 122(3-4):281–286, 2008.
- [64] J.A Toledo-Antonio, N Nava, M Martinez, and X Bokhimi. Correlation between the magnetism of non-stoichiometric zinc ferrites and their catalytic activity for oxidative dehydrogenation of 1-butene. *Applied Catalysis A: General*, 234(1-2):137 – 144, 2002.
- [65] Jung-tak Jang, Hyunsoo Nah, Jae-Hyun Lee, Seung-Ho Moon, Min-Gyu Kim, and Jinwoo Cheon. Critical enhancements of MRI contrast and hyperthermic effects by dopant-controlled magnetic nanoparticles. *Angewandte Chemie*, 121(7):1260–1264, 2009.
- [66] An-Hui Lu, E. L. Salabas, and Ferdi Schüth. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8):1222–1244, 2007.
- [67] F.S Li, L Wang, J.B Wang, Q.G Zhou, X.Z Zhou, H.P Kunkel, and G Williams. Site preference of Fe in nanoparticles of ZnFe_2O_4 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 268(3):332 – 339, 2004.
- [68] M K Roy, Bidyut Haldar, and H C Verma. Characteristic length scales of nanosize zinc ferrite. *Nanotechnology*, 17(1):232, 2006.
- [69] J. M. Hastings and L. M. Corliss. Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite. *Rev. Mod. Phys.*, 25:114–119, Jan 1953.
- [70] W. Schiessl, W. Potzel, H. Karzel, M. Steiner, G. M. Kalvius, A. Martin, M. K. Krause, I. Halevy, J. Gal, W. Schäfer, G. Will, M. Hillberg, and R. Wäppling. Magnetic properties of the ZnFe_2O_4 spinel. *Phys. Rev. B*, 53:9143–9152, Apr 1996.

- [71] A. H. MORRISH, Z. W. LI, and J. Z. JIANG. Magnetic structure of zinc-ferrite approaching nanometer sizes. *International Journal of Modern Physics B*, 15(24n25):3312–3316, 2013/02/05 2001.
- [72] G.F Goya and H.R Rechenberg. Magnetic properties of znfe2o4 synthesized by ball milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203(1–3):141 – 142, 1999.
- [73] C N Chinnasamy, A Narayanasamy, N Ponpandian, K Chattopadhyay, H Guérault, and J-M Greneche. Magnetic properties of nanostructured ferrimagnetic zinc ferrite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(35):7795, 2000.
- [74] CN Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guerault, and JM Greneche. Ferrimagnetic ordering in nanostructured zinc ferrite. *Scripta materialia*, 44(8-9):1407–1410, 2001.
- [75] V. Blanco-Gutiérrez, María J. Torralvo-Fernández, and R. Sáez-Puche. Magnetic behavior of znfe2o4 nanoparticles: Effects of a solid matrix and the particle size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(4):1789–1795, 2010.
- [76] Allan H Morrish. *The physical principles of magnetism*, volume 246. Wiley New York, 1965.
- [77] E. Tronc, P. Prene, J. P. Jolivet, F. d’Orazio, F. Lucari, D. Fiorani, M. Godinho, R. Cherkaoui, M. Nogues, and J. L. Dormann. Magnetic behaviour of $\gamma - fe_2o_3$ nanoparticles by mössbauer spectroscopy and magnetic measurements. 95(1):129–148, 1995.
- [78] E. Tronc. Nanoparticles. 18(2-3):163–180, 1996.
- [79] J. L. Dormann, F. D’Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, and M. Noguès. Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of γ -fe₂o₃ nanoparticles with interparticle interactions of various strengths. *Phys. Rev. B*, 53:14291–14297, Jun 1996.
- [80] J.L. Dormann and D. Fiorani. Nanophase magnetic materials: size and interaction effects on static and dynamical properties of fine particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140–144, Part 1(0):415 – 418, 1995. <ce:title>International Conference on Magnetism</ce:title>.

- [81] JL Dormann and D. Fiorani. *Magnetic Properties of Fine Particles: Proceedings of the International Workshop on Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and Their Relevance to Materials Science, Rome, Italy, November 4-8, 1991*. North holland, 1992.
- [82] JL Dormann, L. Bessais, and D. Fiorani. Magnetic dynamics of y-fe 203 nanoparticles. *J. Physics*, 21:2015–2034, 1988.
- [83] JL Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. Nanostructured magnetic materials: Size and interaction effects on magnetic properties of fine particles. *NATO ASI Series E Applied Sciences-Advanced Study Institute*, 260:635–644, 1994.
- [84] M. Hennion, C. Bellouard, I. Mirebeau, J. L. Dormann, and M. Nogues. Dual spin dynamics of small fe particles. *EPL (Europhysics Letters)*, 25(1):43, 1994.
- [85] W.T. Coffey, DSF Crothers, Y.P. Kalmykov, ES Massawe, and JT Waldron. Exact analytic formula for the correlation time of a single-domain ferromagnetic particle. *Physical Review E*, 49(3):1869, 1994.
- [86] L. Bessais, L. Ben Jaffel, and J. L. Dormann. Relaxation time of fine magnetic particles in uniaxial symmetry. *Phys. Rev. B*, 45:7805–7815, Apr 1992.
- [87] E.M. Chudnovsky. Magnetic properties of amorphous ferromagnets. *Journal of Applied Physics*, 64(10):5770–5775, 1988.
- [88] J. I. Gittleman, B. Abeles, and S. Bozowski. Superparamagnetism and relaxation effects in granular ni-sio₂ and ni-al₂o₃ films. *Phys. Rev. B*, 9:3891–3897, May 1974.
- [89] A Khater, J Ferre, and P Meyer. Spin-cluster theory in magnetic materials and applications to spin glasses. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 20(12):1857, 1987.
- [90] D Kumar and S Dattagupta. Non-equilibrium susceptibility of superparamagnetic particles. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16(19):3779, 1983.
- [91] S.B. Slade, Leon Gunther, F.T. Parker, and Ami E. Berkowitz. Determination of the energy barrier distribution and prefactor for switching in a heterogeneous magnetic system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140–144, Part 1(0):661 – 662, 1995. International Conference on Magnetism.

- [92] M.J. Vos, R.L. Brott, J.-G. Zhu, and L.W. Carlson. Computed hysteresis behavior and interaction effects in spheroidal particle assemblies. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 29(6):3652–3657, nov 1993.
- [93] V. Blanco-Gutiérrez, E. Urones-Garrote, María J. Torralvo-Fernández, and R. Sáez-Puche. Znfe2o4 nanoparticles: Different magnetic behavior when they are hosted in porous structures. *Chemistry of Materials*, 22(22):6130–6137, 2010.
- [94] Veronica Blanco-Gutierrez, Regino Saez-Puche, and Maria J. Torralvo-Fernandez. Superparamagnetism and interparticle interactions in znfe2o4 nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 22(7):2992–3003, 2012.
- [95] Adam J. Rondinone, Anna C. S. Samia, and Z. John Zhang. Superparamagnetic relaxation and magnetic anisotropy energy distribution in cofe2o4 spinel ferrite nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(33):6876–6880, 2013/01/14 1999.
- [96] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, and B. Chaudret. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. *Phys. Rev. B*, 57:2925–2935, Feb 1998.
- [97] M Blanco-Mantecón and K O’Grady. Grain size and blocking distributions in fine particle iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203(1–3):50–53, 8 1999.
- [98] R.L. Burden and J.D. Faires. *Numerical Analysis*. Brooks/Cole, 2001.
- [99] John P Chandler. Stepit: Finds local minima of a smooth function of several parameters. *Behavioral Science*, 14(1):81–82, 1969.
- [100] A. M. van der Kraan. Mössbauer effect studies of surface ions of ultrafine $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ particles. *physica status solidi (a)*, 18(1):215–226, 1973.
- [101] Atsushi Ochi, Kohji Watanabe, Masao Kiyama, Teruya Shinjo, Yoshichika Bando, and Toshio Takada. Surface magnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by ^{57}Fe mössbauer emission spectroscopy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 50(9):2777–2778, 1981.
- [102] T. Shinjo, M. Kiyama, N. Sugita, K. Watanabe, and T. Takada. Surface magnetism of $\pm -\text{Fe}^2\text{O}^3$ by mössbauer spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 35(1–3):133–135, 3 1983.

- [103] F Gazeau, J. C Bacri, F Gendron, R Perzynski, Yu. L Raikher, V. I Stepanov, and E Dubois. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles:: evidence of surface effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 186(1-2):175–187, 7 1998.
- [104] MØRUP, S., TOPSØE, H., and LIPKA, J. Modified theory for mössbauer spectra of superparamagnetic particles: application to fe₃o₄. *J. Phys. Colloques*, 37:C6–287–C6–290, 1976.
- [105] J. L. Dormann, Ji Ren Cui, and C. Sella. Mössbauer studies of fe₂o₃ antiferromagnetic small particles. *Journal of Applied Physics*, 57(8):4283–4285, apr 1985.
- [106] MortenBo Madsen, Steen Mørup, and ChristianJ. W. Koch. Asymmetric doublet in mössbauer spectra of superparamagnetic goethite. 42(1-4):1059–1062, 1988.
- [107] J. M. D. Coey. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys. Rev. Lett.*, 27:1140–1142, Oct 1971.
- [108] Q. A. Pankhurst and R. J. Pollard. Origin of the spin-canting anomaly in small ferrimagnetic particles. *Phys. Rev. Lett.*, 67:248–250, Jul 1991.
- [109] S. Linderoth, P. V. Hendriksen, F. Bødker, S. Wells, K. Davies, S. W. Charles, and S. Mørup. On spin canting in maghemite particles. *Journal of Applied Physics*, 75(10):6583–6585, may 1994.
- [110] VAN DIEPEN, A. M. and POPMA, Th. J. A. Mössbauer effect and magnetic properties of an amorphous fe₂o₃. *J. Phys. Colloques*, 37:C6–755–C6–758, 1976.
- [111] J. Chadwick, D.H. Jones, M.F. Thomas, G.J. Tatlock, and R.W. Devenish. A mössbauer study of ferrihydrite and aluminium substituted ferrihydrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 61(1-2):88–100, 1986.
- [112] ChristianJ. W. Koch, MortenB. Madsen, and Steen Mørup. Decoupling of magnetically interacting crystallites of goethite. 28(1-4):549–552, 1986.
- [113] Takashi Ida, Hideyasu Tsuiki, Akifumi Ueno, Kazuyuki Tohji, Yasuo Udagawa, Kumiko Iwai, and Hirotoishi Sano. Characterization of iron oxide in fe₂o₃siO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, 106(2):428–439, 8 1987.

- [114] Steen Mørup. Mössbauer effect in small particles. 60(1-4):959–973, 1990.
- [115] B. Ganguly, F. E. Huggins, K. R. P. M. Rao, and G. P. Huffman. Determination of the particle-size distribution of iron oxide catalysts from superparamagnetic mössbauer relaxation spectra. *Journal of Catalysis*, 142(2):552–560, 8 1993.
- [116] H. H. Wickman, M. P. Klein, and D. A. Shirley. Paramagnetic hyperfine structure and relaxation effects in mössbauer spectra: fe^{57} in ferrichrome *a*. *Phys. Rev.*, 152:345–357, Dec 1966.
- [117] M. Blume and J. A. Tjon. Mössbauer spectra in a fluctuating environment. *Phys. Rev.*, 165:446–456, Jan 1968.
- [118] M. Blume. Stochastic theory of line shape: Generalization of the kubo-anderson model. *Phys. Rev.*, 174:351–358, Oct 1968.
- [119] S. Dattagupta and M. Blume. Stochastic theory of line shape. i. nonsecular effects in the strong-collision model. *Phys. Rev. B*, 10:4540–4550, Dec 1974.
- [120] G. N. Belozerskii. Superparamagnetism — determination of the diffusion coefficient of the vector of magnetization, of anisotropy energy, and of volume distribution of particles by mössbauer effect. *physica status solidi (a)*, 46(1):131–140, 1978.
- [121] D. H. Jones and K. K. P. Srivastava. Many-state relaxation model for the mössbauer spectra of superparamagnets. *Phys. Rev. B*, 34:7542–7548, Dec 1986.
- [122] A. M. Afanas'ev, O. A. Yakovleva, and V. E. Sedov. Mössbauer relaxation spectra of the spherical superparamagnetic particles with zero energy of anisotropy. 12(1):211–217, 1982.
- [123] V. E. Sedov. Diffusion model of superparamagnetic relaxation. 56(1-4):1491–1494, 1990.
- [124] Steen Mørup. Magnetic hyperfine splitting in mössbauer spectra of microcrystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 37(1):39–50, 5 1983.
- [125] Jianmin Zhao, Frank E. Huggins, Zhen Feng, and Gerald P. Huffman. Ferrihydrite; surface structure and its effects on phase transformation. *Clays and Clay Minerals*, 42(6):737–746, 1994.

- [126] Daniela Carta, Salvatore Bullita, Maria Francesca Casula, Alberto Casu, Andrea Falqui, and Anna Corrias. A cubic mesoporous silica (sba-16) prepared using butanol as co-surfactant as a general matrix for the preparation of nanocomposites. the example of feco-sio₂ nanocomposites. *Submitted ChemPlusChem*, 2013.
- [127] G. Cliff and G. W. Lorimer. The quantitative analysis of thin specimens. *Journal of Microscopy*, 103(2):203–207, 1975.
- [128] G. Couderchon and J. F. Tiers. Some aspects of magnetic properties of ni-fe and co-fe alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 26(1–3):196–214, 3 1982.
- [129] D. Jiles. *Introduction to magnetism and magnetic materials*. CRC, 1998.
- [130] C Tannous and J Gieraltowski. The stoner–wohlfarth model of ferromagnetism. *European Journal of Physics*, 29(3):475, 2008.
- [131] R. W. Chantrell, G. N. Coverdale, M. El Hilo, and K. O’Grady. Modelling of interaction effects in fine particle systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 157–158(0):250–255, 5 1996.
- [132] Daniela Carta, Salvatore Bullita, Andrea Falqui, Anna Corrias, and Zoltan Konya. Carbon nanotubes synsesis over feco-based catalysts supported on sba-16. In *Nanopages*, 2013.
- [133] D. Carta, C. Marras, D. Loche, G. Mountjoy, SI Ahmed, and A. Corrias. An x-ray absorption spectroscopy study of the inversion degree in zinc ferrite nanocrystals dispersed on a highly porous silica aerogel matrix. *The Journal of Chemical Physics*, 138:054702, 2013.
- [134] E. Lima, A. L. Brandl, A. D. Arelaro, and G. F. Goya. Spin disorder and magnetic anisotropy in fe₃o₄ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 99(8):083908 –083908–10, apr 2006.
- [135] L. D Tung, V Kolesnichenko, G Caruntu, D Caruntu, Y Remond, V. O Golub, C. J O’Connor, and L Spinu. Annealing effects on the magnetic properties of nanocrystalline zinc ferrite. *Physica B: Condensed Matter*, 319(1–4):116–121, 7 2002.
- [136] V. Blanco-Gutiérrez, F. Jiménez-Villacorta, P. Bonville, María J. Torralvo-Fernández, and R. Sáez-Puche. X-ray absorption spectroscopy

and mössbauer spectroscopy studies of superparamagnetic znfe₂o₄ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5):1627–1634, 2011.

- [137] P. Gütlich, E. Bill, and A. X. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. 2011.
- [138] C. Cannas, G. Concas, D. Gatteschi, A. Falqui, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio, and G. Spano. Superparamagnetic behaviour of γ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in a silica matrix. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 3:832–838, 2001.
- [139] Louis Néel. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *Ann. géophys*, 5(2):99–136, 1949.
- [140] PeterW. Hawkes, JohnC. H. Spence, and PeterD. Nellist. *Scanning Transmission Electron Microscopy*, pages 65–132. Springer New York, 2007.
- [141] A. V. Crewe, J. Wall, and L. M. Welter. A high resolution scanning transmission electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 39(13):5861–5868, dec 1968.
- [142] A. V. Crewe, D. N. Eggenberger, J. Wall, and L. M. Welter. Electron gun using a field emission source. *Review of Scientific Instruments*, 39(4):576–583, apr 1968.
- [143] Ondrej L. Krivanek, Matthew F. Chisholm, Matthew F. Murfitt, and Niklas Dellby. Scanning transmission electron microscopy: Albert crewe’s vision and beyond. *Ultramicroscopy*, 123(0):90 – 98, 2012. <ce:title>Albert Victor Crewe Memorial Issue</ce:title>.
- [144] O. L. Krivanek, N. Dellby, and A. R. Lupini. Towards sub-ångström electron beams. *Ultramicroscopy*, 78(1–4):1–11, 6 1999.
- [145] P. E. Batson, N. Dellby, and O. L. Krivanek. Sub-ångström resolution using aberration corrected electron optics. *Nature*, 418(6898):617–620, 08 2002.
- [146] Earl J. Kirkland and Malcolm G. Thomas. A high efficiency annular dark field detector for stem. *Ultramicroscopy*, 62(1–2):79–88, 1 1996.

- [147] David B Williams and C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. Springer US, Boston, MA, 2009.
- [148] R. Fitzgerald, K. Keil, and K. F. J. Heinrich. Solid-State Energy-Dispersion Spectrometer for Electron-Microprobe X-ray Analysis. *Science*, 159:528–530, February 1968.
- [149] M.-W. Chu, S. C. Liou, C.-P. Chang, F.-S. Choa, and C. H. Chen. Emergent chemical mapping at atomic-column resolution by energy-dispersive x-ray spectroscopy in an aberration-corrected electron microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 104:196101, May 2010.
- [150] E Biermans, L Molina, KJ Batenburg, S Bals, and G Van Tendeloo. Measuring porosity at the nanoscale by quantitative electron tomography. *Nano letters*, 11 2010.
- [151] Noboru Kawase, Mitsuro Kato, Hideo Nishioka, and Hiroshi Jinnai. Transmission electron microtomography without the “missing wedge” for quantitative structural analysis. *Ultramicroscopy*, 107(1):8–15, 1 2007.
- [152] J.C. Russ. *The Image Processing Handbook, Sixth Edition*. CRC PressINC, 2011.
- [153] Joachim Frank. *Electron Tomography*. 2006.
- [154] P Gilbert. Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections. *Journal of theoretical biology*, 36(1):105–117, 07 1972.
- [155] J. I. Agulleiro and J. J. Fernandez. Fast tomographic reconstruction on multicore computers. *Bioinformatics*, 27(4):582–583, 02 2011.
- [156] Uli Gonser. *Mössbauer Spectroscopy*, volume 5 of *Topics in Applied Physics*. Springer-verlag edition, 1975.
- [157] P. Gütlich, R. Link, and A. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-verlag edition, 1978.