



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE CHIMICHE FISICHE E NATURALI

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN CHIMICA
INDIRIZZO DI SCIENZE MOLECOLARI**

ELABORATO FINALE

FERRITI DI STRONZIO NANOSTRUTTURATE: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE

RELATORE: CH.MO PROF. EUGENIO TONDELLO
CORRELATORE: DOTT.SSA SILVIA GROSS
CONTRORELATORE: CH.MO PROF. DANILO PEDRON

LAUREANDO: STEFANO DIODATI

ANNO ACCADEMICO 2008/2009

"I am a great and sublime fool.
But then I am God's fool, and all His works must be contemplated with respect."

- Samuel L. Clemens (Mark Twain)

Indice

Abbreviazioni e acronimi

Introduzione ed obiettivi della tesi	1
1 – Le ferriti a base di ossidi di ferro e stronzio	
1.1 – Struttura cristallina delle ferriti	3
1.2 – Stato dell’arte ed applicazioni	4
1.3 – Metodologie di sintesi	5
2 – Metodi di sintesi per via umida	
2.1 – Coprecipitazione degli idrossidi da soluzione acquosa	7
2.2 – Coprecipitazione assistita da polioli	7
2.3 – Coprecipitazione degli ossalati da soluzione acquosa	8
3 – Risultati e discussione	
3.1 – Ottimizzazione del processo di sintesi	11
3.2 – Caratterizzazione dei prodotti	12
3.3 – Diffrazione di raggi X (XRD)	14
3.4 – Spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS)	22
3.5 – Spettroscopia Mössbauer	24
4 – Conclusioni	31
5 – Parte sperimentale	
5.1 – Tabella dei reagenti	33
5.2 – Coprecipitazione degli idrossidi da soluzione acquosa	34
5.3 – Coprecipitazione assistita da polioli	35
5.4 – Coprecipitazione degli ossalati da soluzione acquosa	36
5.5 – Trattamenti termici	39
6 – Metodologie di caratterizzazione	
6.1 – Diffrazione di raggi X (XRD)	43
6.2 – Spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS)	49
6.3 – Misura dell’area superficiale specifica (BET)	52
6.4 – Spettroscopia Mössbauer	52
6.5 – Microanalisi	55
7 – Bibliografia	57

Abbreviazioni ed acronimi

BE - Binding Energy - Energia di legame

BET - Brunhauer, Emmet e Teller, autori dell'omonima equazione sfruttata per misurare l'area superficiale specifica tramite metodo dell'adsorbimento di azoto. L'acronimo è utilizzato anche per riferirsi alla tecnica di misura stessa

DEG - DiEtilenGlicole

FWHM - Full Width at Half Maximum - Larghezza a metà altezza (di un picco o di un riflesso in un diffrattogramma)

ICP - Inductively Coupled Plasma - Plasma accoppiato per induzione

MEEM - Maximum Entropy Electron Maps - Mappe elettroniche di massima entropia (algoritmo di calcolo)

PEG - PoliEtilenGlicole

TENOH - TetraEtilAmmonio idrossido - $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NOH}$

UHV - Ultra High Vacuum - Ultra Alto Vuoto

XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy - Spettroscopia fotoelettronica ai raggi X

XRD - X-Ray Diffraction - diffrazione di raggi X

Introduzione ed obiettivi della tesi

Gli ossidi dei metalli di transizione, aventi allo stato cristallino strutture riconducibili alla perovskite e allo spinello, sono da tempo oggetto di studio ed applicazione tecnologica per le loro importanti e svariate proprietà (catalitiche, elettriche, magnetiche, ecc.) unitamente a stabilità chimica, termica e meccanica [Greenwood 1998].

Le ferriti, sistemi a base di ossidi di ferro e di metalli tipici o di transizione M-Fe-O, rappresentano una classe di materiali inorganici recentemente affermatasi ed in fase di grande sviluppo per dispositivi magnetici con alta permeabilità a bassa frequenza e bassa dissipazione di energia ad elevate frequenze. Inoltre, attraggono attualmente notevole interesse per le inusuali proprietà che si possono ottenere variandone opportunamente composizione chimica, difettività e struttura.

Poiché composizione, difettività e struttura sono strettamente correlate con la reattività chimica e con le proprietà funzionali, la rivoluzione delle nanotecnologie non si è lasciata sfuggire tale importante settore. Infatti, attraverso la nanodimensionalità di questi ossidi, si sono già evidenziati comportamenti innovativi quali il passaggio da conduttore ionico-elettronico a semiconduttore.

In particolare, le ferriti di stronzio possono avere ottimi comportamenti come conduttore ionico, catalizzatore in reazioni redox e sensore di ossigeno agendo proprio sulla nanodimensionalità delle particelle [Schmidt 2001].

Il lavoro di tesi ha preso in esame le ferriti di stronzio SrFeO_3 , di struttura perovskitica, e SrFe_2O_4 , di struttura a spinello, e si è posta come obiettivo la sintesi mirata di nanopolveri, la loro caratterizzazione composizionale e strutturale e la correlazione metodo di sintesi-nanodimensionalità-struttura cristallina.

La ricerca bibliografica effettuata preliminarmente ha evidenziato come questi due ossidi siano generalmente ottenuti per macinazione (*ball milling*) o arrostitimento degli ossidi, quindi con metodi da stato solido [Schmidt 2001].

In questa tesi si sono invece ricercate efficaci metodologie di sintesi per via umida (non presenti in letteratura). In particolare sono state esplorate tre sintesi da soluzione, estesamente descritte nel **capitolo 2**.

Obiettivo del lavoro sperimentale è quindi l'ottimizzazione di una procedura sintetica da soluzione facile e riproducibile per la sintesi di ferriti di stronzio in forma pura (cioè caratterizzate da un'unica fase cristallina). Obiettivo correlato è un'appropriata analisi strutturale cristallografica dei materiali prodotti, al fine di evidenziare se e come la variazione di alcuni dei parametri di sintesi e di processo (rapporto stechiometrico tra precursori, natura dei precursori, temperatura di calcinazione) potesse indurre modifiche sostanziali nella stechiometria e nella struttura (in termini di fasi cristalline presenti e, eventualmente, di difettività degli ossidi ottenuti).

Tale caratterizzazione strutturale è stata integrata da studi di spettroscopia Mössbauer, finalizzata all'analisi del ferro presente nei prodotti (in particolare i diversi stati di ossidazione da esso presentati e i vari intorni chimici in cui si trova).

La composizione dei materiali ottenuti è stata studiata mediante plasma induttivamente accoppiato (ICP), spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS) e microanalisi, mentre l'area superficiale specifica è stata determinata con misure di adsorbimento di azoto.

La tesi è strutturata come di seguito descritto:

Nel **capitolo 1** sono descritte le caratteristiche comuni delle ferriti, in particolare di quelle in forma di spinello MFe_2O_4 e perovskite $MFeO_3$. Si sono descritte le strutture cristalline di questi ossidi, le loro applicazioni, e si sono elencati i più comuni metodi di sintesi per via umida

Nel **capitolo 2** sono state descritte le tre vie di sintesi impiegate in questa tesi: la sintesi per coprecipitazione da soluzione acquosa degli idrossidi, la sintesi per coprecipitazione assistita da polioli e la sintesi per coprecipitazione da soluzione acquosa degli ossalati.

Nel **capitolo 3** sono descritti e discussi i risultati delle varie analisi cui sono stati sottoposti i campioni. In particolare si è fatto uso di diffrazione di raggi X (XRD) per analizzare i prodotti di natura cristallina, in particolare per determinare la natura ed il numero delle fasi cristalline, nonché la dimensione media dei cristalliti. Si è fatto uso di spettroscopia XPS per analizzare la composizione superficiale dei campioni, mentre la composizione massiva è stata determinata con analisi ICP e analisi elementare. La spettroscopia Mössbauer è servita per analizzare lo stato di ossidazione presentato dal ferro nel campione e i vari intorni chimici in cui è presente.

Nel **capitolo 4** sono discusse le conclusioni tratte dai risultati ottenuti: dei tre approcci sintetici utilizzati, solo il metodo della coprecipitazione degli ossalati ha dato risultati promettenti, permettendo di ottenere polveri di ossido con un rapporto stechiometrico Sr/Fe di 1/1. Le analisi eseguite sui campioni hanno mostrato come questo ossido sia $SrFeO_{3-x}$, e che le polveri trattate a 900°C siano caratterizzate da cristalliti di 6 nm.

Il **capitolo 5** è dedicato alla descrizione delle varie metodologie analitiche utilizzate nel corso di questa tesi, in particolare all'uso della tecnica XRD e di come questa possa essere impiegata nella risoluzione delle strutture cristalline a partire da diffrattogrammi di polveri.

Nel **capitolo 6** sono descritte in dettaglio le sintesi effettuate, i parametri che sono stati variati nelle varie sintesi ed i trattamenti termici cui sono stati sottoposti i vari campioni.

1 - Le Ferriti a base di ossidi di ferro e stronzio

1.1 - Struttura cristallina delle ferriti

Per ferrite, in ambito chimico, ci si riferisce ad una classe di ossidi di ferro in cui il ferro si trova in stato di ossidazione III o superiore. Le ferriti più comuni sono gli spinelli, di formula generica MFe_2O_4 , dove M è un metallo in stato di ossidazione II (più comunemente Mg, Zn, Mn, Ni, Sr o Fe) [Greenwood, Earnshaw 1998]. Esse cristallizzano in forma cubica a facce centrate (fig 1.1) e si differenziano in spinelli “normali”, o “diretti”, ovvero strutture in cui lo ione in stato di ossidazione II occupa posizioni tetraedriche nel reticolo CCP (*cubic closed pack*) degli atomi di ossigeno e lo ione ferrico occupa posizioni ottaedriche, e “inversi” ove gli ioni ferrici sono suddivisi tra siti tetraedrici e ottaedrici, mentre gli ioni in stato di ossidazione II si trovano in siti ottaedrici.

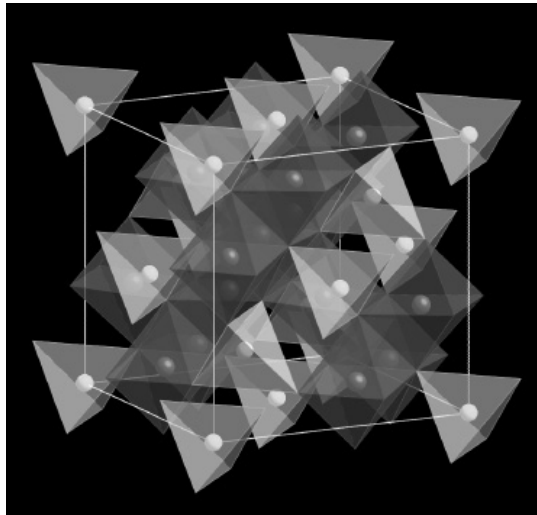


Figura 1.1 - Struttura di uno spinello in cui si evidenziano i siti tetraedrici ed ottaedrici

Negli spinelli inversi, gli elettroni spaiati dei cationi nei siti ottaedrici (ovvero gli ioni in stato di ossidazione II e metà degli ioni di ferro III) sono accoppiati in modo parallelo, dando origine ad un reticolo ferromagnetico; allo stesso modo, un secondo reticolo ferromagnetico è dato dall'accoppiamento parallelo degli spin degli elettroni spaiati appartenenti ai cationi nei siti tetraedrici (ovvero i rimanenti ioni di ferro III). Gli spin nei due reticoli sono però antiparalleli tra loro. Se i cationi nei siti ottaedrici hanno lo stesso numero di elettroni spaiati rispetto ai cationi nei siti tetraedrici, l'equilibrio tra i due reticoli dà origine ad un comportamento antiferromagnetico; in caso contrario, il composto mostra proprietà ferrimagnetiche [Greenwood, Earnshaw 1998]. Tali ossidi, la cui formula può anche essere riscritta come $MO-Fe_2O_3$, possono essere considerati un caso particolare della classe di composti detti ferriti esagonali, di formula $MFe_{2n}O_{3n+1}$ (oppure $MO-nFe_2O_3$) [Parkin 2001].

Un secondo gruppo di ferriti (cui appartiene il composto analizzato in questa tesi) ha una struttura cubica e formula generica teorica $MFeO_3$ (struttura perovskitica), dove M è un metallo in stato di ossidazione II (fig. 1.2).

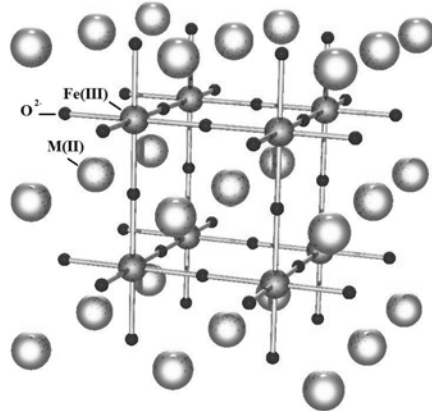


Figura 1.2 - Struttura di una perovskite $MFeO_3$

Questo ossido contiene un atomo di ferro nello stato di ossidazione IV, in genere piuttosto raro; generalmente il ferro in questi ossidi non si trova esclusivamente in questo stato, ma è presente sia in stato IV che in stato III, questo perché questi ossidi hanno la tendenza a presentare dei difetti di ossigeno. Quest'ultimo tipo di ferrite può essere considerata una sottoclasse dei cosiddetti ferrati, di formula generica $M_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$ (dove nel caso di $MFeO_3$ n è pari a ∞). Tali ossidi sono in generale caratterizzati da una struttura cristallina formata da ottaedri regolari o semi-regolari FeO_6 , collegati da spigoli comuni per formare reticoli ferro-ossigeno (la cui forma particolare dipende dal valore di n) [Adler 1997] A questa classe appartiene anche l'ossido $Sr_3Fe_2O_{6.64}$ ottenuto come prodotto indesiderato in alcune sintesi eseguite durante questa tesi (cfr. Capitolo 3).

1.2 - Stato dell'arte ed applicazioni

Le particolari proprietà magnetiche delle ferriti in forma di spinello le rendono adatte ad una grande varietà di applicazioni: a seconda della natura del metallo M, che influenza quanto la ferrite tenda verso un comportamento ferrimagnetico o antiferromagnetico [Jong-Chul Lee 2006], possono trovare uso in ambito sensoristico, elettronico (nell'ambito dell'immagazzinamento di informazioni), nell'ambito della tecnologia ferrofluida, nella refrigerazione ferrocaldica e in ambito medico (diagnostica) [Yeong Il Kim 2003].

Se ottenute in forma di particelle nanodimensionali inoltre, tali ferriti iniziano a presentare proprietà superparamagnetiche che le rendono ulteriormente adatte alle applicazioni sopra citate.

Le ferriti in forma perovskitica, oggetto di questa tesi, presentano proprietà interessanti che le rendono utili nel campo dei conduttori ionici in fase solida [Schmidt 2001]. La perovskite $SrFeO_3$ diventa infatti conduttore ionico a temperature elevate: questo ne rende possibile l'applicazione nel campo delle batterie. La capacità del

SrFeO₃ di fungere da conduttore di ossigeno ne rende inoltre possibile l'applicazione nel campo dei generatori di ossigeno (strumenti che permettono di concentrare l'ossigeno presente in una miscela gassosa, quale l'aria) [Schmidt 2001]. La perovskite SrFeO₃ mostra inoltre proprietà fotocatalitiche utili in processi mirati alla degradazione di sostanze chimiche tossiche. Tali proprietà sono particolarmente accentuate se combinate al fenomeno di cavitazione generato dalla presenza di ultrasuoni nell'ambiente di reazione [Lishan 2007].

1.3 - Metodologie di sintesi

Le ferriti possono essere preparate mediante varie metodologie sintetiche, sia in stato solido (es meccanosintesi [Schmidt 2001]) che in fase liquida. Di seguito sono concisamente descritte le più comuni strategie di sintesi per via umida trovate in letteratura.

Coprecipitazione degli idrossidi: questo metodo prevede la basificazione di una soluzione acquosa contenente gli ioni metallici Fe³⁺ ed M²⁺ in proporzione stechiometrica ad una temperatura prossima ai 100°C. Questo porta alla precipitazione degli idrossidi metallici che possono successivamente essere isolati e calcinati [Gul 2008]

Sintesi per via di sol-gel: Un metodo alternativo che permette l'ottenimento di nanocompositi costituiti da ferrite inglobata in una matrice di silice, prevede la preparazione della soluzione di ioni metallici in una miscela di acido citrico ed acqua, cui viene poi aggiunta una miscela di TEOS, EtOH e acqua. Il prodotto risultante viene asciugato e successivamente sottoposto a combustione a 250°C [Yan 2004].

Sintesi in micella inversa: questo metodo prevede la formazione di una soluzione acquosa contenente gli ioni metallici Fe³⁺ ed M²⁺ in proporzione stechiometrica all'interno di micelle inverse (in genere stabilizzate da acido oleico) in un ambiente apolare (di norma n-ottano o n-butano). La miscela risultante viene scaldata in modo da favorire la formazione di precipitati, che sono poi separati per via di centrifugazione e decantazione [Yao 2007; Cannas 2008].

Sintesi per via idrotermale: simile in natura alla sintesi per coprecipitazione degli idrossidi, questo procedimento prevede il lavaggio del precipitato in modo da eliminare i controioni residui coinvolti nella coprecipitazione (normalmente ioni sodio, cloruro e solfato). In seguito, i solidi così ottenuti sono sospesi in acqua deionizzata e posti in autoclave e trattati in condizioni di temperatura e pressione elevate. I solidi risultanti sono isolati per filtrazione e lavati con acqua acidulata [Jiao 2002].

Sintesi per idrolisi forzata assistita da polioli: questo metodo prevede la preparazione di una miscela degli ioni metallici in proporzione stechiometrica in un poliolo (ad esempio propandiolo) che ha la doppia funzione di creare un ambiente di reazione a

viscosità relativamente elevata (rallentando così il processo di aggregazione delle particelle di prodotto) e di fungere da chelante e da stabilizzante nei confronti delle particelle in formazione, permettendo l'ottenimento di nanoparticelle sferiche con una distribuzione dimensionale relativamente ristretta. A questa miscela si aggiunge una data quantità di acqua e acetato sodico che diano inizio alla reazione di idrolisi. La miscela è mantenuta a lungo alla temperatura ebollizione in condizioni di riflusso. La sospensione risultante viene poi centrifugata e lavata con glicole etilenico ed acetone onde isolare la fase solida [Ammar 2000].

Metodo Pechini: questo approccio sintetico prevede l'uso, ove possibile, di acido citrico per chelare gli ioni metallici dell'ossido da sintetizzare e la successiva dispersione in una matrice polimerica, tipicamente. La procedura sintetica prevede la mineralizzazione dei precursori metallici con acido nitrico cui sono poi aggiunti acido citrico e glicole etilenico. La miscela così ottenuta viene scaldata a lungo per rimuovere la componente acquosa del solvente e successivamente combusta a 400°C per rimuovere la matrice polimerica. Le polveri così ottenute sono successivamente sottoposte ad un'ulteriore calcinazione per ottenere la fase cristallina desiderata [Huang 1998; Tas 2000].

2 - Metodi di sintesi per via umida

In questa tesi ci si è concentrati esclusivamente sulle metodologie di sintesi per via umida, con lo scopo di ottenere in forma cristallina pura i due ossidi SrFeO_3 e SrFe_2O_4 . Di seguito sono descritti i tre metodi che si è provato ad utilizzare per la sintesi delle ferriti desiderate.

2.1 - Coprecipitazione degli idrossidi da soluzione acquosa

Questo approccio sintetico è basato su analoghe sintesi per coprecipitazione di ferriti di formula chimica generica MFe_2O_4 (dove $\text{M}=\text{Zn, Ni, Co}$) [Jong-Chul Lee 2006; Yeong Il Kim 2003]. In generale, tali sintesi prevedono la preparazione di una soluzione acquosa acida contenente gli ioni metallici in proporzione stechiometrica (in particolare l'acidità è garantita dalla presenza dell'esaacquocomplesso del Fe^{3+}). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione e lentamente basificata provocando la lenta precipitazione degli idrossidi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{M}(\text{OH})_2$, che sarebbero poi stati calcinati in modo da ottenere la ferrite desiderata. Si è tentato di adattare il procedimento per ottenere la perovskite e lo spinello desiderati utilizzando cloruro di ferro (III) e nitrato di stronzio (in proporzione 1:1 e 1:2 per la perovskite e lo spinello rispettivamente). Questo approccio sintetico ha tuttavia presentato problemi dovuti alle difficoltà di mantenere nel prodotto i rapporti stechiometrici Sr/Fe desiderati: le analisi XPS eseguite sui campioni calcinati mostravano una concentrazione di stronzio 3-5 volte inferiore a quella di ferro. Va sottolineato che queste analisi possono essere inficiate dalla tendenza dello stronzio a segregare in superficie formando carbonati [Moronato 2006], e tale tendenza fa sì che i rapporti stechiometrici in superficie (vale a dire quelli rilevabili tramite analisi XPS) siano molto diversi da quelli del prodotto massivo. Il dato rilevato è stato comunque utile, in quanto si è rilevata una concentrazione superficiale di stronzio inferiore a quella attesa (la tendenza dello stronzio a segregare avrebbe dovuto invece portare ad un eccesso, mentre si è invece rilevato un difetto). Sono stati effettuati vari tentativi di rendere più lenta la precipitazione del ferro passando dal cloruro ferrico al ferro (III) acetilacetato, ma senza ottenere risultati rilevanti. Il procedimento è stato infine abbandonato per via dell'elevata solubilità dell'idrossido di stronzio rispetto all'idrossido ferrico, che di fatto ne impediva la coprecipitazione: l'idrossido di stronzio risulta infatti relativamente solubile in acqua, avendo un prodotto di solubilità (a 25°C) di $6.33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^3$ [Lide 2003], a differenza dell'idrossido di ferro (III) che ha un prodotto di solubilità (a 18°C) di $1.10 \cdot 10^{-36} \text{ mol}^4$ [Merck Labortabellen].

2.2 - Coprecipitazione assistita da polioli

Questo approccio sintetico è basato su analoghe sintesi per coprecipitazione di diversi ossidi metallici (ZnO , CoAl_2O_4 , ZnCo_2O_4 ed altri) con il metodo dei polioli ottimizzato da Feldmann [Feldmann 2002]. In tutti i tentativi di sintesi si è preparata

una sospensione di sali di stronzio e ferro in proporzione stechiometrica (1:1 o 1:2) in glicole etilenico o in un suo polimero; in particolare i risultati migliori sono stati ottenuti con dietilenglicole (DEG). Questo approccio sintetico ha presentato svariati problemi: per via delle temperature di sintesi relativamente elevate, si è preferito evitare l'uso di sali metallici aventi come controione il gruppo nitrato: questo infatti presentava un rischio di esplosione e, utilizzando questo precursore, si verificava la riduzione del ferro (III) a ferro (II) e la probabile ossidazione del glicole (fenomeno che non si è verificato in presenza di altri controioni). Il nitrato di stronzio è stato perciò sostituito con il carbonato di stronzio, mentre il nitrato ferrico con ferro (III) triclورو. Questa misura correttiva tuttavia presentava ulteriori problematiche: il prodotto risultante mostrava una forte presenza di cloruri che non solo avrebbero contaminato l'ossido finale, ma davano problemi di contaminazione durante la calcinazione (con tutta probabilità dovuti alla volatilità dei cloruri metallici). Rimuovere i cloruri dal precipitato è risultato impossibile, in quanto il precipitato stesso si è rivelato idrosolubile, rendendo di fatto impossibile eseguire dei lavaggi con acqua deionizzata. Il cloruro ferrico è stato alla fine sostituito dal ferro (III) acetilacetato. Si è tentato di eseguire la sintesi in glicole etilenico, dietilenglicole e polietilenglicole (PEG), ma solo le sintesi in DEG hanno dato quantità rilevanti di prodotto, probabilmente per via dell'effetto chelante del DEG che, nelle sintesi riportate in letteratura, permetteva di ottenere particelle nanodimensionali sferiche monodisperse [Feldmann 2002]. Questo approccio sintetico non si è rivelato utile in quanto nessuno dei tentativi di sintesi eseguiti ha dato risultati promettenti: nel migliore dei casi il prodotto finale rivelava all'analisi XRD di essere composto da varie fasi differenti, risultando di fatto non risolvibile. L'analisi elementare mostrava inoltre residui rilevanti di carbonio e idrogeno nel prodotto dopo la calcinazione a 900°C, indice che l'ossido ottenuto non era puro.

2.3 - Coprecipitazione degli ossalati da soluzione acquosa

Simile in linea di principio alla sintesi per coprecipitazione degli idrossidi, questo approccio sintetico sfrutta il fatto che le K_{ps} di ossalato di stronzio e ossalato ferrico sono comparabili aggirandosi entrambe sull'ordine di $5 \cdot 10^{-8}$.

Degli approcci sintetici utilizzati, questo si è rivelato il più vantaggioso: la sintesi avviene a temperatura ambiente, eliminando così il rischio di problemi correlati al controllo della temperatura e all'instabilità dei reagenti o degli intermedi alla temperatura di reazione. Si è inoltre fatto uso di TENOH come agente peptizzante, in modo da rallentare il processo di precipitazione e rendere così più omogenea la distribuzione delle dimensioni dei precipitati [Yang 2003; Yeong-Il Kim 2007].

Il fatto di essere una sintesi in soluzione acquosa permette di separare il precipitato dai controioni adsorbiti per semplice lavaggio durante la filtrazione. Tale filtrato viene poi calcinato ad elevate temperature e dalla decomposizione termica degli ossalati si ottiene l'ossido in forma pura.

Ferriti di stronzio nanostrutturate: sintesi e caratterizzazione

Dei tre approcci sintetici inoltre, questo è quello che richiede tempi più brevi, (la parte più lunga è rappresentata dal tempo di maturazione) e che ha dato rese più alte (stimate in media sull'80%, assumendo un precipitato di ossalato di stronzio ed ossalato ferrico in proporzione stechiometrica). Dopo la calcinazione inoltre, la resa finale del prodotto è stata stimata in media intorno al 90%. La lenta basificazione ha inoltre permesso di ottenere cristalliti di dimensioni ridotte (stimate intorno ai 6 nm, cfr. cap. 3). Tramite questo processo, si è riusciti ad ottenere la perovskite SrFeO_3 cristallina ed in forma pura.

Ferriti di stronzio nanostrutturate: sintesi e caratterizzazione

3 - Risultati e discussione

3.1 - Ottimizzazione del processo di sintesi

Durante questa tesi ci si è dedicati alla sintesi dei due ossidi SrFeO_3 e SrFe_2O_4 per via umida. Una prima problematica affrontata è stata quella di ottenere i due ossidi in forma pura: di fatto in nessun caso i tentativi di sintetizzare lo spinello SrFe_2O_4 (descritti in tabella 5.2, 5.3, 5.4a e 5.4b) hanno avuto successo, risultando sempre in prodotto con una componente cristallina caratterizzata da una o più fasi, attribuibili ad ossidi della classe $\text{Sr}_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$ (principalmente la perovskite SrFeO_3 e l'ossido $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$) (fig. 3.1).

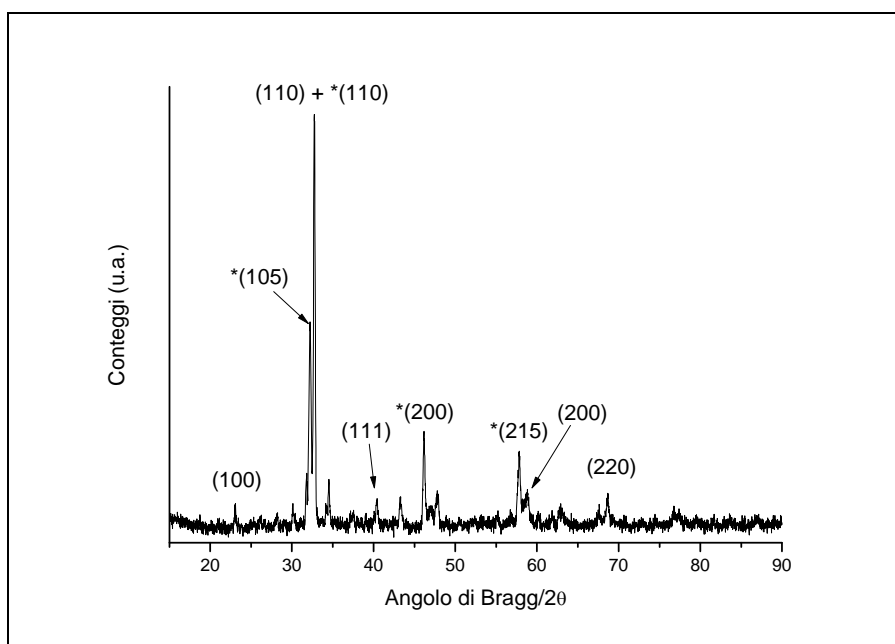


Figura 3.1 - Diffratogramma relativo al campione SD028. I riflessi indicati senza asterisco sono attribuiti alla specie $\text{SrFeO}_{2.97}$, i rimanenti alla specie $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.64}$

In seguito a questi risultati ci si è concentrati principalmente sulla perovskite, che è stata sintetizzata tramite il metodo della coprecipitazione degli ossalati (cfr. cap. 2.3). Seppure sia stato possibile ottenere l'ossido SrFeO_3 in forma cristallina pura, il processo sintetico si è comunque rivelato sensibile anche a piccole variazioni nei parametri sperimentali: in particolare l'aumento della quantità di TENOH utilizzato da 2 a 4 ml portava alla formazione del sottoprodotto $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$. La perovskite SrFeO_3 , formalmente caratterizzata da un atomo di ferro nello stato di ossidazione IV, relativamente raro, presenta in realtà una certa difettività di ossigeno, portando alla presenza simultanea di ferro III e IV. L'entità di questa difettività, e quindi il rapporto tra ferro III e ferro IV, porta alle diverse tipologie di ossido all'interno della classe $\text{Sr}_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$ (fig. 3.2) [Schmidt 2001]. Inoltre, come è possibile osservare nel diagramma ternario in fig. 3.2, lo stesso ossido SrFeO_3 può presentarsi in varie forme a seconda della sua difettività in ossigeno, dando origine ad una serie di ossidi definibili SrFeO_x (dove x è compreso tra 2.5 e 3) [Schmidt 2001].

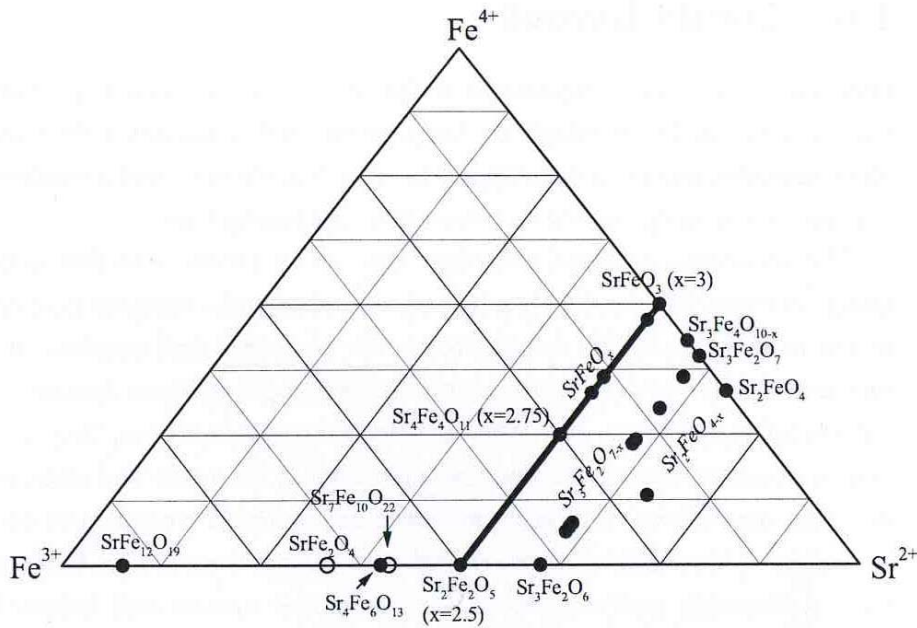


Figura 3.2 - Diagramma ternario che mostra i vari tipi di ossido risultanti al variare dei rapporti di proporzionalità tra le specie Fe(III), Fe(IV) e Sr^{2+} [Schmidt 2001] È evidenziata la retta relativa ai vari ossidi stabili $SrFeO_x$ al variare di x

La sintesi volta all'ottenimento del $SrFeO_3$ è per questo motivo relativamente delicata ed il cambiamento di anche un'unica variabile (come il tempo di maturazione) si è mostrato sufficiente a generare una molteplicità di prodotti differenti.

3.2 - Caratterizzazione dei prodotti

I prodotti delle sintesi volte all'ottenimento della perovskite $SrFeO_3$ sono stati caratterizzati principalmente tramite spettroscopia XPS (per l'analisi in superficie), diffrazione di raggi X (per lo studio delle fasi cristalline), microanalisi ed analisi ICP per determinare il contenuto relativo di stronzio e ferro. Una misura di adsorbimento di azoto ha permesso di stimare l'area superficiale specifica di uno dei campioni di perovskite.

Inizialmente l'analisi XPS è stata utilizzata per valutare la composizione atomica dei prodotti ottenuti, integrando i picchi relativi alle varie specie per verificare i corretti rapporti stechiometrici tra stronzio, ferro e ossigeno nei prodotti. Questo approccio tuttavia, mostrava una forte discrepanza nei risultati con l'analisi XRD degli stessi campioni. La composizione superficiale degli ossidi sintetizzati ottenuta dall'XPS si è rivelata essere profondamente diversa dalla composizione della fase cristallina. Questa discrepanza può essere attribuita a diversi fattori: in primo luogo alla sensibilità superficiale dell'XPS che si limita ai primi nanometri del campione, in

secondo luogo all'eventuale presenza, oltre alla fase cristallina, di una fase amorfa, non evidenziata dalla diffrazione di raggi X. Si è quindi ricorsi alle analisi ICP che, nel caso del campione SD012, per il quale l'analisi XRD mostrava la presenza di un'unica fase cristallina assimilabile a SrFeO_3 , hanno mostrato un rapporto molare $\text{Sr}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ di 1:1, come atteso dalla stechiometria del campione.

Gran parte del processo analitico di caratterizzazione dei prodotti è stato eseguito tramite diffrazione di raggi X. Il confronto con i cartellini presenti nel database strumentale ha permesso di verificare la purezza dei prodotti in fase cristallina e l'eventuale molteplicità delle fasi (cfr. cap. 3.3).

La microanalisi è stata utilizzata per verificare l'efficacia del processo di calcinazione nell'eliminare i sottoprodotti indesiderati, vale a dire le molecole organiche utilizzate durante il processo di sintesi e presenti nei precipitati come controioni (sintesi per coprecipitazione degli ossalati) o come specie adsorbite (sintesi assistita da polioli). Per questa ragione l'analisi è stata effettuata allo scopo di rilevare l'eventuale presenza nei prodotti calcinati di carbonio e/o idrogeno, elementi che dovrebbero essere teoricamente assenti. Le analisi hanno mostrato che la sintesi assistita da polioli lasciava quantità significative di carbonio ed idrogeno nei prodotti anche dopo la calcinazione (rispettivamente 1.4-1.6% e 2.2-2.3%), mentre la sintesi per coprecipitazione degli ossalati risultava in prodotti molto puliti (aventi un ammontare residuo di idrogeno non rilevabile e residui di carbonio stimati da un massimo di 0.3% ad un minimo di 0.02%).

Sono state eseguite ulteriori analisi su alcuni campioni ritenuti di particolare interesse per la loro purezza (SD012 e SD029, cfr. cap. 5) e risultati, all'analisi XRD, essere costituiti dalla perovskite SrFeO_3 . In particolare su un campione è stata eseguita una misura di area superficiale, che ha riportato un valore di $4 \text{ m}^2/\text{g}$, un valore che, per quanto basso, è coerente con i valori riportati in letteratura per le perovskiti [Bebel 2003; Goldwasser 2005]. Si è inoltre eseguita un'analisi ICP-AES in modo da poter valutare il rapporto molare tra stronzio e ferro nel prodotto massivo. L'analisi ha dato un risultato di 435 mg/l (4.96 mmol/l) per lo stronzio e 275 mg/l (4.93 mmol/l) per il ferro, il rapporto molare tra i due metalli porta a concludere che l'intero prodotto sia composto da SrFeO_3 (e non solo la fase cristallina).

In seguito, il processo di sintesi che aveva portato ai prodotti puri è stato ripetuto variando la temperatura finale di trattamento termico (a 700, 900, 1000, 1100 e 1300°C), onde osservare i cambiamenti nel prodotto finale al variare della temperatura del processo di calcinazione.

Di questi campioni, quelli calcinati a 700, 900, 1000 e 1300°C sono stati sottoposti ad analisi Mössbauer allo scopo di studiare lo stato di ossidazione e l'intorno chimico del ferro nel prodotto, e come questi variassero al variare della temperatura di trattamento. L'analisi ha rivelato in tutti i campioni la presenza di tre siti di ferro, di cui uno (ferro IV) è tipico della perovskite, mentre i rimanenti due sono indice della presenza di difettività nel prodotto.

3.3 Diffrazione di raggi X (XRD)

Il metodo analitico della diffrazione di raggi X (cfr. cap. 5.1) è stato utilizzato in questa tesi principalmente per tre scopi: i) verificare la composizione del prodotto (almeno per la componente caratterizzata dalla presenza di fasi cristalline), ii) determinarne la struttura cristallina e iii) stimare le dimensioni dei cristalliti tramite formula di Scherrer [Klug & Alexander 1954].

I campioni sono stati analizzati utilizzando due programmi di acquisizione: il primo, detto “veloce”, è stato eseguito acquisendo il segnale a intervalli di 2θ di 0.1° e con un tempo di acquisizione di 0.3 s per canale. Il suo scopo era di dare un’idea generale della natura del prodotto, in particolare per permettere di identificare il riflesso a $2\theta=32.016^\circ$ indicativo della presenza nel campione di $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.63}$, il prodotto indesiderato più comune.

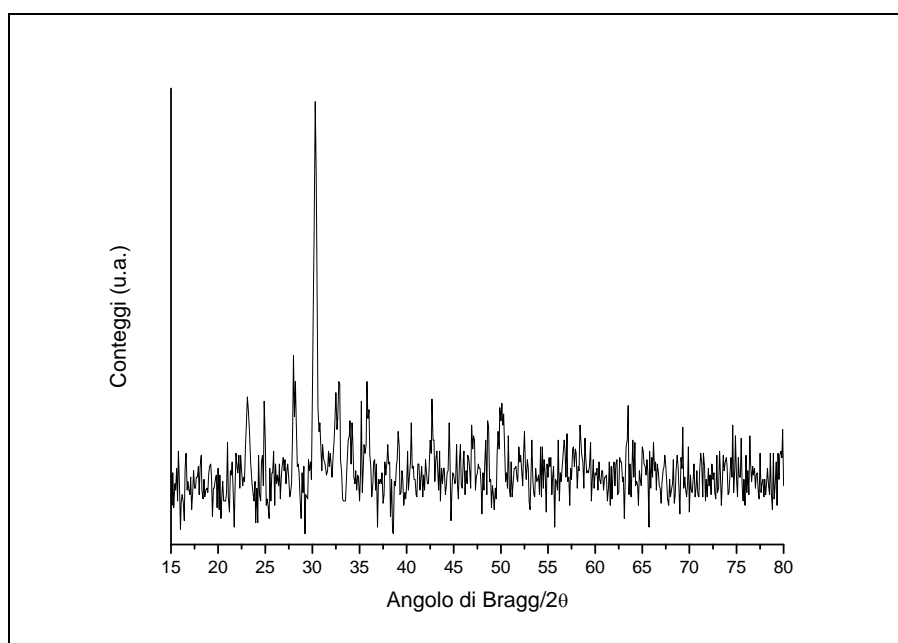


Figura 3.3 - *Diffattogramma del campione SD033 acquisito con programma “veloce”*

Il basso rapporto segnale/rumore rende questo programma inadatto ad ulteriori analisi che sono perciò state eseguite su diffattogrammi rilevati acquisendo il segnale a intervalli di 2θ di 0.02° e con un tempo di acquisizione di 8 s per canale (fig. 3.4 e 3.5).

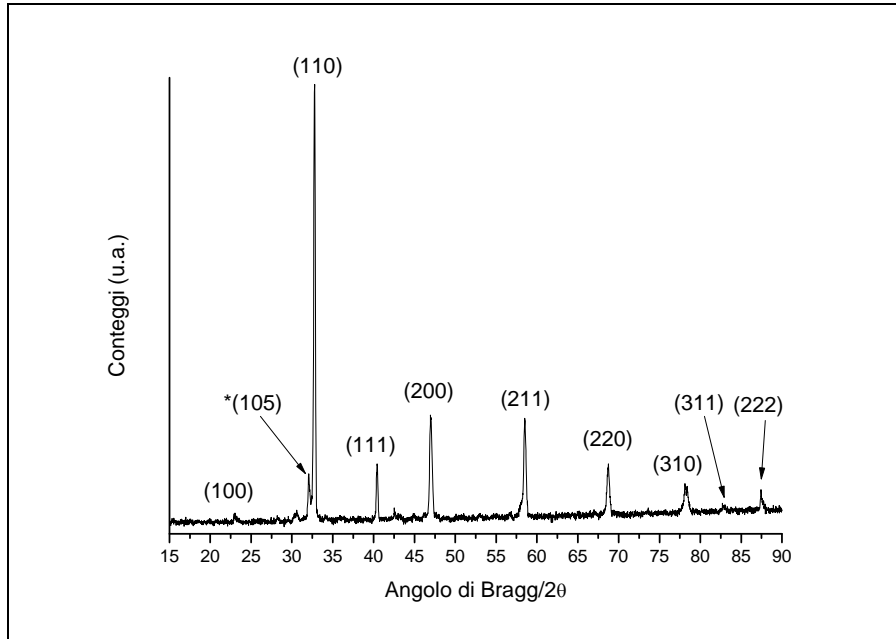


Figura 3.4 - Diffratogramma relativo al campione SD011, mirato alla sintesi di $SrFeO_3$. Il riflesso indicato con l'asterisco è tipico della specie $Sr_3Fe_2O_{6.64}$ e facilmente distinguibile dai rimanenti, attribuiti al $SrFeO_{2.97}$

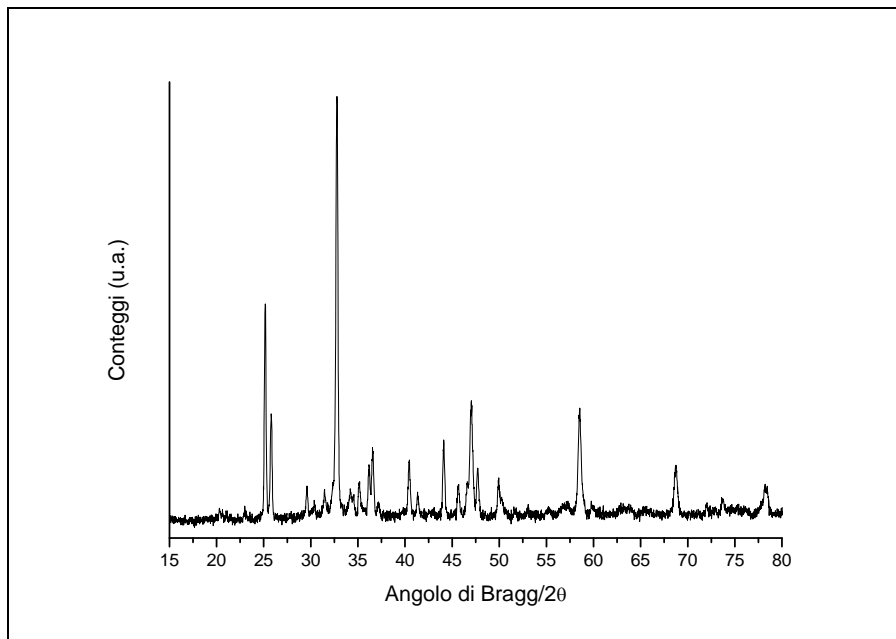


Figura 3.5 - Diffratogramma del campione SD034 acquisito con programma "lento"

I diffratogrammi rilevati sono stati confrontati con il database dello strumento per identificare le specie con maggiore probabilità di essere presenti nella polvere (*search-match*). Una volta isolati, i diffratogrammi relativi ai campioni SD012 e SD029, ritenuti contenere la sola specie desiderata (ovvero la perovskite) (fig 3.6), sono stati sottoposti a indicizzazione tramite il programma *Dicvol91* [Louer 1992]

per confermare la forma ed i parametri relativi alla cella cristallina, risultata essere la cella cubica $Pm\bar{3}m$ ($n^{\circ}221$) con valore di a pari a 3.861 \AA .

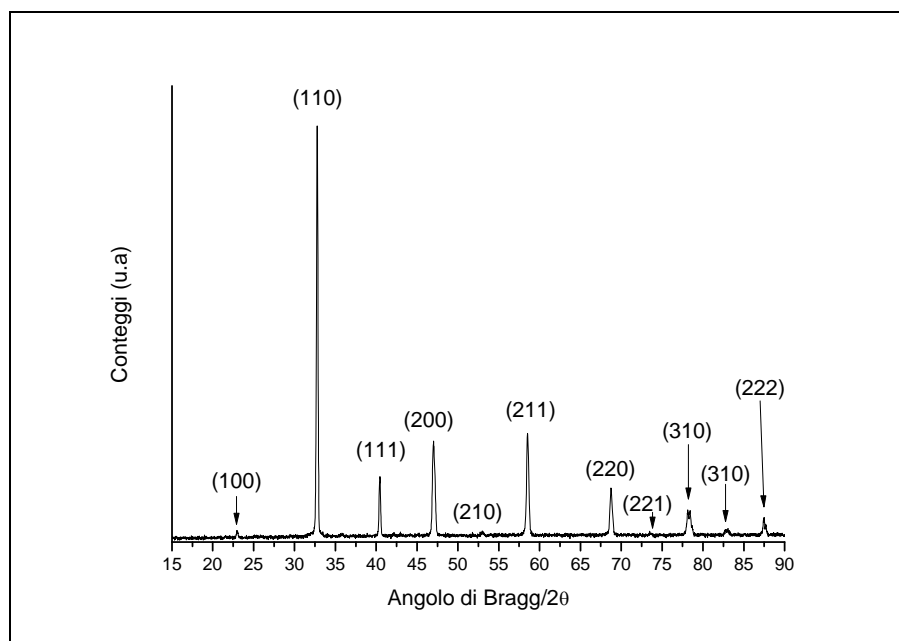


Figura 3.6 - Diffratogramma del campione SD012 che mostra presenza di una fase pura $SrFeO_{2.97}$. I riflessi principali sono indicizzati in base ai relativi indici di Miller

Il diffratogramma è stato poi analizzato tramite il programma *Maud* [Lutterotti 1998] ed è stato eseguito un algoritmo di calcolo delle mappe di densità elettronica (MEEM *Maximum Entropy Electron Maps*) allo scopo di stimare le posizioni degli atomi all'interno della cella cristallina (fig. 3.7).

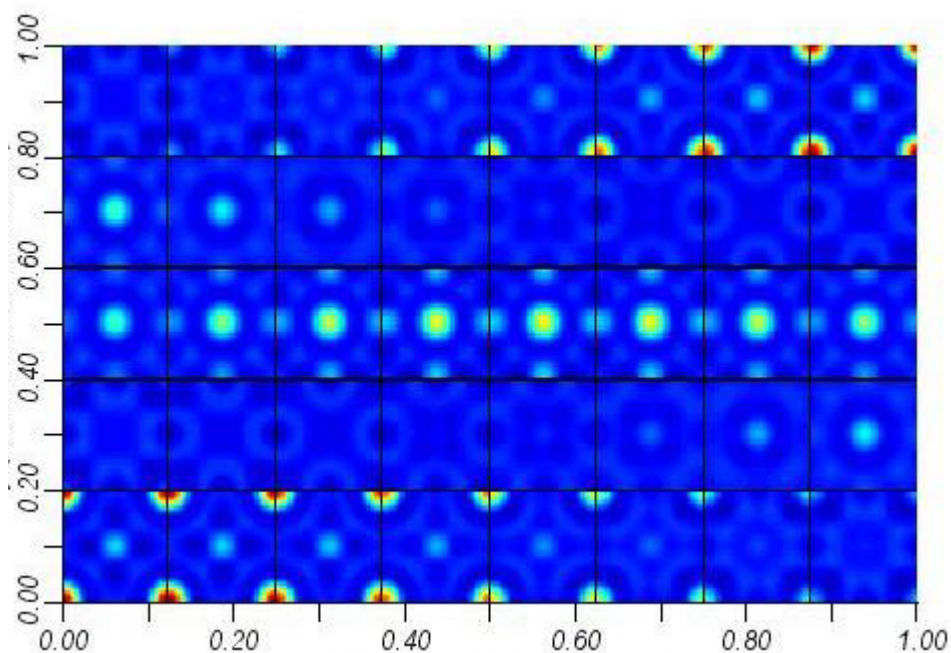


Figura 3.7 - Mappe di densità elettronica relative al diffratogramma del campione SD012

Ciascun quadrato in fig. 3.7 rappresenta la densità elettronica calcolata sul piano xy all'interno della cella cristallina. La sequenza di 40 quadrati è relativa alle diverse

posizioni lungo l'asse z (ogni quadrato rappresenta un incremento pari a $a/40$ lungo z). In base a queste mappe di densità elettronica, ed in base ad altri algoritmi di calcolo che hanno portato a medesimi risultati, si è giunti a stimare le seguenti posizioni atomiche all'interno della cella (tab. 3.1).

Elemento	Posizione (x,y,z)	Posizioni generate per simmetria (x,y,z)
Ferro	(0.5,0.5,0.5)	(0.5,0.5,0.5)
Stronzio	(0,0,0)	(0,0,0)
Ossigeno	(0.5,0.5,0)	(0.5,0.5,0); (0.5,0,0.5); (0,0.5,0.5)

Tabella 3.1 - Riassunto delle posizioni atomiche

Tale risultato porta alla seguente disposizione atomica nel cristallo (fig 3.8).

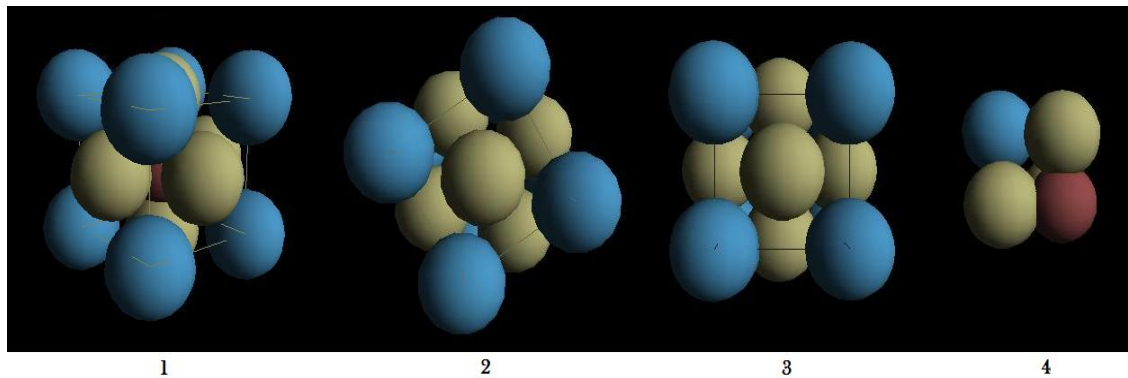


Figura 3.8 - Cella cristallina stimata vista da tre diverse angolazioni (1, 2, 3); Unità asimmetrica (4)

Si è inoltre utilizzata la formula di Scherrer [Klug & Alexander 1954] per stimare le dimensioni dei cristalliti. La formula è stata applicata sul riflesso (110) (cfr. fig. 3.6) in quanto, oltre ad essere il riflesso principale per intensità, la sua forma ha reso più semplice la stima della FWHM (*Full Width at Half Maximum*) o β (tab 3.2). Da tale formula si ottiene una dimensione media dei cristalliti pari a 6 nm, il che prova come il processo adottato porti ad ottenere non solo perovskite pura, bensì anche nanostrutturata.

K	$\lambda/\text{Å}$	β	Θ	$\cos\Theta$	Dimensioni/nm
0.94	1.5406	0.2501	16.38	0.9594	6

Tabella 3.2 - Riassunto dei dati necessari alla stima delle dimensioni dei cristalliti

Il processo di sintesi, dimostrato riproducibile, che aveva portato ai prodotti puri è stato in seguito ripetuto variando la temperatura finale di trattamento termico (700, 1000, 1100 e 1300°C), onde osservare i cambiamenti nel prodotto finale al variare del processo di calcinazione.

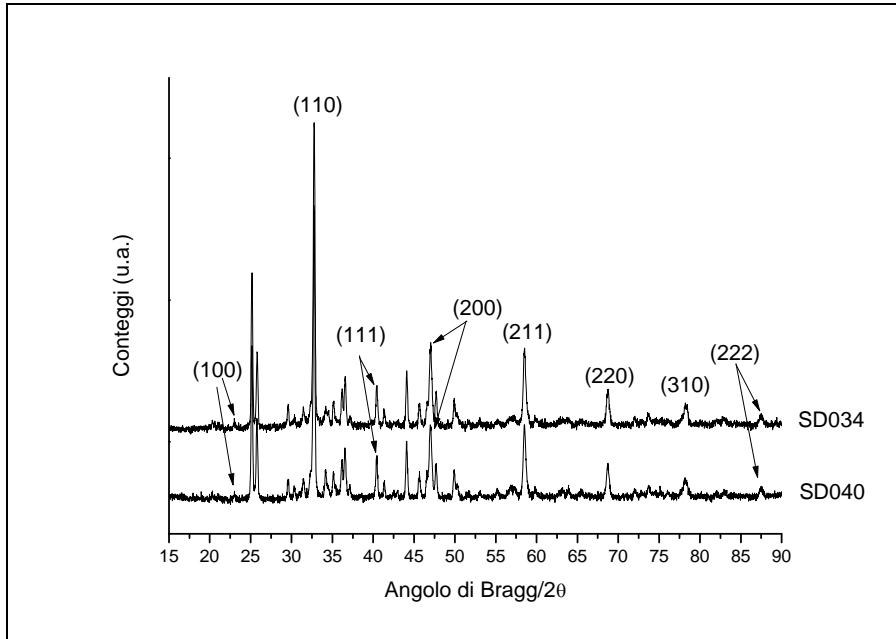


Figura 3.9 - *Diffratogrammi dei campioni SD034 ed SD040 trattati a 700°C. I riflessi principali attribuiti alla fase cristallina $\text{SrFeO}_{2.97}$ sono evidenziati in base ai relativi indici di Miller*

I campioni SD034 ed SD040 ottenuti calcinando il prodotto di sintesi a 700°C, pur venendo da serie di sintesi differenti, hanno dato diffratogrammi pressoché identici che mostrano la presenza di una fase cristallina $\text{SrFeO}_{2.97}$ ed almeno una fase non identificata, (fig. 3.9). Confrontando questi dati con quelli ottenuti tramite spettroscopia Mössbauer (cfr. cap 3.5) per il campione SD034, si è giunti alla conclusione che i picchi non identificati siano attribuibili ad una o più fasi di ematite, e dovuti ad una temperatura di calcinazione insufficiente perché il campione possa essere completamente convertito in SrFeO_3 .

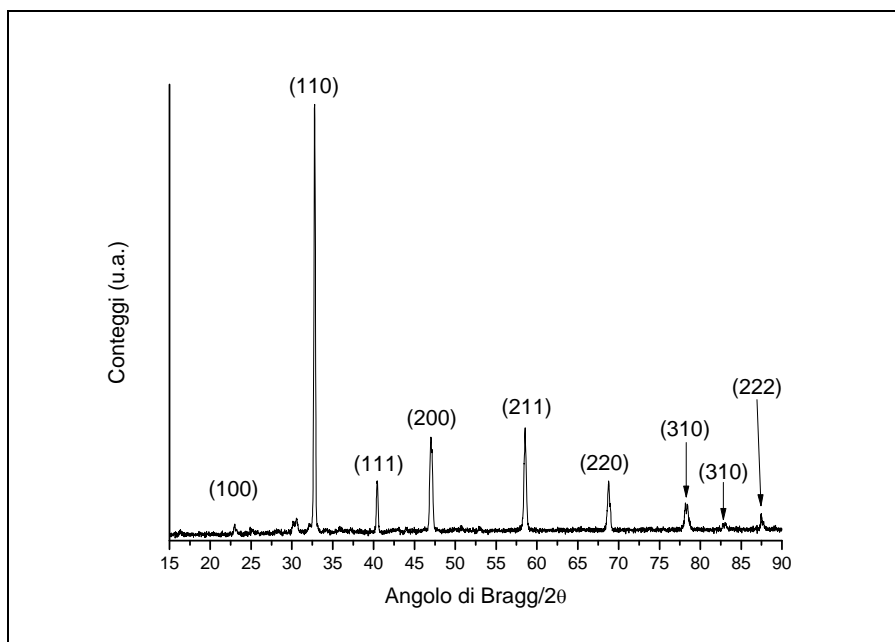


Figura 3.10 - *Diffattogramma del campione SD036 trattato a 1000°C. I riflessi principali attribuiti alla fase cristallina $\text{SrFeO}_{2.97}$ sono evidenziati in base ai relativi indici di Miller*

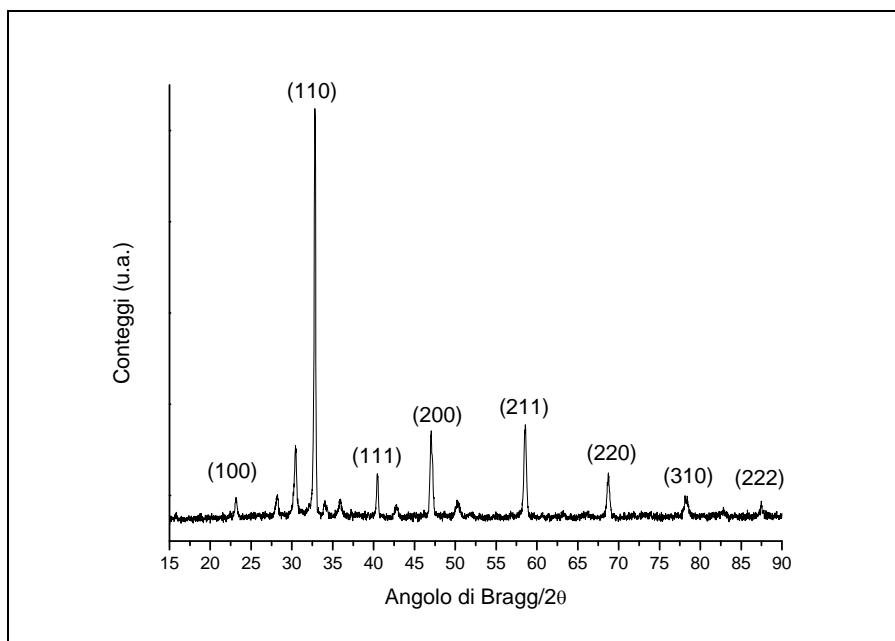


Figura 3.11 - *Diffattogramma del campione SD039 trattato a 1100°C. I riflessi principali attribuiti alla fase cristallina $\text{SrFeO}_{2.97}$ sono evidenziati in base ai relativi indici di Miller*

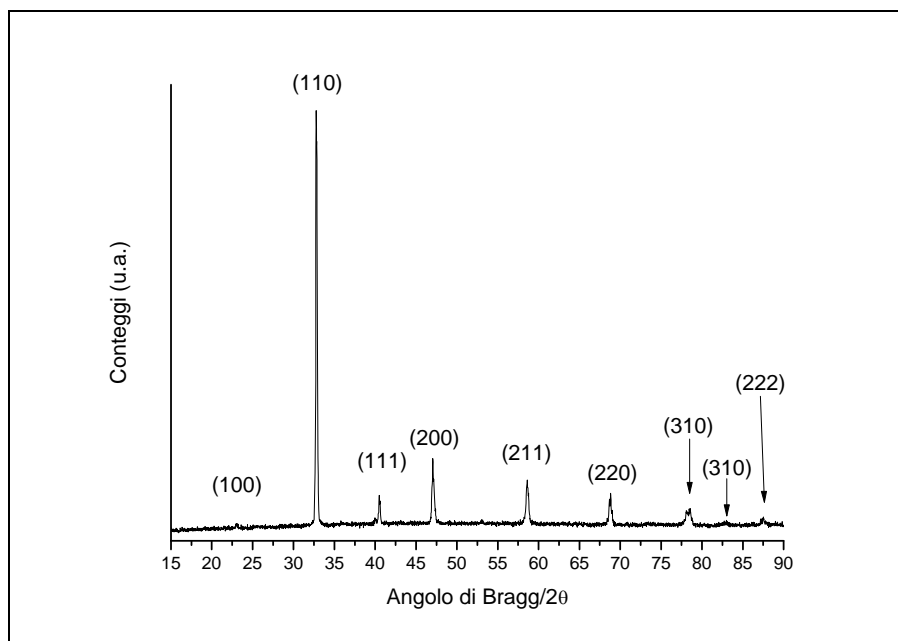


Figura 3.12 - Diffratogramma del campione SD035 trattato a 1300°C. I riflessi principali attribuiti alla fase cristallina $\text{SrFeO}_{2.97}$ sono evidenziati in base ai relativi indici di Miller

Confrontando le fig. 3.6, 3.10, 3.11 e 3.12, si può notare come sia stato possibile ottenere una fase cristallina pura indipendentemente dalla temperatura. Si può inoltre notare come molti riflessi nel diffratogramma relativo al campione trattato a 1300°C abbiano intensità relative diverse rispetto a quelli presenti nei campioni trattati a temperature più basse. Tale risultato può essere attribuito ad un orientamento preferenziale dei cristalliti.

Si utilizzata la formula di Scherrer [Klug & Alexander 1954] per stimare le dimensioni dei cristalliti anche per questi campioni. I risultati, raccolti in tabella (tab. 3.3) mostrano come non ci siano significative variazioni nelle dimensioni dei cristalliti nei campioni trattati a 900 e 1000°C, mentre i campioni trattati a 1100 e 1300°C presentano cristalliti più grandi (come prevedibile dato che i fenomeni di coalescenza sono favoriti dalla temperatura crescente).

Temperatura di trattamento/°C	K	$\lambda \text{Å}$	β	Θ	$\cos\Theta$	Dimensioni/nm
900	0.94	1.5406	0.2501	16.38	0.9594	6
1000	0.94	1.5406	0.2589	16.39	0.9594	6
1100	0.94	1.5406	0.2204	16.41	0.9592	7
1300	0.94	1.5406	0.1883	16.39	0.9594	8

Tabella 3.3 - Riassunto dei dati necessari alla stima delle dimensioni dei cristalliti

Con l'obiettivo di verificare se la variazione dei rapporti stechiometrici della sintesi da noi ottimizzata influenzasse la stechiometria del composto finale, ovvero determinasse la formazione di nuove fasi, si sono inoltre eseguite due ulteriori sintesi

variando i rapporti stechiometrici Sr/Fe da 1/1 a 1.3/0.7 (fig. 3.13) e a 0.7/1.3 (fig.3.14). In entrambi i casi non è stata ottenuta una fase pura di $\text{SrFeO}_{2.97}$: il campione presentante un eccesso di stronzio si è rivelato composto da più fasi cristalline, tra cui la principale era $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.64}$, pur essendo presente una modesta quantità di $\text{SrFeO}_{2.97}$. Il campione presentante un eccesso di ferro ha invece dato un diffrattogramma caratterizzato da molteplici fasi cristalline, simile a quelli ottenuti dai prodotti delle sintesi mirate all'ottenimento dello spinello SrFe_2O_4 , fenomeno probabilmente dovuto al fatto che il rapporto stechiometrico tra i metalli nelle sintesi era simile (0.7/1.3 è molto vicino a 1/2).

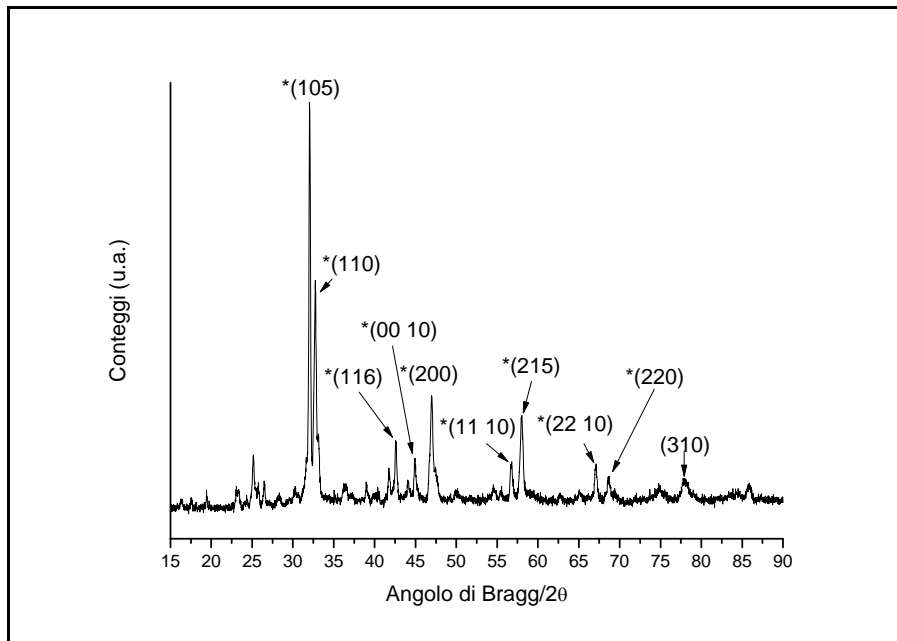


Figura 3.13 - Diffrattogramma del campione SD037 avente rapporti stechiometrici Sr/Fe pari a 1.3/0.7. Il riflesso indicato senza l'asterisco è attribuito alla specie $\text{SrFeO}_{2.97}$ ed è l'unico nel diffrattogramma ad essere distinguibile dai rimanenti, attribuiti al $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.64}$

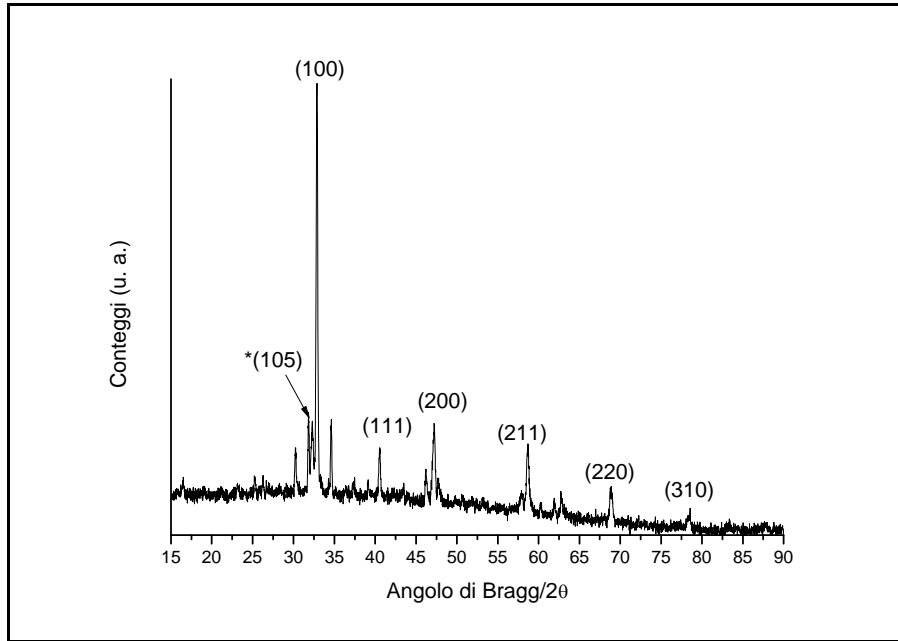


Figura 3.14 - *Diffattogramma del campione SD038 avente rapporti stechiometrici Sr/Fe pari a 0.7/1.3. Il riflesso indicato con l'asterisco è tipico della specie $Sr_3Fe_2O_{6,64}$ e facilmente distinguibile dai rimanenti, attribuiti al $SrFeO_{2,97}$*

3.4 - Spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica ai raggi X (XPS) è stato utilizzato per analizzare la composizione superficiale dei campioni e l'eventuale presenza di specie adsorbite sulla superficie. La rilevante discrepanza tra la concentrazione di stronzio superficiale e la concentrazione di stronzio massivo (o di *bulk*) mostra la forte tendenza di questo ione a segregare in superficie, portando a concentrazioni anche di tre volte superiori a quelle del massivo. Questo è anche dovuto alla forte propensione dello stronzio a reagire con l'anidride carbonica superficiale per formare carbonati, soprattutto se l'ossido è in forma perovskitica [Moronato 2006].

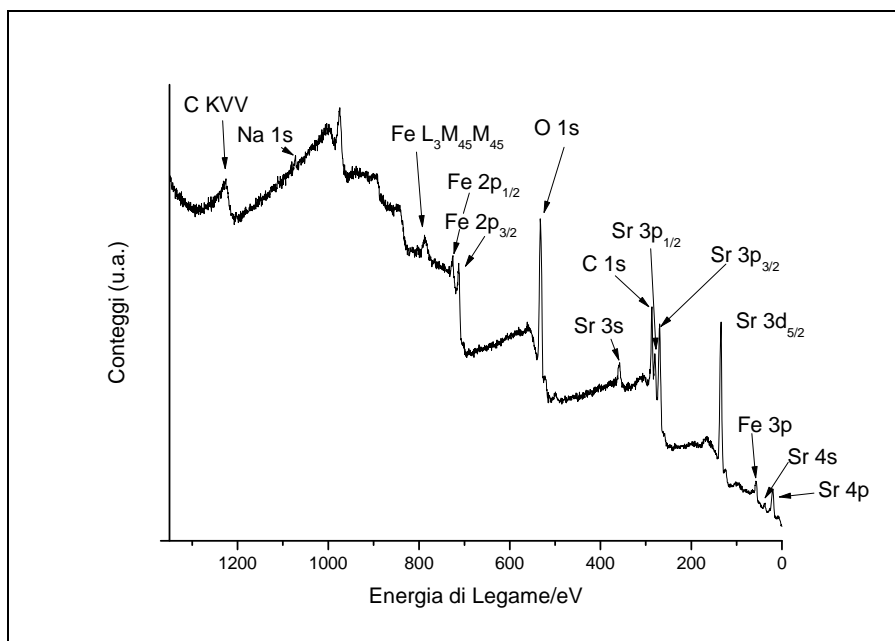


Figura 3.15 - Spettro XPS del campione SD012

Elemento	Regione analizzata	Energia di legame/eV	Quantità percentuale
Stronzio	3d _{5/2}	132.0	21.1
Ferro	2p _{1/2} e 2p _{3/2}	723.1 e 709.7	9.5
Ossigeno	1s	530.0	69.3
Cloro	2p _{1/2}	Non Calcolabile	-
Sodio	1s	Non Calcolabile	-

Tabella 3.4 - Analisi quantitativa delle specie in superficie e valori di energia di legame ricavati dallo spettro XPS eseguito sul campione SD012

Come è visibile dalla tab. 3.4, l'analisi XPS è stata anche utile per verificare la sostanziale assenza di ioni residui dalla sintesi (in particolare ioni cloruro e ioni sodio, non rilevabili tramite microanalisi) che sarebbero potuti essere rimasti adsorbiti sulla superficie del prodotto (il rapporto segnale/rumore per il sodio e il cloro è risultato molto basso, rendendo impossibile integrare i picchi in modo ragionevole). Questo ha permesso di verificare la bontà del processo di purificazione dei campioni, in particolare quelli ottenuti per coprecipitazione degli ossalati da soluzione acquosa.

Dall'analisi XPS delle regioni di interesse si sono inoltre ricavati i valori di energia di legame (*binding energy*) per il ferro, lo stronzio e l'ossigeno, stimando il caricamento del campione (2.6 eV) dal picco del carbonio di contaminazione, al quale viene attribuito il valore di 284.6 eV [Seah 1990; Moulder 1992]. Non è stato possibile eseguire la stessa operazione per cloro e sodio a causa del basso rapporto segnale/rumore che ha reso impossibile valutare correttamente la posizione del massimo nei picchi. Confrontati con i dati riportati in letteratura [Falcò 2002; van

der Heide 2008] i valori rilevati sono leggermente più bassi (di circa 0.5 eV) rispetto al composto SrFeO_{3-x} .

3.5 - Spettroscopia Mössbauer

Al fine di studiare il ferro e il suo intorno chimico, alcuni campioni scelti tra quelli composti nominalmente da SrFeO_3 sono stati studiati attraverso la spettroscopia Mössbauer a temperatura ambiente. Queste indagini ci permettono di descrivere lo stato di ossidazione, la geometria del sito e l'eventuale presenza di nuclei di ferro accoppiati magneticamente nei campioni trattati a diverse temperature. I parametri Mössbauer (*shift* isomerico δ , *splitting* di quadrupolo Δ , ampiezza di riga a metà altezza Γ , campo magnetico B e frazione di volume percentuale A) relativi ai campioni indagati sono riportati in tabella 3.5.

Campione	T/°C	$\delta/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta(\epsilon)/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	B/T	A/%	Attribuzioni
SD034	700	0.03	-	0.37	-	26	Fe(IV)
		0.19	0.69	0.37	-	24	Fe(III/IV)
		0.51	0.60	0.49	-	13	Fe(III)
		0.32	0.40	0.45	42.3	17	Fe(III) ossido
		0.23	0.18	0.65	50.2	20	Fe(III) ematite
SD12	900	0.04	-	0.32	-	51	Fe(IV)
		0.13	0.69	0.31	-	35	Fe(III/IV)
		0.56	0.74	0.37	-	14	Fe(III)
SD036	1000	0.02	-	0.30	-	46	Fe(IV)
		0.09	0.68	0.30	-	41	Fe(III/IV)
		0.47	0.95	0.36	-	13	Fe(III)
SD035	1300	0.04	-	0.31	-	47	Fe(IV)
		0.10	0.73	0.25	-	29	Fe(III/IV)
		0.39	1.16	0.25	-	24	Fe(III)

Tabella 3.5 - Parametri Mössbauer relativi ai campioni analizzati.

Come si può osservare, tutti gli spettri presentano un forte assorbimento centrale imputabile a specie paramagnetiche, con l'eccezione del campione sintetizzato a 700°C in cui, accanto alle specie paramagnetiche, si riscontra la presenza di componenti magnetiche, individuabili dagli assorbimenti ad alte velocità. Gli spettri Mössbauer rilevati sono riportati in seguito (fig. 3.16-3.19).

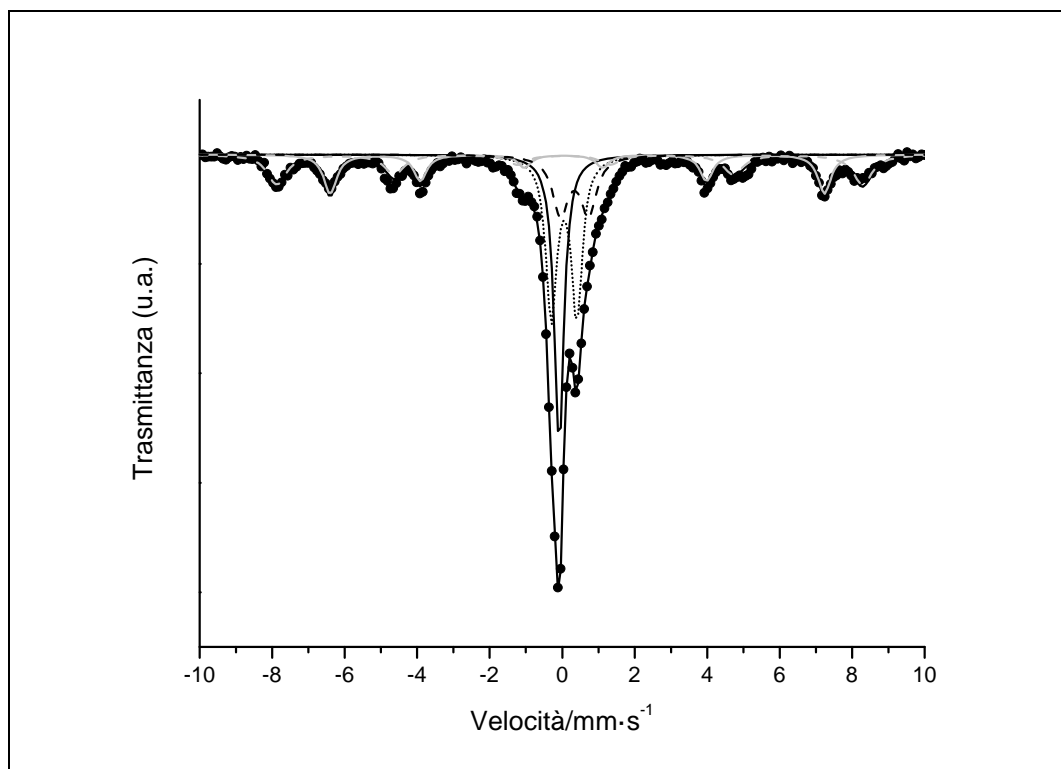


Figura 3.16 - Spettro Mössbauer del campione SD034 (trattato a 700°C)

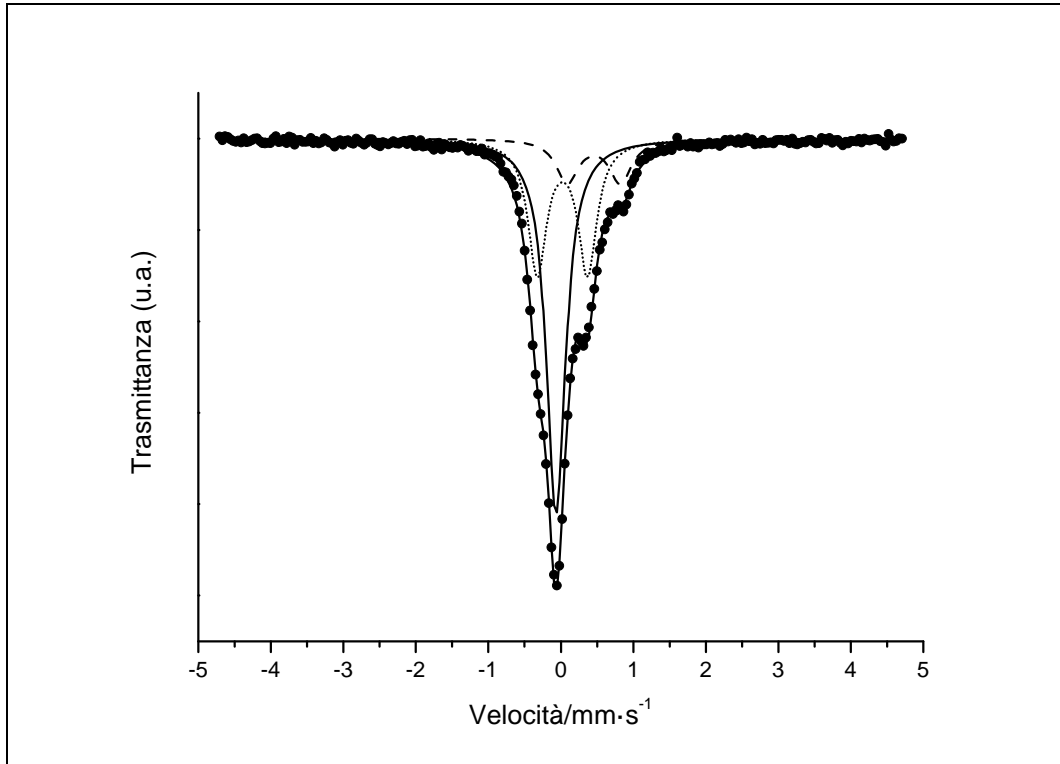


Figura 3.17 - Spettro Mössbauer del campione SD012 (trattato a 900°C)

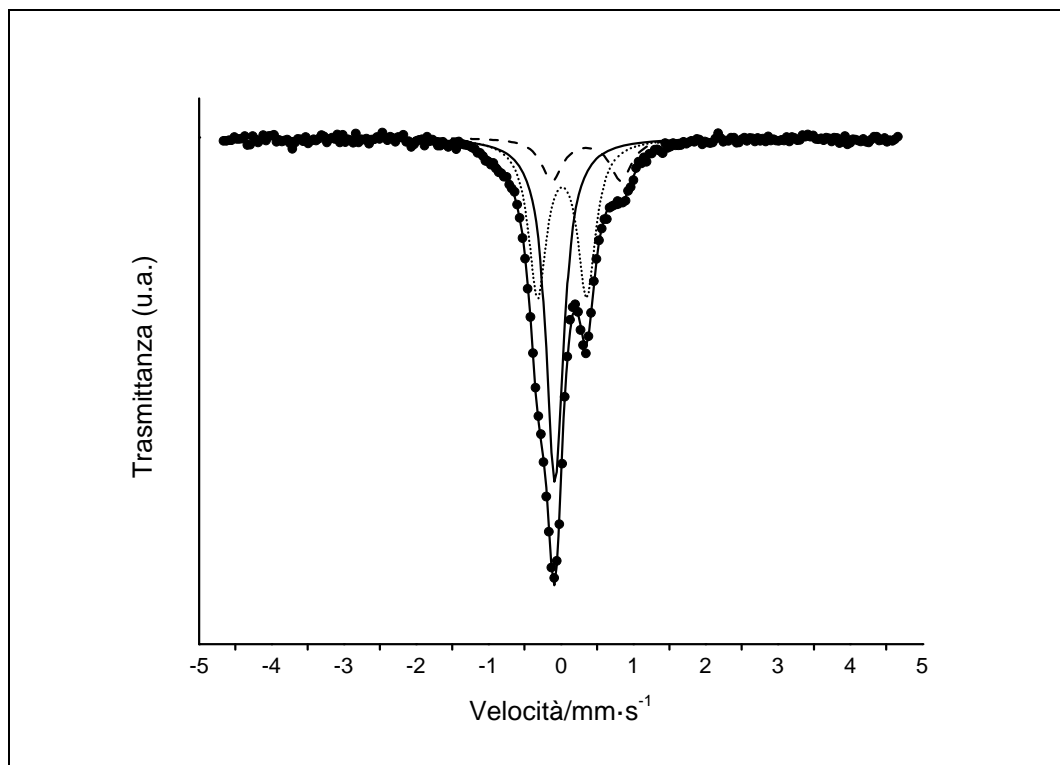


Figura 3.18 - Spettro Mössbauer del campione SD036 (trattato a 1000°C)

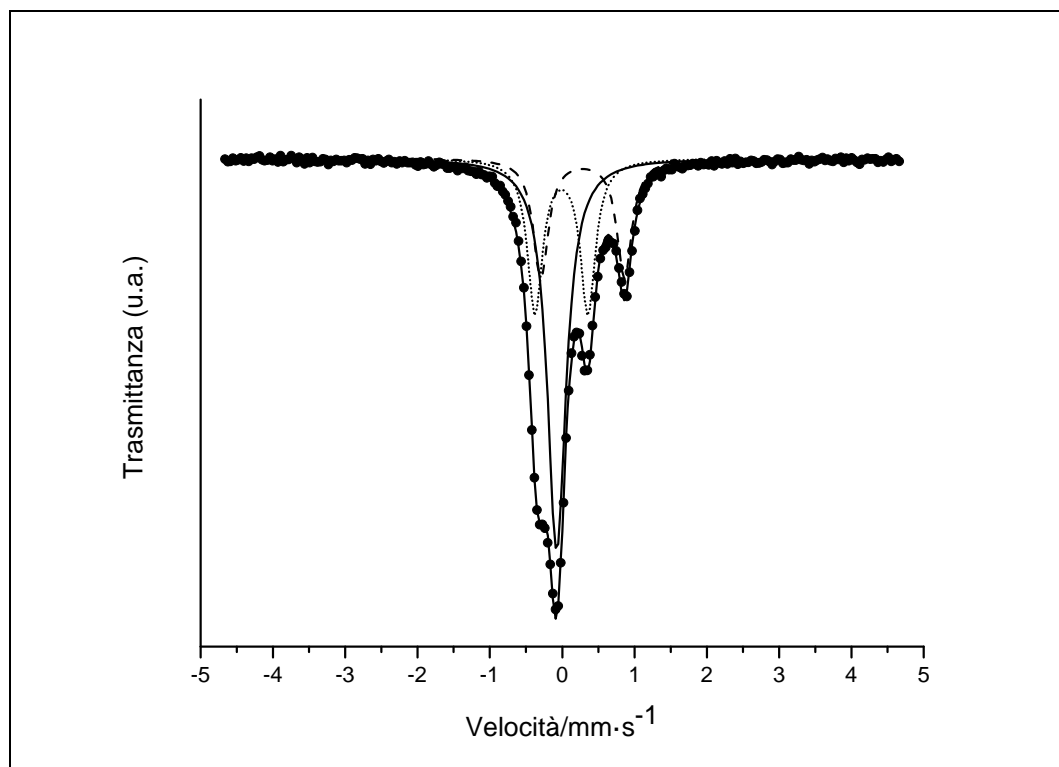


Figura 3.19 - Spettro Mössbauer del campione SD035 (trattato a 1300°C)

Per ciò che riguarda la componente paramagnetica, comune a tutti i campioni, è stato possibile utilizzare un modello di elaborazione dei dati sperimentali a tre componenti: un singoletto, attribuibile al Fe(IV), e due doppietti. Di questi, uno è attribuibile al Fe(III), mentre l'altro presenta parametri intermedi tra Fe(IV) e Fe(III) (d'ora in avanti chiamato convenzionalmente Fe(III/IV)). La presenza di un Fe(IV), in un sito ad alta simmetria, è in accordo con i dati di letteratura per la fase SrFeO_3 [Kleine 2007; Russo 1989], mentre Fe(III) ed Fe(III/IV) possono essere compatibili con una difettività di ossigeno. Dati di letteratura [Schmidt 2001; Lebon 2004; Adler 2006] mostrano come, all'aumentare di tale carenza il ferro, che nella fase stechiometrica SrFeO_3 occupa un unico sito, si distribuisca in tre siti, che si differenziano per la distribuzione delle vacanze di ossigeno nella sfera di coordinazione. È plausibile supporre che, nei campioni studiati, l'elevata difettività, dovuta sia a carenza di ossigeno che alle dimensioni nanometriche delle particelle, promuova una riduzione del Fe(IV) a Fe(IV/III) e Fe(III) per compensare la carica. È possibile inoltre supporre che sia presente una minima quantità di $\text{SrFeO}_{2.875}$ (nota anche come $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$) sufficientemente ridotta da non risultare visibile all'XRD, ma sufficiente da contribuire al segnale Mössbauer. Il composto $\text{SrFeO}_{2.875}$ è infatti caratterizzato dalla presenza di tutti e tre i siti rilevati.

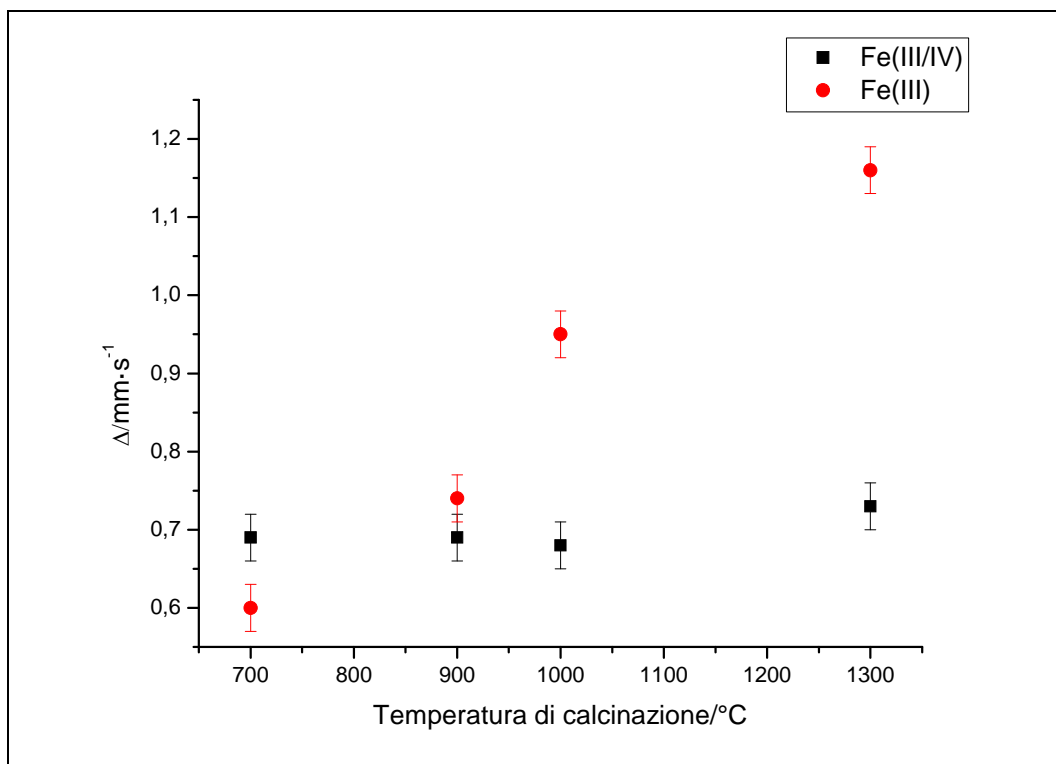


Figura 3.20 - Variazione con la temperatura di calcinazione del parametro Δ per le specie Fe(III) e Fe(III/IV)

Come si può osservare dal grafico riportato in figura 3.20, all'aumentare della temperatura di calcinazione lo *splitting* di quadrupolo attribuito al Fe(III/IV) non presenta variazioni considerevoli, questo ad indicare che l'effetto della temperatura sulla simmetria locale, di cui Δ è indice, è trascurabile. Al contrario, la temperatura di calcinazione incide molto sulla simmetria locale dei siti di Fe(III), e infatti Δ aumenta considerevolmente all'aumentare di T.

La presenza di componenti magnetiche nel campione trattato a 700°C, attribuite ad ematite e ad un generico ossido di Fe(III) potrebbero essere imputate alla bassa temperatura di sintesi. A 700°C la reazione di formazione dell'ematite (che avviene normalmente a 800°C) potrebbe essere competitiva con la formazione della ferrite. Tale ipotesi è coerente con quanto mostrato dai diffrattogrammi relativi a questi campioni.

Per quanto riguarda i due campioni sintetizzati con rapporto stechiometrico Sr/Fe pari a 0.7/1.3 e 1.3/0.7, il primo, caratterizzato da un diffrattogramma molto simile a quello del $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.64}$, mostra la presenza degli stessi tre siti di ferro (ovvero Fe(III), Fe(IV) e Fe(III/IV)) trovati nei campioni con rapporto stechiometrico Sr/Fe pari a 1/1; il secondo, caratterizzato da un diffrattogramma presentante molte fasi cristalline diverse, è caratterizzato dalla presenza di tre ulteriori fasi, di cui una, denominata rilassamento, pur essendo rilevante per frazione di volume, non è risultata risolvibile (tab. 3.6).

Ferriti di stronzio nanostrutturate: sintesi e caratterizzazione

Campione	Sr/Fe	$\delta/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta(\epsilon)/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	B/T	A/%	Attribuzioni
SD037	1.3/0.7	-0.02	-	0.39		51	Fe(IV)
		0.14	0.52	0.26		30	Fe(III/IV)
		0.45	0.48	0.33		19	Fe(III)
SD038	0.7/1.3	0.03	-	0.29		19	Fe(IV)
		0.13	0.69	0.31		20	Fe(III/IV)
		0.47	1.09	0.41		14	Fe(III)
		0.22	0.21	0.54	41.8	31	
		0.06	-0.05	0.39	48.7	4	
		-	-	-	-	32	rilassamento

Tabella 3.6 - Parametri Mössbauer relativi ai campioni analizzati.

4 - Conclusioni

Questo lavoro di tesi è focalizzato allo sviluppo e all'ottimizzazione di procedure sintetiche per via umida per ferriti di stronzio, in particolare la perovskite SrFeO_3 e lo spinello SrFe_2O_4 .

Delle tre procedure sintetiche utilizzate, solo una, la sintesi per coprecipitazione degli ossalati da soluzione acquosa, ha consentito di ottenere la ferrite in forma perovskitica pura. Tale processo di sintesi si è rivelato interessante per via delle sue caratteristiche (velocità, bassa temperatura, condizioni di sintesi non drastiche, reagenti economici, solvente acquoso, isolamento del prodotto per filtrazione) che rendono facile il controllo del processo e la purificazione dei prodotti, specialmente se confrontato con il metodo della coprecipitazione assistita da polioli.

Ogni tentativo finalizzato alla sintesi dello spinello ha invece portato ad un prodotto caratterizzato da più fasi cristalline, principalmente la perovskite $\text{SrFeO}_{2.97}$ ed il ferrato $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.64}$.

Si è inoltre osservato, nella sintesi per coprecipitazione degli ossalati, come la variazione dei parametri di sintesi e di processo (rapporto stechiometrico tra precursori, natura dei precursori, quantità di agente peptizzante, temperatura di calcinazione) influisca sulla composizione e sulla purezza del prodotto, ovvero come sia possibile modulare queste caratteristiche in base ai parametri di sintesi. In particolare il processo di sintesi si è rivelato molto sensibile al rapporto stechiometrico tra i reagenti: anche una piccola variazione del rapporto molare tra ioni Sr^{2+} e Fe^{3+} nella soluzione iniziale ha portato alla formazione di fasi cristalline diverse da quella desiderata.

Un punto importante del processo di sintesi per coprecipitazione degli ossalati è inoltre rappresentato dalla basificazione: si è osservato come sia importante condurla lentamente e portare il pH ad un valore il più possibile prossimo a 9: valori più bassi portano ad una resa inferiore in quanto parte del prodotto resta in soluzione, valori più elevati portano ad un prodotto caratterizzato da più fasi cristalline e il cui diffrattogramma risultava difficilmente risolvibile.

Lo studio della struttura cristallina dei campioni sintetizzati, effettuata mediante diffrazione di raggi X (XRD), ha evidenziato la formazione, per una delle sintesi ottimizzate, di perovskite di stechiometria $\text{SrFeO}_{2.97}$, con cristalliti dell'ordine di 6 nm. Analisi ICP e BET eseguite sul prodotto hanno rivelato un rapporto stechiometrico tra i metalli pari a quello atteso (ovvero di 1:1) ed un valore di area superficiale specifica pari a $4 \text{ m}^2/\text{mg}$ (consistente con i valori riportati in letterature per questa tipologia di composti).

L'analisi Mössbauer eseguita sui campioni calcinati a diverse temperature, ha mostrato la presenza di tre diversi siti paramagnetici di ferro in due diversi stati di

ossidazione. Questa molteplicità è stata attribuita ad una difettività di ossigeno nei composti sintetizzati ed alla possibile presenza di una fase secondaria di $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ (ovvero $\text{SrFeO}_{2.75}$).

L'ossido sintetizzato si è rivelato stabile se calcinato nell'intervallo di temperatura tra 900°C e 1300°C (non sono state studiate temperature superiori a questo intervallo), per quanto si è osservato come una calcinazione condotta a temperature più elevate porti ad ottenere, come atteso, cristalliti di dimensioni superiori (in particolare le calcinazione condotte a 1100 e 1300°C hanno portato ad un prodotto caratterizzato cristalliti di rispettivamente 7 e 8 nm). Una calcinazione eseguita a 700°C porta ad una non completa conversione dei prodotti nell'ossido desiderato

In conclusione, si è sviluppata una procedura di sintesi rapida, in condizioni blande e facilmente riproducibile per l'ottenimento in forma pura della perovskite SrFeO_3 per via umida.

La presenza di difetti, evidenziata dall'analisi Mössbauer, dischiude interessanti prospettive per l'utilizzo di tali materiali come conduttori ionici. A questo proposito, tale studio andrebbe esteso in modo tale da razionalizzare come tale difettività dipenda dalla variazione dei parametri sperimentali citati, e se sia quindi possibile modularla in funzione dell'applicazione prevista.

5 - Parte sperimentale

5.1 - Tabella dei reagenti

Di seguito è riportata una tabella con le informazioni riguardanti i reagenti utilizzati nelle varie sintesi eseguite (tab. 5.1).

Reagente	Purezza o concentrazione	Ditta Produttrice
Carbonato di stronzio	≥99.9% metal basis	Aldrich
Nitrato di stronzio	puriss.	Sigma - Aldrich
Nitrato di ferro (III) nonaidrato	-	Sigma
Cloruro di ferro (III) esaidrato	-	Sigma
2,5 pentandionato di ferro (III)	≥97.0%	Fluka
TENOH	20% m/m in	Aldrich
Glicole dietilenico	pur.	Codex
Glicole etilenico	-	Merck
Polietilenglicole	Mn 285-315	Aldrich
NaOH	Soluzione 2M in H ₂ O	-

Tabella 5.1 - Schema riassuntivo dei reagenti impiegati

5.2 - Coprecipitazione degli idrossidi da soluzione acquosa

Si è sperimentata la sintesi dello spinello SrFe_2O_4 tramite coprecipitazione degli idrossidi da una soluzione acquosa. Si è preparata una soluzione acquosa dei due ioni metallici disciogliendo in 100 ml di acqua deionizzata 0.403 g ($1.906 \cdot 10^{-3}$ moli) di $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e 1.025 g ($3.793 \cdot 10^{-3}$ moli) di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rapporto molare teorico tra i due reagenti 1:2). Si è agitata la soluzione a temperatura ambiente per 20 minuti, successivamente la si è immersa in un bagno d'olio silconico a 100°C e la si è portata a temperatura. La soluzione è stata agitata a 100°C per un'ora. Si è basificata la miscela utilizzando una soluzione acquosa di NaOH (titolo nominale 2M) precedentemente riscaldata. La basificazione è avvenuta lentamente aggiungendo goccia a goccia la soluzione di idrossido alla miscela e verificando il pH. La miscela, precedentemente trasparente e di colore arancione assume una colorazione marrone e si intorbidisce con la precipitazione degli idrossidi. Raggiunto un pH di circa 12, si è protrato il riscaldamento per altre due ore. Il precipitato è stato filtrato su Büchner (filtro blue band) e lavato con acqua deionizzata. Il solido così isolato è stato asciugato in stufa a 90°C per circa un'ora. Si sono eseguite altre sintesi secondo questo modello variando la natura dei precursori e le loro proporzioni secondo quanto illustrato in tabella (tab. 5.2).

Sigla	Composto Obiettivo	Reagente 1	Reagente 2	Rapporti molari
ES001	SrFe_2O_4	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:2
ES002	SrFeO_3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:1
ES005	SrFe_2O_4	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:2
ES006	SrFeO_3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:1
ES007	SrFeO_3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:1
ES008	SrFeO_3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Fe(III)acac 97%	1:1

Tabella 5.2 - Condizioni sperimentali delle sintesi per coprecipitazione degli idrossidi

5.3 - Coprecipitazione assistita da polioli

Si è sperimentata la sintesi della perovskite SrFeO₃ tramite coprecipitazione in varie tipologie di glicoli. Di seguito viene descritta in dettaglio la sintesi in glicole etilenico. Si è preparata una sospensione dei due sali in glicole etilenico sospendendo in 50 ml di dietilenglicole 2.118 g ($7.835 \cdot 10^{-3}$ moli) di FeCl₃·6H₂O e 1.157 g ($7.835 \cdot 10^{-3}$ moli) di SrCO₃ (rapporto molare teorico tra i due reagenti 1:1). Si è agitata la soluzione a temperatura ambiente per quindici minuti, successivamente è stato aggiunto alla miscela fredda 1 ml di acqua deionizzata. Si è immersa la sospensione in un bagno d'olio siliconico a temperatura ambiente e la si è portata a 140°C mantenendola a riflusso. La sospensione è stata agitata e tenuta a 140°C per un'ora. Si è aumentata la temperatura del bagno a 180°C e si è lasciata la miscela a tale temperatura per due ore. Successivamente si è interrotto il riscaldamento. La miscela è stata lasciata riposare per quattro giorni. La miscela risultante mostrava la presenza di un precipitato marrone. Si è aggiunto un volume di etanolo pari al dietilenglicole e si è centrifugata la sospensione per 60 minuti a 6000 RPM. Si è isolata la fase solida per decantazione e la si è miscelata con 20 ml di etanolo. Si è nuovamente centrifugato il tutto per 30 minuti a 5000 RPM. Si è nuovamente separata la fase solida per decantazione e la si è asciugata in stufa a 100°C per circa 4 ore. Si sono eseguite altre sintesi secondo questo modello variando la natura dei precursori, le loro proporzioni, la tipologia di solvente, la quantità di solvente utilizzato, il lasso di tempo in cui la miscela è stata mantenuta a 180°C ed il tempo di maturazione, secondo quanto illustrato in tabella (tab. 5.3).

Sigla	Composto Obiettivo	Reagente 1	Reagente 2	Proporzione teorica (mol/mol)	Solvente	Tempo a 180°C e Maturazione
ES003	SrFe ₂ O ₄	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1:2	Glicole Etilenico (50 ml)	2 ore/1 notte
ES004	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1:1	PEG (50 ml)	2 ore/1 notte
ES013	SrFeO ₃	SrCO ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1:1	DEG (50 ml)	2 ore/4 notti
ES014	SrFeO ₃	SrCO ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1:1	DEG (50 ml)	5 ore/4 notte
ES015	SrFe ₂ O ₄	SrCO ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1:2	DEG (50 ml)	2 ore/1 notti
ES016	SrFe ₂ O ₄	SrCO ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1:2	DEG (50 ml)	5 ore/1 notte
ES017	SrFeO ₃	SrCO ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1:1	DEG (40 ml)	2 ore/1 notti
ES018	SrFeO ₃	SrCO ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1:1	DEG (40 ml)	5 ore/1 notte
ES022	SrFe ₂ O ₄	SrCO ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1:2	DEG (40 ml) + 2 ml TENOH	2 ore/1 notte
ES023/B	SrFeO ₃	SrCO ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1:1	DEG (40 ml) + 2 ml TENOH	2 ore/1 notte
ES023	SrFe ₂ O ₄	SrCO ₃	Fe(III)acac	1:2	DEG (40 ml) + 2 ml TENOH	2 ore/1 notte
ES024	SrFeO ₃	SrCO ₃	Fe(III)acac	1:1	DEG (40 ml) + 2 ml TENOH	2 ore/1 notte

Tabella 5.3 - Condizioni sperimentali delle sintesi per coprecipitazione assistita da polioli

5.4 - Coprecipitazione degli ossalati da soluzione acquosa

Si è sintetizzata la perovskite SrFeO_3 tramite coprecipitazione degli ossalati da soluzione acquosa. Si è preparata una soluzione acquosa dei due ioni metallici (soluzione A) disciogliendo in 50 ml di acqua deionizzata 1.106 g ($5.228 \cdot 10^{-3}$ moli) di $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e 2.115 g ($5.234 \cdot 10^{-3}$ moli) di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (rapporto molare teorico tra i due reagenti 1:1) e risultante di colore arancione. Si è preparata inoltre una soluzione acquosa di acido ossalico (Soluzione B) disciogliendo in 50 ml di acqua deionizzata 1.317 g ($1.044 \cdot 10^{-2}$ moli) di acido ossalico (rapporto molare teorico tra ioni stronzio, ioni ferro e acido ossalico 1:1:2) e risultante incolore. Si sono agitate le due soluzioni per circa 20 minuti a temperatura ambiente. Le due soluzioni sono state poi mescolate a formare una soluzione trasparente giallastra. A tale soluzione sono stati aggiunti 2 ml di TENOH. Si è basificata la miscela utilizzando una soluzione acquosa di NaOH (titolo nominale 2M) a temperatura ambiente. La basificazione è avvenuta lentamente, aggiungendo goccia a goccia la soluzione di idrossido alla miscela e verificando il pH. La soluzione assume una colorazione marrone e si intorbida con la precipitazione degli ossalati una volta superato pH 7. Raggiunto un pH di circa 9 si è protratta l'agitazione per circa un'ora. Si è lasciata riposare la miscela per venti minuti (onde favorire la deposizione sul fondo della fase solida e facilitare la filtrazione). Si è poi isolato il solido tramite filtrazione su Büchner (filtro Blue Band). Il prodotto risultante è stato essiccato in forno per 5 ore a 95°C e macinato finemente. Assumendo che il precipitato fosse composto da ossalato di stronzio ed ossalato ferrico in rapporto molare 2:1, si è ottenuta una resa dell'82.3%. Si sono eseguite altre sintesi secondo questo modello variando i rapporti molari tra i precursori, la quantità di TENOH aggiunta, il lasso di tempo in cui la miscela è stata agitata ed il tempo di maturazione, secondo quanto illustrato in tabella (tab. 5.4a e 5.4b).

Ferriti di stronzio nanostrutturate: sintesi e caratterizzazione

Sigla	Composto Obiettivo	Reagente 1	Reagente 2	Reagente 3	Proporzione teorica (mol/mol)
ES009	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:1:2
ES010	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:1:2
ES011	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:1:2
ES012	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:1:2
ES019	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:1:2
ES020	SrFe ₂ O ₄	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:2:3
ES021	SrFe ₂ O ₄	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:2:3
ES025	SrFe ₂ O ₄	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:2:3
ES026	SrFe ₂ O ₄	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:2:3
ES027	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:1:2
ES028	SrFe ₂ O ₄	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:4:6
ES029	SrFe ₂ O ₄	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:4:6
ES030	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:1:2 in dietilenglicole
ES035	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:1:2
ES035/B	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:1:2
ES036	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1.3:0.7:2
ES037	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	0.7:1.3:2
ES038	SrFeO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ac. Ossalico·2H ₂ O	1:1:2

Tabella 5.4a - Condizioni sperimentali delle sintesi per coprecipitazione degli ossalati (reagenti e proporzioni stechiometriche)

Ferriti di stronzio nanostrutturate: sintesi e caratterizzazione

Sigla	Composto Obiettivo	TENOH	Agitazione e Maturazione
ES009	SrFeO ₃	-	45'/20'
ES010	SrFeO ₃	2 ml	45'/20'
ES011	SrFeO ₃	-	4 ore/1 notte
ES012	SrFeO ₃	3 ml	4 ore/1 notte
ES019	SrFeO ₃	4 ml	45'/20'
ES020	SrFe ₂ O ₄	2 ml	45'/20'
ES021	SrFe ₂ O ₄	4 ml	45'/20'
ES025	SrFe ₂ O ₄	2 ml	4.5 ore/1 notte
ES026	SrFe ₂ O ₄	4 ml	4.5 ore/1 notte
ES027	SrFeO ₃	2 ml	45'/20'
ES028	SrFe ₂ O ₄	2 ml	2.5 ore/1 notte
ES029	SrFe ₂ O ₄	2 ml	45'/20'
ES030	SrFeO ₃	2 ml	45'/20'
ES035	SrFeO ₃	2 ml	45'/20'
ES035/B	SrFeO ₃	2 ml	45'/20'
ES036	SrFeO ₃	2 ml	45'/20'
ES037	SrFeO ₃	2 ml	45'/20'
ES038	SrFeO ₃	2 ml	45'/20'

Tabella 5.4b - Condizioni sperimentali delle sintesi per coprecipitazione degli ossalati (peptizzante e tempistica)

5.5 - Trattamenti Termici

Tutti i solidi ottenuti sono stati sottoposti a calcinazione in muffola LINN High Term VMK 1800 che opera in un intervallo di temperature tra i 20 e 1500°C, con la possibilità di effettuare trattamenti in atmosfera inerte di azoto. Nel corso della tesi sono stati eseguiti diversi tipi di calcinazione in aria, a 600, 700, 900, 1000, 1100 e 1300°C. In tutti i casi si è raggiunta la temperatura finale con una rampa di circa 5°C/min e si è mantenuta tale temperatura per cinque ore. Di seguito sono riportati gli schemi dei programmi di trattamento termico utilizzati (fig. 5.1 - 5.6) e le tabelle riassuntive (tab. 5.5 - 5.10).

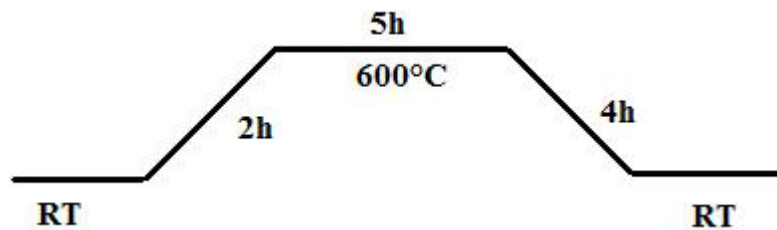


Figura 5.1 - Schema del programma relativo al trattamento termico a 600°C

Serie di sintesi	Prodotto	Sigla del campione trattato
ES001	SrFe ₂ O ₄	SD001
ES002	SrFeO ₃	SD002
ES005	SrFeO ₃	SD005
ES006	SrFe ₂ O ₄	SD006

Tabella 5.5 - Elenco dei campioni trattati a 600°C

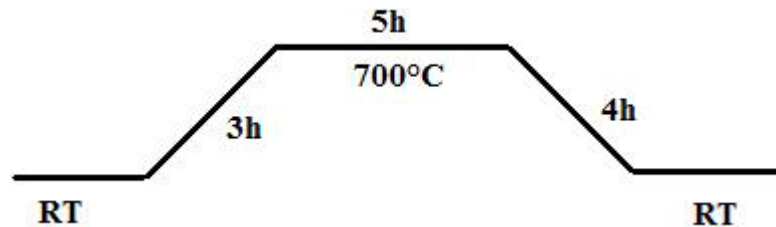


Figura 5.2 - Schema del programma relativo al trattamento termico a 700°C

Serie di sintesi	Prodotto	Sigla del campione trattato
ES035	SrFeO ₃	SD034

Tabella 5.6 - Elenco dei campioni trattati a 700°C

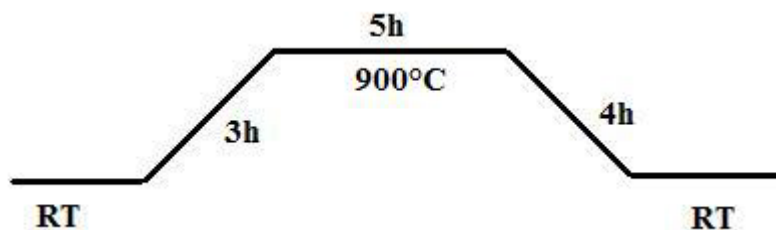


Figura 5.3 - Schema del programma relativo al trattamento termico a 900°C

Serie di sintesi	Prodotto	Sigla del campione trattato
ES001	SrFe ₂ O ₄	SD003
ES002	SrFeO ₃	SD004
ES005	SrFeO ₃	SD007
ES006	SrFe ₂ O ₄	SD008
ES007	SrFeO ₃	SD009
ES008	SrFeO ₃	SD010
ES009	SrFeO ₃	SD011
ES010	SrFeO ₃	SD012
ES011	SrFeO ₃	SD013
ES012	SrFeO ₃	SD014
ES013	SrFeO ₃	SD017
ES014	SrFeO ₃	SD017
ES015	SrFe ₂ O ₄	SD019
ES016	SrFe ₂ O ₄	SD020
ES017	SrFeO ₃	SD021
ES018	SrFeO ₃	SD022
ES019	SrFeO ₃	SD015
ES020	SrFe ₂ O ₄	SD016
ES021	SrFe ₂ O ₄	SD023
ES022	SrFe ₂ O ₄	SD024
ES023	SrFe ₂ O ₄	SD025
ES024	SrFeO ₃	SD026
ES025	SrFe ₂ O ₄	SD027
ES026	SrFe ₂ O ₄	SD028
ES027	SrFeO ₃	SD029
ES028	SrFe ₂ O ₄	SD030
ES029	SrFe ₂ O ₄	SD031
ES030	SrFeO ₃	SD032
ES036	Sr _{1.3} Fe _{0.7} O ₃	SD037
ES037	Sr _{0.7} Fe _{1.3} O ₃	SD038

Tabella 5.7 - Elenco dei campioni trattati a 900°C

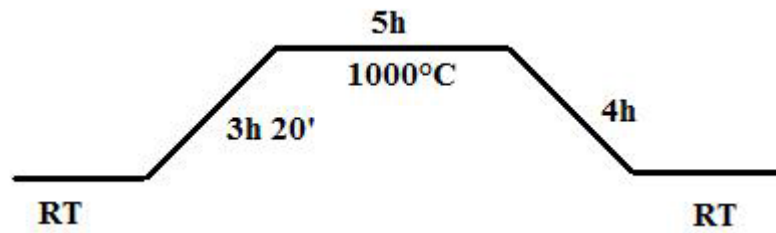


Figura 5.4 - Schema del programma relativo al trattamento termico a 1000°C

Serie di sintesi	Prodotto	Sigla del campione trattato
ES035/B	SrFeO ₃	SD036

Tabella 5.8 - Elenco dei campioni trattati a 1000°C

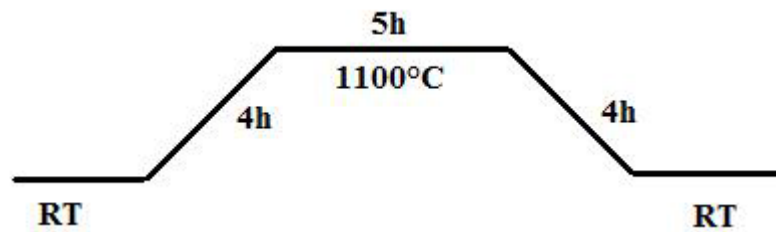


Figura 5.5 - Schema del programma relativo al trattamento termico a 1100°C

Serie di sintesi	Prodotto	Sigla del campione trattato
ES035	SrFeO ₃	SD033

Tabella 5.9 - Elenco dei campioni trattati a 1100°C

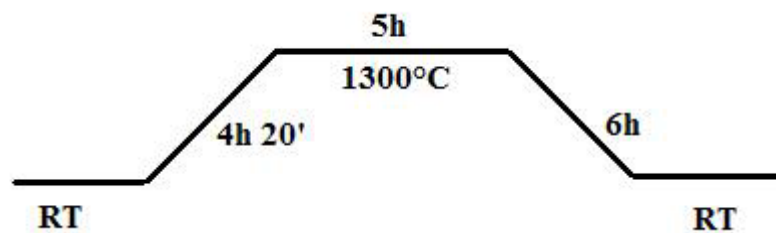


Figura 5.6 - Schema del programma relativo al trattamento termico a 1300°C

Serie di sintesi	Prodotto	Sigla del campione trattato
ES035/B	SrFeO ₃	SD035

Tabella 5.10 - Elenco dei campioni trattati a 1300°C

6 - Metodologie di caratterizzazione

6.1 - Diffrazione di raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X [Dinnebier 2008; Giacobazzo 2002; Stout 1968; Warren 1990; Whiston 1987; Woolfson 1970] è una tecnica normalmente utilizzata per ottenere la struttura di solidi dotati di un certo grado di regolarità (cristallinità). L'analisi XRD sfrutta il fenomeno della diffrazione, utilizzando come centri di diffusione le nuvole elettroniche degli atomi nel solido. Quando una radiazione di lunghezza d'onda appropriata colpisce un campione esso può dare fenomeni di diffusione (*scattering*) elastica: la radiazione manterrà le sue caratteristiche di lunghezza d'onda (e quindi di energia), ma la sua direzione varierà. Immaginando per semplicità di utilizzare come fascio incidente una radiazione perfettamente coerente (ovvero un fascio in cui tutti i fotoni hanno non solo la medesima lunghezza d'onda, ma anche la medesima fase), dopo aver colpito il campione, il campo elettromagnetico generato dalla radiazione in un dato punto ed in un dato istante sarà:

$$E(\vec{r}, t) = E_0 \exp\left[2\pi i \left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{\lambda} - \omega t + \delta'\right)\right] \quad (6.1)$$

Dove E_0 rappresenta il campo elettromagnetico nell'origine, k il vettore d'onda e δ' la differenza di fase rispetto al riferimento (in genere l'origine). Immaginando due onde diffratte E_1 , ed E_2 , l'interferenza tra le due sarà:

$$E(\vec{r}, t) = E_1(\vec{r}, t)[1 + \exp(2\pi i \delta)] \quad (6.2)$$

Dove δ è la differenza di fase tra le due onde.

Chiamato s_0 il vettore che definisce la direzione dell'onda prima della diffrazione ed s il vettore che definisce la direzione dell'onda diffusa (differenti per direzione e verso, ma dotati di modulo uguale), la differenza di cammino tra due raggi diffusi da due centri distanti r sarà:

$$\vec{r} \cdot \vec{s} - \vec{r} \cdot \vec{s}_0 = \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = \vec{r} \cdot \vec{S} \quad (6.3)$$

Imposto il modulo di s pari a $1/\lambda$, per renderlo indipendente dalla radiazione scelta, la differenza di fase sarà dipendente solo dalla distanza r , il che permette di ricavare le posizioni atomiche a partire dal segnale dato dall'interferenza. Per quanto sia impossibile in molti casi ottenere una sorgente di radiazione coerente alla lunghezza d'onda considerata, quanto sopra detto rimane valido anche per una radiazione non coerente in quanto si possono considerare coerenti i raggi emessi in un dato istante di tempo (per quanto in un intervallo finito di tempo finito le fasi non saranno coerenti).

La scelta dei raggi X per questa tipologia di analisi è dovuta a due sue caratteristiche: innanzitutto, la risoluzione massima ottenibile in un'analisi basata su di una

radiazione elettromagnetica è data da $\lambda/2$; quindi volendo analizzare le posizioni degli atomi, è necessario impiegare una radiazione avente lunghezza d'onda vicina ad un Ångstrom (la $\text{CuK}\alpha$ normalmente utilizzata è 1.5406 Ångstrom). Inoltre i raggi X, a differenza di altre classi di radiazione elettromagnetica che danno facilmente fenomeni di fluorescenza e/o *scattering* anelastico, hanno la tendenza a dare prevalentemente *scattering* elastico, in quanto sono molto penetranti.

Dal punto di vista dell'analisi XRD, è possibile considerare ogni atomo come avente una distribuzione elettronica sferica, questo perché il fenomeno della diffrazione avviene in una scala di tempi troppo lunga perché sia possibile vedere gli orbitali. Dato che la diffrazione di un angolo 2θ di un raggio da parte di un punto può essere paragonata alla riflessione da parte di quel punto di un raggio incidente a un angolo θ , è possibile paragonare un'analisi XRD ad una comune microscopia ottica. In una microscopia ottica, il fascio di luce diffratto dal campione è fatto divergere e poi convergere da lenti di vetro in modo da formare un'immagine sull'occhio dell'osservatore. Non esistono tuttavia lenti materiali in grado di fare lo stesso per un fascio di raggi X; per questo motivo l'effetto delle lenti sulla radiazione è simulato matematicamente: la trasformazione del segnale registrato in immagine (densità elettronica dell'analita) avviene tramite trasformata di Fourier.

$$\rho(x, y, z) = 1/V \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \bar{F}(h, k, l) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (6.4)$$

In questa equazione, ρ è la densità elettronica in un punto dello spazio e $F(h,k,l)$ è il fattore di struttura, cioè il rapporto tra la radiazione diffusa dal campione (in un dato punto dello spazio reciproco) e quella diffusa da un singolo elettrone nell'origine (si tratta di una funzione complessa).

L'analisi XRD funziona in maniera ottimale con solidi a struttura cristallina, questo perché un cristallo è dotato per definizione di un alto grado di regolarità e gli atomi al suo interno sono disposti periodicamente: tali caratteristiche permettono al fenomeno della diffrazione di dare interferenza costruttiva in punti ben precisi (strutture amorfe danno un segnale meno risolto che facilmente si confonde al rumore di fondo). Il massimo grado di regolarità ottenibile per questo tipo di analisi è raggiunto quando si esegue una diffrazione su un cristallo singolo. Dato che le celle cristalline sono tutte orientate nello stesso senso, i massimi di interferenza costruttiva si manifestano sotto forma di punti (idealmente punti matematici adimensionali se il cristallo fosse perfetto ed infinito). Tali punti, noti anche come riflessi, sono direttamente correlati alle posizioni degli atomi nello spazio reciproco (fig. 6.1).

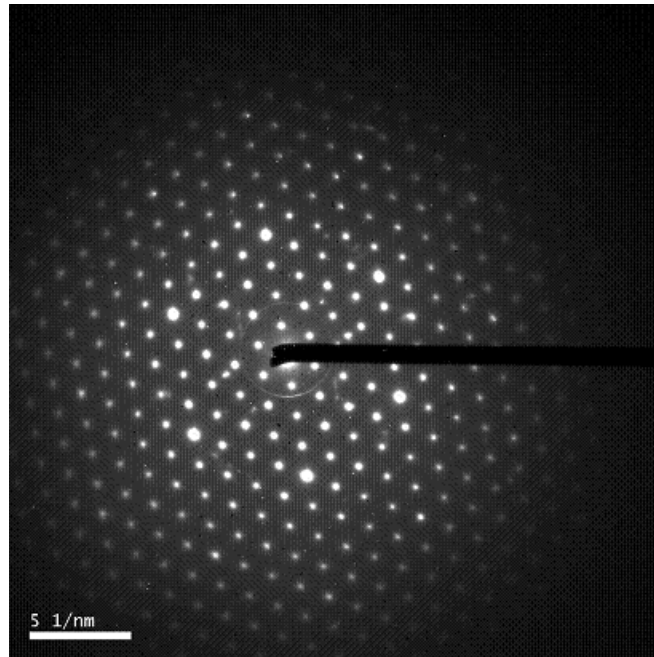


Figura 6.1 - Pattern di diffrazione della zona di asse $[1\ 1\ 1]$ di Mn_2O_3 ottenuto tramite SAED [Holger Klein]

Il reticolo reciproco è un concetto utile per visualizzare il segnale raccolto dal diffrattometro. Si tratta di un reticolo in cui i vettori $\bar{a}, \bar{b}, e \bar{c}$ sono sostituiti da tre vettori $\bar{a}^*, \bar{b}^*, e \bar{c}^*$, di dimensioni reciproche rispetto ai loro corrispondenti reali e perpendicolari al piano formato dai rimanenti due vettori reali. Nel reticolo reciproco, le intercette di un piano qualunque con la cella cristallina sono espresse come $a/h, b/k$ e c/l , dove h, k ed l sono detti indici di Miller. Secondo questa dicitura, il fenomeno della riflessione sarà possibile solo in determinate condizioni (condizioni di Laue):

$$\frac{\bar{a}}{h} \cdot \bar{S} = 1$$

$$\frac{\bar{b}}{k} \cdot \bar{S} = 1 \tag{6.5}$$

$$\frac{\bar{c}}{l} \cdot \bar{S} = 1$$

In queste equazioni, il vettore S è detto vettore di *scattering* ed è dato dalla differenza tra i due vettori s_0 ed s , aventi modulo pari a $1/\lambda$ e direzione e verso concordi rispettivamente al raggio incidente ed al raggio diffratto. Chiamata d la proiezione di a/h lungo S (che è perpendicolare al piano cristallino), il modulo di S sarà pari al reciproco di d (fig. 6.2).

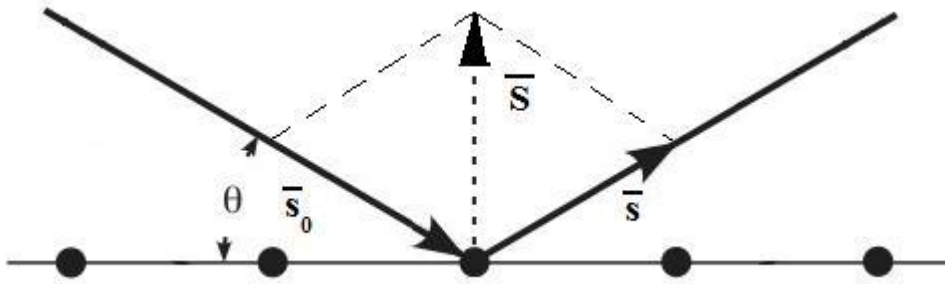


Figura 6.2 - Schema in cui si evidenziano i tre vettori s_0 , s ed S

Essendo inoltre per definizione il modulo di S pari a $2\sin\theta/\lambda$ si ha, dalle condizioni sopra citate:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (6.6)$$

ovvero la legge di Bragg. Considerando fasci di piani paralleli, si avrà $n\lambda = 2d \sin \theta$, con n intero. $F(h,k,l)$, dato da una particolare tripletta di valori h,k,l , è il fattore di struttura generato dalla riflessione della radiazione da parte di una particolare famiglia di piani equidistanti a distanza d ed aventi intercette a/h , b/k e c/l . Le terne di valori θ , d ed S e h , k ed l , forniscono le stesse informazioni (la prima terna relativamente allo spazio reale, la seconda relativamente a quello reciproco).

Le condizioni di Laue possono essere viste secondo un'altra ottica: considerato un raggio avente direzione s_0 e deviato di un angolo 2θ in direzione s , il vettore S sarà sempre su una tangente di una data sfera il cui centro si trova nel centro di diffrazione (sfera di Ewald), per costruzione i vettori S avranno le estremità sempre sulla superficie della sfera (fig. 6.3).

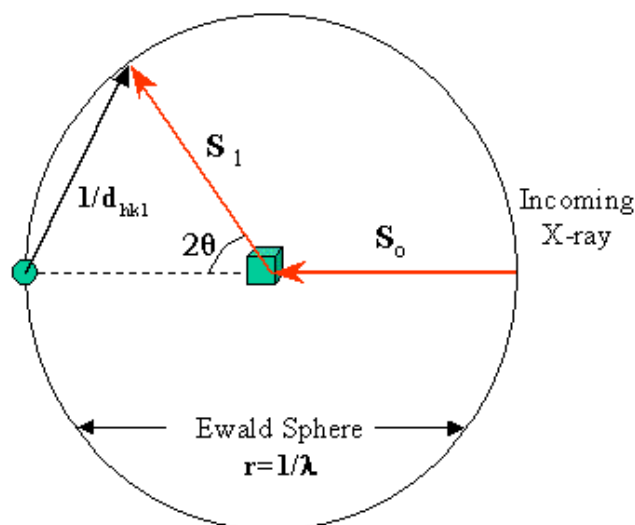


Figura 6.3 - Schema della sfera di Ewald

In un cristallo, S ha dimensioni non arbitrarie (per via delle condizioni di Laue). Il fatto che S debba avere le estremità sulla superficie della sfera, fa sì che solo i punti del reticolo reciproco dato dalla diffrazione che si trovano sulla superficie della sfera di Ewald possano dare un segnale. L'analisi a cristallo rotante (*tilted crystal*) si basa appunto su questo fenomeno: ruotando il cristallo si fa ruotare l'intero reticolo reciproco e nuovi punti si vanno a trovare sulla superficie della sfera, in condizioni tali cioè da poter dare un segnale. Non si esplora un numero eccessivo di inclinazioni del cristallo per evitare che troppi punti finiscano sovrapposti.

La sovrapposizione dei riflessi è il problema principale della diffrazione su polveri: le polveri possiedono una loro cristallinità e perciò sono in grado di dare diffrazione esattamente come un cristallo singolo. Non essendo tuttavia i singoli cristalli orientati in un'unica direzione, sono rilevati contemporaneamente i riflessi secondo tutte le possibili orientazioni del cristallo. Il diffrattogramma risultante non è perciò formato da punti, ma da cerchi concentrici, ciascuno dei quali contiene tutti i riflessi dati dal cristallo ad un dato valore di 2θ (fig.6.4).

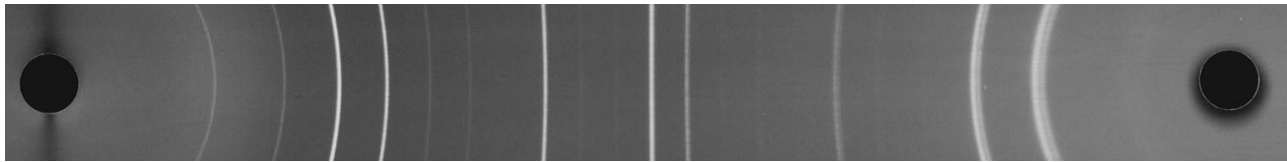


Figura 6.4 - Diffrattogramma di polvere di $ZnGa_2O_4$

Tale sovrapposizione di segnali limita molto la quantità di informazioni ricavabili dal diffrattogramma e ne rende inoltre impossibile la risoluzione senza l'ausilio di un programma di calcolo.

6.1.1 - Il problema delle fasi

Il problema principale nella deduzione di una struttura cristallina a partire da un diffrattogramma è dato dalla combinazione di due fattori: la funzione ρ è reale, questo, per una proprietà delle trasformate di Fourier, comporta che la fase ed il modulo della sua trasformata (il fattore di struttura) siano centrosimmetriche (condizioni di Friedel). Questo rende impossibile calcolare direttamente la fase di $F(h,k,l)$ in quanto ciò che viene misurato sperimentalmente è il suo modulo al quadrato:

$$I(h, k, l) = |F(h, k, l)|^2 = F(h, k, l) \cdot F^*(h, k, l) \quad (6.7)$$

Un programma di calcolo, normalmente stima l'intensità di un riflesso in base ad una serie di altri fattori oltre ad F . In particolare, l'intensità calcolata in un diffrattogramma di polveri è:

$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{N_{fasi}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{riflessi}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (6.8)$$

dove I è l'intensità del riflesso, S_F è l'intensità del fascio incidente, V_j è il volume di cella della fase j -esima, f_j la sua frazione di volume, L la polarizzazione di Lorenz (*Lorenz-polarization*, dipendente dalle caratteristiche strumentali), F il fattore di struttura, $S_j(2\theta_i-2\theta_{k,j})$ è la funzione di forma dei riflessi, P il fattore di tessitura (*texture factor* che tiene conto delle possibili orientazioni preferenziali all'interno di un campione non monocristallino), A il fattore di assorbimento e bkg il rumore di fondo stimato (o linea di base).

Per via di quanto detto nelle (6.7) e (6.8), la fase del fattore di struttura deve essere stimata attraverso calcoli matematici, nella maggior parte dei casi basati su modelli che simulino un fattore di struttura che possa essere confrontato con quello sperimentale. Questi metodi permettono di costruire una mappa di densità elettronica approssimativa (fase di determinazione della struttura) che è poi migliorata, attraverso operazioni di calcolo successive (fase di affinamento). Normalmente queste operazioni si eseguono tramite l'uso di programmi specifici che, dal diffrattogramma e dai dati sperimentali (lunghezza d'onda, dimensioni strumentali, proprietà chimico-fisiche dell'analita etc.), eseguono la simulazione del diffrattogramma attraverso vari algoritmi (Patterson, metodi diretti etc.). In questo senso il programma tenta di risolvere un sistema di equazioni in cui le variabili sono rappresentate dalle posizioni atomiche, dai parametri di cella e dalle caratteristiche del cristallo, mentre le equazioni sono rappresentate dai punti del diffrattogramma. Il numero di variabili è considerevole e quindi, pur essendo un normale diffrattogramma caratterizzato da diverse centinaia di punti, è molto facile che il programma vada a finire in un "falso minimo", vale a dire che dia come risultato un set di variabili che non sia il migliore possibile, per questo motivo i programmi non possono essere del tutto automatici e spesso necessitano di eseguire più volte l'algoritmo di risoluzione.

6.1.2 - Dimensione dei cristalliti

A partire da un diffrattogramma di polveri, è inoltre possibile stimare la grandezza media dei cristalliti, ottenuta a partire dalla larghezza dei riflessi del diffrattogramma applicando la formula di Scherrer [Klug & Alexander 1954]:

$$L = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (6.9)$$

dove L è la dimensione media del cristallita, K è una costante correlata al tipo di cella cristallina del cristallo (in particolare per una cella cubica come nel caso del SrFeO_3 , K è pari a 0.94), λ è la lunghezza d'onda utilizzata dallo strumento (espressa in Å), β è l'ampiezza del riflesso a metà altezza (FWHM) e θ è la posizione del riflesso (angolo di Bragg).

6.1.3 - Acquisizione ed elaborazione dei dati

In questa attività di tesi si è utilizzata la diffrazione di raggi X per analizzare polveri di SrFeO_3 , nella fattispecie per verificare la purezza della fase cristallina sintetizzata,

risolverne la struttura e per calcolare le dimensioni dei cristalliti ottenuti. I diffattogrammi sono stati acquisiti con uno strumento Bruker D8 ADVANCE dotato di un'accuratezza angolare di 0.001° ed una risoluzione angolare inferiore a 0.01° . Per rilevare i diffattogrammi utili alla risoluzione delle strutture cristalline, si è utilizzato un programma di acquisizione che prevedeva un intervallo di 2θ compreso tra 15° e 90° , uno *step* di 0.02° ed un tempo di acquisizione per ogni punto di 8 s. Per l'elaborazione dei dati ottenuti, è stato fatto uso di quattro programmi di elaborazione: Dicvol91, ShelX, Maud e Fox.

Dicvol91 [Louer 1992] è un programma di indicizzazione per diffattogrammi: fornendogli i dati relativi ai riflessi presenti nel diffattogramma ai vari valori di 2θ , è in grado di stimare quali siano le celle cristalline più probabili, fornendo non solo il gruppo spaziale, ma anche i parametri di cella. Per ogni ipotesi, il programma fornisce una serie di parametri che permettono all'utente di stimarne la bontà, in particolare, per ogni gruppo spaziale, il programma fornisce il conteggio dei riflessi che corrispondono al modello, quelli mancanti e quelli in più.

ShelX [Sheldrick 1998] è un programma concepito per la risoluzione di strutture principalmente con dati provenienti da cristallo singolo, ma è utilizzabile nel caso di polveri se le molecole in questione sono sufficientemente piccole. È in grado di operare vari algoritmi di calcolo, in particolare in questa tesi si è fatto uso dell'analisi di Patterson.

Maud [Lutterotti 1998]. Basato sull'analisi Rietveld, utilizza svariati algoritmi di calcolo uniti al metodo di minimi quadrati. Permette di risolvere la struttura cristallina di una polvere, rifinire tale struttura e simulare diverse caratteristiche di un campione (ad esempio la tessitura di una superficie) [Lutterotti 2004; Lutterotti 2005].

Fox [Favre-Nicolin 2000] utilizza algoritmi di *simulated annealing* per rifinire diffattogrammi e risolvere le strutture cristalline. L'algoritmo di simulated annealing di movimento nello spazio dei minimi quadrati simula ciò che succede durante un raffreddamento permettendo alla soluzione ampi movimenti iniziali ad alta temperatura e riducendo gli stessi (come le vibrazioni atomiche) diminuendo la temperatura (approssimandosi alla soluzione migliore). In particolare, in questo lavoro di tesi, è stato utilizzato in tandem con Maud per ottimizzare la risoluzione della struttura.

6.2 - Spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica di raggi X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), altrimenti nota come ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analyses) è basata sulla misura dell'energia cinetica degli elettroni emessi dagli strati superficiali di un

campione posto in condizioni di ultra alto vuoto ($\leq 10^{-7}$ Pa), in seguito ad irraggiamento con raggi X [Seah 1990]. Le condizioni di ultraaltovuoto (UHV) sono rese necessarie da due fattori: in primo luogo nel fatto che gli elettroni devono subire il minor numero di urti possibile nel tragitto verso l'analizzatore; in secondo luogo data l'elevata sensibilità della tecnica XPS, è opportuno minimizzare la presenza di contaminanti sulla superficie del campione (contaminazione dovuta anche semplicemente a specie residue eventualmente presenti nella camera d'analisi come la CO_2). Tale tipo di spettroscopia è basata sull'effetto fotoelettrico (fig. 6.5) [Einstein 1905].

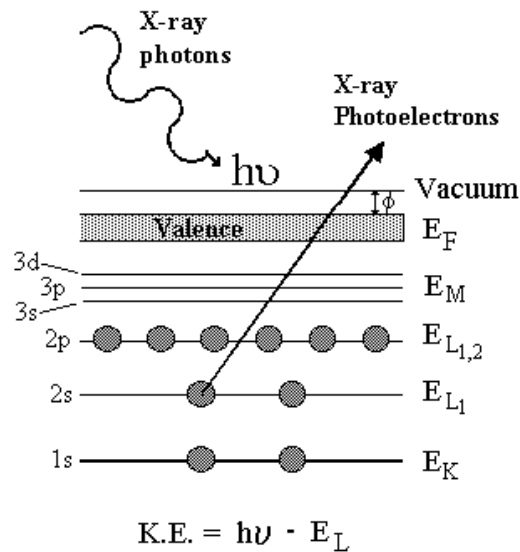


Figura 6.5 - Rappresentazione del fenomeno di fotoemissione

Il processo di fotoionizzazione può essere riassunto come:



Dove A rappresenta un atomo generico, h la costante di Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s) e ν la frequenza (espressa in Hertz) della radiazione incidente. Il principio di conservazione dell'energia comporta che:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad (6.11)$$

Dato che l'energia dell'elettrone emesso $E(e^-)$ è presente solo come componente cinetica (KE, Kinetic Energy), la 6.10 può essere riespressa come:

$$KE = h\nu - [E(A^+) - E(A)] \quad (6.12)$$

Il termine tra parentesi quadre rappresenta la differenza di energia tra l'atomo ionizzato e quello non eccitato ed è pari all'energia di legame dell'elettrone, o *Binding Energy*, (BE). Ciò porta quindi a scrivere:

$$KE = h\nu - BE \quad (6.13)$$

Le energie di legame nei solidi sono solitamente misurate rispetto al livello di Fermi del solido in analisi. Ciò implica una piccola correzione nell'equazione 6.13, introducendo la funzione lavoro ϕ_s del solido:

$$KE = hv - BE - \phi_s \quad (6.14)$$

Affinchè abbia luogo il fenomeno della fotoemissione, la radiazione incidente deve perciò possedere un'energia tale da eccedere quella di legame.

Ogni elemento è caratterizzato da energie di legame tipiche di livelli energetici interni. La presenza di picchi a particolari energie indica quindi la presenza di un elemento specifico nel campione analizzato e l'intensità del segnale è correlata alla concentrazione dell'elemento nella regione campionata. La forma dei picchi, in particolare la larghezza, è correlata alla molteplicità di intorni chimici in cui si trova cui l'elemento che dà origine al picco. L'analisi XPS risulta quindi essere una tecnica di analisi qualitativa e semiquantitativa, presentando una sensibilità dello 0.3% atomico ed essendo in grado di rilevare tutti gli elementi eccetto H e He. Le più comuni sorgenti di raggi X impiegate per irradiare il campione sono:

- la radiazione Al K_{α} con $hv = 1486.6$ eV
- la radiazione Mg K_{α} con $hv = 1253.6$ eV

Una delle principali conseguenze dell'emissione elettronica consiste nel caricamento della superficie che provoca variazioni di alcuni eV nella BE dei picchi. Per il calcolo dell'energia di legame si ricorre spesso ad un valore di riferimento quale il segnale a 284.6 eV relativo al picco C1s del carbonio di contaminazione [Moulder 1992]. Sperimentalmente, è invece possibile ridurre il caricamento superficiale utilizzando un dispositivo detto neutralizzatore che irradia la superficie con elettroni a bassa energia.

Lo strumento è costituito sostanzialmente da una sorgente di raggi X, una camera d'analisi in ultra alto vuoto, un cannone ionico, un cannone elettronico (neutralizzatore), un analizzatore d'elettroni, un rivelatore contatore di elettroni e un elaboratore per l'acquisizione ed analisi dei dati. La radiazione X impiegata in tale spettroscopia è caratterizzata da energie variabili tra 1.2 e 1.5 keV, è perciò detta una radiazione di tipo "soft". Il potere di penetrazione in un solido di tale radiazione è dell'ordine di 1-10 μm ; tuttavia, i fotoelettroni emessi sono relativi ad uno strato superficiale del campione dell'ordine di 10-50 Å.

Per quanto la spettroscopia XPS sia perciò una tecnica strettamente adatta all'analisi superficiale, è possibile effettuare analisi in funzione della profondità ("profili di profondità") riuscendo così ad ottenere importanti informazioni sulla la distribuzione delle specie chimiche all'interno del campione, vale a dire, come le varie specie chimiche si dispongono all'interno del campione al variare della profondità. Tali particolari analisi sono effettuate mediante la rimozione controllata (*sputtering*) di strati successivi di campione. Tale rimozione si ottiene tramite cicli di

bombardamento con fasci di ioni Ar^+ , operazione che viene seguita dalla rilevazione di uno spettro dopo ogni ciclo di erosione.

In questa tesi ci si è comunque limitati all'analisi superficiale dei campioni.

Le analisi sono state eseguite con uno spettrometro Φ 5600ci della Perkin-Elmer, utilizzando una sorgente standard di Al ($\text{Al K}\alpha$) con energia pari a 1486.6 eV ed impiegando il neutralizzatore per minimizzare i rilevanti fenomeni di caricamento.

6.3 - Misura dell'area superficiale specifica (BET)

L'adsorbimento di azoto è utilizzato per misurare l'area superficiale specifica di una polvere. Il metodo BET utilizza il principio dell'adsorbimento fisico di gas inerte (azoto) al variare del rapporto tra la pressione parziale dell'azoto e la sua tensione di vapore alla temperatura dell'azoto liquido (77K).

L'acronimo BET sta per Brunauer, Emmett e Teller, sulla cui equazione [Brunauer 1938] (vd. 6.15) è basata la tecnica.

$$\frac{1}{v \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (6.15)$$

Dove v è la quantità di gas adsorbito (espressa in unità di volume), P è la pressione di equilibrio del gas adsorbito alla temperatura di adsorbimento, P_0 la pressione di saturazione del gas a tale temperatura, v_m è la quantità di gas adsorbita per monostato e c è la costante BET [Gregg 1982]. Le misure di area superficiale specifica sono state fatte con uno strumento Autochem II 2010 della Micromeritics, avente un detector di tipo TCD.

L'area superficiale specifica è stata calcolata con il metodo "BET single point method" attraverso adsorbimento di azoto alla temperatura dell'azoto liquido, dopo degasaggio del campione in elio alla temperatura di 350°C per 2 ore.

6.4 - Spettroscopia Mössbauer

La spettroscopia Mössbauer è una tecnica che permette di ottenere informazioni strutturali ed elettroniche mediante lo studio delle transizioni nucleari tra diversi livelli energetici del nucleo in esame.

L'effetto Mössbauer consiste nell'assorbimento risonante dei raggi γ prodotti quando un nucleo, detto nucleo sorgente, decade senza rinculo da uno stato eccitato ad uno a

più bassa energia. I fotoni sono assorbiti da un nucleo identico a quello emettitore (ancora senza rinculo), che passa a sua volta ad uno stato eccitato (fig. 6.6). Se, durante il decadimento del nucleo sorgente, una parte dell'energia venisse spesa nel rinculo del nucleo stesso, al fotone emesso sarebbe associata un'energia minore, non più sufficiente a fare avvenire la stessa transizione nel nucleo bersaglio.

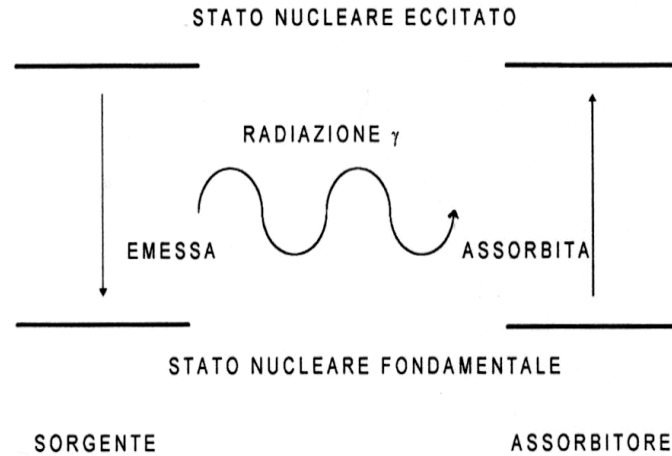


Figura 6.6 - Schema del processo Mössbauer

Questo fenomeno si verifica in diversi elementi della Tavola Periodica, ma solo in alcuni casi ha caratteristiche utilizzabili analiticamente, a causa degli intervalli di energia troppo elevati o dei tempi di vita del nucleo sorgente troppo brevi o troppo lunghi. Per effetto del rinculo nucleare, un nucleo isolato non può dare effetto Mössbauer, mentre il fenomeno è possibile se tale nucleo è inserito in un reticolo cristallino: questo perché l'energia di rinculo è trasferita al reticolo stesso sotto forma di energia vibrazionale e ciò causa una variazione dell'energia fononica dell'intero cristallo secondo multipli interi della frequenza fondamentale $h\nu$. Il processo è tale per cui vi è conservazione nell'intero solido dell'energia e della quantità di moto, pur verificandosi una certa frazione di eventi senza rinculo, detta *frazione senza rinculo* f .

$$f \approx \exp \left[-\frac{4\pi \langle \chi^2 \rangle}{\lambda^2} \right] \quad (6.16)$$

Dove λ è la lunghezza d'onda del fotone e $\langle \chi^2 \rangle$ lo spostamento quadratico medio del nucleo nella direzione del fotone.

Non essendo i nuclei in esame isolati, ma immersi nei campi elettromagnetici, i loro momenti nucleari (angolare, di spin etc.) sono in grado di interagire con tali campi, generando una perturbazione nei livelli energetici dei nuclei stessi. L'energia necessaria per l'assorbimento risonante varia di conseguenza e tale variazione fornisce informazioni riguardo l'isotopo Mössbauer presente nel composto. Tali perturbazioni sono chiamate *interazioni nucleari iperfini*.

La natura e la forza delle interazioni iperfini si riflettono nello spettro Mössbauer attraverso i parametri di interazione iperfine: *shift isomerico* (δ), *splitting di quadrupolo* (ΔE_Q) e *splitting magnetico* (ΔE_M).

6.4.1 - Misure a bassa temperatura

Registrare spettri Mössbauer a bassa temperatura costituisce un importante strumento d'indagine per diversi motivi. Innanzitutto migliora la qualità dello spettro, in quanto aumenta l'effetto Mössbauer in seguito all'irrigidimento della struttura. Questo accade perché, abbassando la temperatura, diminuisce lo spostamento quadratico medio del nucleo attivo $\langle \chi^2 \rangle$ e, di conseguenza, aumenta la frazione di eventi senza rinculo f (vd. 6.16). Inoltre a basse temperature si possono creare le condizioni per evidenziare la presenza di fasi magnetiche che a temperatura ambiente non sono individuabili per via dell'agitazione termica che causa continuo cambiamento di orientazione degli spin.

6.4.2 - Informazioni ottenibili

In questa tesi la spettroscopia Mössbauer è stata utilizzata per studiare gli atomi di Fe all'interno delle ferriti, la spettroscopia Mössbauer permette infatti di definire le seguenti proprietà degli atomi di ferro presenti nel campione:

Stato di ossidazione: la differenza di configurazione elettronica tra Fe(IV) ($3d^4$) e Fe(III) ($3d^5$) nasce dalla rimozione di un elettrone nell'orbitale 3d. Ciò si riflette sulla densità di carica sul nucleo dovuta agli elettroni s , per cui Fe(III) presenta uno shift isomerico maggiore di Fe(IV).

Rapporto quantitativo: Fe(III)/Fe(IV) stimato dal rapporto delle aree di uno spettro nel caso in cui siano presenti entrambi gli stati di ossidazione. In questo calcolo si assume implicitamente che la frazione senza rinculo delle due specie chimiche sia uguale; ciò è rigorosamente valido solo allo zero assoluto, anche se a 10 K, valore tipico per la raccolta di spettri a bassa temperatura, la differenza risulta trascurabile.

Geometria del sito: lo *shift isomerico* δ , così come lo *splitting* di quadrupolo Δ , in generale aumenta all'aumentare del numero di coordinazione; è così possibile distinguere una geometria ottaedrica (O_h) a sei leganti, da una tetraedrica (T_d) a quattro leganti del sito che ospita il catione.

Presenza di ossidi di ferro: questo è possibile perché questi composti (ad esempio l'ematite o la magnetite) presentano particolari comportamenti magnetici.

Le misure sono state effettuate con uno spettrometro convenzionale ad accelerazione costante, dotato di una sorgente ^{57}Co con matrice Rh a temperatura ambientale. Tutti

gli spettri sono stati raccolti a temperatura ambiente (RT) ed a 10 K, in un criostato ARS[®] a circuito chiuso.

I parametri iperfini *shift isomerico* (δ), *splitting* di quadrupolo (Δ), ampiezza di riga a metà altezza (Γ), espressi in mm/s, ed il campo magnetico interno (B) espresso in Tesla, sono stati ottenuti tramite una tecnica standard di interpolazione per minimi quadrati. Gli spettri sono stati interpolati su linee di forma Lorentziana utilizzando un numero minimo di doppietti e sestetti.

Il parametro δ è citato relativamente al ferro metallico a temperatura ambiente.

Si assume che, in tutti gli spettri, i parametri iperfini siano affetti dallo stesso errore, postulato come errore massimo su tutte le misure. Si è assegnato un errore di ± 0.03 mm/s allo *shift isomerico*, ± 0.03 mm/s allo *splitting* di quadrupolo (o *shift* di quadrupolo per componenti magneticamente divisi), ± 0.03 mm/s all'ampiezza di riga, ± 0.1 T al campo magnetico iperfine e $\pm 2\%$ all'area relativa.

6.5 - Microanalisi

La tecnica di analisi elementare permette di rilevare la presenza di determinati elementi (nella fattispecie azoto, carbonio, zolfo e idrogeno) all'interno di un campione e la loro abbondanza (espressa come percentuale in peso). Nel corso di questa analisi, una quantità esattamente pesata di campione è introdotta in un tubo di quarzo termostato a 1020°C attraverso il quale fluisce una corrente costante di elio arricchita con ossigeno. La parte di campione in grado di dare reazione di combustione brucia ed i gas così ottenuti, dopo aver attraversato alcuni strati di WO₃ e di rame metallico nella colonna primaria, sono separati per gas-cromatografia frontale mediante una colonna cromatografica di *Porapak QS* misurante 2 m e termostata a 190°C. Le componenti gassose così separate sono quindi analizzate mediante analizzatore *Frison EA 1108*. Le analisi sono state eseguite presso il laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova.

7 - Bibliografia

- Adler P.; (1997) *Journal of Solid State Chemistry* **130**, 129-139
- Adler P.; Lebeon A.; Dmaljanovic V.; Ulrich C.; Bernhard C.; Boris A. V.; Maljuk A.; Lin C. T.; Keimer B.; (2006) *Physical Review B* **73**, 094431
- Ammar S.; Helfen A.; Jouini N.; Fiévet F.; Rosenman I.; Villain F.; Molinié P.; Danot M.; (2000) *Journal of Materials Chemistry* **11**, 186-192
- Bebel L.; Roger A. C.; Estournes C.; Kiennemann A.; (2003) *Catalysis Today* **85**, 207
- Bonini M.; Wiedenmann A.; Baglioni P.; (2004) *Physica A* **339**, 86-91
- Brunauer S.; Emmett P. H.; Teller E.; (1938) *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309
- Cannas C.; Ardu A.; Musinu A.; Peddis D.; Piccaluga D.; (2008) *Chemistry of Materials* **20**, 6364-6371
- Deb P.; Basumalik A.; Das S.; (2007) *Solid State Communications* **142**, 702-705
- Deki S.; Miki H.; Sakamoto M.; Mizuhata M.; (2007) *Chemistry Letters* **36**, 518-519
- Dinnebier R. E.; Billinge S. J. R.; (2008) *Powder diffraction - theory and practice*, Ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge
- Einstein A.; (1905) *Annalen der Physik* **17**, 132-148
- Falcón H.; Barbero J. A.; Alonso J. A.; Martínez-Lope M. J.; Fierro J. L. G.; (2002) *Chemical Materials* **14**, 2325-2333
- Favre; Nicolin; (1996) *Fox* - Programma di elaborazione dati - Università di Geneva
- Feldmann C. C.; (2002) *Polyol-vermittelte Darstellung nanoskaliger Festkörper und multinärer Bismutiodide*; Tesi di abilitazione, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule
- De Frutos J.; Matutes-Aquino J. A.; Cebollada F.; Botello-Zubiarte M. E.; Menédez E.; Corral-Flores V.; Jiménez F. J.; González A. M.; (2007) *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 3663-3666
- Giacovazzo C.; Monaco H. L.; Viterbo D.; Scordari F.; Gilli G.; Zanotti G.; Catti M.; (2002) *Fundamentals of crystallography*, ed Oxford University Press, Oxford University Press Inc., New York

- Goldwasser M. R.; Rivas M. E.; Lugo M. L.; Pietri E.; Pérez-Zurita J.; Cubeiro M. L.; Griboval-Constant A.; Leclercq G.; (2005) *Catalysis Today* **107 (108)**, 106
- Grasset F.; Labhsetwar N.; Li D.; Park D. C.; Saito N.; Haneda H.; Cador O.; Roisnel T.; Mornet S.; Duguet E.; Portier J.; Etourneau J.; (2002) *Langmuir* **18**, 8209-8216
- Greenwood N. N.; Earnshaw A.; (1998) *Chemistry of the Elements*, ed. Elsevier Butterworth Heinemann, Pergamon Press, India
- Gregg S. J.; Sing K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, ed. Academic Press, Academic Press Inc., London
- Gul I. H.; Ahmed W.; Maqsood A.; (2008) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 270-275
- Gwak J.; Ayril A.; Rouessac V.; Cot L.; Grenier J.; Choy J.; (2003) *Microporous and Mesoporous Materials* **63**, 177-184
- Huang K.; (1998) *Journal of Solid State Chemistry* **136**, 274
- Jiao X.; Chen D.; Hu Y.; (2002) *Materials Research Bulletin* **37**, 1583-1588
- Jong-Chul Lee; Caruntu D.; Joon-Hyung Lee; Jeong-Joo Kim; Cushing B.; Golub V.; Sang-Hee Cho; O'Connor C. J.; (2006) *Functional Materials* **13**, 447-456
- Jun Ho Kim; WonYoung Jung; Seung Hee Baek; Kwon-Taek Lim; Gun-Dae Lee; Seong Soo Park; Seong-Soo Hong; (2007) *Chemical Engineering Science* **62**, 5154-5159
- Keinele L.; Adler P.; Strempler J.; Keimer B.; Duppe V.; Philipp F.; (2007) *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 73-79
- Klug H. P.; Alexander L. E.; (1954) *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, ed. John Wiley & Sons, New York
- Krawitz A.D.; (2001) *Introduction to diffraction in materials science and engineering*, ed. John Wiley & Sons, Canada
- Lebon A.; Adler P.; Bernhard C.; Boris A. V.; Pimenov A. V.; Maljuk A.; Lin C. T.; Ulrich C.; Keimer B.; (2004) *Physical Review Letters* **92**, 037202
- Li S.; Liu L.; John V. T.; O'Connor C.; Harris V. G.; (2001) *IEEE Transactions on Magnetics* **37**, 2350-2352
- Lide D. R.; (2003-2004) *Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press
- Lin W.; Hwang C.; (2002) *Journal of Materials Science* **37**, 1067-1075
- Lishan J.; Tong D.; Qingbiao L.; Yong T.; (2007) *Catalysis Communications* **8**, 963-966

Liu X.; Fu S.; Huang C.; (2005) *Materials Science and Engineering B* **121**, 255-260

Louer; (1992) *Dicvol91* - Programma di elaborazione dati - Università di Rennes

Lutterotti L.; (1998) *Maud* - Programma di elaborazione dati - Università di Trento

Lutterotti L.; Chateimger D.; Ferrari S.; Ricote J.; (2004) *Thin Solid Films* **450**, 34-41

Lutterotti L.; Bortolotti M.; (2004) *Acta Crystal* **61**, 158-159

Maaz K.; Mumtaz A.; Hasanain S. K.; Ceylan A.; (2007) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **308**, 289-295

Mascotto S; (2004) *Preparazione e caratterizzazione di ossidi misti di silicio e zirconio da precursori ibridi inorganico-organici*; Tesi di laurea, Università degli Studi di Padova

Merck; *Lab tools - Tabellen für das Labor*

Moronato M; (2006) *La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃: influenza delle condizioni sperimentali nella formazione di carbonati*; Tesi di laurea, Università degli Studi di Padova

Moulder J. F.; Stickle W. F.; Sobol P. E.; Bomben K. D.; (1992) *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*, ed. J. Chastain, Perkin Elemer Corp., Eden Prarie, Minnesota

Parkin I. P.; Elwin G.; Kuznetsov M.V.; Pankhurst Q. A.; Bui Q. T.; Forster G. D.; Barquin L. F.; Komarov A. V.; Morozov Y. G.; (2001) *Journal of Materials Processing Technology* **110**, 239-243

Pullar R. C.; Taylor M. D.; Bhattachara A. K.; (2002) *Journal of the European Ceramic Society* **22**, 2039-2045

Schmidt M. W.; (2001) *Phase formation and structural transformation of strontium ferrite SrFeO_x*; Tesi di dottorato, Australian National University

Seah M. P.; (1990) *Practical surface analysis*, ed. D. Briggs & M. P. Seah, J. Wiley & Sons, London

Sheldrick; (1998) *ShelX* - Programma di elaborazione dati - Università di Göttingen

Stout G.; Jensen L. H.; (1968) *X-Ray structure determination*, ed. Macmillan Publishing, Macmillan Publishing Co. Inc., New York

Russo U.; Long G. J.; (1989) *Mössbauer spectroscopic studies of the high oxidation states of iron in Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry Vol. 3*; ed. Plenum Press, edited Long G. J. & Grandjean F., Plenum Press Publishing, New York

- Tas A. C.; (2000) *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 2954
- Tomar M. S.; Singh S. P.; Perales-Perez O.; Guzman R. P.; Calderon E.; Rinaldi-Ramos C.; (2005) *Microelectronics Journal* **36**, 475-479
- Vaidyanathan G.; Sendhilnathan .; (2008) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 803-805
- van der Heide P. A. W.; (2008) *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **164**, 8-18
- Vereda F.; de Vincente J.; Hidalgo-Álvarez R.; (2008) *Journal of Materials Research* **6**, 1764-1775
- Warren B. E.; (1990) *X-Ray diffraction*, ed. Dover, Mineola
- Whiston C.; (1987) *X-Ray methods*, ed. John Wiley & Sons, London
- Woolfson; (1970) *X-Ray crystallography*, ed. Cambridge University Press, J. W Arowsmith Ltd., Bristol
- Yan S.; Ling W; Zhou E.; (2004) *Journal of Crystal Growth* **273**, 226-233
- Yang J.; Mei S.; Ferreira J. M. F.; (2003) *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 2055-2058
- Yao C.; Zeng Q.; Goya G. F.; Torres T.; Liu J.; Wu H.; Ge M.; Zeng Y.; Wang Y.; Jiang J. Z.; (2007) *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 12274-12278
- Yeong-Il Kim; Don Kim; Coong-Sub Lee; (2003) *Physica B* **337**, 42-51

Ringraziamenti

Alla fine di questa importante esperienza, il mio primo ringraziamento va al Prof. Eugenio Tondello per avermi permesso di svolgere questa tesi all'interno del suo gruppo di ricerca, e per aver seguito con interesse e spirito critico la mia tesi.

Ringrazio la Dott.ssa Silvia Gross per avermi seguito durante tutta l'attività sperimentale e di stesura della tesi, oltre che per tutto il tempo (e la grande pazienza) che mi ha dedicato, non solo in questi ultimi nove mesi.

Ringraziamenti particolari vanno al Prof. Umberto Russo ed al Dott. Luca Nodari per avere acquisito ed interpretato gli spettri Mössbauer presentati in questa tesi, oltre ad avermi fornito l'aiuto necessario a commentarli.

Ringrazio inoltre il Prof. Luca Lutterotti per avermi assistito durante la mia missione presso l'Università di Trento e per avermi istruito sull'uso dei programmi per l'interpretazione dei diffrattogrammi di polveri e sulla teoria che vi sta alle spalle.

Ringrazio il Prof. Vito Di Noto per l'analisi ICP che ha eseguito sul campione.

Ringrazio la Dott.ssa Marta Maria "Mara" Natile per aver rilevato tutti i diffrattogrammi necessari a questa attività di tesi, per l'analisi su area superficiale specifica, per l'aiuto fornitomi e la grande pazienza dimostrata.

Il Dott. Alessandro Galenda lo ringrazio per le utili indicazioni che mi ha dato nei primissimi giorni del mio lavoro di tesi.

Vorrei ringraziare inoltre tutti coloro che hanno collaborato per far sì che questa tesi potesse essere completata: i miei genitori, mia sorella e tutti i compagni di corso e di laboratorio.

