



Il Fruitore: Dr. Marcello Marelli

Istituto di afferenza: Istituto di scienze e tecnologie molecolari ISTM – Via C. Golgi 19 – 20133 Milano

con qualifica Ricercatore III Livello

Istituzione ospitante:

The National Center for Electron Microscopy NCEM @ Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) - 1 Cyclotron Road Mail Stop 72-150 - Berkeley, CA 94720
Responsabile locale della collaborazione: Dr. Peter Ercius

Periodo di Visita:

5 Ottobre 2014 – 27 Ottobre 2014

Dipartimento di afferenza: 6 – Scienze chimiche e tecnologie dei materiali

Titolo del programma: “Disclosing the hierarchical structure of hematite nanoplates” (Comprendere la nano-struttura gerarchica delle nano piastre di ematite)

Risultati dell'attività di ricerca svolta:

Il progetto di ricerca ha come obiettivo la caratterizzazione nano-morfologica di film di ematite complessi a struttura gerarchica. La struttura si articola su due livelli:

- Livello sub-micrometrico; il film si presenta come nano piastre di alcune centinaia di nanometri che crescono su un film conduttivo di ITO, allineate verticalmente
- Livello nanometrico; ciascuna piastra è costituita da sottostrutture cristalline di alcuni nanometri che sembrano crescere in modo orientato

Le competenze e le strumentazioni di alto livello messe a disposizione dai laboratori NCEM di Berkeley (CA) hanno permesso di comprendere al meglio la struttura fine di ambedue i livelli, accedendo a tecniche complesse e delicate come la preparazione di lamelle sottili SEM-FIB e la tomografia STEM-3D. Il primo livello è stato esplorato con la preparazione di lamelle sottili. I campioni sono stati montati su apposito porta campioni SEM (Fig1a) e attraverso un cannone ionico a ioni Ar la superficie è stata scavata in modo da ottenere una lamella sottile (Fig1b). La lamella è perpendicolare alla superficie e tutti gli strati del materiale sono ora perfettamente visibili (Fig1c): supporto di vetro (i), strato di ITO conduttivo (ii) e strato di ematite nano strutturato (iii). È visibile un ulteriore strato di Pt (iv) sulla superficie: il film viene depositato in situ durante la procedura di taglio per proteggere il campione.

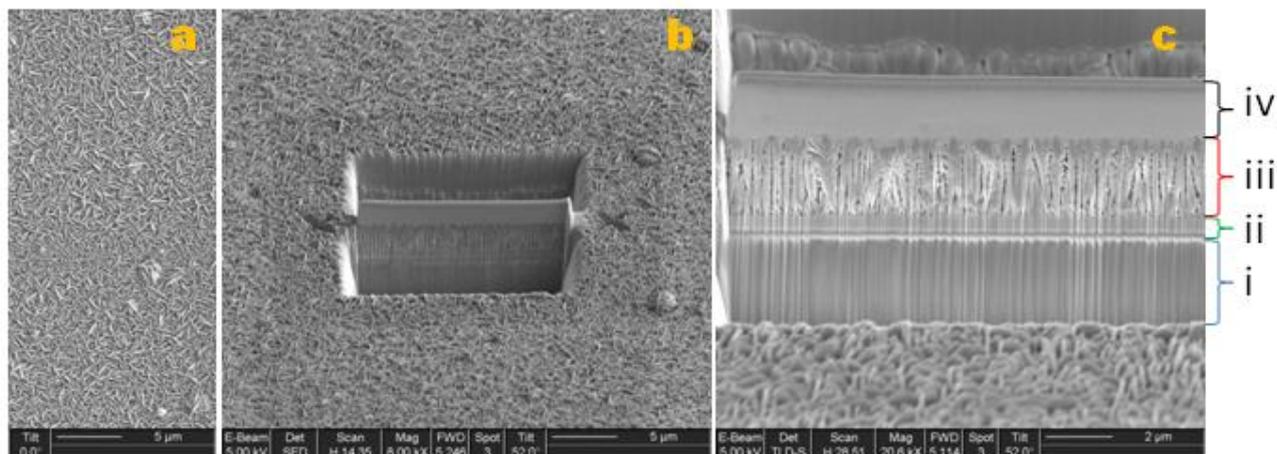


Figura 1 – Immagini SEM della preparazione di una lamella via FIB – a) campione di partenza (tilt 0°); b) taglio della lamella nel campione (tilt 52°); c) particolare della lamella dopo il taglio (tilt 52°)

La lamella viene poi agganciata a un nano manipolatore, asportata dalla sua sede e collocata su apposita griglia TEM-Omniprobe per i passaggi successivi: nonostante le ridotte dimensioni, il campione presenta numerosi artefatti dovuti al cannone ionico e lo spessore (superiore a 100nm) non è ancora sufficiente per una analisi HRTEM. Si procede quindi a una lappatura con ioni Ar più fine a bassa potenza con strumentazioni dedicate (nano-ion mill).

Tutta la procedura è ben codificata ma implica numerosi passaggi delicati. La preparazione delle lamelle e il controllo delle stesse necessita circa due giorni di lavorazione cada una. Sono state preparate un totale di tre lamelle per l'analisi HRTEM, di cui una analizzata presso i laboratori NCEM e due per l'analisi presso i laboratori CNR-ISTM. Sono state tagliate anche due lamelle aggiuntive per l'analisi SEM (a spessore maggiore) da analizzare in seguito presso i nostri laboratori.

Per comprendere il secondo livello strutturale è stato preparato un campione per tomografia STEM. Campioni ad alta cristallinità sono difficili da analizzare con una tomografia TEM classica a causa della complessità dei segnali ma sono adatti per analisi in scansione. Una volta individuate delle piastre singole (Fig2A) e dei gruppi di piastre orientati (Fig2B-C); si è proceduto con l'acquisizione semi-automatizzata ruotando il campione lungo un asse fisso orizzontale nell'intervallo $\pm 70^\circ$ ca., registrando un micrografia ogni 2° .

Per ogni campione vengono registrate un totale di circa 70 immagini, che costituiscono la serie tomografica

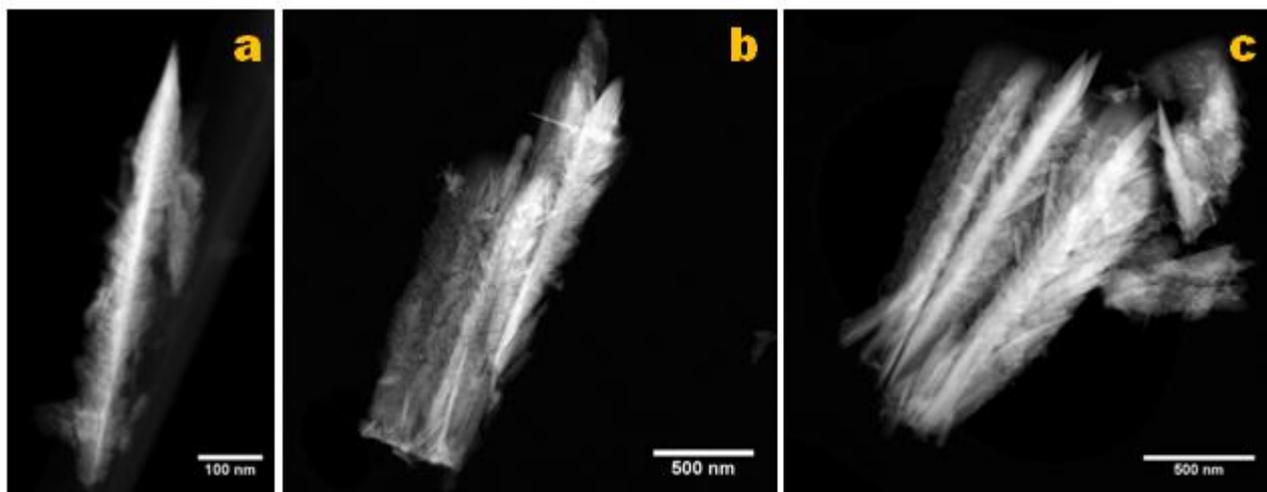


Figura 2 – Esempi di micrografie STEM per l'acquisizione tomografica – a) piastra di ematite singola; b-c) gruppo di piastre di ematite orientate

La serie viene successivamente elaborata per allinearla, ricostruire l'immagine tridimensionale delle singole piastre e la reale nano-morfologia. Sono state registrate due serie complete a tilt singolo. Le rielaborazioni sono lunghe e complesse e sono in fase di sviluppo presso i laboratori CNR-ISTM con la collaborazione del Dr. Ercius (NCEM) e l'università di Milano.

Tutte le analisi preventivate sono state eseguite e i dati raccolti (ora in fase di elaborazione) aiuteranno a comprendere e chiarire la struttura del film di ematite nano-ingegnerizzata.

La struttura ospitante si è dimostrata molto disponibile e organizzata, offrendo tutto il supporto necessario per rendere fruttuoso il soggiorno presso i loro laboratori. Mi è stata assegnata una postazione temporanea con il badge di accesso alle aree di competenza e l'accesso alle risorse bibliografiche scientifiche via web. Le analisi sono state eseguite da me dopo un breve training, tenuto dai tecnici e dai ricercatori responsabili per ogni strumento. Le strumentazioni a cui ho avuto accesso diretto e di cui ho seguito il training sono state:

- 300kV One-Angstrom Microscope (OÅM) Philips (TEM)
- 200kV FEI monochromated F20 UT Tecnai (TEM-HRTEM)
- 300kV FEI TitanX microscope (Tomo-STEM)
- FEI Strata 235 dual beam Focused Ion Beam (SEM-FIB)
- Fischione Model 1040 NanoMill (TEM specimen preparation nano mill)

Milano, 23/12/2014

marcello marelli