

**POLITECNICO DI MILANO**

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di laurea specialistica in Ingegneria Nucleare



**Microscopia e spettroscopia a effetto  
tunnel di nanostrutture di Fe sulla superficie Au(111)**

Relatore: Dott. Andrea Li Bassi

Correlatori: Dott. Matteo Passoni

Dott. Fabio Donati

Laureando:  
Alexander Mairov  
matr. 721161

Anno Accademico 2008-2009

*Alla mia famiglia*

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1	Dispositivi spintronici: esempio di un'applicazione . . . . .	2
1.2	Il sistema Fe/Au(111) . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Microscopia e spettroscopia ad effetto tunnel</b>	<b>8</b>
2.1	Principio e modalità di funzionamento dell'STM . . . . .	9
2.2	Teoria elementare dell'effetto tunnel . . . . .	11
2.3	Teoria delle perturbazioni applicata all'effetto tunnel . . . . .	13
2.4	Spettroscopia a scansione per effetto tunnel . . . . .	16
2.5	STM polarizzato in spin: SP-STM . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Apparato sperimentale</b>	<b>20</b>
3.1	Apparato STM . . . . .	20
3.2	Il sistema da vuoto . . . . .	23
3.3	Camera di preparazione delle superfici . . . . .	24
3.3.1	Punte STM . . . . .	26
3.3.2	Sistema di controllo . . . . .	27
3.3.3	Amplificatore Lock-in . . . . .	28
3.4	Preparazione dei campioni . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Cluster metallici supportati su substrati metallici</b>	<b>31</b>
4.1	Introduzione . . . . .	31
4.2	Stati superficiali: cenni . . . . .	31
4.3	La struttura dell'Au(111) . . . . .	34
4.3.1	Nucleazione ai gomiti della superstruttura dell'Au(111) . . . . .	35
4.4	Cluster metallici depositati su superfici metalliche . . . . .	36
4.5	Cobalto su Cu(111) . . . . .	37
4.6	Cobalto su Au(111) . . . . .	40
4.7	Crescita e morfologia di isole di Fe su Au(111) . . . . .	42
4.8	Proprietà magnetiche di isole del ferro depositato su Au(111) . . . . .	45
4.8.1	Proprietà magnetiche di isole di Fe su Au(111) . . . . .	45
4.8.2	Proprietà di film sottili di Fe depositati per evaporazione . . . . .	47
4.9	Obiettivi della tesi . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Caratterizzazione STM-STs di isole di Fe depositate su Au(111)</b>	<b>49</b>
5.1	Crescita e morfologia delle isole di Fe . . . . .	50
5.2	Proprietà elettroniche delle isole di Fe . . . . .	55
5.2.1	Proprietà spettroscopiche locali: curve dI/dV . . . . .	57
5.2.2	Analisi delle mappe di conducibilità differenziale . . . . .	61

---

5.3	Discussione . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Conclusioni e prospettive</b>	<b>69</b>

# Premessa

Il lavoro effettuato in questa tesi é rivolto allo studio, mediante analisi di microscopia e spettroscopia a scansione per effetto tunnel, della morfologia di crescita e delle proprietà elettroniche di isole di ferro nanostrutturate, depositate per evaporazione termica sulla superficie Au(111) ricostruita. La nostra attenzione é stata rivolta a questo sistema in virtù delle sue particolari proprietà magnetiche, che variano in funzione della quantità di ferro depositato sulla superficie; questa sua caratteristica ne fa un modello nello studio di sistemi magnetici nanostrutturati.

L'interesse nell'indagine delle proprietà fisiche di specifici sistemi a scala nanometrica nasce dalla necessità, sempre piú sentita negli ultimi anni, non solo di sviluppare applicazioni tecnologiche che possano basarsi su dispositivi di dimensione sempre piú ridotta, ma anche sulla possibilità di ottenere materiali nanostrutturati con nuove proprietà: scendendo infatti a limiti di grandezza nanometrici, si ottengono materiali con proprietà fisiche, chimiche e biologiche differenti dai materiali bulk. Il numero delle applicazioni nelle quali si fa uso di dispositivi nanostrutturati é davvero notevole a seconda delle caratteristiche dei materiali assemblati e riguarda campi molto diversi come la biologia molecolare, la chimica, la scienza dei materiali, la fisica (sia applicata che di base) e l'ingegneria.

Con il termine *nanotecnologia* si indica la progettazione, la caratterizzazione, la produzione e l'applicazione di strutture, sistemi e dispositivi ottenuti manipolando la forma e la dimensione dei costituenti a scale nanometriche. Negli ultimi anni le nanotecnologie sono diventate uno dei settori di ricerca di avanguardia nel campo della fisica, della chimica, dell'ingegneria e della biologia. Fra i campi in cui si stanno facendo grandi progressi rientra la spintronica, altrimenti nota anche come magnetoelettronica. La spintronica é il campo dell'elettronica fondata sullo spin, e deriva il suo nome dalla contrazione dei termini inglesi *Spin Based Electronics*. Dal punto di vista scientifico la spintronica studia le strutture elettroniche e di spin dei diversi materiali, per trovare applicazioni nella tecnologia di memorizzazione dati ed elaborazione di informazioni: essa si presenta quindi come un connubio tra elettronica e magnetismo, nel quale la codifica binaria viene affidata allo spin anziché alla modulazione della carica elettrica.

Lo sviluppo di applicazioni nell'ambito della nanotecnologia e la conseguente necessità di indagare le proprietà dei sistemi utilizzati alla scala nanometrica, ha portato alla nascita di tecniche ottimali per riuscire in questo intento. I sistemi modello che vengono studiati in quest'ottica sono generalmente costituiti da film sottili o da aggregati nanometrici (*isole*) supportati su specifiche superfici e, fra tutti gli strumenti esistenti per lo studio di queste ultime, quello che permette di ottenere la maggiore risoluzione spaziale é il microscopio a scansione per effetto tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*). Questo microscopio, oltre a permettere di studiare la topografia delle superfici di materiali metal-

lici o semiconduttori a livello atomico, permette anche di studiarne le relative proprietà elettroniche superficiali locali (LDOS, *Local Density Of States*) nell'intorno dell'energia di Fermi, sia per quanto riguarda gli stati occupati, sia per quanto riguarda gli stati non occupati, con una tecnica chiamata spettroscopia a scansione per effetto tunnel (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*). Uno degli aspetti più interessanti della spettroscopia a effetto tunnel, rispetto alle altre tecniche di spettroscopia, è la sua elevatissima risoluzione spaziale, che consente di determinare le proprietà elettroniche dei diversi siti atomici.

Il principio di funzionamento dell'STM è l'effetto tunnel quantistico: avvicinando una punta metallica ad una superficie metallica o semiconduttrice a distanze dell'ordine degli Å, e applicando fra esse una differenza di potenziale, si osserva un passaggio di corrente fra i due elettrodi. La corrente di tunnel rappresenta il parametro fondamentale della misura, attraverso il quale è possibile determinare le proprietà morfologiche ed elettroniche del sistema studiato.

In questo lavoro di tesi abbiamo studiato, mediante analisi STM-STs, le proprietà morfologiche e di crescita e le proprietà elettroniche superficiali di isole nanostrutturate di ferro, depositate per evaporazione termica sulla superficie Au(111) ricostruita. Come substrato è stato scelto l'Au(111) in ragione della sua speciale ricostruzione superficiale, nota in letteratura come *herringbone reconstruction* e caratterizzata dalla presenza di larghe terrazze piatte, ideali per gli studi STM. Nel dettaglio si notano coppie di binari paralleli, che curvano di  $120^\circ$  in corrispondenza del cambiamento di orientazione del dominio reticolare, dando vita a siti particolari, chiamati *gomiti* o *kinks*, che possono fungere da centri di nucleazione preferenziale. Quando infatti il ferro viene depositato su questa superficie nuclea su questi siti, disponendosi secondo array paralleli di isole, allineati lungo la direzione  $[11\bar{2}]$ . Il sistema che si ottiene possiede un ordine magnetico peculiare, che cambia inoltre in funzione della quantità di ferro presente sulla superficie. In letteratura è stato già riportato che l'asse di magnetizzazione dolce delle isole passi dall'essere prima *in-plane*, poi *out-of-plane*, per poi tornare ad essere nuovamente *in-plane*, mentre il sistema passa dall'essere costituito prima da isole separate (per ricoprimento inferiori a  $\sim 0.4$  ML), poi da strutture 1-D (1 ML), e infine da un film in fase bcc del tipo Fe-bulk (3.0 ML) [1]. È stato ipotizzato che l'origine delle proprietà magnetiche del sistema sia da ricercarsi nella struttura delle isole a livello atomico e alle loro proprietà elettroniche [2]. Tuttavia in letteratura manca del tutto un'analisi delle proprietà elettroniche locali (LDOS, *Local Density Of States*) del sistema, fondamentali da conoscere in quanto intimamente legate alle proprietà magnetiche.

Per questo motivo il presente lavoro di tesi è incentrato sullo studio delle proprietà elettroniche locali del sistema Fe/Au(111) e delle loro relazioni con la morfologia delle isole. Nella prima parte del lavoro abbiamo caratterizzato la morfologia delle isole e la dinamica di crescita nelle prime fasi (a bassi ricoprimenti, fra 0.06 e 0.5 ML); nella seconda, effettuando misure a diverse temperature abbiamo indagato le proprietà elettroniche, sia di isole costituite da un solo layer di ferro, sia di isole costituite da due layer. Abbiamo in seguito studiato come si modificano le proprietà elettroniche all'interno delle isole monolayer, passando dal centro alla periferia, e ne abbiamo caratterizzato anche il bordo; infine abbiamo analizzato le proprietà elettroniche di isole monolayer in funzione della temperatura (25 – 300 K).

Il lavoro é organizzato nel modo seguente:

- Capitolo 1 - Introduzione: si introduce l'argomento di questo lavoro di tesi e l'interesse nello studio di strutture magnetiche nanometriche, in funzione anche delle principali applicazioni a cui possono andare incontro
- Capitolo 2 - Microscopia e spettroscopia ad effetto tunnel: viene introdotta la microscopia ad effetto tunnel e in seguito si descrivono il principio e le modalitá di funzionamento dell'STM. Infine si analizzano i principali aspetti teorici che stanno alla base del suo funzionamento, si dá una descrizione dell'effetto tunnel, viene presentata una descrizione analitica della corrente di tunnel e dei principi di base della spettroscopia ad effetto tunnel
- Capitolo 3 - Apparato sperimentale: si dá una descrizione dell'apparato sperimentale utilizzato in questo lavoro tesi e delle sue principali funzionalitá, e si descrivono le procedure utilizzate per la preparazione di punte e campioni utilizzati in questo lavoro
- Capitolo 4 - Cluster metallici supportati su substrati metallici: si dá un resoconto di alcuni studi presenti in letteratura che possono essere d'aiuto per la comprensione di alcune proprietá del sistema da noi studiato; si presentano inoltre i risultati giá noti in letteratura riguardanti il nostro sistema
- Capitolo 5 - Caratterizzazione STM-STs di isole di Fe depositate su Au(111): questo capitolo costituisce il nucleo centrale del lavoro e in esso si presentano e in seguito si commentano i risultati sperimentali ottenuti
- Capitolo 6 - Conclusioni e prospettive: si riassumono i risultati ottenuti e presentati al Capitolo 5, e si indicano quali potrebbero essere le naturali estensioni di questo studio

# Capitolo 1

## Introduzione

L'interesse nell'indagine delle proprietà fisiche di specifici sistemi a scala nanometrica nasce dalla necessità, sempre più sentita negli ultimi anni, non solo di sviluppare applicazioni tecnologiche che possano basarsi su dispositivi di dimensione sempre più ridotta, ma anche sulla possibilità di ottenere materiali nanostrutturati con proprietà molto differenti dai loro corrispettivi bulk. Il numero delle applicazioni nelle quali si fa uso di dispositivi nanostrutturati è davvero notevole a seconda delle caratteristiche dei materiali assemblati, e riguarda campi molto diversi come la biologia molecolare, la chimica, la scienza dei materiali, la fisica (sia applicata che di base) e l'ingegneria.

Un sistema nanometrico è costituito generalmente da  $10 - 10^5$  atomi: a questi limiti di grandezze ci troviamo in una sorta di via di mezzo tra le proprietà di bulk del materiale e le dimensioni tipiche molecolari. I materiali nanostrutturati presentano proprietà radicalmente diverse da quelle dei materiali allo stato massivo; in generale queste differenze dipendono da due effetti caratteristici: i) un deciso incremento della superficie d'interfaccia e ii) effetti di confinamento quantistico.

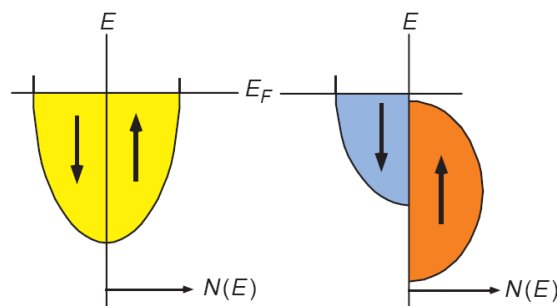
i) Il cambiamento nelle proprietà del materiale all'aumentare della superficie d'interfaccia, relativamente al volume, può essere spiegato considerando che l'interfaccia ha proprietà diverse da quelle della massa del materiale: un suo aumento quindi si traduce in un cambiamento delle proprietà del materiale. Questo incremento è auspicabile in tutte quelle applicazioni nelle quali il rapporto superficie attiva-volume diventa determinante, si pensi ad esempio al caso della catalisi chimica, nella quale i materiali nanostrutturati trovano grandi applicazioni per migliorare l'efficienza di specifiche reazioni. ii) Per quel che concerne l'effetto di confinamento quantistico, quando si scende a dimensioni nanometriche le proprietà ottiche, magnetiche ed elettroniche cambiano radicalmente. Riducendo le dimensioni fino a raggiungere quelle tipiche delle *isole*, a causa del basso numero di atomi presenti nel singolo aggregato e del suo volume ridotto, si manifesta una discretizzazione dei livelli energetici (quantizzazione) degli elettroni, che dipenderà dalle dimensioni dell'isola, a differenza di quello che succede in un solido macroscopico: il fenomeno è denominato *quantum size effect* e da questa discretizzazione nascono caratteristiche del tutto nuove e diverse da quelle tipiche del materiale bulk.

Uno dei campi nei quali si cerca sempre più sia la riduzione delle dimensioni, sia la comparsa di proprietà fisiche peculiari è la spintronica; tradizionalmente infatti tutti i dispositivi elettronici commerciali sono basati sul movimento, determinato da un campo elettrico, o sulla diffusione, dei portatori di carica presenti in materiali semiconduttori.



Con la spintronica invece i dispositivi vengono progettati in modo tale che si produca un'interazione tra un campo magnetico esterno alla struttura e i portatori che fluiscono al suo interno.

Di fatto l'inizio della spintronica é considerato la scoperta nel 1988 della magnetoresistenza gigante (GMR, *Giant Magneto-Resistance*) [3, 4], un effetto quantistico in virtú del quale alcuni sistemi variano molto sensibilmente la propria resistenza elettrica in presenza di un campo magnetico (nella scoperta originale del fenomeno la variazione della resistenza registrata é stata pari all'80%[3]). La GMR é un esempio di trasporto elettronico polarizzato in spin, fenomeno che si osserva in tutti quei materiali che possiedono uno squilibrio negli spin della popolazione elettronica al livello di Fermi (Figura 1.1).

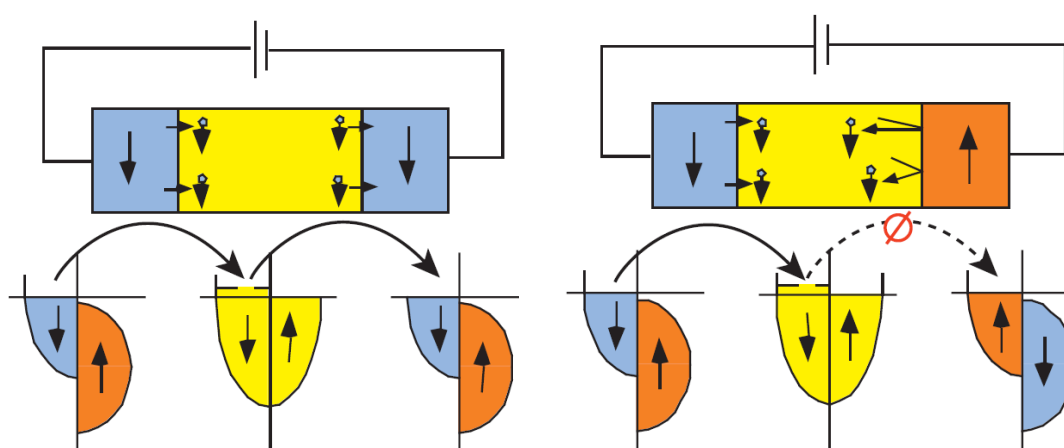


**Figura 1.1:** Rappresentazione schematica della densità di stati elettronici  $N(E)$  per a) un metallo normale e per b) un metallo ferromagnetico (da *Ref.* [5])

Questo squilibrio ha origine di solito nei ferromagneti, che possiedono un asse di magnetizzazione preferenziale; rispetto a quest'asse gli spin degli elettroni possiedono solo due possibili stati, *up* o *down*: il numero degli stati *up* é praticamente uguale al numero degli stati *down*, ma gli stati sono spostati in energia uno rispetto all'altro. Questo squilibrio comporta un diverso riempimento delle bande ed é quindi all'origine del momento magnetico totale del materiale, e può anche dar luogo ad un diverso numero di portatori spin-up e spin-down al livello di Fermi, e ad una loro diversa mobilità: queste differenze a loro volta possono portare ad osservare correnti polarizzate in spin [5]. Il successo nell'utilizzo di questi materiali in applicazioni pratiche dipende dalla comprensione che si ha delle interazioni fondamentali dello spin nei materiali allo stato solido, cosí come del ruolo che hanno la dimensionalità, i difetti e la struttura a bande dei semiconduttori nel modificare tali dinamiche [6]. Nel Par. 1.1 si descriverá brevemente il principio di funzionamento di un dispositivo spintronico che si basa sulla GMR: la testina di lettura dei moderni dischi rigidi.

## 1.1 Dispositivi spintronici: esempio di un'applicazione

La GMR si osserva in sistemi composti da film sottili di strati alternati di materiali ferromagnetici e materiali non magnetici. Quando i momenti magnetici nei ferromagneti sono antiparalleli, i fenomeni di scattering spin-dipendenti dei portatori sono massimi, di conseguenza é massima anche la resistenza del dispositivo; viceversa essa é minima quando i momenti dei ferromagneti sono paralleli (Figura 1.2).



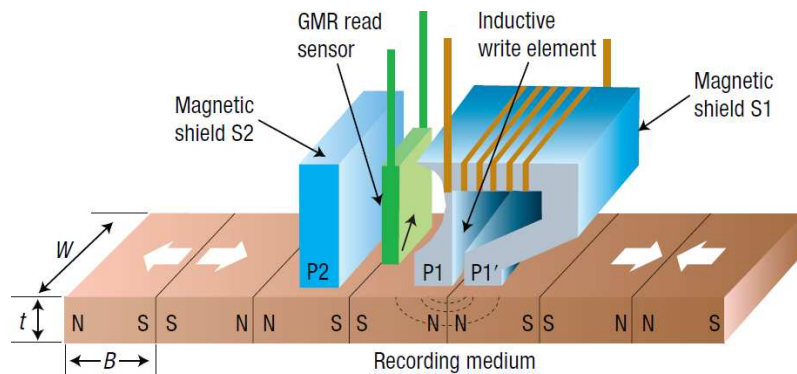
(a) Rappresentazione schematica del trasporto polarizzato in spin fra due ferromagneti fra i quali è posto un metallo non magnetico: quando i momenti magnetici dei due ferromagneti sono allineati la resistenza del circuito è minima.

(b) Rappresentazione schematica del trasporto polarizzato in spin fra due ferromagneti fra i quali è posto un metallo non magnetico: quando i momenti magnetici sono antiparalleli la resistenza del circuito è massima.

**Figura 1.2:** Rappresentazione schematica di un trasporto di carica polarizzato in spin (da Ref. [5]).

Una delle principali applicazioni nella quale si sfrutta il fenomeno della magnetoresistenza gigante è costituita dalle testine di lettura degli hard disk, utilizzando elementi sensibili a variazioni del campo magnetico: in questo caso il campo magnetico modulante, o meglio il gradiente di campo magnetico, è fornito dai bit di dati registrati sulla superficie di un disco in rotazione. In passato la lettura dell'informazione veniva affidata a testine induttive, avvolgimenti di rame miniaturizzati in grado di rilevare la variazione del flusso del campo magnetico statico al transitare della testina tra un bit ed il successivo, secondo il principio di induzione magnetica. L'evoluzione apportata dalla spintronica è stata la testina magnetoresistiva, basata su un dispositivo, chiamato *spin-valve*, in grado di variare resistenza al mutare dell'intensità del campo magnetico. Il principio di funzionamento basilare di questo dispositivo è rappresentato in Figura 1.2(a).

Il dispositivo è progettato in modo tale che il momento magnetico di uno dei due ferromagneti sia molto difficile da invertire, mentre quello dell'altro sia facile (*soft*): il momento magnetico *soft* quindi agisce come una valvola di controllo ed è sensibile ad una manipolazione da un campo magnetico esterno. La struttura della testina è ingegnerizzata in modo che le linee di flusso magnetico si chiudano su di un sensore che offre al passaggio di corrente una resistenza variabile, a seconda che sia stato registrato un 1 logico oppure uno 0 logico. Nonostante non sia presente un campo magnetico all'interno del dominio su cui è registrata l'informazione, è ai bordi dei domini di due aree con magnetizzazione opposta, dove esistono poli magnetici non compensati, che nascono campi magnetici che si estendono al di fuori del materiale: dove la testa di due domini si incontra, i poli non compensati sono positivi, e si genera un campo magnetico uscente; dove invece si incontrano due code del dominio, i poli non compensati sono negativi, e si generano campi magnetici che rientrano nella superficie. È a questi campi magnetici che è sensibile la testina di lettura GMR. L'elemento è ingegnerizzato in modo tale il momento magnetico *soft* risenta della presenza del campo magnetico e, cambiando orientazione, faccia aumentare o diminuire la resistenza dell'intero componente: misurando la variazione di resistenza è possibile leggere l'informazione registrata.



**Figura 1.3:** Testa di lettura magnetoresistiva di un disco rigido del tipo introdotto da IBM nel 1991. Ad un elemento induttivo che serve per la registrazione delle informazioni si aggiunge un elemento magnetoresistivo necessario per la lettura; le distanze  $P1-P1'$  e  $P1-P2$  definiscono le distanze di scrittura e lettura, dalle quali dipende la minima dimensione dei domini magnetici  $B$ . Oggi  $B$  è dell'ordine dei 30 nm e  $W$  (spessore del dispositivo) è dell'ordine dei 100 nm, anche se i domini sono orientati in maniera differente (da Ref. [7]).

La memorizzazione dell'informazione avviene invece su un supporto ferromagnetico ed è possibile grazie all'orientazione della magnetizzazione dei domini di Weiss; essa richiede l'ingegnerizzazione di una barriera di energia fra due possibili orientazioni, in grado di impedire una sua inversione per effetti termici: questa barriera è chiamata *anisotropia magnetica*. I contributi che giocano un ruolo fondamentale nella sua determinazione sono diversi: esiste un contributo dovuto all'anisotropia di forma, che nasce da interazioni magnetostatiche del tipo dipolo-dipolo, un contributo detto di anisotropia magnetocristallina, che deriva da interazioni spin-orbita fra gli spin degli elettroni ed il reticolo circostante, e un contributo che deriva da effetti di superficie, determinati da una rottura della simmetria traslazionale [7]. Per stipare una quantità sempre maggiore di dati, è necessario ridurre il numero di domini che concorrono alla definizione di un singolo bit e/o la riduzione dell'area di un singolo dominio magnetico. L'evoluzione continua di questa tecnologia si sta ormai avvicinando al limite inferiore tollerabile: quando infatti il numero di domini che definiscono un singolo bit si avvicina all'unità e la loro area è dell'ordine di pochi nanometri quadri, l'energia termica del sistema diventa paragonabile all'energia magnetica ed è sufficiente un tempo brevissimo a far invertire il verso della magnetizzazione del dominio, perdendo in questo modo l'informazione contenuta. Questo limite è legato ad un fenomeno magnetico, il *superparamagnetismo*.

Il superparamagnetismo è una forma di magnetismo che si osserva in sistemi costituiti da cluster ferromagnetici o ferrimagnetici; quando le dimensioni delle isole sono sufficientemente piccole, la magnetizzazione del cluster può cambiare spontaneamente direzione a causa dell'agitazione termica: il tempo che intercorre fra due transizioni è detto tempo di rilassamento di Néel. In assenza di un campo magnetico esterno e per tempi sufficientemente lunghi (molto maggiori del tempo di rilassamento di Néel), la magnetizzazione del sistema è mediamente nulla: i cluster sono in uno stato superparamagnetico. In questo particolare stato comunque un campo magnetico è in grado di magnetizzare i cluster, similmente a come accade per un paramagnete, anche se la suscettività magnetica dei superparamagneti è decisamente superiore. Al di sotto di una temperatura di *bloccaggio* è possibile ridurre l'agitazione termica e congelare la magnetizzazione dei singoli cluster. Se le dimensioni dei cluster e in generale dei costituenti diventano troppo piccole, oltre

la temperatura di bloccaggio essi perdono le informazioni magnetiche contenute in essi: per poter ottenere una diffusione di grande portata di questi dispositivi é necessario che possano lavorare a temperature ordinarie.

Se per leggere le informazioni l'effetto utilizzato é la già citata magnetoresistenza gigante, per scrivere informazioni si utilizza un campo magnetico. Quando le dimensioni del bit però iniziano ad essere eccessivamente piccole, modificarne la magnetizzazione può andare a modificare anche la magnetizzazione dei bit vicini, a causa del carattere non locale del campo magnetico, e andare così a distruggere accidentalmente l'informazione salvata. Una soluzione proposta per il prossimo futuro infatti potrebbe essere la sostituzione del campo magnetico nella scrittura dei dati con una corrente polarizzata in spin [8], che localmente esercita una forza torcente, la quale permette di invertire la magnetizzazione del singolo dominio magnetico, come é stato proposto teoricamente [9] e dimostrato sperimentalmente per nanocolonne prodotte tramite litografia [10, 11]. Seguendo lo stesso principio si potrebbero utilizzare correnti di intensità più elevata per allineare un bit, e quindi salvare un'informazione, e con una corrente di intensità inferiore l'informazione salvata potrebbe anche essere letta, misurando la magnetoresistenza. Per tutti questi motivi negli ultimi anni l'interesse nello studio della fisica di base di questi sistemi si é accresciuto, e sono state anche sviluppate nuove metodologie per indagare le caratteristiche morfologiche, elettroniche e magnetiche di questi sistemi.

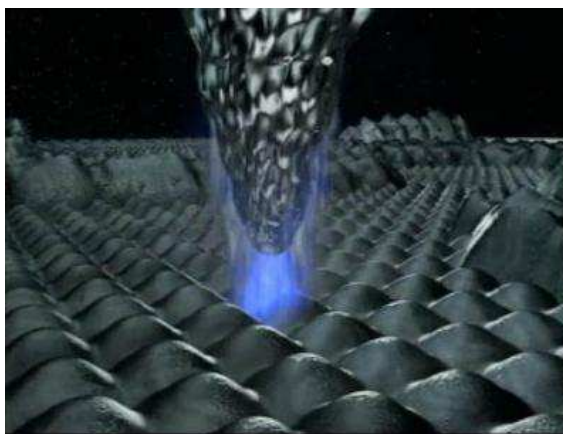
Per ottenere quindi in futuro un miglioramento di queste tecnologie é necessario che si giunga ad una comprensione più approfondita dei fenomeni nanomagnetici, e in quest'ottica negli ultimi anni lo studio di sistemi magnetici nanostrutturati suscita un interesse sempre crescente.

## 1.2 Il sistema Fe/Au(111)

Il sistema studiato in questo lavoro di tesi é costituito da isole di ferro nanostrutturate, depositate per evaporazione termica sulla superficie Au(111) ricostruita: esso costituisce un sistema magnetico ideale. La superficie (111) dell'oro infatti, possiede una caratteristica ricostruzione superficiale nota come *herringbone reconstruction*, caratterizzata dalla presenza di larghe terrazze piatte, separate da step monoatomici. Nel dettaglio si osservano di coppie di binari paralleli, che curvano di  $120^\circ$  in corrispondenza del cambiamento di orientazione del dominio reticolare, dando vita a siti particolari, chiamati *gomiti* o *kinks* che, nel caso ad esempio della deposizione di ferro, fungono da siti di nucleazione preferenziale. In questo modo il ferro forma array paralleli di isole (regolari), allineate lungo la direzione  $[11\bar{2}]$ . Il sistema é inoltre caratterizzato da un preciso ordine magnetico, che dipende dal grado di ricoprimento del ferro. In letteratura é già stato riportato che l'asse di magnetizzazione delle isole passi dall'essere prima *in-plane*, all'essere *out-of-plane* per poi tornare ad essere *in-plane*, mentre il sistema passa dall'essere costituito rispettivamente prima da isole separate (per coverage inferiori a  $\sim 0.4$  ML), poi da strutture 1-D (1 ML), e infine da un film in fase bcc del tipo Fe-bulk [1]. É stato ipotizzato che l'origine delle proprietà magnetiche del sistema sia da ricercarsi nella struttura delle isole a livello atomico, ed alle loro proprietà elettroniche [2]. Tuttavia in letteratura manca del tutto un'analisi delle proprietà elettroniche locali (LDOS, *Local Density Of States*), fondamentali, come appena detto, per riuscire a comprendere l'origine delle proprietà di

questo sistema.

Fra i metodi di indagine piú importanti nello studio delle proprietá di superfici metalliche e semiconduttrici si trovano gli studi di microscopia e spettroscopia a scansione per effetto tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy* e STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*). La microscopia ad effetto tunnel infatti, fra tutte le tecniche SPM (*Scanning Probe Microscopy*), che sono tecniche che permettono di indagare le superficie di un sistema tramite la sua scansione per mezzo di una sonda, é quella che permette di ottenere la massima risoluzione spaziale. Essa sfrutta come principio di funzionamento l'effetto tunnel quantistico: avvicinando una punta metallica ad una superficie metallica o semiconduttrice a distanze dell'ordine degli Å e applicando fra esse una differenza di potenziale, si osserva un passaggio di corrente elettronica fra i due elettrodi (Figura 1.4).



**Figura 1.4:** Illustrazione della scansione di una superficie da parte di una punta STM: applicando un differenza di potenziale fra una punta opportuna ed una materiale metallico o semiconduttore posti a distanza molto ravvicinata, si genera una corrente di tunnel.

La corrente di tunnel rappresenta il parametro fondamentale della misura, attraverso il quale é possibile determinare le proprietá morfologiche ed elettroniche del sistema studiato. Uno degli aspetti piú interessanti della spettroscopia per effetto tunnel, rispetto alle altre tecniche di spettroscopia, é la sua elevatissima risoluzione spaziale, che consente di determinare le proprietá elettroniche dei diversi siti atomici nell'intorno dell'energia di Fermi, e di indagare sia gli stati occupati sia gli stati non occupati.

Utilizzando punte magnetiche si possono indagare anche le proprietá di sistemi magnetici, tramite tecniche chiamate microscopia e spettroscopia a scansione per effetto tunnel polarizzate in spin (SP-STM/STS, *Spin Polarized Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy*); queste sono le uniche due tecniche che permettono di studiare, mediante un normale apparato STM e attraverso delle punte con opportune caratteristiche magnetiche, la magnetizzazione di nanostrutture fino alla scala atomica.

Questo lavoro di tesi é stato rivolto allo studio mediante analisi di microscopia e spettroscopia a scansione per effetto tunnel (STM-STs), della morfologia di crescita e delle proprietá elettroniche di isole di ferro nanostrutturate, depositate per evaporazione termica sulla superficie Au(111) ricostruita. Effettuando misure a diverse temperature e con diverse punte, abbiamo indagato le proprietá elettroniche sia di isole costituite da un solo

---

layer di ferro, sia di isole costituite da due layer; inoltre abbiamo studiato come si modificano le proprietà elettroniche all'interno di isole monolayer (passando dal centro alla periferia dell'isola), e caratterizzato anche le proprietà elettroniche del bordo isola. Uno studio di questo tipo é importante per definire le proprietà elettroniche del sistema con un'elevata risoluzione spaziale, correlandole alla morfologia della isole, ottenendo quindi informazioni essenziali per proseguire con altri sulle proprietà magnetiche, intimamente legate e connesse a quelle elettroniche.

## Capitolo 2

# Microscopia e spettroscopia ad effetto tunnel

La microscopia a scansione di sonda (SPM, *Scanning Probe Microscopy*) é, ai giorni nostri, una delle piú potenti tecniche di ricerca disponibili per indagare, tramite l'interazione fra una sonda ed il campione, la topografia e le proprietá locali di diversi tipi di superfici con un'elevata risoluzione spaziale. Le tecniche SPM utilizzano dei dispositivi piezoelettrici per variare con estrema precisione la posizione della sonda (in genere una punta) in interazione con la superficie del campione; il segnale prodotto da tale interazione viene poi elaborato per ricostruire la morfologia della superficie. A seconda dei fenomeni fisici su cui si basa l'interazione punta-campione si distinguono due famiglie di tecniche di microscopia: STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) e SFM (*Scanning Force Microscopy*).

Per quanto riguarda le tecniche SFM un'ulteriore distinzione puó essere fatta sulla base della natura dell'interazione fra sonda e campione e quindi del segnale: si ha l'AFM se la forza é di natura interatomica, l'MFM se la forza é di natura magnetica e l'EFM se la forza é di natura elettrostatica. Per quanto riguarda l'STM la sonda é una punta acuminata, ottenuta da un filamento di tungsteno (W), di una lega platino-iridio (Pt-Ir) o di altri metalli (cromo ad esempio): l'interazione con il campione avviene grazie al passaggio di una corrente di tunnel. Applicando opportune differenze di potenziale ai piezoelettrici lungo gli assi  $x$  e  $y$  la punta scansiona la superficie nel piano  $x$ - $y$ ; avvicinando invece punta e campione lungo l'asse  $z$  a distanze dell'ordine degli Å, le funzioni d'onda degli stati elettronici di punta e campione si sovrappongono e si genera una conduttanza finita che, mediante l'applicazione una differenza di potenziale, genera una corrente di tunnel. Una delle peculiaritá del microscopio STM é la possibilitá di studiare la densitá locale degli stati elettronici superficiali (LDOS, *Local Density of States*) mediante una misura detta proprio spettroscopia ad effetto tunnel (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*) che é anche possibile effettuare risolta in spin (SP-STs, *Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy*) tramite l'utilizzo di punte di materiale appropriato [12][13]. L'elevata risoluzione spaziale del microscopio STM, sia nell'acquisizione di immagini topografiche, sia nell'acquisizione di spettri LDOS, rende questo tecnica di microscopia importantissima nello studio di numerosi processi fisici superficiali come l'adsorbimento di specie chimiche, la catalisi e lo studio dei primi stadi di crescita di film assemblati da cluster.

In questo capitolo si fornisce una descrizione della tecnica utilizzata in questo lavoro di tesi, l'STM, a partire dal fenomeno quantistico che ne sta alla base, l'effetto tunnel. Si dará poi una descrizione della corrente di tunnel e della sua relazione con la densitá di



stati locali superficiali che permette di effettuare gli studi di spettroscopia.

## 2.1 Principio e modalità di funzionamento dell'STM

Il microscopio STM, grazie alla sua elevata risoluzione spaziale, é in grado di fornire immagini di una superficie solida anche in risoluzione atomica lavorando nello spazio diretto. L'immagine della superficie si ottiene muovendo una punta metallica acuminata lungo la superficie di un campione metallico o semiconduttore, registrando la corrente di tunnel elettronica in funzione della posizione. Il principio di funzionamento che sta alla base dell'STM é l'effetto tunnel; questo é un fenomeno puramente quantistico, dovuto alla natura ondulatoria degli elettroni. In virtú dell'effetto tunnel un elettrone possiede una probabilità non nulla di attraversare una barriera di energia potenziale, pur non avendo un'energia cinetica sufficiente a farlo; tale probabilità é comunque non trascurabile solo su scale atomiche e la corrente di tunnel dipende esponenzialmente da questa distanza. Nel caso dell'STM abbiamo elettroni provenienti da un materiale conduttore che penetrano, attraverso il vuoto, una regione classicamente proibita verso un secondo conduttore. In prima approssimazione si può scrivere infatti [14]:

$$I \propto \exp^{-2kd} \quad (2.1)$$

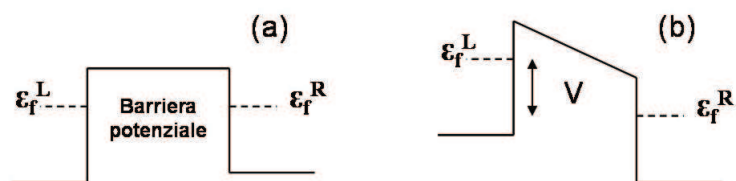
Il parametro  $k$  si determina dal calcolo delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger per un elettrone in presenza di una barriera di energia potenziale. Se si assume una forma rettangolare della barriera si ha:

$$k^2 = \frac{2m(V_b - \varepsilon)}{\hbar^2} \quad (2.2)$$

dove  $\varepsilon$  é l'energia dello stato in cui si trova l'elettrone e  $V_b$  l'altezza della barriera. Per elettroni al livello di fermi  $\varepsilon_f$  e nel caso di potenziale nullo la differenza  $V_b - \varepsilon$  rappresenta la funzione lavoro del campione, ovvero l'energia necessaria per estrarre un elettrone dal materiale. Generalmente il valore della funzione lavoro é attorno a 4-5 eV, pertanto é possibile stimare che  $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ , da cui si osserva che se la distanza fra punta e campione varia di 1 Å, la corrente di tunnel  $I$  varia di un ordine di grandezza. Poiché il fenomeno ha una dipendenza esponenziale con la distanza, solo pochissimi atomi all'apice della punta sono coinvolti dal passaggio di corrente ed é questo il motivo della grande risoluzione dello strumento. Sempre dalla stessa relazione si ricava che distanze ottimali fra punta e campione devono invece essere inferiori al nanometro, in modo da ottenere correnti misurabili, dell'ordine almeno dei pA.

Applicando un differenza di potenziale  $V$  fra due conduttori (Figura 2.1), solo gli stati elettronici che si trovano nell'intervallo di energia eV al di sopra o al di sotto (a seconda segno della tensione) del livello di Fermi  $\varepsilon_f$  contribuiscono alla corrente di tunnel. In Figura 2.1, se la parte sinistra é polarizzata negativamente, gli elettroni che possiedono un'energia  $\varepsilon_f^L$  rappresentano gli stati occupati, e possono effettuare tunneling andando verso gli stati non occupati  $\varepsilon_f^R$  della parte polarizzata positivamente. In questo modo imponendo alla punta un potenziale positivo si vanno ad indagare gli stati elettronici occupati del campione, viceversa se ne studiano gli stati non occupati. La corrente di tunnel é facilmente misurabile per distanze punta-campione fino a decine di Å e, per ottenere informazioni interessanti sulla superficie, bisogna essere in grado di controllare tale distanza con una precisione di 0.05-0.1 Å. Sul piano orizzontale invece per ottenere una risoluzione sufficiente a distinguere i singoli atomi é necessario controllare il movimento della punta con una



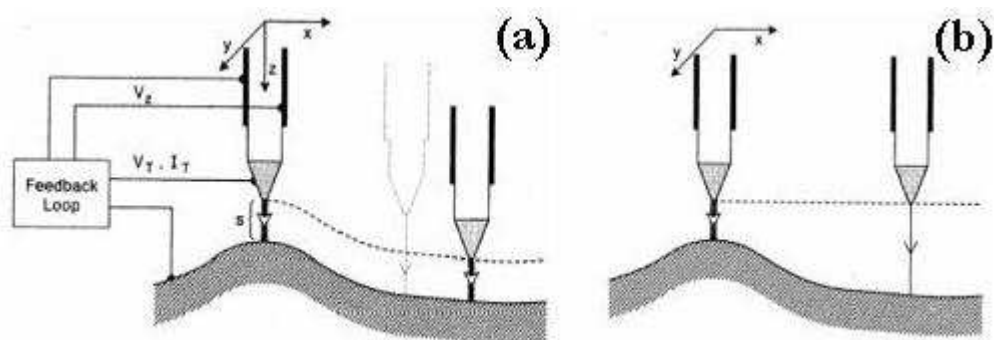


**Figura 2.1:** Schematizzazione della barriera di potenziale fra due superfici per il fenomeno del tunnel in vuoto a) Situazione di equilibrio, i livelli di Fermi di ciascun elettrodo coincidono b) In seguito all'applicazione di un potenziale  $V$  fra i due elettrodi, si produce una situazione di non equilibrio e inizia la trasmissione di elettroni attraverso la barriera.

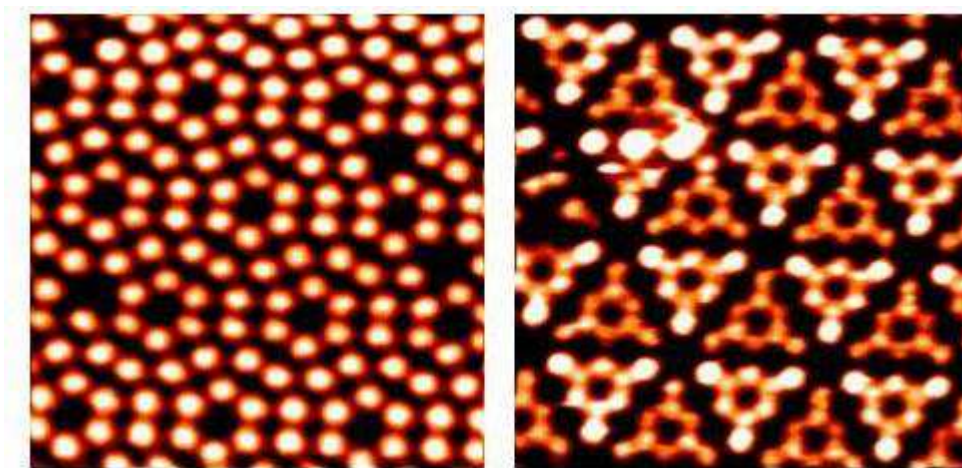
precisione inferiore all'Å.

Esistono due modalità per la scansione della superficie: a *corrente costante* (*CCT*, *Constant Current Mode*) o ad *altezza costante* (*CHM*, *Constant Height Mode*) (Figura 2.2). Nella prima modalità di funzionamento la punta esegue la scansione mantenendo la corrente di tunnel ad un valore fissato e predefinito (dall'operatore) mediante una retroazione ad anello chiuso; durante la scansione quindi essa segue il profilo della superficie: l'immagine ottenuta è legata alla topografia del campione. Nella seconda modalità invece la retroazione è disattivata ed è la quota alla quale la punta scansiona la superficie ad essere costante; in questo modo il dato acquisito durante la misura è la corrente di tunnel per ogni punto della superficie. Questa seconda modalità viene utilizzata soprattutto per scansioni veloci, che forniscono un'immagine qualitativa della topografia superficiale. Per ulteriori dettagli legati agli aspetti strumentali del funzionamento della punta STM si rimanda invece al Par. 3.3.2.

Le immagini topografiche ottenute all'STM non sono sempre di facile interpretazione, in quanto la corrente di tunnel è legata agli stati elettronici della punta e del campione; tali stati a loro volta sono influenzati dalla tensione applicata fra essi: all'STM pertanto risaltano gli stati più sensibili ai bias ai quali si sta lavorando. Un celebre esempio che indica la dipendenza degli stati elettronici in funzione del bias di lavoro è osservabile nella superficie  $7 \times 7$  del Si(111), dove cambiando il segno della tensione cambiano le strutture che si mettono in evidenza all'STM [15](Figura 2.3).



**Figura 2.2:** Le due diverse modalità di funzionamento della punta STM: a sinistra a corrente costante, a destra ad altezza costante.



**Figura 2.3:** Immagini STM della superficie (111) del silicio ricostruita  $7 \times 7$ , ottenute a bias e correnti diverse (-0.57 V e 0.3 nA a sinistra, -1.5 V e 0.41 nA a destra) (da ref. [16]).

Per poter interpretare in modo quantitativo questi aspetti fondamentali dell'STM é necessaria una descrizione teorica adeguata della corrente di tunnel: i Par. 2.2, 2.3, 2.4 sono dedicati ad una sintetica presentazione di questo problema.

## 2.2 Teoria elementare dell'effetto tunnel

Dalla meccanica classica é noto che l'energia di un elettrone che si trova immerso in potenziale  $U(\vec{r})$  soddisfa l'equazione:

$$\frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}) = E \quad (2.3)$$

dove  $m$  é la massa dell'elettrone,  $E$  é la sua energia e  $\vec{p}$  il suo momento. Nelle regioni dello spazio in cui  $E > U(\vec{r})$  l'elettrone possiede un momento non nullo  $\vec{p} = \sqrt{2m(E - U(\vec{r}))}$ ; le regioni dello spazio in cui invece  $E < U(\vec{r})$ , costituiscono per l'elettrone una barriera inaccessibile, e sono per esso zone (classicamente) proibite. Tuttavia con lo sviluppo della meccanica quantistica il comportamento quantistico non relativistico dell'elettrone é descritto dalla nota equazione di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.4)$$

dove  $\hat{H}$  é l'operatore Hamiltoniano quantistico pari a:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U}(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

Se il potenziale  $U(\vec{r})$  é indipendente dal tempo, come che accade nel nostro caso, allora la soluzione  $\Psi(\vec{r})$  puó essere scritta come il prodotto di una funzione dipendente solo dalla variabile temporale  $\phi(t)$ , e di una funzione dipendente solo dalle variabili spaziali  $\psi(\vec{r})$ . L'equazione allora viene risolta per separazione di variabili e la parte spaziale é la soluzione dell'equazione agli autovalori:

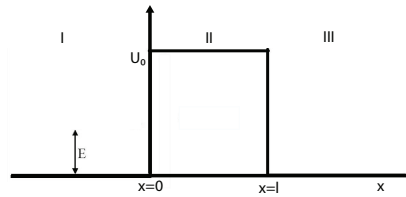
$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.6)$$

dove  $E$  é l'energia della particella e l'equazione (2.6) é detta equazione di Schrödinger per gli stati stazionari.

Per la soluzione matematica del problema consideriamo per semplicitá un sistema monodimensionale, caratterizzato da una barriera di potenziale descritta nel seguente modo (Figura 2.4):

$$U(x) = U_0 \quad 0 < x < l \quad (2.7)$$

$$U(x) = 0 \quad x < 0 \vee x > l \quad (2.8)$$



**Figura 2.4:** Schematizzazione di una barriera di potenziale rettangolare di valore  $U_0$ ; essa suddivide lo spazio in tre regioni.

Suddividendo lo spazio in tre regioni e considerando un elettrone proveniente dal dominio delle ascisse negative con energia  $E < U_0$ , l'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari sarà

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m^2}{\hbar} E\psi(x) = 0 \quad x < -a \vee x > a \quad (2.9)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m^2}{\hbar} (E - U_0)\psi(x) = 0 \quad -a \leq x \leq a \quad (2.10)$$

Risolvendo si ottengono le soluzioni nelle tre regioni

$$\psi_I(x) = A \exp^{ikx} + B \exp^{-ikx} \quad x < -a \quad (2.11)$$

$$\psi_{II}(x) = \alpha \exp^{-qx} + \beta \exp^{qx} \quad -a \leq x \leq a \quad (2.12)$$

$$\psi_{III}(x) = C \exp^{ikx} \quad x > a \quad (2.13)$$

dove  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  e  $q = \frac{\sqrt{2m(U_0-E)}}{\hbar}$ . I valori dei parametri che compaiono nelle soluzioni (2.11) si ricavano dalle condizioni di normalizzazione e dalle condizioni al contorno che richiedono che nei punti  $x = -a$  e  $x = a$  le funzioni d'onda e le loro derivate prime siano uguali. Sfruttando il significato delle costanti complesse che compaiono nell'equazione, si può definire un coefficiente di trasmissione  $T$  come il rapporto fra il modulo quadro dell'ampiezza dell'onda trasmessa e il modulo quadro dell'ampiezza dell'onda incidente:

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} \quad (2.14)$$

Il coefficiente di trasmissione rappresenta la probabilità che l'elettrone superi la barriera di potenziale: esso é pertanto legato alla corrente di tunnel, ed il suo valore é pari a:

$$T = \frac{(2kq)^2}{(k^2 + q^2)\sinh(2ka)^2 + (2kq)} \quad (2.15)$$

utilizzando l'approssimazione  $\exp^{-2ql} \ll 1$  si ricava infine un'espressione approssimata per  $T$ :

$$T \cong \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} \exp^{-2ql} \quad (2.16)$$

Il coefficiente di trasmissione diminuisce esponenzialmente all'aumentare dell'altezza e della larghezza della barriera. Questa trattazione dell'effetto tunnel può essere estesa anche a barriere di geometrie più complesse (trapezoidali o paraboliche); nell'ambito dell'approssimazione WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin) è possibile ricavare una soluzione generalizzata per barriere di qualsiasi forma, purché regolari [17].

Questi modelli tuttavia non sono adeguati per la descrizione di un caso reale, in quanto non riescono a tenere in conto un'interazione fra due sistemi fisici reali, nel nostro caso punta e campione, fra i quali scorre una corrente elettronica attraverso il vuoto. La prima teoria che storicamente è stata sviluppata tratta il sistema punta-campione come composto da due sistemi debolmente accoppiati, in modo da poter utilizzare la teoria delle perturbazioni al primo ordine, trascurando le correlazioni elettrone-elettrone.

### 2.3 Teoria delle perturbazioni applicata all'effetto tunnel

Formalmente un approccio di tipo perturbativo si traduce nella descrizione del sistema attraverso tre diverse Hamiltoniane:  $\hat{H}_L$  per il campione,  $\hat{H}_R$  per la punta, e  $\hat{H}_T$ , detta Hamiltoniana di trasferimento, per la descrizione dell'interazione fra punta e campione responsabile del trasferimento di un elettrone da un sistema ad un altro. L'Hamiltoniana complessiva risulta essere pertanto :

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_R + \hat{H}_T = \hat{H}_0 + \hat{H}_T \quad (2.17)$$

dove  $\hat{H}_0$  è l'hamiltoniana del sistema imperturbato costituito da punta e campione.

Adottando un approccio di tipo perturbativo si fa affidamento alla *regola d'oro* di Fermi, che definisce la probabilità di transizione da uno stato  $|n\rangle$  ad uno stato  $|m\rangle$  nell'unità di tempo nel seguente modo:

$$R_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{nm}|^2 f(\varepsilon_n) [1 - f(\varepsilon_m)] \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m) \quad (2.18)$$

dove  $f$  è la distribuzione di Fermi-Dirac e impone che lo stato iniziale sia occupato mentre quello finale sia libero,  $\delta$  impone la conservazione dell'energia e  $M_{nm}$  è l'elemento di matrice della transizione, legato all'Hamiltoniana di trasferimento  $\hat{H}_T$  dalla relazione (2.19):

$$M_{nm} = \int_V \psi_n^* \hat{H}_T \psi_m d\nu \quad (2.19)$$

Considerando che esistono due contributi alla corrente, uno dovuto agli elettroni che dal campione vanno alla punta  $I_{T \rightarrow S}$ , un altro dovuto al passaggio di elettroni nel senso inverso  $I_{S \rightarrow T}$ , la corrente totale che scorre nel sistema può essere scritta nel forma:

$$I = I_{T \rightarrow S} - I_{S \rightarrow T} = 2e \sum_{mn} (R_{m \rightarrow n} - R_{n \rightarrow m}) \quad (2.20)$$

dove il termine 2 é dovuto alla degenerazione di spin, assunta valida per gli elettroni. Dall'ultima equazione ((2.20)) sostituendo l'espressione per R (2.18) si ottiene:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{m,n} \int_V |M_{nm}|^2 \rho_T(\varepsilon, n) \rho_S(\varepsilon - eV, m) [f(\varepsilon - eV) - f(\varepsilon)] d\varepsilon \quad (2.21)$$

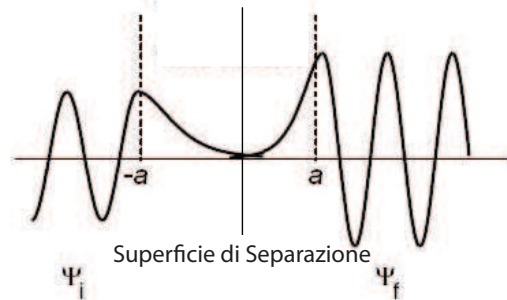
dove  $\rho_T(\varepsilon, n) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_n)$  e  $\rho_S(\varepsilon - eV, m) = \delta(\varepsilon - eV - \varepsilon_m)$  rappresentano rispettivamente le densità parziali degli stati elettronici dell' $n$ -esimo livello energetico della punta e dell' $m$ -esimo livello energetico del campione. La sommatoria estesa ad  $m$  e  $n$  tiene conto di tutti i possibili stati che possono essere coinvolti nel processo. L'equazione (2.21) può essere semplificata: sotto le ipotesi che  $M_{nm}$  non dipenda fortemente da due particolari stati  $m$  e  $n$  si ottiene:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_V |M|^2 [f(\varepsilon - eV) - f(\varepsilon)] \rho_T(\varepsilon) \rho_S(\varepsilon - eV) d\varepsilon \quad (2.22)$$

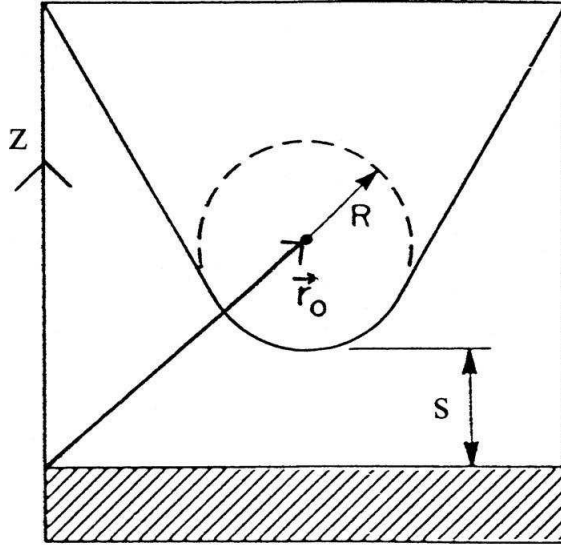
Le ultime due espressioni per la corrente di tunnel sono il punto di partenza della maggior parte delle teorie STM. Nel limite di basse tensioni applicate,  $eV \ll 1$ , e di basse temperature si ottiene la seguente:

$$I \approx \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{n,m} |M|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_f) \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_i) \quad (2.23)$$

Questo tipo di trattazione evidenzia tuttavia un limite: l'Hamiltoniana  $\hat{H}_0 = \hat{H}_L + \hat{H}_R$  in realtà non é adeguata a descrivere due sistemi separati che poi devono essere messi in comunicazione mediante un'Hamiltoniana di trasferimento  $\hat{H}_T$ . L'espressione dell'Hamiltoniana appare ragionevole, ma l'identificazione dei singoli termini non é ovvia:  $\hat{H}_0$  contiene infatti due operatori di energia cinetica e quando i due sistemi vengono messi in comunicazione tramite  $\hat{H}_T$ , sorge un problema nella determinazione dei diversi termini che compaiono nell'Hamiltoniana complessiva. Per ovviare a questa incongruenza Bardeen [18] formuló un'ipotesi di esatta separabilità fra i due sistemi fisici, punta e campione. Secondo questa ipotesi bisogna considerare due insiemi di soluzioni dell'equazione di Schrödinger, la cui validità non é estesa in tutto lo spazio occupato dalla giunzione, ma soltanto nella parte comprendente uno dei due sistemi e la parte di vuoto compresa fra il sistema e la cosiddetta superficie di separazione (Figura 2.5).



**Figura 2.5:** Rappresentazione del sistema costituito dalle funzioni d'onda di campione e punta, e della superficie di separazione.



**Figura 2.6:** Schematizzazione della geometria della punta STM nel modello di Tersoff e Hamann. Si suppone che la punta sia localmente sferica con raggio di curvatura  $R$ .  $s$  è la distanza dalla superficie, ed il centro di tale punta è identificato dal vettore posizione  $\vec{r}_0$  (da [19]).

Il generico elemento della matrice di trasferimento risulta quindi essere uguale a:

$$M = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_S [\psi_n^* \nabla \psi_m - \psi_n \nabla \psi_m^*] d\vec{S} \quad (2.24)$$

L'espressione ottenuta rappresenta l'elemento di matrice dell'operatore Hamiltoniano di trasferimento (2.19); l'integrale che compare nella (2.24) è calcolato in corrispondenza della superficie di separazione. A partire dall'approccio utilizzato da Bardeen è possibile determinare la corrente di tunnel note le funzioni d'onda di campione e punta; nel caso in cui sia nota la struttura elettronica del campione, ma non quella della punta, per determinare  $M$  in generale è necessario proseguire con ulteriori assunzioni. Uno dei primi lavori in questo senso venne effettuato da Tersoff e Hamann [19, 20]. Essi sviluppano il loro modello partendo da una punta che oltre ad essere semplice da descrivere (Fig. 2.6), dia in aggiunta un risultato della misura che sia dipendente esclusivamente dalle proprietà della superficie e non da quelle dell'intero sistema.

La punta utilizzata nel modello può essere associata ad una sorgente di corrente puntiforme e in questo modello l'elemento di matrice è valutato per elettroni descritti da funzioni d'onda di tipo  $s$ . Gli elementi di matrice  $M_{nm}$  sono proporzionali alla funzione d'onda  $\psi_m$  della superficie del campione alla posizione  $\vec{r}_0$  della punta; nei limiti inoltre di basse tensioni e basse temperature si arriva a scrivere:

$$I \propto \sum_n |\psi(\vec{r}_0)|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_f) = \rho_S(\vec{r}_0, \varepsilon_f) \quad (2.25)$$

dove  $\rho_S(\vec{r}_0, \varepsilon_f)$  è la densità di stati elettronici locali della superficie valutata nell'intorno del livello di Fermi. In questo approccio la corrente di tunnel risulta essere proporzionale alla LDOS del campione valutata nella posizione della punta, e l'immagine rappresenta la mappa della densità locale di stati elettronici della superficie.



Le approssimazioni sin qui utilizzate rendono valido il modello elaborato nel caso in cui la superficie sotto esame sia costituita da un materiale metallico; nel caso infatti di un semiconduttore viene a mancare, in quanto non piú verificata, l'ipotesi di basse differenze di potenziale.

## 2.4 Spettroscopia a scansione per effetto tunnel

L'STM offre la possibilità non solo di ottenere informazioni riguardanti la topografia di una superficie, ma di studiarne anche le proprietà elettroniche, attraverso la spettroscopia a scansione per effetto tunnel. Le informazioni ottenute sono paragonabili con quelle di altre tecniche spettroscopiche classiche, quali la fotoemissione da raggi ultravioletti (UPS, *Ultraviolet-ray Photoemission Spectroscopy*), la fotoemissione da raggi X (XPS, *X-ray Photoemission Spectroscopy*) e la fotoemissione inversa (IPS, *Inverse Photoemission Spectroscopy*), ma la tecnica STS consente non solo di ottenere una risoluzione spaziale molto elevata, al limite atomica, offrendo la possibilità di studiare gli stati elettronici superficiali dei diversi siti atomici, ma anche di studiare gli stati superficiali occupati e quelli non occupati. Si possono allora indagare processi superficiali quali adsorbimento, formazione di difetti e di nanostrutture.

La risoluzione energetica della tecnica é legata al limite termico determinato dalla larghezza della distribuzione energetica degli elettroni, che é dell'ordine di  $2K_bT$  (che a temperatura ambiente equivale a circa 50 meV): tale valore consente comunque di distinguere bene le strutture elettroniche caratteristiche dei campioni in esame e comunque, lavorando a basse temperature, é possibile incrementare la risoluzione energetica della misura.

Per un'analisi teorica delle quantità di interesse nelle misure di spettroscopia bisogna ripartire dall'equazione (2.22), nella quale compaiono le densità degli stati di punta e campione ad una data energia  $\varepsilon$ . Sfruttando l'ipotesi di Bardeen e inserendo la (2.24) nella (2.22) é possibile calcolare un'espressione generale per la corrente di tunnel in termini di un integrale di convoluzione delle densità di stati locali della punta e del campione. Date le difficoltà che si incontrano nella determinazione esatta delle funzioni d'onda di punta e campione nella barriera, spesso si utilizza un approccio piú semplice basato sull'approssimazione WKB applicata all'equazione di Schrödinger, nella condizione di potenziali lentamente variabili. Grazie a questo approccio é possibile determinare un'espressione semplificata per il coefficiente di trasmissione  $T$  attraverso una barriera energetica trapezoidale, come quella che si incontra nel caso dell'STM:

$$T_{WKB}(\varepsilon, V) \propto \exp\left(-2l \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_S + \phi_T}{2} + \frac{eV}{2} - \varepsilon}\right) \quad (2.26)$$

dove  $l$  é la distanza fra punta e campione,  $\phi_T$  e  $\phi_S$  sono le funzioni lavoro della punta e del campione. Con questa approssimazione, trascurando gli effetti termici, l'espressione per la corrente di tunnel diventa:

$$I \propto \int_{\varepsilon_f}^{\varepsilon_f + eV} T_{WKB}(\varepsilon, V) \rho_S(\varepsilon, \vec{r}) \rho_T(\varepsilon - eV, \vec{r}) d\varepsilon \quad (2.27)$$

dove la dipendenza da  $\vec{r}$  indica che le densità di stati elettronici  $\rho$  sono locali. L'ultima espressione scritta (2.27) rappresenta un possibile punto di partenza per l'interpretazione

delle misure di spettroscopia STS. La corrente di tunnel in prima approssimazione é data dalla convoluzione fra le densità di stati elettronici locali di punta e campione. Normalmente però in una misura di spettroscopia si vogliono ottenere informazioni riguardanti il campione.

Per estrarre informazioni relative ad esso bisogna derivare la corrente di tunnel rispetto al potenziale applicato: derivando quindi la (2.27) e riferendo le energie al livello di Fermi si ottiene la seguente:

$$\frac{dI}{dV} \propto T(eV, V)\rho_S(eV)\rho_T(0) + \int_0^{eV} \rho_S(\varepsilon) \frac{d}{d(eV)} [T(\varepsilon, V)\rho_T(\varepsilon - eV)] d\varepsilon \quad (2.28)$$

L'espressione é composta da due termini e solo il primo di essi é proporzionale semplicemente a  $\rho_S(eV)$ , che é l'informazione che si vuole estrarre dalla misura. Per comprendere il peso relativo dei termini che compaiono nella (2.28), é utile confrontare come cambiano i contributi della densità di stati locali di punta e campione aumentando il potenziale applicato alla punta da  $V$  a  $V + \Delta V$  nel caso  $V > 0$ .

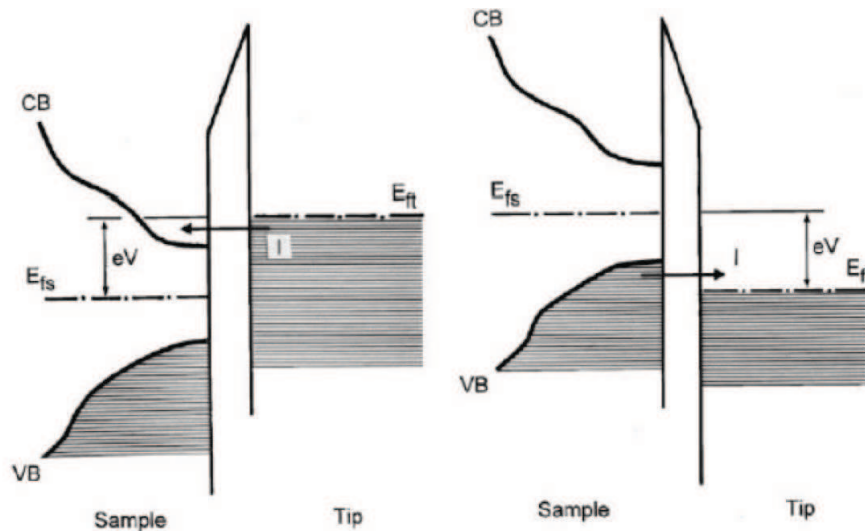


Figura 2.7

Aumentando il potenziale di una quantità finita pari a  $\Delta V$  esistono due contributi aggiuntivi alla corrente: uno dovuto alla densità degli stati elettronici non occupati del campione,  $\rho_S(V + \Delta V)$ , un altro dovuto alla densità degli stati elettronici occupati della punta,  $\rho_T(V + \Delta V)$ . Questo secondo contributo é pesantemente ridotto dal fatto che gli elettroni della punta sono ostacolati da una barriera molto piú elevata rispetto a quelli del campione. Dunque, per tensioni positive applicate al campione, il contributo maggiore alla variazione della corrente di tunnel  $I$  con la differenza di potenziale applicata  $V$ , proviene dagli stati *non occupati* del campione; viceversa, a tensioni negative, il contributo maggiore alla variazione della corrente con la differenza di potenziale applicata proviene dagli stati *non occupati* della punta.

Da un punto di vista operativo il processo di misura vero e proprio avviene nel seguente modo: si posiziona la punta in un dato punto del piano x-y, si disattiva il feedback sulla corrente e si fa variare la tensione fra due estremi impostati a priori e a passi discreti di



ampiezza costante. Ad ogni passo si acquisisce la corrente di tunnel e infine la si deriva, numericamente o tramite *lock-in* (Par. 3.3.3) rispetto al potenziale applicato. In questo modo si determinano le LDOS di un singolo punto sulla superficie.

Tuttavia dalla (2.28) si nota che la derivata della corrente mantiene comunque un dipendenza esponenziale dovuto al coefficiente di trasmissione  $T$ . Tale andamento maschera pesantemente la struttura reale della densità di stati; per eliminare questo effetto indesiderato e quindi per ottenere un'informazione più veritiera riguardo alle densità di stati del campione, sono state proposte diverse procedure di trattamento del dato STS, usualmente denominate *tecniche di normalizzazione*. In letteratura sono state proposte diverse di queste tecniche; per la loro analisi si rimanda ai riferimenti [21–23].

Fino ad ora abbiamo descritto la modalità per determinare le LDOS del campione in un solo punto della superficie; esiste però anche un'altra modalità per ottenere informazioni riguardanti le proprietà elettroniche del campione. Durante il processo di misura infatti è possibile acquisire *mappe di conducibilità differenziale*, ovvero scansioni sensibili alle variazioni della quantità  $dI/dV$  per una corrente e una tensione fissate: la punta scansiona la superficie acquisendo la corrente di tunnel, ed è sensibile alle sue variazioni. Registrando la corrente e derivandola rispetto al potenziale applicato (tramite lock-in) si può ricavare la  $dI/dV$ . Questo tipo di misura consente di ottenere un'indicazione della distribuzione spaziale di particolari stati elettronici superficiali, sensibili a determinate tensioni: si ottengono stime di mappe di LDOS ad una corrispondente energia fissata.

Quando però si acquisiscono le mappe di conducibilità differenziale non si può più essere sicuri che la distanza fra punta e campione rimanga costante; poiché l'intensità del segnale di  $dI/dV$  oltre a dipendere dalla convoluzione degli stati di punta e campione, dipende anche dalla loro relativa distanza, una diversa distanza reciproca può quindi dare luogo ad un segnale della  $dI/dV$  di intensità differente. Questa considerazione sarà utile quando analizzeremo e discuteremo le mappe di conducibilità differenziale, al Par. 5.3.

Sempre da un punto di vista operativo, quando si esegue una misura in spettroscopia bisogna fare in modo che la punta abbia una morfologia nota, in modo che non influenzi le proprietà che si vanno a studiare; per accertarsi che la punta non perturbi la misura si possono fare misure di spettroscopia puntuale su un riferimento noto (per esempio un substrato utilizzato come supporto per la crescita di nanoisole, le cui proprietà elettroniche sono solitamente note) finché la misura che si ottiene non è in accordo con le informazioni di cui si è in possesso.

## 2.5 STM polarizzato in spin: SP-STM

Quando materiali magnetici sono utilizzati per punta e campione, nell'espressione della corrente di tunnel bisogna anche tener conto di una sua dipendenza dallo spin. Una corrente di tunnel polarizzata in spin venne osservata per la prima volta da Tedrow e Meservey [24] nel 1971, utilizzando una giunzione del tipo materiale ferromagnetico-ossido-materiale superconduttore. Qualche anno dopo, nel 1975 Jullière [25] osservò una corrente di tunnel polarizzata in spin fra due elettrodi ferromagnetici separati da una barriera semiconduttrice. La prima osservazione sperimentale invece di una corrente di tunnel polarizzata in spin fra punta e campione magnetici, attraverso una barriera costituita dal vuoto venne

fatta da Wiesendanger *et al.*[26]

Corredando tecniche STM-STs con l'utilizzo di punte con opportune caratteristiche magnetiche é possibile indagare lo spin degli stati elettronici mediante la tecnica nota come STM risolto in spin (SP-STM) [26, 27].

Per la trattazione teorica del fenomeno, al fine di determinare un'espressione per la corrente di tunnel e della sua derivata rispetto al bias applicato ( $dI/dV$ ), si parte seguendo il modello perturbativo di Bardeen, sostituendo però alle funzioni d'onda di punta e campione gli spinori che descrivono la dipendenza dallo spin dello stato considerato; il problema di derivare un'espressione per la conduttanza comporta una trasformazione spinoriale, dal sistema di coordinate di spin di un elettrodo a quello dell'altro elettrodo. Introducendo alcune grandezze fondamentali, come la densità di stati polarizzati in spin della punta (o del campione)  $\rho_{T,S}^{\uparrow,\downarrow}$ , l'elemento di matrice della transizione fra gli stati polarizzati in spin della punta e del campione  $M_{\uparrow,\downarrow}$ , la LDOS totale della punta (o del campione)  $\rho_{T(S)} = \rho_{T(S)}^{\uparrow} + \rho_{T(S)}^{\downarrow}$ , e infine la polarizzazione in spin della LDOS della punta (o del campione)  $P_{T(S)} = \frac{\rho_{T(S)}^{\uparrow} - \rho_{T(S)}^{\downarrow}}{\rho_{T(S)}^{\uparrow} + \rho_{T(S)}^{\downarrow}}$  la corrente di tunnel, nel limite di basse tensioni, può essere espressa come:

$$I \propto V |M_0|^2 \rho_T \rho_S (1 + P_T P_S \cos(\theta)) \quad (2.29)$$

dove  $M_0$  rappresenta l'elemento di matrice medio e  $\theta$  é l'angolo fra la magnetizzazione dei due elettrodi. L'equazione (2.29) si riduce al risultato di Tersoff e Hamann (2.25) nel caso in cui la punta o il campione siano non magnetici ( $P_T = 0$  o  $P_S = 0$ ). Dalla (2.29) emerge che la conduttività nel caso magnetico dipende sia dalle LDOS risolte in spin all'energia di Fermi di entrambi gli elettrodi, sia dal coseno dell'angolo fra gli assi di magnetizzazione di punta e campione.

Per quanto riguarda invece la spettroscopia SP-STs essa fornisce un accesso diretto allo studio della LDOS risolta in spin del campione. La forma funzionale della  $dI/dV$  può essere ricavata a partire dalla (2.28), dove nel caso di punta e campione magnetici, trascurando il secondo termine dell'espressione e sostituendo l'espressione della corrente polarizzata in spin ((2.29)) si ricava:

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto \rho_T(\varepsilon_f) \rho_S(\varepsilon_f + eV) (1 + P_T P_S(\varepsilon_f + eV) \cos(\theta)) \quad (2.30)$$

Come si nota la conducibilità differenziale é proporzionale a due contributi: uno che dipende solamente dalle LDOS totali e un altro che dipende sia dalle LDOS totali, sia dalla polarizzazione in spin della LDOS.

## Capitolo 3

# Apparato sperimentale

### 3.1 Apparato STM

Le misure sperimentali riportate in questo lavoro di tesi sono state effettuate mediante un apparato *VT-SPM Omicron* a disposizione del Laboratorio Materiali Micro e Nano Strutturati del Politecnico di Milano. L'intero apparato é contenuto all'interno di una camera mantenuta in condizioni di ultra-alto-vuoto (UHV) (Figura 3.1), ovvero a pressioni inferiori a  $10^{-10}$  mbar e suddivisa in due parti comunicanti: la camera di misura, nella quale avviene il processo di misura vero e proprio e la camera di analisi, nella quale i substrati vengono preparati.

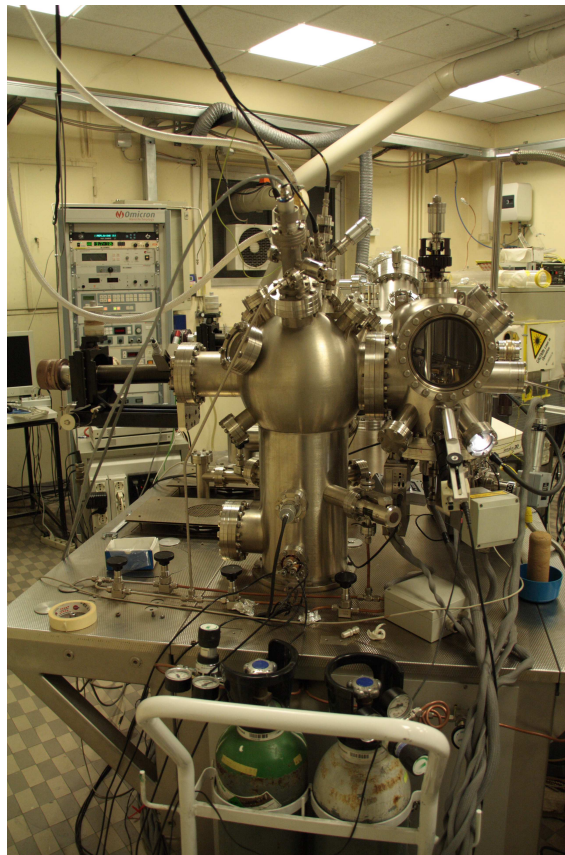


Figura 3.1: Apparato STM: vista della camera di misura.

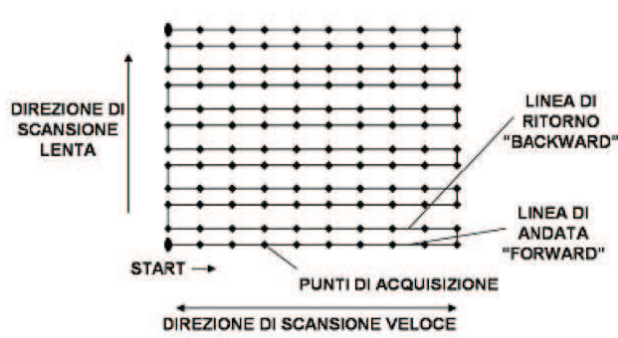
Come descritto nel Par. 2.1 l'applicazione di una differenza di potenziale fra una punta metallica e un campione conduttivo, posti a distanza molto ravvicinata ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) comporta il passaggio di una corrente di tunnel fra i due corpi. Nel nostro sistema il campione é collegato a massa, mentre il potenziale é applicato alla punta tramite un generatore di tensione che permette all'utente di imporre valori in un range compreso fra  $-10 \text{ V}$  e  $10 \text{ V}$ , modificabili nel corso della misura. Come descritto nel Par. 2.1 la scansione della superficie in esame puó avvenire secondo due diverse modalitá: a corrente costante oppure ad altezza costante. Nella modalitá CCT la corrente di tunnel rappresenta la grandezza di riferimento sulla quale é impostata una retroazione ad anello chiuso, la quale controlla un sistema di attuatori piezoelettrici che durante la scansione della superficie provvedono a mantenere costante la distanza punta-campione, imponendo quindi alla prima di seguire il profilo topografico della seconda. Disattivando il circuito di retroazione la superficie é scansionata in modalitá CHM, in cui é la posizione della punta lungo l'asse  $z$  (perpendicolare alla superficie) ad essere fissata e la corrente di tunnel é rilevata in ogni punto della superficie. La punta metallica (Figura 3.2), montata su di un apposito supporto in oro, viene alloggiata all'interno dello scanner, costituito da un cilindro cavo di materiale ceramico che mostra caratteristiche piezoelettriche nelle tre direzioni spaziali: cosí concepito, il sistema permette di ottenere risoluzioni laterali dell'ordine delle frazioni di  $\text{\AA}$  e risoluzioni lungo l'asse  $z$  dell'ordine dei picometri.



**Figura 3.2:** Punta metallica alloggiata sullo scanner: la punta é rivolta verso l'alto e scansiona la superficie posta in fronte ad essa e rivolta verso il basso.

Per iniziare il processo di misura vero e proprio la punta deve essere posta in prossimitá della superficie mediante una procedura chiamata *avvicinamento*, ad una distanza tipica di  $\sim 1 \text{ \AA}$ ; per fare questo si agisce in due fasi: nella prima l'operatore avvicina la punta alla superficie tramite un controllo remoto, aiutandosi con una telecamera che ingrandisce la zona di interesse, mentre nella seconda é il sistema elettronico ad avvicinare ulteriormente la punta al campione, finché il meccanismo di *feedback* non rileva la coppia di parametri  $I$ - $V$  (generalmente  $1 \text{ nA}$  ed  $1 \text{ V}$ ) impostata a priori dall'operatore. L'area di scansione della superficie in esame puó variare da pochi nanometri fino al micron, e viene eseguita attraverso il movimento dello scanner in cui é alloggiata la punta lungo una linea dritta, in entrambi i sensi, rilevando la posizione lungo l'asse  $z$  in un numero finito di punti per ogni senso di percorrenza; il numero di questi punti é definito dall'operatore e solitamente

é di 300. Il numero delle linee di movimento dello scanner coincide con il numero di punti di acquisizione della posizione lungo l'asse  $z$  per ogni linea, e si viene cosí a formare un reticolo quadrato, che costituisce l'immagine, formato solitamente quindi da  $300 \times 300$  pixel.



**Figura 3.3:** Schematizzazione del movimento dello scanner nel piano  $x - y$ .

É possibile anche far variare l'angolo di scansione e far quindi scansionare la superficie in una qualsiasi direzione del piano  $x-y$ .

L'estrema sensibilità dello strumento, vantaggiosa per quanto riguarda la risoluzione ottenibile, comporta però la predisposizione di alcune precauzioni da qualsiasi tipo di rumore meccanico che possa modificare la corrente di tunnel, interferendo con il processo di misura; a questo proposito il microscopio é completamente disaccoppiato dalla camera di misura attraverso un sistema antivibrante, costituito da quattro molle della frequenza di oscillazione di 2 Hz, che tengono appeso il sistema alle pareti interne della camera e attenuano le vibrazioni esterne. Per garantire la stabilità anche sul piano orizzontale, il microscopio é circondato da un anello di alette equispaziate di rame, tra le quali sono interposti, senza che comunque vi sia contatto fisico, dei piccoli magneti fissati alla camera di misura. Un'eventuale vibrazione lungo il piano orizzontale comporta un movimento relativo fra le alette di rame ed i magneti della camera, i quali inducono nelle prime delle correnti parassite che a loro volta per la legge di Lenz portano alla nascita di un campo magnetico opposto a quello che ha dato origine alle correnti. Questo sistema serve ad evitare che il piatto del microscopio, o *stage*, tocchi le pareti laterali della camera o subisca torsioni attorno al suo asse verticale e, nel caso il sistema sia perturbato da una vibrazione meccanica, questo congegno permette di dissipare l'energia di vibrazione piú efficacemente. Quando bisogna sostituire la punta, movimentare i campioni e durante tutte i periodi di inattività dello strumento, il meccanismo é disattivato per evitare l'usura delle molle.

L'apparato può effettuare misure a diverse temperature. Con speciali supporti é possibile far scorrere della corrente direttamente all'interno del campione che può cosí raggiungere i 1500 K; quando questo non é possibile la corrente é fatta scorrere all'interno di una resistenza posta a contatto con esso. Per il raffreddamento invece si utilizza il contatto termico fra un elemento di supporto del campione, detto *cooling sample plate* ed un elemento detto *dito freddo*, collegato ad un criostato all'interno del quale é possibile far scorrere elio o azoto liquidi, ottenendo temperature minime sul campione rispettivamente di 25 e 100 K.



## 3.2 Il sistema da vuoto

Per poter studiare le proprietà fisiche di una superficie, senza che questa sia contaminata da agenti esterni é opportuna la presenza di un sistema da vuoto; dalla teoria cinetica dei gas [28] é noto che il tempo necessario a ricoprire una superficie di  $1 \text{ cm}^2$  composta da  $10^{15}$  atomi é dato da

$$t = \frac{10^{15}}{3,513 \times 10^{22}} \frac{\sqrt{MT}}{p} \quad (3.1)$$

in cui  $p$  é la pressione espressa in Torr,  $M$  é la massa molare in grammi del gas e  $T$  é la temperatura assoluta. Supposto unitario il coefficiente di *sticking*, ipotesi ragionevole a temperature molto basse, si ricava che a pressione atmosferica  $t$  é dell'ordine di  $10^{-9}$  secondi, tempo che diventa pari a circa 7 ore per pressioni di  $10^{-10}$  mbar.

La *camera di misura*, che deve lavorare in condizioni ultra alto vuoto, ovvero a pressioni inferiori a  $10^{-10}$  mbar é fornita di 4 pompe distinte, ognuna delle quali é funzionale al raggiungimento di un determinato range di pressioni. Esse sono nell'ordine la pompa rotativa o primaria, la pompa turbomolecolare, la pompa ionica e la pompa a sublimazione di titanio. Il primo grado vuoto é raggiunto dalla pompa primaria, una pompa meccanica che attraverso un pistone comprime il gas in ingresso dalla camera verso una zona dalla quale viene poi espulso, facendo scendere la pressione fino a  $10^{-2}$  mbar. A pressioni inferiori il gas modifica il proprio comportamento dinamico; esso infatti non é piú trattabile come un fluido continuo ed entra quindi in azione, a monte della primaria, la pompa turbomolecolare. La pompa turbomolecolare é progettata per catturare, attraverso un sistema di rotori e statori le molecole del gas e spingerle a valle di essa verso la pompa rotativa. Questo é possibile grazie all'elevatissima velocità di rotazione dei rotori, pari a circa 50000 giri al minuto; le molecole colpite acquistano quindi un'energia cinetica sufficiente ad uscire dalla camera. La cascata di pompa turbomolecolare e rotativa permette di raggiungere pressioni dell'ordine dei  $10^{-9}$  mbar: a questo punto, per abbassare ulteriormente la pressione e per giungere al regime di ultra alto vuoto la cascata di pompa rotativa e turbomolecolare é sostituita da una pompa ionica e da una a sublimazione di titanio (TSP, *Titanium Sublimation Pump*).

Queste pompe non possiedono parti meccaniche poste in movimento, quindi non introducono rumori meccanici durante il processo di misura. La pompa ionica é costituita da una coppia di elettrodi piatti affacciati, fra i quali é imposto un campo elettrico molto intenso, dell'ordine dei kV; questo campo strappa elettroni dal catodo e li accelera verso l'anodo. Durante il loro tragitto fra i due elettrodi gli elettroni impattano contro molecole residue del gas, ionizzandole. Le molecole ionizzate a questo punto risentono del campo stesso e sono attratte verso il catodo. La pompa TSP, appartenente alla classe del *pompe getter*, produce vapori di titanio attraverso la sublimazione di un filamento nel quale periodicamente viene fatta scorrere una corrente di 50 A: il titanio, molto reattivo, cattura le molecole residue del gas e le deposita su un supporto. Bisogna però precisare che per raggiungere livelli di vuoto dell'ordine dei  $10^{-11}$  mbar é necessario attuare una procedura di chiamata *baking* (cottura); con essa le pareti interne delle camera vengono scaldate ad una temperatura di  $150^\circ\text{C}$  per qualche decina di ore: durante questo tempo, grazie all'elevata temperatura, le pareti rilasciano molecole contaminanti precedentemente adsorbite.

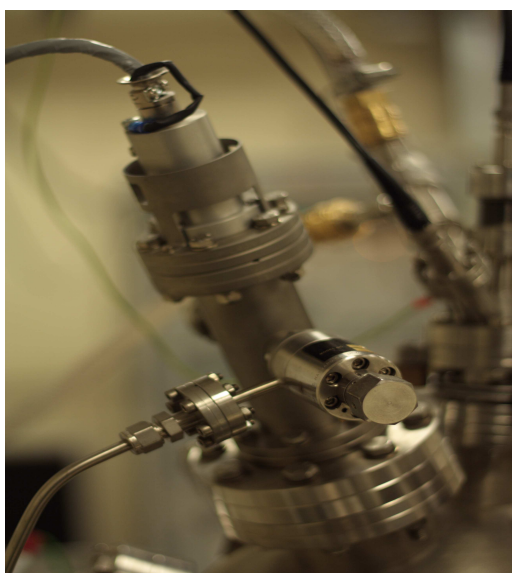
La misura della pressione é effettuata invece attraverso un vacuometro a ionizzazione o Bayard-Alpert, che si basa sul principio secondo il quale la pressione sia proporzionale

al numero delle particelle presenti in camera. Ionizzandole e raccogliendo gli ioni sull'elettrodo é possibile andare a misurare una corrente che sará in qualche modo proporzionale alla pressione del gas. Le molecole sono ionizzate dall'impatto con elettroni emessi da un filamento percorso da corrente e accelerati da una griglia polarizzata positivamente, all'interno della quale é presente l'anodo, polarizzato negativamente. Questa configurazione produce un moto oscillatorio smorzato degli elettroni, i quali durante il loro percorso ionizzano le molecole che incontrano: queste infine vengono raccolte all'anodo dando vita ad una corrente, dalla quale si determina la pressione della camera.

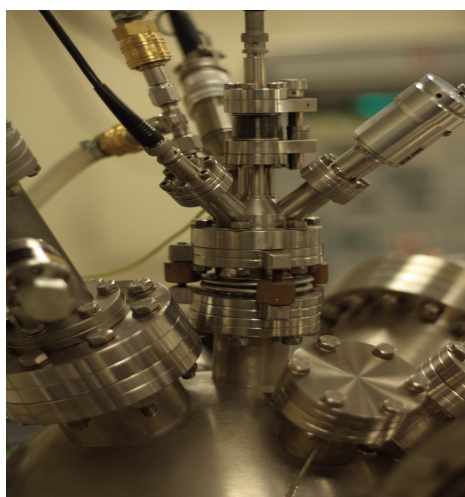
Per quanto riguarda i materiali della camera va menzionato il fatto che essi siano acciai speciali che presentano alcune caratteristiche peculiari, quali la resistenza ad elevate temperature, il basso tasso di desorbimento a temperatura ambiente e non sono magnetici, caratteristica fondamentale per studi delle proprietà magnetiche.

### 3.3 Camera di preparazione delle superfici

La camera di misura comunica con la camera di preparazione delle superfici, che contiene tutti gli strumenti necessari per la preparazione della superficie dei campioni da analizzare. Questi sono: il *cannone ionico* (Figura 3.4(a)) per la pulizia delle superfici, il *riscaldatore* per il loro riscaldamento, l'*evaporatore* (Figura 3.4(b)) per la deposizione di altri materiali su substrati, il *carosello* per alloggiare temporaneamente fino a dodici fra punte e campioni all'interno del sistema in vuoto, il *manipolatore*, costituito da un braccio meccanico che supporta il campione durante le operazioni di preparazione e infine il *wobble stick*, costituito da un braccetto con una pinza che permette di movimentare i campioni all'interno della camera. Gli strumenti fondamentali per la preparazione delle superfici sono il riscaldatore ed il cannone ionico.



(a) Vista del cannone ionico dall'esterno, così come montato sull'apparato STM.



(b) Vista dell'evaporatore termico dall'esterno, così come montato sull'apparato STM.

**Figura 3.4:** Evaporatore termico dell'apparato STM utilizzato per la deposizione delle isole di ferro studiate in questo lavoro di tesi.

Il riscaldatore, posizionato sul manipolatore, permette di portare i campioni ad elevata temperatura per eseguire operazioni di *outgassing*, nelle quali essi rilasciano molecole contaminanti precedentemente adsorbite, oppure trattamenti termici che favoriscono specifiche ricostruzioni superficiali. I campioni possono essere scaldati direttamente per effetto Joule fino ad una temperatura di 1500 °C, tramite una corrente che viene fatta scorrere al loro interno se essi sono conduttivi; se invece tale modalità non è praticabile è possibile comunque dissipare l'energia elettrica all'interno di un'apposita resistenza a contatto col campione, e portarlo fino a 850 °C.

Il cannone ionico è preposto invece alla pulizia delle superfici da analizzare: esso permette di bombardare il campione mediante un flusso di ioni  $Ar^+$  accelerati i quali, all'impatto con la superficie, asportano le particelle contaminanti erodendo la superficie: da qui deriva il nome del procedimento, detto *sputtering* (erosione). Il gas proviene da una linea esterna ed entra in una camera all'interno della quale viene creato del vuoto differenziale; in questa camera un filamento metallico percorso da corrente emette elettroni per effetto termoionico, i quali vengono accelerati da un potenziale positivo e ionizzano per impatto le molecole di argon. Gli ioni così formati vengono accelerati verso il campione da una griglia metallica carica negativamente, e sono deflessi da un opportuno campo magnetico; agendo sul flusso del gas, sulla corrente del filamento, sul campo magnetico per la deflessione del fascio ionico e sul potenziale della griglia gli ioni possono giungere sulla superficie a diverse energie e con geometrie di focalizzazione differenti.

Per la deposizione di materiali sul substrato preparato è presente un evaporatore termico (Figura 3.5): in questo dispositivo il materiale evaporante è alloggiato in una camera cilindrica di rame e circondato da un filamento di tungsteno, percorso da una corrente il cui valore è impostato dall'operatore (generalmente 300 mA); il filamento, per effetto termoionico, emette elettroni che vengono accelerati verso il materiale evaporante da una differenza di potenziale che può raggiungere il 1000 V.



**Figura 3.5:** Vista della camera interna dell'evaporatore.

L'impatto con gli elettroni provoca un forte innalzamento locale della temperatura e la sublimazione di specie neutre e di ioni. Tramite la corrente ionica è possibile stimare il tasso di evaporazione tramite una misura della corrente generata. Il materiale evaporato fuoriesce mantenendo un angolo di divergenza non superiore ai 3°; la dimensione dello spot circolare del fascio sul substrato può essere impostata fra 4 e 15 mm variando la distanza campione-evaporatore. Per evitare che durante il bombardamento elettronico



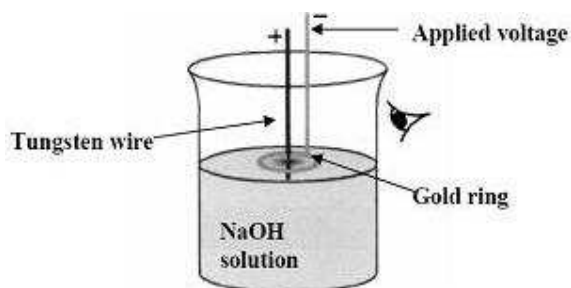
anche il rame della camera non sublimi essa viene raffreddata mediante un flusso continuo di acqua che scorre in piccoli condotti ricavati all'interno delle pareti. L'evaporatore dá la possibilità di depositare molte tipologie di materiali come leghe, metalli a bassa tensione di vapore, isolanti, conduttori termici ed elettrici, composti e elementi puri; questi possono trovarsi sotto forma di barretta oppure essere contenuto all'interno di un crogiolo nel caso non siano buoni conduttori.

### 3.3.1 Punte STM

L'elemento che permette di effettuare le misure, é la punta; essa deve soddisfare tre requisiti caratteristici: basso rapporto fra lunghezza e diametro (*aspect ratio*), elevata simmetria ed elevata acutezza. Un basso aspect ratio permette alla punta di non andare incontro a fenomeni di vibrazione durante la scansione della superficie a causa delle forze di interazione con essa, l'alta simmetria é necessaria per non ottenere immagini falsate dalle diverse condizioni di tunneling della punta nelle tre direzioni spaziali, e infine l'acutezza é necessaria per ottenere un'elevata risoluzione.

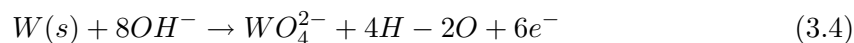
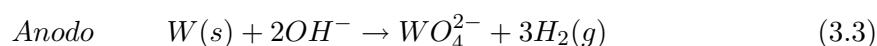
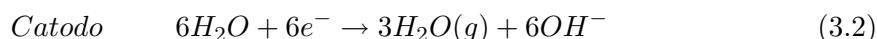
Generalmente le punte STM sono fabbricate partendo da fili sottili di metallo, come tungsteno, iridio-palladio, oro o cromo attraverso procedure di taglio, sputtering, evaporazione, etching elettrochimico ed altri metodi [29]. Per ottenere punte magnetiche generalmente viene applicato un film dello spessore di 50 ML di ferro o cromo su altri metalli, oppure, si possono utilizzare materiali magnetici bulk [30]; in questo lavoro di tesi sono state utilizzate punte in tungsteno e cromo bulk.

Per quanto riguarda la produzione delle punte in tungsteno essa avviene mediante etching elettrochimico in una soluzione di NaOH 2 M nella quale é immerso parzialmente un filo sottile di tungsteno che funge da anodo, posizionato al centro di un anello d'oro che funge da catodo, posto sul pelo libero della soluzione (Figura 3.6).



**Figura 3.6:** Rappresentazione schematica del processo di preparazione di una punta in Tungsteno.

L'applicazione di un'opportuna differenza di potenziale, in genere 5-6 V instaura la seguente reazione:



Tale processo produce un'erosione del filo di tungsteno nella zona in prossimitá del pelo libero della soluzione e, dopo un tempo opportuno, il conseguente distacco della parte immersa (*drop off*). Il distacco della parte immersa del filo metallico

provoca una variazione nella resistenza elettrica del circuito che interrompe la corrente dando fine al processo di erosione. Per quanto riguarda invece la produzione delle punte in cromo il processo parte con un filamento di cromo policristallino ottenuto tagliando una lamina di cromo (99.99%). Il processo di *etching* della punta avviene in due fasi: nella prima fase, nota come *pre-etching* con un sistema analogo a quello mostrato in Figura 3.6 si applica una differenza di potenziale di circa 5-7 V, in modo tale da appiattire la punta del filamento; nella seconda, applicando una differenza di potenziale di 3-4 V si arriva fino al *drop-off*. Il procedimento può essere eseguito in una soluzione 1.5 M di NaOH o di KOH.

Entrambi i tipi di punta al termine del processo di preparazione sono infine puliti da impurità superficiali quali cristalli di NaOH, KOH o ossidi di tungsteno in un bagno ad ultrasuoni, prima in acqua distillata, poi in alcool isopropilico. Per verificare che la punta presenti caratteristiche morfologiche opportune si può controllare la sua forma al microscopio ottico o al SEM, e solitamente le punte vengono considerate ben riuscite quando hanno un raggio di curvatura inferiore ai 30-50 nm. Va comunque osservato che durante il suo funzionamento all'STM la punta modificherà la sua forma, soprattutto per quanto riguarda il suo apice e tenderà ad accumulare atomi di ossidi o della superficie che sta scansionando: per questo, periodicamente e durante la scansione, essa viene ripulita attraverso una serie di tecniche standard, quali l'applicazione di una rampa o di una serie di impulsi di potenziale, al fine di causare un distacco delle impurità presenti al suo apice.

### 3.3.2 Sistema di controllo

Durante il processo di misura è possibile modificare i parametri in gioco quali la corrente di tunnel, il bias fra punta e campione, il guadagno della retroazione ad anello chiuso, la velocità dello scanner e l'area di scansione in qualsiasi momento, attraverso un sistema di controllo comandato via software. Il range di valori a cui può essere impostata la corrente è compreso fra 2 pA e 333 nA, mentre la tensione può variare nell'intervallo compreso fra -10 V e 10 V. La scala del guadagno è espressa invece in punti percentuali; maggiore è il guadagno, maggiore è la reattività del sistema retroazionato negli spostamenti verticali dello scanner, in quanto il polo dominante del sistema si sposta verso le frequenze più elevate. Operare a guadagni alti (maggiori del 10%) permette di risolvere piccoli particolari, quando si lavora a grande scala, senza tagliare le frequenze spaziali più elevate delle strutture sotto osservazione; i guadagni più bassi invece hanno l'effetto di un filtro passa basso, e permettono di ottenere immagini migliori quando si lavora a scala ridotta.

Un altro parametro fondamentale da determinare durante il processo di misura è la velocità di scansione, ma per non dover tener conto della dimensione dell'area di scansione a cui si acquisisce l'immagine è più semplice introdurre la frequenza di scansione, ovvero il numero delle linee dell'immagine acquisite al secondo. Un'elevata frequenza di scansione (5 Hz) permette di ridurre effetti di *drift termico*, ma riduce la capacità del piezoelettrico di adattarsi a variazioni topografiche lungo l'asse z della superficie; d'altra parte una ridotta frequenza di scansione (1-2 Hz) evita l'isteresi dello scanner ed è necessaria soprattutto quando si è costretti a lavorare a basso guadagno d'anello, come nel caso di immagini a risoluzione atomica o dell'acquisizione delle mappe di conducibilità differenziale. La scelta opportuna di questi 4 parametri è di fondamentale importanza per la qualità dell'immagine acquisita, in quanto determinano l'effettiva distanza punta-campione, fattore che più di ogni incide sul meccanismo di interazione fra essi (urti con cluster, trascinamenti, presenza

di rumore ecc.).

Il software permette infine di processare le immagini acquisite secondo diverse modalità e diverse tipologie di filtraggio, con la finalità di aumentare il rapporto segnale-rumore e far risaltare così i dettagli di interesse dell'immagine.

### 3.3.3 Amplificatore Lock-in

Come introdotto al Par. 2.1 l'apparato STM permette di effettuare studi di spettroscopia STS che, a differenze delle altre tecniche spettroscopiche convenzionali, permette di indagare gli stati elettronici della superficie anche a livello locale (LDOS), sia quelli occupati sia quelli non occupati. Per fare questo l'informazione necessaria è la derivata della corrente di tunnel rispetto alla tensione,  $dI/dV$ , che può essere sia calcolata numericamente sia misurata direttamente. L'apparato STM è in grado di misurare la caratteristica corrente tensione (I-V) attraverso una procedura automatica: si posiziona la punta in un dato punto del piano x-y, si disattiva il feedback sulla corrente e si fa variare la tensione fra due estremi impostati a priori e a passi discreti di ampiezza costante. Ad ogni passo si ha un periodo di attesa ( $T_{delay}$ ) per stabilizzare il sistema, ed uno di acquisizione della corrente di tunnel ( $T_{acq}$ ). Il valore della corrente che viene registrato è la media temporale della corrente nell'intervallo  $T_{acq}$ . I periodi di tempo sono impostati dall'operatore e tendenzialmente la loro impostazione tiene conto di alcuni fattori:

- $T_{del} = T_{acq}$  permette un migliore funzionamento dell'hardware;
- Maggiore è il valore di  $T_{acq}$  minore sarà il rumore nella singola misura, mentre  $T_{del}$  è necessario per permettere al sistema di adeguarsi al nuovo valore di corrente impostato prima di iniziare la misura della corrente;
- la somma dei due tempi moltiplicata per il numero di punti in cui viene acquisita la corrente indica il tempo totale di misura, e deve essere compatibile con il valore del drift termico e strumentale.

Con questo procedimento si ricava la caratteristica I-V che poi può essere derivata numericamente. L'operatore può scegliere di effettuare la misura in un singolo punto della superficie, oppure può impostare una griglia di punti, in cui ogni punto verrà analizzato con la procedura precedentemente descritta. Se invece l'operatore misura direttamente la  $dI/dV$  è richiesta la presenza di un amplificatore lock-in. Il lock in è un filtro a correlazione [31] in grado di estrarre un segnale utile modulato ad una certa frequenza di riferimento, immerso in un rumore di fondo privo di modulazione. La tecnica prevede di sovrapporre alla tensione di bias  $V_{bias}$  una tensione modulata  $V_{mod}$  di ampiezza molto minore e ad una frequenza di riferimento  $\omega$  molto maggiore della frequenza di taglio del polo dominante del sistema di controllo ad anello chiuso, in modo tale che si evitino oscillazioni della punta alla frequenza  $\omega$  della modulante. La tensione applicata alla punta ( $V_{tip}$ ) risulta essere quindi:

$$V_{tip} = V_{bias} + V_{mod} \sin(\omega t) \quad (3.5)$$

Questa tensione genera una tensione pari a :

$$I_{tun} = I + I_{mod} \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.6)$$

dove  $\varphi$  è lo sfasamento introdotto nel sistema. Il primo termine dipende dalla polarizzazione continua  $V_{bias}$  mentre il secondo dipende dalla componente modulata. Il segnale

di corrente  $I_{tun}$  é inviata sia all'elettronica di acquisizione dell'STM, dove a causa della frequenza di taglio dell'anello di retroazione, che é inferiore a  $\omega$  viene rivelata solamente la parte in continua  $I$ , sia all'amplificatore lock-in. Qui il segnale viene filtrato in ingresso, in seguito viene demodulato attraverso una moltiplicazione con il segnale di riferimento sinusoidale che porta la componente della corrente  $I_{mod}$  alla frequenza  $\omega$  in banda base. Per le misure delle curve di spettroscopia in genere si utilizza come filtro di ingresso un *passa banda* centrato alla frequenza  $\omega$  della modulante e per massimizzare il rapporto segnale-rumore é necessario un circuito sfasatore che agganci in fase il segnale di riferimento e quello della corrente in ingresso al *lock-in*, azzerando lo sfasamento relativo  $\varphi$ . Il segnale  $I_{mod}$  ottenuto viene convertito in una tensione dal filtro passa-basso in uscita che integra il segnale e divide il risultato per il tempo di integrazione, ottenendo cosí una media temporale. Successivamente il segnale viene amplificato ed inviato all'elettronica di acquisizione dell'STM e da qui al software di controllo. In questo lavoro di tesi l'amplificatore lock-in utilizzato é il modello 5209 prodotto da Perkin-Elmer. Lo schema concettuale di funzionamento é quello di un normale lock-in, in aggiunta a funzioni addizionali. Il segnale di riferimento (modulante)puó essere generato internamente o esternamente; solitamente é la prima opzione ad essere preferita e il segnale sinusoidale ha un'ampiezza di 100 mV e una frequenza di 8 kHz. Grazie al lock-in é anche possibile acquisire le mappe di conducibilitá differenziale: la punta scansiona la superficie sempre nella modalitá corrente costante, e mediante il lock-in é possibile ancora una volta calcolarne la derivata, per ricavare la grandezza d'interesse  $dI/dV$ .

### 3.4 Preparazione dei campioni

In questo lavoro di tesi il substrato scelto per la deposizione delle isole di ferro é la superficie Au(111) ricostruita. I film sottili di oro con superficie cristallografica (111) vengono realizzati tramite crescita epitassiale su un supporto di *cleaved mica* attraverso un processo di evaporazione controllata seguito da una procedura di *hydrogen flame annealing* [32]. La pulizia dei campioni viene effettuata in laboratorio tramite una serie di cicli di *sputtering a caldo* (500°C), con energia degli ioni  $Ar^+$  incidenti sul campione di 1 KeV per una durata di circa mezz'ora, seguita da una ricottura (*annealing*) di circa 40 minuti a 550°C.

La procedura di sputtering permette di eliminare dalla superficie la maggior parte degli agenti contaminanti presenti su di essa, come ossigeno, carbonio e ferro di isole precedentemente evaporate, mentre quella di annealing permette alla superficie di ricostruire in maniera ottimale con larghe terrazze, ideali per gli studi STM. I campioni di Au(111) sono stati utilizzati su due supporti differenti; per lo studio della crescita e della morfologia, effettuato a temperatura ambiente, i film di mica sono stati saldati su piccolo supporto di tantalio (*tantalum plate*); per lo studio delle proprietá elettroniche, effettuato principalmente a bassa temperatura, i film di mica sono stati inseriti all'interno di una struttura di ceramica, chiamata *cooling sample plate*, funzionale al raffreddamento del campione. A causa della differenza fra questi due supporti, i campioni saldati sul piatto di tantalio, alla fine dei cicli di sputtering e annealing, hanno sempre presentato una superficie meno contaminata e con una ricostruzione superficiale migliore rispetto a quelli inseriti nel cooling; durante la fase di sputtering infatti, il cooling puó contaminare in parte la superficie del campione inserito al suo interno. Dopo aver controllato che la superficie dell'oro sia pulita e ben ricostruita inizia la deposizione del ferro. Le isole di ferro vengono depositata per evaporazione termica da una barretta di ferro ultrapuro (99,99%). La temperatura del substrato alla quale si inizia la deposizione é circa 60-70 °C, misurata con la termocoppia:

questa temperatura é stata scelta perché abbiamo osservato che a temperature piú elevate si riscontrano fenomeni di inter-mixing tra il substrato e il ferro, mentre a temperature inferiori si riduce la mobilità del ferro depositato e ottengono isole di forma leggermente piú irregolare. I coverage su cui ci siamo concentrati in questo lavoro sono stati tutti nel range del sub-monolayer, compresi fra 0.06 ML e 0.50 ML, riferiti al primo layer.

I parametri di evaporazione che tipicamente abbiamo utilizzato durante i nostri esperimenti sono stati una differenza di potenziale di 800 V, un'emissività della barretta compresa fra 7 e 7.5 mA ed un flusso di circa 7 nA, parametri con i quali abbiamo avuto un rate di deposizione di circa 0.003 ML/s.

## Capitolo 4

# Cluster metallici supportati su substrati metallici

### 4.1 Introduzione

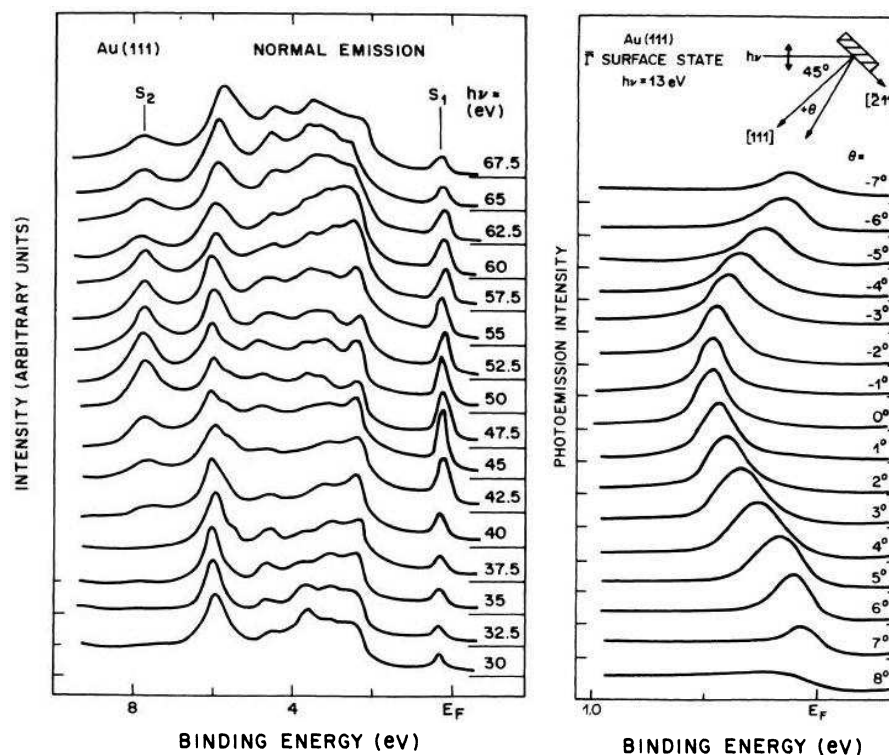
Le particelle metalliche di dimensioni nanometriche esibiscono proprietà uniche che differiscono significativamente dalla loro controparte bulk [33]. Nanoisole cresciute su superfici metalliche sono oggetto di intensi studi ormai da decenni, in vista di future applicazioni in una grande varietà di campi che comprendono la magnetoelettronica, l'optoelettronica e la catalisi. Studi effettuati nel regime del submonolayer hanno portato numerosi esempi di *nanostrutturazione* delle isole depositate, dipendente dalle condizioni di crescita [34]: l'esatta morfologia dell'isola è determinata dalle applicazioni volute. È noto inoltre che le proprietà elettroniche, magnetiche e chimiche di nanoisole sono governate dalla dimensione, dalla forma e dalla struttura delle stesse [35], le quali a loro volta sono profondamente influenzate dal mismatch con il parametro reticolare del substrato che le supporta e, per sistemi eterogenei, anche dalle interazioni elettroniche con gli atomi del supporto. Sempre in questa direzione è stato dimostrato che la presenza di alcune disomogeneità, come la ricostruzione superficiale che si osserva in determinati materiali, può fornire dei siti di nucleazione preferenziale. Questo avviene ad esempio nel caso della superficie dell'Au(111) ricostruita, le cui caratteristiche principali verranno illustrate brevemente nel Par. 4.3.

Quando il ferro viene depositato su questa superficie si dispone secondo array paralleli di isole nanometriche: si ottiene pertanto un sistema magnetico nanostrutturato, che possiede interessanti caratteristiche magnetiche che, inoltre, variano in funzione della quantità di ferro depositato sulla superficie.

### 4.2 Stati superficiali: cenni

Da un punto di vista molto generale uno stato elettronico di superficie può essere interpretato come un autostato localizzato, associato ad un difetto macroscopico della struttura cristallina tridimensionale: la superficie. La capacità di preparare superfici pulite e ordinate dà la possibilità di compiere studi dettagliati di questi stati, cosa non possibile per altri tipi di difetti. Per esempio è possibile andare a perturbare uno stato superficiale depositando particelle contaminanti sulla superficie di un campione, oppure è possibile indagarne le caratteristiche in relazione alla struttura della superficie, con numerose tecniche di indagine molto sofisticate, non disponibili per altri tipi di difetti [36]. Sempre da

un punto di vista molto generale, gli stati di superficie possono essere descritti mediante due diversi formalismi: il primo, di elettroni liberi 2-D, porta all'identificazione degli stati detti di *Shockley*, mentre il secondo, che si basa sul metodo del legame forte, porta alla descrizione di stati superficiali detti di *Tamm* [37].

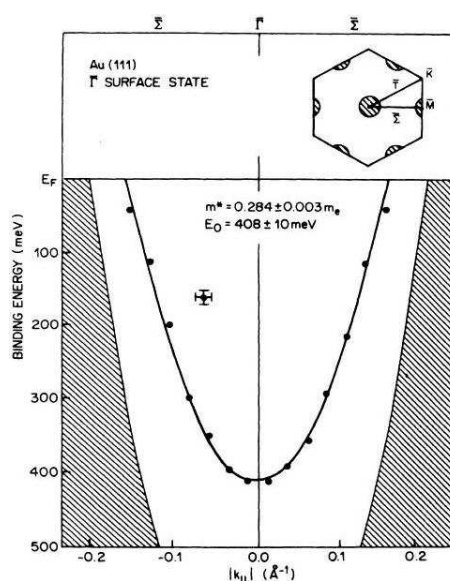


**Figura 4.1:** Spettroscopia di fotoemissione della superficie dell' Au(111). a) Spettroscopia di fotoemissione normale b) Spettroscopia di fotoemissione risolta in angolo (energia del fotone incidente = 13 eV) (da ref. [36]).

Nel caso specifico della superficie Au(111) ricostruita essa possiede, come altre superfici (111), fra le quali il Cu(111) e l'Ag(111) [37, 38] uno stato elettronico di superficie di Shockley. Per l' Au(111) lo stato di Shockley é posizionato a circa 0,4 eV al di sotto del livello di Fermi. Questo stato, essendo descritto dal formalismo di elettroni liberi, presenta una relazione di dispersione  $E-K_{\parallel}$  parabolica e la sua esistenza puó essere messa in risalto con numerose tecniche; uno dei primi lavori effettuati in questo senso é stato quello di Kevan *et al.* [36], effettuato con spettroscopia di fotoemissione normale e risolta in angolo (ARPS, *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*). I risultati da lui ottenuti sono riportati in Figura 4.1. Lo stato di superficie,  $S_1$ , possiede un'energia di legame di  $0,41 \pm 0,01\text{ eV}$  e, come detto, disperde in modo parabolico. La spettroscopia di fotoemissione permette di ricavarne la relazione di dispersione: note infatti l'energia del fotone incidente, e l'energia e la direzione dell'elettrone emesso, é possibile costruire una relazione di dispersione del tipo in Figura 4.2, dove si nota inoltre che lo stato é situato nel gap delle bande proiettate in superficie.

Gli stati elettronici superficiali dei metalli possono essere indagati anche mediante tecniche STS; nel caso specifico dell' Au(111) la posizione del picco di Shockley ottenuta con questa tecnica risulta essere pari a -0,46 eV, quindi leggermente differente rispetto a ciò che

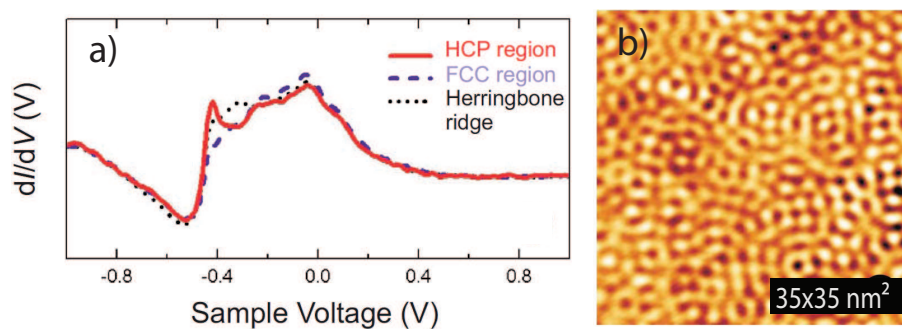




**Figura 4.2:** Relazione di dispersione dello stato di Shockley dell' Au(111) ricavata a partire dai risultati della spettroscopia di fotoemissione: nota l'energia del fotone incidente, e l'energia e la direzione del fotone emesso è possibile costruirsi punto per punto la relazione di dispersione dello stato elettronico in esame. Si nota che lo stato di superficie è situato nel gap delle bande proiettate in superficie. (da *ref.* [36]).

si ottiene in spettroscopia di fotoemissione. Grazie alla risoluzione atomica raggiungibile con l'STS è possibile anche differenziare fra le regioni fcc ed hcp dell' Au(111) (Figura 4.3 a)) [39].

Lo stato parte a  $-0,460$  eV, in quanto ad energie inferiori non sono presenti pattern di interferenza. Per determinarne la relazione di dispersione mediante STS, si analizzano le mappe di conducibilità differenziale, dove si possono osservare le caratteristiche modulazioni spaziali della LDOS (Figura 4.3 b)), dovute ai fenomeni di scattering degli elettroni (che danno vita allo stato di Shockley) con impurità, step o altri tipi di difetti presenti sulla superficie. All'aumentare della differenza di potenziale applicata alla punta, l'ampiezza di queste oscillazioni spaziali diminuisce eccessivamente, imponendo un limite massimo di  $2,750$  eV all'energia con la quale il sistema può essere studiato: questo limite comunque risulta essere superiore a quello riportato per l' Au(111) in lavori [40]. La relazione di dispersione per  $E_{K\parallel}$  intorno al livello di Fermi è consistente con quella di un



**Figura 4.3:** LDOS dell' Au(111) a) Curve  $dI/dV$  puntuali: si riscontrano differenze negli stati di Shockley fra le regioni ad impaccamento fcc e quelle ad impaccamento hcp b) Modulazioni spaziali della LDOS a  $-30$  meV ( $T=78$  K) (da *ref.* [39]).

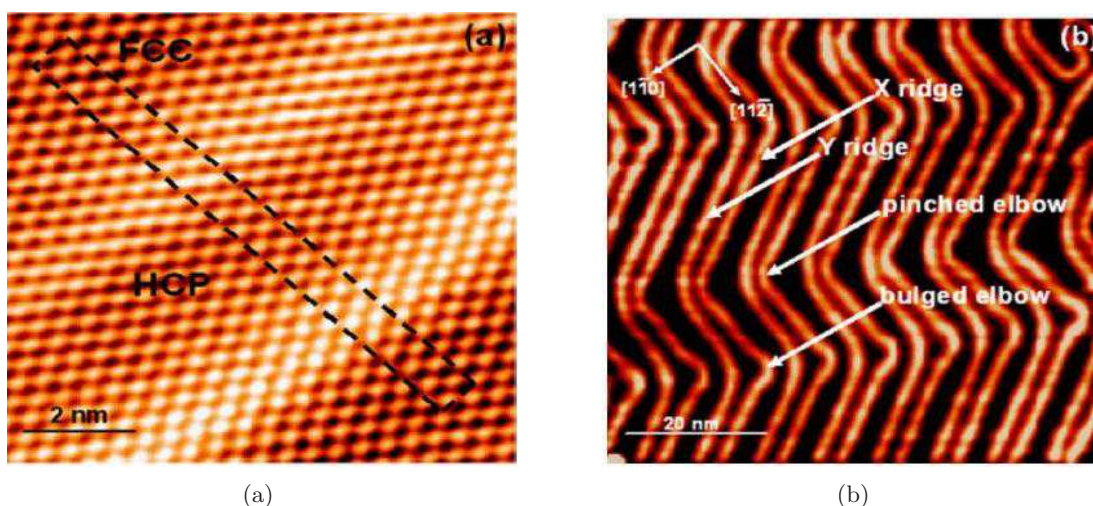


gas di elettroni quasi liberi 2-D e mostra infatti una forma funzionale parabolica, a basse energie; per energie superiori a 0,75 eV infatti, avviene un evidente scostamento dal caso di elettrone quasi libero, e la forma della curva si discosta in maniera molto significativa dal caso parabolico: il motivo per cui si osservi questo comportamento non é ancora del tutto chiaro e necessita di ulteriori studi [39].

### 4.3 La struttura dell'Au(111)

L'oro é un metallo nobile che appartiene al gruppo dei metalli di transizione  $5d$ ; fra i metalli nobili é l'unico che presenta una ricostruzione della superficie compatta fcc (111) [41]. La sua struttura superficiale é già stata studiata molto intensivamente anche con tecniche STM; i primi lavori in questo senso sono stati svolti da Barth *et al.* [41] e Wöll *et al.* [42]. La sua caratteristica ricostruzione superficiale si origina da una compressione anisotropa lungo la direzione  $[1\bar{1}0]$  di circa 4,3%-4,5%, che permette di allocare 23 atomi su un reticolo che in realtà possiede solamente 22 siti; é possibile quindi individuare una cella rettangolare formata da 23 atomi in direzione  $[110]_{fcc}$  e da 1 atomo nella direzione che forma con questa un angolo di  $120^\circ$ ; la ricostruzione pertanto in letteratura é indicata comunemente come  $Au(111) - 22 \times \sqrt{3}$ . Da un punto di vista topografico essa si presenta sotto forma di linee parallele che possono formare diversi tipi di strutture: possono procedere indisturbate lungo una specifica direzione, possono dar luogo ad una struttura periodica cambiando direzione di  $120^\circ$  in corrispondenza di un cambiamento di orientazione del dominio cristallografico, possono unirsi formando delle strutture a forma di U e possono eventualmente procedere seguendo le forme dei difetti superficiali.

Studi teorici [44] hanno mostrato come interazioni elastiche a larga scala mediate dal contributo del bulk contribuiscano a stabilizzare la struttura. Una spiegazione microscopica della contrazione che si osserva sulla superficie risiede nel fatto che gli atomi superficiali si ritrovano ad avere un numero di primi vicini inferiore a quello che avrebbero se fossero



**Figura 4.4:** Immagini STM della superficie pulita e ricostruita dell'Au(111) a) Immagine a risoluzione atomica ( $V=-0,4V$ ,  $I=0,6nA$ ) che mostra la ricostruzione  $22 \times \sqrt{3}$ . Le creste chiare (corrugazione 0.02 nm) che corrono lungo la direzione  $[11\bar{2}]$  rappresentano le *discommensuration lines*, costituite da atomi che si ritrovano fra zone ad impaccamento fcc e zone ad impaccamento hcp b) Immagine a larga scala ( $V=-1V$ ,  $I=1nA$ ) della herringbone reconstruction (da *ref.* [43]).

nel bulk, e questo porta ad un cambiamento nelle forze interatomiche. La diminuzione della densità elettronica porta quindi gli atomi in superficie ad avvicinarsi e, in alcuni casi, ad una ricostruzione globale con un conseguente disadattamento tra il parametro reticolare locale della superficie e quello del bulk sottostante. Calcoli di dinamica molecolare [45] della struttura mostrano comunque che l'interazione della ricostruzione superficiale con il potenziale del bulk resta significativa, e che la sistemazione del layer superficiale è resa possibile dall'introduzione di dislocazioni, che inducono in superficie la formazione di zone fcc e hcp, separate da zone di transizione rialzate rispetto al resto della superficie. Queste costituiscono i noti binari a zig-zag della superstruttura, detti *discommensuration lines* in quanto separano zone con struttura cristallografica differente.

Queste creste visibili sulla superficie possono essere distinte a seconda del modo in cui curvano nel cambio di orientazione del dominio cristallografico: le creste  $x$  curvano sporgendosi verso l'esterno del lato convesso, mentre le creste  $y$  seguono un percorso più liscio; questo diverso comportamento è chiaramente visibile in Figura 4.4. I punti in cui i binari curvano prendono il nome di gomiti (*kinks* o *elbows*), e in corrispondenza di questi siti la distanza interatomica è inferiore rispetto al resto della superficie. Questo porta alla creazione di zone di compressione localmente non favorevoli dal punto di vista energetico, ma che complessivamente stabilizzano la struttura; in letteratura se ne distinguono di due tipi: sporgenti (*bulged* o *salient*), se la protuberanza della cresta  $x$  è rivolta verso la regione fcc, rientranti (*pinched* o *reentrant*) nell'altro caso. *Discommensuration lines*, gomiti, siti hcp e siti fcc presentano gradi di compressione cristallografica differente rispetto alla superficie non ricostruita e pertanto danno vita a siti non equivalenti dal punto di vista energetico.

L'arrangiamento periodico di creste e gomiti, originati da un cambiamento nell'orientazione del dominio reticolare, fornisce inoltre un ordine a lungo raggio nella superficie ricostruita, il che permette di ottenere un array di siti di nucleazione preferenziale.

### 4.3.1 Nucleazione ai gomiti della superstruttura dell'Au(111)

Quando la superficie dell'Au(111) è utilizzata come substrato per la deposizione di Fe [1], Co [35] e Ni [46], nelle prime fasi di crescita essi nucleano quasi esclusivamente ai gomiti della superstruttura; ciò in un primo tempo è stato spiegato in termini di una maggiore difficoltà di diffusione da parte degli adatom e contemporaneamente di una loro maggiore energia di legame in corrispondenza di tali siti. Tuttavia questa spiegazione non è sufficiente a motivare un tale comportamento, in quanto per altri metalli come Ag [47] e Au [48] ad esempio, non si osserva nucleazione preferenziale ai gomiti della superstruttura. Infatti il comportamento dei differenti metalli quando depositati sull'Au(111), potrebbe non dipendere esclusivamente dall'efficacia con cui questi sono adsorbiti ai gomiti, ma anche da quanto facilmente essi riescano a sostituire l'Au in tali siti, fungendo in seguito da futuri centri di nucleazione.

Per quanto riguarda il caso del nickel ad esempio, il processo di nucleazione ai gomiti avviene in due step successivi [46]; nel primo gli atomi di nickel iniziano a sostituirsi ad atomi di oro ai gomiti della superstruttura, nel secondo invece intrappolano altri atomi di nickel dando luogo alla formazione di cluster. Il motivo principale per cui ciò avviene ai gomiti è probabilmente dettato dal fatto che, in questi siti, la superficie dell'oro è fortemente deformata, gli atomi hanno una coordinazione inferiore rispetto al resto della

Elemento	Energia libera superficiale [eV]	Calore di sublimazione [eV]
Ag	0,50	2,95
Al	0,56	3,39
Cu	0,69	3,51
Au	0,72	3,79
Ni	0,90	4,45
Co	0,94	4,40
Fe	0,96	4,32

**Tabella 4.1:** Energia libera superficiale e calore di sublimazione di alcuni elementi (da *ref.* [46]).

superficie e sono quindi legati meno intensamente. In questa regione infatti la distorsione piuttosto marcata della superficie rispetto al caso dell’Au(111) ideale sembra favorire la nucleazione di elementi che hanno un parametro reticolare inferiore rispetto all’oro [49].

Il motivo per cui anche il ferro nuclei ai gomiti della superstruttura non é certo, e in letteratura non sono presenti lavori che effettuino calcoli teorici né per quanto concerne gli aspetti energetici né per quanto concerne la cinetica del processo di sostituzione atomica ai gomiti. Tuttavia é possibile, anche ragionando a livello macroscopico, tentare di giustificare tale comportamento: la sostituzione atomica aumenta la coordinazione degli atomi che si depositano a scapito degli atomi della superficie, e si può pertanto valutare la probabilità che questo processo avvenga in funzione di due grandezze fisiche fondamentali: l’energia libera superficiale e il calore di sublimazione. Fra tutti gli elementi menzionati in precedenza quelli che nucleano ai gomiti della superstruttura possiedono sia calore di sublimazione sia energia libera superficiale superiori a quella dell’oro, mentre quelli che non nucleano in questi siti preferenziali presentano entrambe queste grandezze di valore inferiore.

Se ad una maggiore energia di sublimazione corrisponde una nucleazione ai gomiti, si può supporre, in prima approssimazione, che il legame adatomo-adatomo sia più forte sia del legame fra gli atomi adsorbiti e l’oro sia del legame Au-Au.

#### 4.4 Cluster metallici depositati su superfici metalliche

É noto che i metalli tendono ad assumere il parametro reticolare del substrato sul quale si depositano e che, d’altra parte, anche l’isola distorce il reticolo sottostante [50], fenomeno che modifica le proprietà di diffusione della superficie e quindi anche la crescita del cluster stesso. Le conoscenze in nostro possesso su come questi fenomeni di stress meccanico influenzino le proprietà delle nanoisole, soprattutto per quanto riguarda le proprietà elettroniche non sono tuttavia del tutto esaurienti. Il problema del cambiamento dei livelli energetici dovuto a un cambiamento del parametro reticolare é stato per primo studiato in maniera semplificata da Friedel [51], ed é stato poi anche esteso a vari problemi riguardanti la distorsione del reticolo del substrato e delle isole [52]. Sulla falsariga di questi studi ne sono stati condotti altri che hanno mostrato che per film sottili, oltre agli effetti di legame, anche effetti di distorsione del reticolo metallico possono indurre uno shift nelle bande  $d$  di superficie [53, 54].

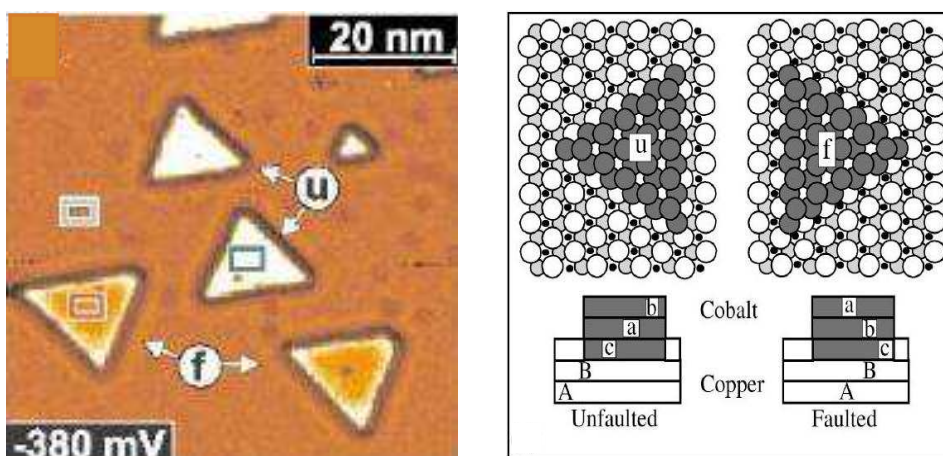
In letteratura esistono sistemi simili al nostro che sono stati studiati sia per quanto le loro proprietà di crescita, sia per quanto riguarda le proprietà elettroniche. Alcuni fra i

piú significativi saranno analizzati qui di seguito, in quanto una loro analisi permette di comprendere anche meglio alcuni aspetti legati al sistema studiato in questo lavoro di tesi.

## 4.5 Cobalto su Cu(111)

Il caso del cobalto su Cu(111) é molto interessante; multilayer costituiti da film sottili alternati di Co e Cu(111) sono molto utilizzati in dispositivi basati sulla GMR [55], pertanto le proprietà di questo sistema sono state intensivamente studiate in letteratura, anche con tecniche STM-STs. A temperatura ambiente e a bassi coverage il cobalto cresce sotto forma di isole compatte e triangolari, bilayer rispetto alla superficie sottostante, con un'altezza quindi di 4.2 Å [56] (Figura 4.5(a)). In letteratura é stata avanzata l'ipotesi che in realtà le isole siano trilayer, con il primo strato di cobalto situato allo stesso livello della superficie di rame [57] (Figura 4.5(b)). A bassi coverage inoltre il Co continua la crescita fcc del substrato (fino a circa a 5 ML), mentre per coverage superiori si inizia ad osservare una crescita 3-D, con un impaccamento hcp [58].

Come già accennato le isole hanno forma triangolare, e nucleano secondo due diverse direzioni, come si vede in Figura 4.5(a). É stato ipotizzato [56] che la forma e l'orientazione delle isole sia da imputare al fatto esse possano nucleare sul substrato secondo due impilamenti differenti, uno dei quali favorito energeticamente; l'impilamento meno favorito viene definito *fault*, l'altro *unfault*. Anche se per coverage molto bassi le tecniche di diffrazione non danno una risoluzione spaziale sufficiente a determinarlo, recenti studi LEED per un bilayer completo di Co/Cu(111) hanno concluso che il 15% del bilayer di Co presenta un impilamento erroneo alla superficie, mentre la parte restante segue l'impaccamento fcc del substrato sottostante [60]. Pertanto la minoranza delle isole (quelle che hanno un impilamento erroneo alla superficie), presenta una struttura fcc gemella a quella della superficie sottostante, mentre la restante maggioranza continua semplicemente l'impaccamento del substrato. In Figura 4.5(b) sono mostrati schematicamente i due diversi tipi di impilamento, con le rispettive strutture, nell'ipotesi di isole di cobalto trilayer.



(a) Immagine STM di isole di cobalto depositate sulla superficie (111) del rame (da ref.[55]).

(b) Differenze fra impilamento fault e impilamento unfault nell'ipotesi in cui le isole di Co siano costituite da tre layer (da ref. [59]).

**Figura 4.5:** cobalto su Cu(111).



In letteratura questo sistema é stato analizzato anche per quanto riguarda le sue proprietà elettroniche a temperatura ambiente e alla temperatura dell'elio liquido ( $\sim 4$  K), con misure STS.

Le misure a temperatura ambiente indicano delle differenze nelle proprietà elettroniche degli stati non occupati fra i due tipi di isola; queste differenze emergono sia dalle mappe di conducibilità differenziale sia dalle curve di spettroscopia puntuale  $dI/dV$  [59]. Per determinare definitivamente se la sequenza di impilamento da sola sia sufficiente a spiegare una tale differenza di comportamento, in letteratura si trovano studi basati su calcoli teorici, volti a determinare la struttura a bande delle isole di cobalto. I risultati ottenuti sono presentati in Figura 4.6.

Gli stati che cambiano in funzione della sequenza di impilamento appaiono nella regione del gap del Cu(111), e le bande numerate hanno carattere principalmente  $d_{xz}$  e  $d_{zy}$ , dove  $z$  é normale alla superficie. Le bande 5 e 6 hanno un ampiezza molto limitata alla superficie, al contrario delle restanti quattro che invece alla superficie hanno un grosso peso e risentono fortemente dell'impilamento dei cluster. L'impilamento erroneo delle isole fault, rompe la simmetria della superficie sottostante: questo effetto rimuove la degenerazione e modifica la relazione di dispersione di queste bande, che infatti al punto  $\bar{\Gamma}$  si dividono.

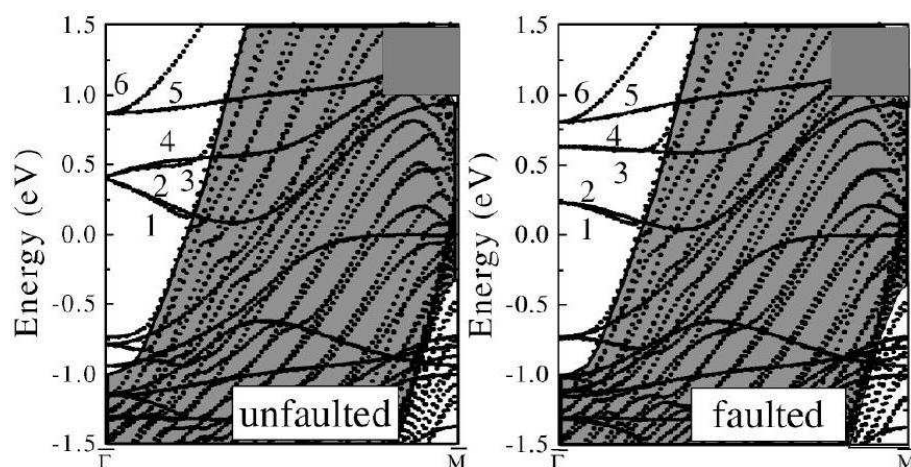
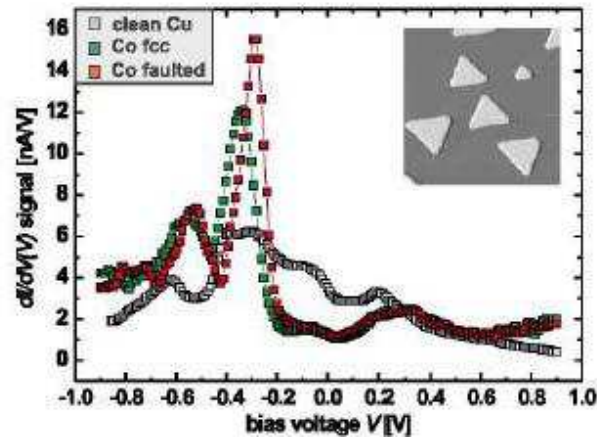


Figura 4.6: Struttura a bande teorica del sistema Co su Cu(111) (da ref. [59]).

Per quanto riguarda l'analisi delle proprietà elettroniche a bassa temperatura, in conducibilità differenziale si osservano anche i caratteristici patterns delle standing waves [40, 61] sia nel substrato di rame sia nelle isole di cobalto, che confermano l'esistenza di uno stato superficiale di elettrone libero. In Figura 4.7 invece sono rappresentate le curve  $dI/dV$  a 4 K.

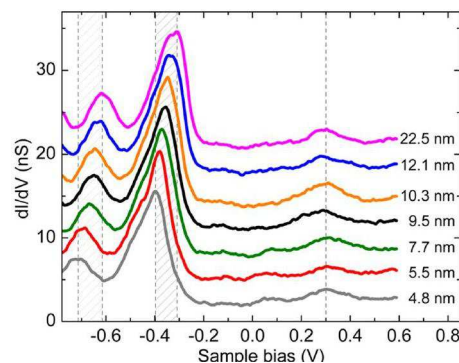
Dalla figura si nota la presenza di tre picchi negli stati elettronici. I primi due sono fortemente localizzati e sono presenti negli stati occupati, mentre il terzo, a carattere più dispersivo, é situato negli stati non occupati; emergono delle differenze nelle proprietà elettroniche fra i due tipi di isole anche se, queste differenze non riguardano la forma dello spettro, ma le posizioni dei picchi e la loro intensità.



**Figura 4.7:** Spettroscopia STS di isole di Co su Cu(111) a 4 K; si notano tre picchi e una differenza nella posizione nell'intensità dei picchi fra i due tipi di isole (da ref. [55])

Per le isole unfault il picco centrale è posizionato a  $-0,35$  eV, mentre su quelle fault a  $-0,28$  eV, consistente con altri lavori STS che forniscono una posizione del picco a temperatura ambiente posizionato a  $-0,31 \pm 0,02$  eV [62], ottenuto però mediando su diversi spettri effettuati su molte isole con orientazione differente. La sua origine è dovuta alle bande  $d$  di carattere minoritario delle isole di Co [55, 62]. Il picco invece più negativo si trova a  $-0,64$  eV per le isole unfault e a  $-0,60$  eV per quelle fault, e la sua ampiezza risulta essere fortemente influenzata dalle caratteristiche della punta [35]; la sua origine è ancora una volta dovuta alle bande  $d$  di carattere minoritario del cobalto. Il terzo stato infine è posizionato negli stati non occupati a  $+0,3$  eV ed a lui sono dovute le oscillazioni spaziali che si osservano nelle mappe di conducibilità differenziale: la sua origine è dovuta agli stati ibridizzati s-p di carattere maggioritario del cobalto.

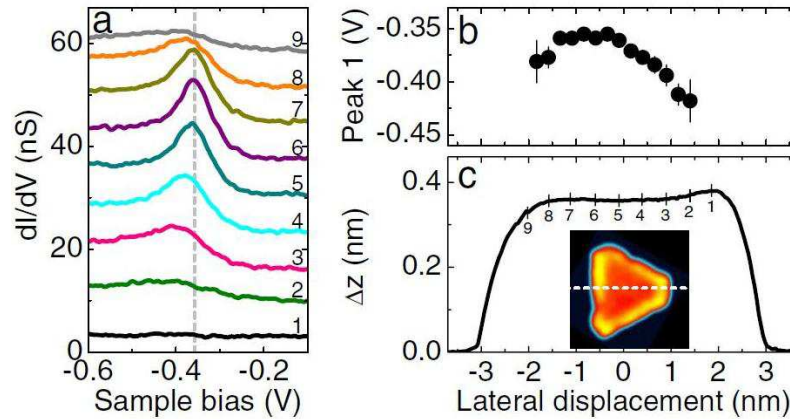
Spunti interessanti infine si possono cogliere dall'analisi delle proprietà elettroniche delle isole di cobalto in funzione della loro dimensione e in funzione della posizione di acquisizione del dato  $dI/dV$  sull'isola, fattori che influenzano le LDOS superficiali. Considerando le isole come dei triangoli equilateri perfetti, calcolandone l'area superficiale e definendo come dimensione caratteristica del cluster il lato del triangolo, si riesce a determinare una dipendenza fra la posizione dei picchi e la dimensione dell'isola (Figura 4.8) [35].



**Figura 4.8:** Spostamento del picco delle isole di Co su Cu(111) in funzione della dimensione delle isole (da ref. [35]).

La posizione dei picchi, negli stati occupati, si sposta verso energie maggiori per isole di grandezza sempre maggiore, mentre la forma dello spettro rimane pressoché invariata, così come rimane invariato lo stato posizionato negli stati non occupati.

La posizione dei picchi risente inoltre anche della posizione nella quale il dato viene acquisito sull'isola; l'immagine in Figura 4.9 rende conto di quanto si osserva.



**Figura 4.9:** Spostamento del picco delle isole di Co su Cu(111) in funzione della posizione su cui il dato é acquisito a) Curve della  $dI/dV$  sperimentali, acquisite al centro dell'isola b) Spostamento del picco in funzione della posizione di acquisizione del dato della  $dI/dV$  sull'isola c) Rappresentazione dei diversi punti dell'isola su cui il dato é stato acquisito (da *ref.* [35]).

Passando da zone centrali a zone periferiche il picco si sposta verso energie maggiori e diminuisce di intensità. Si é ipotizzato che questo effetto sia imputabile ad uno shift della bande  $d$  di superficie, determinato, attraverso calcoli teorici, da un rilassamento mesoscopico dell'isola: all'aumentare delle sue dimensioni l'isola risente sempre meno degli effetti di bordo, e gli atomi rilassano verso il loro parametro reticolare bulk. É peraltro confermato in altri lavori [63], che la lunghezza del legame Co-Co deve variare in funzione del substrato su cui il cobalto é depositato, andando a modificare la posizione energetica degli stati occupati. Questo suggerisce quindi una variazione della distanza del legame Co-Co quando depositato sul Cu(111) rispetto al bulk, nonostante il mismatch esistente fra i due reticoli sia solamente del 2% circa. I risultati ottenuti sperimentalmente sono anche stati confermati da simulazioni numeriche [35].

## 4.6 Cobalto su Au(111)

Una superficie piú adatta a studiare lo spostamento dei picchi energetici superficiali delle isole di Co é l' Au(111), poiché essa ha mediamente un mismatch con il parametro reticolare del cobalto maggiore che nel caso del Cu(111) (13% contro il 2% circa) e, come già detto in precedenza, presenta siti caratterizzati da parametri reticolari differenti, che possono modificare la posizione del picco dovuto agli stati  $d$  dei minoritari. In questo sistema le isole sono di forma quasi triangolare, e hanno due orientazioni spaziali differenti; sono possibili quattro diversi tipi di isola, caratterizzati da diversi possibili impilamenti e parametri reticolari differenti, come mostrato in Figura 4.10.



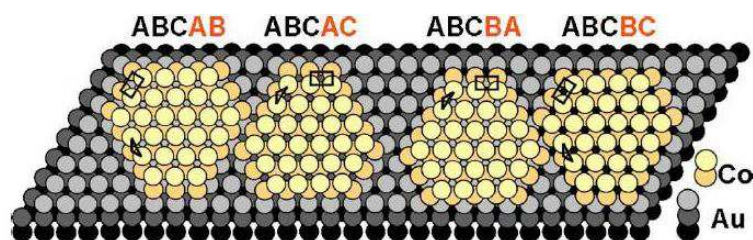


Figura 4.10: Sopra: le 4 tipologie di isola del Co su Au(111) Sotto: (da ref. [63]).

Lo spostamento del picco principale posizionato sotto al livello di Fermi é dovuto, come nel caso del Co su Cu(111) al diverso impilamento delle isole (Figura 4.11). Nelle immagini STM le isole sono distinguibili solo in base al loro differente orientamento, quindi se ne possono individuare solo di due tipi.

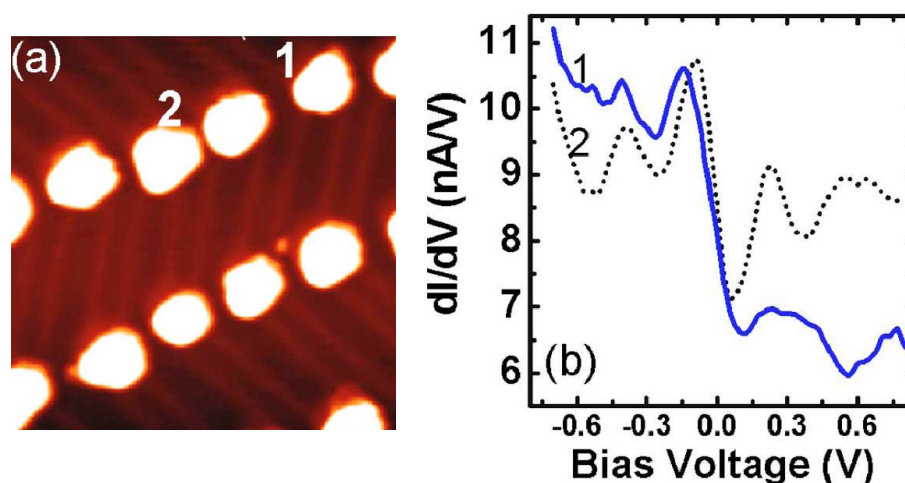
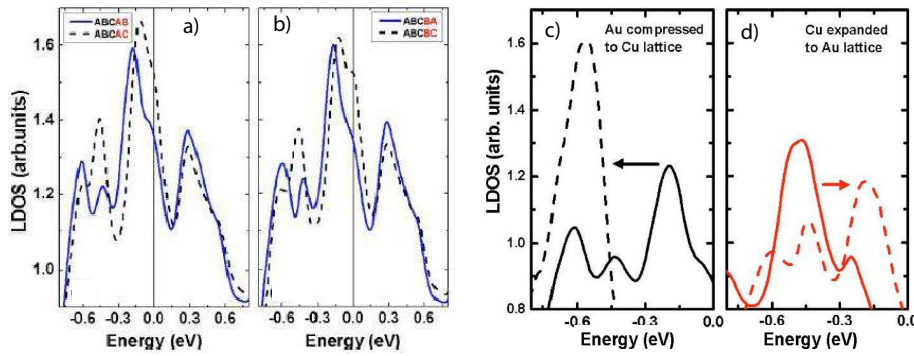


Figura 4.11: a) Immagine STM ( $32 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.095 \text{ V}$ ,  $I=530 \text{ pA}$ ) di isole di cobalto depositate su Au(111) b) Curve sperimentali  $dI/dV$  di isole di cobalto depositate sulla superficie Au(111) ricostruita: i due picchi sono relativi alle isole denominate 1 e 2 (da ref. [63]).

Il picco posizionato poco sotto al livello di Fermi, come nel caso del Co su Cu(111) (Par. 4.5), ha come origine gli stati  $d$  a carattere minoritario del cobalto, ma é spostato verso energie maggiori. Per determinare l'origine dello spostamento sono stati effettuati calcoli numerici: cluster di Co sono stati simulati sulla superficie del Cu(111), la quale in seguito é stata espansa fino ad assumere un parametro reticolare analogo a quello dell'Au(111); in maniera simmetrica, cluster di Co sono stati simulati sulla superficie dell'Au(111), la quale in seguito é stata compressa fino ad assumere un parametro reticolare analogo a quello del Cu(111) [63], e sono stati simulati gli spostamenti a cui dovrebbero andare incontro i picchi nella LDOS. Le simulazioni hanno mostrato che gli stati energetici delle isole di cobalto si spostano verso energie positive quando vengono depositate su substrati con parametri reticolari via via piú grandi, e viceversa: lo spostamento teorico osservato nella posizione dei picchi é consistente con quello osservato sperimentalmente. I risultati noti sono presentati in Figura 4.12.

Infine per quanto riguarda le proprietá magnetiche, l'unica tecnica in grado di far risaltare il contrasto magnetico di nanoisole é costituita dall'SP-STM descritta brevemente al Par. 2.5. Sfruttando l'effetto Kerr magneto-ottico é giá stato mostrato che a temperatura ambiente le isole di Co sull'Au(111) sono superparamagnetiche per coverage inferiori



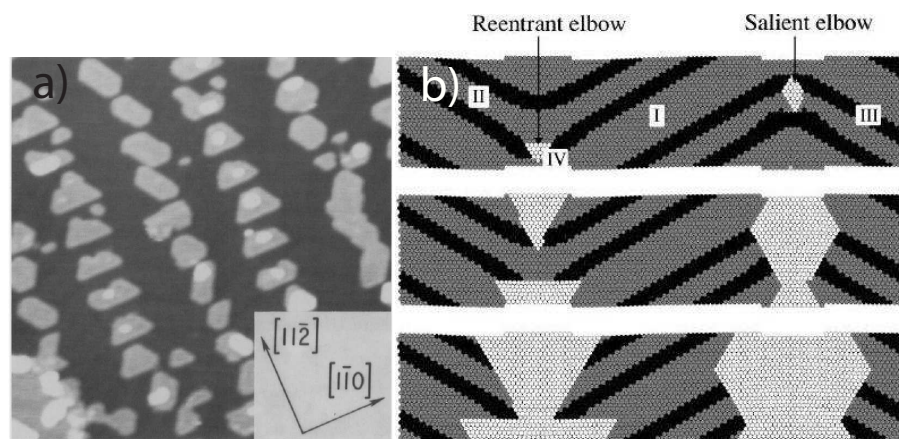
**Figura 4.12:** a) - b) Componente minoritaria della LDOS, calcolata a 2.35 Å dalla superficie del cobalto bilayer per i quattro tipi di isola identificati c) Spostamento del picco quando il parametro reticolare dell'oro compresso fino a raggiungere il parametro reticolare del rame d) Spostamento del picco (posizionato originariamente sotto il livello di Fermi) quando il parametro reticolare del rame è espanso fino a raggiungere il parametro reticolare dell'oro. Si osserva un forte spostamento del picco verso energie positive passando da parametri reticolari più piccoli a parametri reticolari più grandi (da *ref.* [63]).

a 1ML. A temperatura inferiore alla temperatura di bloccaggio il momento magnetico non risente della fluttuazione termica, e la magnetizzazione è *congelata* lungo l'asse di magnetizzazione soffice, definito come l'asse parallelo alla direzione della magnetizzazione spontanea più favorevole da un punto di vista energetico; sia nel caso in cui il cobalto sia depositato su Au(111), sia nel caso in cui sia depositato su Cu(111), essa risulta essere perpendicolare alla superficie, o *out of plane* [55, 64].

## 4.7 Crescita e morfologia di isole di Fe su Au(111)

Il ferro è un metallo di transizione; come già anticipato in precedenza è uno di quegli elementi che quando depositato sull'Au(111) nuclea ai gomiti della superstruttura, e in letteratura sono presenti alcuni lavori che ne descrivono la crescita e la morfologia: il primo lavoro effettuato con analisi STM è stato quello di Voigtländer *et al.* [49]. La fase stabile del ferro bulk è quella bcc, tuttavia nelle prime fasi di crescita le isole si sviluppano con una fase fcc: è importante pertanto sapere a che coverage la sua struttura si stabilizzi. I primi studi della crescita del Fe su Au(111) al TEM (Transmission Electron Microscopy) a 300 K avevano concluso quanto segue: per coverage di 1 – 2 ML il Fe cresce coerentemente al substrato sottostante (fcc), mentre da coverage elevati ( $\sim 7$  ML) la crescita inizia ad essere quella del materiale bulk [65], cioè bcc.

In generale quando il Fe è depositato sulla superficie Au(111) si dispone secondo un array regolare di isole allineate lungo la direzione  $[1\bar{2}1]$ . Le isole sono in generale di forma poligonale, in particolare esagonale o triangolare a seconda del gomito su cui crescono, e la loro base è allineata alla direzione  $[1\bar{1}0]$  (Figura 4.13) [1]. Le isole inoltre sono piatte come la superficie sottostante, il che indica una crescita coerente con essa: nelle prime fasi di crescita le isole quindi si adattano al substrato, crescendo in fase fcc (*pseudomorfismo locale*): la loro forma triangolare infatti riflette la simmetria della superficie sottostante [66]. Fino a coverage non troppo elevati, al massimo 0.5 monolayer [67], sono inoltre costituite da un singolo strato di atomi di Fe, e la loro altezza di è 2.35 Å (rispetto al livello della superficie).



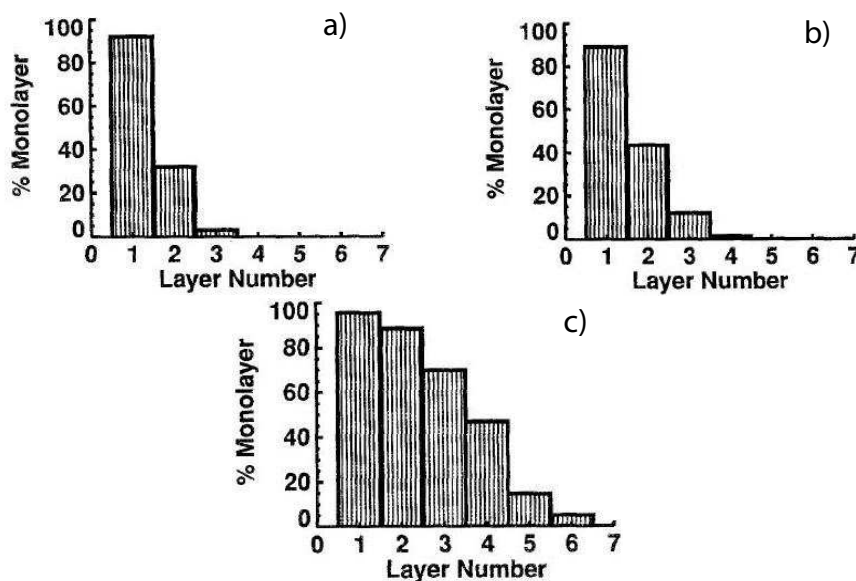
**Figura 4.13:** Morfologia delle isole di Fe depositate su Au(111); le isole hanno forma poligonale o quasi triangolare a seconda del gomito sul quale nucleano (a) ( $80 \text{ nm}^2$ ) da ref. [49] b) da ref. [1]).

Le isole crescono ad una reciproca distanza fra file di circa 12.5 nm, e con una distanza fra le isole di una stessa catena di circa 7.3 nm. Poiché però il parametro reticolare dell'Au(111) è maggiore di quello del Fe bulk, quando depositato sull'Au(111) esso risulta fortemente espanso (12% rispetto ai 0,257 nm di distanza fra primi vicini nel piano della fase  $\gamma$  stabile ad alta temperatura (910 – 1400 °C) [68]). La singola superficie (111) cristallina dell'isola è descritta da una cella elementare triangolare, definita dai vettori primitivi nel piano  $a_1$  e  $a_2$  aventi un angolo di  $120^\circ$  ( $a_1 = a_2$ ,  $a_0/\sqrt{2}$ , con  $a_0 = 4,07 \text{ \AA}$  che è il parametro reticolare dell'oro bulk fcc), e  $a_3$  perpendicolare alla superficie ( $a_3 = \sqrt{3}/a_0$ ). Al continuare della deposizione, il ferro già presente sulla superficie funge da centro di nucleazione per nuovi atomi che si depositano, e che quindi si aggregano alle isole; quando le dimensioni laterali raggiungono approssimativamente i 7.5 nm le isole iniziano a toccarsi (*coalescenza* [1]), dando vita a catene 1-D: in virtù quindi di una distanza inferiore lungo la direzione  $[11\bar{2}]$  rispetto alla  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , la coalescenza avviene lungo la  $[11\bar{2}]$ . Per deposizioni maggiori inizia a formarsi anche un secondo layer di ferro e le isole iniziano a congiungersi anche lungo la  $[\bar{1}\bar{1}0]$  dando vita ad un film 2-D.

Analisi statistiche presenti in letteratura [66, 68] hanno permesso di determinare il regime di crescita del film di Fe nelle prime fasi di crescita, fino ad almeno 10 ML. Le statistiche di crescita per coverage rispettivamente di 1.3, 1.5 e 3.2 monolayer sono riportate in Figura 4.14.

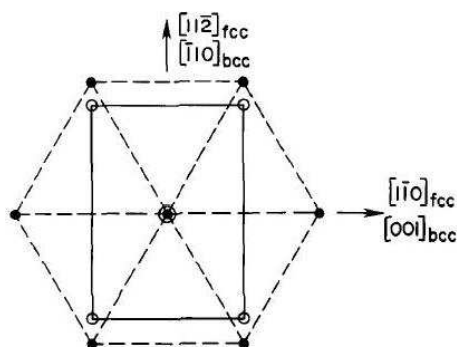
Quello che se ne conclude è che in questa fase la crescita avviene pressoché layer by layer non ideale, in quanto il layer successivo inizia a formarsi quando quello precedente non è ancora del tutto completato; inoltre nel primo e nel secondo layer si trova una quantità di Fe superiore, e corrispondentemente nel terzo e nel quarto layer se ne trova una quantità inferiore, rispetto a quella che sarebbe lecito attendersi nel caso di semplice modello di crescita random, indicando un trasporto di massa interlayer [68].

Un altro fenomeno noto in letteratura è la transizione di fase del Fe da fcc a bcc; finché il Fe cresce coerentemente (fino a  $\sim 3$  ML) all'oro sottostante la simmetria della superficie è esagonale: quando invece avviene la transizione di fase del ferro da fcc a bcc cambia anche la simmetria del sistema, che diventa rettangolare, con due piani specchio lungo la  $[001]_{bcc}$  e la  $[\bar{1}\bar{1}0]_{bcc}$ , e le strutture che il ferro inizia a formare prendono il nome di



**Figura 4.14:** Statistiche di crescita del Fe su Au(111) per coverage diversi: a) 1.3 b) 1.5 c) 3.2 ML (da ref. [68]).

*crystalliti*. La scomparsa di isole con forma triangolare indica che la crescita pseudomorfa é stata abbandonata, in quanto la forma delle isole non riflette piú la simmetria del substrato sottostante. Recentemente é stato ipotizzato che la struttura del film di ferro inizi a modificarsi attorno ad 1.7 ML; per coverage intorno a 2.5 ML invece, la forma triangolare delle isole non é piú praticamente visibile all'STM, a causa della coalescenza lungo le due direzioni  $[11\bar{2}]$  e  $[1\bar{1}0]$ . La crescita del Fe in fase bcc avviene invece preferenzialmente lungo la  $[1\bar{1}0]$ , dando forma ad isole di forma allungata, il che potrebbe essere spiegato con preferenza a crescere lungo la direzione con il minore mismatch reticolare. I cristalliti coprono la maggior parte della superficie, e per coverage ancora maggiori iniziano a coalescere. Anche i cristalliti sono piatti, il che indica la crescita continua ad avvenire in layer, per spessori almeno fino a 10 ML [66].



**Figura 4.15:** Cella rettangolare del ferro ed esagonale dell'oro: l'orientazione che garantisce il minor accumulo di stress meccanico é quella presentata in Figura, chiamata orientazione di Nishiyama-Wassermann (N-W) (da ref. [49]).

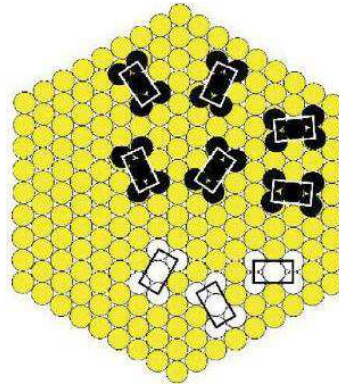
La driving force della transizione é la tensione accumulata dalla cella durante la crescita coerente: quando lo stress non é piú sostenibile il Fe inizia a crescere nella sua fase stabile



a temperatura ambiente [65]. In Figura 4.15 sono mostrate la cella esagonale dell'Au(111) e quella rettangolare del Fe(110).

Come detto la formazione di cristalliti di Fe comincia quando la crescita pseudomorfa non é sostenibile dall'isola a causa dello stress meccanico accumulato. La cella reticolare bcc puó accomodarsi nel reticolo della superficie dell'Au(111) con diverse orientazioni: la piú conveniente da un punto di vista energetico é detta orientazione Nishiyama-Wassermann (N-W) [66], come mostrato in Figura 4.15.

Questa configurazione garantisce che vi sia il minimo mismatch reticolare fra isola e substrato; il reticolo del ferro si inserisce nel reticolo della superficie dell'Au(111) con una distorsione minima quando la direzione  $[1\bar{1}0]_{fcc}$  é parallela alla  $[001]_{bcc}$ ; in questo caso infatti il mismatch lungo la  $[001]_{bcc}$  é di solamente lo 0,5% (la distanza reticolare é 0.288 nm per il Fe bcc e 0.287 nm per il Fe fcc pseudomorfo), e lungo la  $[\bar{1}10]_{bcc}$  (corrispondente alla  $[11\bar{2}]_{fcc}$ ) il reticolo del Fe é contratto del 18,7% relativamente alla superficie dell'Au(111).



**Figura 4.16:** Due tipi diversi di orientamenti con cui la cella reticolare del ferro puó accomodarsi nel reticolo dell'oro: la Nishiyama-Wassermann e la Kurdjumov-Sachs (K-S), orientata di  $\pm 5.25^\circ$  rispetto alla prima (da ref. [66]).

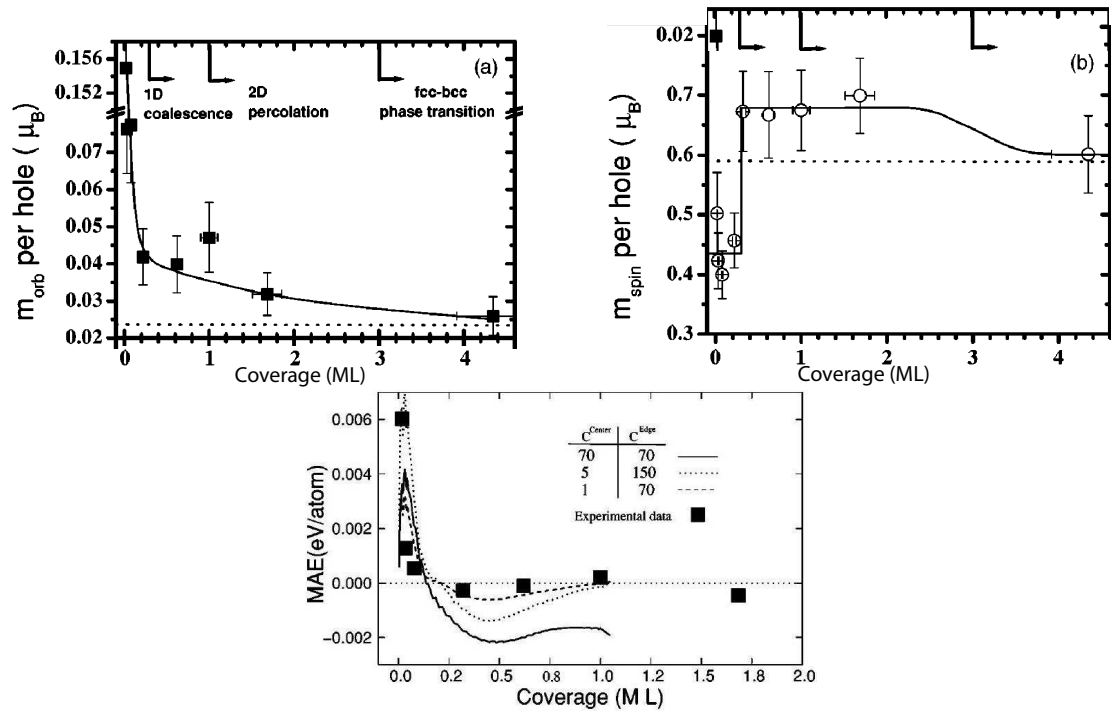
Misure TEM [65] e misure di diffrazione ai raggi X [69] hanno dimostrato in realtà la coesistenza, oltre all'orientazione N-W, anche di un'altra orientazione, detta di Kurdjumov-Sachs, che devierebbe dalla precedente di soli  $\pm 5.25^\circ$  (Figura 1.16); anche se un'analisi STM non permette di determinare in che rapporto stiano le due orientazioni, considerazioni di carattere energetico suggeriscono di considerare la N-W come maggioritaria a causa del minore stress meccanico che indurrebbe nell'isola. La transizione di fase da fcc a bcc é stata anche studiata al LEED (*Low-Energy-Electron-Diffraction*), sia sperimentalmente sia con simulazioni. I risultati sono in accordo con quelli forniti dall'STM [66] indicando infatti che la crescita é pseudomorfa al substrato almeno fino a  $\sim 2$  ML.

## 4.8 Proprietá magnetiche di isole del ferro depositato su Au(111)

### 4.8.1 Proprietá magnetiche di isole di Fe su Au(111)

In letteratura sono presenti lavori che studiano la magnetizzazione, sia di isole, sia di film sottili di ferro depositati sulla superficie Au(111). Conoscere le proprietá magnetiche di un sistema é molto importante in quanto le anisotropie magnetiche sono di grande interesse tecnologico, permettono di determinare gli assi di magnetizzazione soffici e duri, e quindi

eventualmente di poterli manipolare in vista di determinate applicazioni. A temperatura ambiente e a bassi coverage, il sistema costituito da isole di ferro depositate sulla superficie Au(111) ricostruita é superparamagnetico. Per quanto riguarda le isole uno studio di riferimento é quello già citato di Ohresser *et al.* [1], che analizza le proprietà magnetiche di isole evaporate, fino ad un coverage di 3 ML. I grafici in Figura ( 4.17), tratti dal suo lavoro, mostrano la variazione di alcune proprietà dei cluster di Fe in funzione del coverage.



**Figura 4.17:** Momenti magnetici orbitali (a) e di spin (b) per buca in funzione del coverage. Le linee tratteggiate corrispondono al valore del momento magnetico del ferro bulk in fase bcc. Le frecce posizionate in alto corrispondono alla coalescenza 1-D (0.3 ML), alla percolazione (formazione del film) 2-D (1 ML) e alla transizione di fase da fcc a bcc (3.0 ML). Tutte le misure sono state eseguite a temperature inferiori alla temperatura di bloccaggio con un campo magnetico sufficiente a saturare il campione. c) Anisotropia magnetica sperimentale e calcolata (da *ref.* [1]).

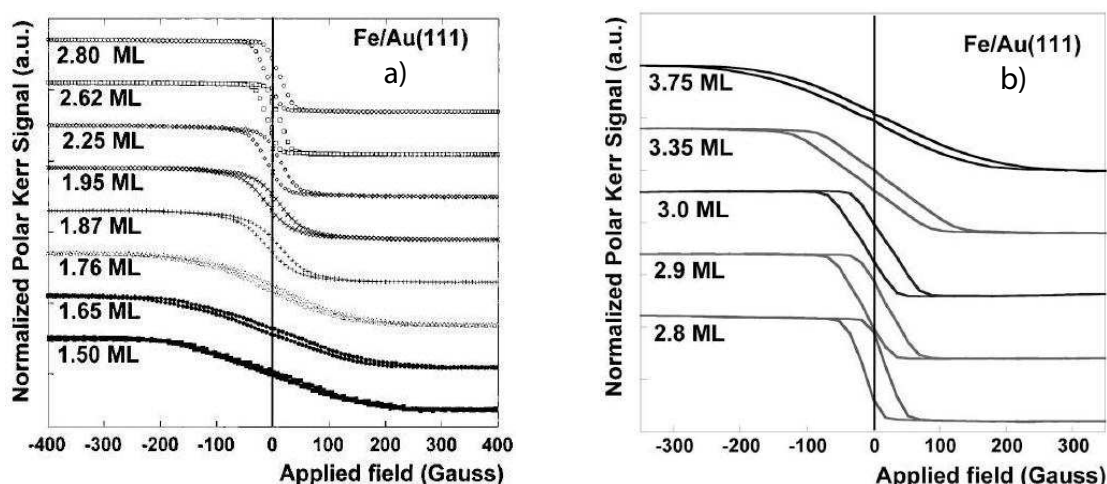
Osservando i grafici in Figura ( 4.17) si nota come sia il momento magnetico orbitale (per buca) sia quello di spin (per buca) subiscano una variazione attorno al coverage di 0.3 ML, ricoprimento in corrispondenza del quale inizia la coalescenza.

La spiegazione di questo fenomeno viene attribuita alla morfologia della crescita delle isole di Fe: nella fase iniziale, a ricoprimenti molto bassi, il ferro presenta una magnetizzazione orientata nel piano (*in-plane*): quest'orientazione, come già osservato per film sottili di Ni depositato su Cu(100) [70], potrebbe essere indotta da stress meccanici nell'isola. Infatti questi stress indotti dagli atomi periferici potrebbero indurre una riorientazione dello spin, favorendo questo tipo di magnetizzazione (*in-plane*). Durante la coalescenza il rapporto fra il numero di atomi periferici e il numero di atomi centrali delle isole crolla, e infatti si osserva il cambio di magnetizzazione da *in-plane* ad *out-of-plane*. Poiché la superficie ricostruita dell'Au(111) é molto complessa da simulare e presenta molti siti su cui ad alti coverage il Fe può nucleare, le simulazioni teoriche delle proprietà magnetiche che tengano conto delle reali caratteristiche del sistema risultano estremamente complicate. Utilizzando però un modello semplificato si possono trarre alcune considerazioni: il

parametro critico per determinare la direzione della magnetizzazione é la distanza interatomica fra primi vicini [1]. Essa assume un valore critico a  $2.80 \text{ \AA}$ , dove per valori inferiori l'asse di magnetizzazione é parallelo al piano della superficie, mentre per valori superiori é perpendicolare ad esso. La cosa sorprendente é che le distanze interatomiche fra primi vicini del Fe, quando depositato su Au, a seconda delle zone di crescita sono proprio su valori che si attestano attorno al valore critico  $2,80 \text{ \AA}$ : quando le isole iniziano a formarsi, lo fanno in siti (gomiti) dove le tipiche distanze interatomiche sono inferiori al valore critico ( $\sim 2,75 \text{ \AA}$ ) e quindi la magnetizzazione é nel piano; quando invece le isole aumentano di dimensione iniziano ad affacciarsi anche nei siti dell'Au con reticolo hcp, dove le distanze interatomiche fra primi vicini aumentano oltre il valore critico di  $2,80 \text{ \AA}$  ( $\sim 2,85 \text{ \AA}$ ), e la magnetizzazione conseguentemente diventa *out-of-plane*.

#### 4.8.2 Proprietá di film sottili di Fe depositati per evaporazione

Le proprietá magnetiche di questo sistema sono state studiate in letteratura anche nel caso il ferro sia depositato sulla superficie Au(111) ricostruita per deposizione elettrochimica [71]. Per quanto riguarda spessori crescenti, da 1.5 a 3.75 ML, in Figura 4.18 mostra i cicli di isteresi normalizzati, ottenuti attraverso un'analisi MOKE polare di film sottili di ferro depositati elettrochimicamente su Au(111).



**Figura 4.18:** Cicli di isteresi normalizzati ottenuti attraverso un'analisi MOKE polare, effettuata a temperatura ambiente per film di ferro depositati elettrochimicamente sulla superficie Au(111) ricostruita. a) Frequenza di variazione del campo pari a  $30 \text{ G/s}$  b) Frequenza di variazione del campo pari a  $70 \text{ G/s}$  (da ref. [71]).

Sperimentalmente si osserva l'assenza di qualsiasi segnale MOKE longitudinale, il che indica una forte tendenza ad un'anisotropia perpendicolare. All'aumentare dello spessore del film depositato, sia l'inclinazione della curva sia la magnetizzazione residua aumentano gradualmente, fenomeno che potrebbe essere connesso con un'aumento della temperatura di Curie [71]. Il ciclo di isteresi non si modifica piú dai 2.6 ai 2.8 ML, il che sta ad indicare che la temperatura di Curie, vicina ai  $430 \text{ K}$ , sia ben al di sopra della temperatura ambiente.

Nelle prime fasi di crescita inoltre, si osserva un'elongazione del legame Fe-Fe rispetto al caso del ferro nel bulk, e una contemporanea contrazione della lunghezza di legame in direzione *out-of-plane*: la tendenza ad un'anisotropia magnetica perpendicolare nel range di spessori fra 1.5 ML e 2.8 ML é pertanto dovuta al fatto che la fase con cui il



Fe sta crescendo sia in realtà una fcc non ideale, ma deformata. Quando lo spessore del film supera i 2.8 ML si osserva (Figura 4.18) come la pendenza della curva continui a diminuire, indicando un graduale cambiamento dell'anisotropia magnetica da *out-of-plane* ad *in-plane*, che potrebbe anche essere spiegato con il graduale cambiamento della fase del Fe da fcc a bcc [49]. Inoltre Toulemonde *et al.* [71] fanno notare che sottoponendo i film ad annealing (440 K per 30 minuti), trattamento che aumenta l'ordine a lungo raggio del film, la pendenza della curva aumenta indipendentemente dalla magnetizzazione: un maggiore ordine a lungo raggio pertanto migliora le proprietà magnetiche del film. Infine gli autori fanno notare come vi sia un miglioramento della proprietà magnetiche quando la qualità della superstruttura è migliorata, a conferma di come le proprietà magnetiche siano pesantemente influenzate dal substrato scelto.

## 4.9 Obiettivi della tesi

In questo lavoro di tesi abbiamo effettuato uno studio quantitativo della crescita e delle proprietà elettroniche, mediante tecniche STM-STs, di isole di ferro nanostrutturate, depositate per evaporazione termica sulla superficie Au(111) ricostruita. Questo sistema possiede caratteristiche magnetiche che variano in funzione della quantità di ferro depositato sulla superficie e rappresenta un modello nello studio di sistema magnetici nanostrutturati. In letteratura manca un'analisi delle proprietà elettroniche locali (LDOS, *Local Density Of States*) di questo sistema, la cui conoscenza è fondamentale per riuscire a comprendere l'origine delle sue proprietà magnetiche. L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di caratterizzare le proprietà elettroniche superficiali di questo sistema, e correlarle alle proprietà di crescita delle isole.

## Capitolo 5

# Caratterizzazione STM-STS di isole di Fe depositate su Au(111)

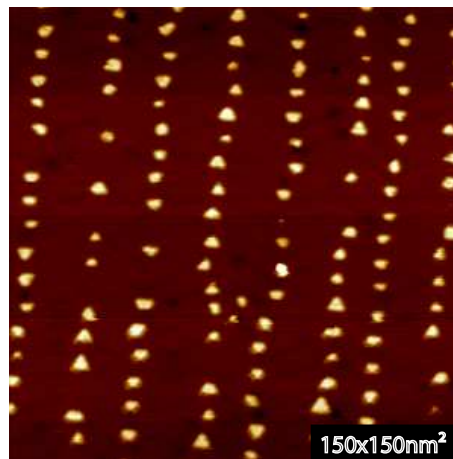
In questo capitolo vengono riportati i risultati sperimentali ottenuti durante lo svolgimento del presente lavoro di tesi, il quale ha avuto come principale obiettivo la caratterizzazione, mediante microscopia e spettroscopia a scansione per effetto tunnel (STM-STS), di isole di ferro depositate per evaporazione termica sulla superficie (111) ricostruita dell'oro, a diversi ricoprimenti. L'utilizzo di queste tecniche, grazie alla loro elevata risoluzione spaziale, fornisce informazioni su scala atomica non rilevabili in altri modi: é cosí possibile indagare le proprietá morfologiche ed elettroniche del sistema e registrarne le eventuali variazioni con un'elevata precisione. La possibilitá di eseguire misure in ultra alto vuoto evita l'interazione del campione con l'atmosfera, impedendone cosí la contaminazione esterna e favorendo l'osservazione dei cluster nelle stesse condizioni in cui vengono cresciuti, mentre la possibilitá di effettuare misure a bassa temperatura (Azoto ed Elio liquidi) permette di indagare le proprietá elettroniche del sistema in una condizione favorevole, sia per quanto riguarda la risoluzione energetica delle misure, sia per quanto riguarda effetti drift termico della punta. In letteratura le isole di ferro sono giá state studiate per quanto riguarda la loro morfologia di crescita; in questo lavoro abbiamo analizzato la crescita dei cluster nelle prime fasi, fino a ricoprimenti inferiori a  $\sim 0.50$  ML, identificando una serie di parametri che forniscono una rappresentazione quantitativa del fenomeno della coalescenza e osservando alcuni fenomeni non citati in precedenti lavori. Manca invece del tutto in letteratura un'analisi STS delle proprietá elettroniche di questo sistema.

Nella prima parte di questo capitolo verranno presentati i risultati sperimentali riguardanti sia le proprietá di crescita e morfologiche delle isole, sia le proprietá elettroniche; nella seconda parte i risultati proposti verranno interpretati e discussi. Le immagini riprodotte sono state scelte in base alla loro rappresentativitá: grazie alla grande quantitá di dati raccolti é stato possibile selezionare le piú significative, ovvero quelle che evidenziano maggiormente gli aspetti d'interesse, tenendo conto comunque della ripetibilitá delle misure. Tutte le immagini presentate sono state filtrate grazie alle funzionalitá sia del software SPIP (*Scanning Probe Imaging Processing*) della software house Image Metrology, sia del software Scala 5.0 di controllo dell'apparato STM, descritto nel Par. 3.1. La determinazione dei ricoprimenti (in questo capitolo i coverage sono sempre riferiti rispetto al primo layer) e la misura delle grandezze individuate per l'analisi della crescita sono state ottenute tramite funzionalitá del software SPIP, mentre le curve  $dI/dV$  sono state elaborate e interpolate tramite Origin.

## 5.1 Crescita e morfologia delle isole di Fe

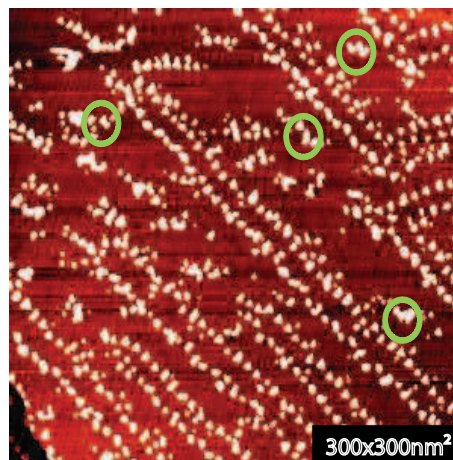
Il nostro studio sulla dinamica di crescita e morfologia delle isole di ferro é stato effettuato sulla base di una serie di deposizioni a coverage differenti, nel range del sub-monolayer, da circa 0.06 ML fino a circa 0.5 ML, riferiti al primo layer.

Il ferro nuclea ai gomiti della superstruttura dell'Au(111) e in virtú di questa sua proprietá i cluster che si depositano formano array di isole, allineati lungo la direzione  $[11\bar{2}]$ . In Figura 5.1 é presentata un'immagine caratteristica delle isole durante le prime fasi di crescita, a coverage corrispondenti a circa 0.06 ML.



**Figura 5.1:** Immagine STM ( $V=1$  V,  $I=0.2$  nA) di isole di ferro durante le prime fasi di crescita (coverage  $\sim 0.06$  ML). Il ferro nuclea ai gomiti della superstruttura, disponendosi secondo array paralleli isole, allineati lungo la direzione  $[11\bar{2}]$ .

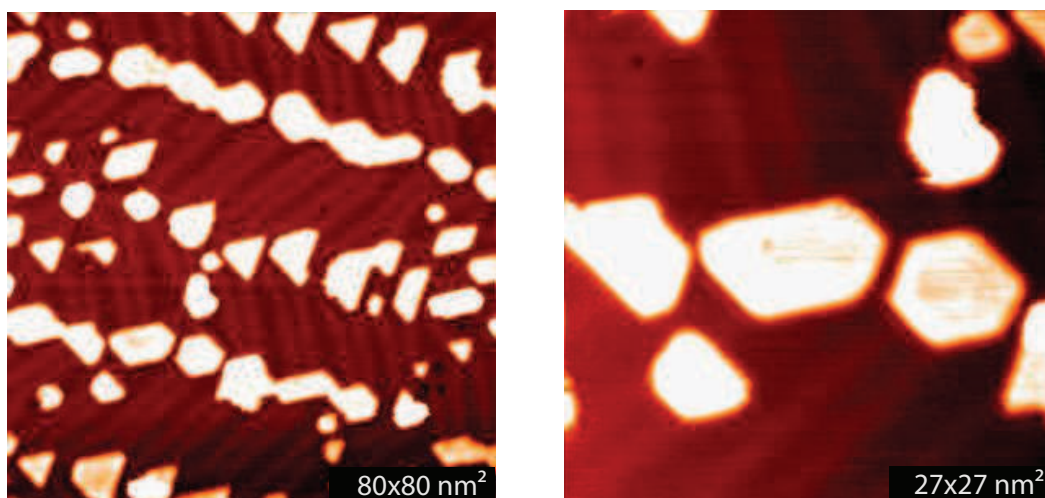
All'aumentare del tempo di deposizione le isole iniziano ad aumentare le proprie dimensioni, occupando regioni del substrato anche al di fuori dei gomiti, nei siti fcc e hcp della ricostruzione; contemporaneamente si osserva una nucleazione piú disordinata, che interessa zone diverse dai gomiti, come si vede in Figura 5.2.



**Figura 5.2:** Immagine STM ( $V=1.9$  V,  $I=0.6$  nA) di isole di ferro depositate su oro: all'aumentare della deposizione le isole iniziano a nucleare anche fuori dai gomiti (coverage  $\sim 0.16$  ML).

Per coverage superiori, attorno a  $\sim 0.30$  ML, avviene il fenomeno della coalescenza;

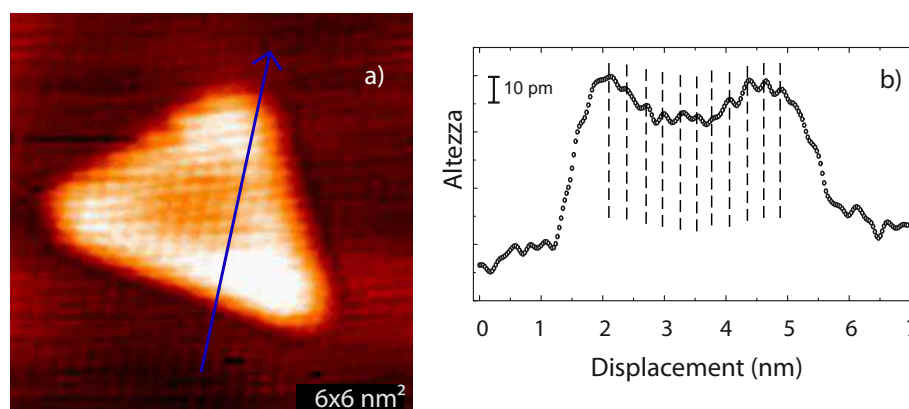
le isole iniziano a formare strutture quasi 1-D lungo la direzione  $[11\bar{2}]$ , restando separate nella direzione ad essa perpendicolare, la  $[1\bar{1}0]$ , come si vede in Figura 5.3.



(a) Immagine STM ( $V=-0.7$  V,  $I=0.5$  nA) della coalescenza: le isole formano strutture 1-D lungo la direzione  $[11\bar{2}]$  (coverage  $\sim 0.29$  ML).  
 (b) Immagine STM ( $V=0.8$  V,  $I=1$  nA) di un'isola di forma esagonale (coverage  $\sim 0.29$  ML)

**Figura 5.3:** Immagini STM della coalescenza: si osserva come le isole si uniscono lungo la direzione  $[11\bar{2}]$  e come la loro forma sia triangolare e poligonale a seconda del gomito sul quale il ferro nuclea.

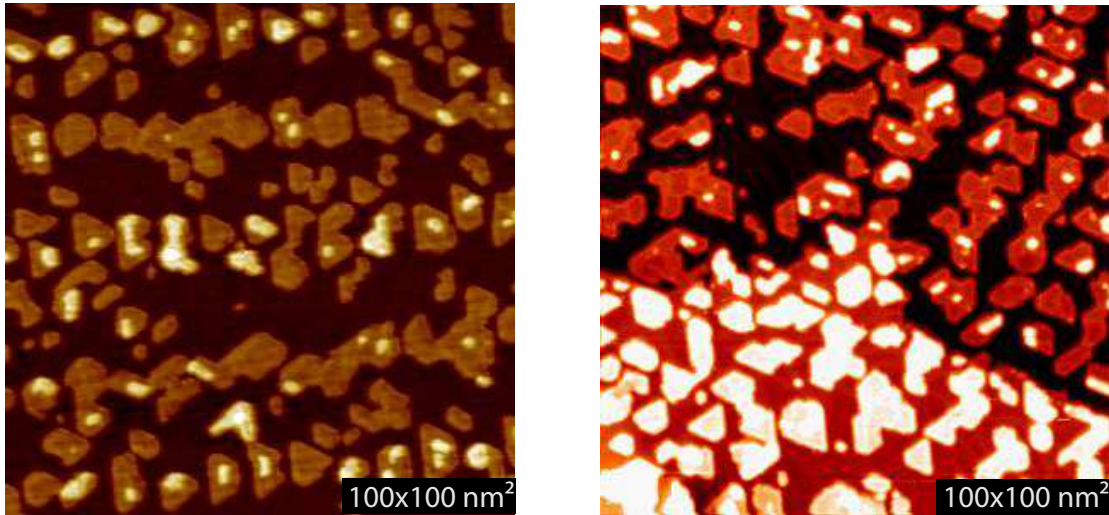
È inoltre ben visibile a questo punto come in realtà la forma delle isole dipenda dal gomito sul quale esse nucleano: triangolari sui gomiti rientranti, poligonali sui gomiti salienti (Figura 5.3(a)). Dalle prime fasi di crescita e fino a coverage superiori al monolayer le isole si sviluppano secondo una struttura fcc, pseudomorfa al substrato sottostante. Dall'osservazione infatti della Figura 5.4, in cui è mostrata un'isola triangolare a risoluzione atomica, si osserva come il passo reticolare dell'isola sia compatibile con quello del substrato sottostante. Il primo lavoro nel quale è stata ottenuta un'immagine di un'isola di ferro depositata sulla superficie Au(111) ricostruita a risoluzione atomica è quello di Stroscio *et al.* [68].



**Figura 5.4:** a) Immagine STM ( $V=0.6$  V,  $I=0.38$  nA) a risoluzione atomica di un'isola triangolare. b) Linee di profilo lungo la direzione indicata dalla freccia. Il passo reticolare risulta pari a  $2.8$  Å, in accordo con una crescita pseudomorfa.

Oltre il coverage corrispondente all'inizio della coalescenza inizia ad essere ben visibile la formazione di un secondo layer di ferro che, all'aumentare del tempo di deposizione,

accresce le proprie dimensioni, come mostrato in Figura 5.5(a); in direzione  $[1\bar{1}0]$  le isole invece sono ancora ben separate. Gli step dell'oro invece appaiono molto frastagliati (Figura 5.5(b)): piú avanti nel capitolo si vedrá come questo fatto sia molto probabilmente imputabile ad una nucleazione di isole di ferro affiancate agli step della superstruttura.



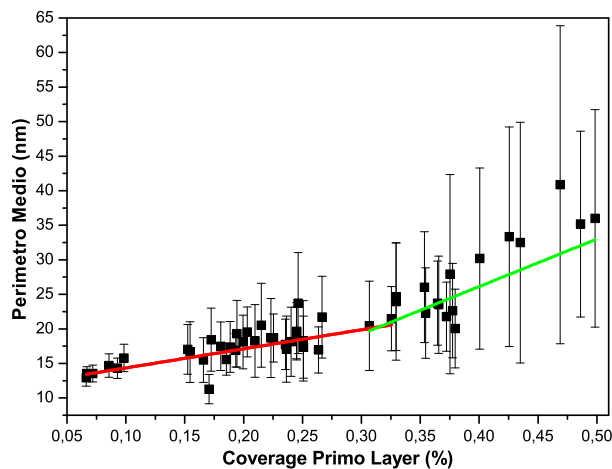
**Figura 5.5:** Immagini STM del primo layer per coverage elevati a) ( $V=1.8$  V,  $I=0.1$  nA) é ben visibile il secondo layer (coverage  $\sim 0.43$  ML) b) ( $V=1.4$  V,  $I=0.2$  nA) i bordi degli step dell'oro sono molto frastagliati (coverage  $\sim 0.48$  ML).

Le proprietá morfologiche e di crescita delle isole di ferro su Au(111) sono state analizzate quantitativamente mediante analisi granulometrica, e sono state rilevate alcune grandezze fondamentali per identificare il coverage della coalescenza, come perimetro medio, area media, diametro equivalente e densitá delle isole; tutte queste grandezze subiscono delle variazioni nelle loro proprietá per coverage pari  $\sim 0.30$  ML, corrispondenti all'inizio della coalescenza. Per quanto riguarda il perimetro medio delle isole in funzione del coverage del primo layer si osserva un andamento come quello in Figura 5.6.

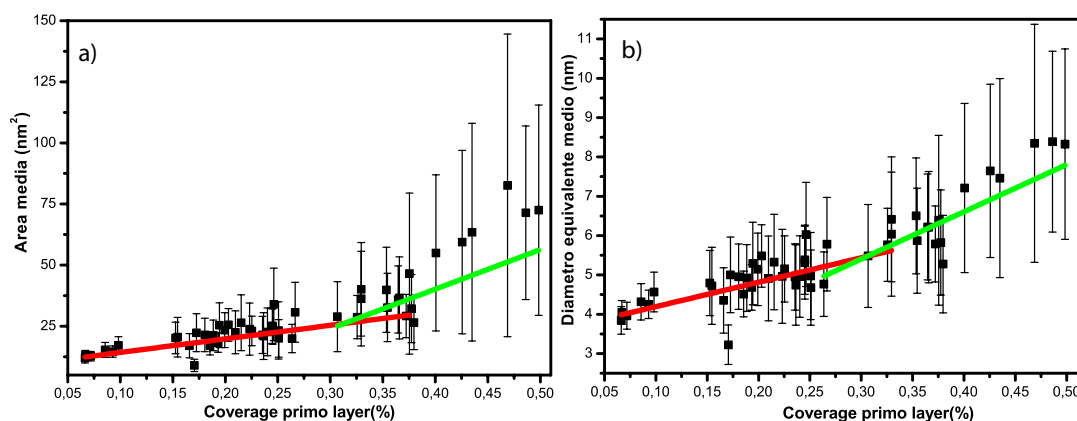
Come é lecito aspettarsi, all'aumentare del coverage e quindi della quantitá di ferro depositato sulla superficie, il perimetro medio delle isole aumenta gradualmente; arrivati ad un coverage di  $\sim 0.30$  ML si osserva una variazione abbastanza marcata nella pendenza della retta interpolante. Questa variazione é indicativa dell'avvenuta coalescenza: isole di dimensioni ridotte iniziano ad aggregarsi per formare strutture quasi 1-D di dimensione maggiore. Poiché la coalescenza non avviene uniformemente e simultaneamente su tutta la superficie, ma all'aumentare della quantitá di ferro depositato sono sempre piú le isole che continuano ad aggregarsi, il perimetro medio aumenta piú velocemente dopo l'inizio della coalescenza. All'aumentare del coverage aumenta anche la dispersione nella dimensione della popolazione: anche se mediamente le dimensioni dei cluster aumentano, continuano ad esserci ancora isole di dimensioni molto ridotte, che corrispondono a quelle isole appena nucleate.

Il perimetro medio tuttavia non é l'unica grandezza caratteristica che subisce delle modificazioni a seguito della coalescenza: anche l'area media e il diametro equivalente medio, in funzione del coverage del primo layer, presentano un andamento analogo, come si vede in Figura 5.7.





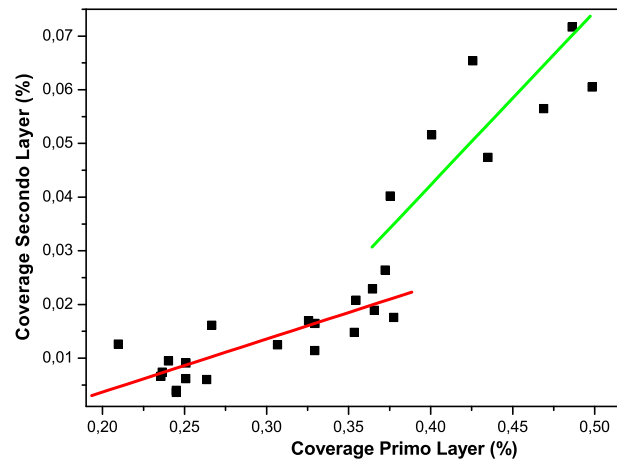
**Figura 5.6:** Perimetro medio delle isole in funzione del coverage: le barre di errore tengono conto del fatto che la popolazione è molto dispersa: mediamente infatti le dimensioni dei cluster continuano ad aumentare; contemporaneamente però nuove isole continuano a nucleare.



**Figura 5.7:** a) Area media delle isole del primo layer in funzione del coverage b) Diametro equivalente medio delle isole del primo layer in funzione del coverage del primo layer.

La spiegazione di un tale comportamento è del tutto analoga al caso del perimetro medio: all'aumentare della deposizione le dimensioni delle isole continuano ad aumentare in maniera graduale fino a che, in corrispondenza di un ricoprimento pari a  $\sim 0.30$  ML, è presente una discontinuità nella pendenza della retta: dopo l'inizio della coalescenza le dimensioni delle isole aumentano più rapidamente. Va comunque tenuto in considerazione che, dopo la coalescenza, se tutto il ferro evaporato si depositasse effettivamente sul primo layer (cioè direttamente sul substrato di oro), le dimensioni delle isole (esprese in generale dal diametro equivalente) aumenterebbero ancora più rapidamente: in realtà una parte del ferro evaporato si deposita come secondo layer, come suggerito dal grafico in Figura 5.8.

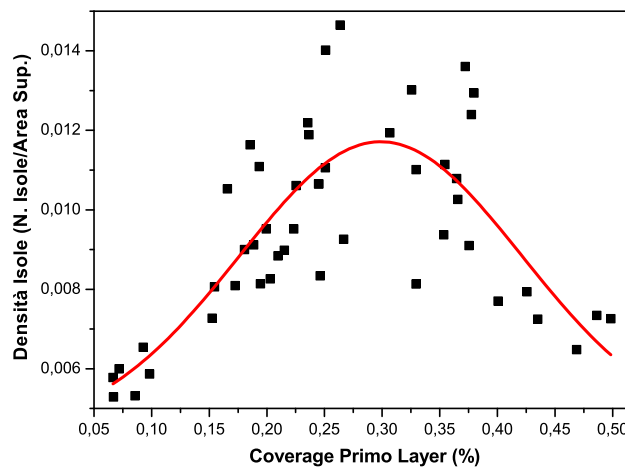
Dalla Figura (5.8) si nota come in realtà la formazione del secondo layer inizia già a coverage molto bassi: questo è dovuto al fatto che alcune isole nucleano in corrispondenza di impurezze presenti sulla superficie, le quali già nelle prime fasi di crescita dell'isola attraggono ferro sul secondo layer; giunti però al coverage della coalescenza il cambio di pendenza marcato della retta interpolante indica che una parte sempre maggiore del ferro



**Figura 5.8:** Coverage del secondo layer in funzione del coverage del primo layer: dopo la coalescenza la pendenza della retta aumenta.

depositato si aggrega al secondo layer, anche perché quasi tutti i siti più favorevoli per la nucleazione sull'oro, ovvero i gomiti, sono ormai occupati.

Infine il grafico presentato in Figura 5.9 mostra la densità delle isole (definita come numero di isole su area superficiale), in funzione del coverage del primo layer.



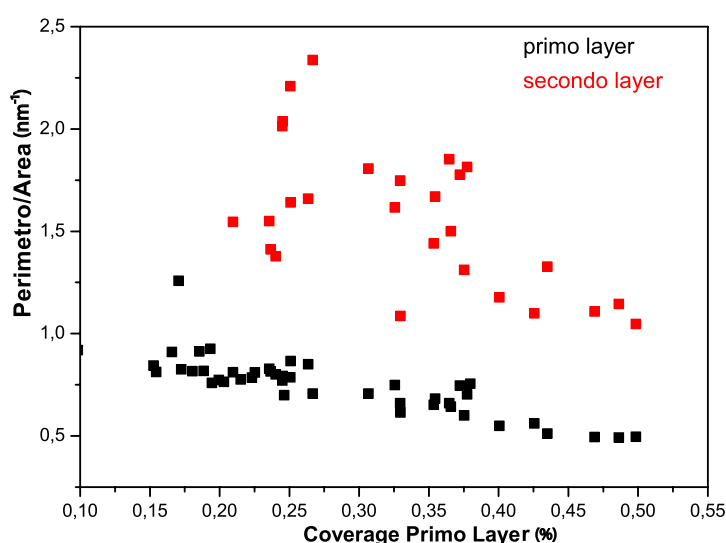
**Figura 5.9:** Densità di isole nel primo layer in funzione del coverage del primo layer.

Nel grafico i punti sono stati interpolati mediante una funzione gaussiana, avente un valore atteso pari a 0.30 ML e una varianza pari a 0.12 ML; all'aumentare del tempo di deposizione aumenta il numero delle isole fino a che, per coverage pari a circa 0.30 ML, corrispondenti all'inizio la coalescenza, il loro numero inizia a diminuire: parte del ferro depositato non dá più vita a nuove isole, ma favorisce l'unione di alcune di esse lungo la



direzione  $[11\bar{2}]$ , fatto che determina anche una riduzione del loro numero assoluto.

Infine abbiamo osservato differenze nelle proprietà geometriche fra primo e secondo layer, determinate da un diverso rapporto perimetro/area (Figura 5.10). L'andamento di questo parametro in funzione della dimensione delle isole (in questo caso la dimensione è rappresentata dal coverage, al cui aumentare comunque aumentano le dimensioni delle isole (Figura 5.7) ha come forma funzionale di  $1/d$ , dove  $d$  è una dimensione caratteristica dell'isola; questo tipo di andamento è abbastanza rispettato per le isole del primo layer, che possiedono una forma geometrica abbastanza regolare, meno per il secondo, caratterizzato, ai nostri ricoprimenti di interesse, da isole di dimensione ridotta e di forma irregolare. Per questi motivi le isole del secondo layer possiedono un valore del rapporto *perimetro/area* superiore rispetto alle isole del primo layer.



**Figura 5.10:** Valore del rapporto perimetro/area per il primo e per il secondo layer in funzione del coverage del primo layer.

## 5.2 Proprietá elettroniche delle isole di Fe

Ora verranno presentati i risultati ottenuti riguardanti l'analisi delle proprietà elettroniche del nostro sistema. Si farà una distinzione fra le curve di spettroscopia locale e le mappe di conducibilità differenziale. Al fine di ridurre il rumore determinato da instabilità della punta e da drift termico, le curve  $dI/dV$  presentate sono state ottenute da una media su molti spettri acquisiti su diverse isole, ma in posizioni equivalenti; per quanto riguarda le mappe di conducibilità differenziale invece saranno mostrate le immagini ritenute più significative fra un campione che comunque evidenzia proprietà del tutto analoghe.

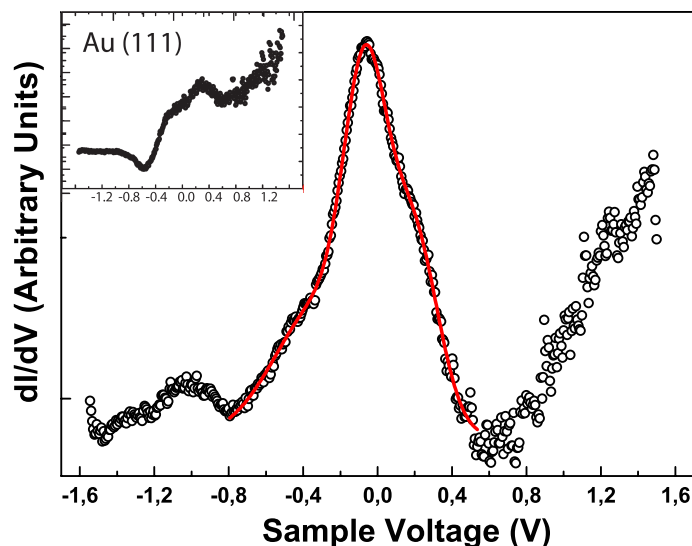
Da un punto di vista operativo, durante la nostra campagna sperimentale, abbiamo deciso in primo luogo di indagare le proprietà elettroniche del sistema a bassa temperatura, dove le condizioni di misura sono favorevoli, in quanto buona parte degli effetti che rendono la misura in spettroscopia difficoltosa si attenuano; in seguito e sulla base delle osservazioni fatte, abbiamo caratterizzato il sistema anche a temperature più elevate, fino

a temperatura ambiente. La nostra indagine delle proprietà elettroniche è cominciata con misure all'azoto liquido, grazie alla sua facile reperibilità; dopo aver studiato le proprietà elettroniche del sistema a diverse temperature, nel range 100 – 200 K, abbiamo effettuato una breve serie di misure all'elio liquido (25 – 50 K), al fine di ridurre ulteriormente i fenomeni di drift della punta e poter così effettuare un'analisi delle proprietà elettroniche delle isole in funzione della posizione di acquisizione del dato  $dI/dV$ , dal centro dell'isola al suo bordo.

Per finire, abbiamo caratterizzato il sistema anche a temperatura ambiente: nonostante ad alte temperature la determinazione delle proprietà elettroniche risulta particolarmente laboriosa, non abbiamo riscontrato differenze determinanti rispetto alle basse temperature. A tutte le temperature di misura inoltre, abbiamo anche acquisito delle mappe di conducibilità differenziale. Per escludere effetti prodotti dalla struttura elettronica della punta, abbiamo utilizzato diverse punte di due tipologie differenti, in tungsteno e in cromo bulk. Di seguito verranno presentati i risultati ottenuti per quanto riguarda le proprietà elettroniche locali, LDOS, tramite una serie di curve  $dI/dV$  puntuali; in seguito saranno presentati i risultati per quanto riguarda le mappe di conducibilità differenziale, e i risultati verranno commentati.

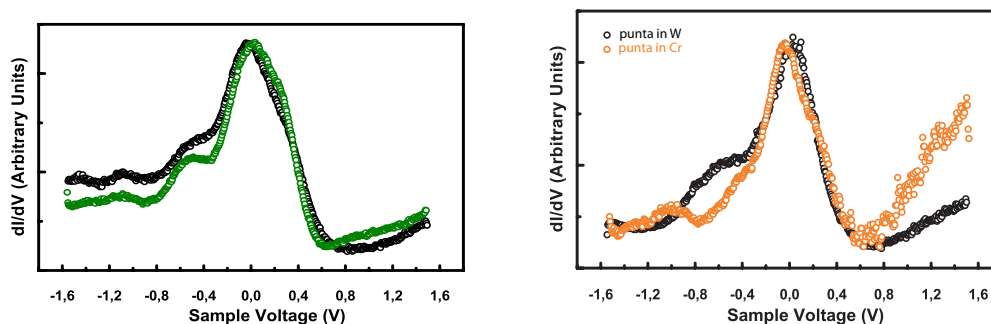
### 5.2.1 Proprietá spettroscopiche locali: curve dI/dV

La caratterizzazione delle proprietá elettroniche del nostro sistema é iniziata con una serie di misure all'azoto liquido. Per quanto riguarda i risultati sperimentali ottenuti a 100 K dall'analisi delle curve dI/dV abbiamo identificato la presenza di un stato localizzato negli stati occupati, la cui posizione é stata determinata interpolando i punti sperimentali con una funzione gaussiana, avente valore atteso a  $-0.06$  V e larghezza a metá altezza pari a  $0.23$  V (Figura 5.11).



**Figura 5.11:** Curva dI/dV acquisito al centro di un'isola a 100 K con una punta in tungsteno: il fit con una funzione gaussiana indica che il picco é situato a  $-0.06$  eV. Per confronto é presentato anche il picco di Shockley dell'Au(111).

La curva dI/dV mostrata é riferita ad isole di ferro monolayer, cresciute sui gomiti e per le quali il dato é stato acquisito al centro dell'isola; per quanto riguarda l'esistenza del picco, la riproducibilitá della misura é stata ottima; l'esistenza infatti di questo stato, localizzato al di sotto del livello di Fermi, é stata riscontrata a tutte le temperature di misura e con entrambe le tipologie di punta, cromo bulk e tungsteno, anche se abbiamo osservato che la sua posizione e la morfologia dello spettro possono andare incontro a leggere variazioni (Figura 5.12).



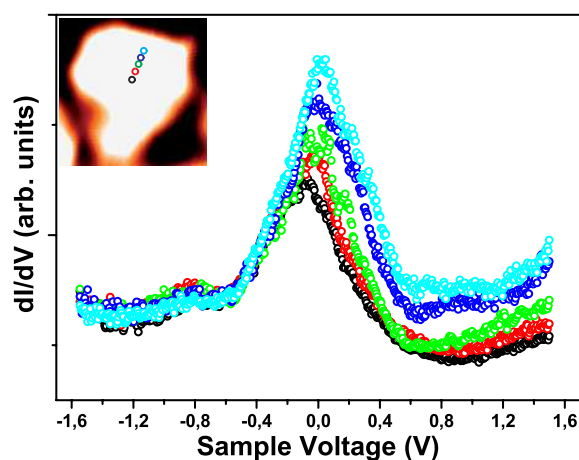
**Figura 5.12:** Curve dI/dV a) Ottenute da punte in tungsteno a 150 K b) Ottenute con punta in tungsteno e in cromo. In entrambe le immagini si identifica sempre la presenza di un picco negli stati occupati, ma la morfologia dello spettro puó risultare leggermente differente per misure effettuate anche su isole equivalenti.

Sperimentalmente infatti abbiamo osservato che, la posizione del picco principale puó andare incontro a piccole modificazioni dell'ordine delle frazioni di eV e che ad esso pos-

sano accompagnarsi altri due picchi di intensità ed energia inferiori: il primo localizzato a  $-1$  V, l'altro, che sembra una spalla del picco principale, a  $-0.5$  V.

L'origine, sia dei due picchi secondari, sia dello spostamento del picco principale potrebbe essere imputata ad effetti della punta, quali la sua conformazione, oppure da effetti di drift termico, a causa del quale può capitare infatti che il dato della  $dI/dV$  non venga acquisito esattamente al centro dell'isola, ma in posizione più periferica; questo, come verrà discusso in seguito, può modificare la posizione del picco nella LDOS.

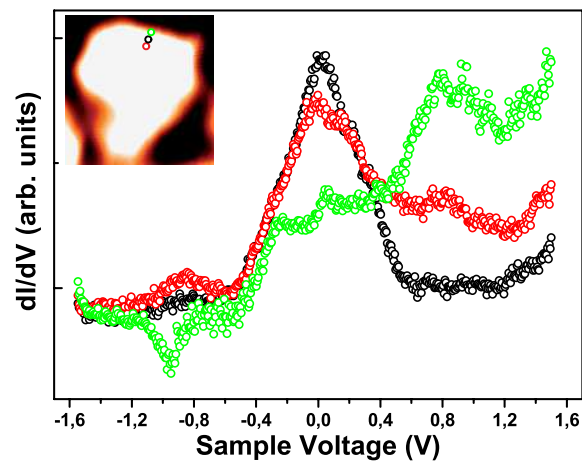
Sfruttando la stabilità termica raggiungibile all'elio liquido abbiamo indagato anche le proprietà elettroniche in funzione della posizione in cui il dato è acquisito sull'isola ed i risultati ottenuti sono mostrati in Figura 5.13.



**Figura 5.13:** Curva  $dI/dV$  in unità arbitrarie del secondo layer di un'isola di ferro depositata sulla superficie Au(111) ricostruita a 25 K: spostandosi dal centro al bordo dell'isola il picco si sposta verso energie positive.

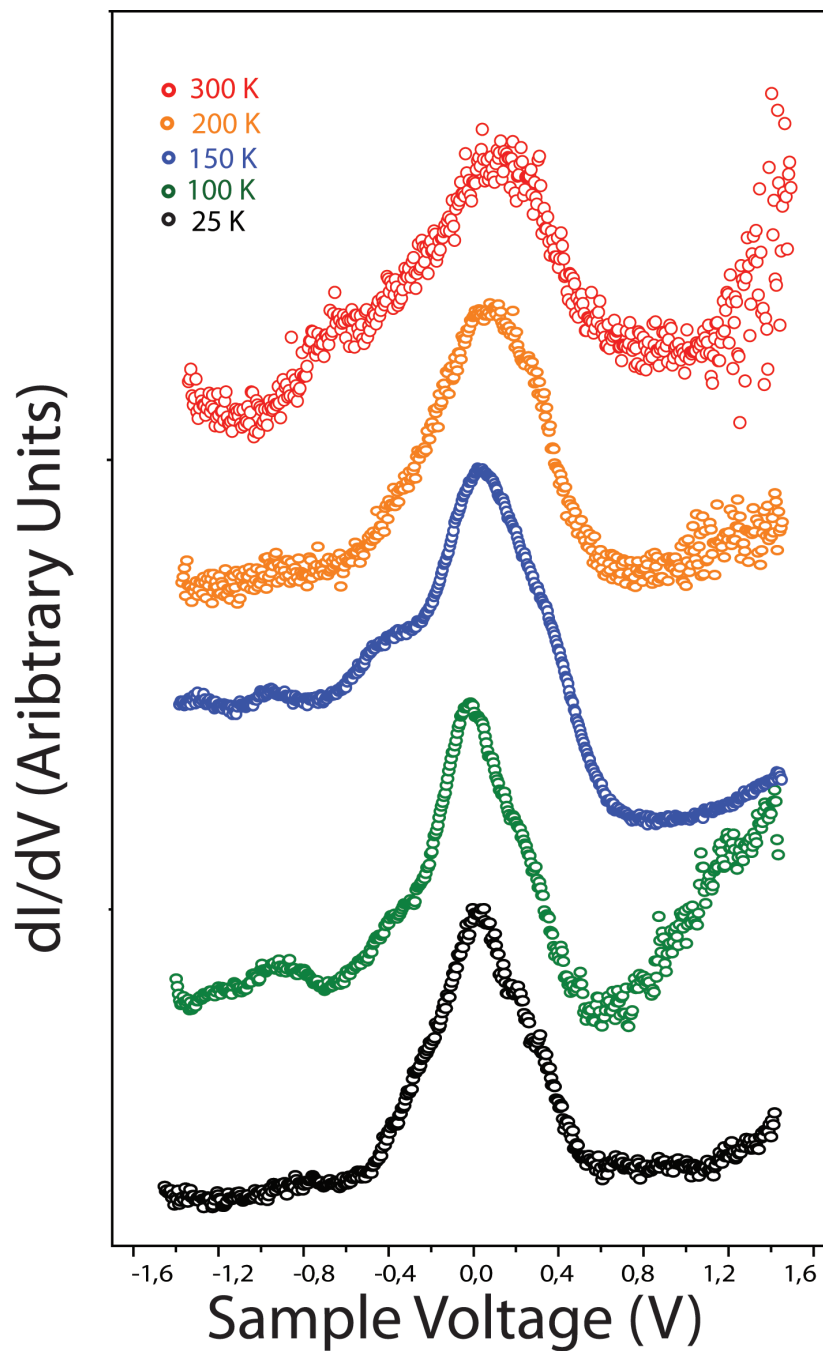
In realtà le difficoltà in questa analisi sono notevoli, in quanto qualsiasi fenomeno di drift, anche minimo, pregiudica il risultato. Come si vede spostandosi dal centro al bordo dell'isola si osserva uno shift del picco verso gli stati non occupati (energie maggiori di zero, poche frazioni di eV al di sopra del livello di Fermi). Sul bordo isola invece si osserva uno stato caratteristico (Figura 5.14).

Questa curva presenta, nel tratto iniziale, una forma simile a quella del picco di Shockley dell'oro: il salto nella conducibilità si osserva però attorno a  $-0.35$  V (contro i  $-0.46$  V del picco di Shockley dell'Au(111)) e il nuovo stato elettronico che abbiamo individuato è posizionato a circa  $+0.8$  eV. Ancora un volta, nonostante la riproducibilità del picco sia stata molto buona, bisogna osservare che l'acquisizione della curva  $dI/dV$  sul bordo dell'isola risulta particolarmente laboriosa, in quanto ancora una volta qualsiasi fenomeno di drift, anche minimo, pregiudica il risultato.



**Figura 5.14:** Curva  $dI/dV$  in unità arbitrarie del bordo del primo layer di un'isola di ferro depositata sulla superficie Au(111) ricostruita a 28 K: si nota l'esistenza di uno stato caratteristico.

Raccogliendo diversi spettri ottenuti a temperature differenti abbiamo effettuato un'analisi della morfologia dello spettro in funzione della temperatura, per determinare se in seguito ad una variazione di essa si osservassero delle variazioni nelle curve  $dI/dV$ . I risultati che abbiamo ottenuto sono mostrati in Figura 5.15. Per evitare la contaminazione della superficie, il campione è stato preparato dall'inizio per ogni temperatura di misura.

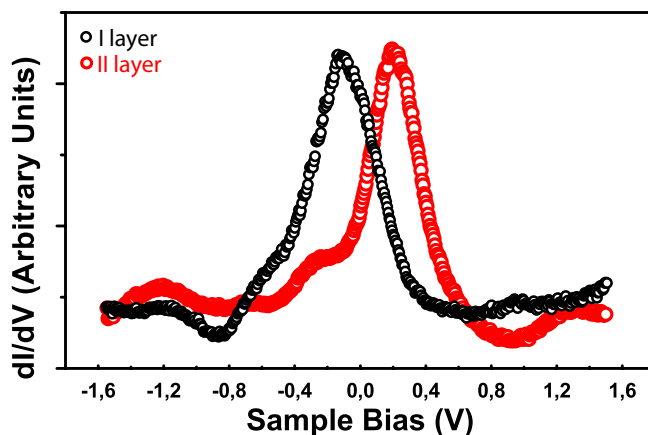


**Figura 5.15:** Curve  $dI/dV$  acquisite al centro di isole di ferro a diverse temperature, dal basso verso l'alto rispettivamente a 25, 100, 150, 200 e 300 K. Il campione è stato preparato da capo per ogni misura, per evitare una sua eccessiva contaminazione.

Gli spettri mostrano un andamento analogo nella regione degli stati occupati; tuttavia si nota che i picchi secondari che accompagnano il picco principale cambiano leggermente forma fra le varie misure. Per questo motivo la forma degli spettri è leggermente differente; nonostante questo, almeno qualitativamente, si nota che all'aumentare della temperatura la larghezza del picco a metà altezza tenda ad aumentare.

Dopo aver caratterizzato il primo layer di ferro abbiamo indagato le proprietà elettro-

niche del secondo: i risultati che abbiamo ottenuto sono presentati in Figura 5.16.



**Figura 5.16:** Confronto fra le curve della  $dI/dV$  di un'isola del primo layer e di un'isola del secondo layer: entrambe le curve sono state ottenute mediando molti spettri acquisiti in punti equivalenti di isole differenti.

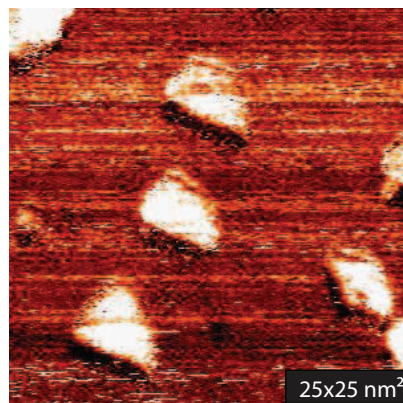
Come si nota la forma dello spettro individuato é molto simile a quella dello spettro delle isole monolayer, é la posizione del picco principale ad essersi modificata, spostandosi ad energie positive, poco al di sopra del livello di Fermi (+0.2 eV).

### 5.2.2 Analisi delle mappe di conducibilità differenziale

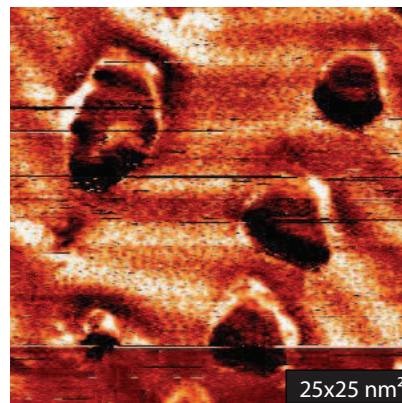
Per caratterizzare le proprietà elettroniche del nostro sistema abbiamo anche acquisito un grande numero di mappe di conducibilità differenziale a diverse temperature e a bias diversi, sia positivi sia negativi, come rappresentato in Figura 5.17. Tenendo in considerazione alcuni aspetti fondamentali introdotti al Par. 2.4, dall'osservazione delle mappe in Figura 5.17 si notano alcuni aspetti interessanti:

- a bias negativi e indipendentemente dalla temperatura, l'intensità del segnale  $dI/dV$  risulta essere maggiore in corrispondenza delle isole, rispetto al substrato: per questo motivo le isole risultano di colore chiaro, mentre il substrato sottostante risulta essere scuro (Figure 5.17(a), 5.17(c), 5.17(e))
- a bias positivi tale comportamento si inverte: le isole appaiono di colore scuro mentre il substrato sottostante appare più chiaro (Figure 5.17(b), 5.17(d), 5.17(f));
- vicino al livello di Fermi e a bassa temperatura, si osservano delle modulazione spaziali della LDOS: nel caso del substrato queste modulazioni sono riconducibili allo stato di Shockley, mentre nel caso specifico di isole di ferro depositate su Au(111) queste modulazioni non sono state osservate prima (Figure 5.17(e), 5.17(f));
- l'intensità del segnale della  $dI/dV$  al bordo delle isole (sia del primo sia del secondo layer) risulta essere maggiore, sia che nel resto delle stesse, sia che nel substrato: per questo appare di un colore più chiaro (Figure 5.18(a), 5.18(b)), e potrebbe possedere quindi caratteristiche elettroniche differenti.

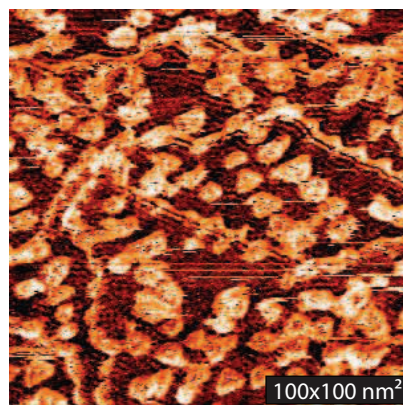




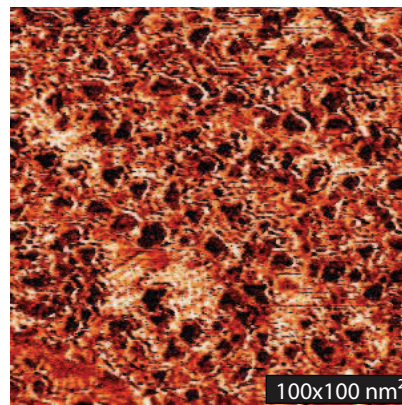
(a) Immagine STM ( $V=-1$  V,  $I=1.6$  nA) a 100K della conducibilità differenziale di isole di ferro sulla superficie Au(111) ricostruita.



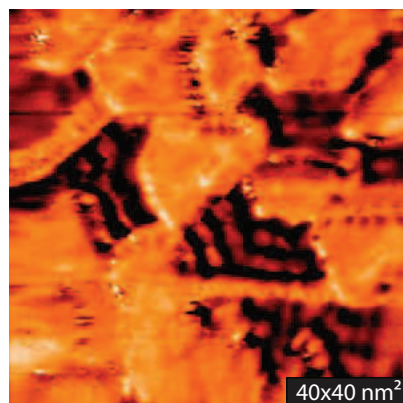
(b) Immagine STM ( $V=1$  V,  $I=1.8$  nA) a 100K della conducibilità differenziale di isole di ferro sulla superficie Au(111) ricostruita.



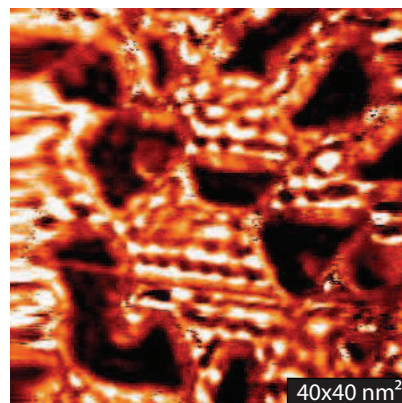
(c) Immagine STM ( $V=-0.7$  V,  $I=0.5$  nA) a 28K della conducibilità differenziale di isole di ferro sulla superficie Au(111) ricostruita.



(d) Immagine STM ( $V=0.2$  V,  $I=0.5$  nA) a 28K della conducibilità differenziale di isole di ferro sulla superficie Au(111) ricostruita.



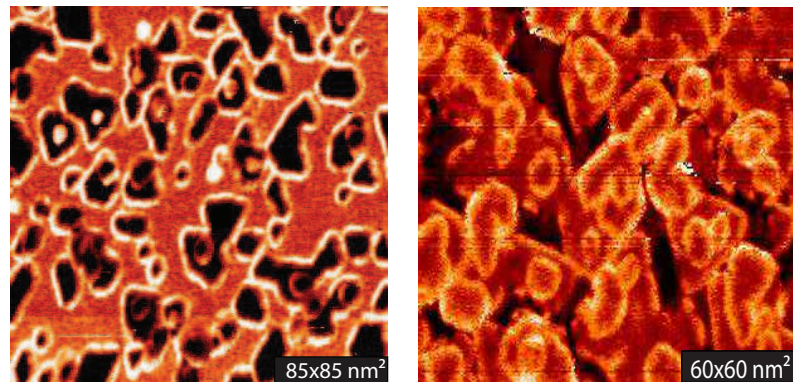
(e) Immagine STM ( $V=-0.6$  V,  $I=1$  nA) a 28K della conducibilità differenziale di isole di ferro sulla superficie Au(111) ricostruita.



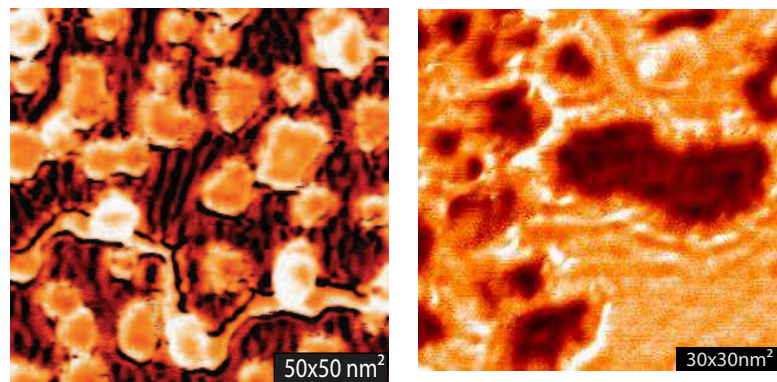
(f) Immagine STM ( $V=0.6$  V,  $I=1$  nA) a 28K della conducibilità differenziale di isole di ferro sulla superficie Au(111) ricostruita.

**Figura 5.17:** Immagini delle mappe di conducibilità differenziale di isole di ferro depositate sulla superficie Au(111) ricostruita: a bias diversi isole e substrato appaiono di un colore differente.

Gli ultimi due punti sono piú chiaramente visibili dalla Figura 5.18 acquisite ad una scala minore.



(a) Immagine STM ( $V=0.8$  V,  $I=1.2$  nA) a 150K della conducibilità differenziale di isole di ferro sulla superficie Au(111) ricostruita. (b) Immagine STM ( $V=-1$  V,  $I=1$  nA) a 100K della conducibilità differenziale di isole di ferro sulla superficie Au(111) ricostruita.



(c) Immagine STM ( $V=-0.8$  V,  $I=1$  nA) della conducibilità differenziale di isole di ferro sulla superficie Au(111) ricostruita. (d) Immagine STM ( $V=0.3$  V,  $I=1$  nA) della conducibilità differenziale di isole di ferro sulla superficie Au(111) ricostruita.

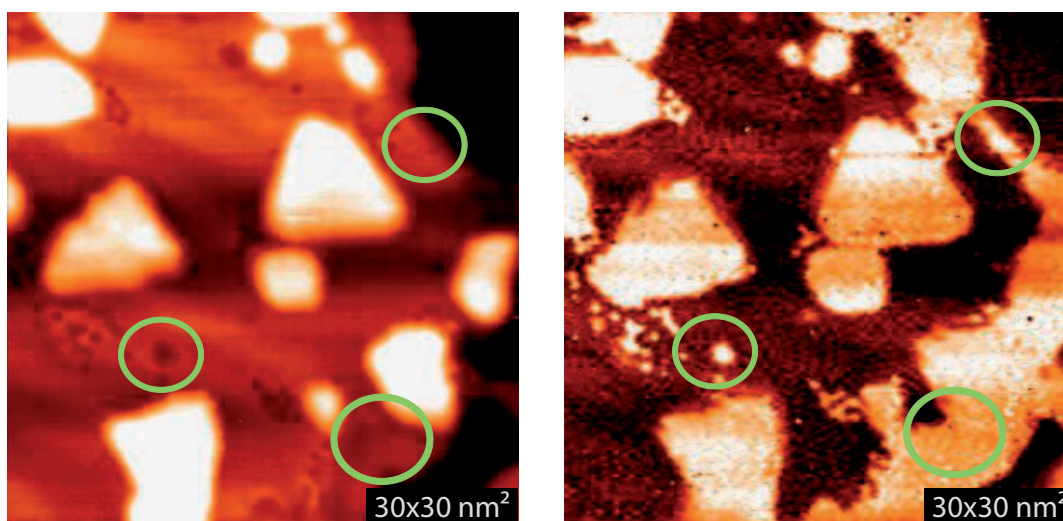
**Figura 5.18:** Immagini delle DOS di isole di ferro depositate sulla superficie Au(111) ricostruita: a bias diverse isole e substrato appaiono di un colore differente.

Le osservazioni si sono ripetute a tutte le temperature prese in esame, ad esclusione delle modulazioni spaziali della LDOS, visibili solo a bassa temperatura (25 e 50 K).

Grazie all'analisi delle mappe di conducibilità differenziale abbiamo anche osservato che parte del ferro depositato sulla superficie nuclei affiancato agli step dell'oro. In (Figura 5.19) sono mostrate delle immagini riferite ad uno step di oro cosí come appare in topografia ed in conducibilità differenziale.

Osservando l'immagine (Figura 5.19(b)) si nota come lo step dell'oro e le isole di ferro presentino la stessa intensità nel segnale  $dI/dV$ ; l'analisi delle mappe di conducibilità suggerisce quindi che step e isola abbiano le stesse proprietà elettroniche e che pertanto parte del ferro depositato nuclei affiancato agli step dell'oro (Figura 5.19). Questo fenomeno non era mai stato osservato prima per questo sistema, probabilmente perché l'altezza delle





(a) Immagine STM ( $V=-1$  V,  $I=0.8$  nA) di uno step della superficie Au(111) ricostruita su cui è stato depositato ferro: si notano alcune depressioni e non si nota la presenza di ferro sugli step.

(b) Conducibilità differenziale dell'immagine STM in Figura 5.19(a): le depressioni visibili in topografia mostrano le stesse caratteristiche elettroniche delle isole di ferro, così come gli step dell'oro.

**Figura 5.19:** Immagini STM di uno step della superficie Au(111) ricostruita su cui è stato depositato ferro: in conducibilità differenziale si osserva che in realtà il ferro si deposita anche agli step della superficie, e che in qualche caso si verificano fenomeni che sembrano suggerire una sostituzione atomica fra atomi di oro e atomi di ferro.

isole di ferro, paragonabile a quella degli step dell'oro, lo rende di difficile individuazione da un'indagine della topografia. Si nota inoltre che alcune zone che nell'immagine in topografia risultano in depressione mostrano la stessa intensità nel segnale  $dI/dV$  delle isole, fatto che potrebbe indicare una sostituzione atomica fra atomi del substrato e atomi di ferro.

### 5.3 Discussione

Lo studio effettuato in questo lavoro di tesi ha riguardato la caratterizzazione della morfologia di crescita e delle proprietà elettroniche di nanostrutture di ferro depositate, per evaporazione termica, sulla superficie Au(111) ricostruita, mediante analisi di microscopia e spettroscopia a scansione per effetto tunnel (STM-STs). Studiare questi aspetti è di fondamentale importanza, soprattutto per correlare le proprietà strutturali del sistema alle sue proprietà elettroniche, alle quali sono intimamente legate quelle magnetiche.

Il ferro è uno di quegli elementi che nuclea ai gomiti della superstruttura [68]. Nelle prime fasi di crescita nuclea secondo isole di forma regolare, creando array paralleli di isole lungo la direzione  $[11\bar{2}]$  [49]. Per coverage attorno al valore di 0.30 ML avviene un fenomeno di coalescenza, in virtù del quale alcune isole iniziano ad unirsi lungo la direzione  $[11\bar{2}]$  dando vita a strutture quasi 1-D [1]. Analizzando una serie di depositi caratterizzati da coverage differenti, compresi nel range 0.06 - 0.5 ML (riferiti al primo layer), abbiamo individuato una serie di parametri che ci hanno permesso di indagare questo fenomeno in maniera quantitativa. A coverage corrispondenti a  $\sim 0.3$  ML infatti, alcune proprietà geometriche delle isole subiscono delle variazioni: in corrispondenza del fenomeno della

coalescenza cambiano ad esempio le pendenze delle rette che interpolano i punti sperimentali del perimetro medio (Figura 5.6), dell'area media (Figura 5.7 a)) e del diametro medio equivalente (Figura 5.7 b)), in funzione del coverage del primo layer. Questo effetto si può spiegare considerando che, in seguito all'inizio della coalescenza e a parità della quantità di ferro depositato sulla superficie, le dimensioni delle isole aumentano più rapidamente. Il motivo per cui ciò avviene è determinato dal fatto che la coalescenza non avviene uniformemente e simultaneamente su tutta la superficie, ma all'aumentare della deposizione di ferro, parte del ferro che giunge sul primo layer favorisce l'unione delle isole, che vanno a formare strutture di dimensione maggiore. Inoltre anche la densità delle isole in funzione del coverage subisce una brusca variazione per coverage attorno al valore di  $\sim 0.30$  ML (Figura 5.9): quando le isole iniziano ad unirsi il loro numero assoluto diminuisce.

Per quanto riguarda le proprietà magnetiche di questo sistema, uno dei lavori di riferimento è quello Ohresser *et al.* [1], in cui si individua un cambiamento nella magnetizzazione delle isole, da *in-plane* ad *out-of-plane*, in corrispondenza del coverage della coalescenza ( $\sim 0.3 - 0.5$  ML); in questo studio Ohresser ha cercato di correlare questo cambio di magnetizzazione esclusivamente a questo fenomeno di unione delle isole. Le isole infatti, crescono pseudomorfe al substrato sottostante; aumentando le proprie dimensioni e in seguito aggregandosi, iniziano ad occupare anche i siti fcc ed hcp adiacenti ai gomiti, passando quindi da siti caratterizzati da un piccolo parametro reticolare ( $\sim 2.75$  Å), a siti diversi caratterizzati da un parametro reticolare più grande ( $\sim 2.85$  Å). A questa variazione del parametro reticolare veniva imputato il cambio di magnetizzazione. In realtà però, noi abbiamo osservato anche altri fenomeni, non citati in letteratura [1, 66–68], che potrebbero concorrere ad un cambiamento delle caratteristiche magnetiche del sistema, quali una nucleazione disordinata delle isole fuori dai gomiti (Figura 5.2), la formazione di un secondo layer, con proprietà geometriche (Figura 5.10) ed elettroniche (Figura 5.16) differenti dal primo, e la nucleazione di isole di ferro affiancate agli step (Figura 5.19), fenomeno difficilmente visibile in topografia per l'altezza quasi coincidente fra isole monolayer e step dell'oro (rispettivamente  $2.35$  Å e  $2.4$  Å). Per coverage elevati infatti ( $\geq 0.30$  ML) abbiamo notato che i bordi degli step dell'oro iniziano a diventare molto irregolari (Figura 5.5(b)), e dalle mappe di conducibilità differenziale abbiamo ipotizzato che questo fosse dovuto proprio alla nucleazione di isole affiancate agli step (Figura 5.19).

Questo fenomeno era già stato osservato in letteratura per il ferro depositato su superfici vicinali dell'Au [66] dove, la probabilità per un atomo di ferro depositato sulla superficie di raggiungere uno step, è più elevata rispetto a quella di aggregarsi ad un altro adatomato per formare un'isola. Nel caso invece di isole di ferro supportate sulla superficie Au(111) ricostruita, la crescita agli step dell'oro non è stata osservata prima, probabilmente perché in topografia questo fenomeno è difficilmente visibile. Il ruolo di tutti i meccanismi sopra citati nella definizione delle proprietà magnetiche non è chiaro, però è significativo che tutti quanti si osservino proprio a ridosso dei coverage corrispondenti all'inizio della coalescenza.

Confrontando inoltre alcune immagini in topografia ad altre in conducibilità differenziale, riferite ad una stessa area di scansione, abbiamo osservato che, alcuni punti della superficie che in topografia appaiono come zone in depressione, in conducibilità differenziale danno luogo ad un segnale della  $dI/dV$  di intensità analoga a quello a cui danno origine le isole di ferro; quest'osservazione è molto interessante, in quanto sembra suggerire fenomeni di sostituzione atomica (Figura 5.19). Il meccanismo che porta alla nucleazione delle isole di ferro ai gomiti della superstruttura non è ancora noto con chiarezza; una

delle ipotesi piú plausibili é che, come nel caso del palladio [43] e del nickel [46], atomi di ferro si sostituiscano ad atomi di oro ai gomiti, e poi fungano da centri di nucleazione. Poiché la caratterizzazione di questo sistema a coverage estremamente bassi ( $\sim 0.001$  ML) va oltre gli scopi di questo lavoro di tesi, non abbiamo studiato la dinamica di crescita nelle primissime fasi, una situazione piú favorevole per determinare se siamo effettivamente presenti sostituzioni atomiche fra gli atomi del substrato e quelli di ferro. Senza uno studio di questo tipo e senza il supporto di simulazioni numeriche, non é possibile pertanto affermare con certezza che il fenomeno osservato sia effettivamente causato da una sostituzione atomica, piuttosto che da un singolo atomo di un agente contaminante posto sulla superficie.

Per quanto riguarda invece lo studio delle proprietà elettroniche abbiamo effettuato analisi sia delle curve  $dI/dV$ , sia delle mappe di conducibilità differenziale. Nel primo caso, grazie ad una serie di misure all'azoto liquido (100 – 200 K), abbiamo individuato uno stato elettronico localizzato poco al di sotto del livello di Fermi ( $-0.06$  eV). L'origine di questo picco, in analogia ad altri sistemi con caratteristiche simili al nostro e per i quali sono presenti simulazioni numeriche, a supporto dei dati sperimentali, (vedi il caso del cobalto su Cu(111) e su Au (111), Par. 4.5 e 4.6), é probabilmente dovuta ad una forte ibridizzazione degli stati  $d$  di carattere minoritario del ferro (posizionati anche nel caso del ferro vicino all'energia di Fermi), con stati piú dispersivi di tipo  $s-p$ .

Abbiamo inoltre osservato che, alcune volte, il picco principale é accompagnato da due picchi secondari di intensità inferiore, posizionati  $\sim -0.5$  eV e  $\sim -1.0$  eV, e che la sua posizione può andare incontro a piccoli shift dell'ordine delle frazioni di eV: entrambi questi fenomeni sono molto probabilmente determinati da instabilità della punta e/o effetti di drift.

Con una serie di misure all'elio liquido abbiamo studiato la posizione del picco principale in funzione della posizione di acquisizione del dato  $dI/dV$  sull'isola, osservando che, ad uno spostamento dal centro al bordo del cluster, corrisponde uno spostamento del picco principale verso gli stati non occupati. Il motivo per cui si osserva tale spostamento può essere spiegato con un'analogia basata ancora un volta sul cobalto, depositato su Cu(111) e su Au(111) (Par. 4.5 e Par. 4.6). Il picco centrale nella densità degli stati locali del cobalto si sposta in maniera speculare rispetto al nostro caso: passando dal centro al bordo dell'isola esso si sposta verso energie piú negative. Speculare é però, rispetto al nostro sistema, anche la variazione del parametro reticolare delle isole di cobalto in funzione della posizione sull'isola; come già detto il cobalto ha un parametro reticolare inferiore di circa il 2% rispetto a quello del rame, e forma isole bilayer: nel passaggio quindi dal centro alla periferia dell'isola, il parametro reticolare del cobalto rilassa verso il suo parametro bulk, quindi la distanza del legame Co-Co diminuisce. Nel nostro caso invece, per isole di grandi dimensioni (cioé che siano estese anche al di fuori del gomito sul quale hanno nucleato), il passaggio dal centro alla periferia comporta un aumento del parametro reticolare: le isole cominciano a nucleare ai gomiti della superstruttura, dove il parametro reticolare dell'oro é piccolo ( $\sim 2.75\text{\AA}$ ); quando le dimensioni delle isole aumentano, esse cominciano ad occupare siti fcc ed hcp della ricostruzione, dove il parametro reticolare é piú elevato ( $\sim 2.85\text{\AA}$ ). In maniera duale a quella del cobalto allora é ragionevole pensare che, come di fatto abbiamo osservato sperimentalmente, nel passaggio dal centro al bordo dell'isola il picco nella densità degli stati si sposti verso energie maggiori a causa di un aumento della lunghezza del legame Fe-Fe.

Abbiamo anche studiato le LDOS del bordo delle isole del primo layer; già dalle mappe di conducibilità differenziale si nota come esso presenti un'intensità del segnale  $dI/dV$  differente, sia dal resto dell'isola (Figura 5.17), sia dal substrato, indicando probabilmente proprietà elettroniche differenti. Nel primo tratto, le curve  $dI/dV$  riferite ai bordi dei cluster risultano molto simili a quelle relative al substrato di oro, caratterizzato dal picco di Shockley; nel primo caso, però, il salto nella conducibilità si osserva ad energie maggiori ( $\sim -0.3$  eV) rispetto al secondo ( $-0.46$  eV); dallo spettro si nota anche la presenza di un nuovo stato, localizzato negli stati non occupati e posizionato a  $\sim +0.8$  eV (Figura 5.14).

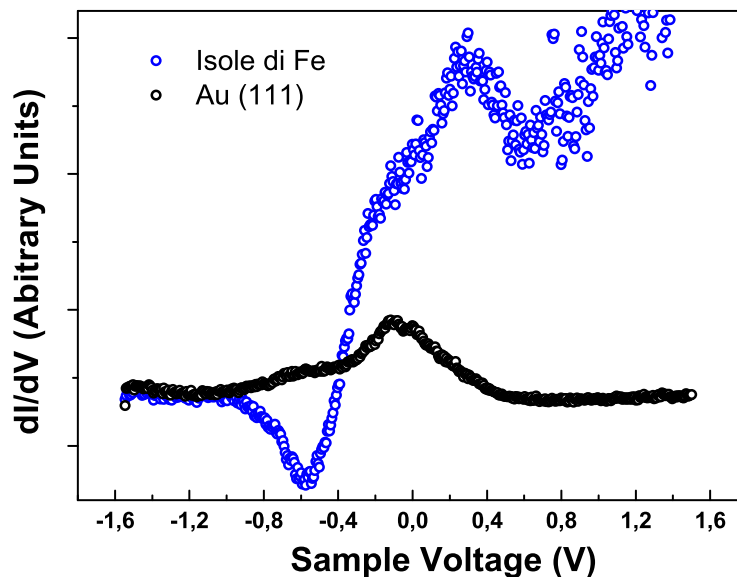
Raccogliendo diversi spettri acquisiti su isole monolayer e a temperature differenti (Figura 5.15), abbiamo osservato che, all'aumentare della temperatura non si riscontra un cambiamento delle proprietà del sistema, ad eccezione di un aumento della larghezza a metà altezza del picco principale. Poiché però la forma dello spettro varia leggermente a differenti misure, non siamo stati in grado di quantificare quest'allargamento in maniera esatta. Tuttavia il fatto che la struttura elettronica non vari significativamente con la temperatura indica che il sistema non va incontro a transizioni di fase (ad esempio da ferromagnetico a paramagnetico).

Abbiamo inoltre studiato le LDOS del secondo layer di ferro, identificando un picco analogo a quello del primo layer, ma spostato verso energie positive, a  $\sim +0.2$  eV (Figura 5.16): il motivo per cui avvenga questo spostamento potrebbe essere determinato da un parametro reticolare o da una struttura leggermente differenti rispetto a quelle del ferro del primo layer. Negli studi sulla morfologia e sulla crescita delle isole di ferro su Au(111) presenti in letteratura, la transizione di fase del ferro da fcc a fase bcc è determinata ad un coverage superiore ai coverage su cui abbiamo basato il nostro studio (il minor ricoprimento per cui si ipotizza la transizione viene stimato in 1.7 ML da Allmers *et al.* [66]); i risultati ottenuti però in questo lavoro di tesi indicano che già il ferro del secondo layer potrebbe possedere caratteristiche leggermente differenti rispetto al ferro del primo, anche perché la posizione del picco ( $\sim +0.2$  ML) coincide con quella del ferro in fase bcc [72]. Tuttavia, non essendo riusciti ad ottenere immagini a risoluzione atomica del secondo layer e non avendo il supporto di simulazioni numeriche, non siamo in grado di stabilire se effettivamente primo e secondo layer abbiano una struttura differente. Non abbiamo quindi elementi per poter ipotizzare l'origine di questo spostamento che comunque, a ragione, potrebbe essere considerato un fattore che influenza le proprietà magnetiche del sistema.

Sempre per quanto riguarda l'analisi delle proprietà elettroniche abbiamo effettuato una serie di mappe di conducibilità differenziale a diversi bias, sia positivi sia negativi, ottenendo in tutti i range di temperatura risultati in reciproco accordo. A bias negativi il segnale  $dI/dV$  risulta essere più intenso in corrispondenza delle isole, che pertanto risultano chiare, mentre in corrispondenza del substrato, il segnale della  $dI/dV$  è meno intenso, facendo apparire l'oro di un colore scuro, indipendentemente dal tipo di punta utilizzato e dalla temperatura. A bias positivi invece il comportamento si inverte, le isole appaiono scure mentre il substrato sottostante appare più chiaro. Bisogna però osservare che, una differenza nell'intensità nel segnale  $dI/dV$ , è generalmente determinata non solo dalle proprietà elettroniche della superficie in esame, ma anche dalla distanza relativa fra punta e campione (Par. 2.4), che entra in gioco nell'espressione della  $dI/dV$  attraverso il coefficiente di trasmissione  $T$ . Pertanto un diverso colore potrebbe essere pesantemente influenzato da una differenza di tale distanza. In realtà le nostre osservazioni sulla con-



ducibilità differenziale sono consistenti anche con la analisi delle curve  $dI/dV$  locali, come si vede in Figura 5.20, dove le curve  $dI/dV$  delle isole di ferro sono mostrate a confronto con il picco di Shockley dell'oro.



**Figura 5.20:** Curve  $dI/dV$  a 100 K di un'isola di ferro messa a confronto con il picco di Shockley della superficie Au(111) ricostruita.

Inoltre, a bassa temperatura (25- 50K) e vicino al livello di Fermi, abbiamo osservato delle modulazioni spaziali della LDOS, sia nelle isole sia nel substrato. Sia nel caso dell'oro [39, 40] sia nel caso di altri cluster metallici supportati da superficie metalliche [62], esse sono già state osservate con misure STS e in entrambi i casi associate ad uno stato di elettrone libero confinato in superficie; nel caso di nanocluster di ferro depositati su Au(111), invece, non sono state osservate prima. Tuttavia, non essendo riusciti a svolgere un'indagine sistematica di queste modulazioni (ovvero ad una serie predefinita di bias), non siamo stati in grado di determinare un'eventuale relazione di dispersione per questo stato.

Non abbiamo osservato invece, come accade in altri sistemi, differenze nelle proprietà elettroniche fra isole cresciute sui due tipi diversi gomito, né abbiamo effettuato uno studio delle proprietà elettroniche in funzione delle dimensioni dell'isola, a causa delle difficile ripetibilità delle misure. Dobbiamo osservare che in realtà queste differenze potrebbero esserci, ma potrebbero essere visibili solo a bassissime temperature, non raggiungibili dal nostro apparato STM.

## Capitolo 6

# Conclusioni e prospettive

Il lavoro svolto in questa tesi ha avuto come principale obiettivo lo studio, mediante l'applicazione delle tecniche di *microscopia* e *spettroscopia a scansione per effetto tunnel* (STM-STS), delle caratteristiche morfologiche e delle proprietà elettroniche di isole nanostrutturate di ferro, depositate per evaporazione termica sulla superficie Au(111) ricostruita. L'utilizzo di queste tecniche in un apparato STM che lavora in condizioni di ultra alto vuoto che quindi previene la contaminazione dei campioni da agenti esterni, ha permesso di studiare le proprietà delle isole nelle stesse condizioni in cui queste sono cresciute. L'acquisizione di misure STS a bassa temperatura (da 25 a 200 K) ha permesso di studiare le proprietà elettroniche delle isole non solo in condizioni favorevoli, sia per quanto riguarda la risoluzione energetica della misura, sia per quanto riguarda fenomeni di drift della punta, ma anche di indagare queste proprietà in funzione della temperatura. La nostra attenzione è stata rivolta a questo sistema in virtù delle sue caratteristiche: il ferro infatti, quando depositato su Au(111), nuclea in precisi siti reticolari, dando vita ad array ordinati di isole nanometriche, allineate lungo la direzione  $[11\bar{2}]$ : quello che si ottiene è un sistema caratterizzato da un ordine magnetico, che varia in funzione della quantità di ferro depositato sulla superficie. Questa sua caratteristica ne fa un sistema modello nello studio di sistemi magnetici nanostrutturati.

In letteratura era già stato osservato che, per ricoprimenti pari a  $\sim 0.30$  ML, avviene un fenomeno di coalescenza delle isole lungo la direzione  $[11\bar{2}]$ , e che lungo la direzione ad essa perpendicolare, la  $[1\bar{1}0]$ , le isole rimangono separate. Questo fenomeno di unione delle isole, a ragione, dovrebbe incidere sulle proprietà elettroniche e magnetiche del sistema [1]. Per quanto riguarda la morfologia di crescita, analizzando il sistema a bassi ricoprimenti (nel range 0.06 – 0.50 ML), abbiamo identificato una serie di parametri che forniscono una descrizione quantitativa del fenomeno della coalescenza; abbiamo inoltre osservato alcuni fenomeni non citati in precedenti lavori, che potrebbero concorrere ad un cambiamento delle proprietà magnetiche, quali una nucleazione disordinata delle isole anche fuori dai gomiti, la formazione di un secondo layer, e la nucleazione di isole affiancate agli step. Queste ultime sono difficilmente individuabili mediante un'analisi topografica della superficie, a causa dell'altezza quasi coincidente fra isole monolayer e step dell'oro, ma si rendono visibili attraverso una comparazione fra mappe di conducibilità differenziale e immagini topografiche, riferite entrambe a step della superstruttura. Il ruolo di tutti i meccanismi sopra citati nella definizione delle proprietà magnetiche del sistema non è chiaro, però è significativo che tutti questi fenomeni si osservino proprio in corrispondenza del regime della coalescenza.

Dopo aver analizzato la morfologia di crescita delle isole, ci siamo concentrati sullo studio delle loro proprietà elettroniche, mediante curve di spettroscopia puntuale e mappe di conducibilità differenziale; abbiamo effettuato misure a diverse temperature (da 25 a 300 K) e, per essere sicuri che le proprietà osservate non fossero dipendenti dalle caratteristiche della punta, abbiamo utilizzato diverse punte di due tipologie differenti (in tungsteno e cromo bulk). La nostra analisi ha riguardato sia il ferro del primo layer, sia quello del secondo. Per quanto riguarda le isole di ferro monolayer, cresciute sui gomiti, e con il dato della  $dI/dV$  acquisito al centro dell'isola, abbiamo osservato l'esistenza di uno stato elettronico localizzato negli stati occupati, a 0.06 eV sotto il livello di Fermi: per analogia con altri sistemi con caratteristiche simili al nostro e per i quali esistono simulazioni numeriche a supporto dei dati, abbiamo ipotizzato che questo picco sia dovuto agli stati  $d$  di carattere minoritario del ferro. Abbiamo anche osservato che questo picco molte volte è accompagnato da una spalla posizionata a  $\sim -0.5$  eV e da un altro picco di intensità molto inferiore, situato a  $\sim -1$  eV, e che la sua posizione possa subire variazioni dell'ordine delle frazioni di eV, ipotizzando che questi fenomeni fossero dovuti ad effetti della punta. All'aumentare della temperatura non abbiamo riscontrato un cambiamento decisivo nelle proprietà elettroniche del sistema, ad eccezione di un leggero allargamento della larghezza a metà altezza del picco principale.

Con una serie di misure a 25–50 K, abbiamo studiato come si modificano le curve della  $dI/dV$  all'interno dell'isola, in funzione della posizione di acquisizione del dato: abbiamo osservato che, spostandosi dal centro al bordo delle isole (monolayer), la posizione energetica dello stato elettronico si sposta verso energie maggiori; l'interpretazione che ne abbiamo dato è che, questo shift, sia dovuto ad un cambiamento della distanza del legame Fe-Fe che, passando dal centro alla periferia dell'isola, aumenta. Sul bordo invece, abbiamo identificato la presenza di uno stato elettronico caratteristico, posizionato a  $\sim +0.8$  eV.

Inoltre abbiamo caratterizzato le proprietà elettroniche del centro delle isole del secondo layer. Lo spettro possiede una forma analoga agli spettri relativi al centro delle isole del primo layer, ma con il picco nella LDOS spostato negli stati non occupati, a +0.2 eV. L'origine di questo spostamento potrebbe essere determinata da un cambiamento della struttura del ferro del secondo layer, rispetto a quello del primo.

Per caratterizzare le proprietà elettroniche del nostro sistema abbiamo anche analizzato le mappe di conducibilità differenziale, acquisite a bias diversi e a diverse temperature; abbiamo osservato che, per bias negativi le isole presentano un segnale della  $dI/dV$  più intenso del substrato e che questo comportamento si inverte nel caso di bias positivi; inoltre abbiamo osservato che i bordi delle isole presentano un segnale di  $dI/dV$  più intenso, sia rispetto al substrato, sia rispetto al resto dell'isola, fatto che probabilmente è dovuto a proprietà elettroniche differenti (e infatti, come già detto, acquisendo curve della  $dI/dV$  sul bordo delle isole del primo layer, abbiamo riscontrato l'esistenza di uno stato caratteristico). Queste nostre osservazioni sono risultate indipendenti sia dal tipo di punta utilizzato sia dalla temperatura. Inoltre, a bassa temperatura (25- 50K) e vicino al livello di Fermi, abbiamo osservato delle modulazioni spaziali nel segnale della  $dI/dV$ , sia nelle isole sia nel substrato. Nel caso dell'oro esse sono già state osservate con tecniche STS e associate allo stato di Shockley, mentre nel caso di nanoisole di ferro depositate su Au(111) non sono state osservate prima. Anche in questo caso esse potrebbero essere associate ad uno stato superficiale di elettrone libero, ma essendo quest'indagine ancora ad un livello preliminare, non abbiamo svolto un'analisi sistematica di queste modulazioni (ovvero ad

una serie predefinita di bias), e quindi non abbiamo determinato un'eventuale relazione di dispersione per questo stato elettronico.

Il presente lavoro di tesi fornisce contributi innovativi che é doveroso sottolineare: innanzitutto rappresenta la prima e unica caratterizzazione STS attualmente presente in letteratura del sistema Fe/Au(111), un sistema magnetico nanostrutturato modello. Questo studio, incentrato sulle proprietà morfologiche ed elettroniche di questo sistema, é di aiuto in una migliore comprensione dei fenomeni che caratterizzano la crescita delle isole, così come della relazione fra la loro struttura e le caratteristiche elettroniche; queste ultime, a loro volta, sono intimamente legate a quelle magnetiche. In particolare l'identificazione del picco posizionato negli stati occupati ( $\sim -0.06$  eV) può essere d'aiuto in uno studio del sistema con tecniche SP-STM.

Questa tesi fornisce numerosi spunti per proseguire in diversi modi lo studio di questo sistema. Per quanto riguarda le proprietà morfologiche un ulteriore sviluppo potrebbe riguardare un'analisi topografica approfondita (mediante l'acquisizione di immagini a risoluzione atomica) delle isole del secondo layer, con l'intento di determinare se l'origine dello spostamento dello stato elettronico che si osserva ( $\sim +0.2$  eV rispetto a  $\sim -0.06$  eV del centro delle isole monolayer) sia davvero imputabile ad un cambiamento della struttura dell'isola. Infine si potrebbero indagare le proprietà morfologiche, aiutandosi con un'analisi comparata delle mappe di conducibilità differenziale, a bassissimi ricoprimenti ( $\sim 0.001$  ML), per riuscire a determinare definitivamente se la nucleazione delle isole avvenga per sostituzione atomica e successiva crescita del cluster, così come osservato per altri sistemi e ipotizzato anche per questo. Per quanto riguarda invece le proprietà elettroniche, spunti interessanti si potrebbero trarre dall'analisi del sistema a ricoprimenti elevati, al fine di indagare anche il terzo e il quarto layer di ferro; questi layer dovrebbero infatti possedere una struttura in fase bcc, pertanto sarebbe interessante studiarne le proprietà elettroniche, soprattutto in funzione di una comparazione con quelle del secondo layer. Inoltre si potrebbe effettuare un'indagine della morfologia del picco principale in funzione della temperatura, al fine di quantificarne l'allargamento. Effettuando inoltre un'indagine sistematica a diversi bias delle modulazioni spaziali delle LDOS che si osservano nelle mappe di conducibilità differenziale, si potrebbe determinare la relazione di dispersione del corrispondente stato elettronico. Infine, bisogna osservare che gli spunti più interessanti si potrebbero trarre da un'indagine mediante SP-STM/SP-STs del sistema, al fine di determinare il comportamento magnetico alla scala atomica.

# Bibliografia

- [1] P. Ohresser and N. B. Brookes, Phys. Rev. B **64**, 104429 (2001).
- [2] T. Allmers and M. Donath, Phys. Rev. B **81**, 064405 (2010).
- [3] M. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [4] J. Barnas, A. Fuss, R. Camley, P. Grunberg, and W. Zinn, Phys. Rev. B **42**, 8110 (1990).
- [5] G. Prinz, Science **282**, 1660 (1998).
- [6] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. von Molnàr, M. Roukes, A. Chtchelkanova, and D. Treger, Science **294**, 1488 (2001).
- [7] C. Chappert, A. Fert, and F. Van Dau, Nature **6**, 813 (2007).
- [8] S. Krause, L. Berbil-Bautista, G. Herzog, M. Bode, and R. Wiesendanger, Science **317**, 1537 (2007).
- [9] J. Slonczewski, J. Magn. Magn. Mater. **159**, L1 (1996).
- [10] J. Katine, F. Albert, R. Buhrman, E. Myers, and D. Ralph, Phys. Rev. Lett. **84**, 3149 (2000).
- [11] E. Myers, D. Ralph, J. Katine, R. Louie, and R. Buhrman, Science **285**, 867 (1999).
- [12] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications* (Cambridge University Press, 1994).
- [13] G. A. D. Briggs and A. J. Fisher, Surf. Sci. Rep. **33**, 1 (1999).
- [14] R. Feenstra, J. Stroscio, and A. Fein, Surf. Sci. **181**, 295 (1987).
- [15] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1502 (1985).
- [16] Y. L. Wang, H. J. Gao, H. M. Guo, H. W. Liu, I. G. Batyrev, W. E. McMahon, and S. B. Zhang, Phys. Rev. B **70**, 073312 (2004).
- [17] A. Davydov, *Meccanica Quantistica* (Edizioni MIR, 1981).
- [18] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [19] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50(25)**, 1998 (1983).

- [20] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [21] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **58**, 1668 (1987).
- [22] V. A. Ukraintsev, Phys. Rev. B **53**, 11176 (1996).
- [23] N. Li, M. Zinke-Allmang, and H. Iwasaki, Surf. Sci. **554**, 253 (2004).
- [24] P. Tedrow and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **26**, 192 (1971).
- [25] M. Jullière, Phys. Lett. A **54**, 225 (1975).
- [26] R. Wiesendanger, H. J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, Phys. Rev. Lett. **65**, 247 (1990).
- [27] M. Bode, M. Getzlaff, and R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. **81**, 4256 (1998).
- [28] M. Ohring, *The materials science of thin films* (Academic Press, 1992).
- [29] A. J. Melmed, J. Vac. Sci. Technol. B **9**(2), 601 (1991).
- [30] A. Li Bassi, C. S. Casari, D. Cattaneo, F. Donati, S. Foglio, M. Passoni, C. E. Bottani, P. Biagioni, A. Brambilla, M. Finazzi, et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 173120 (2007).
- [31] S. Cova and A. Longoni, *An introduction to signal, noise and measurement* (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- [32] M. K. Dishner, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 6 (1998).
- [33] J. Perenboom, P. Wyder, and F. Meier, Phys. Rep. **78**, 173 (1981).
- [34] C. Günter, S. Günter, E. Kopatzki, R. Q. Hwang, J. Schröder, J. Vrijmoeth, R. Behm, and B. Bunsenges, Phys. Chem. **97** (1993).
- [35] M. V. Rastei, B. Heinrich, L. Limot, P. A. Ignatiev, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, and J. P. Bucher, Phys. Rev. Lett. **99**, 246102 (2007).
- [36] S. D. Kevan and R. H. Gaylord, Phys. Rev. B **36**, 5809 (1987).
- [37] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (Springer Verlag, 2001), 4th ed.
- [38] M. C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Concepts In Surface Physics* (Springer Verlag, 1998), 2nd ed.
- [39] K. Schouteden, P. Lievens, and C. Van Haesendonck, Phys. Rev. B **79**, 195409 (2009).
- [40] Y. Hasegawa and P. Avouris, Phys. Rev. Lett. **71**, 1071 (1993).
- [41] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).
- [42] C. Wöll, S. Chiang, R. Wilson, and P. Lippel, Phys. Rev. B **39**, 7988 (1989).
- [43] C. S. Casari, S. Foglio, F. Siviero, A. Li Bassi, M. Passoni, and C. E. Bottani, Phys. Rev. B **79**, 195402 (2009).
- [44] N. Takeuchi, C. Chan, and K. Ho, Phys. Rev. B **43**, 1389 (1991).
- [45] H. Bulou and C. Goyhenex, Phys. Rev. B **65**, 045407 (2002).



- 
- [46] J. A. Meyer, I. D. Baikie, E. Kopatzki, and R. J. Behm, *Surf. Sci. Lett.* **365**, L647 (1996).
- [47] M. Dovek, C. Lang, J. Nogami, and Q. C.F., *Phys. Rev. B* **40**, 11973 (1989).
- [48] C. Lang, M. Dovek, J. Nogami, and Q. C.F., *Surf. Sci.* **224**, L947 (1989).
- [49] B. Voigtländer, G. Meyer, and N. M. Amer, *Surf. Sci. Lett.* **255**, L529 (1991).
- [50] R. Kern and P. Muller, *Surf. Sci.* **392**, 126102 (2002).
- [51] J. Friedel, *The Physics of Metals: Electrons* (Cambridge University Press, 1969).
- [52] M.-C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1993).
- [53] F. Calleja, V. García-Suárez, J. Hinarejos, J. Ferrer, A. Vázquez de Parga, and R. Miranda, *Phys. Rev. B* **71**, 125412 (2005).
- [54] M. Mavrikakis, B. Hammer, and J. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2819 (1998).
- [55] O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 057202 (2004).
- [56] J. De la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, and R. Miranda, *Phys. Rev. B* **47**, 13043 (1993).
- [57] M. Pedersen, I. Bonicke, I. Laegsgaard, I. Stensgaard, A. Ruban, J. Norskov, and F. Besenbacher, *Surf. Sci.* **3872**, 862 (1997).
- [58] K. Heinz, S. Muller, and L. Hammer, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 9437 (1999).
- [59] F. Vázquez de Parga, A. L. García-Vidal and R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 20 (2000).
- [60] C. Rath, J. Prieto, S. Müller, R. Miranda, and K. Heinz, *Phys. Rev. B* **55**, 10791 (1997).
- [61] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **363**, 524 (1993).
- [62] L. Diekhöner, M. A. Schneider, A. N. Baranov, V. N. Stepanyuk, P. Bruno, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 236801 (2003).
- [63] M. V. Rastei, J. P. Bucher, P. A. Ignatiev, V. S. Stepaniuk, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **75**, 045436 (2007).
- [64] K. Schouteden, D. Muzychenko, and C. Van Haesendonck, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 3616 (2008).
- [65] G. Honjo, K. Takayanagi, K. Kobayashi, and K. Yagi, *J. Cryst. Growth* **42**, 98 (1977).
- [66] T. Allmers and M. Donath, *New J. Phys.* **11**, 103049 (2009).
- [67] N. Khan and C. Matranga, *Surf. Sci.* **602** (2007).
- [68] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, R. A. Dragoset, and P. N. First, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10(4)**, 1981 (1992).

- 
- [69] D. T. Dekadjevi, B. J. Hickey, S. Brown, T. P. A. Hase, B. D. Fulthorpe, and B. K. Tanner, *Phys. Rev. B* **71**, 054108 (2005).
- [70] M. Farle, B. Mirwald-Schulz, A. Anisimov, W. Platow, and K. Baberschke, *Phys. Rev. B* **55**, 3708 (1997).
- [71] O. Toulemonde, V. Petrov, A. Nait Abdi, and J. P. Bucher, *J. Appl. Phys.* **95(11)**, 6565 (2004).
- [72] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, A. Davies, R. J. Celotta, and M. Weinert, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2960 (1995).