



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA**

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Facoltà di Scienze FF. MM. NN.

Dipartimento di Scienze Chimiche

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN : SCIENZA ED INGEGNERIA DEI MATERIALI

INDIRIZZO: Unico

XX° Ciclo

STUDIO DI CATALIZZATORI A BASE DI FILM SOTTILI DI OSSIDI METALLICI DI TRANSIZIONE SU SUBSTRATO METALLICO MONOCRISTALLINO

Direttore della Scuola : Ch.mo Prof. Gaetano Granozzi

Coordinatore d'indirizzo: Ch.mo Prof. Gaetano Granozzi

Supervisore :Ch.mo Prof. Gaetano Granozzi

Dottorando : Andrea Barolo

CONTENUTO

1 Introduzione	9
2 Tecniche fotoelettroniche di analisi delle superfici	13
2.1 XPS	13
2.2 UPS	23
2.3 XAS	25
3 Diffrazione elettronica a bassa energia	27
3.1 Introduzione	27
3.2 Classificazione delle strutture periodiche	28
3.3 Formazione del pattern di diffrazione	31
3.4 Apparato strumentale LEED	32
3.5 Teoria geometrica della diffrazione	34
3.6 Analisi di diffrazione elettronica	38
4 Apparato strumentale	39
4.1 Introduzione	39
4.2 Precamera	40
4.3 Camera di analisi	43
4.4 Sistema di pompaggio	47
4.5 Laboratorio multidisciplinare a luce di sincrotrone ELETTRA	48
5 CoO: Stato dell'arte	53
5.1 Struttura del CoO Bulk	54
5.2 Scienza dei materiali del CoO	60

6 CoO: Parte Sperimentale	63
6.1 Introduzione	63
6.2 Parte Sperimentale	64
6.3 Risultati e discussione	65
6.4 Osservazioni conclusive	81
7 NiO: Stato dell'arte	87
7.1 Struttura del NiO Bulk	88
7.2 scienza delle superfici dell'ossido di nickel	90
7.3 Film ultrasottili di NiO	92
8 NiO: Parte sperimentale	97
8.1 Introduzione	97
8.2 Reattività dei film ultrasottili di NiO/Pd(100)	98
8.3 Risultati Sperimentali	103
8.4 Dati cinetici acquisiti <i>in situ</i>	109
8.5 Risultati computazionali.	112
8.6 Discussione	120
9 SnO: Stato dell'arte	129
9.1 Introduzione	129
9.2 Ossido di stagno bulk	136
9.3 Film epitassiali di ossido di stagno	139
10 SnO: Parte Sperimentale	143
10.1 Introduzione	143
10.2 Dati Sperimentali	143
10.3 Conclusioni	167
Ringraziamenti.	169

Quando si deposita un film sottile di ossido su una superficie metallica, si forma una fase nuova caratterizzata da proprietà fisiche anche molto diverse da quelle dell'ossido in fase massiva, sia a causa della ridotta dimensionalità del film cresciuto, sia per la presenza dell'interfaccia ossido/metallo. Studi sul sistema modello MgO(100)/Ag(100), ad esempio, hanno evidenziato come diverse modalità di fluttuazione di carica richiedessero molta meno energia che non nell'ossido in fase *bulk*, oppure come, nel caso di film sottili di ossidi isolanti su metalli, il *gap* di conduzione risultasse notevolmente ridotto.

Si suppone che i film di ossidi su substrati metallici altamente polarizzabili mostrino anche delle particolari proprietà chimiche: la riduzione del potenziale di Madelung superficiale, insieme agli effetti di ibridazione tra ossido e metallo, porterebbe alla formazione di nuove densità di stati misti interfacciali in un intervallo di energie importante per diversi tipi di interazioni chimiche.

Un'ulteriore interessante ipotesi suggerisce la riduzione delle barriere di attivazione di diversi processi di dissociazione chimica in prossimità dell'interfaccia ossido/metallo con importanti conseguenze sulla cinetica delle reazioni chimiche in gioco; l'origine di questo fenomeno è da individuarsi nell'aumento delle affinità elettroniche e nella diminuzione dei potenziali di ionizzazione in presenza dell'effetto schermante del potenziale immagine all'interfaccia.

La grande varietà delle possibili applicazioni tecnologiche dei film sottili di ossidi su metalli, in virtù delle particolari proprietà chimico-fisiche che presentano,

ha stimolato considerevolmente l'interesse di numerosi gruppi di ricerca nel campo della scienza dei materiali, confermato dal consistente numero di pubblicazioni uscite negli ultimi anni.

In questa tesi di dottorato vengono presi in considerazione tre differenti sistemi di elevata rilevanza sia applicativa che per la scienza di base:

- NiO su substrato di Pd(100).
- CoO su substrato di Pd(100).
- SnO su substrato di Pt(110).

La presente tesi avrà questa struttura:

Il **capitolo II** è dedicato alla descrizione e all'approfondimento delle tecniche di indagine di superficie che impiegano i fotoelettroni, utilizzate nel presente lavoro di tesi. Dopo una breve discussione delle caratteristiche principali della spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) con un breve accenno alla spettroscopia fotoelettronica risolta in angolo (*angle resolved-XPS*, ARXPS), seguirà una descrizione della spettroscopia fotoelettronica a raggi ultravioletti (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, UPS), il capitolo si concluderà con un breve accenno alla tecnica XAS.

Nel **capitolo III** è trattata la tecnica di diffrazione elettronica a bassa energia (*Low Energy Electron Diffraction*, LEED).

Nel **capitolo IV** viene presentata la strumentazione utilizzata in questo lavoro di tesi. Dato che alcune misure di questa tesi sono state compiute al laboratorio multidisciplinare di luce di sincrotrone "Elettra" di Trieste, nello stesso capitolo viene brevemente descritto il sincrotrone come strumento di analisi ad alta risoluzione.

Nel **capitolo V** viene presentato lo stato dell'arte sulla crescita epitassiale di CoO su substrati metallici e sulle proprietà dell'ossido come strato sottile.

Nel **capitolo VI** viene presentato il lavoro sperimentale relativo alla deposizione di film sottili di CoO su Pd(100) studi di struttura delle varie fasi e della dipendenza di questa dallo spessore del film.

Nel **capitolo VII** viene presentato lo stato dell'arte sulla crescita epitassiale di NiO su substrati metallici e sulle proprietà dell'ossido come strato sottile.

Nel **capitolo VIII** viene riportato il lavoro sperimentale riguardante la reattività di film sottili di NiO su Pd(100) nei confronti dell'idrogeno ed i risultati ottenuti.

Nel **capitolo IX** viene riportato lo stato dell'arte sulla crescita epitassiale di NiO su substrati metallici e sulle proprietà dell'ossido come strato sottile.

Nel **capitolo X** viene riportato il lavoro sperimentale sul deposito di film sottili di SnO su Pt(110).

La **conclusione** contiene le considerazioni finali.

Questo capitolo è dedicato alla descrizione e all'approfondimento delle tecniche di indagine di superficie che impiegano i fotoelettroni di cui si è fatto uso nel presente lavoro di tesi.

Dopo una breve discussione dei principi e delle caratteristiche più importanti della spettroscopia XPS, seguirà un'analisi approfondita della tecnica di indagine superficiale UPS, principale strumento di caratterizzazione della struttura elettronica della VB dei film sottili di NiO su Pd (100) studiati in questa tesi.

2.1 Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (XPS)

Un'analisi dettagliata delle caratteristiche della spettroscopia fotoelettronica non rientra negli scopi di questo lavoro; informazioni esaurienti sono reperibili in numerosi testi di carattere generale che trattano di analisi superficiale.

L'intento di questa introduzione è di fornire le basi concettuali e terminologiche di una tecnica ormai di largo uso nel campo della Scienza delle Superfici.

2.1.1 Introduzione

L'effetto fotoelettrico, interpretato da Einstein nel 1905, è alla base dell'equazione fondamentale della spettroscopia fotoelettronica. In base al principio

di conservazione dell'energia, un elettrone generato per effetto fotoelettrico possiede la seguente energia cinetica E_k (*kinetic energy*):

$$E_k = h\nu - E_b \quad (2.1)$$

ovvero, a seguito dell'espulsione di un elettrone legato a causa dell'interazione con un fotone di energia $h\nu$, la sua E_k è pari all'energia della radiazione eccitante meno il valore dell'energia di legame E_b (*binding energy*) dell'elettrone nell'atomo. Se l'emissione del fotoelettrone avviene da un solido, le energie di legame sono riferite al livello di Fermi (E_f), e non al livello di vuoto; l'equazione (2.1) diventa quindi:

$$E_k = h\nu - E_b^F - \phi_{\text{spett.}} \quad (2.2)$$

dove ϕ rappresenta la funzione lavoro dello spettrometro, come mostrato in figura 2.1, dal momento che il campione solido e lo strumento di misura sono collegati elettricamente e le loro E_f si trovano allineate.

Assumendo che la funzione d'onda del sistema sia esprimibile con un singolo determinante di Slater di orbitali monoelettronici, ad ogni valore discreto di E_b (a cui corrisponde un picco discreto nello spettro) è associabile l'energia di legame del singolo livello monoelettronico da cui ha origine la fotoemissione.

Per ottenere il fascio di raggi X si utilizzano delle sorgenti costituite da anodi di alluminio o di magnesio, i quali vengono sottoposti a bombardamento elettronico ad alta energia, con conseguente ionizzazione dei livelli di *core* e successivo rilassamento radiativo. Per una descrizione più accurata della geometria della sorgente si rimanda al capitolo III. Le righe di emissione sfruttate sono le $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ relative ai decadimenti $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ e $2p_{1/2} \rightarrow 1s$. Le energie e le larghezze di banda caratteristiche delle due sorgenti XPS utilizzate sono riportate nella tabella 2.1 (talvolta vengono utilizzati anche zirconio e silicio): la larghezza di banda incide sulla risoluzione in energia dei fotoelettroni.

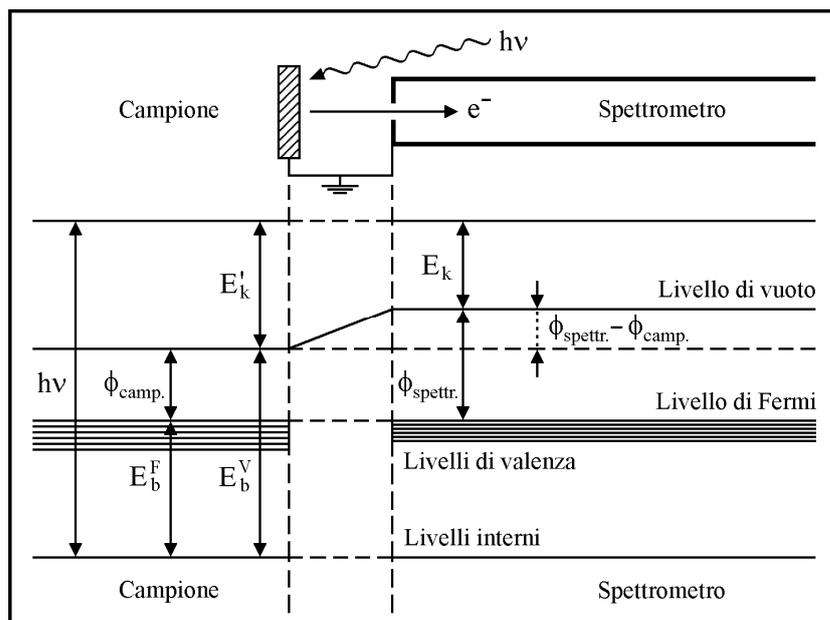


Figura 2.1 Diagramma dei livelli di energia di un campione metallico in equilibrio elettrico con uno spettrometro per un processo XPS.

Uno spettro fotoelettronico è caratterizzato in generale da una struttura primaria, data dai livelli di *core*, dai livelli di valenza e dalle serie Auger, e da una struttura secondaria o fine, la cui natura evidenzia i limiti dell'approssimazione monoelettronica.

Riga	Energia (eV)	Larghezza di riga (eV)
Mg K α	1253.6	0.7
Al K α	1486.6	0.85
Si K α	1739.5	1.0
Zr M ξ	151.4	0.77

Tabella 2.1 Righe caratteristiche utilizzate in XPS.

2.1.2 Struttura primaria di uno spettro XPS

Ogni elemento presenta dei livelli di *core* caratteristici, che in uno spettro fotoelettronico si manifestano con dei picchi ad energie di legame superiore ai 20 eV; l'intorno chimico può indurre nei picchi degli spostamenti in energia dell'ordine di qualche eV, chiamati *chemical shifts*, attraverso i quali si può risalire allo stato chimico dell'elemento. I picchi originati da livelli con momento angolare diverso da zero (livelli non-s) sono dei doppietti, per effetto dell'accoppiamento spin-orbita. L'entità della separazione ΔE_j degli stati caratterizzati da due diversi valori del numero quantico j ($j = l \pm s$) è determinata dalla costante di accoppiamento spin-orbita ξ_{nl} , proporzionale al valore di aspettazione $\langle 1/r^3 \rangle$ per un determinato orbitale.

L'intensità relativa dei picchi del doppietto è data dal rapporto delle rispettive degenerazioni:

$$R = \frac{2j_+ + 1}{2j_- + 1} \quad j_{\pm} = l \pm s \quad (2.3)$$

L'ampiezza di un singolo picco, intesa come larghezza a metà altezza o FWHM (*Full Width at Half Maximum*), corrisponde alla convoluzione di tre contributi. ΔE_n è l'ampiezza naturale del livello di *core*, correlato al tempo di vita dello stato ionico eccitato conseguente al processo di fotoionizzazione mediante il principio di indeterminazione di Heisenberg; ΔE_p è la larghezza della riga eccitante della sorgente di raggi X; ΔE_a è la risoluzione dell'analizzatore:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_a^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_n^2} \quad (2.4)$$

Questa equazione assume che le singole componenti abbiano un andamento gaussiano.

I livelli occupati da elettroni di bassa energia di legame (0-20 eV), coinvolti nella formazione di orbitali delocalizzati o di legame, sono detti livelli di valenza. In questo intervallo di energie lo spettro fotoelettronico consiste in una serie di picchi ravvicinati e non risolti che danno origine ad una struttura a bande. Il limite superiore della VB per materiali conduttori è il livello di Fermi (E_f), assunto per convenzione

come zero di scala per le E_b . L'intensità relativa di un picco fotoelettronico dipende in primo luogo dalle sezioni d'urto (*cross-section*) di fotoemissione dei livelli energetici degli elementi indagati, (vedi paragrafo 2.1.4) che nel caso dei livelli di valenza sono molto minori che per i livelli di *core*; alle energie tipiche dell'XPS perciò, i picchi delle bande di valenza hanno intensità relative molto inferiori rispetto ai picchi dei livelli di *core*.

In figura 2.2 sono schematizzati i due tipi di decadimento delle lacune di *core* create dall'evento di fotoionizzazione.

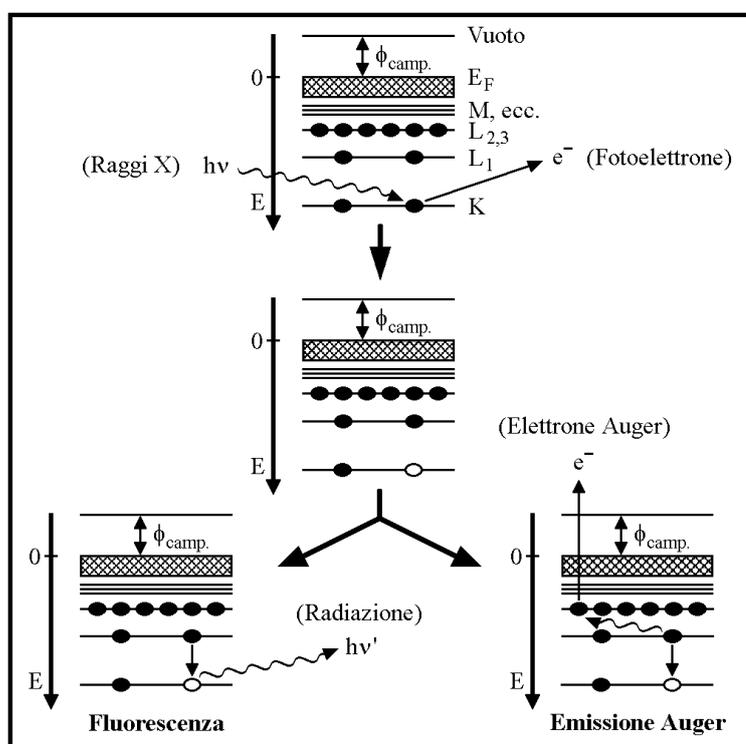


Figura 2.2 Modalità di rilassamento della lacuna elettronica di *core* provocata da un evento di fotoionizzazione; vengono distinti il processo di fluorescenza e quello di emissione Auger.

Nel primo caso a sinistra in figura 2.2, un elettrone di un livello energetico superiore riempie la lacuna e cede l'energia in eccesso sotto forma di un fotone; il decadimento è di tipo radiativo ed è detto fluorescenza X. Nel secondo caso a destra in figura 2.2, l'elettrone passa al livello inferiore cedendo il suo eccesso di energia ad un secondo elettrone che viene emesso dal solido: si parla in questo caso di emissione Auger.

Le emissioni Auger sono descritte indicando i tipi di transizione tra gli orbitali coinvolti nell'espulsione dell'elettrone; la nomenclatura conserva la notazione storica che indica i livelli corrispondenti ai numeri quantici principali $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ con le lettere K, L, M, N..., mentre le possibili combinazioni dei numeri quantici l e j sono indicate da suffissi numerici. Per esempio, una transizione Auger $KL_1L_{2,3}$ comprende la rimozione iniziale di un elettrone K (livello 1s), seguita dalla transizione di un elettrone L (livelli $2p_{1/2,3/2}$) all'orbitale K con la simultanea emissione di un secondo elettrone L; l'energia caratteristica della transizione è:

$$\Delta E = (E_k - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^*) \quad (2.5)$$

dove l'asterisco sta ad indicare che $E_{L_{2,3}}$ è l'energia di legame di un elettrone in presenza di una lacuna nel livello L_1 . Altre transizioni comunemente ottenibili con sorgenti di raggi X convenzionali sono le LMM e MNN.

La fluorescenza X e l'emissione di elettroni Auger sono processi competitivi: numeri atomici elevati favoriscono la prima, mentre l'emissione Auger prevale per bassi numeri atomici. Gli elettroni secondari emessi in seguito al processo Auger sono analizzati al pari dei fotoelettroni e quindi in uno spettro XPS compaiono dei picchi caratteristici la cui energia cinetica non dipende dall'energia della radiazione incidente (cfr. eq. (2.5)).

2.1.3 Struttura secondaria di uno spettro XPS

La struttura primaria di uno spettro XPS viene descritta mediante l'approssimazione monoelettronica; essendo l'effetto fotoelettrico un processo a molti corpi, non si può trascurare l'interazione istantanea tra il fotoelettrone emesso e la configurazione elettronica dello ione residuo. Questa può dare origine a dei picchi satellite cosiddetti di *shake up* se l'interazione comporta la promozione di un elettrone della VB dello ione residuo ad uno stato eccitato legato, e di *shake off* se invece la promozione riguarda il continuo non legato al di sopra del livello di vuoto. Tradotto in termini spettrali, se il campione è metallico, ad energie inferiori all'evento elastico gli eventi di *shake up* producono una coda caratteristica che rende le righe asimmetriche. Questi processi di perdita discreta di energia sono detti

intrinseci, perchè coinvolgono l'elettrone uscente durante il processo di fotoemissione.

Un fotoelettrone può però perdere energia anche durante il percorso dall'atomo emettitore alla superficie, cedendone una parte ai modi di vibrazione del plasma (plasmoni), ossia del gas di elettroni di conduzione; se la frequenza di plasma è $\omega_{b,s}$ (b-bulk, s-superficie), la perdita di energia corrispondente è uguale a $\hbar\omega_{b,s}$ (vale circa 15 eV), e nello spettro si osservano dei picchi anelastici ad energie di legame pari a $E_b + n\hbar\omega_{b,s}$ con $n=1$ per la frequenza fondamentale ed $n=2,3,\dots$ per le armoniche di ordine superiore, di efficienza sempre minore.

Nel caso in cui nei livelli di valenza ci siano elettroni spaiati, i livelli di *core* si suddividono in multipletti più o meno complessi. Un esempio relativamente semplice è quello dello ione Mn^{2+} che possiede 5 elettroni spaiati con spin paralleli (stato 6S) nell'orbitale di valenza 3d. In seguito all'evento di fotoionizzazione, con emissione di un elettrone dal livello 3s e formazione della specie Mn^{3+} , si genera un ulteriore elettrone disaccoppiato che può avere spin parallelo (stato finale 7S) o antiparallelo (stato finale 5S) agli e^- 3d; nello stato 7S l'interazione di scambio è maggiore che nello stato 5S , e questo comporta un abbassamento in energia e quindi una maggiore stabilità del sistema. La conseguenza dell'esistenza di due differenti stati finali nello spettro è lo *splitting* del livello di *core* 3s in un doppietto, con una separazione in energia dei picchi data da $\Delta E = (2S+1) K_{3s-3d}$, in cui S è lo spin totale degli elettroni spaiati nei livelli di valenza (5/2 in questo caso) e K_{3s-3d} è l'integrale di scambio 3s-3d.

2.1.4 Analisi quantitativa: lunghezza di attenuazione anelastica e sezione d'urto

L'interpretazione quantitativa delle intensità dei picchi di fotoemissione a raggi X non può prescindere principalmente da due fattori: la lunghezza di attenuazione anelastica (*inelastic mean free path*) e la sezione d'urto di fotoemissione (*photoemission cross section*) degli elementi emettitori.

La lunghezza di attenuazione anelastica viene indicata con Λ_e e coincide, in prima approssimazione, con il libero cammino medio del fotoelettrone tra due urti anelastici; utilizzando i raggi X, la profondità di penetrazione è piuttosto elevata

(parecchi μm) ma gli elettroni che riescono a raggiungere lo spettrometro senza subire eventi di diffusione anelastica provengono essenzialmente dai primi strati superficiali. La dipendenza di Λ_e dall'energia cinetica del fotoelettrone è relativamente insensibile alla natura della specie atomica emettitrice, come si deduce dalla curva universale riportata in figura 2.3.

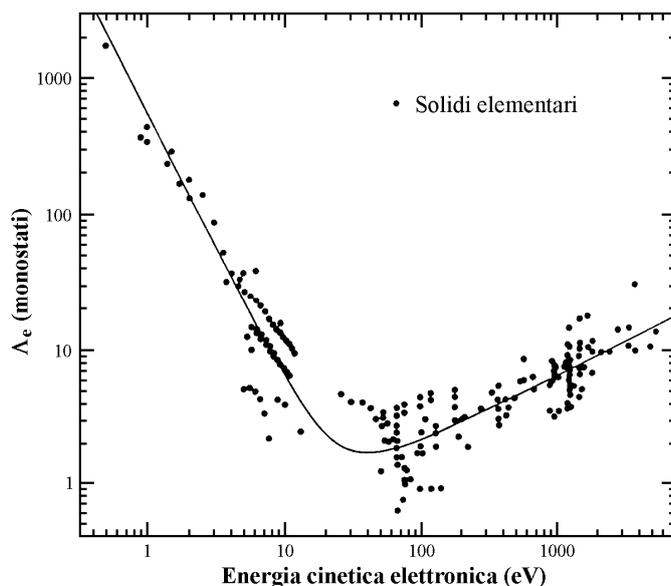


Figura 2.3 Dipendenza sperimentale della lunghezza di attenuazione anelastica, espressa in monostrati, dall'energia cinetica del fotoelettrone per diversi solidi elementari.

Per le energie tipiche dell'XPS $\Lambda_e(E_k)$ segue la legge empirica:

$$\Lambda_e(E_k) = \frac{A}{E_k^2} + BE_k^{1/2} \quad (2.6)$$

con A e B costanti tabulate per vari solidi elementari, composti inorganici, organici e gas adsorbiti. Nell'attraversare la materia, quindi, gli elettroni sono sottoposti a fenomeni di diffusione anelastica: il 95% dell'intensità del segnale proviene da uno spessore di $3\Lambda_e \sin\theta$, dell'ordine dei nanometri, come mostrato dall'equazione (2.7), che descrive l'intensità di un picco fotoelettronico prodotto da uno strato ideale semi-infinito:

$$I = I_o \exp\left[\frac{-d}{\Lambda_e(E_k)\sin\theta}\right] \quad (2.7)$$

Gli elettroni che perdono energia interagendo anelasticamente con il solido contribuiscono al fondo. L'andamento crescente di quest'ultimo verso le basse energie cinetiche riflette l'andamento della densità fotoelettronica e perciò degli eventi di *scattering* anelastico all'apertura di ogni nuovo canale di emissione.

In base a questi ragionamenti, si può affermare che i bassi valori di Λ_e alle energie tipiche dell'XPS conferiscono a questa tecnica un'alta sensibilità di superficie che può essere aumentata effettuando misure ad angoli radenti, come indicato in figura 2.4.

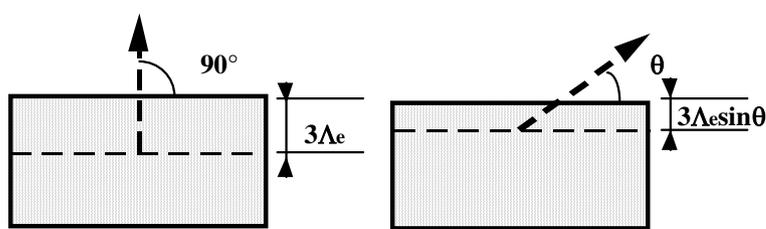


Figura 2.4 Aumento della sensibilità di superficie ad angoli radenti.

Un'analisi di questo tipo è detta ARXPS (*Angle Resolved XPS*), e permette di campionare uno spessore dell'ordine di alcuni strati atomici: si possono quindi effettuare profili di profondità non distruttivi, risalendo anche alla modalità di crescita di un eventuale strato sottile depositato (vedi paragrafo 2.3).

La sezione d'urto di fotoemissione totale è definita come il rapporto tra il numero di elettroni emessi nell'unità di tempo ed il numero di fotoni X incidenti per unità di superficie nell'unità di tempo (il flusso di raggi X); nel caso di un solido amorfo e radiazione incidente non polarizzata, σ è espressa matematicamente dalla seguente equazione:

$$\sigma_{nl}(E_k) = \int_{\Omega} \frac{d\sigma_k}{d\Omega} \cdot d\Omega \quad (2.8)$$

dove σ_{nl} è riferita all'orbitale (n,l) di provenienza del fotoelettrone, Ω è l'angolo solido di accettazione dell'analizzatore e la sezione d'urto differenziale di fotoemissione è data dall'espressione:

$$\frac{d\sigma_k}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(E_k)}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{2} \beta_{nl}(E_k) \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (2.9)$$

dove $\beta_{nl}(E_k)$ è il parametro di asimmetria che caratterizza la distribuzione angolare dei fotoelettroni emessi ed α è l'angolo tra la direzione di propagazione della radiazione incidente e la direzione di rilevamento del segnale.

Una volta note queste grandezze, si può risalire alla concentrazione atomica percentuale della specie i-esima presente nel campione direttamente dalla misura dell'intensità integrale (previa sottrazione del fondo anelastico) del picco fotoelettronico da essa prodotto per mezzo della seguente relazione:

$$C_i = \left(\frac{A_i}{S_i} \right) \cdot \left[\frac{1}{\sum_j A_j / S_j} \right] \cdot 100$$

(2.10)

dove A_i corrisponde all'area del picco ed S_i al fattore di sensibilità specifico per una determinata specie atomica. S_i è legato alle grandezze menzionate in precedenza tramite la relazione:

$$S_i = K \cdot (d\sigma / d\Omega) \cdot \Lambda_e(E_k)$$

(2.11)

dove K è un fattore strumentale considerato indipendente dall'energia cinetica.

2.2 Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi Ultravioletti (UPS)

La spettroscopia elettronica a raggi ultravioletti si basa sullo stesso principio che sottende la tecnica XPS precedentemente introdotta, utilizzando però energie del fotone incidente inferiori: si utilizzano usualmente come sorgenti, lampade a scarica contenenti gas che una volta ionizzati emettono picchi discreti di radiazioni a bassa energia. Viene usualmente utilizzato come gas l'elio che emette due righe di fotoni a 21.2 eV e 40.8 eV chiamate rispettivamente He I ed He II. Qualora sia disponibile una fonte di radiazione di sincrotrone si possono selezionare energie alternative. Il motivo per l'utilizzo di sorgenti a così bassa energia risiede nella regione di E_b che si analizza con la tecnica UPS, che corrisponde alla VB del materiale in esame.

L'UPS non si può definire una tecnica superficie-specifica, bensì una tecnica superficie-sensibile. La motivazione di questo risiede nell'evento di *scattering* che avviene nell'interazione fotone-elettrone: se consideriamo un metallo, sappiamo che gli elettroni si possono approssimare come "liberi", quindi un'interazione con un fotone che garantisca un urto elastico e che debba rispettare la legge di conservazione dell'energia, può avvenire solo se vi è conservazione del vettore \mathbf{k} tramite interazione con un vettore \mathbf{G} del reticolo reciproco. Questo evento è possibile solo in un solido tridimensionale infinito in cui valga la teoria delle bande per gli elettroni liberi.

Se noi applichiamo la legge di conservazione dell'energia appena descritta vediamo che:

$$E(\mathbf{k}+\mathbf{G})-E(\mathbf{k})=h\nu \quad (2.12)$$

che può essere riscritta:

$$\frac{\hbar^2}{2m}[(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 - \mathbf{k}^2] = h\nu \quad (2.13)$$

la quale diventa:

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \frac{2m}{\hbar^2} h\nu - G^2 \quad (2.14)$$

Data quindi un'energia si hanno molti valori di \mathbf{k} all'interno della sfera di Fermi che possono dare luogo a *scattering*, ma per uno stato finale definito da un \mathbf{k} ed un \mathbf{G} particolari viene definito un unico stato iniziale. L'osservazione di un tale stato in uno spettro UPS permetterebbe quindi, in teoria, di eseguire un *plot* univoco della densità degli stati in VB. In realtà questa descrizione ad elettroni liberi ha dei limiti, il più importante dei quali è il fatto che non si ha conservazione della componente di \mathbf{k} perpendicolare alla superficie, ma solo di quella parallela, non permettendo quindi analisi di solidi tridimensionali univoche.

Sembrerebbe quindi che l'UPS sia una tecnica di analisi di *bulk* con poche possibilità di applicazione a causa dello scarso cammino libero medio degli elettroni ad energie compatibili ma, in realtà, questo non è vero: calcoli della struttura di banda dimostrano due fatti interessanti: la struttura della banda nello strato superficiale è di poco differente da quella del solido *bulk* e quindi il cammino libero medio dell'elettrone all'interno del solido non sarebbe un problema. Inoltre, gli stessi calcoli, dimostrano che esistono degli stati caratteristici della sola superficie che risultano svanire con l'aumentare dello spessore del materiale. La presenza di questi stati è proprio il motivo che rende l'UPS una tecnica di analisi di superficie così importante. Lo studio poi di superfici adsorbite di spessori nanometrici riduce grandemente il problema di non conservazione di \mathbf{k} perpendicolare, il quale risulta avere dispersione minima se non nulla. Negli spettri UPS sono poi presenti tutti gli effetti di stato iniziale e di stato finale già descritti per l'XPS e proprio tali effetti di interazione di configurazione sono utili per definire quali stati interagiscano tra deposito e substrato. E' facile quindi comprendere l'efficacia del metodo UPS per l'analisi della DOS in banda di valenza, anche se i molti parametri in gioco durante un'analisi di superficie, soprattutto quando si considerano strutture chemisorbite interagenti con il substrato, rendono l'interpretazione degli spettri non sempre chiara ed univoca.

2.3 Spettroscopia di Assorbimento di raggi X (XAS)

La spettroscopia XAS è una tecnica utilizzata per determinare la struttura elettronica e/o geometrica locale della materia. Gli esperimenti vengono fatti grazie a sorgenti di radiazione di sincrotrone che permettono di avere raggi X ad alta intensità e selezionabili in energia.

I dati XAS vengono ottenuti regolando l'energia del fotone incidente sul campione tramite un monocromatore cristallino in un intervallo in cui gli elettroni di *core* possano venire eccitati (0.1 – 100 keV). La denominazione della soglia analizzata dipende dal livello di energia nel quale risiede l'elettrone eccitato: i numeri quantici principali $n=1,2,3$ corrispondono rispettivamente alle soglie K, L ed M.

Vi sono tre regioni principali che possono essere analizzate in uno spettro XAS (figura 2.5):

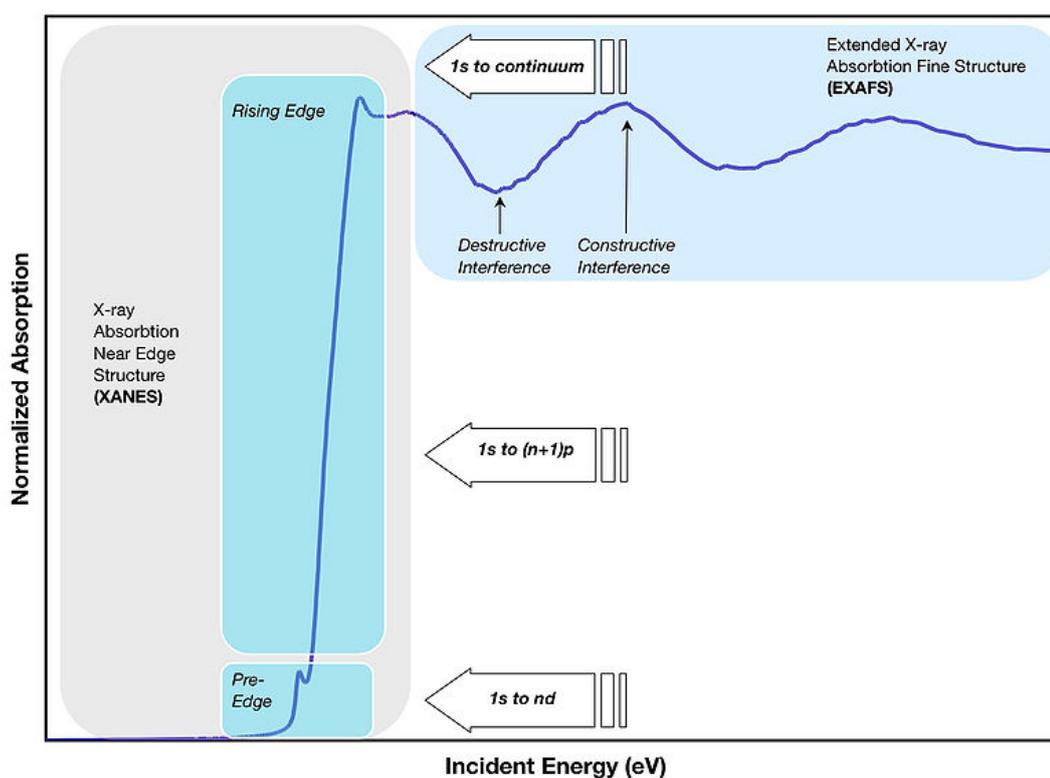


Figura 2.5: rappresentazione di un tipico spettro XAS

La caratteristica dominante è la cosiddetta soglia e viene studiata in da quel sotto-settore della tecnica XAS che viene definita **XANES** (**X**-ray **A**dsorption **N**ear-**E**dge

Structure). La regione subito prima della soglia viene definita *pre-edge* mentre la regione ad energie maggiori viene definita **EXAFS** (**E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) e la sua modulazione è data dalla interferenza tra il fotoelettrone uscente e le funzioni d'onda degli elettroni negli atomi primi vicini.

Gli assorbimenti XAS seguono le normali regole di selezione presenti in tutte le spettroscopie di assorbimento. I picchi più intensi sono dati da transizioni di dipolo elettrico permessi ($\Delta l = \pm 1$) a orbitali vuoti.

La potenza della tecnica NEXAFS sta nel fatto che, mentre nell'XPS è necessario avere un fotoelettrone uscente per poter individuare lo stato finale del sistema, mentre nella tecnica XANES viene analizzata la radiazione di fluorescenza secondaria dovuta alla ricombinazione buca-elettrone conseguente all'effetto di fotoemissione. Le informazioni che si ottengono combinando le tecniche XPS, XANES ed Auger permettono di avere una panoramica completa dei possibili stati finali del sistema in esame, consistenti con le regole di selezione.

3.1 Introduzione

L'indagine strutturale che sfrutta la diffrazione di elettroni a bassa energia (*Low Energy Electron Diffraction, LEED*), è tra le più comuni tecniche utilizzate nello studio delle strutture periodiche di una superficie di un cristallo singolo.

La scoperta dell'esistenza di fenomeni di interferenza di elettroni diffratti da un reticolo cristallino è strettamente collegata allo sviluppo della teoria quantomeccanica: nel 1924 L.de Broglie teorizzò la natura ondulatoria della materia, così che ad un flusso di particelle con velocità v e massa m è associata una lunghezza d'onda $\lambda = h/mv$, dove h è la costante di Planck ($h=6.626 \times 10^{-34}$ J·s). Secondo questa equazione quindi, elettroni con energia uguale a 100 eV hanno una lunghezza d'onda associata di 1.23 Å, paragonabile alle distanze interatomiche di un reticolo cristallino. Così come per il fenomeno della diffrazione di raggi X da parte di un cristallo (*X-Ray Diffraction, XRD*), allo stesso modo ci si aspetta di osservare interferenza quando degli elettroni incidono sulla superficie di un cristallo singolo.

La tecnica LEED utilizza appunto elettroni a bassa energia cinetica (20-300 eV), in modo da ridurre la profondità di penetrazione a qualche strato atomico (ad energie elevate questa può arrivare fino a 100 Å). L'interferenza di elettroni lenti che subiscono eventi di *scattering* elastico da parte della superficie di un monocristallo fa

si che l'intensità di corrente dei fasci diffratti dipenda dalla direzione e dall'energia degli elettroni stessi. L'analisi di solito viene condotta seguendo i punti elencati:

- 1) L'osservazione del pattern LEED consente l'individuazione delle direzioni dei massimi di interferenza: la semplice applicazione della teoria geometrica della diffrazione permette l'identificazione della cella reticolare della struttura periodica della superficie.
- 2) Solo una strumentazione perfetta ed una superficie periodica ideale fanno sì che i massimi di intensità si trovino esattamente nelle direzioni prestabilite: normalmente l'intensità varia in modo più o meno lieve al variare dell'angolo attorno a queste direzioni preferenziali. Tali profili di intensità, interpretati con buona approssimazione utilizzando la teoria cinematica, consentono di ottenere informazioni sul disordine parziale della superficie (SPA-LEED, Spot Profile Analysis LEED).
- 3) Variando l'energia degli elettroni incidenti si ottengono degli spettri intensità/voltaggio (I/V) dei raggi diffratti che pongono le basi per una completa analisi strutturale della superficie, ovvero permettono la determinazione delle posizioni degli atomi all'interno della cella reticolare; è necessaria in questo caso l'applicazione della teoria dinamica, la cui descrizione esula dalle finalità di questo capitolo.

3.2 Classificazione della strutture periodiche della superficie

Per descrivere la struttura periodica superficiale rispetto a quella del substrato sottostante sono state sviluppate delle apposite notazioni attraverso le quali viene messo in risalto il contenuto strutturale innovativo della fase superficiale. Se si considerano i vettori di base del reticolo del substrato in due dimensioni \mathbf{a} e \mathbf{b} , e i vettori relativi al reticolo bidimensionale della superficie \mathbf{a}' e \mathbf{b}' , è possibile utilizzare una relazione del tipo (notazione matriciale):

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= G_{11}\mathbf{a} + G_{12}\mathbf{b} \\ \mathbf{b}' &= G_{21}\mathbf{a} + G_{22}\mathbf{b} \end{aligned} \quad (3.1)$$

o in termini matriciali

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

dove G è una matrice 2x2 che contiene le informazioni sui relativi rapporti spaziali tra i due reticoli:

$$G = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

L'area della cella unitaria per i due reticoli è definita come:

$$S = |\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}| \quad \text{e} \quad S' = |\mathbf{a}' \wedge \mathbf{b}'| \quad (3.4)$$

Il rapporto tra le due aree unitarie coincide quindi con il determinante della matrice G, e il suo valore può essere utilizzato nella classificazione delle possibili relazioni reciproche tra i due reticoli (fig.2.1).

- ◆ Se il determinante è un numero intero, esiste una relazione semplice tra i reticoli, che sono detti sono quindi “semplicemente correlati”; in questo caso il reticolo superficiale è chiamato super-reticolo.
- ◆ Se il determinante è un numero razionale i reticoli coincidono ad intervalli regolari e le due strutture si dicono commensurate; la superstruttura è chiamata reticolo di coincidenza.
- ◆ Se il determinante è un numero irrazionale i reticoli non presentano coincidenze sistematiche e la superstruttura forma un reticolo incoerente e incommensurato con il substrato.

Nel caso di strutture semplicemente correlate, si usa una notazione semplificata alternativa a quella matriciale, applicabile se l'angolo tra i vettori di base del reticolo del substrato e del super-reticolo è uguale; sono quindi valide le relazioni:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= p \mathbf{a} \\ \mathbf{b}' &= q \mathbf{b} \end{aligned} \quad (3.5)$$

con p e q numeri interi; e il super-reticolo si indica come $M(hkl)-(p \times q)-C$.

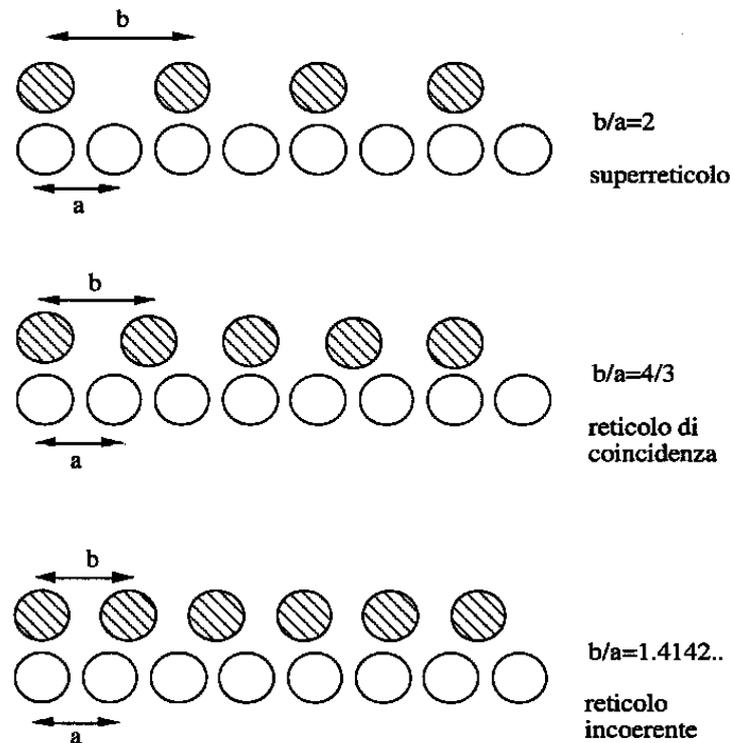


Fig.3.1 Esempificazione grafica delle relazioni tra reticolo del substrato e struttura superficiale. Per maggiore chiarezza il fenomeno viene evidenziato in una sola dimensione.

In questa notazione, detta di Wood, M indica il simbolo chimico dell'elemento che compone il substrato, (hkl) è il piano cristallino parallelo alla superficie, e $(p \times q)$ indica che la nuova struttura di superficie ha una periodicità p volte quella della superficie originaria lungo la direzione 1 (q volte lungo la direzione 2). La lettera C indica il simbolo chimico di eventuali gas adsorbiti o di contaminazioni in superficie (spesso non riportato); inoltre se i vettori di base della nuova cella unitaria sono ruotati rispetto a quelli del substrato, si aggiunge alla notazione anche il valore dell'angolo α relativo alla particolare orientazione.

Nella notazione matriciale il termine $(p \times q)R\alpha^\circ$ viene sostituito dalla corrispondente matrice G definita dalle relazioni tra le due celle reticolari, come visto sopra.

3.3 Formazione del pattern di diffrazione

Il punto di partenza per la spiegazione dell'interferenza di elettroni sulla superficie di un cristallo è l'equazione di de Broglie $\lambda=h/mv$. Nel caso monodimensionale di diffrazione di un'onda da parte di un filare periodico di atomi, si osserva interferenza costruttiva se le onde diffuse da atomi adiacenti nel filare atomico sono in fase, se hanno cioè una differenza di cammino geometrico che è un multiplo intero della lunghezza d'onda λ . Se il fascio di elettroni incide sulla superficie con un angolo φ_0 , lungo la direzione φ si osserva interferenza delle onde che hanno subito *backscattering* (vd figura 3.2), dove φ è determinato dalla seguente condizione geometrica:

$$a(\sin\varphi - \sin\varphi_0) = n \lambda \tag{3.6}$$

a è la distanza tra gli atomi diffusori disposti periodicamente ed n è un numero intero che individua l'ordine di diffrazione.

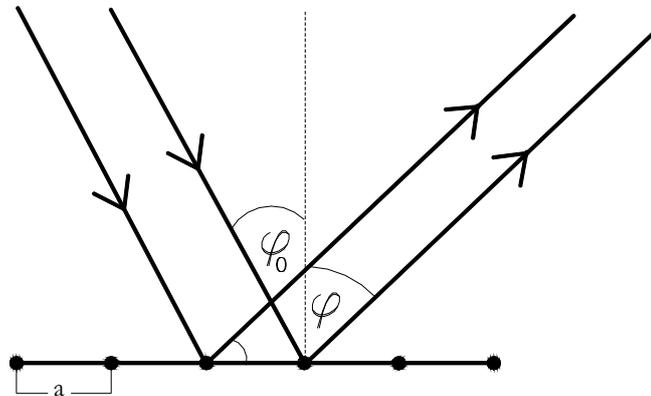


Figura 3.2 Diffusione di un'onda piana da parte di un reticolo periodico monodimensionale.

Una distribuzione periodica di atomi in due dimensioni può essere vista come un insieme di filari atomici paralleli dove gli atomi hanno direzioni $[h'k']$ e distanze reciproche $d_{h'k'}$. In questo caso ci si aspetta di osservare i massimi di interferenza nelle direzioni individuate da

$$n \lambda = d_{h'k'} (\sin\varphi - \sin\varphi_0) \quad (3.7)$$

Generalmente negli esperimenti LEED si utilizzano elettroni che incidono normalmente sulla superficie ($\varphi_0=0$); in questo caso l'equazione si semplifica in

$$\sin \varphi = \frac{n\lambda}{d_{h'k'}} \approx \frac{n}{d_{h'k'}} \sqrt{\frac{1.5}{E}} \quad (3.8)$$

dove E è l'energia degli elettroni incidenti in eV mentre $d_{h'k'}$ viene espresso in nm. Ogni set di filari atomici $\{h'k'\}$ darà perciò origine ad una serie di massimi di diffrazione nh' , nk' , di ordine di diffrazione n variabile: normalmente l'ordine di diffrazione n è incluso negli indici di Miller h' e k' , dando i cosiddetti indici di Laue $h=nh'$ e $k=nk'$.

Ogni particolare riflesso (hk) apparirà per la prima volta ad un'energia dell'elettrone $E = \frac{1.5}{d_{hk}^2}$: maggiore la cella unitaria, più i massimi di diffrazione al primo ordine saranno vicini alla normale alla superficie. Aumentando l'energia degli elettroni si osserva il movimento dei massimi di diffrazione verso il centro dell'immagine (*spot* $(0,0)$, corrispondente all'evento di riflessione).

Questa semplice trattazione (analoga al modello di Bragg per l'interferenza dei raggi-X in un cristallo), fornisce una descrizione completa delle direzioni dei massimi di interferenza direttamente osservabili nello schermo fluorescente di un tipico strumento LEED e permette di determinare le distanze $d_{h'k'}$, e quindi la geometria della cella unitaria del reticolo superficiale. La disposizione degli atomi all'interno della cella non può essere individuata dalla semplice analisi delle posizioni dei massimi di diffrazione, dal momento che, come nel caso dei raggi-X, queste informazioni sono contenute nell'intensità dei massimi.

3.4 Apparato strumentale LEED

In figura 3.3 è schematizzata la strumentazione per l'analisi LEED; un cannone elettronico (descritto nei dettagli al paragrafo 3.1) spara elettroni perpendicolarmente alla superficie del campione che vengono diffusi per effetto della diffrazione lungo una serie di linee uscenti intercettate da un dispositivo di rivelazione, quasi sempre

uno schermo fluorescente; le macchie risultanti di diffrazione si possono osservare direttamente e compongono il *pattern* LEED della superficie. L'apparecchiatura è dotata di una serie di griglie ritardanti per la riflessione degli elettroni diffusi anelasticamente; quelli diffusi elasticamente possiedono un'energia sufficientemente elevata per attraversare la zona ritardante e venire in seguito accelerati in modo da collidere con uno schermo al fosforo ed illuminare le aree d'impatto; la visione diretta di un'immagine LEED del campione in esame consente di verificarne l'ordine superficiale a lungo raggio.

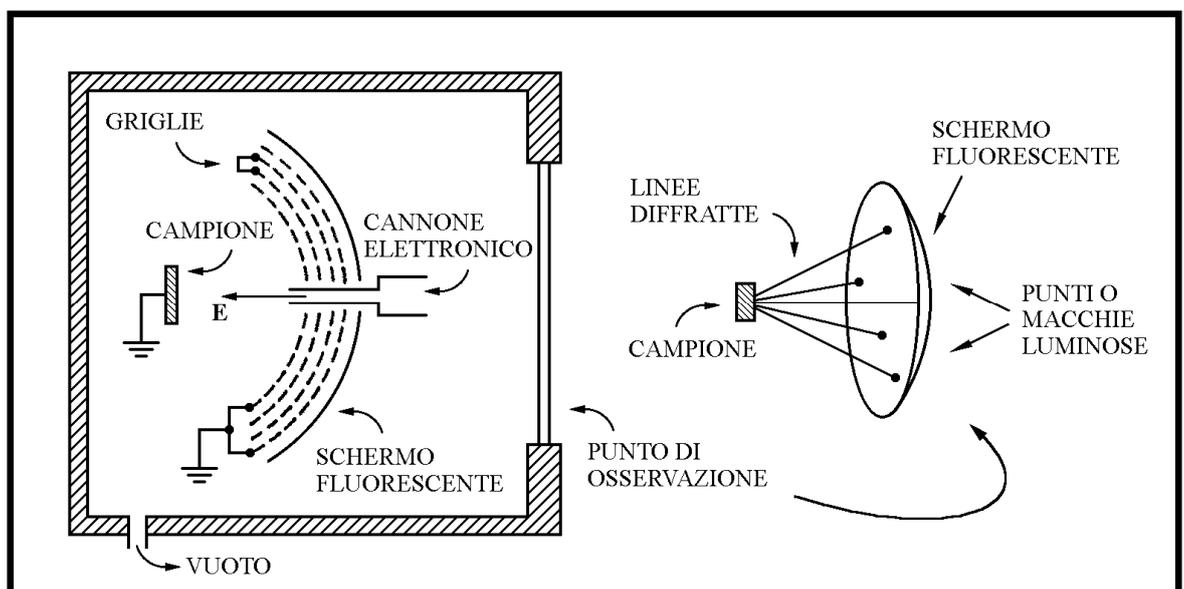


Figura 3.3 Schema di una camera ad ultra alto vuoto (UHV) con un apparato per la diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED).

Data l'elevata sensibilità superficiale della tecnica, dovuta alle grandi sezioni d'urto di scattering anelastico degli atomi per elettroni di bassa energia, gli esperimenti devono essere condotti in condizioni di ultra alto vuoto strettamente controllate (vedi paragrafo 3.3), dal momento che la presenza anche di un solo monostato di contaminazione in superficie può avere effetti pesanti sulla qualità dell'immagine di diffrazione osservata.

3.5 Teoria geometrica della diffrazione

Nel paragrafo 3.3 è stata descritta la formazione di un pattern di diffrazione sulla base di differenze di fase contenenti multipli interi della lunghezza d'onda λ tra le onde diffuse da atomi adiacenti nel reticolo superficiale: le risultanti equazioni di Bragg individuano le direzioni dei massimi di interferenza e la loro posizione sullo schermo fluorescente. Questo approccio pone le basi per la teoria geometrica della diffrazione, e fornisce le informazioni necessarie all'individuazione della geometria della cella unitaria.

Una trattazione più rigorosa di questo fenomeno richiede l'introduzione di grandezze vettoriali; assumendo un sistema 3D che abbia un potenziale periodico e considerando il vettore d'onda della radiazione incidente \mathbf{k} e quello della radiazione emergente \mathbf{k}' , le due leggi fondamentali della diffrazione, ovvero la conservazione dell'energia e del momento degli elettroni, si possono scrivere come:

$$\mathbf{k}^2 = \mathbf{k}'^2 \quad (3.9)$$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}_{hkl} \quad (3.10)$$

dove

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.11)$$

in cui

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{V}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{V}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{V} \quad \text{e } V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{c} \quad (3.12)$$

i termini \mathbf{g}_{hkl} sono i vettori del reticolo reciproco definito dalle grandezze \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* .

In modo analogo, si può definire un reticolo reciproco anche nel caso delle superfici periodiche utilizzando le seguenti relazioni:

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{n}}{A}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{n} \wedge \mathbf{a}}{A}, \quad A = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{n} \quad (3.13)$$

in cui \mathbf{n} rappresenta il vettore unitario normale alla superficie. Per i processi di diffrazione coinvolgenti solo la superficie periodica di un cristallo, le condizioni di diffrazione regolate dalle leggi di conservazione diventano:

$$\mathbf{k}_{//}^2 + \mathbf{k}_{\perp}^2 = \mathbf{k}'_{//}{}^2 + \mathbf{k}'_{\perp}{}^2 \quad (3.14)$$

$$\mathbf{k}'_{//} = \mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{hk} \quad (3.15)$$

dove

$$\mathbf{g}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* \quad (3.16)$$

in cui sono state esplicitate le componenti dei vettori d'onda parallele e perpendicolari alla superficie, e si è imposta la conservazione della sola componente parallela alla superficie.

Il principio che governa un esperimento di diffrazione elettronica è schematicamente illustrato in figura 3.4.

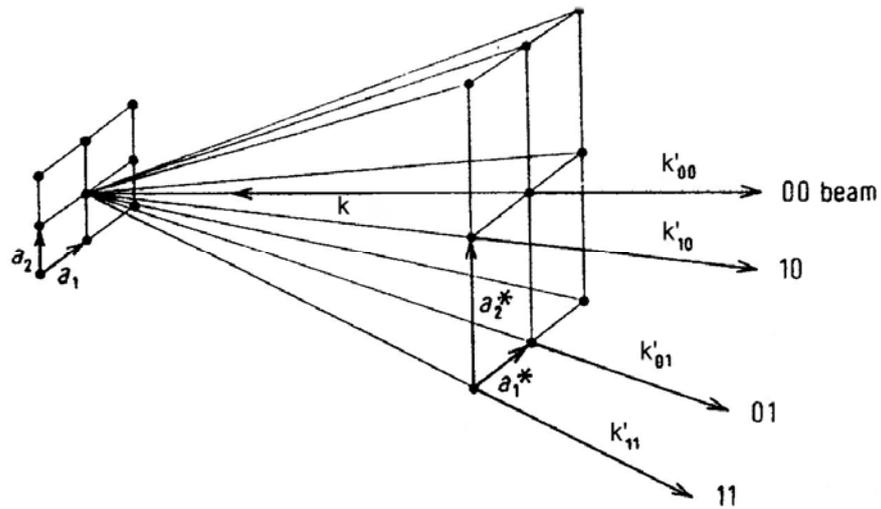


Figura 3.4. Principio di formazione di un pattern di diffrazione in un esperimento LEED

La direzione del fascio primario incidente è individuata dal vettore d'onda \mathbf{k} e le direzioni dei massimi di interferenza sono date dal set di vettori unitari \mathbf{k}' determinati dalle seguenti equazioni di Laue:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) &= h_1 \lambda \\ \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) &= h_2 \lambda \end{aligned} \quad (3.17)$$

($h_1, h_2 = \text{interi}$).

E' possibile determinare le direzioni dei fasci diffratti semplicemente utilizzando la cosiddetta costruzione di Ewald (vedi figura 3.5) Un set di linee perpendicolari alla superficie del cristallo (*reciprocal lattice rods*) passano attraverso i punti del reticolo reciproco 2D: la sfera di Ewald viene costruita con un raggio pari a $1/\lambda$ e centrata nel punto $-(1/\lambda)\mathbf{k}$ dall'origine del reticolo reciproco. I punti dove la sfera interseca le linee perpendicolari alla superficie individuano le direzioni \mathbf{k}' dei fasci diffratti.

La differenza tra il raggio incidente \mathbf{k} e quello diffratto \mathbf{k}' , indicati in fig.3.5, fornisce il vettore di scattering \mathbf{K} ; la condizione di diffrazione ($\mathbf{K} = \mathbf{g}_{hk}$) viene soddisfatta ogni volta che un *reciprocal lattice rod* interseca la sfera di Ewald. Questo significa che, a differenza del caso 3D, la condizione di diffrazione non è un evento singolare che accade per una certa geometria di *scattering* ed una certa energia, ma si verifica per qualunque energia e geometria.

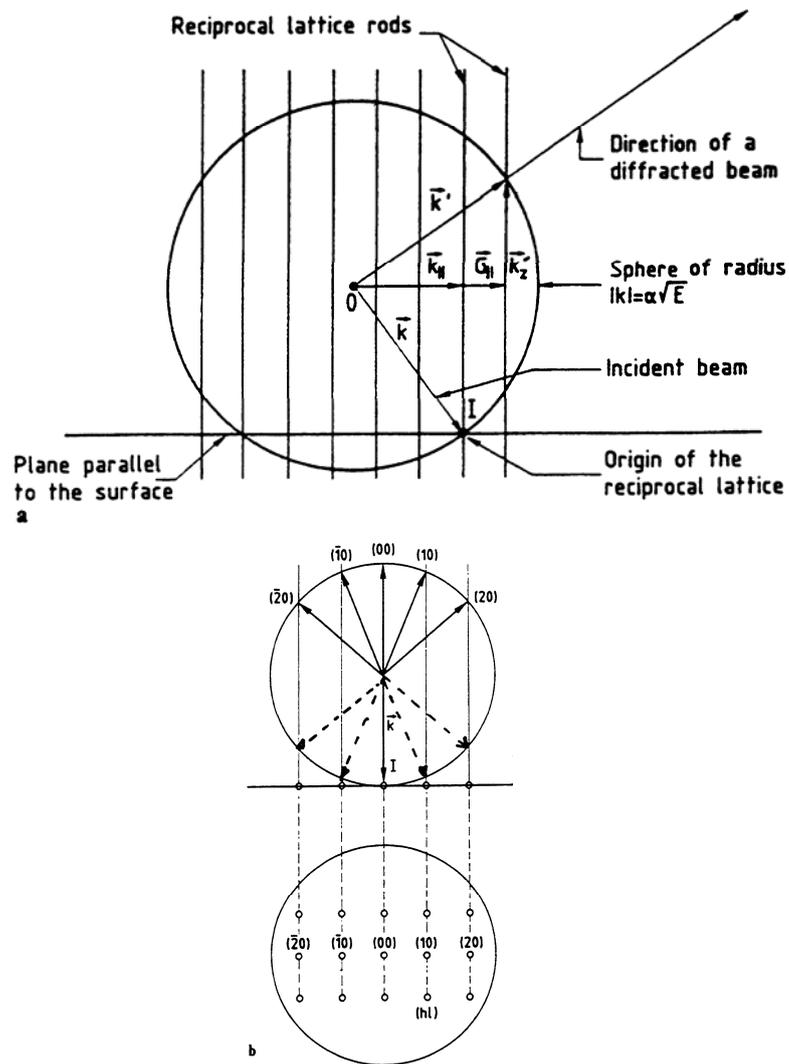


Fig.3.5 (a) Costruzione della sfera di Ewald per la diffrazione di superficie; (b) Identificazione dei riflessi a incidenza normale.

Le conseguenze fondamentali sono due:

- al variare del raggio della sfera (variazione di \mathbf{k} e dell'energetica del processo) si osserva uno spostamento dei raggi diffratti (in 3D si perderebbero invece completamente le condizioni di diffrazione di una serie di piani con la conseguente acquisizione di nuove condizioni relative ad un'altra periodicità).
- Per ogni punto del reticolo reciproco ci sono due raggi diffratti, uno che si propaga all'interno del cristallo (freccie tratteggiate), che quindi non viene osservato, e l'altro diffuso verso il rivelatore (fig. 3.2b).

3.6 Analisi di diffrazione elettronica

Le figure di diffrazione rappresentano l'immagine del reticolo reciproco del campione; attraverso l'analisi delle posizioni reciproche degli *spots* nel *pattern* di diffrazione, si ottengono informazioni sulla simmetria del reticolo reale e sulle dimensioni della cella unitaria di superficie, vista la stretta dipendenza geometrica dei due reticoli. Sebbene l'individuazione delle posizioni atomiche dall'analisi delle immagini LEED non sia univoca [56], è comunque possibile fare delle previsioni sulla simmetria di un *pattern* LEED dalla disposizione degli atomi nello spazio reale. In figura 3.6 sono rappresentati alcuni esempi di *overlay* sulla superficie (100) di un cristallo cubico. Le lettere p e c indicano rispettivamente che la cella unitaria è primitiva o a faccia centrata; a destra sono riportate le rispettive immagini LEED.

In generale, variazioni nella periodicità della superficie comportano variazioni nel *pattern* di diffrazione osservabili e facilmente interpretabili in termini della nuova simmetria bidimensionale. È il caso, ad esempio, di gas adsorbiti sulle superfici di cristalli; di solito gli atomi si dispongono secondo arrangiamenti con periodicità che sono multipli interi della spaziatura del substrato.

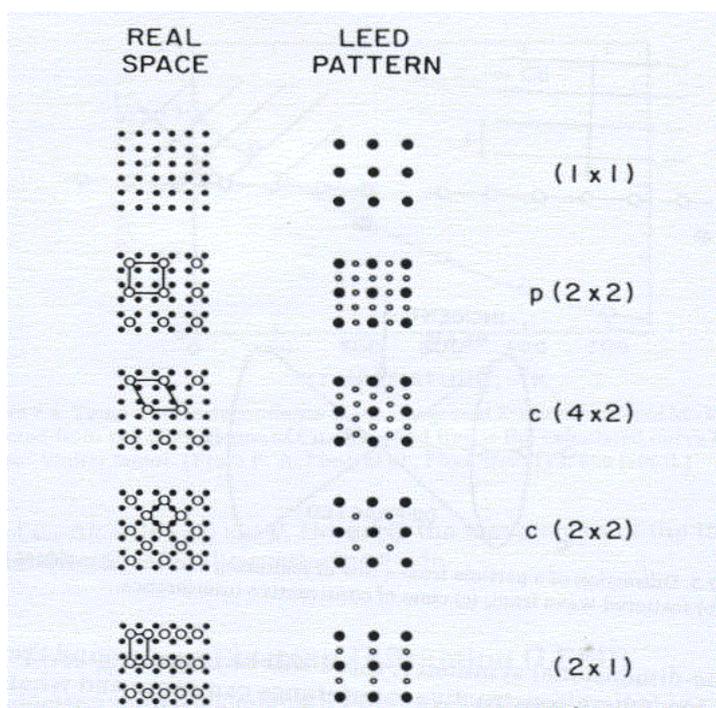


Fig.3.6 *Overlay* sulla superficie (100) di un cristallo cubico e immagini LEED associate.

4.1 Introduzione

Durante tutta la fase sperimentale di questo lavoro di tesi si è utilizzata un'apparecchiatura VG ESCALAB MK II (*Vacuum Generators*, Hastings, England) (ampiamente modificata rispetto al disegno originale) in dotazione al Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova dal 1987. La strumentazione è costituita da una precamera di preparazione e da una camera d'analisi ed è mantenuta costantemente in condizioni di UHV durante gli esperimenti da un complesso sistema di pompaggio. Durante lo svolgimento del lavoro sperimentale che ha prodotto questa tesi, sono state messe in atto numerose variazioni alla disposizione ed al modello di alcuni strumenti di analisi ed al sistema di pompaggio. Viene quindi riportata in questo capitolo la struttura dell'apparecchiatura al momento della stesura di questo testo. Di seguito sono anche riportate alcune immagini dell'apparecchiatura.

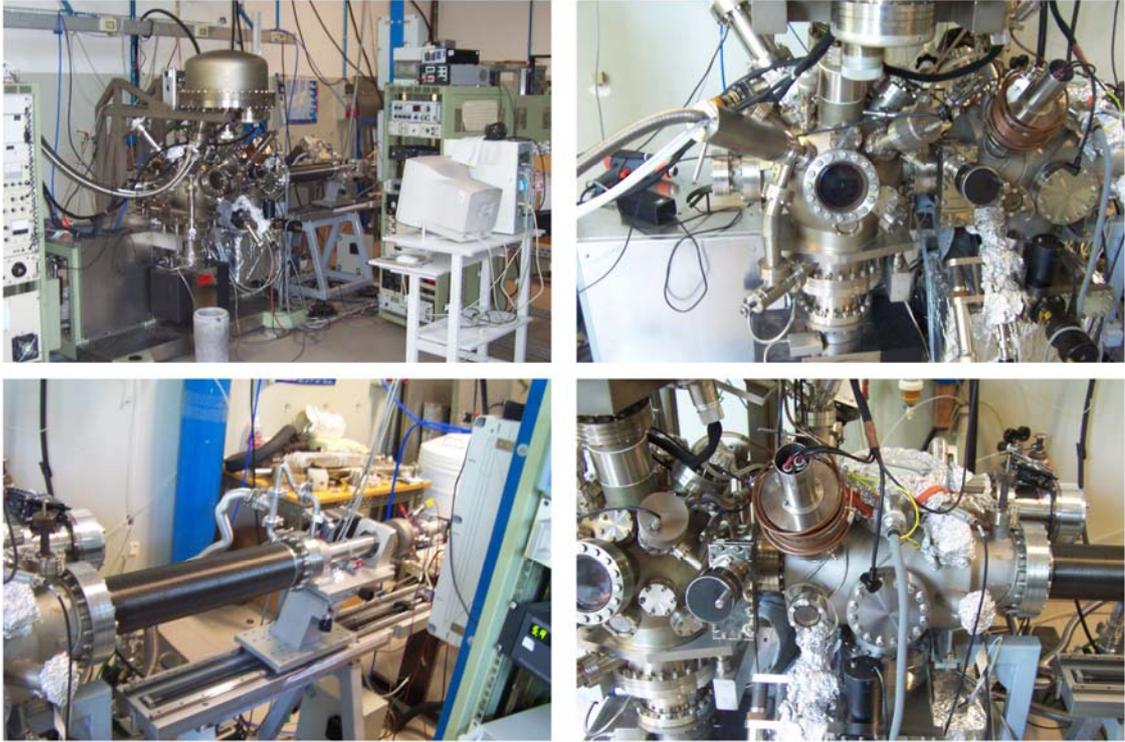


Figura 4.1 Immagini del sistema VG Escalab MK II. In senso orario partendo da in alto a sinistra: Visione generale del sistema con in primo piano l'analizzatore di elettroni; camera di analisi; manipolatore; camera di preparazione

4.2 Precamera

A differenza della camera di analisi, la precamera è stata messa a punto presso le officine della ditta CINEL (Vigonza, Padova) su progetto sviluppato all'interno del gruppo di ricerca. Gli elementi di cui è dotata sono i seguenti (in ordine geometrico da destra a sinistra):

1. Un manipolatore multidirezionale che permette lo spostamento del campione lungo i tre assi (x, y e z) e, all'estremità sinistra di questo, il portacampioni che permette la rotazione dell'oggetto in esame attorno agli assi polare (θ) ed azimutale (φ). I movimenti di rotazione sono controllati da un software su computer per permettere analisi di tipo

XPD (X-ray Photoelectron Diffraction) ed ARUPS (Angle Resolved UPS). Il movimento lungo l'asse x permette di spostare il campione dalla camera di analisi a quella di preparazione ed è controllato elettricamente tramite telecomando. Lo spostamento lungo gli assi y e z permette invece il centraggio del campione nel fuoco dei vari strumenti (ad esempio il fuoco dell'analizzatore di fotoelettroni) ed a evitare collisioni del portacampione contro le pareti della camera durante la movimentazione dello stesso ed è operato manualmente. Il regime di UHV durante la movimentazione del manipolatore è garantita da un "soffietto" comprimibile che circonda completamente il braccio del manipolatore. Il portacampione è dotato di un sistema di raffreddamento ad azoto liquido e da un riscaldatore costituito da un disco di BN controllato elettronicamente. La temperatura è controllata da due termocoppie di tipo K (accoppiamento *chromel-alumel*) appoggiate al campione e collegate all'esterno ad un *display* digitale.

2. Una *gas line* attraverso la quale si possono introdurre nella precamera in modo controllato flussi di reagenti gassosi; il controllo avviene mediante una valvola di precisione (*leak valve*) connessa ad un ugello che permette la fuoriuscita del gas all'interno della camera. Dal lato esterno la valvola di precisione è collegata ad un ingresso a molte vie che consente il dosaggio di varie specie in rapida successione.
3. Uno strumento di analisi LEED (RVL900 VG Microtech Rear View LEED) per monitorare l'eventuale ordine strutturale a lungo raggio della superficie; è composto da un cannone elettronico, un sistema di focalizzazione degli elettroni, un sistema di griglie a potenziale variabile ed uno schermo fluorescente. Gli elettroni vengono emessi per effetto termoionico da un filamento di renio rivestito di torio, e il valore tipico della corrente di emissione è 0.5 mA. La registrazione delle immagini è avvenuta per via digitale attraverso una videocamera CCD interfacciata ad un computer.
4. Uno spettrometro di massa a quadrupolo (Prisma 80/QMS 200).
5. Un evaporatore EFM 3 (*Evaporator with integral Flux Monitor*) per la deposizione controllata di metalli via *e-beam deposition*; il metallo da depositare viene fatto evaporare da un filamento tramite riscaldamento

con bombardamento di elettroni prodotti per emissione termoionica. La principale caratteristica del modello EFM 3 è il monitor di flusso integrato, che permette, una volta calibrato, di monitorare in modo continuo l'andamento dell'evaporazione. Lo strumento è infatti dotato di un sistema di raccolta di ioni che funge da rivelatore di flusso, posizionato in corrispondenza del flusso di atomi dell'evaporando. Ad una determinata corrente di emissione di elettroni (I_{EM}) e ad una determinata energia di *e-beam*, il flusso letto dal rivelatore di ioni è direttamente proporzionale al flusso di atomi evaporati. L'evaporatore è dotato di uno *shutter* che consente una precisa regolazione del flusso prima della deposizione vera e propria. L'unità elettronica EVC300 permette sia di lavorare in modalità di controllo manuale, agendo sul voltaggio applicato al filamento e sulla corrente che lo percorre (o sulla corrente di emissione a seconda delle preferenze), sia in modalità di controllo automatico di flusso. In questo secondo caso il flusso viene mantenuto costante attraverso un sistema di *feedback*, che risponde alle oscillazioni del flusso facendo variare l'entità del bombardamento elettronico del filamento; ovvero, mantenendo costante la corrente di emissione viene fatto variare il potenziale applicato.

6. Un cannone ionico o *sputter gun* (VG AG21) a catodo freddo con raffreddamento dell'elettromagnete ad acqua. Tale strumento viene utilizzato per rimuovere quantità controllate di materiale dalla superficie del campione tramite collisione di ioni ad alta energia. Il funzionamento avviene tramite l'immissione di una quantità controllata di gas argon all'interno di una cella posta all'apice del cannone (il punto più esterno rispetto alla precamera). All'interno della cella gli atomi di argon vengono ionizzati dagli elettroni che viaggiano da catodo ad anodo e poi accelerati da un campo e focalizzati. Gli ioni andranno a collidere così sul campione con grande quantità di moto asportando specie depositate sulla superficie ed atomi del substrato stesso. Questo permette di avere una superficie sempre "pulita" ad ogni nuova deposizione. E' importante notare che siccome la probabilità di collisione è più o meno la stessa su tutta la superficie del campione, la rimozione del materiale avviene

grossomodo strato per strato. La ricostruzione dell'ordine superficiale avviene tramite successivo *annealing*.

7. Una cella di Knudsen, ovvero un evaporatore per metalli a crogiolo di allumina riscaldato tramite filamento, raffreddato ad acqua. Tale apparecchio verrà utilizzato per futuri lavori di deposizione di nanocluster di argento sul campione (non è stato utilizzato per il presente lavoro di tesi).

4.3 Camera d'analisi

a) Sorgente di raggi X

La sorgente a raggi X utilizzata per analisi XPS è schematizzata in figura 4.3. Sulle facce di un supporto cavo di rame (al centro della figura) sono posti due strati sottili (circa 10 μm) di alluminio e magnesio che fungono da anodi. All'interno scorre acqua di raffreddamento per limitare il riscaldamento della sorgente. Il flusso di raggi X, infatti, è generato per bombardamento elettronico di uno dei due anodi (selezionabili istantaneamente con un commutatore), utilizzando un filamento al torio per accelerare gli elettroni originati mediante circolazione di corrente dell'ordine di 5 A in condizioni operative normali (potenziale d'accelerazione ~ 15 kV, corrente di emissione ~ 20 mA). L'acqua all'interno deve scorrere ad un flusso costante o comunque non inferiore a 1.8 l/min e con una pressione minima di 4 bar; inoltre a monte del sistema di circolazione è presente un filtro da 85 μm per evitare la presenza di impurità nel sistema.

I raggi X prodotti, per entrare nella camera d'analisi devono attraversare una finestra di alluminio dello spessore di ~ 2 μm che funziona da filtro per bloccare elettroni ed eventuali contaminanti prodotti nella sorgente. La sorgente può essere posizionata vicino alla superficie del campione tramite un meccanismo di avanzamento lineare nella fase di misura, in considerazione del fatto che l'intensità della radiazione emessa decade secondo l'inverso del quadrato della distanza.

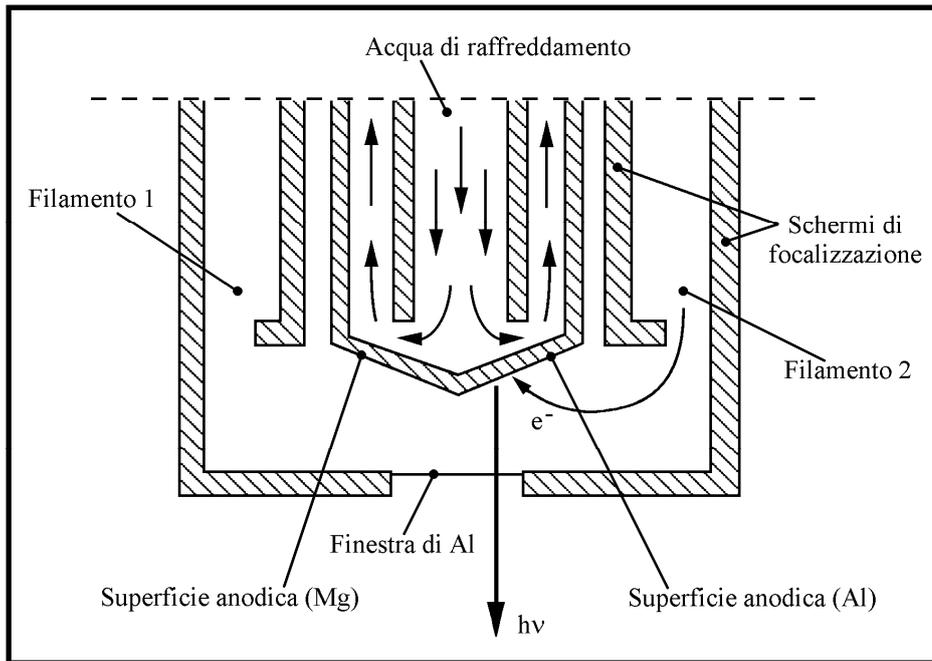


Figura 4.2 Schema della sorgente di raggi X a doppio anodo [22].

d) Analizzatore

Il tipo di analizzatore utilizzato è ad emisferi concentrici ed ha una geometria particolare sulla quale è opportuno spendere qualche parola (figura 4.4). Il segnale da rilevare, proveniente dal campione, passa dapprima attraverso un diaframma circolare (con diametro regolabile), un sistema di lenti elettrostatiche e una fenditura rettangolare (disponibile anche circolare) in modo da ottimizzare la focalizzazione del fascio; successivamente attraversa un dispositivo che rallenta gli elettroni, e passa poi tra due emisferi metallici concentrici dove è applicata una differenza di potenziale che forza il fascio di elettroni a compiere una traiettoria definita dalla seguente equazione:

$$F = qE = m(V/2R_0) \quad (4.1)$$

dove V è la differenza di potenziale applicata ed R_0 il raggio della superficie equipotenziale tra i due emisferi. Perciò l'analizzatore funge da filtro di energia, e

raggiungono il rivelatore solo gli elettroni con energia $E = k \cdot e \cdot \Delta V$ dove k è la costante dello spettrometro.

Il potenziale ΔV è mantenuto costante, mentre varia il potenziale ritardante in ingresso applicato al diaframma (*Herzog plate*) per portare l'energia del fascio elettronico entrante al valore corretto di $\Delta E_0 = k e \Delta V_0$; questa modalità operativa è nota col nome di *CAE mode* (*Constant Analyser Energy*). In questo modo il valore di E in ingresso (*PE, pass energy*) è lo stesso per tutti i fotoelettroni entranti e la risoluzione assoluta dell'analizzatore ΔE rimane costante per tutto lo spettro; sia E sia ΔE definiscono il potere risolvente ρ secondo questa formula:

$$\rho = R^{-1} = \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

dove R è la risoluzione relativa. Da questa relazione si può capire come al diminuire della *pass-energy* si abbia una migliore risoluzione finale, a discapito però del rapporto segnale-rumore. I valori tipici di *pass-energy* utilizzati in questo lavoro sono 20 eV e 50 eV.

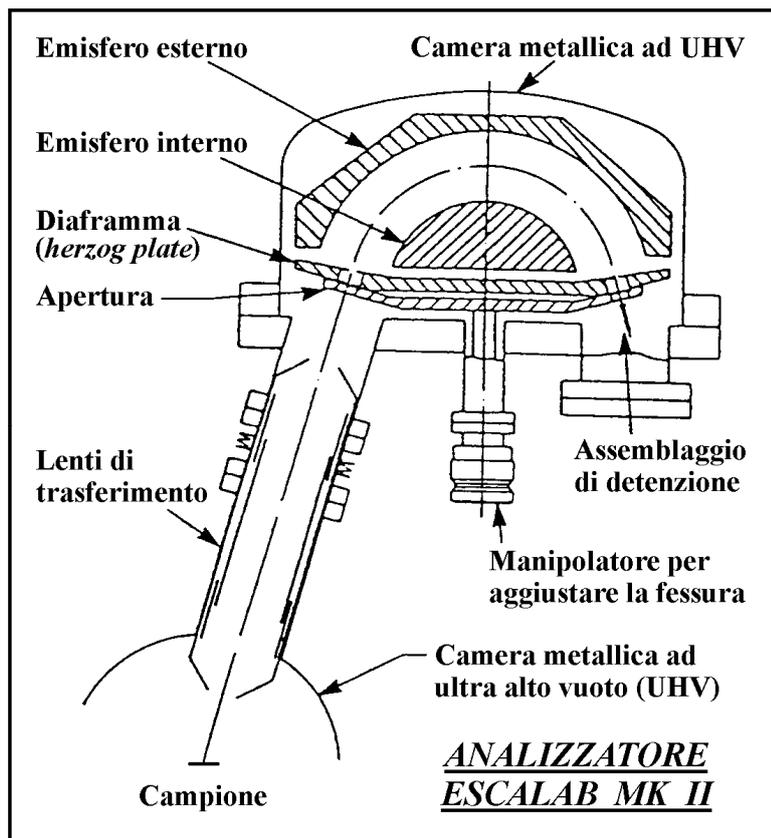


Figura 4.3 Rappresentazione schematica dell'analizzatore elettrostatico.

e) Rivelatore

Il rivelatore in uso è un sistema costituito da 5 *channeltron* (Mullard, B419) che rivelano gli elettroni in uscita dall'analizzatore; sono dei moltiplicatori elettronici continui, a geometria spiraliforme, di vetro, rivestiti internamente di materiale ad elevata capacità moltiplicatrice, alle cui estremità è applicata una differenza di potenziale (da 1.5 a 4.0 kV). La corrente fotoelettronica primaria genera una cascata di elettroni secondari che costituiscono l'amplificazione del segnale in ingresso; il guadagno finale è circa 2×10^8 (dipende dal voltaggio applicato). L'alta efficienza di rivelazione è necessaria perché le correnti in uscita all'analizzatore sono dell'ordine dei $10^{-14} \div 10^{-16}$ A, troppo basse per essere misurate da rivelatori convenzionali; il segnale risulta debole a causa del restringimento del semiangolo di accettazione dell'analizzatore, variabile tra $\sim 1.5^\circ$ e $\sim 6.0^\circ$ tramite il diaframma (menzionato in precedenza) posto prima del sistema di focalizzazione. Per misure XPD è richiesto infatti un semiangolo ristretto. Sia l'analizzatore sia il rivelatore sono interfacciati ad

un computer IBM compatibile, e il *software* che garantisce una gestione completamente automatizzata delle acquisizioni XPS e XPD è scritto in C++.

f) Lampada UV

I raggi ultravioletti necessari per l'analisi UPS sono prodotti da una lampada a scarica ad elio con pompaggio differenziale. Si sfruttano le righe di emissione He I (a 21.2 eV) ed He II (a 40.8 eV), selezionabili variando in maniera opportuna la pressione dell'elio nella regione di scarica. Prima di arrivare alla lampada, le eventuali impurezze presenti nel gas vengono "filtrate" facendo passare l'elio in una trappola ad azoto liquido.

4.4 Sistema di pompaggio

Per garantire condizioni di lavoro UHV è stato applicato all'apparecchiatura un complesso ed efficiente sistema di pompaggio. Camera di analisi e camera di preparazione sono divise tra loro da una *gate valve* ovvero una valvola di grandi dimensioni in grado di mantenere condizioni di UHV anche contro pressioni dell'ordine di 10^{-5} mbar. Questo permette di mantenere efficiente e "pulita" la camera di analisi anche durante operazioni in cui sono necessarie pressioni maggiori come la deposizione in ossigeno, l'esposizione a gas reattivi o durante il plasma *sputtering* dove la pressione nella camera di preparazione può raggiungere i 10^{-6} mbar. I sistemi di pompaggio delle due camere sono quindi indipendenti. Alla camera di preparazione è collegata una pompa turbomolecolare a sospensione magnetica (SEIKO SEIKI) da 400 l/sec., che permette di raggiungere valori di pressione dell'ordine dei 10^{-10} mbar. Questa pompa non può pompare contro pressione atmosferica, deve avere un pre-vuoto che la porti ad agire contro pressioni dell'ordine dei 10^{-5} mbar. Per creare tale pre-vuoto è agganciato in serie ad essa un banchetto di pompaggio composto da una pompa turbomolecolare più piccola VARIAN alla quale è agganciata a sua volta una pompa a membrana *oil-free*. Alla camera di preparazione è anche agganciata una pompa ionica VARIAN STARCELL.

La camera di analisi beneficia di questo pompaggio quando la *gate valve* è aperta ma ha inoltre il supporto di una seconda pompa ionica VARIAN Noble Diode ad essa dedicata che garantisce il mantenimento dei 10^{-10} mbar anche quando la valvola tra le camere è chiusa.

La lampada UV necessita a sua volta di un pompaggio differenziale dato che l'elio nella camera di scarica della sorgente deve avere pressioni elevate rispetto alla camera di analisi. A questa è agganciata una pompa turbomolecolare a sospensione magnetica VARIAN con un pre-vuoto garantito da una pompa rotativa.

Valori così bassi di pressione nelle camere sono necessari per evitare la contaminazione della superficie del campione per periodi lunghi; i tipici elementi inquinanti sono il carbonio, l'ossigeno e l'idrogeno, e in genere più il gas è leggero più è difficile eliminarlo. Per questo motivo, ogni volta che la camera è portata all'aria, per ripristinare le condizioni di UHV si adotta la procedura chiamata *baking*, che consiste nel degasare il sistema ad una temperatura costante ($\sim 150^\circ\text{C}$) per almeno 12 ore, avendo cura di chiudere lo strumento all'interno di un forno; in questo modo il livello di contaminazione all'interno delle camere raggiunge livelli accettabili.

La pressione nelle due camere è misurata rispettivamente da due *ion gauge*, dispositivo che rileva la corrente di ioni positivi prodotti da collisioni tra elettroni emessi da un filamento incandescente di tungsteno o iridio toriato e le molecole di gas presenti in camera; questa corrente è direttamente proporzionale alla pressione delle molecole (*range* di misura: corrente dell'ordine dei 0.1-10 mA che corrisponde a pressioni da 10^{-2} a 10^{-11} mbar).

4.5 Laboratorio multidisciplinare a luce di sincrotrone “ELETTRA”

Durante una fase della parte sperimentale di questo lavoro di tesi si sono utilizzate le apparecchiature messe a disposizione dal: “laboratorio multi-disciplinare a luce di sincrotrone ELETTRA” situato a Basovizza a pochi km da Trieste. In questa parte viene descritta la teoria che sta alla base della radiazione di sincrotrone e la strumentazione messa a disposizione.

4.5.1 “Luce” di sincrotrone

Ciò che rende la radiazione di sincrotrone così superiore alle normali sorgenti di radiazioni X sono la sua altissima intensità ed ampiezza di banda. Il principio di funzionamento di un sincrotrone consiste nel costringere un gruppo di elettroni a rimanere confinati all'interno di un anello di acciaio inossidabile tramite dei magneti (detti per l'appunto bending magnet) mantenuto in ultra alto vuoto ed accelerandoli ad una velocità prossima a quella della luce. Gli elettroni, compiendo un moto accelerato emettono onde elettromagnetiche in direzione tangenziale rispetto all'anello a causa dell'effetto doppler del loro moto relativistico. Data la grande velocità degli elettroni l'intensità delle onde emesse è altissima. Ad intervalli regolari attorno all'anello sono posti dei canali di forma tubolare in cui la radiazione viene convogliata e inviata verso apparecchiature di utilizzo: tali canali e gli strumenti ad essi collegati vengono definiti “beamline”. L'energia della radiazione o “luce” emessa invece dipende solo dal periodo di rotazione degli elettroni quindi in teoria si dovrebbe avere una sola frequenza uscente, in realtà venendo illuminata ogni beamline per un breve periodo di tempo, per il principio di indeterminazione di Heisenberg la radiazione entrante nel singolo canale, si allarga in una banda contenente varie lunghezze d'onda selezionabili tramite monocromatori posti prima delle apparecchiature di analisi. Per permettere un flusso continuo di onde invece che brevi impulsi ad ogni passaggio degli elettroni all'imboccatura delle beamline, all'interno dell'anello sono inseriti dei “wiggler”, che altro non sono che serie di magneti posti nelle sezioni rettilinee dell'anello. Questi magneti costringono gli elettroni ad un'oscillazione attorno alla propria traiettoria causando ripetuti passaggi davanti alle beamline.

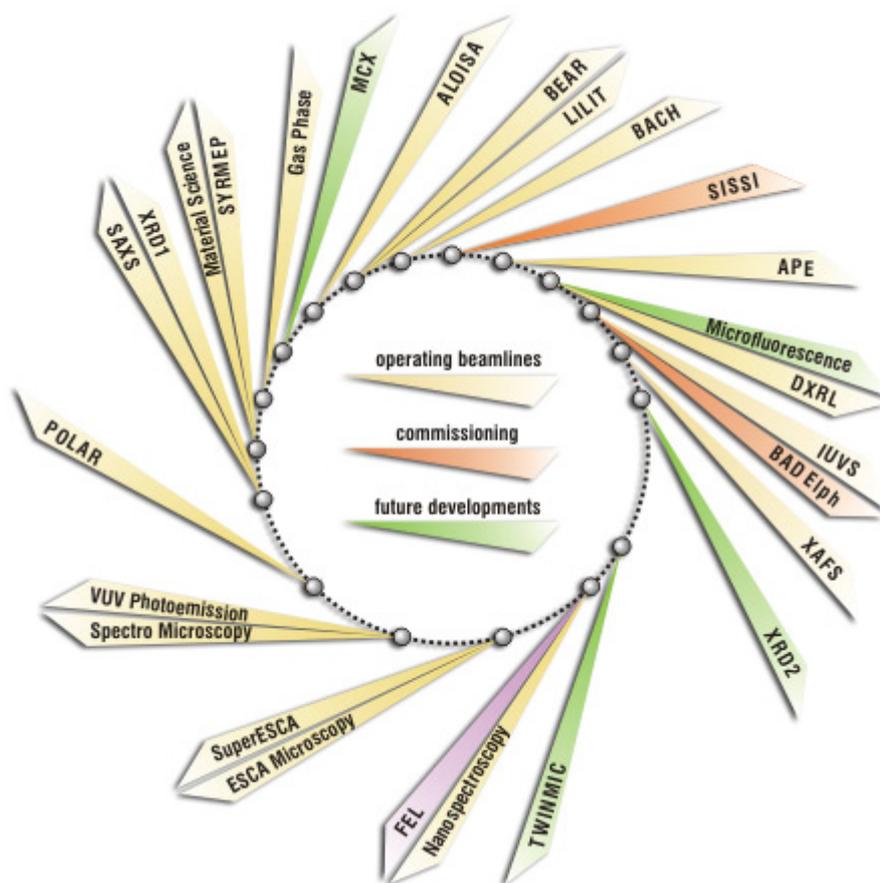


Figura 4.4 Schema delle varie beamline disponibili al sincrotrone Elettra.

PARTE I

**STUDI STRUTTURALI DI FILM SOTTILI ED
ULTRASOTTILI DI OSSIDI DI COBALTO
SU SUBSTRATO METALLICO MONOCRISTALLINO
Pd(100)**

Negli ultimi anni, materiali nanostrutturati hanno suscitato crescente interesse a causa delle differenti proprietà elettroniche, ottiche, catalitiche e magnetiche che questi evidenziano rispetto alle loro controparti in forma massiva.

I materiali basati sugli ossidi di cobalto, possiedono un considerevole interesse sia grazie alle molteplici applicazioni in campo tecnologico sia dal punto di vista della scienza di base perché questi presentano spiccate strutture satellite e di multipletto nella struttura elettronica analizzata tramite XPS. Essi sono presenti in condizioni normali in più di uno stato di ossidazione stabile offrendo la possibilità di avere differenti configurazioni catione elettrone anche per un dato stato di ossidazione [1]. Inoltre essi sono considerati come composti modello per spiegare lo spettro di fotoemissione per superconduttori ad alta T_c [2]. Il monossido di cobalto trova applicazioni quale catalizzatore nell'idrodesolforazione industriale [3], e forma assieme a ferro e stronzio un sistema a membrana per ricavare dall'aria ossigeno ad alto grado di purezza [4].

D'altra parte il Co_3O_4 possiede una forte capacità di ossidazione del CO e degli idrocarburi [5-8].

5.1 Struttura del CoO *bulk*

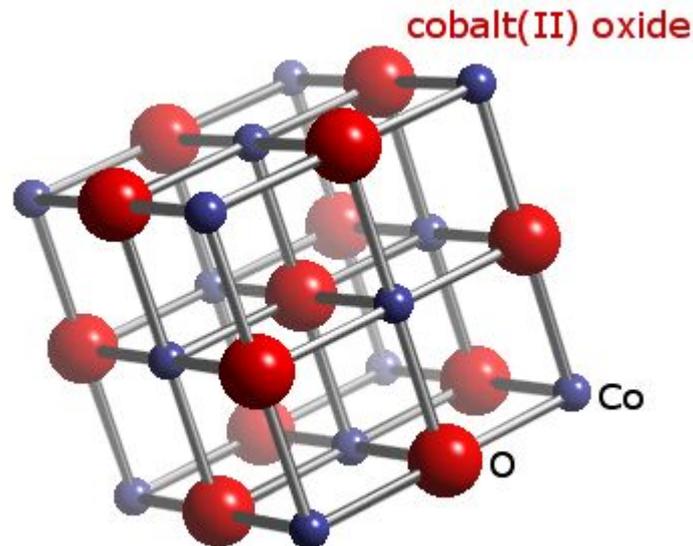
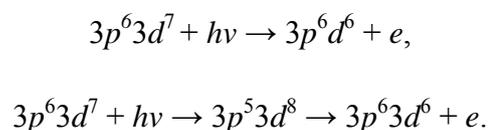


Figura 5.1: Rappresentazione della struttura cristallina dell'ossido di cobalto (II)

Del cobalto si conoscono tre ossidi, simili a quelli del ferro, l'*ossido di cobalto (II)*, l'*ossido salino* e l'*ossido di cobalto (IV)*, rispettivamente di formula CoO , Co_3O_4 e Co_2O_3 . La struttura cristallina dell'ossido di cobalto (II) è quella del sale di rocca (Fig. 5.1) con atomi di cobalto a valenza +2. Il CoO è un isolante di Mott con un *band gap* di 6eV [9] e transizione antiferromagnetica a 289K [10]. L'ossido di cobalto (II) possiede un numero dispari di elettroni per unità di cella per cui risulta difficile l'attribuzione dello stato di isolante tramite teoria delle bande. Tarekura et al. superano questo problema utilizzando un approccio di tipo antiferromagnetico di Slater [11].

In figura 5.2 viene riportato lo spettro RESPES (RESonance PhotoElectron Spectroscopy) in banda di valenza per un monocristallo di CoO a diverse energie del fotone incidente. La fotoemissione di risonanza del CoO coinvolge due differenti canali:



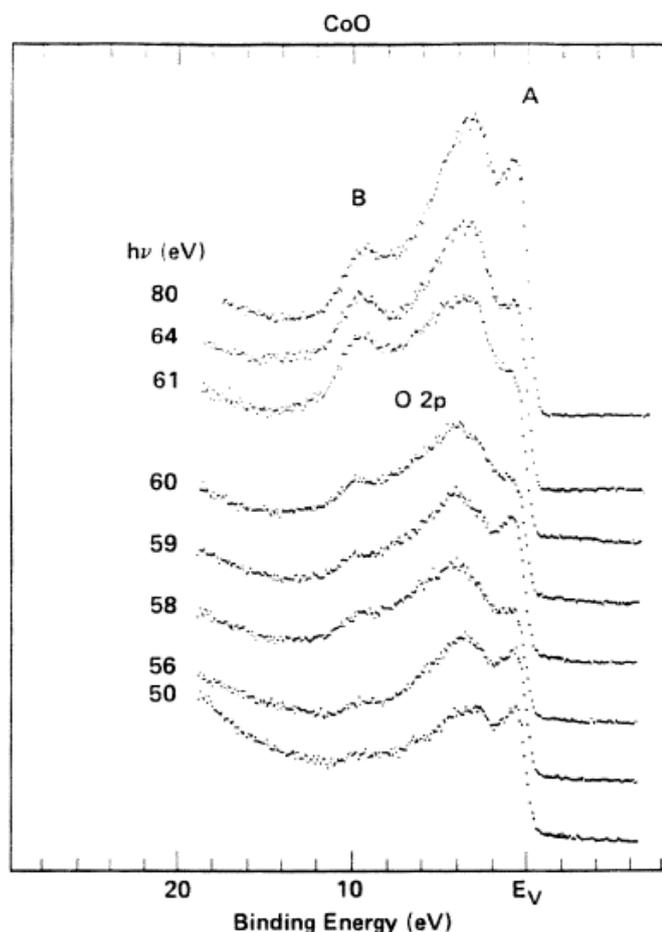


Figura 5.2: Spettri RESPEC per l'ossido di cobalto cristallino a varie energie del fotoelettrone. Su alcuni di questi vengono indicati picchi caratteristici (vedi testo).

Il primo è il canale di fotoemissione diretta, mentre il secondo, il quale si rende disponibile non appena l'energia del fotone raggiunge la soglia di assorbimento “ $3p$ a $3d$ ”, è un decadimento Auger che segue il processo di assorbimento. Lo stato finale dei due canali non è distinguibile per cui vi è un'interferenza quantica tra i due. Come risultato di questa interferenza, i picchi caratteristici del Co sono evidenziate o sopresse alla soglia vicino a 60 eV. Viene indicato con A in figura 5.2 un picco caratteristico attribuito da [12] dallo stato $3d$ del cobalto con stato finale $3d^7\bar{L}$ mentre il picco B viene attribuito allo stato $3d^6$ non schermato. Tra questi due si trovano delle bande attribuibili a stati di ossigeno. Lo spettro di core 2p del cobalto è visibile in figura 5.3. Si può notare la presenza di due picchi ad alta intensità affiancati da un satellite ciascuno. Il picco più intenso corrisponde allo stato $Co2p_{3/2}$ e deriva come visto in banda di valenza ad uno stato

$2p^8L$ mentre il satellite deriva da uno stato $2p^7$ non schermato. A minor *binding energy* si ha una replica della stessa situazione per gli stati $2p_{1/2}$.

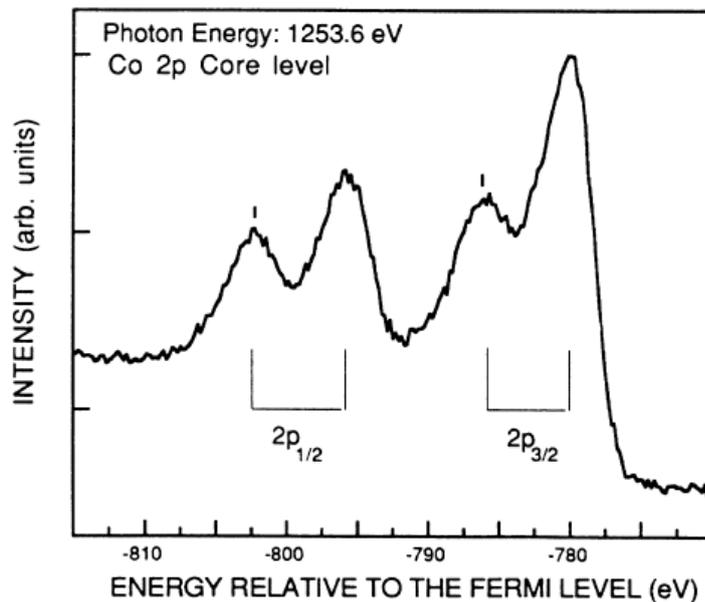


Figura 5.3: Spettro XPS dello stato $2p$ per il Co in un cristallo singolo di CoO .

L'ossido salino di cobalto presenta la struttura tipica dello spinello dove gli atomi di cobalto sono presenti con valenza mista +2 e +3. Gli ioni di Co (II) occupano i siti tetraedrici 8a mentre gli ioni Co(III) occupano i siti ottaedrici 16d. Il Co_3O_4 è un semiconduttore di tipo p. In letteratura si riscontrano vari metodi di sintesi per il Co_3O_4 : He et al. sintetizzano nanocristalli di Co_3O_4 con un metodo a solubilità controllata usando un surfattante [13]. Nanocristalli di Co_3O_4 sono stati sintetizzati tramite un metodo di combustione da Gu et al. [14] Diversi altri metodi di sintesi per nanocristalli di spinello sono stati usati, quali processi con polioli, sintesi solvotermiche, sintesi assistita con polimeri, decomposizione termica e sintesi idrotermica per nanorods di Co_3O_4 . [15-20] Sintesi di nanoparticelle di Co_3O_4 assistita da ultrasuoni ha dimostrato di avere potenziale applicabilità per una produzione in scala industriale. [21,22]

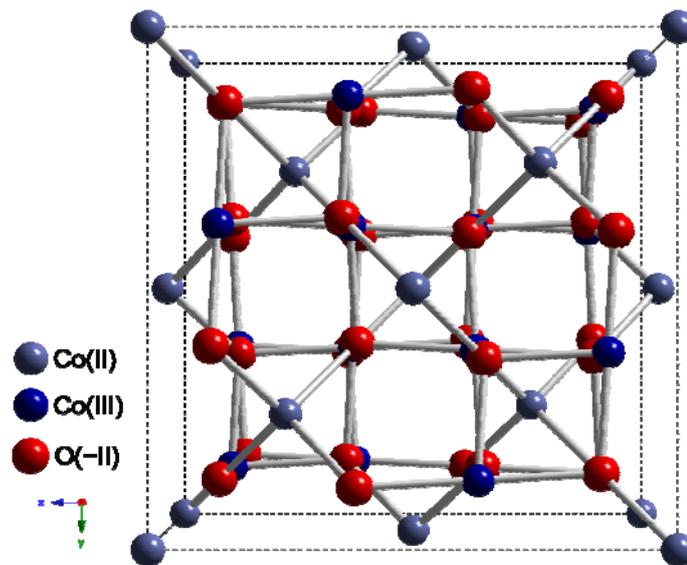


Figura 5.4: Rappresentazione della struttura cristallina dell'ossido salino di cobalto.

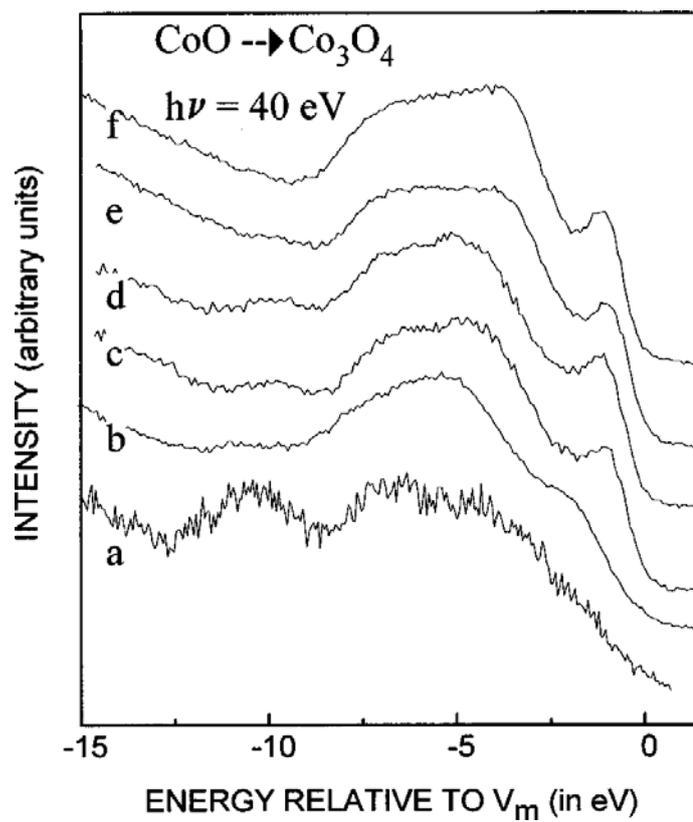


Figura 5.5: Spettri UPS della banda di valenza per un film di Co_3O_4 su substrato di CoO con spessori crescenti da a ad f.

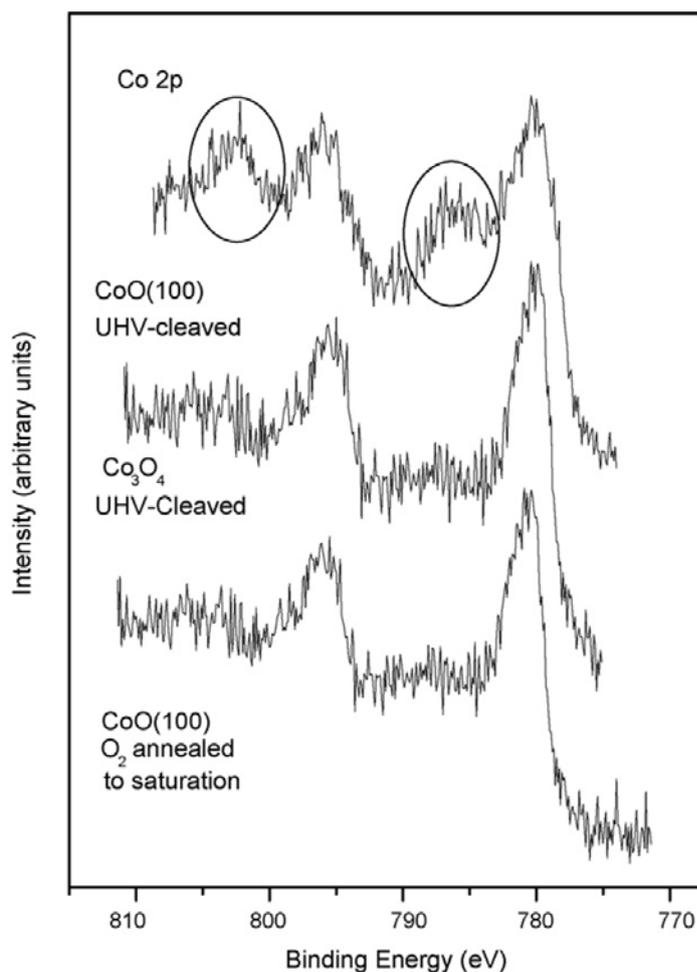


Figura 5.6: Spettro XPS della regione 2p per l'ossido di cobalto Co_3O_4 .

In Figura 5.5 vengono riportati alcuni spettri UPS per la banda di valenza di film di vario spessore di Co_3O_4 su substrato di CoO . [23] Le differenze con la BV del CoO sono evidenti: Il picco più vicino a E_F relativo a stati $3d$ risulta più sottile e ad energie di legame minori e viene attribuito a stati $3d^6\bar{L}$ derivanti dallo stato finale degli ioni Co^{3+} a coordinazione ottaedrica. Mentre il maggior contributo degli ioni Co^{2+} a coordinazione tetraedrica si trova a 3.8eV parzialmente sovrapposto alla banda derivante dagli stati $2p$ dell'ossigeno. Il satellite $\text{Co}^{3+} 3d^{n-1}$ è molto meno intenso nel Co_3O_4 che ne CoO . La stessa caratteristica si riscontra nello spettro di *core* degli stati $\text{Co } 2p$ (Figura 5.6).

Nel discutere il problema delle possibili terminazioni della superficie del Co_3O_4 dovrebbe essere tenuto a mente che tutti i piani a basso indice della struttura spinello sono polari. Pertanto la superficie pulite di terminazione del bulk avranno energie elettrostatiche superficiali incrementate dal dipolo elettrico del cristallo dipendente

dallo spessore. Meccanismi della compensazione di massa che conducano ad un dipolo finito anche per un cristallo di spessore infinito possono implicare importanti modificazioni della geometria delle superfici e delle strutture elettroniche, includendo fra le altre, cambiamenti dello stato di valenza degli ioni di superficie, ricostruzioni delle superfici, sfaccettatura e rugosità delle stesse [24]. La terminazione $\text{CoO}(111)$ è altrettanto polare e la sua stabilizzazione nei cristalli bulk o nei film spessi richiede meccanismi di compensazione della polarità. Un modello della struttura a spinello del Co_3O_4 con terminazioni è descritta in Fig. 5.7.

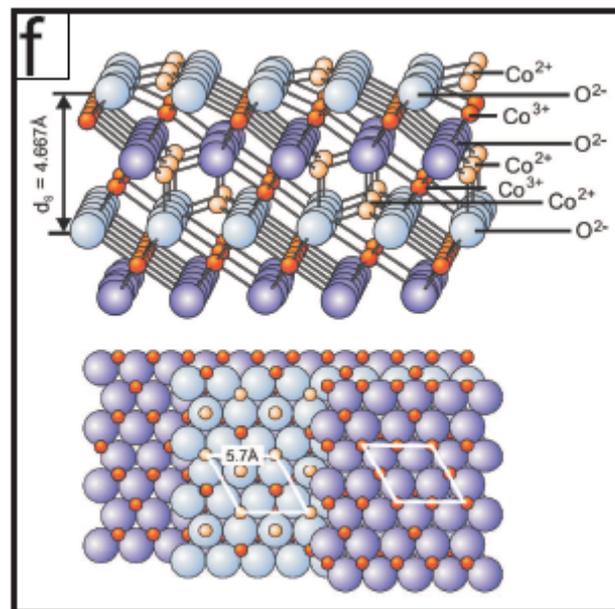


Figura 5.7: Rappresentazione schematica della struttura di un cristallo di Co_3O_4 con possibili terminazioni superficiali.

5.2 Scienza dei Materiali del CoO

Con l'importanza ottenuta attualmente, dai veicoli elettrici ibridi, i sistemi di grande potenza per l'immagazzinamento dell'energia per l'accelerazione dei veicoli e la ricarica degli accumulatori elettrici durante la frenatura rigenerativa hanno ottenuto un crescente interesse. Mentre sono stati ampiamente commercializzati i dispositivi basati sul carbonio, dove l'immagazzinamento di carica è confinato nel doppio strato che si viene a formare all'interfaccia elettrodo/elettrolita, il basso utilizzo del materiale attivo ($\approx 10\%$) ha accresciuta la necessità di trovare materiali più idonei. Una strada promettente, per detti dispositivi, è l'uso di ossidi metallici di transizione, come il CoO [25]. In più, la possibilità per gli ossidi di cobalto di essere candidati nella costruzione di condensatori elettrici, fu esplorata da Lin ed al. [26], che espone la preparativa per xerogel di ossidi di cobalto usando una tecnica sol-gel, con riscaldamento a step di differenti temperature. I materiali ottenuti mostrano eccellenti cicli di vita senza significativi cambiamenti nel voltammogramma ciclico (CV) fino a 10 000 cicli [25].

Analisi comparative tra varie superfici di CoO e Co_3O_4 è stata fatta da S. C. Petitto ed altri [27], facendo reagire tali superfici con acqua e verificando la buona attività di queste nel subire idrossilazione nonostante il *pressure gap* dovuto a condizioni di lavoro in UHV

Il Co_3O_4 è stato usato come materiale attivo per i suoi cambiamenti cromatici dal marrone al giallo chiaro quando vengono inseriti ioni Li^+ [28,29]; il corrispondente rendimento elettrocromico è relativamente alto ($\approx 25 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$). (Il rendimento elettrocromico è definito da $\Delta\text{OD}(\lambda)/Q$, dove Q è la carica iniettata ($\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$) che produce la variazione di adsorbimento ΔOD per un dato λ).

L'interesse per i dispositivi basati sui materiali elettrocromici si deve alle loro potenziali applicazioni per l'energia efficiente "smart windows", specchi a riflessione variabile ed specchi esenti da riflessi, display ad alto contrasto per l'informazione senza emissioni, display commutabili, dispositivi per il controllo termico, sensori a semiconduttore, ecc. [30].

Ricerche molto recenti dimostrano come film catalizzatori di Cobalto possano essere utilizzati quali elementi fotosintetici nell'ossidazione dell'acqua, fenomeno fondamentale per la vita sulla terra. [31]

BIBLIOGRAFIA

- [1] T.J. Chuang, C.R. Brundle, and D.W. Rice, *Surf. Sci.* 59 (1976) 413.
- [2] P. Arnoldy and J.A. Moulijn. *J. Catal.* 93 (1985) 38.
- [3] V. M. Jiménez, A. Fernández, J. P. Espinós, and A. R. González-Elipe, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 71, 61 (1995).
- [4] See S. Weichel and P.J. Møller, *Surf. Sci.* 399 (1998) 219, and references therein.
- [5] Y.-F. YuYao. *J. Catal.* 33 (1974) 108.
- [6] G.K. Boreskov, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis, Science and Technology*, vol. 3, Springer Verlag, New York, 1982.
- [7] E. Garbowski, M. Guenin, M.-C. Marion, and M. Primet, *Appl. Catal.* 64 (1990) 209.
- [8] N. Bahlawane, *Appl. Cal. B: Environ.* 67 (2006) 168.
- [9] R. J. Powell W.E. Spicer, *Phys. Rev. B* 2, 2182 (1970)
- [10] M.D. Rehtin, S. C. Moss e B.L. Averbuch, *Phys. Rev. Lett.* 24, 395 (1975).
- [11] K. Tarekura, T. Oguchi, A.r. Williams e J. Kubler, *Phys. Rev. B* 30, 4734 (1984); T. Oguchi, K. Terakura e A.r. Williams, *ibid* 28, 6443 (1983).
- [12] Z.X. Shen, J. W. Allen, P.A.P. Lindberg, D.S. Dessau, B.O. Wells, A. Borg, W. Ellis, J.S. Kang, S.J. Oh, I. Lindau e W.E. Spicer *Phys. Rev. B* 42, 3, 1990
- [13] He T, Chen D, Jiao X, Wang Y, Duan Y. *Chem Mater* 17 4023 2005
- [14] Gu Feng, Li Chunzhong, Hu Yanjie, Zhang Ling. *J Cryst Growth* 304 369–73 2007.
- [15] Dutta P, Seehra MS, Thota S, Kumar J. *J Phys Condes Matter* 2008;20:015218.
- [16] Cao An-Min, Hu Jin- Song, Liang Han-Pu, Sang Wei-Guo, Wan Li-Jun, He Xiu-Li, et al. *J Phys Chem B* 2006;110:15858–63.
- [17] Park J, Shen X, Wang G. *Sens. Actuators B Chem* 2009;136:494–8.
- [18] Chen Y, Zhang Y, Fu S. *Mater Lett February* 2007;61(3):701–5.
- [19] Morsali A, Monfared HH, Morsali Ali. *J Mol Struct* 2009;938:10–4.

- [20] Wang G, Shen X, Horvat J, Wang B, Liu H, Wexler D, et al. *J Phys Chem C* 2009;113:4357–61.
- [21] Askarinejad A, Morsali A. *Ultrason Sonochem* January 2009;16(1):124–31.
- [22] Alavi MA, Morsali A. *Ultrason Sonochem* 2010;17:132–8.
- [23] M. A. Langell,* M. D. Anderson, G. A. Carson, L. Peng, and S. Smith, *Phys. Rev. B* 59, 7 (1999)
- [24] J. Goniakowski, F. Finocchi, and C. Nogueira, *Rep. Prog. Phys.* 71 (2008) 016501.
- [25] V. Srinivasan and J. W. Weidner, *Journal of Power Sources* 108, 15 (2002).
- [26] C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, *Journal of The Electrochemical Society* 145, 4097 (1998).
- [27] Sarah C. Petitto, Erin M. Marsh, Gregory A. Carson, Marjorie A. Langell. *J. Mol. Catalysis A* 281 (2008) 49-52.
- [28] T. Maruyama and S. Arai, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1383.
- [29] F. Švegl, B. Orel, M.G. Hutchins, and K. Kalcher, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1532.
- [30] B. Pejova, A. Isahi, M. Najdoski, and I. Grozdanov, *Materials Research Bulletin* 36, 161 (2001).
- [31] M. Risch, V. Khare, I. Zaharieva, L. Gerencser, P. Chernev, and H. Dau. *J. Am. Chem. Soc.* 6936 9 (2009) 131.

6.1 Introduzione

Nel lavoro di ricerca qui presentato, sollecitati dal crescente interesse sui film CoO_x [1-15], ci proponiamo di esplorare la struttura dei nanolayer CoO_x su Pd(100) in una ampia gamma di spessori, con particolare attenzione agli effetti dovuti a parametri termodinamici quali pressione di ossigeno e temperatura nella formazione delle differenti fasi di ossido. Un studio sistematico analogo, con dettagli quantitativi strutturali, è stato presentato recentemente a proposito del substrato metastabile Ir(100)-(1x1) in una ampio intervallo di ricoprimenti da Heinz e collaboratori [5, 10-13, 15]. Essi hanno dimostrato che nonostante la cella quadrata unitaria della superficie del substrato, si sviluppano fin dai ricoprimenti più bassi (1-2 ML) film sottili con simmetria esagonale [5,13]. Una situazione simile è stata descritta per il monolayer di FeO(111) su Pt(100) [16]. A ricoprimenti più alti, film orientati (111) crescono secondo la struttura spinello Co₃O₄ [10] o di sale di rocca CoO [11-12]. Sebbene fasi substechiometriche di spessori minori del monolayer a simmetria quadrata possano essere stabilizzate in condizioni povere di ossigeno [15] non sono ancora state segnalate crescite di film stechiometrici di tipo CoO(100) su Ir(100), a differenza della crescita su Ag (100), in cui si forma CoO(100) epitassiale ordinato [1, 3-4, 6-7, 14]. È stato osservato che i motivi dietro la crescita preferenziale (111) su Ir (100) può essere correlata alla scarsa corrispondenza tra il substrato non-ricostruito e il CoO(100) ($\approx 11\%$ di mismatch reticolare contro il $\approx 4\%$ su Ag (100)) [13]. Nel caso del substrato Pd(110) abbiamo un mismatch reticolare di valore un po' più piccolo (circa il 9%) e quindi questo studio dà la possibilità di separare i due possibili fattori dominanti che contribuiscono alla formazione di nanolayer stabilizzati all'interfaccia, cioè mismatch reticolare e interazione chimica tra overlayer e substrato. Il secondo fattore ad esempio risulta evidente a bassi ricoprimenti, in questo caso si presentano due fasi totalmente coprenti tipiche solo di questo sistema mentre a ricoprimenti maggiori si ritrovano altre fasi CoO_x osservabili anche su altri substrati.

6.2. Parte Sperimentale

Gli esperimenti STM sono stati compiuti in collaborazione con l'Università Karl-Franzens di Graz dal gruppo del Prof. F.P. Netzer tramite un sistema STM custom equipaggiato con un microscopio a effetto tunnel a scansione a temperatura variabile (VT-STM Oxford Instruments), un ottica LEED, un analizzatore a specchio cilindrico per spettroscopia elettronica Auger e gli usuali apparati per la pulizia del campione e per la deposizione chimica da fase vapore (per una descrizione dettagliata del sistema vedi [17]). Le misure di Tunneling Microscopy (STM) and Low-Energy Electron Diffraction (LEED), sono state eseguite alla temperatura ambiente (RT) in un sistema ad ultra-Alto Vuoto (UHV), la cui pressione di base era di 5×10^{-11} mbar, le punte utilizzate per il microscopio STM erano di Tungsteno affilate elettrochimicamente e pulite tramite bombardamento ionico in situ. I parametri tipici per l'analisi del campione sono: voltaggio di soglia nell'intervallo tra +/- 10 mV e +/- 2 V e corrente di tunneling da 0.1 a 5 nA rispettivamente.

Gli esperimenti in fotoemissione ad alta risoluzione (PES) (sia dei livelli di core, XPS, sia dei livelli per la banda di valenza, VB-PES), e gli esperimenti di assorbimento raggi-x (XAS) sono stati eseguiti in due differenti beamline presso il laboratorio Elettra Synchrotron Light Source di Trieste, Italia [www.elettra.trieste.it]. Tutti i dati di fotoemissione sono stati acquisiti a RT utilizzando un analizzatore emisferico che lavora ad energia di analizzatore costante e con una geometria di emissione normale. Per raggiungere la sensibilità migliore e massimizzare le cross-section abbiamo usato fotoni di energia di circa 120 eV più della soglia corrispondente. La risoluzione totale di energia è di circa 0.3 eV per gli spettri di Co 2p e di 0.15 eV per gli spettri in banda di Valenza. Le misure di XAS sono state compiute a RT usando radiazione polarizzata linearmente in regime di partial yield (per le fasi c(4x2) e p(9x2) analizzate alla beamline ALOISA) o in regime di total yield (per le fasi Hex1, Hex2 ed i film di 10ML analizzati alla beamline BACH). Per le misure XAS la risoluzione in energia è ~0.15 eV.

La pulizia del substrato di Palladio è stata compiuta tramite diversi cicli di sputtering (energia ioni Ar^+ 1.5-3 keV) ed annealing (a 1000 K, sia in UHV che in pressione parziale di ossigeno di 2×10^{-7} mbar).

I film Co sono stati accresciuti tramite evaporazione reattiva del Co per mezzo di un evaporatore a fascio elettronico, tipicamente con pressione parziale di

1×10^{-6} mbar mantenendo il substrato a RT. Il successivo annealing è avvenuto a differenti pressioni di ossigeno e temperature come riportato più in basso. La velocità di evaporazione è di $\approx 0.5 \text{ ML min}^{-1}$, misurata una microbilancia al quarzo (QCM). La copertura (Θ_{Co}) è riferita alla densità degli atomi di superficie nel Pd(100): 1 nanolayer (ML) contenente 1.32×10^{15} Co atomi/cm².

Come misura del loro spessore relativo ci riferiamo alla copertura nominale Θ_{Co} , che è solo indirettamente relazionata al reale numero degli strati fisici degli ossidi risultanti ma è un metodo conveniente per misurare i ricoprimenti relativi di ossido.

Nel presente studio abbiamo investigato nanolayer nell'intervallo $0.75 \text{ ML} < \Theta_{\text{Co}} < 20 \text{ ML}$. Al fine di migliorare il loro ordine strutturale, i film sono stati sottoposti ad un trattamento a caldo di post-deposizione ad un intervallo di pressioni parziali tra 5×10^{-7} e 1×10^{-6} mbar di O₂. I periodi di ricottura erano nell'ordine delle decine di minuti, ma per ricoprimenti maggiori questi sono stati aumentati (verrà indicato nel testo qualora il caso sussista). La procedura di preparazione utilizzata nelle diverse camere sperimentali è stata mantenuta simile, usando la tecnica LEED per identificare l'identità delle fasi di ossido nei differenti esperimenti.

6.3. Risultati e discussione

Descriveremo dapprima l'evoluzione della morfologia di accrescimento del CoO_x e delle strutture con la copertura del Θ_{Co} analizzando i corrispondenti risultati di LEED e di STM. L'intero insieme dei dati sperimentali saranno discussi facendo riferimento ai dati strutturali noti per gli ossidi bulk corrispondenti e ai modelli già presenti in letteratura per analoghi nanolayer su substrati di metalli differenti. Di seguito, discuteremo della loro struttura elettronica per mezzo dell'analisi dei loro dati spettroscopici UPS, XPS e XAS.

6.3.1 Morfologia di accrescimento

Iniziamo descrivendo le immagini STM ad ampio raggio, di importanza per descrivere le morfologie di accrescimento dei film di CoO_x studiati. La superficie Pd(100) corrispondente a ricoprimento $\Theta_{\text{Co}} = 0.8 \text{ ML}$ dopo ricottura a 573 K con

$P(O_2) = 1 \times 10^{-6}$ mbar è riportata in Fig.6.1(a). Si possono osservare ampie isole rettangolari, con i vertici allineati secondo le direzioni $\langle 011 \rangle$ del substrato. La superficie del Pd è coperta quasi interamente da uno strato uniforme coprente di CoO_x , e rimane solamente meno del 10% di area di Pd scoperta. Sulla sommità dello strato di CoO_x si possono osservare piccole isole, che sembrano essersi prolungate lungo i principali azimuth come indicato dall'ellisse; si può discernere una sorta di modulazione Moiré monodimensionale perpendicolare a questa direzione, che si manifesta nelle brillanti linee parallele ai lati lunghi delle isole (indicate dalla freccia blu). L'altezza del primo strato di CoO_x è circa di 2.1 Å e le isole che formano il secondo strato emergono di 2.5 Å in relazione allo strato sottostante.

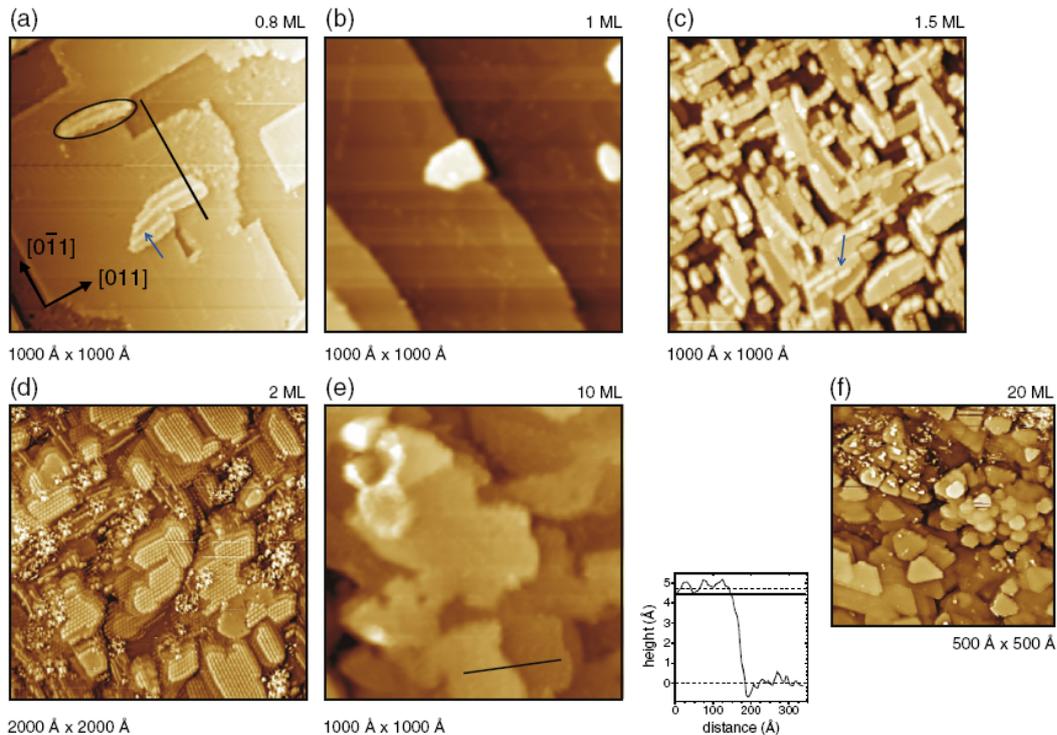


Fig. 6.1. Insieme di immagini STM a grande scala di nanolayer di CoO_x supportato da $Pd(100)$ a differenti ricoprimenti Θ_{Co} utili a illustrare la morfologia di crescita: (a) 0.8 ML ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $U = +2.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$); (b) 1 ML ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $U = +2.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$); (c) 1.2 ML ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $U = +1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$); (d) 2 ML ($2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$, $U = +1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$); (e) 10 ML ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $U = +2.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$); (f) 20 ML ($500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$, $U = +2.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$).

L'immagine STM in Fig: 6.1(b) è stata acquisita ad un ricoprimento di $\Theta_{Co} = 1.0 \text{ ML}$ dopo ricottura a 673 K e $P(O_2) = 1 \times 10^{-6}$ mbar: si evidenzia una morfologia non corrugata per lo strato completamente coprente e non viene osservata alcuna superficie libera di Pd. Incrementando la copertura Θ_{Co} fino a 1,5-1,7 ML ed eseguendo poi un trattamento di post-ricottura a 573 K risulta in una secondo layer

con una morfologia ad isole (Fig. 6.1(c)). La superficie è adesso relativamente irregolare, ed è costituita da molte isole alte mediamente $\approx 3-4 \text{ \AA}$ con dimensione laterale di 150 \AA . Le isole mantengono ancora la forma rettangolare (come quelle di Fig. 6.1 (a)), disposte secondo le principali direzioni del substrato, mentre alcune di esse mostrano luminose linee parallele ai lati lunghi delle isole (vedi freccia blu). L'immagine STM per la superficie di copertura 2 ML (dopo ricottura a 673 K) viene presentata in Fig. 6.1(d). Ancora, la superficie appare molto ruvida, sebbene si possono identificare isole più ampie (diametro medio 250 \AA). Il film di CoOx di spessore 10ML, dopo post-ricottura a 673 K per 30 min (necessario per ossidare il film di ossido di cobalto a pieno), evidenzia terrazzamenti piani separati da gradini monoatomici, che si estendono per $200-300 \text{ \AA}$ (Fig. 6.1(e)). Una scansione lineare lungo la linea nera riportata nel pannello (e) rivela un'altezza apparente del gradino atomico di $\approx 4.7 \text{ \AA}$. Particolarità simili sono osservabili su film di 20ML di CoOx, le cui immagini sono evidenziate in Fig. 6.1(f), dove la larghezza media delle terrazze è, però, di $\approx 50 \text{ \AA}$, con fogge più o meno triangolari o trapezoidali e vertici allineati lungo le direzioni $\langle 011 \rangle$ del substrato Pd.

Nel seguito discuteremo nel dettaglio le strutture degli ossidi corrispondenti alle varie morfologie di crescita appena descritte ed esamineremo le immagini STM ad alta risoluzione e le immagini LEED corrispondenti.

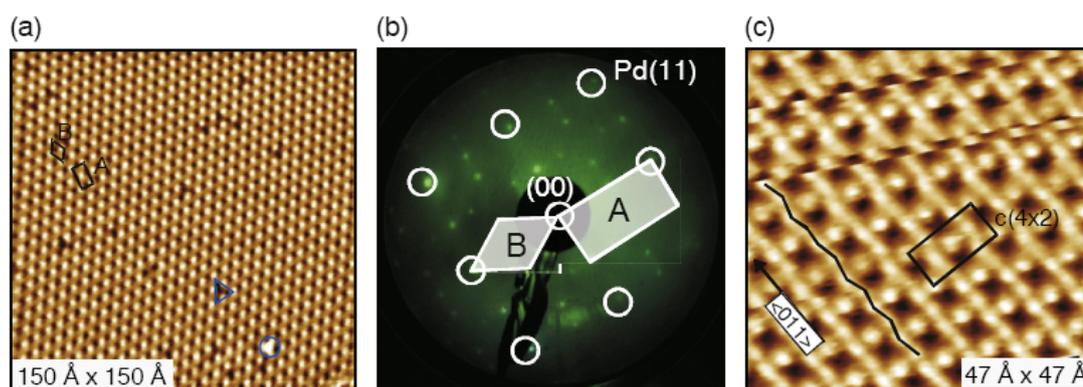


Fig. 6.2: Dettagli della fase $\Theta_{Co} = 0.8 \text{ ML CoOx/Pd}(100) c(4 \times 2)$: (a) Immagine STM ad alta risoluzione ($150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$; $U = +1.0 \text{ V}$, $i = 0.1 \text{ nA}$); (b) modello LEED corrispondente ($E_p = 104 \text{ eV}$) mostra la periodicità $c(4 \times 2)$. In (a) e (b) sono evidenziate le celle primitive rombiche e rettangolari. (c) immagine STM della struttura $c(4 \times 2)$ risolta a livello atomico ($47 \text{ \AA} \times 47 \text{ \AA}$; $U = +0.8 \text{ V}$, $i = 0.1 \text{ nA}$). Sono evidenziate le principali caratteristiche: le celle rettangolari $c(4 \times 2)$ e le catene zigzag degli atomi.

6.3.2 Strutture STM e LEED

6.3.2.1 Regime di basso ricoprimento ($\Theta_{\text{Co}} < 2 \text{ ML}$)

Come già riportato in un recente documento, [18] nel regime di copertura prossimo a $\Theta_{\text{Co}} = 0.75 \text{ ML}$, si osserva la formazione di uno strato completamente coprente, con struttura atomica organizzata in forma $c(4 \times 2)$. Nell'immagine STM ad alta risoluzione in Fig. 6.2(a) viene presentata un'immagine che mostra chiaramente la periodicità $c(4 \times 2)$ rispetto alla superficie Pd(100). Questa è una disposizione che è già stata osservata in altri nanolayers $\text{MO}_x/\text{Pd}(100)$ ($M = \text{Ni}$, e Mn [16-21]). L'unità di cella $c(4 \times 2)$ e le celle unitarie primitive rombiche sono evidenziate nell'immagine STM ed etichettate rispettivamente, A e B. La corrispondente immagine LEED di Fig. 6.2(b) conferma che la superficie sia ben ordinata: Si osservano macchie ben delineate dovute alla superficie Pd(100) (macchie cerchiate) ed alla superstruttura $c(4 \times 2)$ (sono evidenziate le celle $c(4 \times 2)$ (A) e primitive(B)). Nell'immagine STM di Fig. 6.2(a) sono evidenti due tipi di difetti, quello più scuro e quello più chiaro, indicati rispettivamente da un triangolo e un cerchio blu: l'origine può essere dovuto sia a specie adsorbite che cationi mancanti nella superstruttura $c(4 \times 2)$. Nella Fig. 6.2(c) riportiamo un'immagine STM in cui la struttura $c(4 \times 2)$ è stata risolta a livello atomico: la struttura si caratterizza da protrusioni grosse e luminose, organizzate in una disposizione quasi-esagonale e da macchie apparentemente più piccole e meno luminose, che formano catene a zigzag che sono allineate lungo le direzioni $\langle 011 \rangle$ del substrato di Pd (nella figura una linea a zigzag nera e continua che segue il massimo di intensità è stata inserita come guida per l'occhio). Solamente gli atomi di Co sono visti come protrusioni dall'STM, mentre non sono visibili gli atomi di O, come confermato anche da recenti calcoli (DFT) Density Functional Theory [18]. Seguendo l'interpretazione di nanolayer similari di $\text{MO}_x/\text{Pd}(100)$ ($M = \text{Ni}$ [16,17], e Mn [19,21]), questa fase può essere associata ad un monolayer tipo $\text{CoO}(100)$ distorto con un quarto degli ioni Co rimossi (stechiometri formale Co_3O_4). A causa delle vacanze di Co rispetto allo strato $\text{CoO}(100)$, gli atomi di Co non sono tutti equivalenti, ma due dei primi vicini ad ogni vacanza sono dislocati nella direzione del atomo di Co mancante [18].

A ricoprimento corrispondente a $\Theta_{\text{Co}} = 1 \text{ ML}$ e post ossidazione alla più alta temperatura di 673 K, si ottiene uno strato completamente coprente con una

differente struttura atomica (Fig. 6.1 (b)). Questa struttura atomica ben ordinata (Fig. 3a) mostra motivi strutturali che consistono in righe di protrusioni molto luminose affiancate. (vedi linea tratteggiata in Fig.3b). Le righe adiacenti sono sfasate l'una l'altra di mezza costante reticolare. La corrugazione di questa struttura è circa 0.4 \AA , ma la presenza di motivi strutturali è fortemente dipendente dalle condizioni di tunneling : applicando una tensione di 1V, le protrusioni coalescono (vedi Fig. 6.3 (a)) in larghi massimi d'intensità ellissoidali (lunghi $\approx 10 \text{ \AA}$) allineati lungo la direzione $\langle 011 \rangle$ del substrato (Fig. 6.3 (b)). A più bassi livelli di potenziale di tunneling (10 mV, vedi Fig. 6.3 (c)) si sviluppano protrusioni aggiuntive più deboli tra i gruppi delle quattro protrusioni precedenti. Successivamente, sono state acquisite file atomiche che corrono lungo la direzione $\langle 011 \rangle$, con una distanza interatomica a $\approx 3.1 \text{ \AA}$ e una separazione media fila-fila di 2.75 \AA (uguale alla costante di reticolo della superficie Pd(100)). Una chiara modulazione di intensità rimane comunque lungo le catene, che evidenzia una periodicità di $\approx 24.8 \text{ \AA}$. File equivalente sono spostate tra loro di una distanza pari al doppio della costante di reticolo Pd(100). Inoltre, si osserva nelle protrusioni atomiche, una modulazione di posizione "in-plane" indicata dalla linea nera in Fig. 6.3(c). Il diagramma di auto correlazione (Fig. 6.3(d)) di questa immagine (6.3(c)) evidenzia per questa struttura la forma quasi esagonale della cella unitaria, con una costante di reticolo di $a \approx 3.1 \text{ \AA}$ (Fig. 6.3(d)).

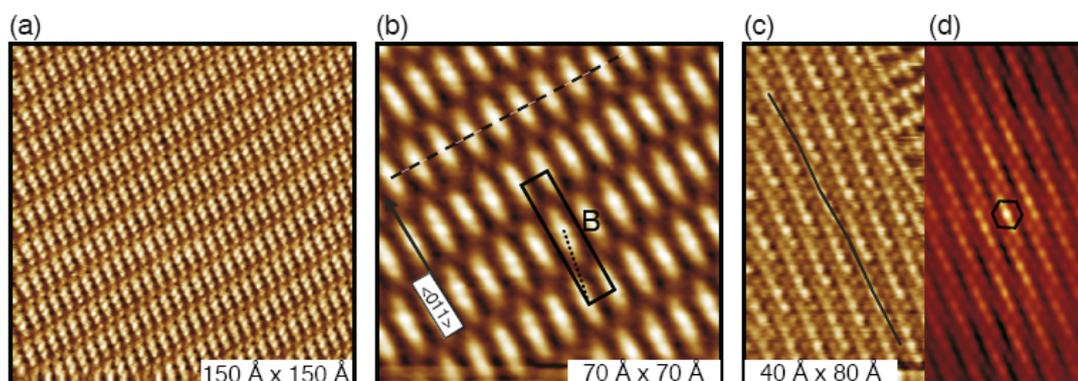


Fig. 6.3: dettagli della fase $\Theta_{Co} = 1.0 \text{ ML CoO}_x/\text{Pd}(100)$ (9×2) di coincidenza. (a),(b),(c) immagini in alta risoluzione STM; (a) $150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$, $U = +0.043 \text{ V}$, $I = 0.5 \text{ nA}$; (b) $70 \text{ \AA} \times 70 \text{ \AA}$, $U = +1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$; the rectangular (9×2) unit cell of the coincidence mesh is indicated; (c) $40 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$, $U = +0.01 \text{ V}$, $I = 1.0 \text{ nA}$. (d) Immagine di auto-correlazione dell'immagine del pannello (c); la cella quasi esagonale del reticolo CoO_x è evidenziata.

Un confronto fra la misura del super-reticolo (24.8 \AA) e il sottostante reticolo del Pd (2.75 \AA) ci induce a descrivere questa struttura come un reticolo di coincidenza (9×2). Una tale interpretazione è in accordo con i dati LEED riportati in Fig. 6.4(a): i principali aspetti che possiamo osservare sono una caratteristico tripletto di macchie, in posizione $(1/2, 0)$ ed evidenziati nella foto da un'ellisse, le cui macchie esterne appaiono tipicamente molto più luminose di quelle centrali ed un'ulteriore macchia in posizione $(7/9, 0)$, evidenziata da un cerchio. Da notare, questi aspetti portano a strette assomiglianze al modello LEED o ad una struttura simile (9×2) formata da un bilayer di FeO su Pt(100) [16].

Un semplice modello geometrico della struttura (9×2), che si basa sulle analisi STM è mostrato in Fig. 6.4(b). Per avere una struttura di coincidenza di 8 atomi di overlayer sopra 9 atomi di substrato come si vede dall'STM il registro del primo deve continuamente cambiare, iniziando dal sito bridge il registro degli atomi procede verso il sito dell'incavo fourfold dopo una distanza di $9/2$ Pd, dopodiché si avvicina di nuovo al sito del ponte. Nelle file vicine questo modello si ripete con uno sfasamento di $1/2$ della costante reticolare del substrato. Questo porta, come osservato sperimentalmente, ad una disposizione quasi-esagonale degli atomi dell'overlayer. La coloritura delle sfere blu riportate nel modello in Fig. 6.4(b), che rappresenta gli atomi quanto visti dal STM, riflettono la loro altezza relativa (Più alti gli atomi più luminoso il colore). In questo stadio, non possiamo stabilire solo da questo schema che tipi di atomi sono realmente evidenziati dall'STM. Basandosi sulle considerazioni di Giovanardi et al. [4] sulla struttura $c(10 \times 2)$ formata da CoO su Ir(100), possiamo supporre che stiamo acquisendo il segnale attraverso stati Co. Calcoli DFT sono attualmente in corso per dare una risposta definitiva a questo quesito.

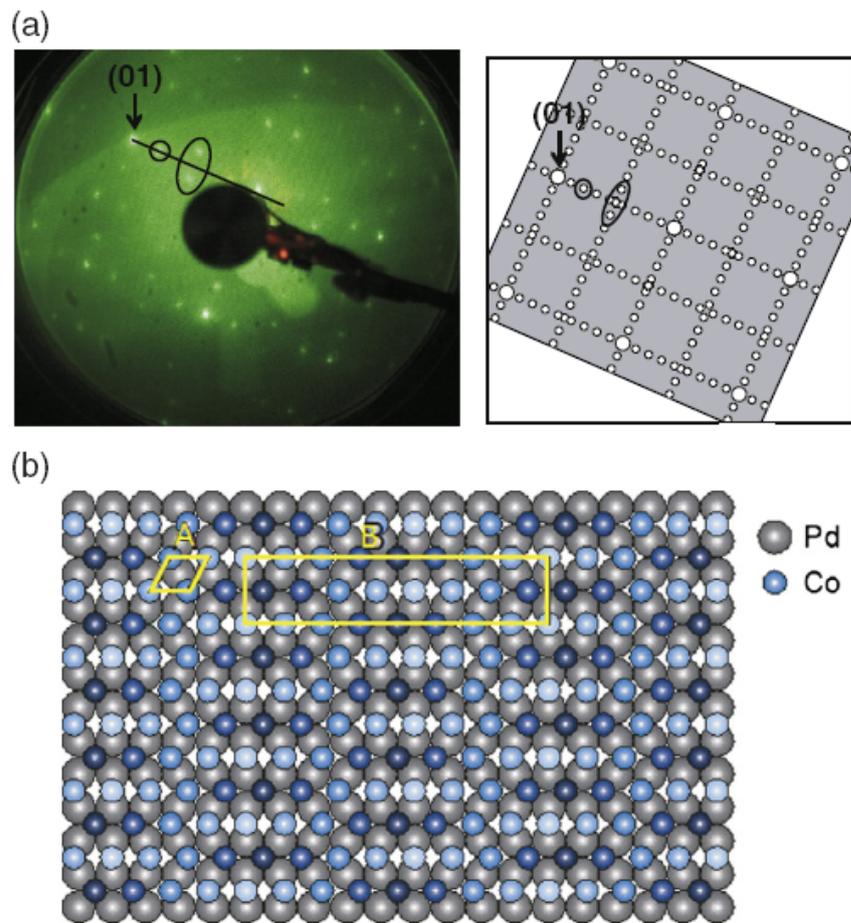


Figura 6.4: (a) immagine LEED della fase $\Theta_{Co} = 1.0$ ML $CoO_x/Pd(100)$ (9×2) ottenuto con una energia del fascio $E_p = 110$ eV; (b) Modello a sfere rigide di un adlayer singolo esagonale che forma un reticolo di coincidenza lungo una direzione simmetrica principale del substrato. Le sfere blu scuro e chiaro in gradazione di colore indicano rispettivamente atomi in posizione più bassi e più alti a causa del registro con il substrato (grigio: Pd; blu: Co).

In conclusione, può essere dimostrato che anche la struttura Co-ossido (9×2) su Pd(100) sorge da un bi layer CoO(111), leggermente distorto ed espanso relativamente alla faccia CoO(111) del cristallo bulk e presumibilmente con terminazione di atomi di ossigeno (vedi Fig. 6.4(c)).

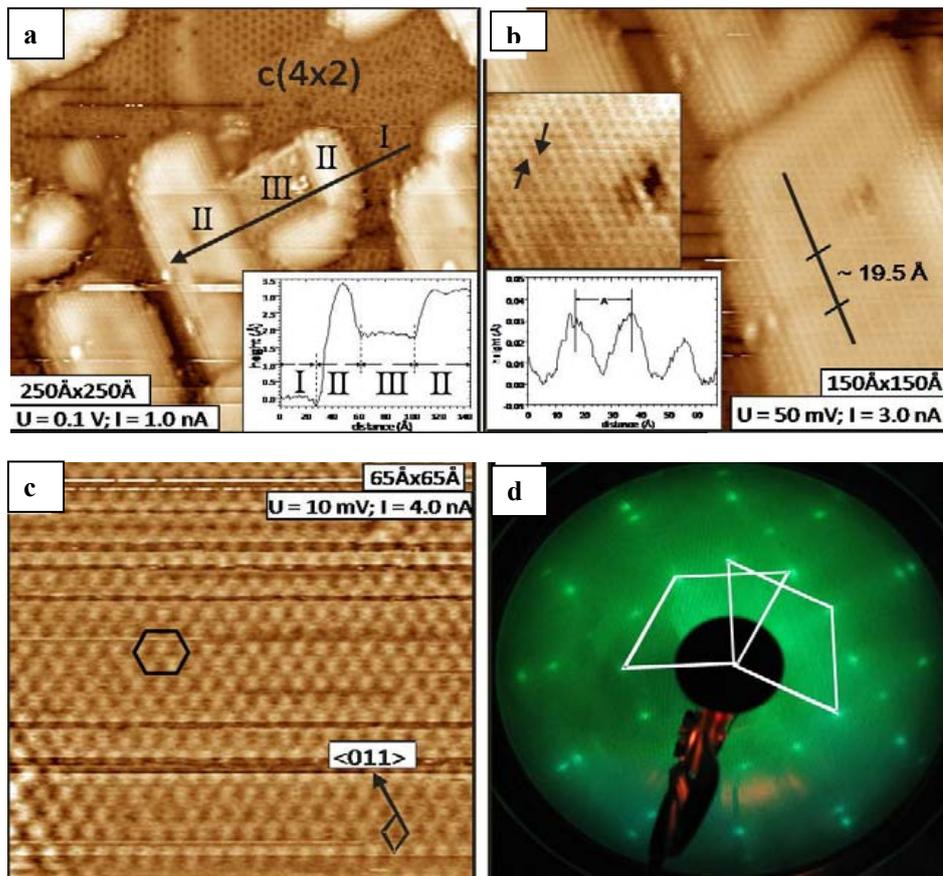


Figura 6.5: dettagli della fase $Hex1$ $\Theta_{Co} = 1.5$ ML $CoOx/Pd(100)$ $Hex1$ phase: (a)-(c) Immagini STM. L'inserto nel pannello (a) rappresenta la linea di profilo dell'immagine lungo la freccia nera. Gli strati $c(4 \times 2)$ e quello esagonale più alto sono etichettati, rispettivamente, come I e II. Un terzo livello intermedio è etichettato III. L'inserto più in basso nel pannello (b) riguardano la linea di profilo lungo la linea nera. L'inserto superiore nel Pannello (b) evidenzia con due frecce lo sfasamento delle file adiacenti. (c) La risoluzione atomica mostra il reticolo esagonale sulla cima delle isole riportate in Fig. 1c. Sono indicate anche le celle unitarie rombiche ed esagonal. (d) Motivi LEED corrispondenti ad energia primaria $E_p = 198$ eV, in cui sono marcate le celle unitarie nei due differenti domini di simmetria.

Incrementando la copertura del film a $\Theta_{Co} = 1.5-1.7$ ML e preparando la superficie con post-ricottura a 573 K osserviamo la formazione di molte isole, irregolarmente allineate lungo le direzioni $\langle 011 \rangle$ del substrato, leggermente prolungate e approssimativamente larghe 150 Å (Fig. 6.1(c)). Come già descritto l'asperità della superficie viene conseguentemente incrementata rispetto alle strutture precedenti. Queste isole sembrano sviluppare sopra ad aree $c(4 \times 2)$ (Fig 6.5(a)): Nell'inserto di Fig. 6.5(a) è riportato il profilo della linea lungo la freccia nera. È facile distinguere il livello $c(4 \times 2)$ (marcato come zona I) e un secondo livello (zona II). L'altezza di queste isole è ≈ 3.1 Å rispetto al livello I di $c(4 \times 2)$. Sia immagini in alta risoluzione STM (Fig. 6.5(c)) che modelli LEED (Fig. 6.5(d)) mostrano che la superficie di queste isole è caratterizzata da una struttura esagonale (di seguito

denominata Hex1), la cui costante di reticolo è $\approx 3.1 \text{ \AA}$ e il cui allineamento segue le direzioni $\langle 011 \rangle$ del substrato. Si può notare che nel mezzo dell'isola (Fig. 6.5(a)) è pure presente una terza zona (marcata III) di altezza relativamente inferiore ($\approx 2 \text{ \AA}$) rispetto alla $c(4 \times 2)$. Quest'area sembra evidenziare uno scarso ordine nell'immagine STM.

Un'ulteriore caratteristica interessante delle isole Hex1 è un modello Moiré, visibile nell'immagine di Fig. 6.5(b), con periodicità di $\approx 19.5 \text{ \AA}$, evidenziata anche dal profilo di linea nell'inserito inferiore. Questa periodicità proviene dalla relazione fra il reticolo esagonale e il sottostante reticolo di substrato del Pd. Infatti sembrerebbe esserci approssimativamente una coincidenza ogni 6° atomo di overlayer ed ogni 7° atomo di substrato, con uno sfasamento per ogni seconda fila, lungo la direzione $\langle 011 \rangle$. Ciò indurrebbe una modulazione di $\approx 19.25 \text{ \AA}$, molto vicina al valore ricavato dalle immagini STM. Inoltre, lo sfasamento per file vicine può essere evidenziato anche sperimentalmente: è indicato dalle frecce dell'immagine STM nell'inserito superiore di Fig. 6.5(b), dove quella di sinistra mostra il massimo mentre l'altra punta al minimo. Poiché la costante di reticolo di questa struttura è molto simile alla separazione atomica in una superficie CoO(111), possiamo ascrivere questa struttura ad un film di CoO con una terminazione (111), in un modo simile al trilayer esagonale che il Mn ossido forma sul Pd(100) [19]. Per analogia, possiamo descrivere in modo speculativo questa struttura come un triplo strato di O-Co-O(111).

Una struttura differente viene ottenuta incrementando il valore Θ_{Co} fino a 2ML e la temperatura di ricottura fino a 673 K. La superficie appare come formata di parecchie isole (Fig. 6.1(d)), larghe approssimativamente $\approx 200\text{-}300 \text{ \AA}$, i cui confini sono ancora disposti lungo le direzioni principali del substrato. La caratteristica peculiare della superficie di queste isole è rappresentata da una larga superstruttura esagonale con un grande massimo di intensità, di seguito chiamata Hex2. Questo esibisce due domini rotazionali differenti dovuti a due equivalenti direzioni nella simmetria del substrato ed anche la formazione di difetti interessanti come la dislocazione di bordo evidenziata dalla freccia nera in Fig. 6.6(a). La periodicità di queste sovrastrutture è di $\approx 28 \text{ \AA}$, come evidenziato dalla linea di profilo lungo la linea nera nell'inserito dell'immagine STM di Fig. 6.6(c). Queste sovrastrutture

possono essere ascritte ad una struttura di tipo Moiré, generate dalla sovrapposizione di due reticoli esagonali le cui costanti differiscono di poco l'una dall'altra.

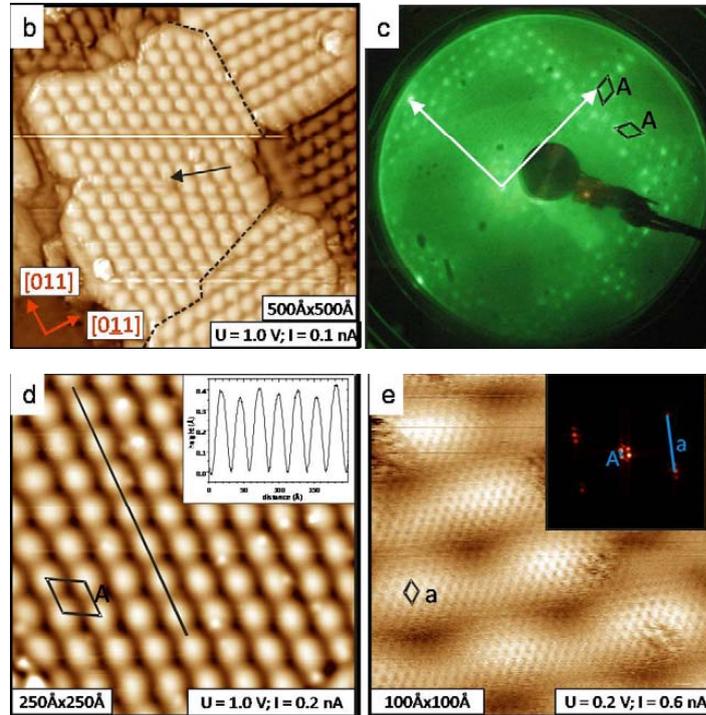


Figura 6.6: Dettagli della fase $\Theta_{Co} = 2.0$ ML CoOx/Pd(100) Hex2: (a), (c), (d) immagini topografiche STM ((a) $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$, $U = +1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$; (b) $250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$, $U = +1.0 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$; (c) $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$, $U = +0.2 \text{ V}$, $I = 0.6 \text{ nA}$) e (b) immagine LEED. Limiti del dominio e un edge dislocation sono evidenziati in (a) con linee tratteggiate ed una freccia nera, rispettivamente. In (b) ed in (c), un rombo delimita la cella Moiré, dove A ne indica la periodicità nello spazio reale. L'insero nel pannello (c) mostra un profilo di linea lungo la linea nera. Nel pannello (d) la cella unitaria dello strato più alto è disegnato ed etichettato come "a". Nell'insero, viene mostrata la FFT dell'immagine STM del pannello (d), in cui sono evidenziate le periodicità atomica e Moiré.

L'immagine a risoluzione atomica (Fig. 6.6(d)) ci permettono di misurare la costante di reticolo dello strato, il più alto, che è di $\approx 2.8 \text{ \AA}$. La Fast Fourier Transform (FFT) (vedi inserto in fig. 6.6 (d)) contiene informazioni di entrambe la periodicità Moiré (etichettata A) e la struttura atomica (etichettata con a). La relazione fra i parametri di reticolo delle due strutture e la periodicità Moiré può essere espressa dalla formula di Moiré:

$$A_{\text{moiré}} = \frac{a_1 a_2}{|a_1 - a_2|}$$

Dove a_1 e a_2 sono rispettivamente le costanti di reticolo del substrato e dell'overlay, e $A_{\text{moiré}}$ è la periodicità del modello Moiré. Da questa espressione, possiamo calcolare che lo strato sottostante dovrebbe avere una costante di $\approx 3.1 \text{ \AA}$, che è il valore da noi misurato per il ricoprimento inferiore precedente della fase

Hex1. Possiamo conseguentemente presumere che questa struttura Hex2 si sviluppi in cima a quella di Hex1. Nella corrispondente immagine LEED si è trovato un motivo di Moiré, come mostrato in Fig. 6 (b).

I reciproci vettori spaziali della cella unitaria per il substrato Pd(100) (freccie bianche) e le celle unitarie per entrambi i domini della fase Hex2 sono indicati nell'immagine. Il parametro del reticolo Moiré stimato da questa immagine LEED è in buon accordo con le misure STM suddette. Possiamo allora speculativamente associarlo alla superficie che è presentata nelle immagini STM. Possiamo tentare di spiegare la presenza di questa fase di Hex2 come una fase precursore di una struttura $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$, essendo $\sim 2.8 \text{ \AA}$ la costante di reticolo circa metà del parametro di cella di 5.7 \AA che si trova in una struttura spinello di un $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$.

6.3.2.2. Regime ad alti ricoprimenti ($\Theta_{\text{Co}} = 10\text{-}20 \text{ ML}$)

Al fine di verificare l'appena proposta asserzione, sono state prese in considerazione superfici con film a più alta copertura. Nella Fig. 6.7, sono presentate immagini STM e LEED per $\Theta_{\text{Co}} = 10$ and 20 ML , con post annealing a 673 K per 30 min . Gli aspetti morfologici di questi accrescimenti sono già stati riportati nella sezione 3.1. Nell'immagine in alta risoluzione STM per $\Theta_{\text{Co}} = 10 \text{ ML}$, riportata in Fig. 6.7(a) si può identificare una cella unitaria (indicata nell'immagine), che espone un parametro di cella di $\approx 5.7 \text{ \AA}$. Il motivo LEED corrispondente al film $\Theta_{\text{Co}} = 20 \text{ ML}$ (simile a quello ottenuto a $\Theta_{\text{Co}} = 10 \text{ ML}$) viene mostrato in Fig. 6.7(b). La disposizione circolare dei massimi di diffrazione indica in genere una struttura esagonale ordinata con due domini ortogonali comuni, che conferma le conclusioni di cui l'immagine STM di Fig. 6.7(a). La cella unitaria esagonale nello spazio reciproco è etichettata come a_1 .

In più, sono evidenti delle macchie che definiscono un reticolo a simmetria quadra (indicato come a_2 nell'immagine LEED). Un motivo LEED simulato è riportato in Fig. 6.7(c): è stato ottenuto adottando una struttura a simmetria esagonale con due domini perpendicolari aventi una costante di reticolo esagonale a_1 di $\approx 5.7 \text{ \AA}$ che combacia perfettamente con la costante di reticolo trovata nell'immagine STM. Inoltre è stato in più aggiunto alla simulazione un parametro di reticolo quadro a_2 di $\approx 3 \text{ \AA}$, per riprodurre il modello sperimentale. Risultati simili sono stati pubblicati di recente da Meyer et al. [10] per film CoO_x cresciuto epitassialmente su Ir(100). Con

argomentazioni geometriche hanno associato il loro film di ossido di Co ad una struttura tipo spinello $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$. Questa attribuzione è supportata in questo lavoro anche dalla costante di reticolo di 5.7 \AA e un'altezza del gradino di $4.6\text{-}4.7 \text{ \AA}$.

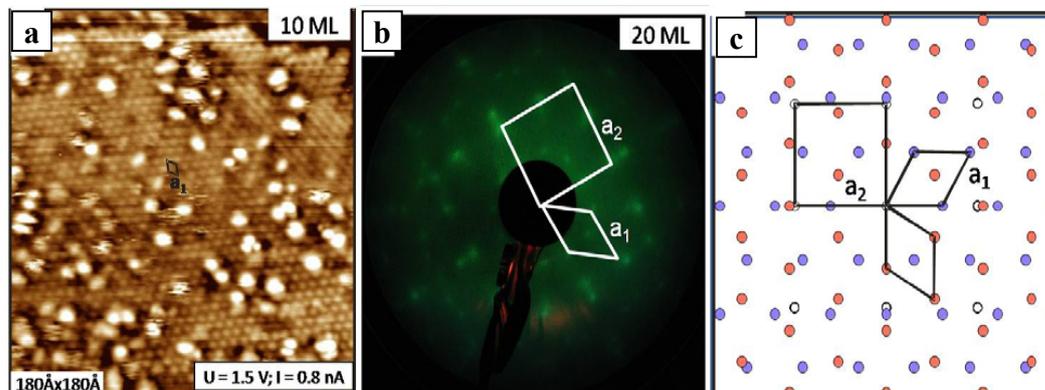


Figura 6.7: dettagli dei film ad alta copertura $\text{CoOx}/\text{Pd}(100)$ ottenuti dopo post ricottura a 673K per 30 min : (a) risoluzione atomica ottenute su una terrazza piatta per una superficie $\Theta_{\text{Co}} = 10 \text{ ML}$ ($180 \text{ \AA} \times 180 \text{ \AA}$, $U = +1.5 \text{ V}$, $I = 0.8 \text{ nA}$). La cella unitaria con lato con $a_1 \approx 5.7 \text{ \AA}$ è indicata. (b) Motivo LEED corrispondente a film $\Theta_{\text{Co}} = 20 \text{ ML}$ ad una energia primaria di $E_p = 179 \text{ eV}$. (c) Simulazione del motivo LEED mostrato in (b). Nei pannelli (b) e (c) sono evidenziate celle unitarie esagonali e quadrate con il nome a_1 e a_2 rispettivamente.

Possiamo allora supporre che anche sul $\text{Pd}(100)$, una struttura spinel a $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ sia responsabile del reticolo esagonale trovato dalle misure STM e LEED. La presenza di un reticolo quadro può invece essere interpretato come dovuto ad una struttura $\text{CoO}(100)$, essendo il suo parametro di reticolo bulklike in-plane di 3.01 \AA . Come conseguenza i film spessi di Co-ossido accresciuti su $\text{Pd}(100)$ e preparati come suddetto, mostrano la coesistenza di fasi $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ e $\text{CoO}(100)$. Confrontati con la letteratura ciò è del tutto ragionevole, in quanto la preparazione di entrambe le fasi è stato riportato su $\text{Ir}(100)$, ed è stato visto dipendere criticamente dalle condizioni di ossidazione [13]. Di conseguenza, le condizioni del presente studio (O_2 alla pressione parziale $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$, $T = 673\text{K}$) corrisponde alla regione di coesistenza fra le fasi $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ e $\text{CoO}(100)$. Può essere presumibile che aggiustando in modo appropriato, durante la preparazione, la pressione parziale e/o la temperatura di ricottura dell'ossigeno, ciascuna delle due fasi possa essere accresciuta come una sola fase.

6.3.3 Misure PES e XAS

Nella fig. 8 abbiamo raccolto i risultati più rilevanti delle misurazioni PES fatte presso la Beamline for Advanced diChroism (BACH, BL 8.2) e presso

l'Advanced Line for Overlayer, Interface and Surface Analysis (Aloisa BL 7.2) dell'Elettra Synchrotron Light Source a Trieste, (Italy) [www.elettra.trieste.it]. I dati più interessanti della fotoemissione riguardano la regione della fotoemissione di Co $2p_{3/2}$ (presi con una energia del fotone di 950 eV) e riportati in Fig. 6.8(a) come funzione di copertura. Le fasi monolayer (cioè la c(4x2) e la (9x2)) mostrano picchi Co $2p_{3/2}$ S sorprendentemente molto simili: l'energia di legame (BE) del picco principale si pone intorno a 778.5 eV, mentre due altri picchi più deboli sono centrati su 782 e 787.5 eV rispettivamente. Le fasi Hex1 ed Hex2 evidenziano entrambe un picco allargato principale ai 779.7 e 780.15 eV rispettivamente. Anche queste due fasi presentano dati di fotoemissione del picco Co $2p_{3/2}$ molto simili: un grande picco allargato senza particolarità ed un debole satellite spostato a maggiori BE di ~ 7 eV. Lo spettro Co $2p_{3/2}$ acquisito in corrispondenza del film di 10ML ha il picco principale alla stessa BE della fase Hex2; però presenta una FWHM alquanto più stretta e un satellite più debole, che riproduce molto bene le caratteristiche che ci si aspetta da un film di struttura spinello sia in termini di posizione in BE, sia in termini di intensità relative del satellite e del picco principale, [20] che indica che la struttura $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ a questo spessore è predominante.

Confrontando i nostri dati con gli spettri riportati nella letteratura per gli ossidi monocristallini bulk di CoO_x ed i film sottili epitassiali [21-23] possiamo osservare notevoli differenze: la principale caratteristica è la bassa intensità e la larga energia di separazione del satellite a ~ 787.5 eV. Poiché il CoO è un isolante a trasferimento di carica, la linea di fotoemissione Co $2p_{3/2}$ dovrebbe consistere di due picchi separati secondo due diversi possibili stati finali: rispettivamente quello non schermato d^7 e quello $d^8\bar{L}$, (in questo ultimo caso l'extra elettrone d viene donato al metallo dal legante ossigeno (\bar{L} denota un buco nello stato di valenza nell'ossigeno). [21] La separazione in energia fra il picco principale ($d^8\bar{L}$) e il satellite (d^7) in prima approssimazione, è dato da $U_{pd}-\Delta$ (dove U_{pd} è l'interazione di energia fra un buco nel livello $2p$ ed un elettrone d , mentre Δ il legante all'energia del trasferimento di carica del metallo). Entro questo modello semplificato, possiamo spiegare la posizione più alta dell'energia del satellite considerando che nel caso di film ultrasottili supportati da un substrato altamente polarizzabile, Δ dovrebbe essere fortemente ridotto [24] e che l'effetto di una aumentata ibridizzazione (fra catione e anione e pure fra catione e substrato) si prevedono ostacolare un forte spostamento

dell'intensità spettrale dal picco principale al satellite. [25]. È interessante notare che nonostante la struttura differente, lo spettro della fase $c(4 \times 2)$ - Co_3O_4 presenta una sorprendente somiglianza a quello (9×2) - $\text{CoO}(111)$, mentre quest'ultimo ha un'impronta spettrale molto differente dalle due fasi esagonali anche se sono strutturalmente molto simili (hanno tutti una struttura basata su $\text{CoO}(111)$). Quindi lo spettro $\text{Co } 2p_{3/2}$ suggerisce che la fase esagonale sia in uno stato a più alta ossidazione che le fasi a singolo layer, in accordo con il modello proposto di una struttura a tre layer O-Co-O. Come commento finale sui dati XPS $\text{Co } 2p_{3/2}$ aggiungiamo come non vi sia differenza spettrale tra i dati acquisiti a basso angolo (30° dal piano di superficie) e quelli in emissione normale, la qual cosa sottolinea come ci sia scarsa interdiffusione degli atomi di Co all'interno del substrato.

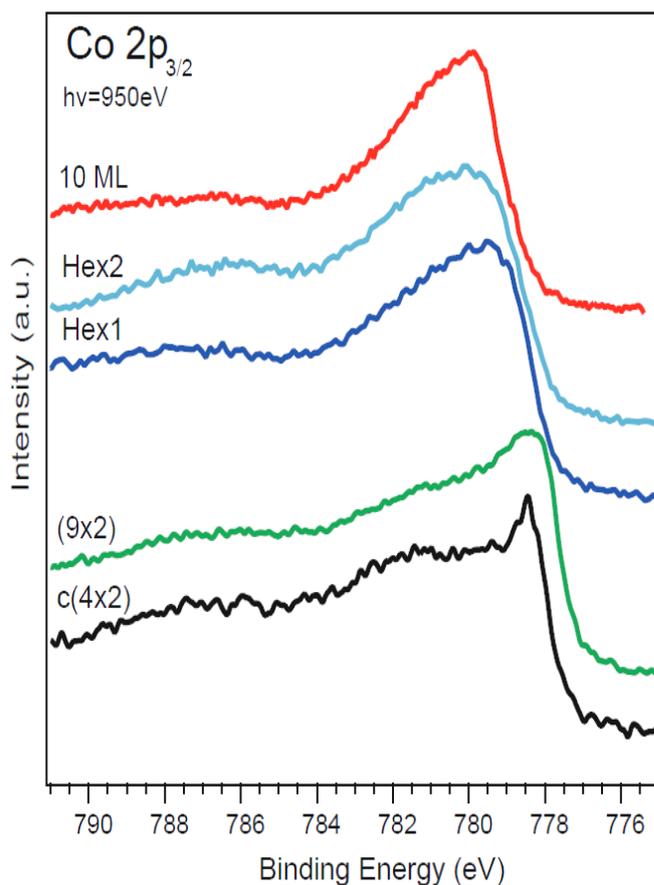


Figura 6.8: Spettri del livello di core $\text{Co } 2p_{3/2}$ dei film di $\text{CoO}_x/\text{Pd}(100)$ a vari ricoprimenti, acquisiti ad $h\nu = 950$ eV. Tutti gli spettri sono stati acquisiti in emissione normale. La scala delle energie è riferita al livello di fermi del substrato di Pd.

In Fig. 6.9 riportiamo lo spettro VB delle fasi c(4x2) e (9x2) registrati con una energia fotonica di 130 eV, cioè al minimo di Cooper per gli stati Pd 4d (Fig. 6.9, linea continua). Possono essere confrontati con i dati ottenuti in un esperimento compiuto con la strumentazione del nostro laboratorio usando una sorgente He II (40.8 eV, linea tratteggiata).

La caratteristica più sorprendente dello spettro è la banda intensa e acuta proprio al di sotto di E_F (0.5 eV) probabilmente relazionata agli stati del Co 3d. La presenza di stati metallici ben definiti al di sotto del livello di Fermi era già stato osservato nel caso del sistema c(4x2) Ni₃O₄/Pd(100) e indica un carattere metallico per questo genere di struttura [26]. Per entrambe le fasi è possibile osservare un secondo picco centrato intorno a 2.5-2.8 eV la cui origine è probabilmente di carattere misto Co-Pd. La differenza più importante fra i dati VB-PES delle due fasi a copertura minore si osservano nelle regioni fra 5 e 8 eV. Nel caso della struttura c(4x2) si può osservare un picco molto ben definito a 6.8 eV, mentre la fase (9x2) presenta appena deboli spalle nella regione compresa fra 4,5 e 7.5 eV. Si può tentare di attribuire questi picchi agli stati derivati dell'ossigeno per analogia con quanto osservato nella CoO in forma massiva [27] e nel sistema c(4x2) NiO/Pd(100) s [26]. l'origine di tali differenze sono però difficili da valutare, senza l'ausilio di calcoli teorici.

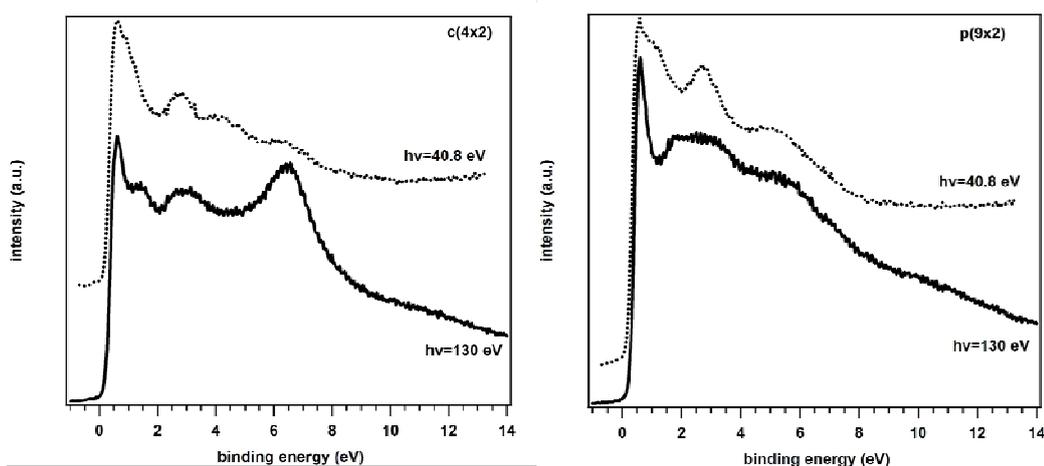


Figura 6.9: dati VB-PES delle fasi c(4x2) e p(9x2). Le linee tratteggiate delineano gli spettri acquisiti con una sorgente He II standard da laboratorio, le linee piene delineano gli spettri acquisiti con la sorgente di radiazioni di sincrotrone per gli stati Pd 4d al minimo di Cooper.

Le misure XAS sono state eseguite usando radiazioni linearmente polarizzate (99%), a RT, sia in regime di partial-yield (c(4x2) e (9x2) presso Aloisa beamline) che total-yield (HEX1, HEX2 e 10 MLE, presso Bach beamline). Al fine di cambiare la polarizzazione dei raggi-x entranti dal piano d'ingresso (s) al piano di uscita (p) il campione è stato ruotato di conseguenza. In Fig. 6.10 riportiamo i dati Co L_{2,3} XAS in funzione della copertura; Lo spettro è stato normalizzato all'intensità fotonica misurandone la corrente generata dall'ultimo specchio focalizzante e corretto per un background linearmente crescente.

Lo spettro di assorbimento Co L_{2,3} della fase c(4x2) non mostra la struttura multipletto distintiva dell'ossido, al contrario, è molto simile allo spettro del cobalto metallico. Sorprendentemente, anche a RT, (Il CoO è un cristallo tipo NaCl antiferromagnetico isolatore con una temperatura di Néel di 291 K) lo spettro presenta un forte dicroismo lineare probabilmente dovuto agli effetti del campo cristallino più che ad effetti magnetici come precedentemente riportato nel caso della fase c(4x2)-Ni₃O₄ [28].

Nel caso della fase (9x2), osserviamo ancora uno spettro di assorbimento senza particolari fenomeni di multipletto; in questo caso però, si nota un dicroismo lineare estremamente piccolo, anche se abbiamo a che fare con un film a bassa simmetria (C3v). Partendo dallo spettro di Hex1, possiamo iniziare a vedere degli accenni di struttura di multipletto tipico dello ione Co²⁺ in coordinazione ottaedrica.

Questo comportamento è anche più pronunciato nel caso della fase Hex2 dove chiari picchi multipletto possono essere osservati. Confrontando lo spettro di CoO della fase Hex2 con con dati sperimentali e teorici per il CoO pubblicati in letteratura [4-29], possiamo vedere che l'intensità della struttura di differenti multipletti non è perfettamente riprodotta, probabilmente perché più fasi differenti sono presenti contemporaneamente, e perché nei nostri film ci possiamo aspettare degli scostamenti da una coordinazione puramente ottaedrica e da una modificata occupazione elettronica della banda "d" del cobalto.

È interessante notare come i risultati dei dati XAS siano particolarmente sensibili alla struttura dei film ultrasottili ottenuti: come dato di fatto le fasi p(9x2), Hex1 e Hex2 hanno in comune una struttura basata su strati di fcc di atomi di ossigeno e cobalto alternati ma la loro impronta XAS è piuttosto differente, probabilmente lo strain [30] e l'influenza del substrato (ibridazione diretta, effetto schermante) [31] giocano un ruolo maggiore. Pertanto questi sistemi a bassa

dimensione, rappresentano un terreno di prova molto buono per districare la fisica che soggiace ai sistemi nanoscopici e magnetici.

Per quanto riguarda i film 10 ML, possiamo osservare un trasferimento di intensità spettrale in direzione del lato a maggior energia del picco di assorbimento del Co L_{3} , questo fenomeno può essere compreso se si tiene in considerazione il progressivo inserimento di alcuni cationi Co^{3+} in coordinazione tetraedrica come ci si aspetterebbe per la formazione di Co_3O_4 spinello, così che lo spettro osservato è una miscela di CoO e di Co_3O_4 . [32].

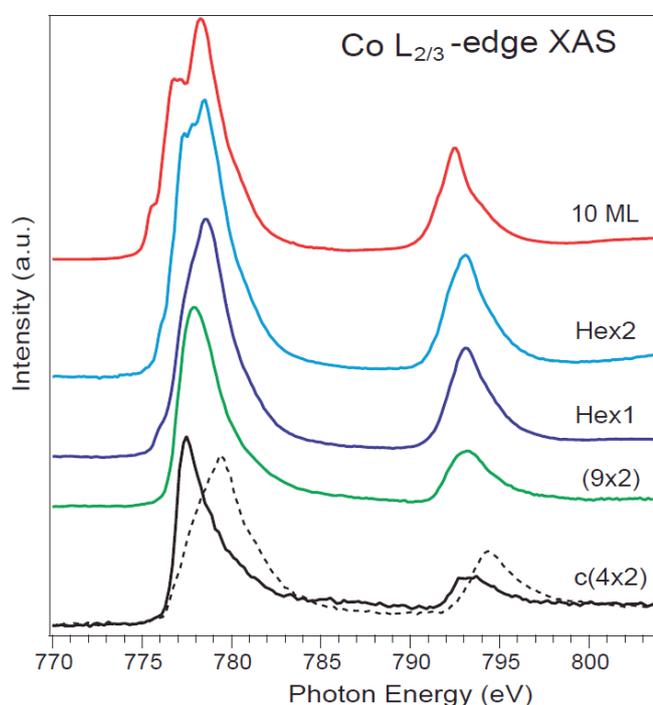


Figura 6.10: Spettri XAS della soglia $L_{2,3}$ dei film $CoO_x/Pd(100)$ ottenuti per vari ricoprimenti con polarizzazione s (linea piena). Per la fase $c(4x2)$ le linee tratteggiate indicano curve acquisite in polarizzazione p per comparazione.

6.4 Osservazioni conclusive

Nanolayer ordinati di CoO_x sono stati cresciuti su un substrato di Pd(100) tramite evaporazione reattiva di Co in atmosfera di ossigeno, seguita da successive procedure di annealing. Le fasi di CoO_x così depositate sono state analizzate in funzione del loro spessore tramite STM, LEED, XPS e XAS. Fino allo spessore di un singolo monolayer sono state individuate due differenti strutture di ossidi che

formano strati completamente coprenti sulla superficie Pd(100), con periodicità $c(4 \times 2)$ e (9×2) rispettivamente le quali sono state associate con fasi di derivazione CoO. Sopra a queste superfici completamente coprenti, si sono riscontrate due distinte fasi esagonali al secondo e al terzo layer, le quali presentano uno stato di ossidazione maggiore, come viene indicato dalle analisi XPS e XAS; Tripli strati esagonali di tipo O-Co-O sono stati suggeriti come possibili modelli strutturali. Per film a spessore ancora maggiore i layer CoOx convergono a delle strutture tipo spinello $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ e $\text{CoO}(100)$, le quali coesistono in proporzioni dipendenti dalla specifiche condizioni di preparazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Sebastian and H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* 454-456 (2000) 771.
- [2] P. Luches, C. Giovanardi, T. Moia, S. Valeri, F. Bruno, L. Floreano, R. Gotter, A. Verdini, A. Morgante, and A. Santaniello, *Surf. Rev. Lett.* 9 (2002) 937.
- [3] S. Sindhu, M. Heiler, K.-M. Schindler, W. Widdra, and H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* 566-568 (2004) 471.
- [4] S.I. Csiszar, M.W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, T. Hibma, and L.H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 187205.
- [5] C. Giovanardi, L. Hammer, and K. Heinz, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 125429.
- [6] P. Torelli, E.A. Soares, G. Renaud, S. Valeri, X.X. Guo, and P. Luches, *Surf. Sci.* 601 (2007) 2651.
- [7] R. Abrudan, J. Miguel, M. Bernien, C. Tieg, M. Piantek, J. Kirschner, and W. Kuch, *Phys. Rev.* 77 (2008) 014411.
- [8] A. Chassé, L. Niebergall, M. Heiler, H. Neddermeyer, and K.-M. Schindler, *Surf. Sci.* 602 (2008) 443.
- [9] A. Brambilla, P. Sessi, M. Cantoni, L. Duò, M. Finazzi, and F. Ciccacci, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7519.
- [10] W. Meyer, K. Biedermann, M. Gubo, L. Hammer, and K. Heinz, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 265011.
- [11] W. Meyer, D. Hock, K. Biedermann, M. Gubo, S. Müller, L. Hammer, and K. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 016103.

- [12] W. Meyer, K. Biedermann, M. Gubo, L. Hammer, and K. Heinz, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 121403(R).
- [13] K. Biedermann, M. Gubo, L. Hammer, and K. Heinz, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 185003.
- [14] K.-M. Schindler, J. Wang, A. Chassé, H. Neddermeyer, and W. Widdra, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2658.
- [15] M. Gubo, C. Ebensperger, W. Meyer, L. Hammer, and K. Heinz, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 474211.
- [16] Sh. Shaikhutdinov, M. Ritter, and W. Weiss; *Phys. Rev. B* 62 (2000) 7535.
- [17] S. Surnev, L. Vitali, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 13945.
- [18] F. Allegretti, G. Parteder, L. Gragnaniello, S. Surnev, F.P. Netzer, A. Barolo, S. Agnoli, G. Granozzi, C. Franchini, and R. Podloucky; *Surf. Sci.* 604 (2010) 528.
- [19] Note that in the spinel structure of bulk-like $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ the nearest neighbor distance in the close packed O planes is half the 5.7 Å lattice constant. See for example Ref. [10].
- [20] J. Haber and L. Ungier, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 12 (1977) 305.
- [21] Z.-X. Shen, J.W. Allen, P.A.P. Lindberg, D.S. Dessau, B.O. Wells, A. Borg, W. Ellis, J.S. Kang, S.-J. Oh, I. Lindau, and W.E. Spicer, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 1817.
- [22] C.A.F. Vaz, V.E. Henrich, C.H. Ahn, and E.I. Altman. *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 2648.
- [23] C.A.F. Vaz, D. Prabhakaran, E.I. Altman, and V.E. Henrich, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 155457.
- [24] S. Altieri, L.H. Tjeng, and G.A. Sawatzky, *Thin Solid Films* 400 (2001) 9.
- [25] A.E. Bocquet and A. Fujimori, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 82 (1996) 87.
- [26] S. Agnoli, A. Barolo, P. Finetti, F. Sedona, M. Sambì, and G. Granozzi, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3736.
- [27] Z.-X Shen et al. *Phys. Rev. B* 42 (***) 1817
- [28] S. Agnoli, F. Sedona, P. Finetti, G. A. Rizzi, G. Granozzi, F. Bondino, M. Zacchigna, and F. Parmigiani *J. Phys. Chem. C.* 112 , (2008) 5123–5128
- [29] F M F de Groot, M Abbate, J van Elp, G A Sawatzky, Y J Ma, C T Chen and F Sette *J Phys Condens. Matter* 5 (1993) 277-2288

[30] S. I. Csiszar, M.W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, T. Hibma, and L. H. Tjeng Phys. Rev. Letters 95 (2005) 187205

[31] S. Altieri, M. Finazzi, H. H. Hsieh, M. W. Haverkort, H.-J. Lin, C. T. Chen, S. Frabboni, G. C. Gazzadi, A. Rota, S. Valeri, and L. H. Tjeng Phys. Rev. B 79, 174431 (2009)

[32] F Morales, Frank M. F. de Groot, Pieter Glatzel, Evgueni Kleimenov, Hendrik Bluhm, Michael Halvecker, Axel Knop-Gericke, and Bert M. Weckhuysen J. Phys. Chem. B 2004, 108, 16201-16207 16201

PARTE II

STUDI DI REATTIVITA' DI FILM SOTTILI DI OSSIDO DI NICKEL SU SUBSTRATO METALLICO MONOCRISTALLINO Pd(100)

Come accennato nell'introduzione, l'ossido di nickel è un composto di grande importanza tecnologica in molti campi industriali perché associa una grandissima stabilità chimica e strutturale, che lo rendono un ottimo candidato in quasi ogni condizione ambientale, a proprietà elettroniche e magnetiche molto peculiari. Si è dimostrato ad esempio, molto recentemente, che il NiO(100) esibisce uno spin *switching* ottico completo entro i 100 fs [3], quindi molto al di là delle capacità dei tradizionali dispositivi non-ottici di memorizzazione magnetiche, che si situano ancora nell'intervallo dei nanosecondi. Oltre a ciò, dopo la scoperta di anisotropia di scambio tra NiO e NiFe [4] è stata posta considerevole attenzione al NiO come strato di fissaggio nei dispositivi del tipo *spin-valve* [5]; infatti, a differenza di altri metalli antiferromagnetici (FeMn, PtMn, IrMn, etc.), che sono leghe metalliche, l'ossido di nickel è un isolante, la qual cosa determina grandi vantaggi pratici nel *design* di strumenti ad alto rendimento [6].

Quando si passa al campo dei film di NiO, vi sono intriganti possibilità basate sulle modificazioni della struttura elettronica che avvengono quando NiO è confinato in forma di strato ultrasottile, essendo lo *strain* un parametro controllabile e potenzialmente importante da poter usare come uno strumento utile a indurre nuove proprietà. La crescita epitassiale di un materiale di questo tipo diventa perciò di fondamentale importanza. Lo scopo fondamentale di questa tesi basata su film ultrasottili di NiO supportato da Pd(100) risiede principalmente in queste ultime considerazioni.

Lo scopo di questo capitolo è di fornire un breve riassunto di quanto ottenuto fino ad oggi da vari gruppi di ricerca nel campo dei film ultrasottili di NiO su substrati metallici, sia dal punto di vista strutturale sia da quello della comprensione delle particolari proprietà chimiche e fisiche, partendo da una breve introduzione sulle proprietà del NiO *bulk*, in modo da giustificare l'interesse da essi suscitato.

7.1 Struttura del NiO *bulk*

Il NiO è un isolante antiferromagnetico con una temperatura di Néel (T_N) di 252°C. La sua struttura cristallina è quella del cloruro di sodio (vedi figura 1.1), che è cubica sopra T_N , ma diventa una cella romboedrica contratta al di sotto di T_N a causa di una lieve distorsione nella direzione dell'ordinamento antiferromagnetico dei domini ferromagnetici adiacenti. I piani a spin opposto giacciono sui piani {111} e sono ripetuti in ordine alterno lungo le direzioni $\langle 111 \rangle$ definendo due sottoreticoli costituiti da ioni metallici rispettivamente con spin-up e spin-down (ordine magnetico di tipo AF2). Nella sua struttura fcc, il parametro reticolare di equilibrio dell'ossido è $a_{NiO} = 4.176 \text{ \AA}$, cioè con un *mismatch* reticolare inverso del 7.3% rispetto al Pd ($a_{Pd} = 3.89 \text{ \AA}$). Gli ioni Ni^{2+} sono coordinati in maniera ottaedrica dagli ioni O^{2-} e la configurazione elettronica d^8 è divisa dal campo cristallino nei due sottolivelli t_{2g} (basso) e e_g (alto).

La struttura elettronica del NiO è stata oggetto di una lunga controversia per tutti gli ultimi 20 anni [24, 25]. Di fatto, l'approssimazione di densità di spin locale (*Local Spin Density Approximation*, LSDA) predice correttamente il carattere antiferromagnetico isolante del NiO con ordinamento reticolare del tipo (111) AF2, ma il *band gap* calcolato è di appena 0.3 eV [26]. D'altra parte, gli schemi di configurazione d'interazione fortemente correlati predicono un *band gap* di circa 4 eV, in accordo con i dati sperimentali [7, 8] (vedi sezione 1.5).

Se tale struttura si possa trattare correttamente con un approccio a singolo elettrone è ancora fortemente dibattuto e la natura degli stati elettronici occupati e vuoti non è ancora chiara. Recentemente sono stati applicati metodi di calcolo per la gestione delle correlazione elettroniche migliore del LSDA, come ad esempio l'LSDA+U (dove gli effetti di correlazione sono stati inclusi usando una forma speciale del potenziale effettivo ad un elettrone –il termine U introdotto

nell'hamiltoniano- che agisce in maniera differente per orbitali elettronici occupati o vuoti) [9] e la approssimazione GW [10, 11, 12] (che rappresenta il più basso ordine di una teoria di perturbazione a molti corpi basata sulle funzioni di Green). Ma, al di là dei significativi miglioramenti, nessuno degli schemi riesce a riprodurre completamente i risultati sperimentali nel loro complesso. Dudarev e collab. [13, 14] hanno ampiamente studiato la struttura elettronica del NiO usando un metodo LSDA+U, ottenendo per lo stato fondamentale uno stato antiferromagnetico (caratterizzato da un momento magnetico = 1.74 MB), un'ampia band gap di 3.5 eV sopra la banda di valenza (VB) che consiste di stati p pieni dell'ossigeno ed una mistura più piccola di stati $d t_{2g}$ ed e_g .

7.2 Scienza delle superfici dell'ossido di nickel

Lo studio del sistema Ni/O è uno degli argomenti più intriganti della scienza delle superfici. Basti solo menzionare il fatto che uno dei primi (forse il primo) esperimenti di scienza delle superfici: il famoso esperimento di LEED eseguito da Davidson e Germer [15] concerneva l'ossidazione di un cristallo di nickel. Ad ogni modo, più di mezzo secolo passato non ne ha ridotto l'interesse.

La più stabile superficie di NiO è la (100) non polare, la quale presenta simmetria quaternaria (vedi figura 1.1). Calcoli teorici ed esperimenti su questa superficie indicano minime variazioni rispetto ad un semplice troncamento della fase massiva; in particolare Prutton e collab.[16] riportano che lo strato superficiale è rilassato verso il *bulk* di un 2% della spaziatura tra gli strati senza mostrare fenomeni di *rumpling* apprezzabili nella scala del LEED. Nakatsugawa e collab. [17] hanno calcolato lo spostamento degli atomi Ni ed O tramite il modello di guscio punto-ione polarizzabile e hanno concluso che la distanza di *interlayer* tra strato superficiale e secondo strato dovrebbe essere contratto del 12.5% ed inoltre, gli atomi di ossigeno superficiali dovrebbero essere spostati considerevolmente verso il vuoto rispetto a quelli di Ni. In contrasto, recenti calcoli di dinamica molecolare che utilizzano un potenziale ionico rigido dimostrano un espansione esterna degli atomi di Ni ed una contrazione di quelli di O [18]. Più recentemente calcoli *ab initio*, basati sulla teoria del funzionale densità (*Density Functional Theory*, DFT) usando il modello LSDA,

hanno definito come risultato un rilassamento del 1.3% ed una contrazione degli atomi di O rispetto a quelli di Ni nello strato superficiale [19]. Questi ultimi risultati sono stati recentemente confermati da misure di *scattering* di ioni (*Medium Energy Ion Scattering*, MEIS) e da calcoli addizionali [20].

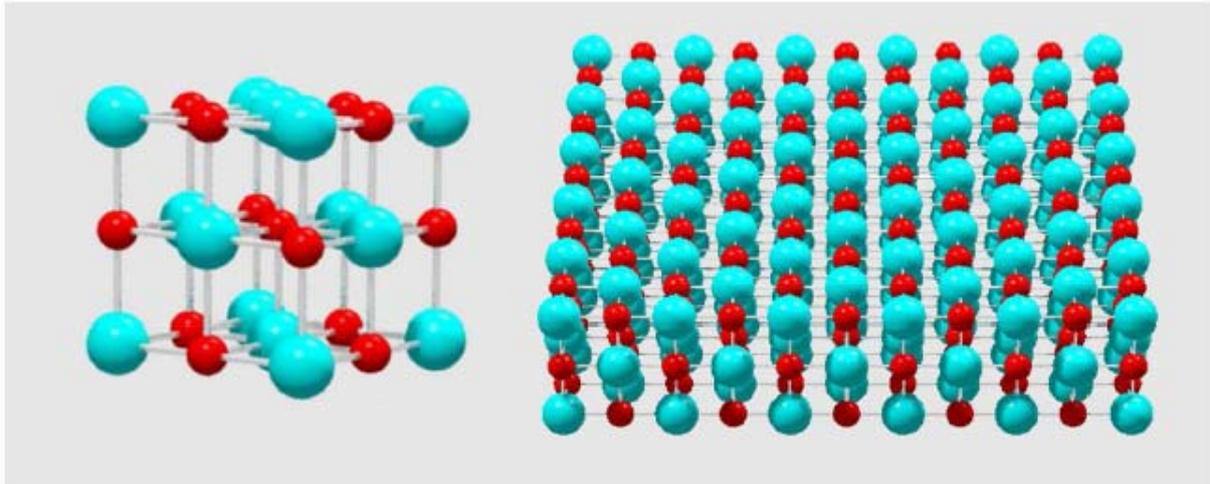


Figura 1.1 A sinistra la cella unitaria fcc del NiO, a destra la superficie NiO(100).

Usando l'approccio già menzionato, Dudarev e collab. [13, 14] hanno studiato teoricamente la superficie (100) di NiO ottenendo una riduzione del *gap* a 3.31 eV ed alla formazione di due picchi stretti ai lati opposti del *gap* (vedi figura 1.2) Essendo questi stati confinati in prossimità dello strato superficiale, sono identificati come stati superficiali e danno luogo alla maggior densità degli stati sopra i siti di Ni e O. Un'analisi dettagliata mostra che lo stato sul fondo della banda di conduzione nello strato superficiale è formato da stati di Ni che hanno carattere predominante dz^2 , mentre gli stati al *top* della VB sono di ossigeno di tipo p_z . Tali stati superficiali si sono ritrovati anche in uno studio LSDA+U e sono dovuti ad uno *shift* di energie dell'orbitale p_z dell'O e di quello dz^2 del Ni rispetto agli orbitali p_x, p_y dell'ossigeno e dx^2-y^2 del nickel (nel *bulk* i tre stati t_{2g} dell'ossigeno e i due e_g del nickel sono degeneri). La ragione per questa separazione nelle energie degli stati è dovuto alla riduzione di simmetria cubica del *bulk* a C_{4v} della superficie. Risulta anche apparente dalla figura 1.2 che il *gap* energetico che separa gli stati occupati e non occupati diminuisce vicino alla superficie. Ciò può essere attribuito allo spostamento del potenziale di Madelung a causa della mancanza di metà cristallo dal lato vuoto.

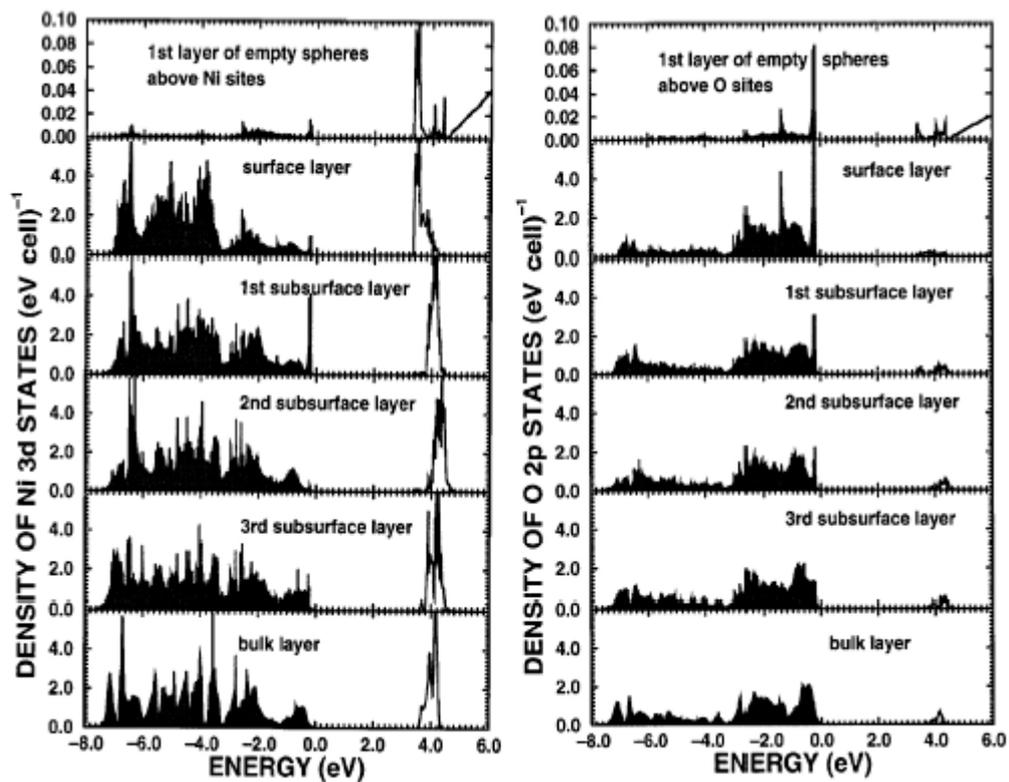


Figura 1.2 Densità degli stati (DOS) calcolata per la superficie NiO(100) [13].

McKay e Henrich [21] riportano uno studio sulla struttura difettuale e la reattività con ossigeno ed acqua di superfici di NiO ottenute per taglio di cristalli di NiO in ultra-alto-vuoto (*Ultra High Vacuum*, UHV) in modo da esporre la superficie (100), è stato analizzato tramite la tecnica LEED e fotoemissione. I difetti sono stati creati tramite bombardamento con ioni inerti e correlando la presenza dei picchi degli spettri con effetti di stato iniziale e finale dovuti a schermaggio elettronico. Si è anche verificato che la superficie scevra di difetti è inerte mentre è la difettualità a causare la reattività. Wulser e collab. [22] hanno compiuto un'analisi UHV a varie energie tramite luce di sincrotrone, per analizzare la densità degli stati in VB della superficie di NiO(100) durante riduzione con idrogeno a bassa pressione ed alta temperatura (1.3×10^{-2} Pa, 352°C). Gli autori hanno verificato che il satellite a 6-9 eV da livello di Fermi (E_f) è in realtà composto da due picchi con massimi a 7 e 9 eV. La struttura a doppietto è stata attribuita ad effetti di campo cristallino. Hanno inoltre accertato che durante il processo di riduzione tramite H_2 l'ordine cristallino viene mantenuto mentre si ha la formazione di un picco nel *band-gap* proporzionale alla sparizione della forma ossidata ed alla formazione di isole di Ni metallico.

7.3 Film ultrasottili di NiO

Negli ultimi anni, la crescita epitassiale di NiO su Ag(100) è stata studiata approfonditamente tanto da raggiungere lo *status* di sistema paradigmatico. La scelta di un substrato differente per l'epitassia del NiO potrebbe gettare qualche luce su questioni interessanti come il rapporto tra struttura e proprietà elettroniche. Il Pd(100) differisce dall'Ag(100) sia per un *mismatch* reticolare significativamente maggiore ($m_{Pd}=+7.3\%$, $m_{Ag}=-2.2\%$), che per una VB di carattere predominante $4d$ vicino al E_f , rispetto al carattere $5sp$ della VB dell'argento. L'ultimo punto in particolare è importante in quanto permetterebbe di valutare l'importanza dell'ibridizzazione tra gli stati dell'*overlayer* e del metallo all'interfaccia nel determinare proprietà e reattività del sistema. L'ibridizzazione è stata dimostrata essere di importanza limitata nel sistema NiO/Ag(100), come dimostrato da indagini teoriche [23] o sperimentali [24], ma ci si aspetta essere di maggior rilevanza nel caso preso in esame, grazie al carattere d della VB del substrato. Recentemente Portalupi e collab. [25], tramite fotoemissione diretta ed inversa risolta in k , sono riusciti ad attribuire con solide basi le differenti caratteristiche spettrali a differenti stati elettronici del NiO su argento (vedi figura 1.16 per attribuzioni dettagliate). Inoltre gli autori hanno segnalato che, al contrario da ciò che ci si aspettava da superfici di cristalli di NiO *cleaved* in UHV, dove la E_f è fissa vicina al massimo della VB, nel caso del film sottile, giace nel mezzo della *gap*.

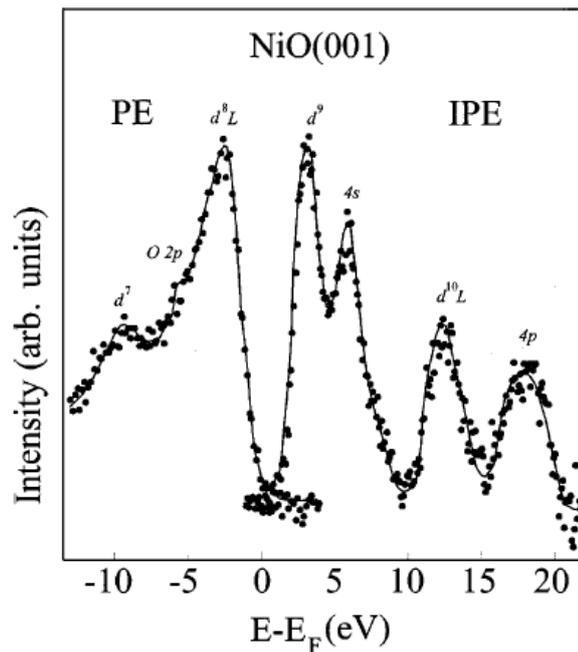


Figura 1.16 Spettri di fotoemissione (PE) e fotoemissione inversa (IPE) per 20 ML di NiO/Ag(100) [73].

I picchi dovuti all'effetto di *non-local screening* su strati sottili di NiO sono stati studiati in dettaglio da D. Alders e collab. [26] tramite analisi XPS e XAS eseguita su ricoprimenti di vario spessore su substrato di MgO(100), confermando la sensibilità dei livelli di *core* al numero di coordinazione dei primi vicini e dei secondi vicini. Una recentissima analisi sperimentale compiuta da A. P. Grovesnor e collab. [27] propone uno schema per eseguire il *fitting* di spettri di Ni metallico ed ossidi corrispondenti tramite involucri a multipletto che permetterebbero di distinguere i vari apporti dovuti a effetti a stato iniziale e finale nella struttura degli spettri.

E' interessante riportare, anche se non strettamente riguardante l'ossido di nickel, la teoria di Altieri e collab. [28] sull'apporto dovuto all'effetto carica-immagine che viene a formarsi nel substrato a favore degli effetti di *charge-transfer* e di interazione coulombiana dei ricoprimenti di ossidi dei metalli fortemente correlati. Nel caso particolare del NiO su Pd(100) ricordiamo gli studi computazionali di A. M. Ferrari e C. Pisani [76] sul ML epitassiale "perfetto" di NiO stechiometrico cresciuto su un substrato teorico di spessore infinito di Pd(100), nel quale viene riportata la possibile struttura a bande del sistema. Lo stesso gruppo riporta in un seguente lavoro [29] calcoli teorici riguardanti i ricoprimenti $c(4 \times 2)$ -NiO, $p(2 \times 2)$ -NiO e $p(2 \times 2)$ -O utilizzando come substrato un modello a *slab*. Entrambi questi studi teorici hanno utilizzato un calcolo *ab initio* utilizzando il codice

CRYSTAL in cui un hamiltoniano di scambio ibrido DFT ed è stato usato un *set* di base di funzioni localizzate di tipo gaussiano.

All'influenza della forma in strato sottile del NiO su Pd(100) sulla struttura elettronica, si accompagnano probabili peculiarità dal punto di vista della reattività, che è il secondo argomento della presente tesi. Wulser e collab. [30] riportano un importante studio sulla struttura elettronica della VB del NiO *bulk* durante il processo di riduzione da parte di idrogeno, che dimostra la necessità di condizioni sperimentali molto severe di pressione e temperatura (10^{-4} mbar e 350°C) per ottenere effetti da parte del gas di reazione. Furstenau e collab. [31] riportano che con una pressione di idrogeno di 10^{-6} mbar ed una temperatura di 147°C non si hanno cambiamenti apprezzabili negli spettri LEED, XPS od AES a prescindere dal tempo di esposizione. Uno degli scopi di questa tesi è quindi verificare se la difettività causata dalla deposizione reattiva, la ridotta dimensionalità ed il notevole *strain* causato dal substrato di Pd(100) possano "attivare" il NiO e renderlo maggiormente reattivo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V.R. Choudhary, A.M. Rajput, A.S. Mamman, J. Catal. **178** (1998) 576.
- [2] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.S. Mamman, J. Catal. **168** (2002) 33.
- [3] R. Gòmez-Abal, O. Ney, and K. Satitkovitchai W. HÄubner Phys. Rev. Lett **92** (2004) 227402.
- [4] M. J. Cary, A. Berkowitz, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 3060.
- [5] H. D. Chopra, B. J. Hockey, P. J. Chen, and William F. Egelho®, M. Wuttig, S. Z. Hua, Phys. Rev. B **55** (1997) 8390.
- [6] M. Pinarbasi, S. Metin, H. Gill, and M. Parker, B. Gurney, M. Carey, and C. Tsang, J. Appl. Phys. **87** (2000) 5714.
- [7] G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2339.
- [8] J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 65.
- [9] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Hunphreys and A. P. Sutton Phys.Rev. B **57** (1998) 1505.

- [10] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3221. [11] J.-L. Li, G.-M. Riganese, S. G. Louie, Phys. Rev. B **71** (2005) 193102.
- [12] S. V. Faleev, M. van Schilfgaarde, T. Kotani, Phys. Rev. Lett. **98** (2004) 126406.
- [13] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton Phys.Rev. B **56** (1997) 4900.
- [14] S. L. Dudarev, L.-M. Peng, S. Y. Savrasov, J.-M. Zuo, Phys. Rev. B **61** (2000) 2506.
- [15] C. Davisson, L.H. Germer, Phys. Rev **30** (1927) 705.
- [16] M. Prutton, J. A. Walker, M. R. Welton-Cook and R. C. Felton J. A. Ramsey, Surf. Sci. **89** (1979) 95-101.
- [17] H. Nakatsugawa and E. Iguchi, Surf. Sci. 357-358, **96** (1996).
- [18] T. E. Karakasidis, D. G. Papageorgius, and G. A. Evangelakis, Appl. Surf. Sci. 162-163, **223** (2000).
- [19] H. Momida and T. Oguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 72, **588** (2003).
- [20] Tetsuaki Okazawa, Yoshihiro Yagi, and Yoshiaki Kido, Phys. Rev. B **67** (2003) 195406.
- [21] J. M. McKay, V. E. Henrich, Phys. Rev. Letters **53** (1984) 2343.
- [22] K. W. Wulser, B. P. Hearty, M. A. Langell, Phys. Rev. B **46** (1992) 9724.
- [23] S. Casassa, A. M. Ferrari, M. Busso, and C. Pisani, J. Phys. Chem. B **106** (2002) 12978.
- [24] Luches, P.; Altieri, S.; Giovanardi, C.; Moia, T. S.; Valeri, S.; Bruno, F.; Floreano, L.; Morgante, A.; Santaniello, A.; Verdini, A.; Gotter, R.; Hibma, T. Thin Solid Films 2001, 400, **139**
- [25] Portalupi, M.; Duo, L.; Isella, G.; Bertacco, R.; Marcon, M.; Ciccacci, F. Phys. Rev. B (2001), **64**, 165402
- [26] Alders, D., Voogt, F.C., Hibma, T. & Sawatzky, G.A. ,Physical Review B 54 (11) (1996), 7716-7719
- [27] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger and N. S. McIntyre Surf. Interface Anal. 2004; **36**: 1564-1574
- [28] S. Altieri, , a, L. H. Tjengb and G. A. Sawatzkyb Thin Solid Films **400**, 1-2 , (2001), 9-15
- [29] A.M. Ferrari, C. Pisani., J. Phys. Chem. B 2006, **110**, 7909-7917
- [30] K. W. Wulser, B. P. Hearty, M. A. Langell, Phys. Rev. B **46** (1992) 9724.

[31] P. Furstenau, G. McDougall, M. A. Langell, Surf. Sci. **150** (1985) 55

8.1 Introduzione

Uno degli argomenti più affascinanti e di rilievo nella scienza è la comprensione dell'origine delle particolari proprietà dimostrate da ciò che tende alla nanoscala, come i nanocluster, i nanotubi, le nanoreti e i film ultrasottili. E' stato dimostrato che le loro peculiari particolarità sono di grande impatto in molteplici campi di applicazione, ad esempio la microelettronica e la fotonica [1] l'energetica [2], il magnetismo [3] e la catalisi [4]

. Oltre a fattori associati alla rilevanza dimostrata dalle superfici nei materiali nanodimensionali, un altro aspetto che gioca un ruolo chiave è lo strani interfacciale; quest'ultimo può essere di particolare efficacia in caso di film ultrasottili etero-epitassiali o di nanoparticelle supportate [5]. A questo riguardo alcuni importanti studi hanno incentrato l'interesse sulla relazione tra strain e proprietà catalitiche [6-8]: per esempio è stato suggerito che l'osservato aumento di reattività delle nanoparticelle di Au, possa essere associato alla presenza di siti altamente distorti [6,9].

La morfologia e la difettualità rappresentano altri importanti fattori che possono direttamente influenzare la reattività. Allo stato dei fatti, è ben noto che la reattività chimica è criticamente dipendente dal tipo e dal numero di siti di superficie (specialmente i non coordinati) o, più in generale dal piano cristallografico che è parte attiva per alcune reazioni. [10,11]

I film ultrasottili di NiO supportati su Pd(100) rappresentano un appropriato sistema su cui poter studiare i rapporti tra *strain* e reattività chimica, così come la rilevanza degli aspetti morfologici. Allo stato attuale, questo sistema epitassiale è

caratterizzato da un elevato *mismatch* reticolare (7.4%) ed è stato recentemente studiato nel dettaglio dal regime del singolo *monolayer* (ML) fino al suo completo rilassamento. In particolare è stato provato mediante *scanning tunneling microscopy* [12], (*STM*), *spot profile analysis (SPA)-low-energy electron diffraction* [13], (*LEED*), e *angle-scanned X-ray photoelectron diffraction* (*XPD*) [14] che i film ultrasottili di NiO(100) su Pd(100) crescono seguendo uno schema Stransky-Krastanov [15], su cui isole 3D distorte di NiO(100) crescono su un *monolayer* coprente di $c(4 \times 2)$. Il rilassamento del NiO verso la costante reticolare di *bulk* è progressiva e si completa dopo 10-12 ML equivalenti (MLE). Inoltre, studi sul *core* e sulla banda di valenza (VB) della struttura elettronica di tali film ultrasottili di NiO, effettuati con *X-ray photoelectron spectroscopy* (*XPS*) ad alta risoluzione e *ultraviolet photoelectron spectroscopy* (*UPS*), sono stati recentemente pubblicati [16], ma non hanno dimostrato inequivocabilmente andamenti lineari e netti da essere direttamente associati con l'evoluzione della loro struttura e morfologia.

8.2 Reattività dei film ultrasottili di NiO/Pd(100)

Di seguito cerchiamo di chiarire se morfologia e/o reattività possano influenzare la reattività di tali film. La reazione di NiO con l'idrogeno è stata oggetto di molti studi importanti, assumendo lo status di un sistema modello per quanto concerne la riduzione degli ossidi di metallo. Finora, sono stati pubblicati molti lavori [17-22] che davano l'idea generale che la superficie di NiO(100) nella sua forma stechiometrica fosse un materiale parzialmente inerte: attualmente Furstenau et al. Hanno osservato che l'esposizione di una superficie di NiO(100) *vacuum-cleaved* a 10^{-4} Pa di H_2 a 420 K non induce cambiamenti rilevabili né tramite LEED o XPS o segnali Auger (AES) a qualunque dose di idrogeno utilizzata. Per poter osservare la riduzione, è necessario porsi in condizioni di lavoro relativamente severe (10^{-5} Pa di H_2 a 620 K o 10^{-2} Pa a 625 K [19]). Si riscontra un consenso generale [23], in merito all'interpretazione della riduzione diretta di NiO da parte dell'idrogeno come una trasformazione diretta $NiO \rightarrow Ni$ senza formazione di fasi intermedie. È necessario un periodo di induzione per innescare l'inizio della reazione, dove siti difettuali superficiali vengono creati termicamente e promuovono la dissociazione di H_2 : vacanze di ossigeno producono un aumento dell'energia di assorbimento di H_2 e una diminuzione dell'energia di attivazione associata con la rottura del legame H-H. Si è

osservata una diretta correlazione tra la concentrazione di vacanze di ossigeno reticolare nel NiO e il grado di riduzione dell'ossido. In questo lavoro mostreremo che, in accordo sia con i dati di fotoemissione della banda di valenza che di *core*, su film ultrasottili di NiO cresciuti su Pd(100) viene osservato un aumento di reattività, anche in condizioni di lavoro molto blande, la quale è principalmente da attribuire alla presenza di isole di NiO (100) che espongono bordi polari. L'interpretazione di questa aumentata reattività è basata sul paragone della reattività per film ultrasottili aventi differenti spessore e su calcoli quanto meccanici *ab initio*.

8.2.1 Metodi sperimentali e modelli computazionali.

8.2.2 Procedure sperimentali e strumentazione.

La preparazione del campione è stata effettuata in una camera di preparazione UHV alla pressione di base di 5×10^{-9} Pa. Il cristallo di Pd(100) è stato pulito mediante ripetuti cicli di *ion-sputtering* con gas argon ($E = 2$ keV) e di *annealing* a $T = 970$ K con un flash finale in 1×10^{-4} Pa O_2 . La pulizia e l'ordine della superficie del substrato sono sempre stati controllati prima dell'esperimento tramite rispettivamente XPS e LEED. Le metodiche per la crescita di layer epitassiali di NiO su substrati di Pd(100) sono state ampiamente descritte in precedenti lavori e l'influenza di differenti percorsi su morfologia e difettualità è stata studiata in dettaglio mediante STM e SPA-LEED. [12,13]

I campioni in esame sono stati ottenuti seguendo una procedura di deposizione reattiva (RD): il nickel è stato depositato a 523 K con un evaporatore a raggio elettronico (Omicron EFM) ad una pressione parziale di ossigeno di 2×10^{-4} Pa. Il grado di deposizione di NiO è stato stimato essere $\sim 0.5 \pm 0.1$ Å/min, determinato mediante *angle resolved* XPS. I valori di spessore, espressi in MLE, sono calcolati assumendo una distanza interlayer tra piani adiacenti in NiO(100) uguali a 2.09 Å. Le condizioni scelte per la crescita sono tali per cui, in accordo con la precedente esperienza, viene massimizzata la presenza di bordi polari nelle isole di NiO(100) per spessori fino a 6 MLE. [12] La dose di idrogeno è riportata in Langmuir (L, $1 \text{ L} = 10^{-4}$ Pa·s exposure). Per preparare i film ed eseguire gli esperimenti di fotoemissione (misure XPS e UPS), è stata utilizzata strumentazione atta ad operare in condizione

di UHV (in particolare un VG ESCALAB MK II modificato, Vacuum Generators, Hastings, England con incorporati: un LEED a quattro griglie, un evaporatore a cannone elettronico con monitor di flusso integrato, un quadrupolo di massa atomica, una sorgente di raggi X a doppio anodo (Mg/Al), una lampada a scarica per la ionizzazione di gas nobili (VUV HIS 13 Omicron discharge lamp), uno *sputter gun* e ad un analizzatore elettronico emisferico terminante con cinque *channeltron*.

L'accettanza angolare dell'analizzatore può essere variata tra 1.5° e 8° (quest'ultimo è utilizzato per gli esperimenti UPS). La calibrazione dell'energia di legame è stata determinata usando il livello di Fermi (E_F) ed i picchi 4f di un campione d'oro.

8.2.3 Metodi e tecniche computazionali

Della parte computazionale si è occupato il gruppo del Prof. Cesare Pisani del dipartimento di chimica IFM e centro di eccellenza NIS dell'Università di Torino. Riportiamo qui di seguito i parametri e le tecniche da loro utilizzati.

Tutti i calcoli *ab initio* sono stati espressi mediante il codice periodico CRYSTAL06 adottando uno slab model periodico e una teoria funzionale di densità Hamiltoniana di scambio ibrido (DFT) e usando un set di basi localizzato di funzioni di tipo gaussiano (GTF). E' stata anche considerata la reattività dei bordi polari (P) e non polari (NP) delle isole di NiO(100) che crescono sulla superficie di Pd(100). I bordi sono stati descritti usando modelli derivanti da superfici *stepped*, la superficie $\langle 102 \rangle$ per il modello NP e la $\langle 113 \rangle$ per quello P. Da sottolineare che i due modelli P possono essere distinti: ad esempio il primo il cui bordo è terminante con O, viene indicato con P_O , quello con Ni, con P_{Ni} . (Fig.8.1) O_B e Ni_A sono gli ioni ai limite del bordo e O_A e Ni_B gli ioni nella fila adiacente al bordo. La presenza del substrato di Pd non è stata considerata esplicitamente. La giustificazione per ciò è da ricercare nella considerazione basata su precedenti ricerche teoriche per cui l'influenza del supporto metallico è strettamente limitata allo strato di ossido dell'interfaccia, su mentre si annulla velocemente a partire dal secondo layer. [26,27]

Inoltre è stato recentemente riscontrato che, in caso di argento su supporto di MgO, l'attività chimica dei bordi di ossido risulta qualitativamente non modificata dall'introduzione esplicita del substrato metallico nei calcoli DFT. [28]

Tuttavia, l'influenza del supporto di metallo sullo *strain* del film ultrasottile non è stata ignorata: il parametro del reticolo di NiO è stato cambiato in modo tale da testare il ruolo dello *strain* sulla reattività chimica dei bordi delle isole. Per simulare la situazione senza un possibile *strain release*, i parametri di NiO sono stati fissati per uguagliare le dimensioni del substrato di Pd (parametro di reticolo computato $a_0 = 3.93 \text{ \AA}$), ma sono stati presi in considerazione anche due casi uno con *strain relief* completo (parametro reticolare tipico del NiO $a_0 = 4.19 \text{ \AA}$) ed uno parziale ($a_0 = 4.09 \text{ \AA}$). Va inoltre notato che i dati sperimentali ci dicono che nell'intervallo di spessore di 3-4 MLE dei film di NiO lo *strain* residuo è praticamente ridotto alla metà. Ottimizzazioni della geometria sono state effettuate impiegando gradienti analitici come recentemente implementato in CRYSTAL06 [29]. ed hanno coinvolto, oltre che gli atomi della molecola di idrogeno tutti gli ioni O e Ni al bordo del gradino e quelli nella fila adiacente al bordo.

All'interno di un approccio DFT, l'uso di funzioni ibride è richiesto in modo da considerare la natura localizzata degli elettroni spaiati nei sistemi magnetici. La funzione B3PW è stata scelta perché include una certa quantità (20% in questo caso) di scambio Hartree-Fock esatto nel funzionale di scambio di Becke [30] e usa la correlazione funzionale di Perdew-Wang [31]. poiché è ritenuta un buon compromesso tra la necessità, da una parte, di render conto della natura localizzata degli elettroni spaiati nei sistemi magnetici e [32-34], dall'altra, di fornire una descrizione adeguata dell'energia e delle proprietà elettroniche e strutturali del sistema. Il Ni è stato descritto con un piccolo core Hay-Wadt pseudopotenziale con il set di base associato derivante dallo standard Hay-Wadt double zeta basis (HW-DZ) [35], in cui le più diffuse funzioni s e p sono state rimosse e gli esponenti d e p del GTF più esterno sono state ottimizzate per lo ione Ni+ ($\alpha_p = 0.25$ $\alpha_d = 0.2836$). Il set di base degli ioni O (una funzione di base totalmente elettronica 8-411G) è stata utilizzata anche precedentemente [36,37]. Tuttavia, per poter fornire una miglior descrizione della energetica di legame, l'ossigeno nel gruppo ossidrilico ed il nickel nell'idruro sono stati aumentati rispettivamente di una funzione d polarizzata ($\alpha_d = 0.8$) ed una funzione p ($\alpha_p = 0.2$). Questo favorisce la localizzazione della carica ed

il cambio nella configurazione elettronica degli atomi di Ni: lo stesso set di base aumentato è stato impiegato per gli ioni di Ni ed O direttamente connessi agli ossidrilici ed agli idruri. In tutti i casi è stato ipotizzato un adsorbimento simmetrico su entrambi i lati dello *slab*. Tutti i calcoli non ristretti dallo spin sono stati svolti considerando l'arrangiamento del film di NiO come ferromagnetico (FM).

Con il presente schema computazionale le proprietà del NiO bulk e della superficie perfetta di NiO(100) sono state ben riprodotte. [34]

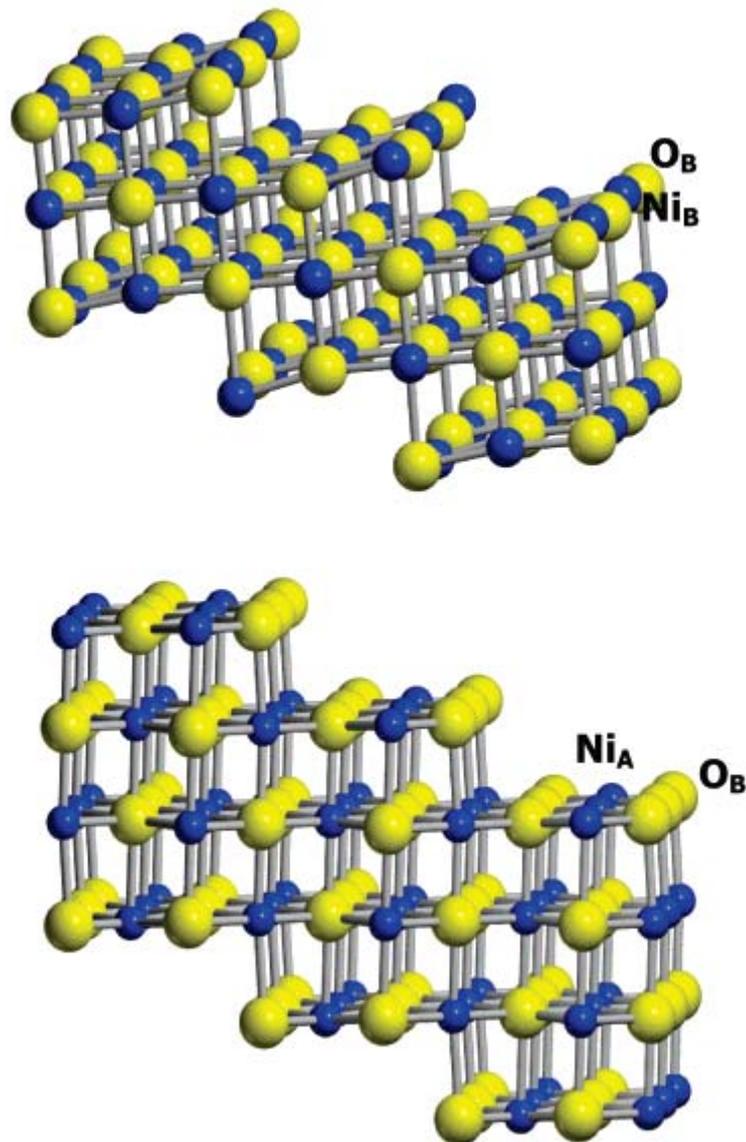


Figura 8.1 *Rappresentazione schematica del sistema modello adottato. Il pannello superiore rappresenta i bordi non polari, il pannello inferiore i bordi polari terminanti in ossigeno P_O . O_B e Ni_B indicano ioni al bordo del gradino. O_A e Ni_A rappresentano ioni sulla fila adiacente al bordo.*

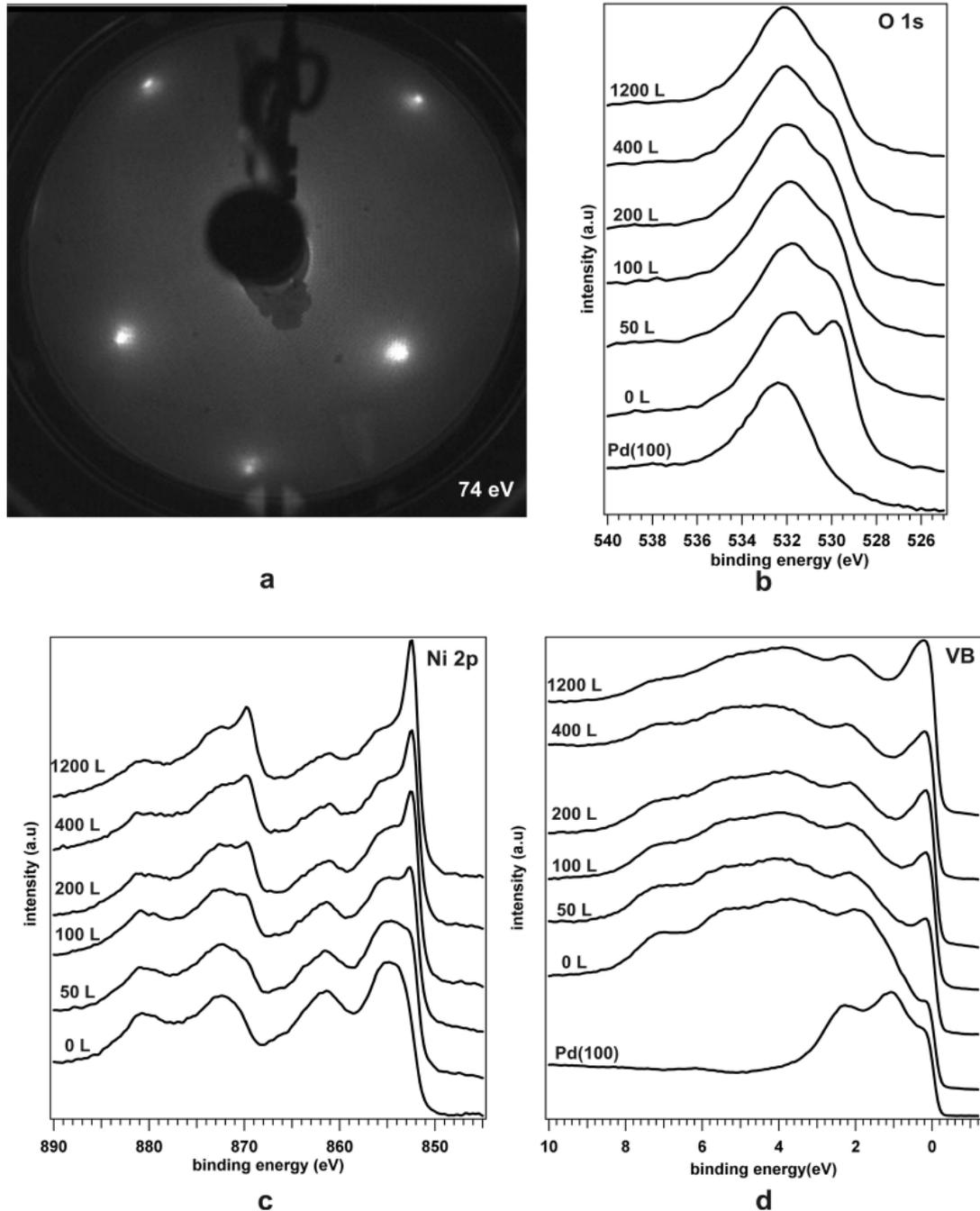


Figura 8. Error! No text of specified style in document. **2.** Reattività di un film ultrasottile di 4.5 MLE di NiO su Pd(100) per differenti esposizioni ad idrogeno: (a) immagine LEED ($E_k = 74 \text{ eV}$) del film appena depositato; (b) Regioni di fotoemissione O1s e Pd3p_{3/2}; (c) Regione di fotoemissione Ni2p. Lo spettro relativo al substrato pulito è riportato al fondo dei pannelli b e d.

8.3 Risultati Sperimentali

Per poter investigare il rapporto tra *strain* e morfologia, sono stati indagati film ultrasottili di diversi *spessori*. In particolare 3.5, 4.5 ed 8 MLE. Nel primo set di esperimenti (5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3), tali film sono stati esposti a idrogeno ($P_{\text{H}_2} = 2 \times 10^{-}$

⁵Pa, MQR) a 390K per un tempo variabile e, dopo ogni dose, gli spettri di fotoemissione sono stati presi a temperatura ambiente (RT). È importante sottolineare il fatto che i film di NiO sono stabili a 390K in UHV per giorni, quindi si può essere sicuri dell'assenza di effetti spuri (i.e. riduzione indotta da riscaldamento) che falsino i nostri dati. In un set di esperimenti consequenziali si sono ottenuti dati cinetici della reazione di riduzione in un ampio intervallo di pressioni di idrogeno e di temperature.

8.3.1 Film di spessore 3.5 MLE.

In figura 8.2a è riportata l'immagine LEED del film ultrasottile di 3.5 MLE di NiO: Il *pattern* (1 x 1) è chiaramente visibile ma gli *spot* di diffrazione non sono ben definiti e presentano il tipico alone orientato verso il centro della zona di Brillouin che indica la presenza di *strain* residuo. Si può inoltre notare come non vi sia traccia di spot per la fase c(4 x 2) (nemmeno un *background* più intenso) la qual cosa indica che lo strato di interfaccia è completamente coperto, come ci si aspetta a questo ricoprimento.

I cambiamenti indotti in tale film dopo il dosaggio di idrogeno (da 50 a 1200 L; $P_{H_2} = 2 \times 10^{-5}$ Pa, $T = 390$ K) sono stati tenuti sotto controllo tramite spettroscopia di fotoemissione (sia XPS che VB, fig. 8.2). L'evoluzione dello spettro del picco O 1s è alquanto informativa (Fig. 8.2b): sebbene un'analisi dettagliata sia disturbata dalla sovrapposizione con il picco del Pd 3p_{3/2}, si può chiaramente vedere come dopo esposizione ad una piccola quantità di idrogeno (50L) ci sia una rapida riduzione del segnale relativo all'O1s, il quale poi si riduce ulteriormente al crescere della dose. La sovrapposizione con il picco Pd 3p_{3/2} non permette di comprendere se via sia possibilità di formazione di gruppi ossidrilici i quali dovrebbero, secondo dati di letteratura, essere situati a circa 531.4 ± 0.1 eV [39]. Tuttavia si può tranquillamente escludere la presenza di residui di acqua chemisorbita i quali stati 1s si trovano a circa 533.2 ± 0.4 eV.

Lo spettro del Ni2p subito dopo la deposizione viene presentato sul fondo di figura 8.2c: la forma della linea è quella caratteristica del NiO in forma massiva, con la sola eccezione della mancanza di una "spalla" a 1.2 eV dal massimo del Ni 2p_{3/2}, caratteristica di un NiO ordinato e stechiometrico. Una spiegazione dettagliata della

struttura elettronica di questa fase è stato oggetto del mio lavoro di tesi di Laurea ed è riassunto in un articolo pubblicato precedentemente [16]. In funzione del dosaggio di idrogeno si possono notare dei cambiamenti evidenti: in particolare, si può osservare la formazione di una piccola spalla a energie di legame minori rispetto al picco $\text{Ni}2p_{3/2}$ che si possono ascrivere alla formazione di una componente metallica, la quale diventa poi progressivamente dominante rispetto alla componente dovuta alla frazione ossidata. I dati di fotoemissione UPS sono in accordo con i dati degli stati di *core*. Lo spettro ripostato sul fondo di Fig. 8.2d mostra la regione di banda di valenza del film ultrasottile di NiO precedentemente al dosaggio di idrogeno: i picchi a 1.9 e 3.7 eV si possono assegnare a una struttura di multipletto degli stati $\text{Ni } 3d^8$, mentre le caratteristiche centrate rispettivamente a 5.3 e 7.15 eV sono assegnate a bande π e σ dello stato 2p dell'ossigeno. [16] L'ampio picco a bassa intensità presente tra 9.5 e 11.5 eV corrisponde al satellite $\text{Ni}3d$ usualmente attribuito allo stato finale $3d^7$ non schermato. La sola rimarchevole differenza rispetto ai dati di banda di valenza della superficie (100) del NiO è l'intensa componente subito sotto E_F , che, come già discusso precedentemente non è dovuta alla presenza di difetti (ad.es. Ni metallico) ma a stati 4d del sottostante substrato di Pd. Come conseguenza del dosaggio di idrogeno, si nota subito la formazione di un intenso picco subito sotto E_F , il quale, cresce molto rapidamente, diventando presto la caratteristica dominante mentre i due picchi assegnati agli stati 2p dell'ossigeno diminuiscono in intensità. Come commento finale, è importante notare il fatto che la posizione in energia dei picchi in BE non cambia durante l'esposizione a idrogeno.

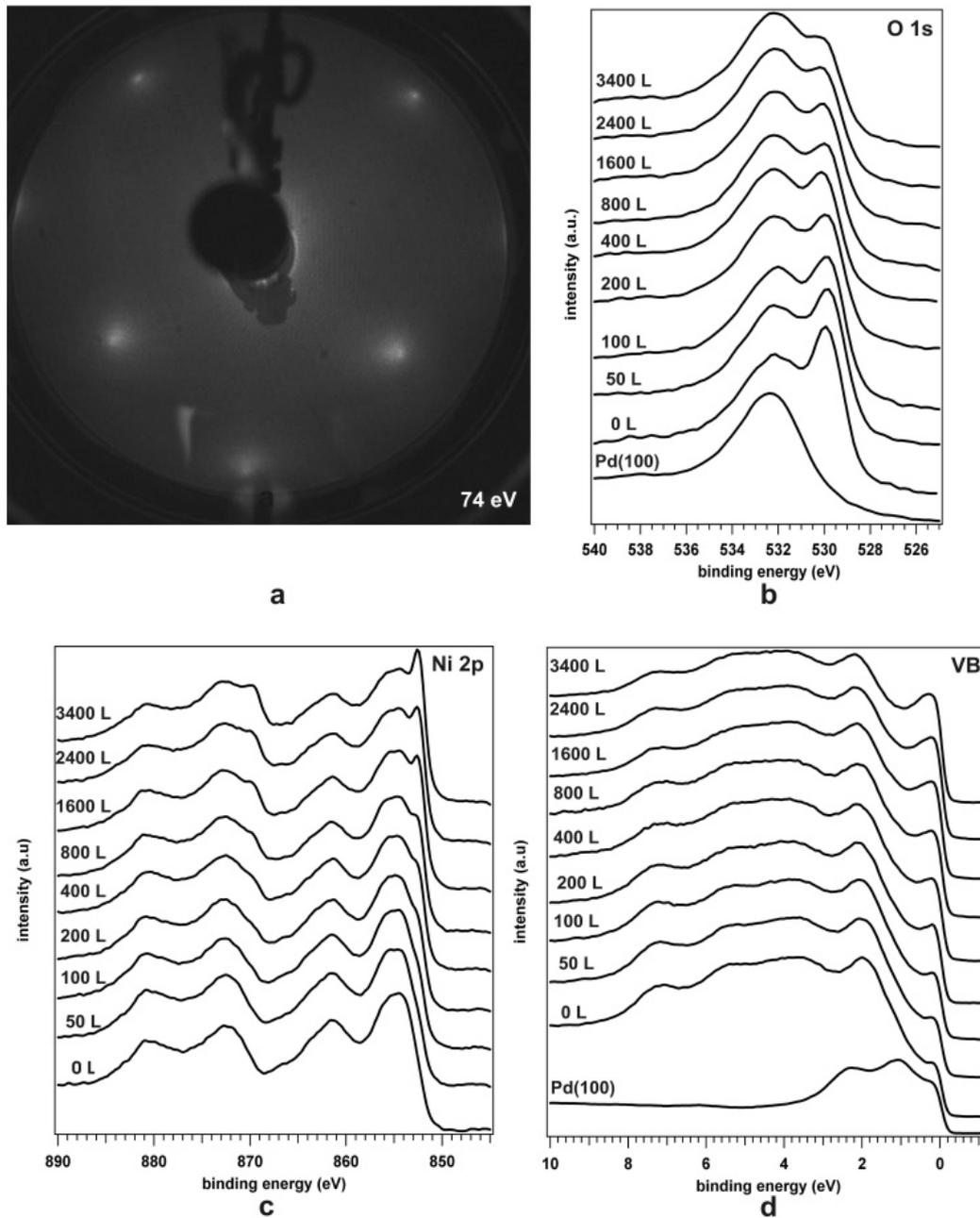


Figura 8.3 Reattività di un film ultrasottile di 4.5 MLE di NiO su Pd(100) per differenti esposizioni ad idrogeno: (a) immagine LEED ($E_k = 74$ eV) del film appena depositato; (b) Regioni di fotoemissione O1s e Pd3p_{3/2}; (c) Regione di fotoemissione Ni2p. Lo spettro relativo al substrato pulito è riportato al fondo dei pannelli b e d.

8.3.2 Film di spessore 4.5 MLE

In figura 8.3, si riporta il pattern LEED del film ultrasottile prima del dosaggio di idrogeno: è chiaramente visibile una struttura (1x1) molto simile a quella riportata per il film spesso 3.5 MLE.

Le figure 3b-d riportano lo spettro di fotoemissione di un film di NiO a diverse esposizioni ad idrogeno, più precisamente 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 2400 e 3400 L a 390 K. I dati di fotoemissione sono molto simili a quelli ottenuti in corrispondenza ai film a minor ricoprimento: la riga di fotoemissione dell'O1s decresce uniformemente al crescere della dose di idrogeno rivelando una rimozione progressiva degli atomi di ossigeno mentre, nello spettro del Ni 2p, è possibile osservare la formazione di una componente metallica. Anche i dati in banda di valenza, evidenziano la reattività dello strato di NiO: subito sotto E_F , il picco relativo alla presenza di Ni metallico cresce rapidamente in funzione del dosaggio di idrogeno ed i picchi caratteristici relativi all'ossigeno crescono lievemente di intensità.

Rispetto ai dati raccolti per il film a spessore inferiore, la frazione del film che ha subito un processo di reazione è minore, come si può vedere qualitativamente dalla minor intensità dei picchi associati alla fase metallica.

8.3.3 Film di spessore 8 MLE.

L'immagine LEED relativa al film di spessore 8 MLE (figura 4°) ha un contrasto basso e presenta spot di diffrazione caratterizzati da una struttura caratteristica tetralobata, la quale indica la presenza di mosaici ed uno *strain* dipendente dallo spessore, in accordo con analisi precedenti compite tramite SPA-LEED [13].

I dati di fotoemissione in funzione del dosaggio di idrogeno vengono riportati in figura 8.4b-d. Si può notare come, nello spettro relativa alla fase non reagita, la struttura dello spettro è tipica della superficie (100) del NiO in forma massiva: la struttura del picco Ni 2p_{3/2} è chiaramente risolta, in perfetto accordo con i dati riportati in letterature per il monocristallo stechiometrico di NiO[41]. In maniera altrettanto simile, lo spettro in banda di valenza riproduce in maniera fedele la struttura della superficie del NiO(100) anche relativamente alle dimensioni del *band gap* [42].

Come si può notare dall'intero set di dati sperimentali ripostato in Figura 8.4b-d, non si può apprezzare nessun cambiamento nella fotoemissione a prescindere dalla quantità di idrogeno dosato, dal qual fatto possiamo senza alcun dubbio affermare che i film ultrasottili di NiO di questo spessore, a dispetto della presenza di difetti,

mosaici e strain residuo, sono completamente inerti verso l'idrogeno sotto le condizioni utilizzate.

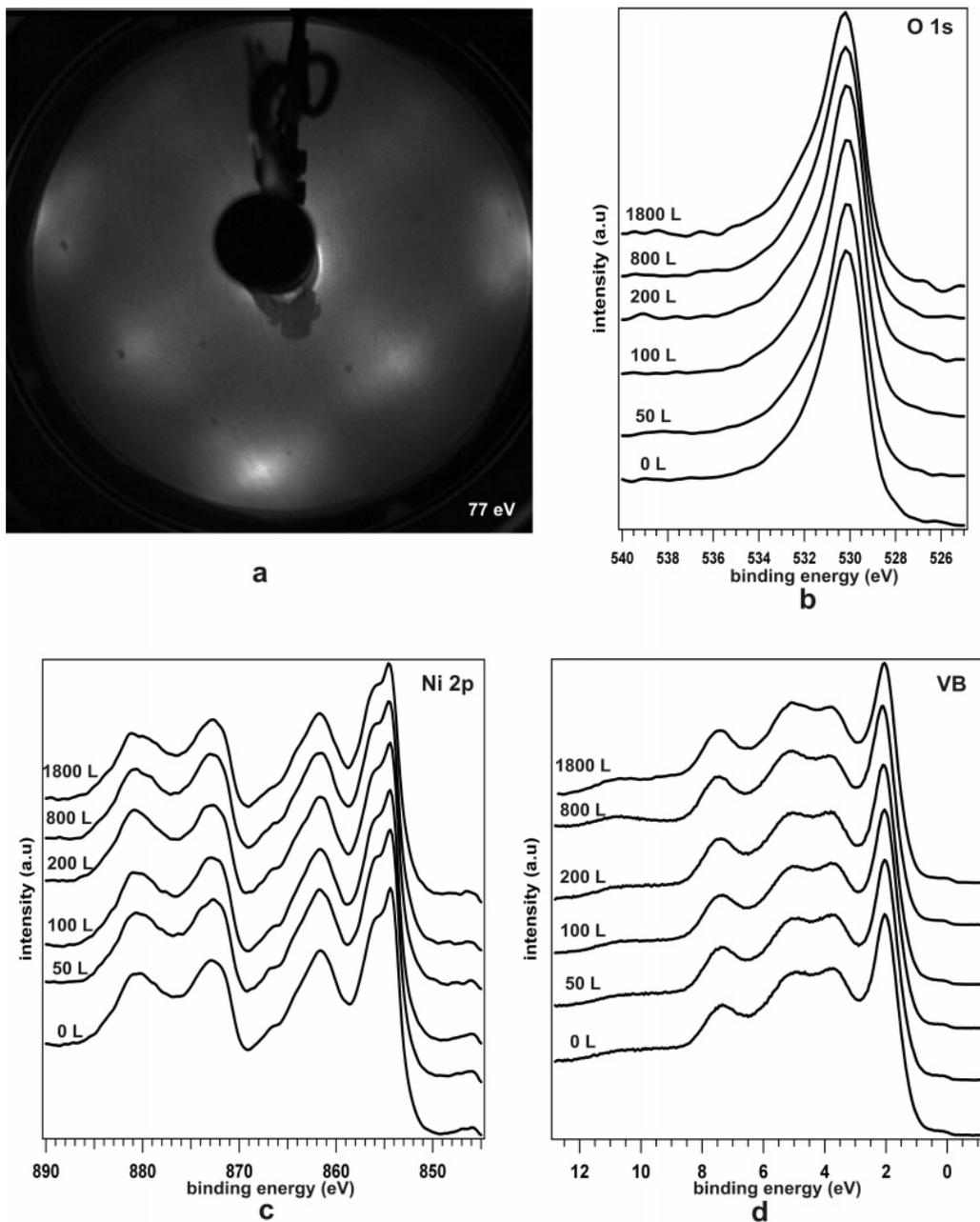


Figura 8.4.: Reattività di un film ultrasottile di 8 MLE di NiO su Pd(100) per differenti esposizioni ad idrogeno: (a) immagine LEED ($E_k = 74\text{eV}$) del film appena depositato; (b) Regioni di fotoemissione O1s e Pd3p_{3/2}; (c) Regione di fotoemissione Ni2p. Lo spettro relativo al substrato pulito è riportato al fondo dei pannelli b e d.

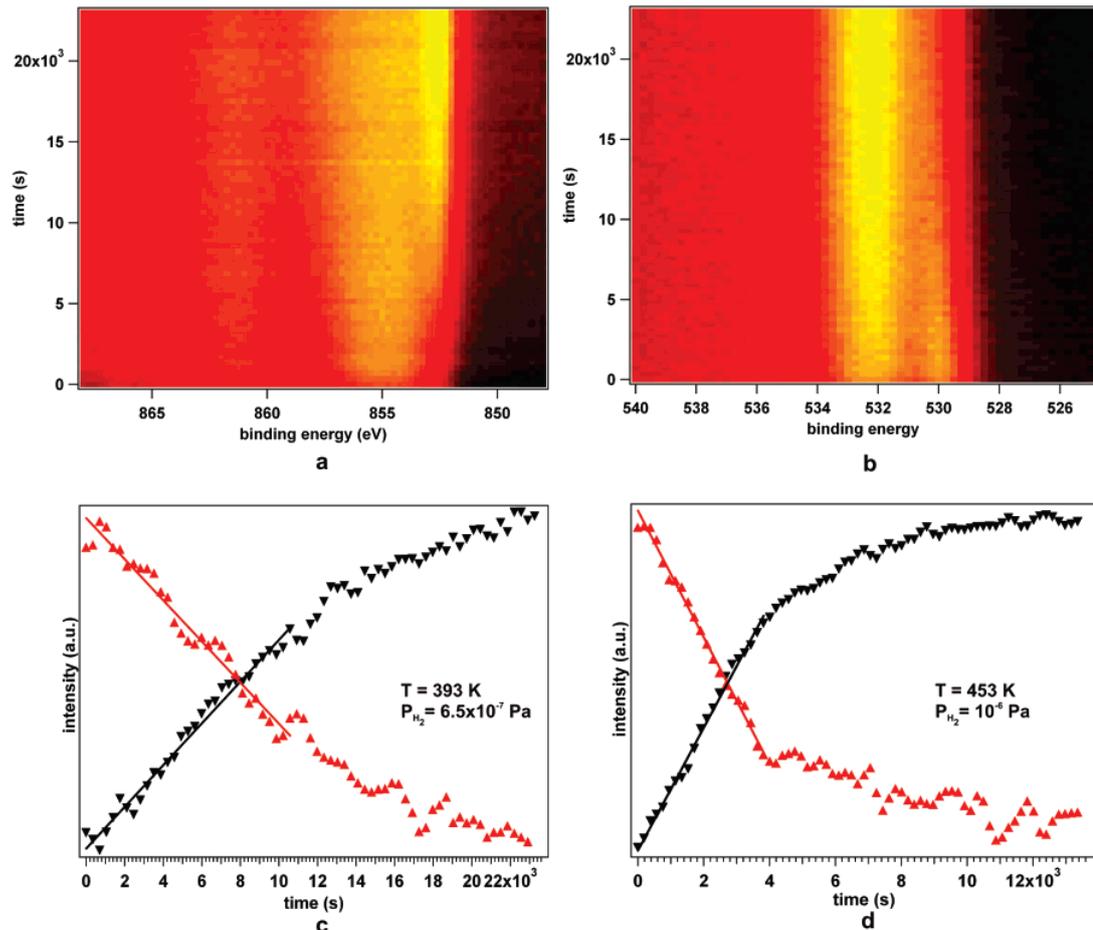


Figura 8.5.: Plot di intensità a 2 dimensioni dei picchi (a) $Ni2p_{3/2}$ e (b) $O1s$ in funzione del dosaggio di idrogeno. L'intensità del segnale fotoelettronico è data in codice colore dove il giallo rappresenta il valore massimo ed il nero il valore minimo. (c-d) Profili di reazione determinati usando l'XPS (trinagolo nero $Ni\ 2p$; trinagolo rosso $O1s$)

8.4 Dati cinetici acquisiti *in situ*.

La reattività verso idrogeno del film di spessore 3.5MLE è stata seguita *in situ* per un ampio intervallo di pressioni e temperatura per poter estrapolare dati cinetici e poter formulare un modello teorico. A titolo d'esempio riportiamo in Figura 8.5 i dati di fotoemissione del picco $Ni2p_{3/2}$ (Figura 8.5a) e del picco $O1s$ (Figura 8.5b) in funzione del dosaggio (e quindi del tempo) sotto queste condizioni sperimentali: $P_{H_2} = 6.5 \times 10^{-7}$ Pa a 393K. I cambiamenti spettrali sono ripostati in un plot 2D nel quale l'intensità del segnale fotoelettronico è rappresentato in scala di colori dove il giallo rappresenta il valore massimo ed il nero il minimo.

Dall'intero set di dati, si possono estrarre rilevanti informazioni cinetiche. Consideriamo da principio il picco $O1s$: i problemi di sovrapposizione con il picco $Pd\ 3d_{3/2}$ ed una possibile componente dovuta agli ossidrili possono essere

minimizzati rinormalizzando tutti gli spettri allo stesso valore del picco del Pd 3p_{1/2} (che non ha problemi di sovrapposizione) e prendendo lo spettro differenza rispetto al film depositato [43].

Allo stesso modo, se normalizziamo lo spettro Ni 2p per la stessa quantità integrale (nessun atomo di Ni viene rimosso dalla superficie ma bisogna tener conto del cambiamento della stechiometria della fase durante il dosaggio [43] e ricaviamo lo spettro differenza rispetto al film appena depositato, si può ricavare l'andamento della decrescita nella componente ossidata a favore della formazione di quella metallica. Mettendo a grafico l'intensità dello spettro differenza in funzione della dose di idrogeno (ovvero tempo, vedi ad esempio figura 8.5c, ottenuta nelle condizioni: $P_{H_2} = 6.5 \times 10^{-7}$ Pa, $T=393$ K), si ottiene il profilo cinetico della reazione. L'importante risultato è questo: le due determinazioni ricavate dai dati del Ni 2p e dell'O 1s sono in ottimo accordo in quanto evidenziano una reazione che inizia molto veloce nei primi stadi di dosaggio e che tende a rallentare mano a mano che la reazione procede. Questo trend si può osservare in maniera più evidente nei dati reattivi all'esperimento dove il dosaggio di idrogeno è stato compiuto a 453 K con una pressione dell'idrogeno di 10^{-6} Pa (Fig. 8.5d). Qui, nei primi stadi la reazione di riduzione avviene in regime veloce e lineare e viene seguita da una diminuzione progressiva della velocità di reazione fino a raggiungere un andamento a *plateau*. Questo comportamento è completamente differente (addirittura opposto) a quanto osservato nel caso della superficie NiO(100) stechiometrica del NiO in forma massiva, dove perché inizi la reazione si rivela necessario un tempo di induzione lento seguito poi da un'accelerazione del processo mano a mano che la fase metallica viene nucleata (autocatalisi).^{23,24}

Dall'analisi sistematica di parecchi esperimenti, è stato possibile studiare l'effetto della pressione dell'idrogeno sulla velocità di reazione. La velocità di reazione è stata ricavata dal segnale XPS dei picchi Ni2p ed O1s determinati durante lo stadio iniziale dove sia possibile applicare un fit lineare di tipo dI/dt contro tempo (questo risulta evidente dai risultati riportati in figure 8.5c-d). Questo valore è peraltro la massima velocità di reazione alle rispettive condizioni. L'uso della velocità di reazione nei primi stadi evita inoltre problemi derivanti da altri percorsi di reazione di riduzione che possono divenire attivi quando l'ossido diventa altamente ridotto e si è nucleata una fase rilevante di Ni metallico.

La figura 6a mostra il comportamento della velocità di reazione per differenti pressioni di idrogeno alla stessa temperatura (393K). Le determinazioni derivate da Ni (triangoli neri) ed O(triangoli rossi) sono in ottimo accordo tra di loro e possono essere fittate con una linea il cui coefficiente angolare risulta 0.95 ± 1 ; la reazione quindi sembrerebbe avere una dipendenza di primo ordine rispetto alla pressione di idrogeno.

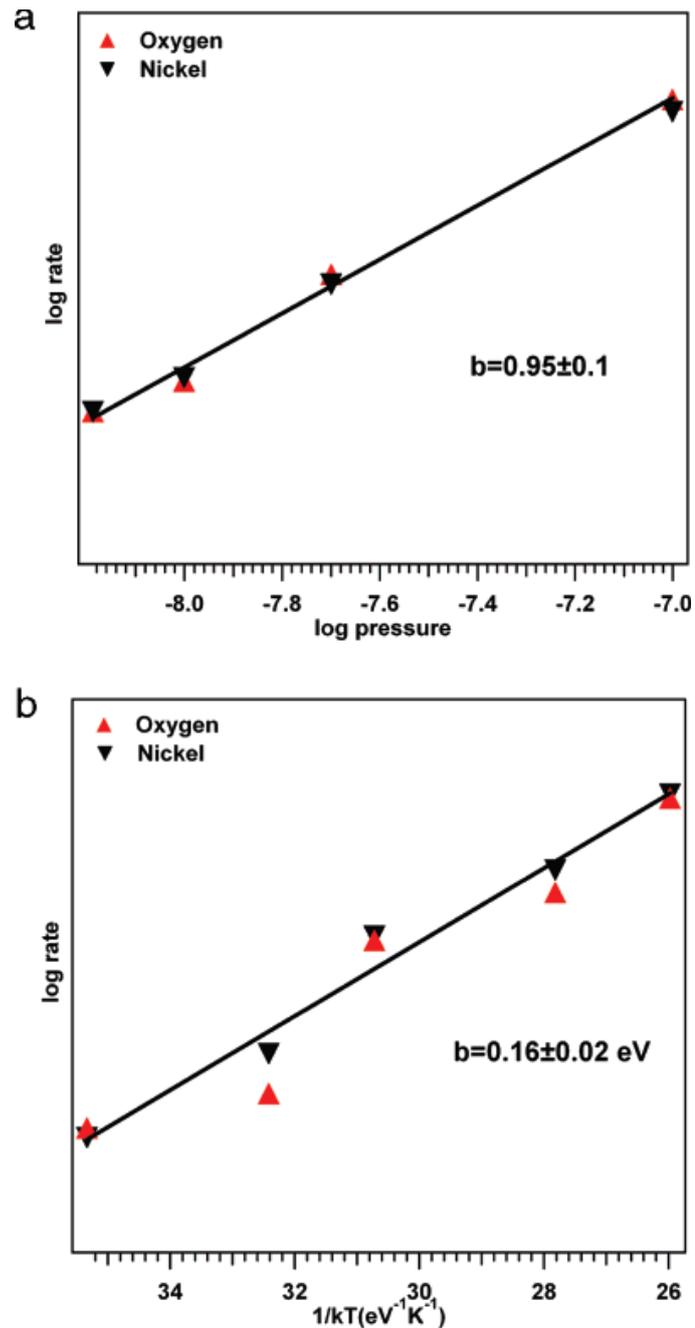


Figura 8.6.: (a) Plot della velocità di reazione contro il logaritmo della pressione di H_2 . (b) Plot di Arrhenius della velocità di reazione contro $1/kT$. Il coefficiente angolare delle rette interpolanti è riportato sui rispettivi grafici.

Un altro importante parametro per descrivere la reazione è l'energia di attivazione, il quale valore può essere ottenuto mettendo a grafico la velocità di reazione contro $1/kT$ mantenendo costante la pressione di idrogeno (nel nostro caso $P_{H_2} = 10^{-6}$ Pa). I dati sono stati presi in un intervallo di temperature tra 330 e 453K, il limite maggiore dovuto alla stabilità intrinseca del film che a temperature maggiori interdiffonde dentro il substrato e rilascia ossigeno riducendosi. In figura 6b vengono riportati dati sperimentali; anche in questo caso i valori si possono fittare con una linea e l'energia di attivazione risulta essere 0.16 ± 0.02 eV (3.7 kcal mol⁻¹). Questo valore è estremamente basso se confrontato con la barriera energetica calcolata per la reazione di dissociazione di idrogeno sulla superficie NiO-(100) (16 kcal mol⁻¹)[23] o determinata sperimentalmente nel sistema NiO/Ni(100) system (23 kcal mol⁻¹).[22]

8.5 Risultati computazionali.

Nell'analizzare la reattività dei sistemi dal punto di vista computazionale si è considerata dapprima l'interazione dell'idrogeno con un bordo P_o completamente strained. A causa della bassa coordinazione degli ioni O_B , ci si aspetta che il sistema dimostri una grande reattività, come recentemente è stato dimostrato nel caso di una frazione di monolayer di MgO cresciuta su una superficie d'argento [28]. La struttura elettronica al bordo è molto diversa da quella di un normale *slab* di NiO(100) [34] in particolare, il carattere ionico è considerevolmente minore: secondo l'analisi di Mulliken, [44] la carica netta di O_B e Ni_A è ridotta da ± 0.98 a -0.43 e 0.71 au rispettivamente, ed anche la popolazione di spin del Ni_A è abbassata da 1.76 a 1.15 au.

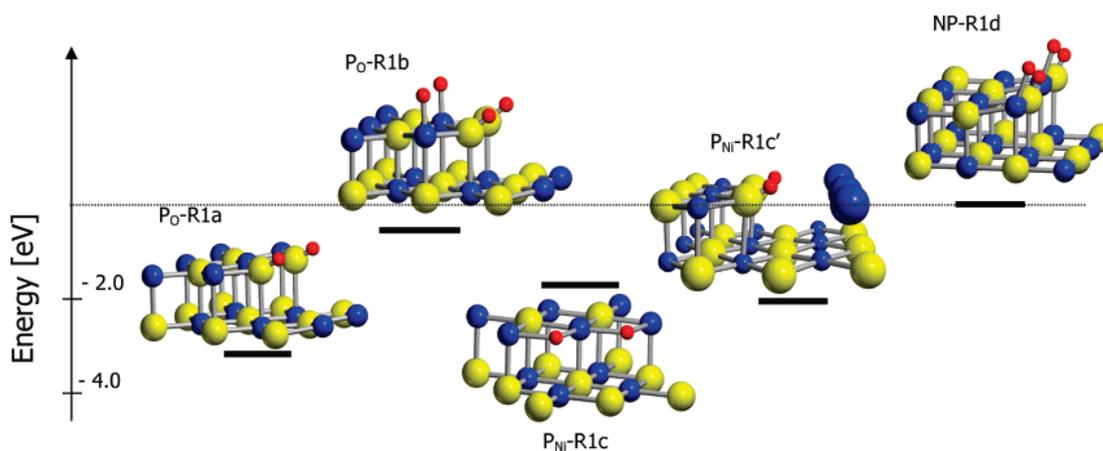


Figura 8.7.: Rappresentazione schematica dell'energetica e delle strutture dei prodotti di reazione risultanti dall'interazione tra la molecola di H_2 ed i bordi P ed NP. Il nome che indica il prodotto è composto da: il particolare bordo con cui reagisce (P_O , P_{Ni} , e NP) e la reazione attraverso la quale il sistema viene prodotto (R1a-d vedi testo). Le energie di dissociazione sono calcolate rispetto alla sottounità non reagita (linea orizzontale).

Secondo tale risultato, la dissociazione omolitica dell'idrogeno può avvenire facilmente ad una coppia di ioni O_B adiacenti:



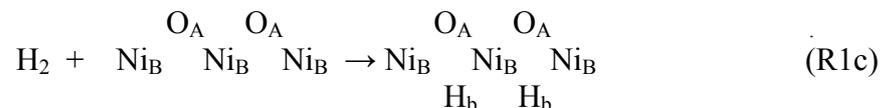
Tale reazione produce due gruppi ossidrilici $-O_BH$ adiacenti: al composto risultante è stato assegnato il nome P_O -R1a (il nome è composto da una etichetta per il tipo di bordo ed una per la reazione avvenuta), ed è schematicamente illustrato in Figura 8.7. Il processo è lievemente esotermico ($\Delta E_{diss} = -3.66$ eV per molecola di H_2) ed avviene senza barriera di energia. Questo non deve sorprendere dato che l'ossidrilazione è stata riportata essere un metodo efficiente per stabilizzare le superfici polari [45] Al contrario, nel NiO massivo la dissociazione di idrogeno è stata calcolata essere un processo fortemente endotermico e con una barriera di attivazione di 16 kcal mol^{-1} per la superficie stechiometrica e di 8 kcal mol^{-1} se involve vacanze di ossigeno. [23] La distanza di legame $d(O_B-H)$ (0.957 \AA) è vicino al valore nella molecola d'acqua e a quella degli ossidrilici derivata dalla dissociazione dell'acqua ai bordi delle isole di MgO supportate da argento [28]. Si nota come dopo la reazione il carattere ionico al bordo è quasi completamente ripristinato.

Il bordo P_O può dissociare la molecola di idrogeno anche attraverso un percorso elettrolitico dove vengono coinvolti gli ioni O_B e Ni_A e che risulta in un prodotto etichettato P_O -R1b in Figura 7, secondo la seguente reazione:

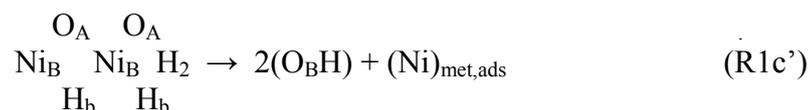


Il processo produce gruppi ossidrilici $\text{-O}_B\text{H}$ e idruri terminali Ni_AH . Inoltre la reazione è esotermica ($\Delta E_{\text{diss}} = -0.81$ eV per molecola di H_2) anche se considerevolmente meno rispetto al percorso omolitico. La ragione di questo va ritrovata nella scarsa reattività degli ioni Ni_A : i calcoli dimostrano che un ipotetica dissociazione di idrogeno che produca solo idruri Ni_AH con la stessa geometria presente in $\text{P}_O\text{-R1b}$, sarebbe altamente endotermica (più di 3eV).

Il modello P_{Ni} è anche caratterizzato da una ionicità ridotta al proprio bordo (la carica netta di Mulliken di Ni_B è ridotta da +0.98 nello slab perfetto a 0.50 au) ma non è comunque reattiva come P_O . Esso può dissociare idrogeno esotermicamente ($\Delta E_{\text{diss}} = -2.32$ eV per molecola di H_2) producendo idruri ponte secondo la seguente reazione:



Tuttavia $\text{P}_{\text{Ni}}\text{-R1c}$ non è il prodotto più stabile. Il sistema può evolvere ulteriormente formando ossidrili $\text{-O}_B\text{H}$ e Ni metallico adsorbito $(\text{Ni})_{\text{met,ads}}$ alla superficie del NiO ($\text{P}_{\text{Ni}}\text{-R1c}'$ in figura 8.7) secondo la reazione:



Lo studio di questo processo non è fattibile con questo modello a causa della limitata larghezza della terrazza la quale causa interazioni spurie tra gli adsorbati su terrazze adiacenti. Una stima dell'energia di reazione, basata

sull'assunto che $(\text{Ni})_{\text{met,ads}}$ abbia la stessa energia del Ni bulk, dà un valore di ΔE di -0.4 eV. Ci si aspetta un'energia di attivazione abbastanza bassa, in quanto H_b è molto vicino all'ossigeno con il quale forma facilmente un legame ossidrilico.

Dai risultati fino ad ora riportati, è chiaro che sia i bordi P_O che P_Ni sono canale per la dissociazione dell'idrogeno secondo un percorso omolitico e che la reattività è strettamente limitata agli ioni al bordo. I risultati fino ad ora discussi sono stati calcolati basandosi su un bordo completamente distorto. Tuttavia, nel caso sperimentale si è osservato un rilascio parziale della distorsione, ed il fatto potrebbe avere un effetto non trascurabile sulla reattività delle specie superficiale. Un'analisi accurata della relazione distorsione-reattività non è un compito facile in quanto dipende dallo spessore del film e quindi dal numero dei layer di NiO inclusi nel modello. Tuttavia risultati preliminari sono riassunti in figura 8.8.

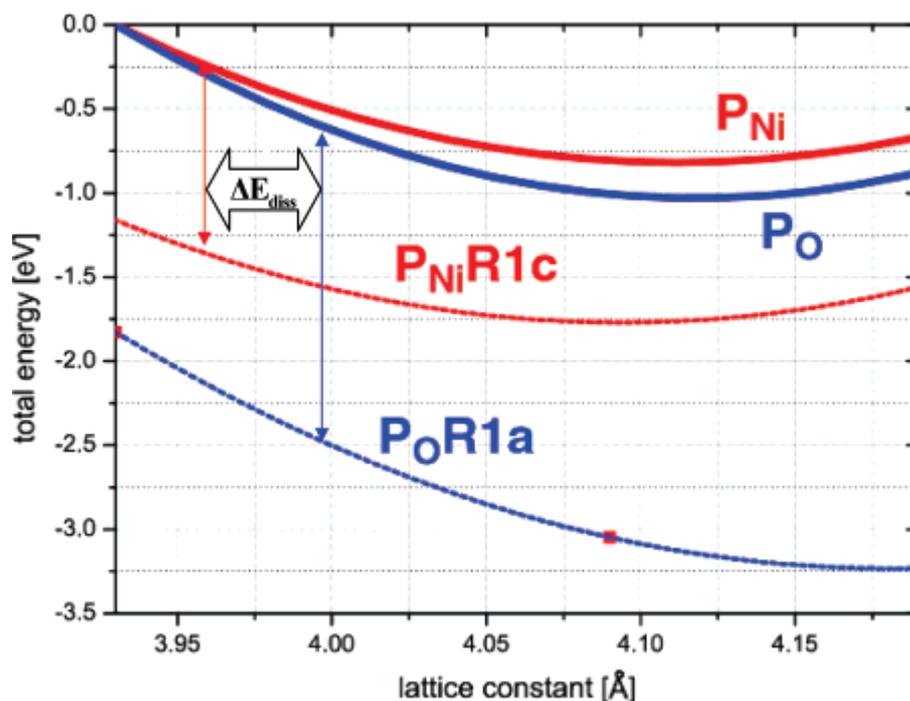
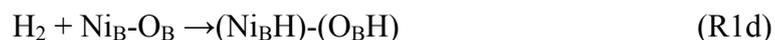


Figura 8.8.: Rappresentazione schematica della dipendenza dell'energia totale del modello rappresentato in fig. 1 dalla costante reticolare adottata nei calcoli. Le linee continue rappresentano i modelli P_O (blu) e P_Ni (rosso). Le linee tratteggiate descrivono i corrispondenti prodotti idrogenati, $\text{P}_\text{O-R1a}$ e $\text{P}_\text{Ni-R1c}$. Le frecce verticali indicano le energie di dissociazione dell'idrogeno per i legami O-H (o Ni-H).

Dai modelli P_O e P_Ni , la costante reticolare ottimizzata è di 4.09 Å che è un valore intermedio tra quella del Pd ($a_0 = 3.93$ Å) ed quella del NiO bulk ($a_0 = 4.19$ Å).

Å). Si deve comunque evidenziare che la costante di reticolo tottizzata dipende dallo spessore del modello: Cresce con il numero di strati di NiO fino a raggiungere il valore del bulk. Nelle condizioni in cui a_0 vari tra 3.93 e 4.09 Å, l'attuale modello può essere adeguatamente impiegato per simulare i film sottili di NiO dalla situazione in cui questi sono completamente distorti fino alla situazione in cui lo strain è parzialmente rilasciato. Il parametro reticolare influisce significativamente sulla stabilità dei modelli: con $a_0 = 4.09$ Å sia P_O che P_{Ni} sono stabilizzati rispettivamente da 1.0 e 0.8 eV. Tuttavia, la formazione di idruri nella reazione R1c è solo marginalmente influenzata dal rilascio dello strain: le due curve P_{Ni} e P_{Ni-R1c} è leggermente favorita dall'allungamento della costante reticolare (di 0.2 eV per $a_0 = 4.09$ Å). Infine vale la pena fare notare che anche ΔE_{diss} dipende dallo spessore del modello ed è stato valutato essere 0.3 eV nelle stime di energia.

Alla fine prendiamo in considerazione i bordi non polari (NP) per poterli confrontare con i dati riportati finora. Anche in questo caso la bassa coordinazione degli ioni di bordo si riflette in una ridotta ionicità (la carica si riduce di 0.1 e di 0.15 au per Ni_B ed O_B rispettivamente) in maniera comunque meno pronunciata del caso polare [46,47] La dissociazione eterolitica dell'idrogeno può avvenire ad un paio di ioni di bordo adiacenti secondo la reazione:



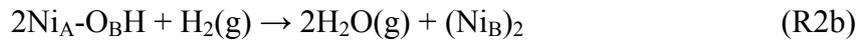
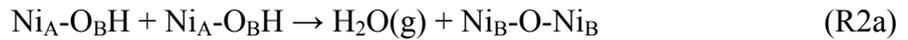
Che produce un ossidrilite $-O_BH$ ed un idruro $-Ni_BH$ (vedi reazione NP-R1d in figura 8.7). La dissociazione è livemente endotermica ($\Delta E_{diss} = 0.15$ eV). Dev'essere fatto notare che le distanze Ni_BH e O_B-H sono apprezzabilmente più lunghe che nel caso della dissociazione eterolitica ai bordi polari P_O . Prendendo in considerazione il possibile guadagno di energia che si riceve da un parziale rilascio dello strain, non si può escludere che la dissociazione di H_2 ai bordi NP possa essere esotermica. Tuttavia, da tutto il set di calcoli riportato, risulta evidente che la dissociazione di idrogeno avvenga preferenzialmente sui bordi polari rispetto a quelli non polari.

Discutiamo ora di ciò che può succedere all'idrogeno una volta dissociato e presente sotto forma di ossidrilite. Dai dati sperimentali riportati nella sezione precedente, non possiamo escludere con certezza la presenza di ossidrilite sulla superficie, ma possiamo sicuramente affermare che non permane acqua adsorbita molecolramente sulla superficie. Visto che è stata rilevata chiaramente la rimozione

dell'ossigeno, si assume che qualche processo di facile desorbimento dell'acqua debba seguire la dissociazione dell'idrogeno.

Cominciamo a discutere un possibile scenario partendo dal meno probabile ovvero la dissociazione al bordo NP. Assumendo la presenza di idrogeno sui bordi non polari, la formazione di acqua dovrebbe coinvolgere la condensazione tra due ossidrili adiacenti ed un idruro secondo un meccanismo Langmuir-Hinshelwood [48] totalmente indipendente dalla pressione di idrogeno, contrariamente all'evidenza sperimentale. Il processo porterebbe alla distruzione del network reticolare con la formazione di vacanze di ossigeno. Ipotizzando che uno dei due O_B lasci la superficie per formare acqua, come raffigurato in Figura 8.9d, la reazione sarebbe altamente endotermica, ($\Delta E_{\text{form}} = 1.6 \text{ eV}$). Questi risultati dimostrano ancora come i bordi non polari, non possano avere che un ruolo marginale se non addirittura nullo sul processo osservato.

Per quanto riguarda i bordi polari, sono stati considerati alcuni meccanismi come possibile seguito dell'intermedio molto stabile P_O-R1a :



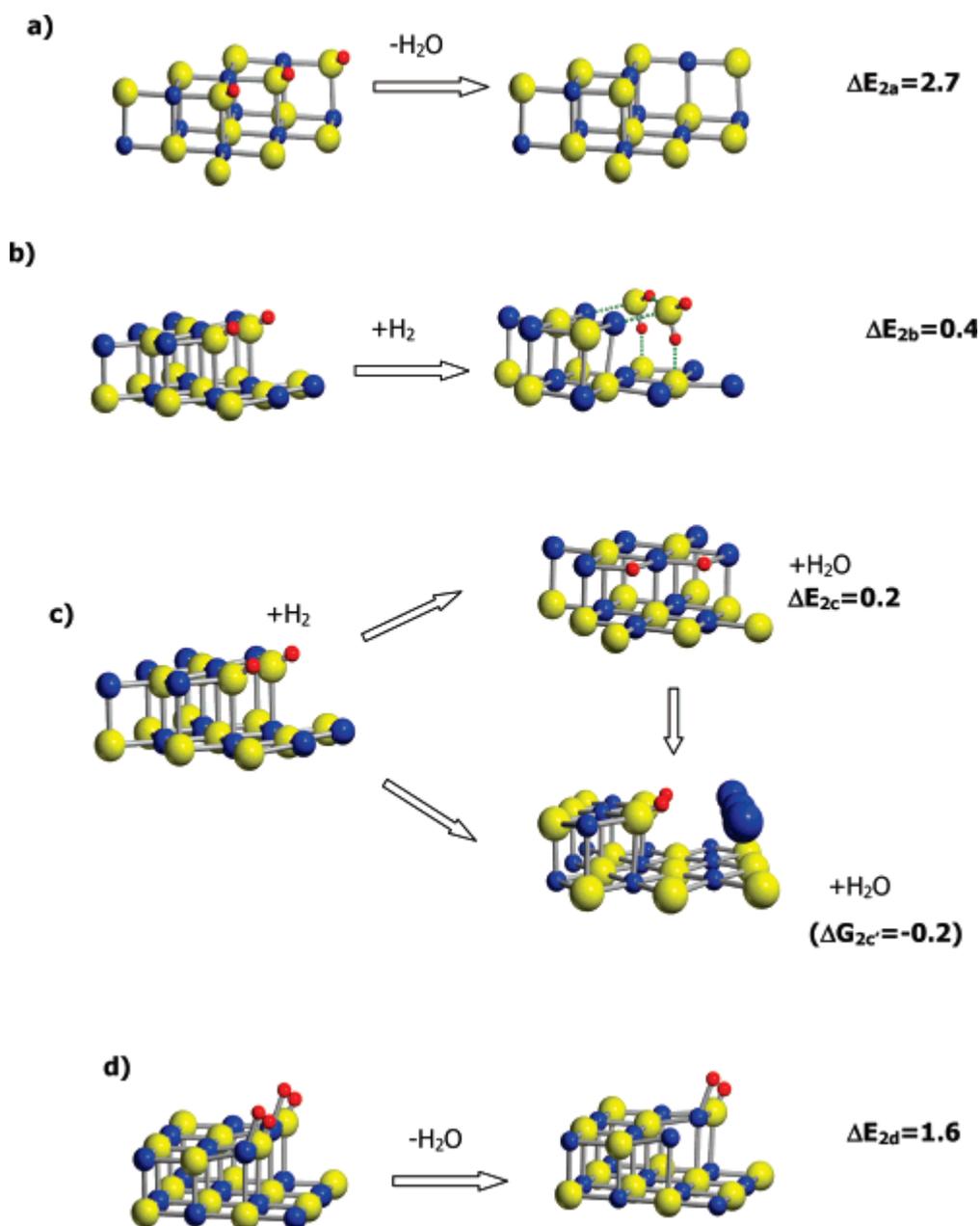


Figura 8.9.: Rappresentazioni schematiche delle reazioni R2x. Vedi testo per la descrizione.

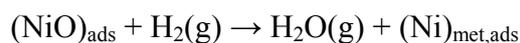
Secondo la prima reazione (R2a) (modello Langmuir-Hinshelwood), due gruppi vicini Ni_A-O_BH si accoppierebbero con la formazione di $H_2O(g)$ ristorando il bordo polare P_O , Figura 8.9a. Si trova che il processo è altamente endotermico ($\Delta E_{form} = 2.7$ eV per molecola) visto che richiede la rottura di un legame forte O_B-H . Inoltre, il processo non dipende dalla pressione, in disaccordo con le osservazioni (vedi sezione III.4). I due meccanismi R2b ed R2c (di tipo Eley-Rideal) [48] coinvolgono la interazione diretta di uno o due gruppi adiacenti Ni_A-O_BH direttamente con una molecola di $H_2(g)$ formando acqua. In R2b, l'interazione richiede la separazione

omolitica di una molecola di H_2 su un paio di ossidrili adiacenti che dia luogo alla formazione di due molecole d'acqua (una molecola per ossidrili di superficie) più un bordo polare di Ni (Ni_B)₂, figura 8.9b. Il processo è globalmente lievemente endotermico, $\Delta E_{\text{form}} = 2.7$ e produce molecole d'acqua fortemente legati alla superficie (il desorbimento richiederebbe circa 1eV per molecola); inoltre, ogni tentativo di identificare un ragionevole percorso di reazione che parta dallo splitting omolitico della molecola di idrogeno su ossidrili adiacenti fallisce a causa della scarsa tendenza dei gruppi $-O_BH$ di ricevere ulteriore carica elettronica. Secondo la reazione R2c, l'interazione di un gruppo Ni_A-O_BH con una molecola di $H_2(g)$ risulta in uno splitting eterolitico e nella formazione di un idruro bridged (Ni_B)₂ H_B , Figura 8.9c. La reazione è lievemente endotermica $\Delta E_{\text{form}} = 0.2$ eV, ed in ogni caso, è maggiormente favorita rispetto alla R2b. Dai dati rappresentati in Figura 8.8, è possibile stimare il valore di ΔE_{form} per una costante reticolare differente. Ad esempio per $a_0 = 4.05$ Å (ovvero per un rilascio dello strain del 50%) $\Delta E_{\text{form}} = 0.4$ eV.

E' importante osservare che il prodotto di reazione R2c è equivalente a P_{Ni} -R1c della figura 8.7, così che il passo R1c' già discusso può seguire la R2c. La combinazione di R2c con R1c' quindi dà (Vedi Figura 8.9c):



Cioé, la reazione con idrogeno produce acqua in fase gassosa e Ni metallico, mentre le terrazze polari vengono progressivamente erose mantenendo il loro carattere ossidrilato P_O , cosicché la reazione può proseguire fino alla completa erosione della terrazza polare. Come anticipato precedentemente, la simulazione della reazione R1c' non è fattibile con il modello presentato. Tuttavia il bilancio energetico totale di R2c' può essere ottenuto dalla espressione semplificata:



Se si approssimano le proprietà termodinamiche del $(NiO)_{\text{ads}}$ e del $(Ni)_{\text{met,ads}}$ con quelle dei cristalli corrispondenti $(NiO)_{\text{cry}}$ e $(Ni)_{\text{cry}}$ rispettivamente, risulta che l'entalpia standard è praticamente zero, mentre l'energia libera di reazione è lievemente negativa ($\Delta G = -0.17$ eV a 300K, -0.22 eV a 400K)

8.6 Discussione

L'abbondanza di piccole isole (un prodotto del confinamento dimensionale) è intrinsecamente una sorgente di aumentata reattività chimica, come conseguenza diretta della grande quantità di siti a bassa coordinazione presenti ai bordi. Questo è stato recentemente esplorato con esperimenti numerici per reazioni ai bordi di isole ultrasottili di MgO(100) supportato da un substrato di Ag(100) [28]: si è chiaramente evidenziato come l'aumentata reattività non sia legata alla variazione della struttura elettronica indotta dal substrato, ma è intrinsecamente connessa alla dimensionalità delle isole. Questo è ancora più rilevante qualora si considerino isole 3D di tre o quattro layer atomici di forma piramidale, in quanto la variazione nelle proprietà elettroniche indotte dal supporto metallico sono strettamente confinate all'interfaccia.

Tra i possibili bordi delle isole quelle polari sono meno stabili di quelle non polari. I bordi P implicano la presenza di righe di ioni della stessa specie la qual cosa risulta in un momento di dipolo molto alto attraverso di esse e quindi con un effetto destabilizzante rispetto alle isole che esibiscono bordi non polari. Tuttavia, la loro presenza è stata giustificata dal punto di vista teorico considerando l'interazione con il substrato metallico che fornisce un modo per ridistribuire e schermare la carica elettronica riducendo così l'instabilità dei bordi polari [46]. Questo meccanismo di stabilizzazione, attivo quando le isole sono nel regime del ML, possono essere presenti anche per ricoprimenti dello spessore del film ultrasottile o superiore a causa di effetti cinetici, come dimostrerebbe la loro presenza che è fortemente dipendente dalle modalità di preparazione. In effetti, in una indagine precedente molto estensiva compiuto dallo stesso gruppo di ricerca è stato dimostrato che film ultrasottili di NiO(100)/Pd(100) avente un ricoprimento nominale di 5-6 MLE presenta piccole isole di osside le quali, a seconda del metodo di preparazione, esibiscono o meno un'alta densità di bordi allineati lungo la direzione cristallografica (100) oppure lungo la direzione (110) (bordi P). Questo è stato riportato anche nel caso di film ultrasottili di MgO(100) su Ag(100) [49] ed in maniera altrettanto simile per sistemi NiO(100)/Pd(100) [50].

Si rivela quindi estremamente interessante trovare una via sperimentale per testare le reattività relative dei bordi polari rispetto ai non polari. Pensiamo quindi

che il sistema NiO(100)/Pd(100) rappresenti un ottimo sistema dove possiamo speculare su tale argomento.

Ciò che risulta subito evidente dai dati sperimentali riportati in sezione III è la forte dipendenza della reattività dei film sottili dallo spessore dei film di NiO. All'origine di questo fenomeno, molti fattori possono in teoria contribuire: il film è soggetto ad un grande *strain*, a spessori molto bassi, la sua struttura elettronica viene modificata abbondantemente dall'ibridizzazione con il substrato e dal suo screening metallico. Inoltre, l'abbondanza di difetti puntuali può essere dipendente dalla procedura di preparazione utilizzata. Seguendo un'interpretazione largamente accettata, [6-8] lo *strain* dipendente dallo spessore dovrebbe essere il candidato ideale per spiegare il collegamento tra spessore stesso e reattività. Tuttavia, nonostante il grande *strain*, i dati di VB fotoelettronica ricavati non mostrano grandi differenze nella fingerprint elettronica dei film rispetto al campione *bulk* non distorto [16]. D'altra parte, i dati relativi alla reattività per il film di spessore di 8 MLE dimostra che anche in presenza di *strain* residuo, formazione estesa di mosaici, difetti epitassiali ed isole 3D, [12,13] il film è totalmente inerte sotto le condizioni sperimentali riportate. Da questo punto di vista si deve considerare che il numero totale di difetti intrinseci del film (ovvero bordi di isole) cresce con lo spessore del film: il trend è stato dimostrato da misure STM che hanno permesso una valutazione della distribuzione quadratica media su area dei difetti superficiali per spessori differenti del film. Questo valore cresce da 1.6 Å per i film di 3 MLE a 1.9 Å per 6 MLE arrivando a 3.8 Å in corrispondenza dei film di 20 MLE [12]. Questi dati escludono in maniera categorica che la reattività del film sia dipendente dal numero di difetti anziché dal loro tipo.

Una spiegazione alternativa dell'aumentata reattività del film può essere collegata ad un'altra peculiarità degli strati di NiO(100)/Pd(100). Com'è documentato approfonditamente nei dati riportati in [12] i film cresciuti a 523 K nel regime di spessore ultrasottile sono composti di isole relativamente piccole di forma rettangolare i cui bordi sono paralleli alla direzione 011 ed equivalenti; cioè isole che crescono esponendo bordi polari. Per spessori maggiori, il numero di isole che espongono bordi polari diminuisce fortemente.

Noi proponiamo un'interpretazione dei nostri dati sperimentali basata sull'assunto che i bordi P possano essere più efficienti rispetto alle superfici piane e dei bordi NP per dissociazione dell'idrogeno, abbassando la riduzione del NiO a

condizioni più lievi. Mettendo assieme risultati sperimentali e computazionali si può proporre un'ipotesi concreta sul meccanismo di reazione della riduzione per i sistemi NiO(100)/Pd(100) per ricoprimenti nell'intervallo tra i 3 ed i 6 MLE.

Il primo step di reazione si può associare da una semplice dissociazione omolitica dell'idrogeno molecolare su un bordo polare (sia P_O che P_{Ni}) con la conseguente formazione di gruppi ossidrilici $-O_BH$ (vedi reazioni R1a, R1c ed R1c'). Come già anticipato questo processo non ha barriera di attivazione (o molto basso nel secondo caso) e forma un intermedio di reazione molto stabile. Come passo successivo, si possono ipotizzare due possibili percorsi: uno di tipo Langmuir-Hinshelwood dove due ossidrili vicinali condensano formando $Ni_B-O_A-Ni_B + H_2O(g)$ e ripristinando un bordo P_O indentato (R2a) oppure un meccanismo di tipo Eley-Rideal dove il gruppo $-O_BH$ reagisce direttamente con $H_2(g)$ portando alla formazione di $(Ni_B)_2H_b$ (Un idruro ponte P_{Ni}) + $H_2O(g)$ e seguito da un processo interno che porta al ripristino del bordo $-O_BH$ ed alla formazione di Ni metallico (reazione R2c'). Dato che questo secondo stadio dev'essere il *rate-determining-step*, la dipendenza al primo ordine della velocità di reazione dalla pressione di idrogeno ci permette di rigettare la prima ipotesi, in quanto richiederebbe una cinetica di ordine zero; la reazione R2a è termodinamicamente sfavorita. Al contrario, il secondo percorso di reazione sembra essere in accordo con le evidenze sperimentali. Secondo questo meccanismo le molecole d'acqua verrebbero immediatamente desorbite, in accordo con Schulze e Reissner [52], i quali hanno dimostrato che l'acqua desorbe facilmente dal NiO/Ag(100) epitassiale anche a 220 K. Consistentemente, i dati di fotoemissione mostrano l'assenza totale di molecole d'acqua né in componenti del picco O1s né in banda di valenza. Il meccanismo evidenziato poc'anzi è anche in accordo con l'assenza di un periodo di induzione; in effetti la superficie espone già bordi polari già pronti per una reazione immediata per cui non vi è necessità di enucleare una nuova fase attiva.

E' interessante notare come l'assenza provata sperimentalmente di un periodo di induzione come la progressiva diminuzione della rimozione di ossigeno sono totalmente diverse da ciò che accade per il NiO in forma massiva, dove la progressiva formazione di vacanze di ossigeno porta ad un meccanismo di autocatalisi: i bordi polari devono essere molto più efficienti del Ni metallico stesso rispetto alla dissociazione dell'idrogeno. Quindi, in accordo con la cinetica osservata, possiamo concludere che, alle nostre condizioni sperimentali, la fase metallica del Ni

ha un ruolo minore per quanto riguarda la dissociazione dell'idrogeno. Non appena i bordi polari sono consumati, la reazione si rallenta ed alla fine si ferma o adotta un canale più lento (tornando al comportamento reattivo tipico del NiO bulk).

L'ultimo commento riguarda la barriera di attivazione trovata sperimentalmente in relazione ai risultati computazionali. Dal plot di Arrhenius riportato in figura 8.6b, si è determinata la presenza di una barriera di attivazione di 0.16 eV. Dalle attuali simulazioni, il primo stadio della reazione R2c', ovvero la reazione R2c, si può stimare possedere un'energia di attivazione pari a 0.4 eV, ed una approssimativamente uguale ci si aspetta nel secondo stadio, quindi la corrispondenza è accettabile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] (a) Scholes, G.D.; Rumbles, G. *Nature Mat.* **2006**, *5*, 683. (b) Ozbay, E. *Science* **2006**, *311*, 189.
- [2] Zäch, M.; Hägglund, C.; Chakarov, D.; Kasemo, B. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2006**, *10*, 132.
- [3] Shiratsuchi, Y.; Yamamoto, M.; Bader, S.D. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 121.
- [4] (a) Bell, A. T. *Science* **2003**, *299*, 1688. (b) Campbell, C.T.; Grant, A.W.; Starr, D.E.; Parker, S.C.; Bondzie, V.A. *Topics in Catalysis*, **2001**, *14*, 43. (c) Santra, A.K.; Goodman, D.W. *J. Phys. Cond. Matt.* **2003**, *15*, R31. (4) Hammer, B.; Nørskov, J. *Nature* **1995**, *376*, 238.
- [5] Ibach, H. *Surf. Sci. Reports* **1997**, *29*, 193.
- [6] Mavrikakis, M.; Stoltze, P.; Nørskov, J. K. *Cat. Letters*, **2000**, *64*, 101
- [7] Mavrikakis, M.; Hammer, B.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2819.
- [8] Otero, R.; Calleja, F.; García-Suárez, V. M.; Hinarejos, J. J.; De la Figuera, J.; Ferrer, J.; Vázquez de Parga, A. L.; Mirando, R. *Surf. Sci.* **2004**, *550*, 65.
- [9] Jooho, K.; Enrique, S.; Koel, E.B. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4622.
- [10] Helveg, S.; Lauritsen, J. V.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 951.
- [11] Freund, H.J. *Cat. Today* **2005**, *100*, 3.
- [12] Schoiswohl, J.; Agnoli, S.; Xu, B.; Surnev, S.; Sambì, M.; Ramsey, M. G.; Granozzi, G.; Netzer, F.P. *Surf. Sci.* **2005**, *599*, 1.
- [13] Schoiswohl, J.; Zheng, W.; Surnev, S.; Ramsey, M. G.; Granozzi, G.; Agnoli, S.; Netzer, F. P. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1099.

- [14] Orzali, T.; Agnoli, S.; Sambì, M.; Granozzi, G. *Surf. Sci.* **2004**, *569*, 105.
- [15] Stranski, I. N.; Krastanov, L. *Akad. Wis. Wien, Math.-Naturwiss. Kl. IIb*, **1938**, *146*, 797.
- [16] Agnoli, S.; Barolo, A.; Finetti, P.; Sedona, F.; Sambì, M.; Granozzi, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3736.
- [17] Parravano, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *74*, 1194.
- [18] Furstenau, R. P.; McDougall, G.; Langell, M. A. *Surf. Sci.* **1985**, *150*, 55.
- [19] Wulser, K. W.; Hearty, B. P.; Langell, M.A. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 9724..
- [20] Chen, J. C.; Weisel, M. D.; Hall, R.B. *Surf. Sci.* **1991**, *250*, 159.
- [21] Chen, J. C.; Fisher, D. A.; Hardenbergh, J. H.; Hall, R.B. *Surf. Sci.* **1992**, *279*, 13.
- [22] De Bokx, P. K.; Labohm, F.; Glizeman, O. L. J.; Bootsma, G. A.; Geus, J. W. *Appl. Surf. Sci.* **1980**, *5* 312.
- [23] Rodriguez, J. A.; Hanson, J. C.; Frenkel, A. I.; Kim, J. Y.; Pérez, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 348.
- [24] Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VHC: New York, 1997.
- [25] Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C.M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison N. M.; Bush, I. J.; D'Arco P.; Llunell M. *CRYSTAL06 User's Manual*; Università di Torino: Torino, 2006.
- [26] Ferrari, A.M. *Surf. Sci.* **2005**, *584*, 269.
- [27] Giovanardi, C.; Di Bona, A.; Moia, T.S.; Valeri, S.; Pisani, C.; Sgroi, M.; Busso, M. *Surf. Sci Lett.* **2002**, *505*, 209.
- [28] Ferrari, A. M.; Roetti, C.; Pisani, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2350.
- [29] Doll, K.; Dovesi, R.; Orlando, R. *Theor. Chem. Accounts* **2004**, *112*, 394.
- [30] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [31] Perdew J. P. *Electronic structure of solids* Akademie Verlag: Berlin, 1991.
- [32] Moreira, I.; Illas, F.; Martin, R. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 155102.
- [33] Poater, J.; Solà, M.; Rimola, A.; Rodriguez-Santiago, L.; Sodupe, M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6072.
- [34] Cinquini, F.; Giordano, L.; Pacchioni, G.; Ferrari, A.M.; Pisani, C.; Roetti, C. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 165403.
- [35] Hay P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270
- [36] Ferrari, A.M.; Ferrero, M.; Pisani C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7918.

- [37] www.chimifm.unito.it/teorica/crystal/Basis_Sets.
- [38] Ferrari, A.M.; Pisani C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7909.
- [39] Kitakatsu, N.; Maurice, V.; Hinnen, C.; Marcus, P. *Surf. Sci.* **1998**, *407*, 36.
- [40] Fujimori, A.; Minami, F. *Phys. Rev. B.* **1984**, *30*, 957.
- [41] Parmigiani, F.; Sangaletti, L. *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* **1999**, *98–99*, 87.
- [42] McKey, J. M.; Henrich, V. E. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2343.
- [43] It must be noted that this procedure it is not rigorous: as a matter of fact the inelastic attenuation of the signal of the Pd 3p_{3/2} is not constant throughout the dosing because of the change of the stoichiometry of the layer; however since the major part of the attenuation is due to Ni atoms which remain unaltered and the same phenomenon involves also the O 1s photoemission line, we can neglect this effect.
- [44] The use of the Mulliken population is critical because of the large basis set employed to describe the Ni ions and must be used only for qualitative considerations.
- [45] Pojani, A.; Finocchi, F.; Goniakowski, J.; Noguera, C. *Surf. Sci.* **1997**, *387*, 354.
- [46] Ferrari, A. M.; Casassa, S.; Pisani, C. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 155404.
- [47] Ferrari, A. M.; Casassa, C.; Pisani, S.; Altieri, S.; Rota A.; Valeri S. *Surf. Sci.* **2005**, *588*, 160.
- [48] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, **1996**, *68*, 171.
- [49] Valeri, S.; Altieri, S.; Del Pennino, U.; Di Bona, A.; Luches, P.; Rota, A. *Phys Rev B* **2002**, *65*, 245410.
- [50] Sebastian, I.; Bertrams, T.; Meinel, K.; Neddermeyer, H. *Faraday Discuss.* **1999**, *114*, 129.
- [51] Caffio, M.; Atrei, A.; Cortigiani, B.; Rovida, G. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 2379.
- [52] Schulze, M. ; Reissner, R. *Surf. Sci.* **2001**, *285*, 482.

PARTE III

STUDI DI STRUTTURA DI FILM SOTTILI DI OSSIDO DI STAGNO SU SUBSTRATO METALLICO MONOCRISTALLINO Pt(110)

9. SnO stato dell'arte

9.1 Introduzione

Lo studio dell'ossido di stagno è giustificato dalle sue molteplici applicazioni tecnologiche: esso può essere infatti utilizzato come conduttore trasparente, come sensore di gas a stato solido e come catalizzatore ossidativo. Le molteplici proprietà delle superfici dell'ossido di stagno vanno ricercate nella doppia valenza dello Sn. Questa doppia valenza facilita la conversione della superficie da uno stato stechiometrico dove si abbia Sn^{4+} ad una ridotta dove i cationi sono di Sn^{2+} a seconda del potenziale chimico dell'ossigeno sulla superficie. Per la maggior parte delle applicazioni, l'ossido di stagno viene usualmente drogato con additivi metallici per aumentare la concentrazione dei portatori di carica in superficie o per aumentare l'attività catalitica ossidativa o ancora la sensibilità ai gas se usato come sensore. Qui di seguito analizzeremo brevemente lo stato dell'arte sui tre campi di applicazione dell'ossido di stagno di cui si è appena accennato:

- *Conduttore trasparente*

L' SnO_2 fa parte del gruppo di ossidi che combinano una bassa resistenza elettrica con un'alta trasparenza ottica nel visibile. Tali proprietà sono molto ricercate in un gran numero di campi applicativi: come elettrodi nelle celle solari, nei display piatti e in tutte le altre apparecchiature optoelettroniche in cui ci dev'essere un contatto elettrico che non impedisca il passaggio di fotoni dall'entrare o uscire dall'area ottica attiva come ad esempio i transistor ad effetto di campo trasparenti. [1-5]

Un'altra proprietà dell'ossido di stagno e di altri conduttori trasparenti è che ad un'elevata trasparenza nel visibile corrisponde una alta riflettività nell'infrarosso. Questa proprietà è il motivo per cui ad oggi l' SnO_2 ha un ruolo dominante come materiale per la conservazione dell'energia. Esso può venire ad esempio applicato in forma di film sottile sulla superficie di vetri di edifici per evitare la dispersione del calore interno.

Spesso, una caratteristica ricercata dei conduttori trasparenti è l' avere la più alta conduzione possibile. Molti dei conduttori trasparenti binari possiede già un'alta conducibilità dovuta a difetti intrinseci. L'ossido di stagno stannico ad esempio che è un semiconduttore ad ampia *band-gap* è nella sua forma stechiometrica un buon isolante mentre, in forma non stechiometrica, ad esempio deficiente in ossigeno, diventa un conduttore. E' dimostrato comunque che l'energia di formazione dei difetti di ossigeno è molto bassa nell' SnO_2 , ragione per la quale questi difetti si formano con estrema facilità aumentando la conducibilità anche nell'ossido di stagno puro.[6] In tutte le applicazioni di materiali di questo tipo la concentrazione dei portatori di carica e quindi la conduttività sono maggiormente aumentate grazie a dopanti estrinseci. Nel caso dell'ossido di stagno si utilizza solitamente Sb come catione dopante e F come anione dopante [7]. Nonostante questi dopanti aumentino significativamente la conduttività dell' SnO_2 questi non raggiunge i bassi livelli di resistività di altri conduttori trasparenti come ad esempio lo ZnO drogato.

La caratteristica di avere alta conducibilità e trasparenza tipica dei **TCO** (*Transparent Conducting Oxide*) è dovuta alla particolare struttura di delle bande di questi materiali. In particolare tre aspetti sono fondamentali: 1 – I **TCO** evidenziano un'ampia band gap ottica che proibisce transizioni interbanda. 2 – Dopanti intrinseci (difetti di ossigeno) o estrinseci donano elettroni alla banda di conduzione. 3 – La banda di conduzione è una singola banda di tipo s fortemente dispersa con un minimo al punto Γ della zona di Brillouin, il quale fatto risulta in una bassa massa effettiva degli elettroni ed una distribuzione uniforme della densità di carica elettronica e quindi di uno scattering relativamente basso.

La finestra di trasmissione per gli ossidi conduttori trasparenti è compresa tra 0.4 ed 1.5 micron. A lunghezze d'onda minori transizioni elettrone-interbanda dalla band di valenza alla banda di conduzione limitano la trasmissione. Per lunghezze d'onda maggiori la luce è riflessa a causa di un effetto dovuto al *plasma edge*. [8] Un punto critico per creare dei **TCO** è la creazione di portatori di carica.

In molte delle applicazioni in cui vengano utilizzati dei TCO in apparecchiature optoelettroniche la proprietà all'interfaccia (ad esempio il contatto tra elettrodo trasparente ed il materiale otticamente attivo) sono critiche. Studi di scienza delle superfici possono rispondere ad importanti problemi come la struttura e la composizione superficiale dell' SnO_2 puro e la segregazione di dopanti in superficie. Inoltre, l'impatto che i cambiamenti composizionali possono avere sulle proprietà elettroniche all'interfaccia possono venire evidenziati tramite studi di fotoemissione. Questo permette non solo una miglior comprensione delle proprietà all'interfaccia ma anche di prevedere dei metodi per calibrare queste proprietà e quindi ottenere una miglior operatività delle apparecchiature stesse.

- *Catalisi eterogenea*

Molti ossidi agiscono solamente come materiale supporto per catalizzatori metallici in essi dispersi; l'ossido di stagno è invece un catalizzatore ossidativo di per sé. I catalizzatori basati sull'ossido di stagno evidenziano una buona attività verso le reazioni tipo CO/O₂ e CO/NO. [9][10]

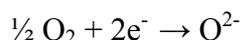
Come nella maggior parte degli ossidi catalitici, si ritiene che l'ossidazione segua un meccanismo di tipo Mars-van Krevelen. In tale meccanismo le molecole sono ossidate consumando l'ossigeno presente sul reticolo del catalizzatore le quali vengono successivamente ripristinate dall'ossigeno presente in fase gas.

L'attività e la selettività dei catalizzatori a base di ossido di stagno può essere sostanzialmente migliorata grazie all'incorporazione di etero-elementi. Ad esempio l'aggiunta di palladio [11], cromo [12] e antimonio [13] aumentano l'ossidazione totale del monossido di carbonio e degli idrocarburi. Uno studio ha discusso l'uso di rame e cromo come additivi all'ossido di stagno(IV) per un uso efficiente nel controllo delle emissioni per autoveicoli. [14] Questi studi hanno dimostrato come la performance di tali catalizzatori sia simile a quella di quelli tipo Pt/Al₂O₃ per l'ossidazione di CO o idrocarburi. Un *summary* per le reazioni catalizzate da SnO_2 puro e modificata è data da Harrison. [15]

Il ruolo di questi additivi non è ben compreso. La maggior parte di questi sono ossidati alle condizioni operative del catalizzatore. Viene spesso proposto un effetto sinergico tra l'additivo e l' SnO_2 che si manifesta in molti modi: Speciali siti attivi potrebbero essere stabilizzati all'interfaccia tra l'additivo e l' SnO_2 . Ad esempio del

Mo^{5+} è stato identificato all'interno di MoO_3 supportato su SnO_2 . Si è suggerito che questo sito giochi un ruolo importante nell'ossidazione di metanolo ed etanolo a formare rispettivamente formaldeide e acetaldeide o acido acetico. [16][17]

Essenzialmente, la teoria elettronica della catalisi afferma che a seconda della posizione relativa del livello di Fermi e del potenziale redox delle molecole, gli elettroni vengono trasferiti dal solido alla molecola o viceversa [18]. Questo trasferimento di carica può risultare nel *bending* elettrostatico dei livelli energetici. L'ossidazione delle molecole organiche sugli ossidi catalizzatori avviene solitamente tramite reazioni redox dove: la consumazione dell'ossigeno di reticolo corrisponde ad una reazione redox di ossidazione della molecola adsorbita (l'idrocarburo) mentre la riossidazione del catalizzatore avviene come riduzione della molecola di ossigeno in fase gas:



Nella prima fase di questo ciclo di ossidazione gli elettroni dalla coppia redox sono iniettati dentro all'ossido. Questo può avvenire solo nel caso in cui la coppia redox della molecola adsorbita è situata sopra il livello di Fermi e sopra il fondo della banda di conduzione. Per il secondo passo, la riossidazione del catalizzatore, gli elettroni devono venire estratti dall'ossido per attivare l'ossigeno adsorbito [19]. Il necessario allineamento dei livelli di energia è mostrato schematicamente in Fig. 9.1.

L'aggiustamento dei livelli di energia nei catalizzatori può essere raggiunto attraverso molti mezzi dei quali alcuni possono essere rilevanti per i catalizzatori a base di SnO_2 . Il drogaggio ad esempio con ioni alter-valenti cambia l'attività catalitica grazie ad uno spostamento del livello di Fermi.

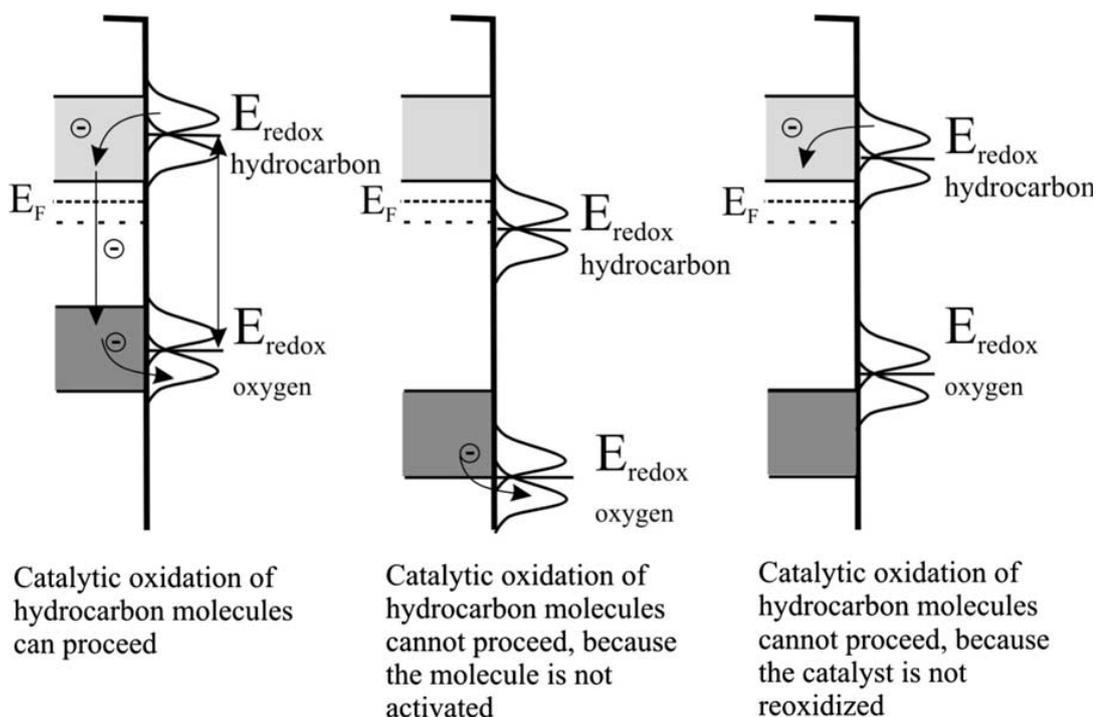


Fig. 9.1: Rappresentazione del trasferimento elettronico attraverso l'interfaccia ossido/adsorbato durante il processo di catalisi eterogenea di molecole di idrocarburo in atmosfera di ossigeno (da rif. [18]).

Un altro scenario in cui può venire modificata la struttura elettronica del sistema catalizzatore/adsorbato è grazie a difetti superficiali (intrinseci od estrinseci) che possono creare stati donori od accettori all'interno della *band-gap* mediando lo scambio elettronico tra molecola adsorbita ed ossido oppure grazie a variazione composizionale della superficie che influenza l'allineamento relativo dei livelli redox della molecole adsorbite. Come esempio, uno studio fatto da Batzill et al. dimostra che, se si osserva l'adsorbimento di Benzene a temperatura di 120K sia sulla superficie (101) dell'SnO₂ ridotto sia su quella stechiometrica, gli spettri UPS delle molecole di adsorbato sono sfasati di 1eV l'uno dall'altro, valore che risulta corrispondere esattamente alla differenza di funzione lavoro tra superficie ridotta e stechiometrica [20]. Lo studio dimostra quindi la possibilità di calibrare l'allineamento della banda tra l'elettrodo di SnO₂ ed un film organico controllando la composizione della superficie dell'ossido.

- *Sensori di gas a stato solido*

Materiali che cambiano le loro proprietà a seconda del gas di atmosfera possono essere utilizzati come materiali per la sensoristica. Di solito vengono monitorati cambiamenti nella conduttività elettrica in risposta al gas ambientale. Molti ossidi metallici sono adatti per individuare gas combustibili, riducenti od ossidativi. Tuttavia la quelli più utilizzati sono lo ZnO e l'SnO₂ [21].

I materiali utilizzati come sensori sono spesso di visi tra *bulk-sensitive* e *surface-sensitive*. Ad esempio la titania (TiO₂) aumenta la propria conducibilità grazie alla formazioni di vacanze e di ossigeno all'interno del *bulk* in condizioni riducenti. Questo è quindi considerato un materiale *bulk-sensitive*. L'SnO₂ d'altra aprte è invece considerato come *surface-sensitive*, nonostante siano i suoi difetti nel *bulk* che alterano la sua conducibilità. L'alta conducibilità interna dell'SnO₂ dovuta alla banda conduzione fortemente dispersa e con il minimo in Γ , fa si che una variazione nel numero di portatori di carica corrisponda ad un forte variazione della conducibilità. La presenza quindi di un adsorbato esterno che causi un *bending* delle bande risulterà in una risposta evidente nella conducibilità dell'ossido.

La maggior parte dei sensori di gas è composta da spessi film porosi di SnO₂ con un alto rapporto superficie su volume. Durante le operazioni di sensoristica di gas il materiaque viene riscaldato a 300°C. I meccanismi fondamentali alla base della risposta alla presenza di gas sono ancora controversi, essenzialmente però si suppone che l'intrappolamento di elettroni nelle molecole di adsorbato ed il band-bending dovuto alla presenza di tali molecole sia responsabili per il cambiamento di conduttività. Il trasferimento di carica nei fenomeni di chemisorbimento nei sensori di gas sono stati discussi in dettaglio da Göpel [22], Madou e Morrison [23]. Quando una molecola si adsorbe sulla superficie dell'ossido alcuni elettroni possono migrare ad essa se il più basso orbitale molecolare non occupato di tale molecola giace sotto al livello di Fermi del solido o, viceversa, elettroni possono essere trasferiti al solido dalla molecola se il più alto orbitale molecolare occupato si trova ad energia maggiore del livello di Fermi del solido. In entrambi i casi risulterà una carica netta alla superficie e quindi un campo elettrico. Questo campo elettrico provocherà un *bending* delle bande di energia nel solido. Una carica superficiale negativo causerà una piegatura verso l'alto (sposterà il livello di fermi dentro la *band gap* del solido),

riducendo la concentrazione dei portatori di carica e creando una zona di deplezione elettronica (Fig. 9.2).

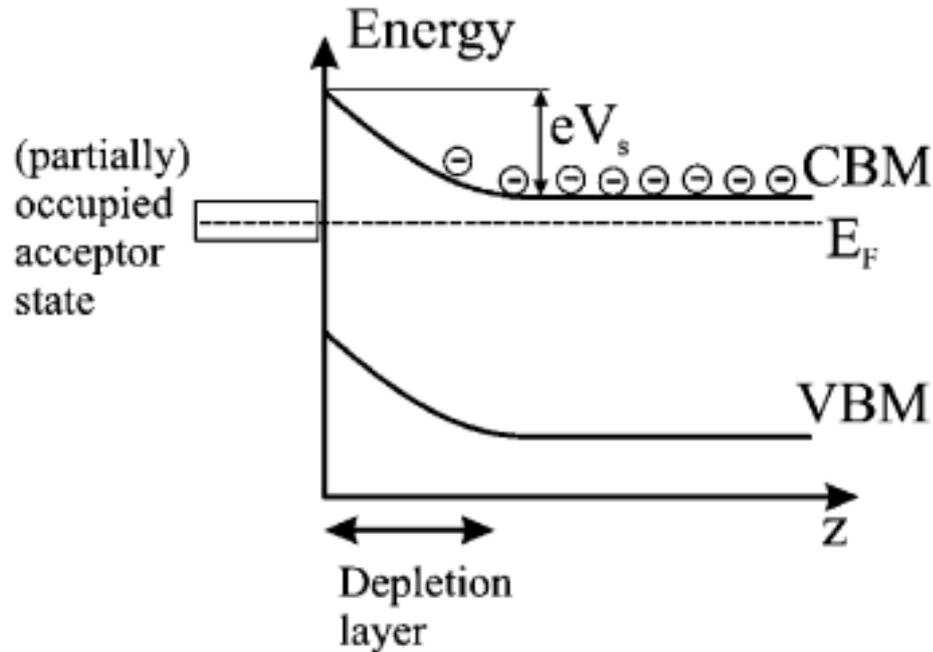


Fig. 9.2: Rappresentazione schematica del fenomeno di Band bending

Come conseguenza della zona di deplezione dei portatori di carica in presenza di cariche superficiali la conduttività σ della superficie viene alterata. Questo cambiamento nella conduttività viene usualmente usato come segnale nei sensori di gas. Il cambiamento di conduttività dovuto la *band bending* superficiale $e\Delta V_s$ si può esprimere come:

$$\Delta\sigma = e \left[\mu_n \int \{n(z) - n_b\} dz + \mu_p \int \{p(z) - p_b\} dz \right] \quad (1)$$

dove μ_n e μ_p sono le mobilità di elettrone e buca ed n_b e p_b sono le concentrazioni nel bulk di elettroni e buche. Per materiali fortemente di tipo n come l'ossido di stagno la concentrazione delle buche può essere trascurata.

Per campioni con dimensioni più piccole della regione di carica spaziale si verifica un forte cambiamento nella conduttività [24]. Questo accade ad esempio nei casi di materiali composti da grani molto piccoli o più propriamente nei punti di contatto che connettono tali grani.[25][26] Inoltre, nuovi nanomateriali e film sottili

epitassiali soddisfano queste condizioni di piccole dimensioni e sono quindi materiali adatti a studiare la risposta alla presenza di gas.

Come già visto per i catalizzatori, anche nell'uso dell'ossido di stagno come sensore, si possono utilizzare elementi additivi per aumentare la sensibilità ad alcune specie di gas. Usualmente si assume che gli additivi metallici o ossidi risiedano sulla superficie dell'ossido sensore in forma di cluster dispersi. In realtà viene riportata anche la possibilità di drogare anche il *bulk* con additivi comuni quali Pd e Pt in aggiunta ai cluster superficiali [27]. In questo caso si assume che Pd e Pt agiscano come droganti donori e accettori [28].

9.2 Ossido di stagno bulk

Lo stagno esiste chimicamente come Sn(II) e Sn(IV), questa doppia valenza permette diverse forme cristalline stabili. L'ossido di stagno stannoso (formula SnO) in forma massiva si presenta in una forma stabile nera con struttura cristallina tetragonale a strati assimilabile al litargirio (Fig. 9.3). Il gruppo spaziale di simmetria al quale appartiene è il P4/nmm e le sue costanti reticolari sono $a = b = 3.8029 \text{ \AA}$ e $c = 4.8382 \text{ \AA}$. Tutti gli atomi di Sn e di O sono coordinati in maniera *fourfold* con lunghezza di legame 2.23 \AA [29]. L'SnO è comunque meno caratterizzato dell'Ossido di stagno stannico: non è nota con precisione la sua band-gap che è riportata essere nell'intervallo tra i 2.5 ed i 3 eV (quindi minore di quella dell'SnO₂ che è nota essere 3.6 eV). Inoltre, non vi sono cristalli singoli disponibili per l'SnO che facilitino una caratterizzazione più dettagliata. L'ossido di stagno stannico d'altra parte è invece molto più abbondante ed è rilevante in quanto utilizzato per le applicazioni di sensoristica di gas.

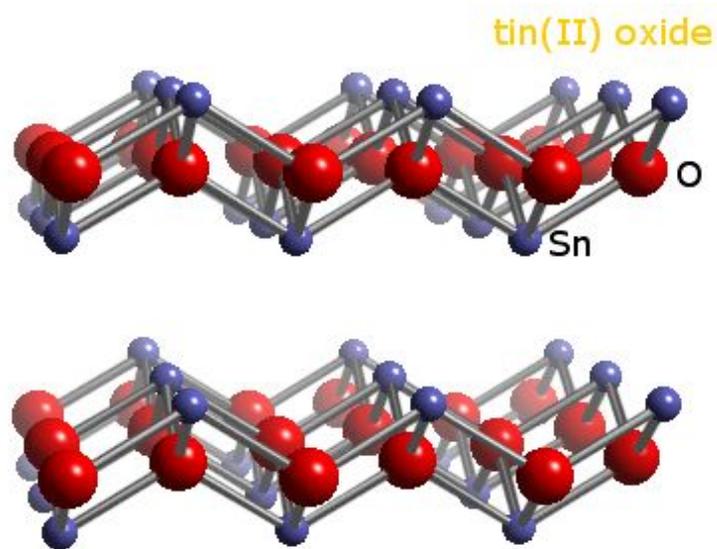


Fig. 9.3: *Struttura cristallina dello SnO. In rosso sono rappresentati gli atomi di ossigeno, in azzurro quelli di stagno.*

La struttura cristallina tipica dell'ossido stannico è quella del rutilo e in forma minerale prende il nome di cassiterite (Fig. 9.4). La struttura del rutilo possiede un'unità di cella tetragonale con simmetria appartenente al gruppo spaziale $P4_2/mnm$. Nel *bulk* tutti gli atomi di stagno sono coordinati in modo *sixfold* ad atomi di ossigeno coordinati in modo *threefold*. Le costanti reticolari sono $a = b = 4.7374 \text{ \AA}$ e $c = 3.1864 \text{ \AA}$. Ad alta pressione evidenzia anche una fase ortorombica maggiormente densa. Suito et al. hanno dimostrato che in un diagramma di fase le regioni tetragonale ed ortorombica possono essere separate da una linea retta di equazione $p = (\text{kbar}) 140.0 + 0.022T (\text{°C})$ [30].

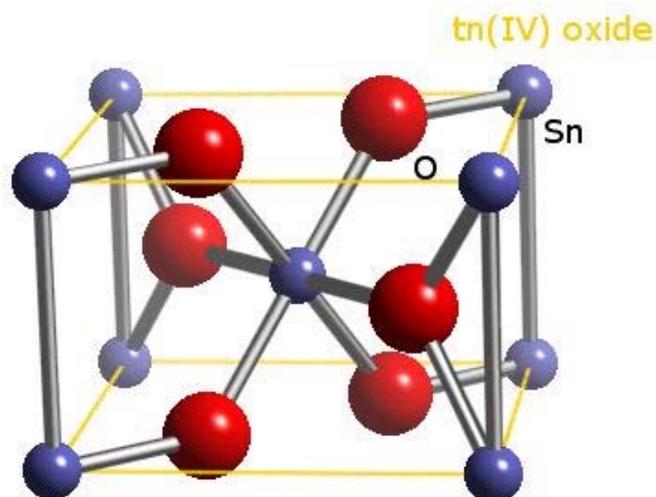


Fig. 9.4: Struttura cristallina dello SnO_2 (cassiterite). In rosso sono rappresentati gli atomi di ossigeno, in azzurro quelli di stagno.

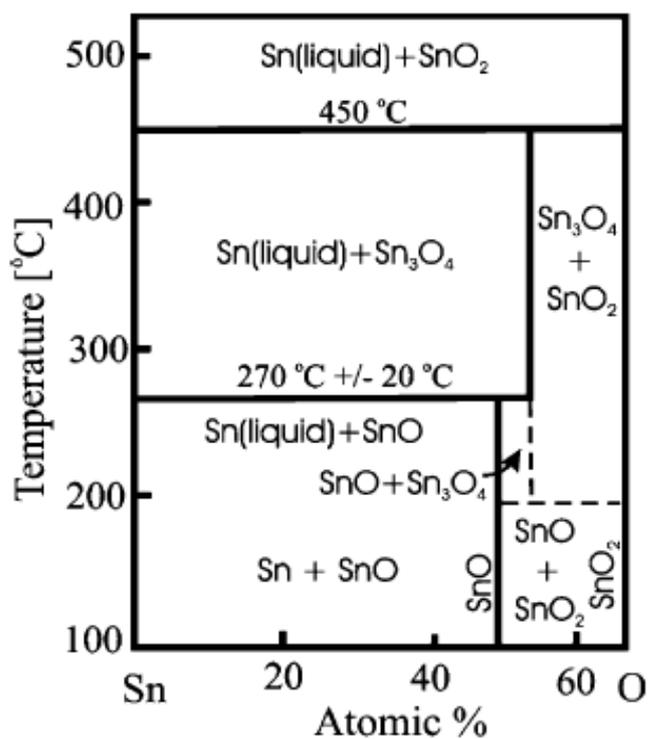


Fig 9.5: Diagramma di fase SnO [31].

In figura 9.5 viene rappresentato il diagramma di stato per l'ossido di stagno [31]. Questo diagramma indica la presenza di una fase intermedia tra l' SnO e l' SnO_2 a temperature elevate. La composizione di tale fase non è certa: per essa sono stati proposti sia Sn_3O_4 [32] che Sn_2O_3 [33]. In questi ossidi intermedi lo Sn è presente

contemporaneamente come Sn(II) che Sn(IV). Il calore di formazione a 298K per l'ossido stannoso è stato determinato essere $\Delta H = -68 \text{ cal/mol}$ mentre per l'ossido stannico è $\Delta H = -138 \text{ cal/mol}$ [34]. Questo risulta in $\Delta H = -70 \text{ cal/mol}$ per la reazione $\text{SnO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$. Ad alte temperature viene riportata anche la possibilità di un altro tipo di reazione, più specificatamente $\text{SnO} \rightarrow \text{Sn}_x\text{O}_y + \text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$ [35]. Questa reazione di disproporzione ha come intermedi di reazione gli ossidi menzionati precedentemente. L'ossido stannico dimostra di essere quindi la forma termodinamicamente più stabile tra gli ossidi di stagno .

9.3 Film epitassiali di ossido di stagno

Sono stati fatti molti sforzi per crescere film di ossido di stagno etero-epitassiali su vari substrati. In tutti gli esperimenti è sempre cresciuto ossido di stagno stannico. Le tecniche utilizzate includono deposizione a laser pulsato da un *target* di SnO₂ [36][37], deposizione tramite *sputtering* di un bersaglio di stagno in atmosfera di ossigeno-argon in miscela 1:1 [38][39], CVD usando SnI₄ [40] o SnCl₄ [41] come precursori, evaporazione termica dello stagno in atmosfera di NO₂ o ozono [42] ed MBE [43].

Per quanto riguarda film sottili di ossido di stagno depositato su metalli di transizione, sono presenti alcuni studi che riguardano più da vicino l'argomento di questa tesi. Hoheisel et al. ad esempio hanno studiato l'ossidazione della superficie (110) di un cristallo della lega Pt₃Sn [44]. Il sistema è stato studiato tramite STM e LEED. Dopo ossidazione con 2300 Langmuir di O₂ a 750K le analisi evidenziano la presenza di una nuova fase in superficie con *pattern* LEED c(2x2) rispetto all'usuale *pattern* p(2x1). L'analisi STM mostra la presenza di protrusioni, spesse circa 0.7 Å, disposte lungo le direzioni [001] e [110] con una distanza tra l'una e l'altra pari al doppio rispetto ai valori corrispettivi della fase pulita con periodicità p(2x1) (Fig. 9.6). In tale articolo non si è riusciti a risolvere la composizione di tali protrusioni, si suppone che siano nanoparticelle di Sn-O di struttura e stechiometria non note.

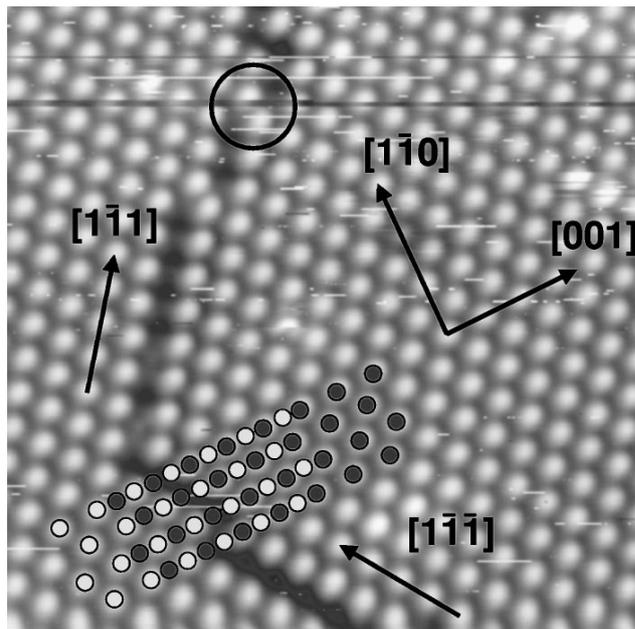


Fig. 9.6: Immagine STM delle protrusioni che si ottengono ossidando la superficie (110) di un cristallo della lega Pt3Sn [(120 Å)², U_T= +0.60 V, I_T= 0.80 nA]

Un lavoro simile compiuto dagli stessi autori utilizzando come substrato la superficie (111) di un cristallo di platino, porta a risultati molto simili [45]. Si ha infatti anche in questo caso la formazione di uno strato uniforme di protrusioni che copre tutta la superficie. La differenza sta ovviamente nella diversa disposizione delle protrusioni che è in registro con il substrato esagonale ma mantiene una periodicità doppia rispetto ad esso.

Batzill et al. Riportano un esperimento di deposizione di ossido di stagno su substrato metallico di Pt(111) eseguito tramite MBE di Sn metallico in atmosfera di NO₂ a 10⁻⁷ mbar con il campione mantenuto a 600K [46]. La crescita della fase di ossido di stagno avviene secondo il modello Stranski-Krastanov: ovvero prima la formazione di un singolo *layer* completamente coprente, successivamente seguito dalla crescita di isole tridimensionali. In particolare viene spiegato che il primo *monolayer* è composto da una struttura p(4x4) tipica dell'ossidazione dell'alloy [45][47]. Mentre le isole tridimensionali sono isole di SnO₂ che espongono nella parte superiore la faccia (011) termodinamicamente sfavorita ma stabilizzata dalla presenza del substrato.

Bibliografia

- [1] R.L. Hoffman, B.J. Norris, J.F. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 733
- [2] J.F. Wagner, *Science* 300 (2003) 1245
- [3] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, T. Kawai, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1624
- [4] R.E. Presley, C.L. Munsee, C.-H. Park, D. Hong, J.F. Wager, D.A. Keszler, *J. Phys. D* 37 (2004) 2810
- [5] C.G. Granqvist, A. Hultaker, *Thin Solid Films* 411 (2002) 1
- [6] C. Kiliç, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 095501
- [7] R.G. Gordon, *MRS Bull.* 25 (2000) 52
- [8] J. D. Perkins, C. W. Teplina, M. F. A. M van Hesta, J. L. Allemana, X. Lia, M. S. Dabneya, B. M. Keyesa, L. M. Gedvilasa, D. S. Ginleya, Y. Linb and Y. Lub, *Applied Surface Science* 223 (2004) 124-132
- [9] M.J. Fuller, M.E. Warwick, *J. Catal.* 29 (1973) 441
- [10] G. Croft, M.J. Fuller, *Nature* 269 (1977) 585
- [11] T. Takeguchi, O. Takeoh, S. Aoyama, J. Ueda, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 205
- [12] P.G. Harrison, N.C. Lloyd, W. Daniell, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10672
- [13] G. Centi, F. Trifirò, *Catal.Rev.* 28 (1986) 165
- [14] P.G. Harrison, N.C. Lloyd, W. Daniell, C. Bailey, W. Azelee, *Chem. Mater.* 11 (1999) 896
- [15] P.G. Harrison, *Tin(IV)oxide: surface chemistry, catalysis and gas sensing*, in: P.G. Harrison (Ed.), *Chemistry of Tin*, Blackie, Glasgow (1989)
- [16] N.G. Valente, L.E. Cadù, O.F. Gorriz, L.A. Arrù, J.B. Rivarola, *Appl. Catal. A* 153 (1997) 119
- [17] L.J. Lakshmi, E.C. Alyea, *Catal. Lett.* 59 (1999) 73
- [18] J. Haber, M. Witko, *J. Catal.* 216 (2003) 416
- [19] J. Haber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (110) 1
- [20] M. Batzill, K. Katsiev, U. Diebold, *Appl. Phys.Lett.* 85 (2004) 5766
- [21] *Chemical sensors*, in: T. Seiyama, K. Fueki, J. Shiokawa, S. Suzuki (Jpn Eds.), *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, held in Fukuoka, Published by Kodansha, Tokyo and Elsevier, Amsterdam, (1983)
- [22] W. Göpel, *Prog. Surf. Sci.* 20 (1985) 9
- [23] M.J. Madou, S.R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, Boston (1989)
- [24] F. Cosandey, G. Skandan, A. Singhal, *JOM-e* 52 (10) (2000)
- [25] D.E. Williams, *Materials Modelling: From Theory to Technology*, Inst. Phys. Publ., Bristol (1991)

- [26] K.D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski, *Sensors Actuat. B* 3 (1991) 205
- [27] K.D. Schierbaum, U.K. Kirner, J.F. Geiger, W. Göpel, *Sensors Actuat. B* 4 (1991) 87
- [28] G. Zhang, M. Liu, *Sensors Actuat. B* 69 (2000) 144
- [29] J. Pannetier, G. Denes, *Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36 (1980) 2763
- [30] K. Suito, N. Kawai, Y. Masuda, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 677
- [31] L. Luxmann, R. Dobner, *Metall (Berlin)* 34 (1980) 821
- [32] F. Lawson, *Nature* 215 (1967) 955
- [33] G. Murken, M. Trömel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 897 (1973) 117
- [34] F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levin, I. Jaffe, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Circular of the National Bureau of Standards 500, U.S. Government Printing Office, Washington, DC (1952)
- [35] D.N. Klushin, O.V. Nadinskaya, K.G. Bogatina, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 32 (1959) 273
- [36] J.E. Dominguez, L. Fu, X.Q. Pan, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 5168
- [37] J.E. Dominguez, X.Q. Pan, L. Fu, P.A. Van Rompay, Z. Zhang, J.A. Nees, P.P. Pronko, *Epitaxial SnO₂ thin films grown on (, (91)*
- [38] R. Cavicchi, S. Semancik, *Thin Solid Films* 206 (1991) 81
- [39] R.E. Cavicchi, S. Semancik, M.D. Antonik, R.J. Lad, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 1921
- [40] A. Tarre, A. Rosental, J. Sundqvist, A. Hårsta, T. Uustare, V. Sammelselg, *Surf. Sci.* 514 (2003) 532-535
- [41] J. Lu, J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Tarre, A. Rosental, J. Aarik, A. Hårsta, *J. Cryst. Growth* 260 (2004) 191
- [42] M. Batzill, J. Kim, D.E. Beck, B.E. Koel, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 165403
- [43] M. Batzill, J.M. Burst, U. Diebold, *Thin Solid Films* 484 (2005) 132
- [44] M. Hoheisel, S. Speller, W. Heiland, A. Atrei, U. Bardi, G. Roviida, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 035410
- [45] M. Hoheisel, S. Speller, W. Heiland, A. Atrei, U. Bardi and G. Roviida, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 165416
- [46] Matthias Batzill, Jooho Kim, David E. Beck, Bruce E. Koel, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 165403
- [47] A. Atrei, U. Bardi, G. Roviida, M. Torrini, M. Hoheisel, S. Speller, *Surf. Sci.* 526 (2003) 193

10.1 Introduzione

Uno dei campi di ricerca più innovativi e interessanti dal punto di vista scientifico ed applicativo è quello dedicato alle *fuel-cells*, tecnologia applicabile in futuro alla propulsione di veicoli. Sistemi particolarmente interessanti sono le *direct-methanol-fuel-cell* (DMFC) in quanto il trasporto del metano direttamente allo stato liquido alla cella risulta tecnologicamente meno problematico [1]. Sfortunatamente uno dei problemi che ancora affligge questi sistemi è la scarsa efficienza. Grandi sforzi stanno venendo compiuti a questo riguardo per ottenere elettrodi bimetallici sempre più stabili ed efficienti per l'ossidazione diretta del metanolo. Elettrodi a lega bimetallica Pt-Sn hanno dimostrato di essere tra le leghe binarie più efficienti [2] ma il ruolo esatto che lo Sn ha sul Pt nel migliorarne le attività catalitiche non è ancora ben compreso. Questa ricerca ha lo scopo di approfondire le conoscenze sui cambiamenti strutturali che avvengono su la superficie (110) di un cristallo di platino su cui sia depositato dello Sn metallico portato a temperature elevate e successivamente ossidato.

10.2 Dati sperimentali

La parte di lavoro sperimentale dedicata allo studio del sistema SnO_x su Pt(110) è consistita nella preparazione e successivamente nella caratterizzazione di film sottili di vari spessori di ossido di stagno sulla superficie (110) di un monocristallo di Pt. Data la necessità di depositare l'ossido di stagno ad alte temperature (400°C – 450°C) per ottenere delle strutture con alto grado di ordine, si è dapprima deciso di studiare anche il comportamento dello stagno metallico depositato in UHV sul platino al variare della temperatura in modo da verificare la possibilità di alligazione

tra i due metalli nelle condizioni sperimentali necessarie alla preparazione degli ossidi.

Il seguente capitolo si divide quindi in tre parti: nella prima saranno descritti i metodi utilizzati per la preparazione e l'acquisizione dei dati sperimentali. Nella seconda parte saranno riportati i dati relativi al solo sistema Sn/Pt. Nella terza parte si riporteranno i dati relativi agli ossidi superficiali dove verranno analizzati e discussi struttura elettronica e dove possibile cristallina.

10.2.1 Preparazione e pulizia della superficie di Pt(110)

Prima di procedere alla deposizione del film desiderato sul substrato, quest'ultimo deve essere pulito in modo da avere la certezza di crescere il film su di uno strato uniforme e di avere la presenza del minor numero di difetti possibile.

La pulizia avviene dapprima tramite 30 minuti di *sputtering* con ioni Ar^+ per eliminare la presenza di eventuali impurezze in superficie, dopodiché si esegue un *annealing* ad alta temperatura in atmosfera di ossigeno.

L'energia ottimale del fascio di *sputtering* utilizzato è pari a 1.7 kV: si ha una buona pulizia in un tempo relativamente breve e si evita un'eccessiva impiantazione degli ioni all'interno del film. La pressione dell' Ar^+ dipende dalla sorgente utilizzata: si utilizza la minore possibile in modo tale da avere un buon fascio senza innalzare troppo la pressione in camera. In media è stata utilizzata una pressione di circa 5×10^{-6} mbar ed una corrente di *sputtering* dell'ordine di qualche μA . Un'ulteriore precauzione è stata di tenere il campione ad un angolo preciso rispetto al cannone ionico (ca. 35°) in modo da ridurre il rapporto impiantazione/*sputtering*. Generalmente sono stati impostati cicli di 45 minuti con rotazione azimutale del campione per rendere il bombardamento il più uniforme possibile. L'*annealing* di norma è stato fatto ad una temperatura di $\sim 700^\circ\text{C}$, con successiva esposizione ad O_2 a $p = 10^{-6}$ mbar per eliminare impurezze di carbonio risalito in superficie dagli strati più interni del campione a causa dell'alta temperatura.

L'accertamento dell'avvenuta pulizia del cristallo, oltre che dall'analisi dei picchi XPS dei contaminanti, è usualmente ottenuto osservando le immagini LEED: una struttura (1x2) con *spot* molto netti, corrispondenti alla superficie fcc (110) del Pt ricostruita, garantisce una superficie pulita ed un elevato ordine a lungo raggio.

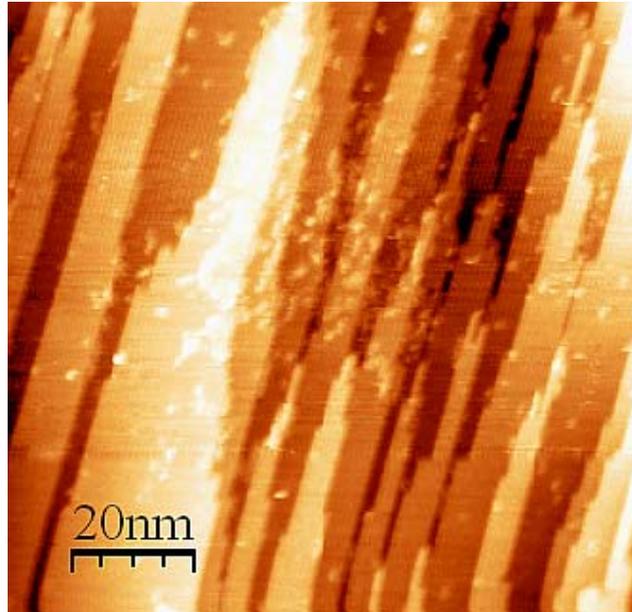


Figura 10.1: Immagine STM della ricostruzione $p(1 \times 2)$ della superficie 110 del Pt metallico

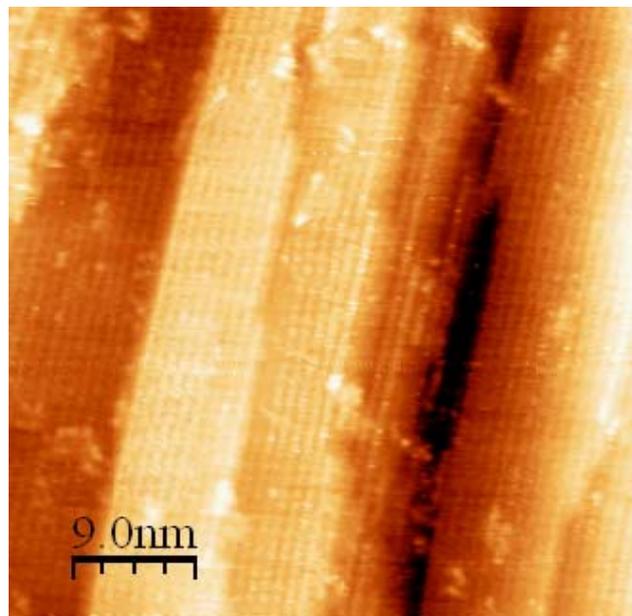


Figura 10.2: Immagine dettaglio STM della superficie (110) del platino pulito ricostruita $p(1 \times 2)$

Un'ulteriore verifica della pulizia e dell'ordine del campione può venire effettuata tramite STM. Grazie a questa tecnica può risultare evidente uno scarso ordine morfologico non individuabile con le tecniche sopracitate.

Nelle figure 10.1 e 10.2 viene riportata un'immagine STM della ricostruzione $p(1 \times 2)$ del Pt ordinata. Questa fase si presenta all'STM come isole elongate di forma triangolare composte da fitte righe orientate verso la direzione $\langle 1-10 \rangle$ e distanziate 7.9 \AA l'una dall'altra. Questo tipo di morfologia viene definita *fishscale pattern* ovvero a "spina di pesce".

10.2.2 Deposizione Sn Metallico

Terminata la procedura di pulizia con un ultimo *annealing* per ordinare la superficie, una volta che il campione si è raffreddato fino a temperatura ambiente e se ne sono determinati ordine e pulizia, avviene la deposizione dello stagno metallico. Questa è avvenuta tramite una cella di Knudsen portata ad una temperatura di 1120K. La velocità di deposizione dello stagno è proporzionale alla temperatura della cella, nel nostro caso basandoci sui dati STM si è rilevato che per depositare un *monolayer* di Sn metallico sono stati necessari 40 minuti.

Da immagini STM prese in successione dopo vari stadi di deposizione si possono notare i cambiamenti che avvengono sulla superficie all'aumentare della quantità di stagno:

La figura 10.3 rappresenta un'immagine STM della superficie ottenuta dopo la deposizione di una quantità inferiore al ML di stagno metallico. Qui si può notare come la struttura $p(1 \times 2)$ del Pt sia mantenuta, ma come lo stagno cominci subito ad alligare: si vede infatti come la superficie risulti più corrugata e come siano evidenti dei punti più scuri: questi sono, con ogni probabilità, atomi di stagno. Questi ultimi infatti, quando legati a Pt metallico sotto forma di lega risultano scuri nel contrasto STM [3] in quanto la densità locale degli stati dello Sn risulta molto più bassa di quella del Pt, Il platino possiede infatti, vicino a fermi una banda 6d che ibridizza con gli stati 6sp dello stesso ed una banda 5p dello Sn, mentre lo Sn possiede degli stati 5s molto più profondi [4]

Come si può vedere dall'immagine, a questo stadio la distribuzione degli atomi di Sn è piuttosto casuale.

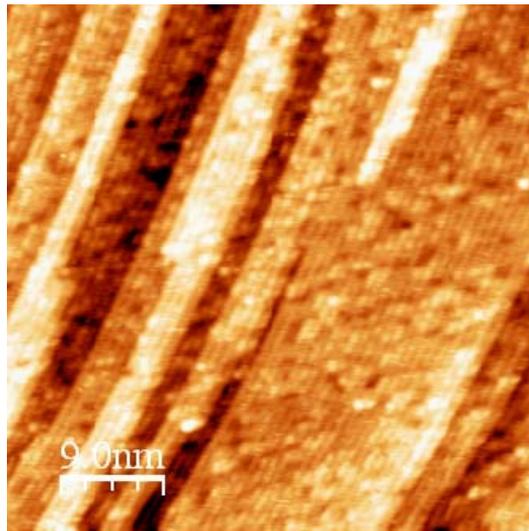


Figura 10.1: Immagine STM della superficie (110) del platino dopo la deposizione di una quantità non completamente coprente di Sn metallico.

Dopo una successiva evaporazione di Sn superiore al monolayer (1.5 MLE) si nota che la superficie inizia ad acquisire un certo ordine a corto raggio anche per quel che riguarda lo Sn, come si può vedere dalla figura 10.4.

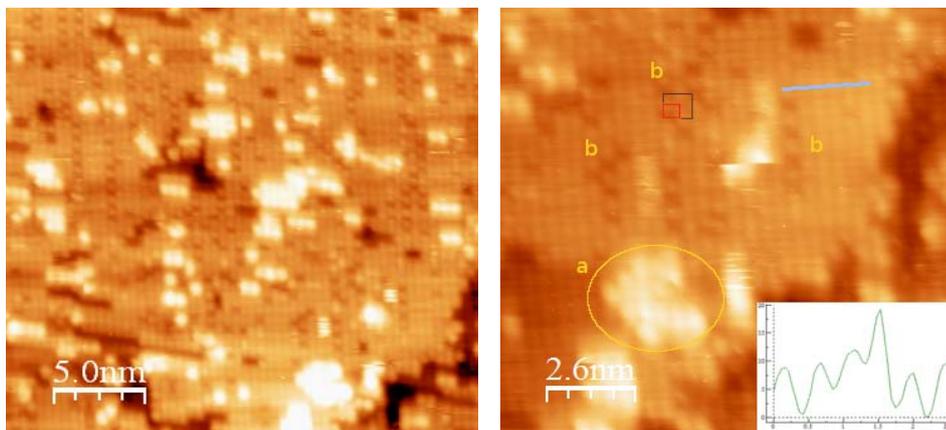


Figura 10.2: Immagine STM della superficie (110) del platino dopo la deposizione di una quantità di Sn pari a 1.5 monolayer

Qui risulta evidente come la struttura $p(1 \times 2)$ del Pt(110) si sia persa completamente e come sia stata sostituita da una $p(1 \times 1)$ (segnalata da un riquadro rosso in figura 10.4b). Si nota anche che sono ancora presenti atomi di Sn sostituzionali che in alcuni casi si ordinano in piccole aree $p(2 \times 2)$ (periodicità

evidenziata dal riquadro nero nella medesima figura) marcati con la lettera b in figura 10.4b, come già evidenziato in precedenza da Janin e collaboratori [5]. Al di là di queste piccole aree la struttura nel suo complesso rimane comunque molto disordinata. Sulla superficie si possono notare delle piccole isole $p(1 \times 1)$ dello spessore di un solo *layer* (segnalate con la lettera a) nucleate abbastanza casualmente sulle terrazze. Tali isole sono probabilmente composte da Sn metallico che si pone in registro con il substrato di Pt. Una interessante caratteristica di queste strutture e la loro elevata mobilità: come risulta evidente dalla figura 10.4b, si nota come una di queste isole cambia struttura dopo il passaggio della punta.

La crescita di strati di Sn metallico sulla superficie (1×2) Pt(110) è già stato oggetto di studio, tuttavia la nostra ricerca ha messo in luce un'ulteriore interessante fenomeno: scaldando un ricorpimento di stagno metallico ad alta temperatura ($350^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$) in UHV, è possibile ottenere una nuova fase con periodicità $p(4 \times 1)$. Tale fase è rilevabile fin da subito tramite indagine LEED, evidenziando così un ordine a lungo raggio (fig. 10.5).

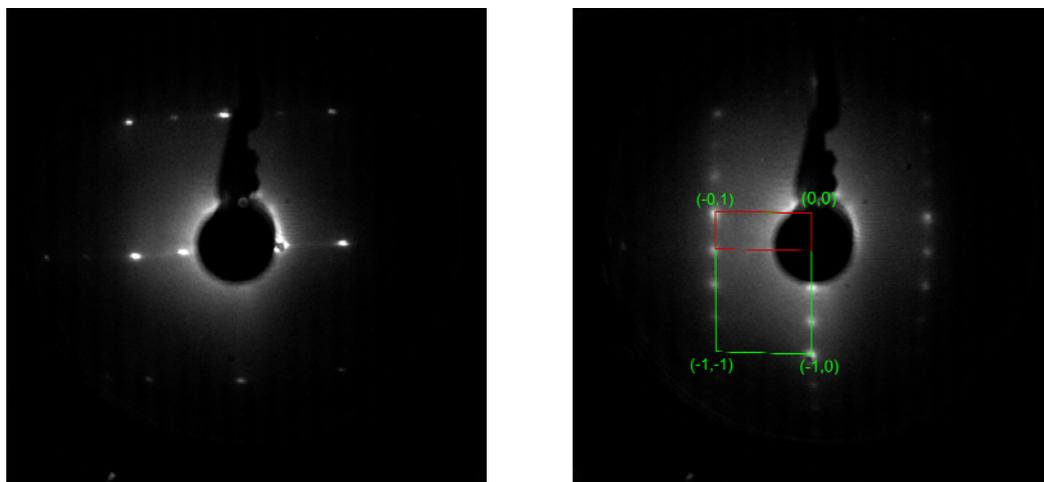


Figura 10.3: Raffronto tra immagine LEED della superficie ricostruita $p(1 \times 2)$ del platino pulito rispetto all'alloy superficiale $p(4 \times 1)$ -Sn/Pt.

Lo studio STM (fig. 10.6a) mostra, analizzando un'area di ampio raggio, come la superficie sia altamente corrugata e formata da isole rettangolari orientate lungo gli direzioni $\langle 1-10 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$ con un'altezza apparente pari a circa 2 \AA . Molto interessante, a questo livello di ingrandimento, è notare l'ingente trasporto di materia che avviene nel cambiamento di fase: mentre il Pt pulito presenta una struttura

formata da basse terrazze triangolari elongate nella direzione $\langle 1-10 \rangle$ (morfologia “fish scale”), in questa fase le isole sono piccole (con un'area media di 150 nm^2) ed il cui lato lungo è orientato lungo la direzione $\langle 001 \rangle$. Andando invece più nel dettaglio (fig. 4.6b-d) risulta evidente, al di sopra delle isole, la struttura $p(4 \times 1)$ che dà origine all'immagine LEED. Ad un'osservazione approfondita dell'immagine STM, si nota come la struttura $p(4 \times 1)$ sia caratterizzata da lunghi filari di atomi orientati nella direzione $\langle 001 \rangle$ distanziati l'uno dall'altro $d = 11.1 \pm 0.3 \text{ \AA}$ nella direzione $\langle 1-10 \rangle$. Mentre gli atomi all'interno di uno stesso filare sono distanziati tra loro $3.83 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Queste misure, ottenute da un *line profiling* eseguito tramite il software WSxM [6], tornano con un'ipotesi di struttura epitassiale rispetto alla superficie (110) del substrato di Pt.

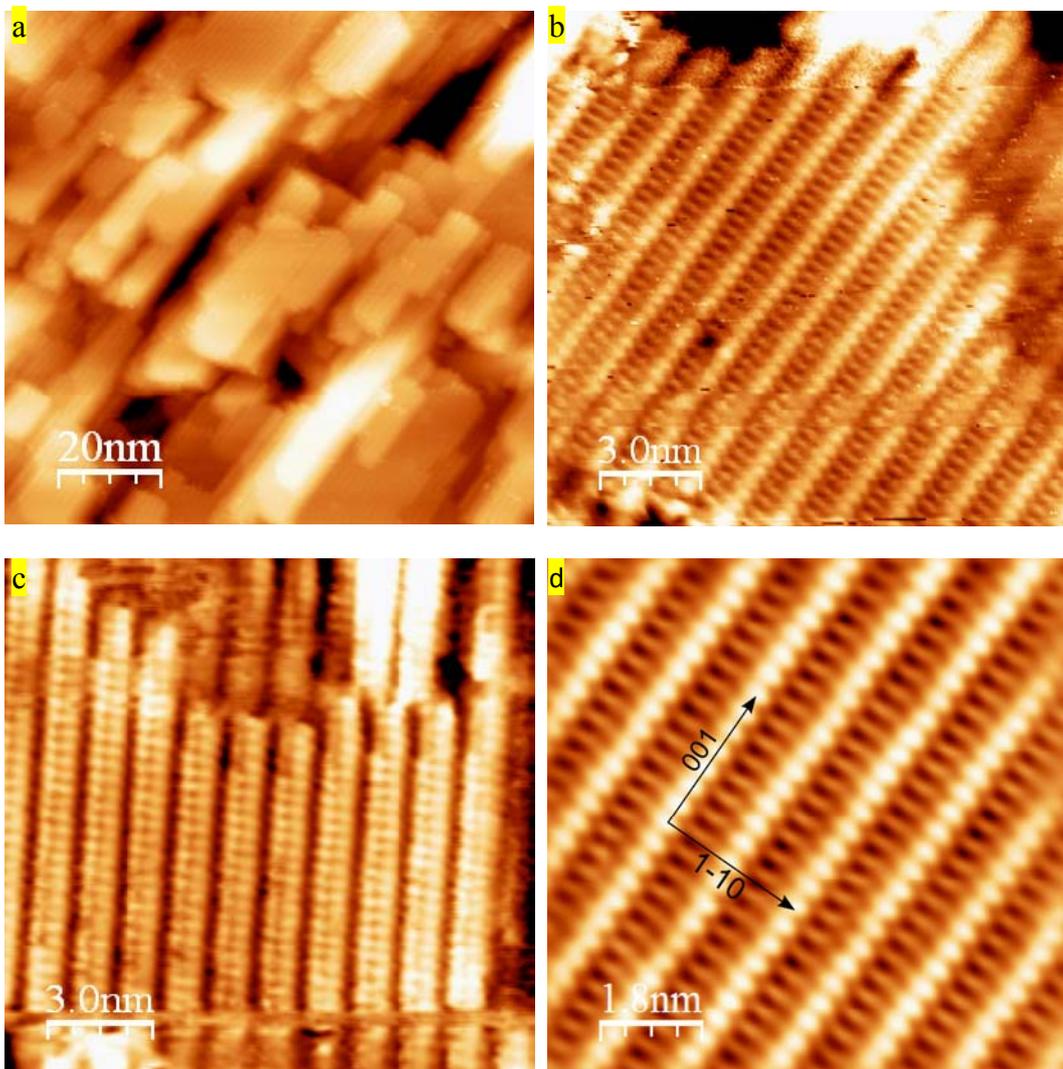


Figura 10.4: Immagini STM della fase $p(1 \times 4)$

In realtà, data l'alta temperatura necessaria per raggiungere questo grado d'ordine si può supporre che il substrato non sia puro Pt ma in realtà una lega tra platino e stagno.

Le due immagini ad alta risoluzione (10.6 **b**, **c**) sono state acquisite con voltaggio di tunneling rispettivamente di -1V, -290mV. In 10.6 **d** viene invece riportato un dettaglio della fase dove vengono raffigurati gli assi cristallografici principali. Si nota come nell'immagine **d** le intensità relative degli spot tra le immagini **b** e **c** sembrano invertite, questa dipendenza dell'habitus STM dai parametri di tunneling può essere utilizzata come discriminante tra varie simulazioni di modelli strutturali ipotetici.

Di questa fase sono state compiute varie simulazioni computazionali per stabilire quale potesse essere la sua struttura atomica. Di seguito vengono esposte alcune ipotesi di modelli strutturali che permettono, grazie al loro raffronto, di avere un'idea più chiara dell'effetto che il substrato ha sulla struttura elettronica superficiale e di conseguenza sulle immagini STM.

I calcoli DFT (Density Functional Theory) sono stati eseguiti dal gruppo di ricerca del Prof. Fortunelli dell'IPCF-CNR di Pisa utilizzando il codice computazionale QuantumEspresso, utilizzando pseudopotenziali "ultramorbidi" ed il funzionale di correlazione di scambio PW91. Sono stati impiegati valori di 40 Ryd e 400 Ry come energie di cutoff del set di base delle onde piane per la descrizione delle funzioni d'onda e delle densità elettroniche rispettivamente. I calcoli DF a polarizzazione di spin sono stati compiuti applicando una tecnica di smussamento gaussiano con un allargamento dei livelli a singola particella di circa 0.03 eV. La fase in esame è stata modellizzata impiegando una cella unitaria di 11.32 Å x 4.00 Å contenente 9 strati metallici di composizione differente. La cella è stata costruita simmetricamente rispetto al piano $z=0$ (vedi figure), per cancellare il momento di dipolo nella direzione z sviluppato dalla struttura di superficie. La cella è stata campionata secondo una griglia (1,3,1) la cui accuratezza è stata testata su griglie più fini.

Il primo modello ipotizzato è composto da un substrato formato unicamente da platino, mentre lo stagno viene disposto solo in superficie (figura 10.7). In questo caso l'immagine simulata corrispondente a -1V riproduce discretamente quella sperimentale (figura 10.6b), ma l'immagine a -0.009 V non viene invece riprodotta in maniera soddisfacente.

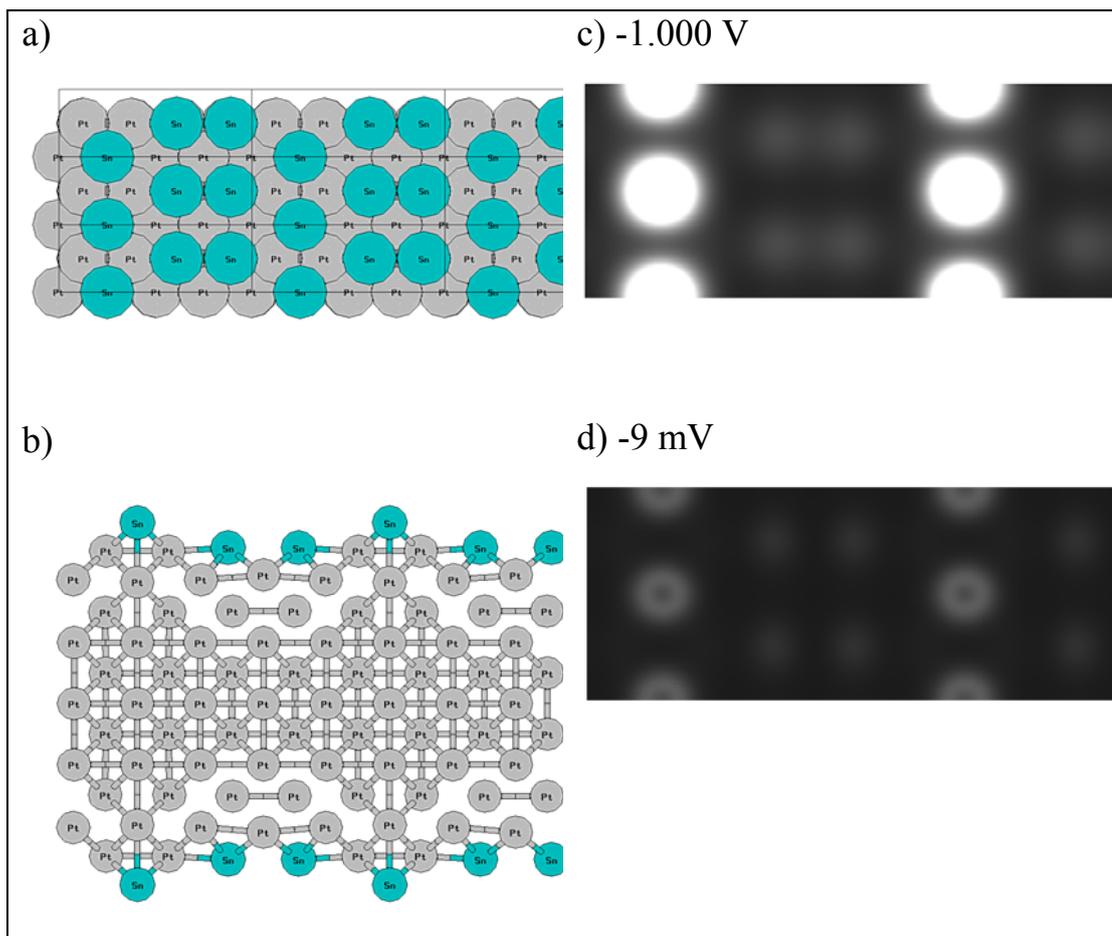


Fig. 10.7: Modello teorico 1 della fase alloy $p(4 \times 1)PtSn_{1.5}/Pt(110)$ (a) Vista della superficie, (b) sezione laterale (c) simulazione dell'immagine STM con bias 1.000V, (d) simulazione dell'immagine STM con bias -0.009V

Questo è intuibile: data l'alta temperatura utilizzata durante la deposizione, i primi strati atomici del substrato saranno composti con ogni probabilità da una lega Pt/Sn e quindi il primo modello risulta non essere sufficientemente dettagliato. La riproduzione dell'immagine a 1V però indica che potremmo aver intuito la struttura superficiale. Si è deciso allora di proporre un ulteriore modello dove la superficie sia mantenuta strutturalmente uguale ma il substrato contenga degli atomi di Sn distribuiti ordinatamente al proprio interno. Il secondo modello proposto viene riportato in figura 10.7. Come si nota immediatamente dall'immagine, mantenendo uguale la superficie ma alterando il substrato, il risultato muta profondamente: in particolare si nota come in questo caso gli spot relativi alla simulazione a -0.009 V (Fig. 10.7c) si avvicinino in maniera convincente all'immagine sperimentale corrispondente (Fig. 10.6c).

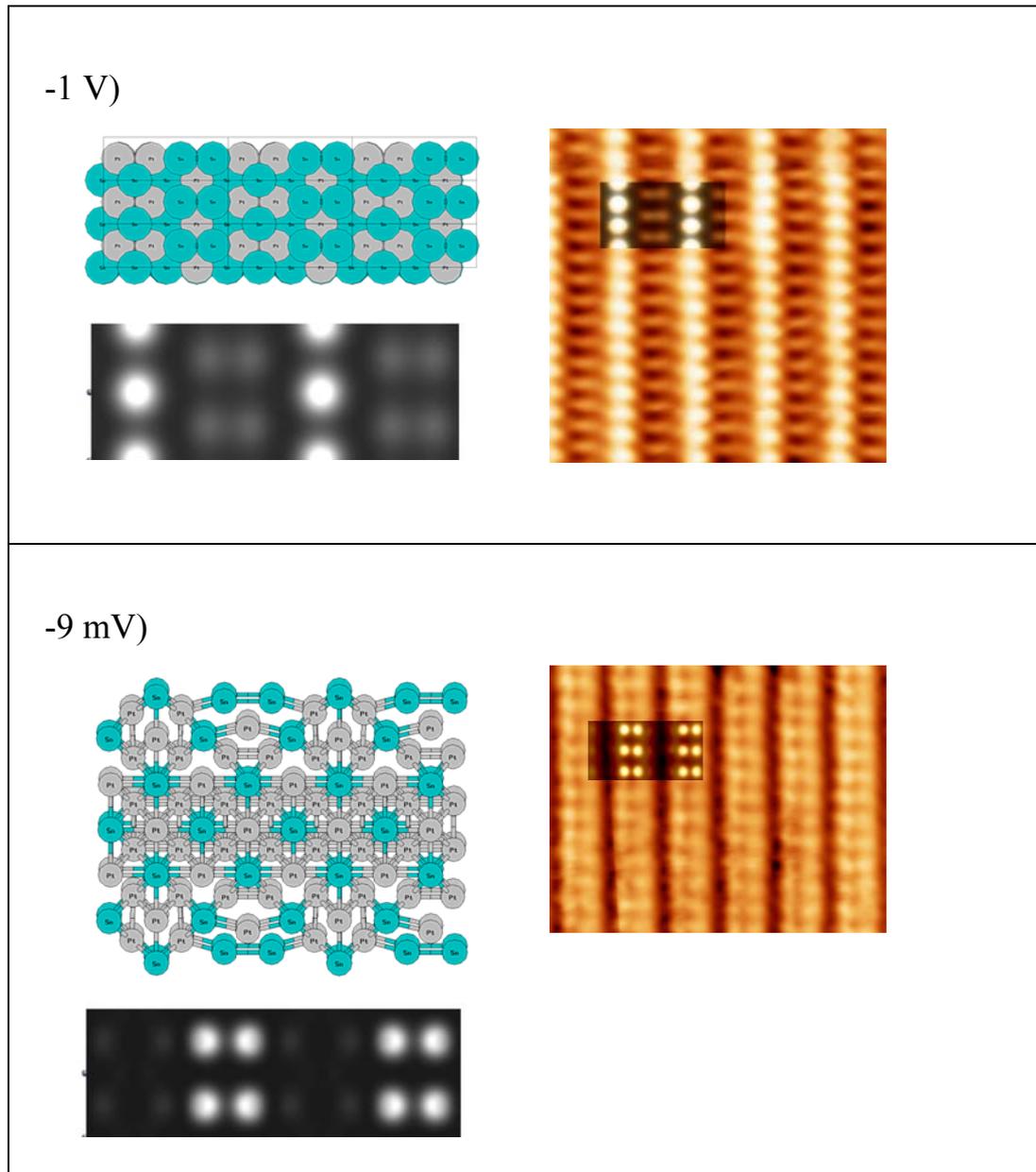


Fig. 4.7: Modello teorico 2 della fase alloy $p(4 \times 1)$ $PtSn_{1.5}/Pt(110)$ (a) Vista della superficie, (b) sezione laterale (c) simulazione dell'immagine STM con bias 1.000V, (d) simulazione dell'immagine STM con bias -0.009V

L'importanza della composizione del substrato viene sottolineata da un ulteriore modello che presentiamo qui di seguito (Figura 10.8). In questo caso la struttura è praticamente identica a quella del modello 2 con l'unica differenza che sono stati rimossi gli atomi di Sn presenti nel secondo layer del bulk (settimo layer atomico del nostro modello).

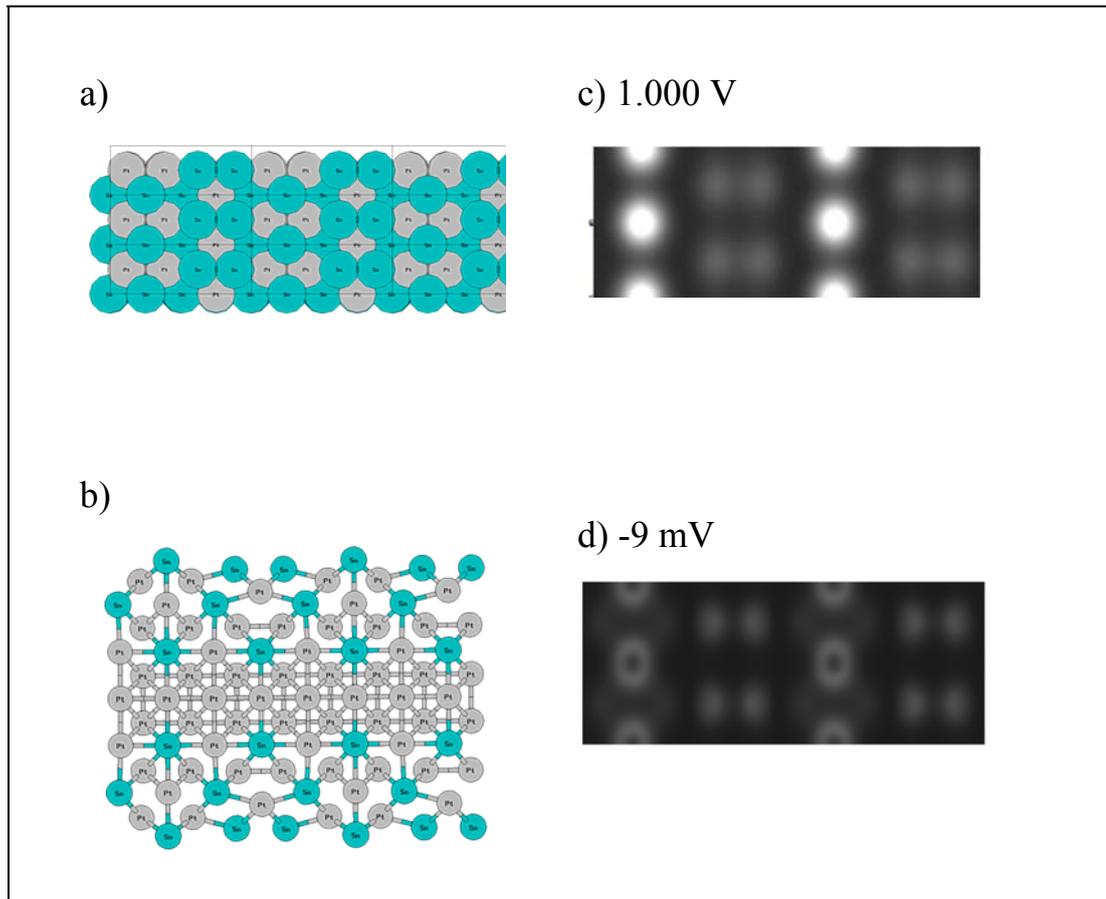


Fig. 10.8: Modello teorico 3 della fase alloy $p(4 \times 1)PtSn_{1.5}/Pt(110)$ (a) Vista della superficie, (b) sezione laterale (c) simulazione dell'immagine STM con bias 1.000V, (d) simulazione dell'immagine STM con bias -0.009V

Come risulta chiaramente nonostante la differenza tra le due strutture sia data solo dallo strato più profondo l'immagine simulata a -0.009 V risultante è completamente diversa dalla precedente e soprattutto non corrispondente a quella ricavata sperimentalmente. I risultati ottenuti ci portano quindi a supporre che il supposto modello 2 il cui substrato è una lega di tipo Pt/Sn con struttura di tipo NaCl e la superficie è composta da filari di atomi di stagno a formare dei *ridge* nel mezzo dei quali si hanno atomi di Sn *in plane* sia quella che con più probabilità si avvicina alla struttura cristallina reale. Ulteriori informazioni sulla struttura cristallina del substrato si potrebbe ottenere grazie a studi di diffrazione fotoelettronica di raggi X (XPD).

10.2.3 Analisi XPS

I dati XPS relativi all'*alloying* dello stagno con il platino sono stati acquisiti al laboratorio a luce di Sincrotrone ELETTRA ed in particolare alla *beamline* Materials Science. L'acquisizione di dati XPS ad un sincrotrone per un sistema tanto complesso si è rivelato fondamentale per la comprensione della sua struttura: solo una sorgente ad alta brillantezza con la possibilità di modulare l'energia del fotone entrante permette un'alta risoluzione dello spettro di fotoemissione e quindi la possibilità discernere tra differenti componenti separate tra loro di pochi decimi di elettronvolt.

Si riportano in figura 10.9 gli spettri XPS del picco Sn 4d, per lo stagno metallico subito dopo la deposizione su substrato senza trattamento termico di circa 1.5 MLE. Vengono mostrati sia lo spettro acquisito con il campione orientato con la superficie normale rispetto all'analizzatore (NE) sia quello ottenuto con il campione orientato in emissione ad angolo radente (GE). Per entrambi gli spettri si è utilizzata un'energia del fotone incidente di 125 eV.

Per l'analisi di questi spettri si è utilizzato un *fitting* multicomponente con picchi Doniach-Sunjic convoluti con una componente gaussiana necessaria per tenere conto dell'allargamento dei picchi dovuto a fattori strumentali. Il metodo iterativo applicato è di tipo non lineare ai minimi quadrati di Levenberg-Marquardt. A tutti gli spettri è sempre stato preventivamente rimosso un fondo di tipo Shirley e sono stati mantenuti uguali e costanti asimmetria e *branching ratio* delle due componenti di spin orbita ($4d_{5/2}$ e $4d_{3/2}$).

Come si nota in figura sono stati sufficienti due doppietti (indicati con **a** e **b**) per *fittere* entrambi gli spettri in maniera convincente. Dal variare dell'intensità relativa dei picchi con l'angolo di emissione si evince come il doppietto **a** (23.96 eV) sia relativo ad una fase overlayer mentre il picco **b** (24.30 eV) sia relativo ad una fase più profonda. Una simile configurazione dei picchi 4d per deposito di Sn su Pt(110) era stata individuata da Janin e collaboratori [5] dove sono state similmente identificate due componenti anche se con energie lievemente differenti. Nel caso della referenza il picco a maggior BE viene attribuito ad isole 3D di lega Sn-Pt con periodicità $p(1 \times 1)$ presenti sopra la superficie, ed il picco a minor BE ad un *alloy in plane* con la superficie, quindi con un'attribuzione opposta a quella che si ricava dai nostri dati.

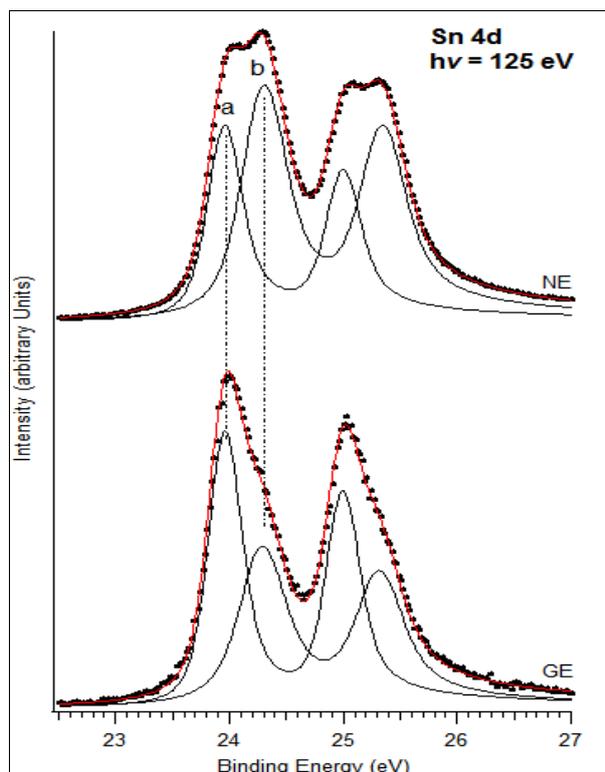


Figura 10.9: Spettri di livelli $4d$ dello Sn depositato su $Pt(110)$ presi in emissione normale e radente.

La spiegazione di questa discrepanza potrebbe essere nel fatto che nell'articolo sopracitato non si sono mai superati gli 0.7 MLE di ricoprimento, mentre nel nostro caso si è raggiunto un ricoprimento di circa 1.5 MLE nella fase precedente l'annealing. Basandoci sui nostri dati attribuiamo quindi il picco **a** alle isole di solo Sn visibili come gruppi di atomi a contrasto elevato (indicati con **a** in figura 10.4b) mentre il picco **b** andrà attribuito alla lega superficiale presente come una piccole aree di fase 2×2 .

In figura 10.10 vengono riportati ulteriori spettri per il doppietto $4d$ dello stagno relativi al riscaldamento del campione a 400°C in UHV. Questi sono stati presi con orientazione della superficie del campione normale rispetto all'analizzatore elettronico mentre l'energia del fotone è stata mantenuta a 125eV . Dal basso all'alto vengo presentati: prima lo spettro per lo Sn metallico depositato sul platino a temperatura ambiente già riportato in precedenza, poi l'evoluzione di tale spettro con l'aumentare la temperatura. Ultimo in alto si presenta il doppietto $4d$ dello Sn per il campione riscaldato a 400°C ma ad un'energia del fotone entrante pari a 60eV . Quest'ultimo serve da raffronto con lo spettro precedente (entrambi spettri della fase

p(4x1)) per poter separare le componenti derivanti da strati profondi rispetto a quelle relative a strati più superficiali: il fotone a minor energia genera elettroni con minor cammino libero medio.

Dopo il *fitting* si riscontra la presenza di quattro differenti componenti a cui sono state assegnate le lettere **a**, **b** e **c** ed **a'**, dove **a** e **b** corrispondono ai doppietti già visti in precedenza mentre il picco **c** comincia a delinarsi dopo i 300°C. La quarta componente è stata denominata **a'**, in quanto si ipotizza una relazione tra questa ed il picco **a** situato quasi alla medesima *binding energy* (23.76 eV), come se le due fossero in realtà sempre la stessa componente di cui varia l'energia di legame con l'aumentare del grado di alligazione. Si potrebbe supporre che questo comportamento sia probabilmente dovuto al cambiamento dell'intorno atomico dello stagno: mano a mano che si aumenta la temperatura, lo stagno ha maggiori possibilità di interdiffondere all'interno del bulk. Gli atomi di Sn superficiali saranno quindi sempre meno attorniti da atomi simili e sempre più da atomi di Pt. Lo stesso effetto è stato riscontrato nel caso del Pt₃Sn(110) [8]. Una conferma di questo fenomeno deriverebbe dall'andamento della linea 4*f* di emissione del platino con l'aumentare della temperatura (figura 10.10.2). Qui si può notare infatti come all'aumentare della temperatura i picchi del Pt si spostino a energie di legame minori. Il motivo per cui le energie di legame delle componenti di Pt e Sn non si spostino in direzione opposta in energia, come ci si aspetterebbe da due metalli che formano una lega, va ricercata probabilmente ad un diminuire della densità elettronica dell'*overlayer* come è stato verificato in altri casi [9-10].

Interessante anche notare come tra 350°C e 400°C la struttura elettronica rimanga immutata: si può immaginare che a 350°C la struttura del sistema abbia raggiunto la stabilità con la presenza della fase di *alloy* p(4x1) in superficie e al di sotto una lega con distribuzione isotropa dello stagno all'interno del platino.

Il picco **b**, sempre presente alla medesima *binding energy* (24.30 eV) per tutte le temperature che viene attribuito da [4] ad isole di *alloy* 3D superficiale Sn-Pt coprenti l'*alloy* sottostante, rimane nel nostro caso sempre presente anche dopo annealing a 400°C ed anche quando la superficie è completamente convertita in p(4x1) portando ad un'interpretazione lievemente differente di questa componente: se accettiamo come vero il modello presentato in figura 10.7 possiamo associare la componente **b** agli atomi di stagno di *ridge* della fase p(4x1). Il picco **a'** (24 eV) viene invece attribuito sempre nel medesimo articolo all'*alloy* superficiale, in tale

referenza questo viene dichiarato rimanere presente dopo l'*annealing* dividendosi in due differenti componenti una più intensa a *binding energy* maggiore ed una meno intensa a *binding energy* minore. Nel nostro caso con una differente temperatura di annealing (400°C rispetto a 600°C) lo spostamento è differente in energia e non si ha lo splitting. Questo porta ad attribuire il picco ad una differente origine ed in particolare agli atomi *in plane* della fase p(4x1) dato che l'indagine STM dimostra non esserci presenza di altre fasi. Oltretutto una conferma arriverebbe dall'area relativa tra i picchi **a** e **b** la quale risulta essere l'una il doppio dell'altra confermando il rapporto 2:1 tra gli atomi *in plane* e atomi *ridge* del modello. L'ultimo doppietto **c** (24.8 eV) si può assegnare all'*alloy bulk*, si può notare infatti come nello spettro a 400°C preso con energia del fotone a 60eV quest'ultimo sia molto meno intenso in rapporto con i picchi **a** e **b** mentre questi due mantengano un rapporto pressoché immutato, il quale fatto confermerebbe che siano entrambi componenti di superficie.

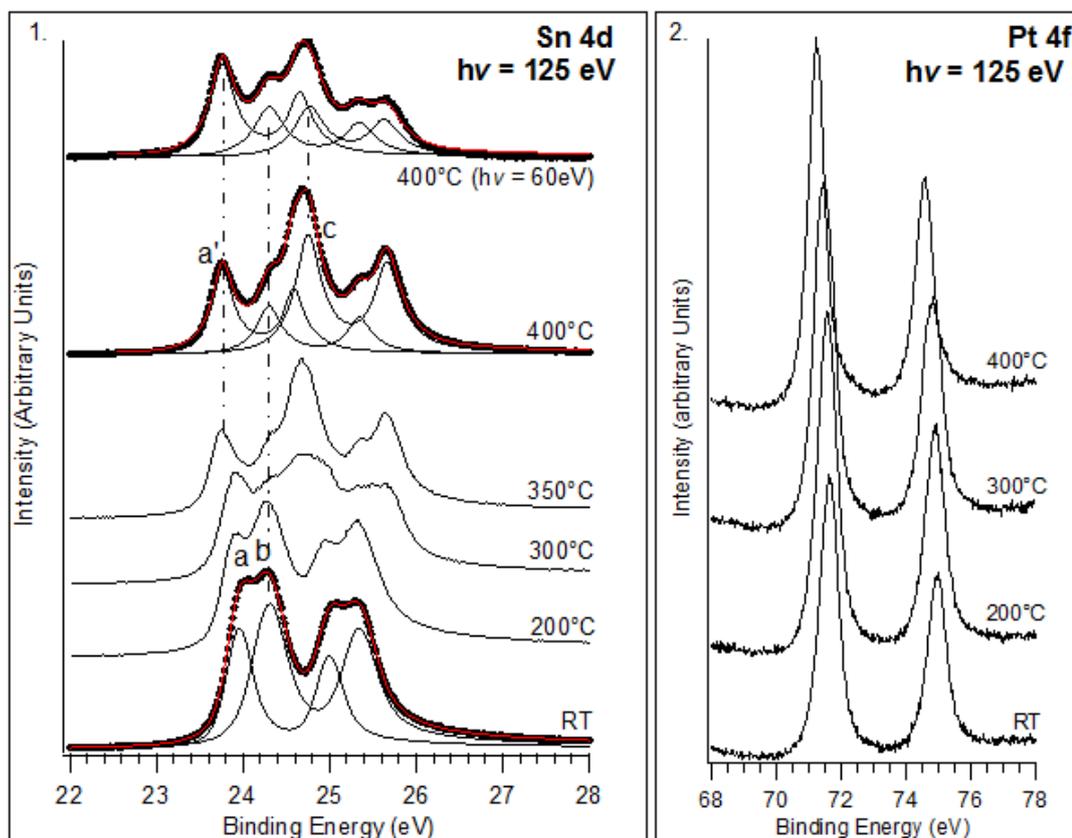


Figura 10.10: 1. Spettri per il livello 4f del Pt acquisiti a differenti temperature del campione, 2. Corrispondenti spettri per il livello 4f del Pt.

Riassumendo, possiamo tentativamente assegnare al picco **a** gli atomi *in plane* mentre a **b** gli atomi *ridge*, infatti i primi sono, secondo il nostro modello, coordinati a primi vicini di entrambe le specie, come lo sono le isole di stagno presenti subito dopo il deposito. Il picco **b** invece rappresenta atomi di stagno che hanno come primi vicini solo atomi di Pt ed il vuoto, come avviene per gli atomi di Sn sostituzionali presenti dopo il deposito e contrassegnati con **b** in figura 10.4. Questa interpretazione sembrerebbe anche confermata dal rapporto di aree tra i picchi **a** e **b** che sono in rapporto 2:1 come gli atomi di stagno della cella di superficie ipotizzata nel modello.

10.2.4. Ossidazione della lega

Successivamente si è proceduto alla ossidazione della lega. Questa è avvenuta ad una temperatura di 691 K e ad una pressione di ossigeno pari a $5 \cdot 10^{-7}$ mbar per un tempo complessivo di 14 minuti. Dopo tale procedura si è ottenuta una nuova struttura, visibile al LEED come una fase con periodicità $c(4 \times 2)$ (fig. 10.11). A differenza dei casi precedenti l'immagine LEED necessita di un'analisi più approfondita: nell'immagine riportata vengono contrassegnate: in giallo la cella

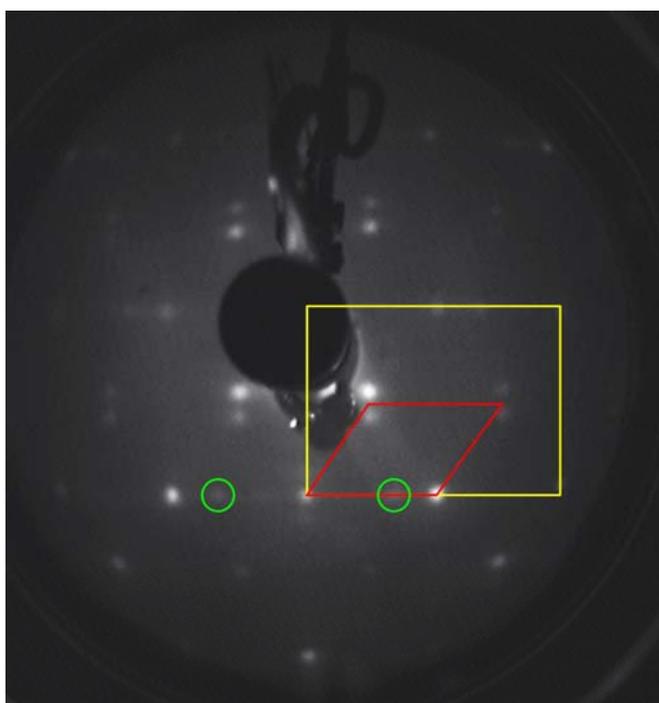


Figura 10.11: Immagine LEED della fase $c(4 \times 2)$ -Sn/Pt(110)

primitiva relativa al substrato di Pt mentre, in rosso, la cella relativa alla fase con periodicità $c(4 \times 2)$.

Interessante notare come ai vertici della cella $c(4 \times 2)$ non sia presente una singola macchia bensì due distinte, chiaro segnale della presenza di domini di antifase. Da notare anche la presenza di macchie aggiuntive (contrassegnate con cerchi verdi) che con ogni probabilità indicano la presenza di un'ulteriore fase di cui discuteremo durante l'analisi delle immagini STM.

Le topografie STM mostrano come la struttura superficiale ad ampio raggio sia rimasta quella vista in precedenza per la $p(4 \times 1)$ ovvero costituita da grandi isole rettangolari orientate lungo gli assi $\langle 1-10 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$ (fig. 10.12), ma in questo caso si nota come sulla superficie delle isole più esposte sia avvenuta l'ossidazione: si nota chiaramente un pattern differente rispetto all'*alloy*. Questa fase è già stata ottenuta precedentemente da Hoheisel et al. [11] ossidando la superficie (110) della lega Pt_3Sn . Anche nel loro caso si notano delle protrusioni che ad indagine STM si presentano come macchie molto luminose e distribuite con periodicità $c(4 \times 2)$ rispetto al substrato di Pt(110) come avviene nel nostro caso. Tali protrusioni sono distribuite uniformemente sopra alle terrazze e separate in differenti domini da dei lunghi solchi che seguono preferenzialmente una direzione globale $\langle 1-10 \rangle$ anche se localmente sono composti da segmenti direzionati lungo $\langle 111 \rangle$ ed $\langle 1-11 \rangle$, la presenza di un numero elevato di domini di antifase molto probabilmente è all'origine dello splitting degli spot $(1/4; 1/2)$ ed equivalenti.

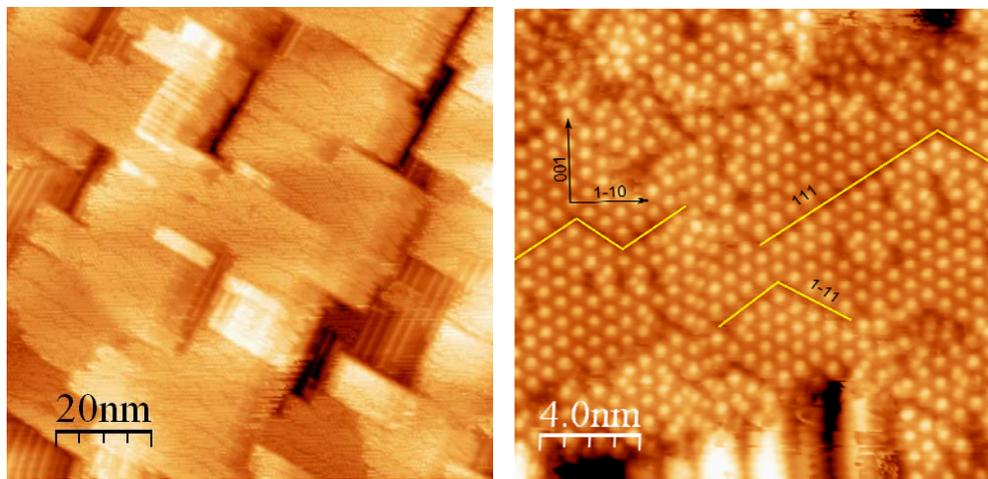


Figura 10.12: Immagini STM della fase $c(4 \times 2)$ -SnO/Pt(110)

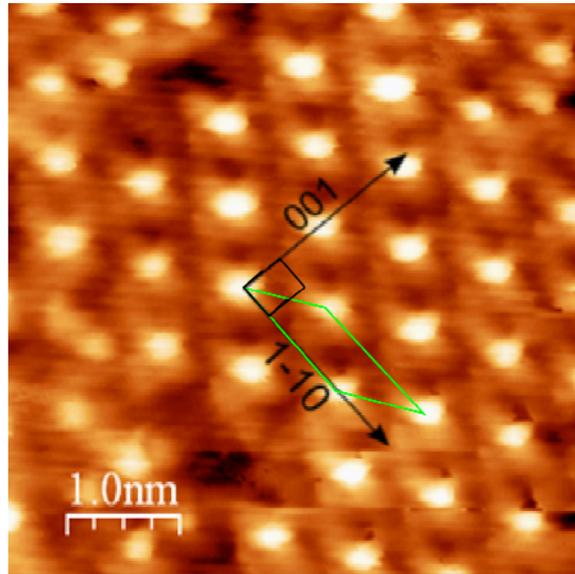


Figura 10.13: Immagine STM della fase $c(4 \times 2)\text{SnO-Pt}(110)$ ($5\text{nm} \times 5\text{nm}$)

Nelle aree più profonde si nota invece come vi sia una struttura composta da lunghe creste orientate lungo la direzione $\langle 001 \rangle$ e distanziate tra loro di $16.15 \pm 0.3 \text{ \AA}$ ovvero con periodicità $p(6 \times 1)$. Sempre secondo [10] queste creste sono faccettature $\{102\}$ inclinate di $\pm 18.4^\circ$ rispetto al piano (110) e sono la causa della presenza degli spot contrassegnati con un cerchio verde in figura 10.11. A differenza dell'articolo sopracitato, dove non si è riusciti ad avere una chiara immagine di contrasto delle protrusioni che permettesse di riconoscerne la struttura, nel nostro caso abbiamo ottenuto delle immagini molto nitide anche ad ingrandimenti elevati. In figura 10.13 viene riportata un immagine STM della fase dove si può vedere chiaramente che le “protrusioni” sono formate da una struttura *fourfold* i cui lobi sono direzionati lungo gli assi $\langle 1-10 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$. Dalle immagini appare subito evidente che la cella primitiva di tale fase è un rombo con l'asse maggiore di $11.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$ e l'asse minore di $7.9 \pm 0.3 \text{ \AA}$, compatibile con una struttura che sia $c(4 \times 2)$ rispetto ad un substrato di $\text{Pt}(110)$.

Depositando la stessa quantità di stagno (1.5 MLE) della fase $c(4 \times 2)$ in UHV con il campione a 450°C ed ossidando successivamente in un atmosfera di $1 \cdot 10^{-6}$ mbar di ossigeno alla stessa temperatura del campione si ottiene una nuova fase con

periodicità $c(2 \times 4)$. L'immagine LEED presenta in questo caso, a differenza del caso precedente, una fase unica e ordinata. (Figura 10.14).

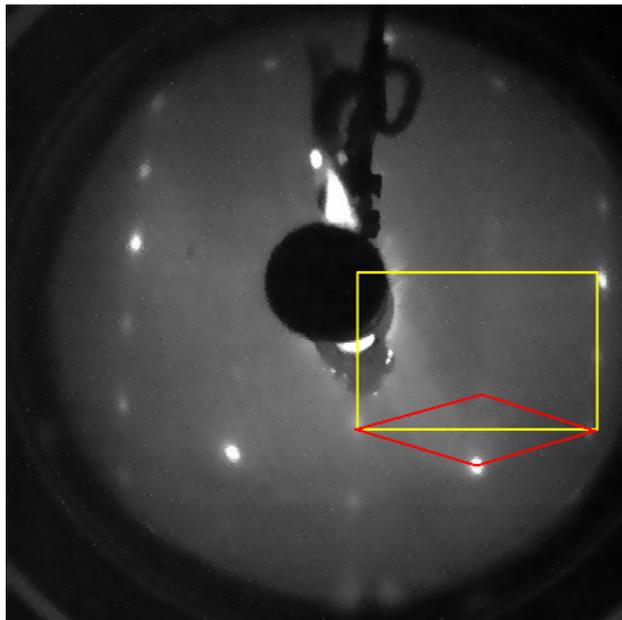


Figura 10.14: Immagine LEED della fase $c(2 \times 4)$ -Sn/Pt(110). $E = 80 \text{ eV}$

L'analisi STM viene presentata nel gruppo di figure 10.15: in 10.15a viene presentata un'immagine ad ampio raggio ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) la quale evidenzia come questa fase sia, a differenza della $c(4 \times 2)$, composta da ampie terrazze elongate lungo la direzione $\langle 1-10 \rangle$ mantenendo quindi la struttura di base della *fishscale* caratteristica del platino pulito. Le figure 10.15b, c e d rappresentano immagini ad ingrandimento sempre più elevato acquisite nella stessa area (il riquadro nero in a, b e c indica quale zona è stata acquisita nella scansione successiva) dalle quali si evince come tutta la superficie sia ricoperta da protrusioni "sferiche" dal diametro di ca. $7.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Tali protrusioni sono disposte in maniera ordinata secondo una disposizione $c(2 \times 4)$ rispetto al substrato di platino la distanza tra le protrusioni lungo la direzione $\langle 1-10 \rangle$ è di $5.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$ mentre lungo $\langle 001 \rangle$ è di $15.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Dalla figura 10.15c si nota come le protrusioni per quanto distribuite in maniera sostanzialmente casuale nel rispetto della periodicità $c(2 \times 4)$ sembrano allineate preferenzialmente lungo la direzione $\langle 1-10 \rangle$.

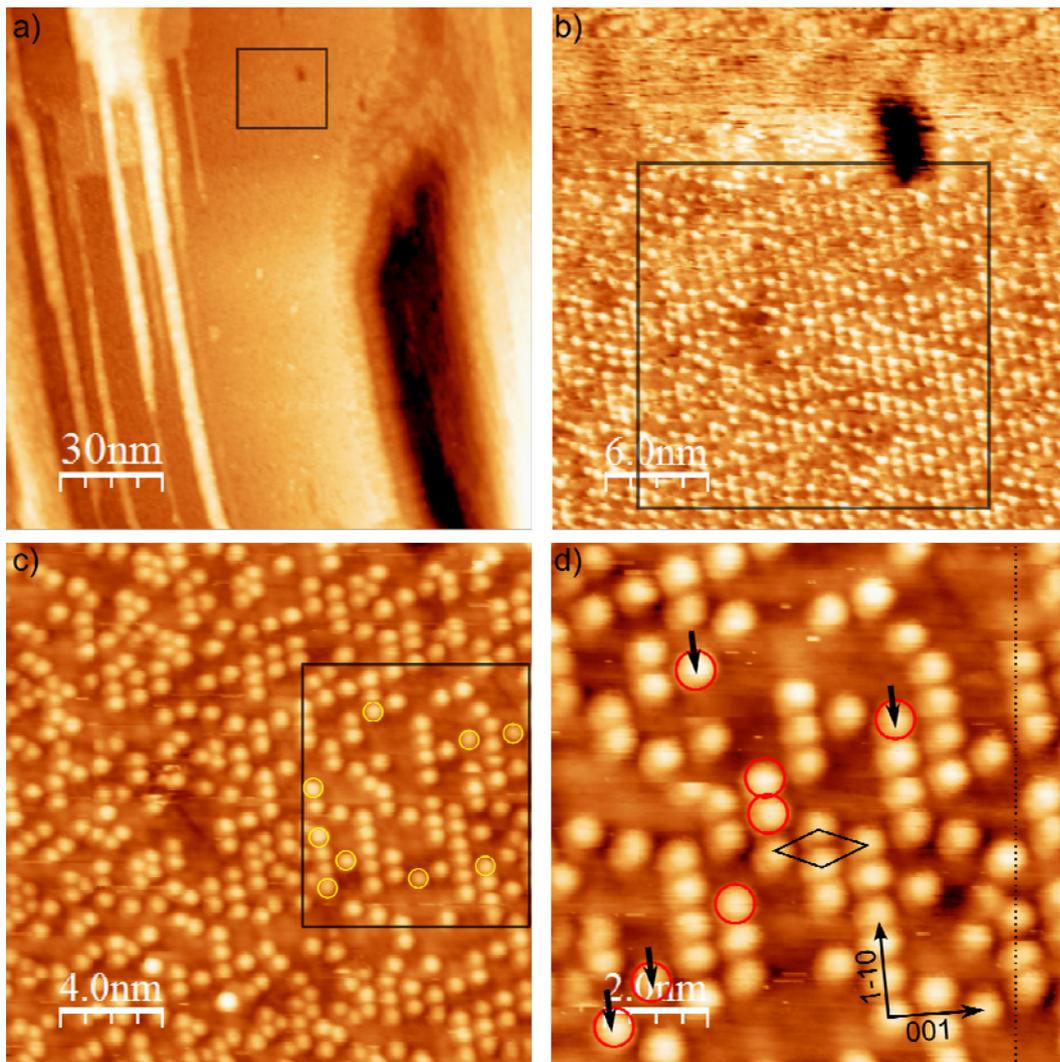


Figura 4.15: Immagini STM della fase $c(2 \times 4)$ -Sn/Pt(110): a) $150 \times 150 \text{ nm}^2$, Bias 0.53 V, 2.35 nA. b) $30 \times 30 \text{ nm}^2$, Bias 53.7 mV, 0.13 nA. c) $20 \times 20 \text{ nm}^2$, Bias 53.7 mV, 0.13 nA. d) $10 \times 10 \text{ nm}^2$, Bias 53.7 mV, 0.13 nA.

Il particolare che colpisce di più si nota nel passaggio tra la figura 10.15c alla d: alcune protrusioni (contrassegnate con un cerchio giallo) in c non sono più presenti in d e, allo stesso modo, alcune protrusioni presenti in d non lo erano durante la scansione precedente. In alcuni casi particolari la sensazione è che alcune protrusioni “saltino” da una posizione ad una adiacente del reticolo $c(2 \times 4)$ (quelle contrassegnate con la freccia nera), mentre altre sembrano sparire e formarsi in siti differenti. Queste osservazioni portano alla conclusione che tali protrusioni non siano legate fortemente al substrato e che il comportamento di questi *nanocluster* sia quello di un gas a due dimensioni legato sulla superficie del Pt. In figura 10.16 viene riportata un’immagine ad alta risoluzione della fase, dalla quale si riesce ad intuire una

probabile struttura delle protrusioni. Una struttura definitiva di queste è ancora in fase di elaborazione e non verrà riportata in questa tesi.

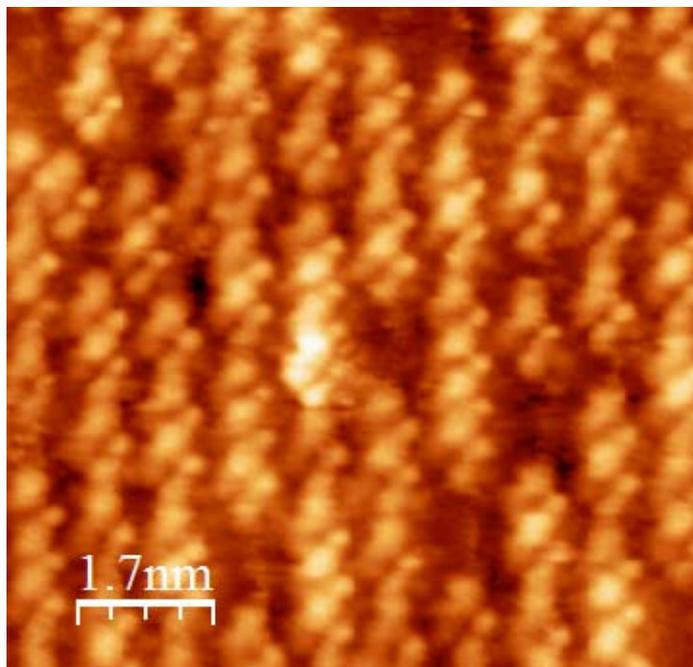


Figura 10.16: Immagine STM ad alta risoluzione della fase $c(2 \times 4)$ -Sn/Pt(110). $8.5 \times 8.5 \text{ nm}^2$, Bias 155.6 mV, I 10.12 nA.

10.2.3 Analisi XPS

I dati XPS dei picchi $4d$ dello stagno relativi agli ossidi di superficie sono stati acquisiti alle stesse condizioni dei precedenti riguardanti la lega ($h\nu = 125 \text{ eV}$ ed emissione normale) e vengono riportati in figura 10.16. Qui per raffronto viene anche riproposto lo spettro già riportato precedentemente per la fase $p(4 \times 1)$. Una particolarità che si nota immediatamente è l'aumentare della FWHM di tutti i picchi rispetto a quelli della fase metallica. Ciò è dovuto alla presenza dello strato di ossidazione e quindi ad effetti di multipletto e campo cristallino.

Nella fase $c(4 \times 2)$, rispetto alla lega $p(4 \times 1)$ di superficie, si può notare come rimanga presente il picco contrassegnato con c relativo alla lega *bulk* anche se con un intensità relativa decisamente minore, fatto normale data la presenza di strato di ossido superficiale che scherma il segnale. Nella fase $c(2 \times 4)$ invece, oltre ad un picco c molto più intenso si nota anche la presenza di una componente a bassa intensità a

23.7 eV, energia corrispondente al picco contrassegnato con **b** nella fase p(4x1). Confrontando questo risultato con le immagini STM che evidenziano come nella c(2x4) le protrusioni siano molto meno “affollate” rispetto alla c(4x2), si può ipotizzare come per quest’ultima fase meno coprente l’interfaccia tra substrato ed ossido sia la lega di superficie p(4x1). Tra 18 e 24 eV per entrambi gli ossidi si ha la formazione del picco $2s$ dell’ossigeno (contrassegnato con **Ox**) che data la grande FWHM è molto probabilmente sovrapposizione di più stati e quindi derivante da fasi ossidate differenti o da diversi stati di ossidazione presenti nella stessa fase. E’ evidente in entrambe le fasi ossidate, la presenza di una nuovo insieme di componenti molto ampia compresa tra i 25 ed i 28 eV. Il *fitting* di quest’area si è rivelato molto complicato: la presenza di *alloy bulk*, la compresenza di più fasi superficiali e la povertà dei dati in letteratura riguardanti questo intervallo di energie per l’ossido di stagno hanno reso difficoltoso il riconoscimento delle singole componenti. Per ottenere il risultato migliore possibile si sono usate le posizioni dei picchi della fase p(4x1) come base di partenza, riconoscendo poi la probabile presenza delle stesse componenti tra la fase c(4x2) e quella c(2x4), si è iterativamente eseguito il fitting su entrambe le fasi fino ad ottenere un risultato che fosse compatibile con entrambe. Come nel caso della fase p(4x1) sono stati mantenuti comunque costanti *branching ratio*, asimmetria e separazione di spin-orbita. Il risultato è visibile in figura 10.16 dove si può vedere che il miglior accordo si è ottenuto utilizzando oltre al picco **c** già menzionato, ulteriori tre picchi (denominati **d**, **e** ed **f**).

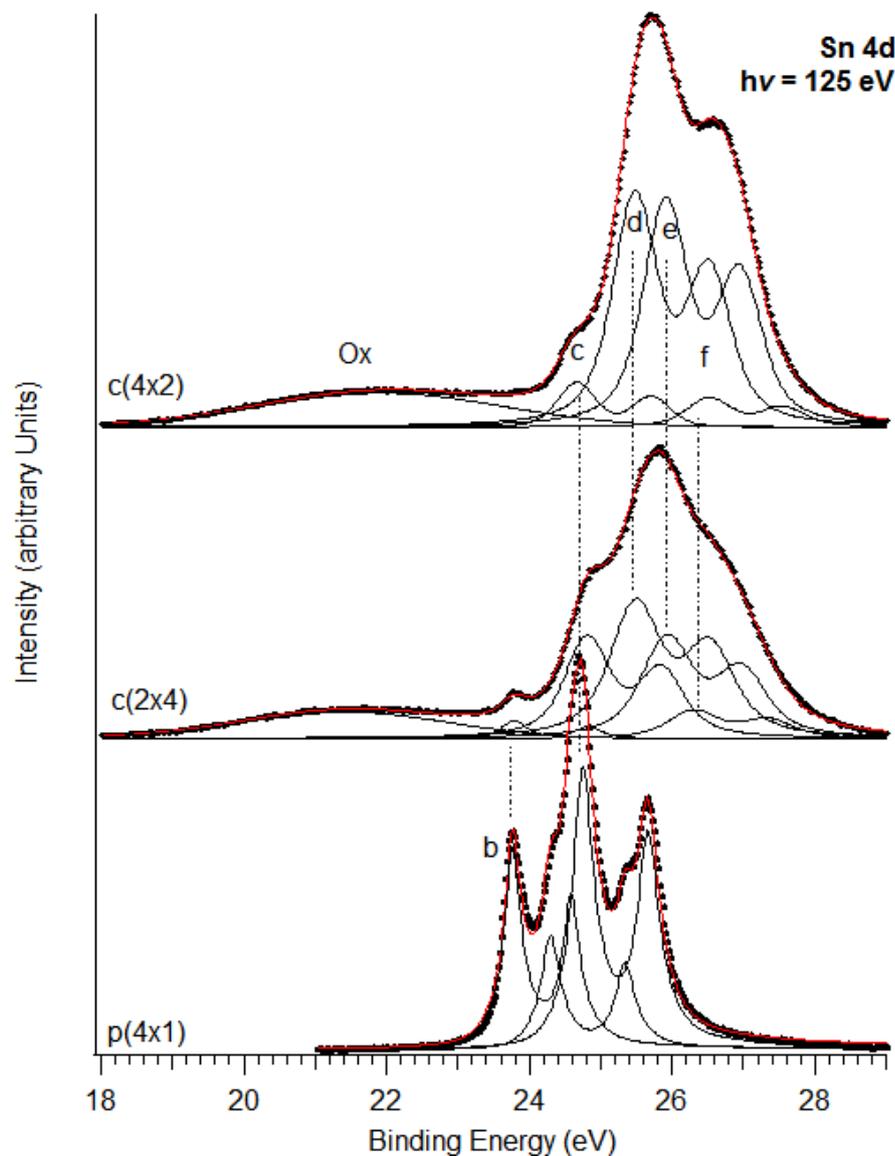


Figura 10.16: Fitting delle componenti presenti nella regione 4d dello stagno per le fasi (dal basso verso l'alto): $p(1 \times 4)$ - $\text{SnO}_x/\text{Pt}(110)$, $c(2 \times 4)$ - $\text{SnO}_x/\text{Pt}(110)$, $c(4 \times 2)$ - $\text{SnO}_x/\text{Pt}(110)$. $h\nu=125\text{eV}$

L'analisi stechiometrica viene compiuta valutando il rapporto tra l'area dei doppietti **d,e** ed **f** relativi allo stagno presente nell'ossido e l'area del picco **Ox** relativo all'O 2s sottratti di un fondo di tipo *shirley* e normalizzati tenendo conto delle differenti sezioni d'urto elettroniche per l'energia del fotone incidente. E' opportuno far notare che, data la stretta vicinanza in energia di legame dei picchi in esame, molti effetti connessi alla tecnica utilizzata (diffrazione e cammino libero

medio) che potrebbero portare ad un errore del calcolo, diventano trascurabili. I dati calcolati relativi ai picchi sono riassunti in tabella 10.1 e tabella 10.2.

Da una prima osservazione, risulta evidente come vi sia una stretta relazione tra le fasi $c(2 \times 4)$ e $c(4 \times 2)$: i doppietti presenti per quanto di intensità relativa differente cadono alle stesse energie di legame. Un altro dettaglio importante è l'area del picco **f**, ovvero la componente più ossidata tra quelle presenti, che in entrambe le fasi mantiene la stessa intensità. Le altre componenti **d** ed **e** crescono invece di intensità nella fase $c(4 \times 2)$ assieme al picco **Ox** di pari passo con la densità superficiale delle protrusioni. Il centroide del picco **Ox** varia tra le due fasi indicando un cambiamento nella proporzione degli ossidi presenti. L'unico doppietto tra quelli dello stagno ad avere un rapporto minoritario rispetto all'ossigeno è il picco **f** che è anche il più ossidato tra quelli presenti: possiamo supporre che **f** provenga dallo stagno delle protrusioni, ovvero alla porzione di stagno ossidato maggiormente superficiale. I picchi **d** ed **e** vengono di conseguenza attribuiti a Sn sito all'interfaccia tra il substrato di lega e le protrusioni.

Fase $c(2 \times 4)$	Area Normalizzata	BE
O_{2s} (Ox)	43078353	21.42
Sn_{4d} (d)	105265273	25.48
Sn_{4d} (e)	102134503	25.96
Sn_{4d} (f)	28378853	26.32

Tabella 10.1: Parametri dei picchi 2s dell'ossigeno e 4d dello stagno per il calcolo del rapporto Ossigeno/Stagno nella fase $c(2 \times 4)$.

Fase $c(4 \times 2)$	Area Normalizzata	BE
O_{2s} (Ox)	64938222	21.84
Sn_{4d} (d)	105265273	25.48
Sn_{4d} (e)	197311605	25.94
Sn_{4d} (f)	25425054	26.50

Tabella 10.2: Parametri dei picchi 2s dell'ossigeno e 4d dello stagno per il calcolo del rapporto Ossigeno/Stagno nella fase $c(4 \times 2)$.

10.3 Conclusioni

In questo capitolo abbiamo presentato i risultati ottenuti dallo studio della deposizione di film sottili stagno metallico e di ossido di stagno sulla superficie (110) di un cristallo di platino. L'indagine compiuta ha permesso di comprendere stabilità e trasformazioni che avvengono sulla superficie di un catalizzatore portato da temperatura ambiente ad elevate temperature di esercizio. L'alta temperatura ha permesso di individuare una nuova fase di lega bimetallica superficiale con periodicità $p(4 \times 1)$ della quale, grazie alla sinergia tra STM, analisi della struttura elettronica tramite XPS e simulazioni computazionali, è stato possibile ipotizzare la struttura a livello atomico. L'ossidazione dello stagno superficiale ha portato a due differenti fasi con periodicità $c(4 \times 2)$ o $c(2 \times 4)$ a seconda dei parametri di deposito ed annealing, entrambe caratterizzate dalla estesa presenza di *quantum dots* di ossido di stagno. In particolare i *quantum dots* della fase $c(2 \times 4)$ hanno evidenziato un elevatissima mobilità superficiale che li fa assimilare al comportamento di un gas solido bidimensionale. Di entrambi gli ossidi è stata compiuta un'indagine XPS che ha sottolineato come dal punto di vista della struttura elettronica, le due fasi esponano tratti comuni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Hamnett and G.L. Throughton, Chem. & Indust. 6 (1992) 480.
- [2] A. Hamnett and B.J. Kennedy, Electrochim. Acta 33 (1988) 1613.
- [3] M. Hoheisel, J. Kuntze, S. Speller, A. Postnikov, W.Heiland, I. Spolveri, U. Bardi, Phys. Rev. B 60 (1999) 2033
- [4] H. L. Skriver, Phys. Rev. B 14 (1976) 5187
- [5]: E. Janin, H. von Schenck, S. Hellden, O. Tjernberg, U.O. Karlsson, M. Gothelid, Surf. Sci. 515 (2002) 462-470
- [6]: I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 013705
- [7]: M. Hoheisel, S. Speller, J. Kuntze, A. Atrei, U. Bardi and W. Heiland, Phys. Rev. B 63 (2001) 245403

[8]: U. Bardi, L. Pedocchi, G. Roviada, A.N. Haner, P.N. Ross, Plenum Press, New York (1991) 393

[9]: N. Mårtensson, A. Stenborg, O. Björneholm, A. Nilsson, J.N. Andersen, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1731

[10]: G. Kaindl, T.-C. Chiang, D.E. Eastman, F.J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1808

[11]: M. Hoheisel, S. Speller, A. Atrei, U. Bardi and G. Roviada, Phys. rev. B 71 (2005) 035410

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la fondazione Ca.Ri.Pa.Ro. per il finanziamento di 3 anni di borsa di studio per questo dottorato.

Un sincero ringraziamento va anche a mia moglie, alla mia famiglia ed ai miei colleghi attuali e precedenti per il sostegno.