

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Nucleare



**MICROSCOPIA E SPETTROSCOPIA
A EFFETTO TUNNEL
DI FILM DI Fe CRESCIUTO SU Au(111)**

Relatore: Dott. Matteo Passoni
Correlatore: Prof. Andrea Li Bassi
Dott. Fabio Donati

Tesi di Laurea di:
Paolo Carrozzo
Matr. 734516

Anno Accademico 2009 - 2010

A zio Alfredo

Sommario

Questo lavoro di tesi è mirato all'analisi di film ultrasottili di ferro depositato sulla superficie (111) dell'oro ricostruita per mezzo di tecniche di microscopia e spettroscopia a effetto tunnel (STM-STs), in modo da caratterizzarne con elevata risoluzione spaziale le proprietà morfologiche, strutturali ed elettroniche. Lo scopo è quello di caratterizzare il sistema negli stadi iniziali della crescita, fino a 7.5 ML equivalenti e alla transizione del ferro alla fase bcc. Tale studio è di grande interesse, oltre che per gli aspetti di conoscenza di base, anche in vista di applicazioni tecnologiche in numerosi campi in cui i materiali nanostrutturati vengono utilizzati, come la catalisi chimica e la spintronica.

Abstract

This thesis is aimed to the analysis of thin films of iron deposited on the reconstructed (111) gold surface using scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM-STs) techniques in order to characterize with high spatial resolution their morphological, structural and electronic properties. The goal is to characterize the system in initial stages of growth, up to 7.5 equivalent ML and to the transition to the iron bcc phase. This study is of great interest in order to extend the basic knowledge and in view of technological applications in many areas where nanostructured surfaces are used, such as chemical catalysis and spintronics.

Indice

Introduzione	1
1 Microscopia e spettroscopia a effetto tunnel	5
1.1 STM: principio e modalità di funzionamento	6
1.2 Teoria elementare dell'effetto tunnel	9
1.3 Teoria delle perturbazioni applicata all'effetto tunnel	11
1.4 Spettroscopia a scansione per effetto tunnel	14
1.5 STM polarizzato in Spin: SP-STM	17
2 Film ultrasottili supportati su substrati metallici	19
2.1 Stati superficiali	19
2.2 La struttura dell'Au(111)	22
2.3 Film ultrasottili depositati su superfici metalliche	23
2.3.1 Modelli di crescita	24
2.3.2 Crescita e morfologia di film ultrasottili depositati su superfici metalliche (111)	25
2.3.3 Proprietà elettroniche di film ultrasottili depositati su superfici metalliche (111)	28
2.4 Crescita e morfologia di film di Fe su Au(111)	32
2.5 Proprietà elettroniche delle isole di Fe su Au(111)	35
2.6 Proprietà magnetiche di film di ferro depositati su Au(111)	37
2.6.1 Proprietà di film sottili di Fe depositati per evaporazione	38
2.7 Obiettivi della tesi	39
3 Caratterizzazione di film ultrasottili di Fe depositati su Au(111)	41
3.1 Proprietà morfologiche e strutturali dei film di Fe	42
3.2 Proprietà di crescita e composizione dei film di Fe	49
3.3 Proprietà elettroniche dei film di ferro	58
3.3.1 Analisi delle mappe di conducibilità differenziale	58
3.3.2 Proprietà spettroscopiche locali dei film di ferro	60
4 Conclusioni e prospettive	66
A Apparato sperimentale	70
A.1 Il sistema da vuoto	70
A.2 Apparato STM	72

A.2.1	Punte STM	74
A.2.2	Sistema di controllo	76
A.2.3	Amplificatore Lock-in	76
A.3	Diffrazione elettronica a basse energie	78
A.4	Spettroscopia Auger	79
A.5	Preparazione delle superfici	80
	Bibliografia	84

Elenco delle figure

1.1	Variazione della barriera di potenziale tra due superfici	7
1.2	Modalità di funzionamento della punta STM	8
1.3	Immagini STM del Si(111) 7×7	8
1.4	Barriera di potenziale rettangolare	10
1.5	Funzione d'onda per un'elettrone all'interfaccia tra punta e campione . .	12
1.6	Geometria della punta STM nel modello di Tersoff e Hamann	13
1.7	Schematizzazione del processo di tunnel	15
2.1	Spettroscopia di fotoemissione dell'oro	20
2.2	Relazione di dispersione dello stato di Shockley dell'Au(111)	21
2.3	LDOS dell'Au(111)	21
2.4	Immagini STM della superficie dell'Au(111)	23
2.5	Processi atomici che avvengono durante la crescita di un film su un substrato solido	24
2.6	Modi di crescita di un film	25
2.7	Immagine STM di cobalto su Cu(111)	26
2.8	Immagine STM di cobalto su Au(111)	27
2.9	Immagini STM di ferro su Cu(111)	28
2.10	LDOS del cobalto su Cu(111)	29
2.11	LDOS del cobalto su Cu(111) in funzione della dimensione delle isole . .	30
2.12	LDOS del cobalto su Cu(111) in funzione della posizione all'interno dell'isola	30
2.13	LDOS del cobalto su Au(111) ottenute sperimentalmente e con simulazioni numeriche	31
2.14	LDOS del ferro su Cu(111)	32
2.15	Immagini STM di isole di ferro depositate su Au(111)	33
2.16	Statistiche di crescita del ferro su Au(111)	34
2.17	Orientazioni della cella del Fe sulla cella dell'Au	35
2.18	LDOS del ferro su Au(111) in funzione della posizione all'interno dell'isola	36
2.19	Momenti magnetici e anisotropia magnetica di film di ferro su Au(111) .	38
2.20	Cicli di isteresi di film di ferro su Au(111)	39
3.1	Calibrazione evaporatore	42
3.2	Immagini STM Fe/au(111): isole	43
3.3	Immagini STM di Fe/au(111): coalescenza	44

3.4	Immagini STM di Fe/au(111): transizione alla fase bcc	45
3.5	Immagini STM di Fe/au(111): fase bcc	45
3.6	Immagini LEED di Fe/Au(111)	46
3.7	Confronto tra immagini LEED sperimentali e simulazioni	47
3.8	Rugosità superficiale	48
3.9	Modello di crescita layer by layer	50
3.10	Modello di crescita non diffusivo: istogrammi	51
3.11	Modello di crescita non diffusivo	52
3.12	Libero cammino medio dell'elettrone in funzione dell'energia	53
3.13	Spettri AES a basse energie di Fe/Au(111)	54
3.14	Metodo di rimozione del fondo per gli spettri AES a basse energie	55
3.15	Metodo di rimozione del fondo per gli spettri AES ad alte energie	55
3.16	Variazione dell'intensità dei picchi AES a basse energie in funzione del ricoprimento	57
3.17	Variazione dell'intensità dei picchi AES ad alte energie in funzione del ricoprimento	57
3.18	Mappe di conducibilità differenziali di Fe/au(111)	59
3.19	Curve dI/dV del Fe/Au(111): 1 ML	61
3.20	Curve dI/dV del Fe/Au(111): 1.5 ML	62
3.21	Curve dI/dV del Fe/Au(111): 2.1 ML	62
3.22	Curve dI/dV del Fe/Au(111): isola del secondo layer, 1.5 ML	63
3.23	Curve dI/dV del Fe/Au(111): fase bcc	64
A.1	Apparato STM	70
A.2	Punta STM	73
A.3	Movimento dello scanner	73
A.4	Preparazione punte STM	75
A.5	Apparato LEED/AES	79
A.6	Cannone ionico ed evaporatore: vista esterna	81
A.7	Evaporatore: vista della camera interna	82

Introduzione

Lo studio di materiali nanostrutturati rappresenta attualmente uno dei campi di ricerca più attivi e innovativi: materiali e dispositivi di dimensioni sempre più ridotte e la cui struttura viene controllata alla scala nanometrica possiedono proprietà differenti dai loro corrispettivi bulk e la loro applicazione tecnologica riguarda campi molto diversi come la biologia, la chimica, la fisica e l'ingegneria dei materiali.

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. Generalmente, un sistema nanometrico è costituito da un numero di atomi inferiore a 10^5 : per questi limiti di grandezza si hanno delle proprietà intermedie rispetto al bulk del materiale e alla singola molecola. I fenomeni che rendono diversi i materiali nanostrutturati rispetto al loro corrispettivo allo stato massivo sono principalmente due: l'incremento della superficie d'interfaccia, relativamente al volume, e gli effetti di confinamento quantistico.

L'aumento della superficie d'interfaccia rispetto al volume comporta un cambiamento delle proprietà del materiale, poiché tale superficie possiede delle proprietà differenti da quelle della massa del materiale. Questo incremento è necessario in tutte quelle applicazioni in cui il rapporto superficie-volume diventa determinante, come nel caso della catalisi chimica, materia nella quale i materiali nanostrutturati trovano largo impiego allo scopo di migliorare l'efficienza di alcune specifiche reazioni. Inoltre, l'effetto di confinamento quantistico induce numerosi cambiamenti nelle proprietà ottiche, magnetiche ed elettroniche del materiale. Infatti, quando si scende a dimensioni nanometriche, a causa del basso numero di atomi presenti nel singolo aggregato, nonché del suo volume ridotto, si manifesta una discretizzazione dei livelli energetici (quantizzazione) degli elettroni che dipenderà dalle dimensioni stesse del materiale: questo fenomeno è conosciuto con il nome di *quantum size effect*.

Come già accennato, uno dei campi della ricerca che si concentra maggiormente sullo studio di aggregati di atomi di dimensioni nanometriche riguarda la *catalisi eterogenea*, un processo chimico superficiale attraverso il quale la velocità di una reazione chimica viene modificata grazie all'intervento di un agente esterno, detto catalizzatore, che modifica il meccanismo di reazione e le energie di attivazione senza venire consumato nel processo. Il termine catalisi eterogenea si riferisce solo a quelle reazioni in cui il catalizzatore è in una fase differente (tipicamente in quella solida) rispetto ai reagenti. I

catalizzatori moderni sono generalmente oggetti complessi, composti da diversi elementi in precise proporzioni e sono ottimizzati attraverso procedimenti del tipo *trial and error* per migliorare la loro efficienza. Questi sistemi sono spesso composti da particelle metalliche di dimensioni nanometriche disperse su materiali ceramici; in molti casi, i meccanismi di reazione che hanno luogo durante la reazione chimica non sono ancora conosciuti nei dettagli. Per comprendere più approfonditamente i processi microscopici che stanno alla base di un percorso di catalisi e per ovviare alla complessità dei catalizzatori reali, la ricerca di base si è concentrata sullo studio dei *catalizzatori modello supportati*: essi sono costituiti da film o particelle di metallo di dimensione nanometriche depositati su una superficie planare di un metallo o di un ossido di metallo e, a differenza dei catalizzatori reali, rappresentano un sistema importante per l'indagine a livello microscopico dei meccanismi fisico-chimici fondamentali coinvolti nel processo di catalisi e del loro legame con la struttura morfologica ed elettronica dei film.

Un'altro campo in cui le nanotecnologie vengono largamente impiegate è quello della spintronica, altrimenti nota anche come magnetoelettronica. Il termine spintronica deriva dalla contrazione dei termini inglesi *Spin Based Electronics*, ovvero elettronica fondata sullo spin. 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. A differenza dei tradizionali dispositivi elettronici basati sulla diffusione o sul movimento, determinato da un campo elettrico, dei portatori di carica presenti nel semiconduttore, con la spintronica 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.

Per tutti questi motivi negli ultimi anni l'interesse nello studio della fisica di base dei sistemi nanostrutturati è aumentato e sono state sviluppate nuove metodologie per indagare le caratteristiche morfologiche, elettroniche e magnetiche di questi sistemi. In quest'ottica risulta necessario giungere a una comprensione più approfondita dei fenomeni magnetici che contraddistinguono alcuni sistemi nanostrutturati.

Fra i metodi di indagine più importanti nello studio delle proprietà di superfici metalliche e semiconduttrici si trovano le tecniche di microscopia e spettroscopia a scansione per effetto tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy* e STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*). Tra tutte le tecniche che permettono di indagare le superfici di un sistema tramite la sua scansione per mezzo di una sonda (SPM, *Scanning Probe Microscopy*), la microscopia a effetto tunnel è quella che permette di ottenere la massima risoluzione spaziale. Essa sfrutta come principio di funzionamento l'effetto tunnel quantistico: avvicinando una punta metallica a una superficie metallica o semiconduttrice a una distanza dell'ordine di pochi Ångstrom e applicando fra di esse una differenza di potenziale, si osserva il passaggio di corrente elettronica tra 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. Uno degli aspetti più interessanti della spettroscopia per effetto tunnel rispetto alle altre tecniche spettroscopiche è la sua elevatissima risoluzione spaziale, che consente di determinare le proprietà elettroniche dei diversi siti atomici nell'intorno dell'energia di Fermi e di indagare sia gli stati occupati che gli stati non occupati.

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

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la caratterizzazione in tutte le fasi di crescita di film di ferro ultrasottili depositati per evaporazione termica sulla superficie Au(111) ricostruita. I film nanostrutturati di ferro e di ossido di ferro supportati su superfici metalliche quali l'oro costituiscono un'importante classe di materiali utilizzati come catalizzatori modello, allo scopo di migliorare l'efficienza di alcune specifiche reazioni [1]. Inoltre, le particolari proprietà magnetiche dei film di ferro depositati su Au(111) risultano di particolare interesse in vista di future applicazioni nel campo della spintronica [2].

La superficie (111) dell'oro è un substrato particolarmente interessante nell'ambito della ricerca sui materiali nanostrutturati poiché possiede una caratteristica ricostruzione nota come *herringbone reconstruction*, caratterizzata dalla presenza di larghe terrazze piatte separate da step monoatomici. Su questa superficie si osservano delle coppie di binari paralleli che curvano di 120° in corrispondenza del cambiamento di orientazione del dominio reticolare, dando vita a siti particolari detti *gomiti* (*kinks*, in inglese) i quali fungono da siti di nucleazione preferenziale per molti elementi ivi depositati, tra i quali il ferro. In questo modo il ferro forma degli array paralleli di isole allineate lungo la direzione $[11\bar{2}]$. Il sistema è caratterizzato da un preciso ordine magnetico che varia a seconda del grado di ricoprimento del ferro. Il sistema inizialmente è costituito da isole separate con una struttura fcc pseudomorfa all'oro sottostante (ricoprimenti inferiori a 0.4 ML): in questa fase l'asse di magnetizzazione del sistema è *in-plane*. All'aumentare del tempo di deposizione le isole iniziano a coalescere (circa 1 ML) formando strutture filiformi lungo la direzione $[11\bar{2}]$ e l'asse di magnetizzazione passa da *in-plane* ad *out-of-plane*. Infine, il film di ferro transisce a una fase bcc del tipo Fe-bulk; a questo processo corrisponde un ritorno dell'asse di magnetizzazione allo stato *in-plane* [2]. L'origine di tale comportamento magnetico è molto probabilmente dovuto alla struttura atomica del film stesso e alle sue proprietà elettroniche [3]. Tuttavia, in letteratura è presente solo un'analisi delle proprietà elettroniche locali (LDOS, *Local Density of State*) relativamente alle prime fasi di crescita, fino a quando inizia il fenomeno della coalescenza [4]. Per comprendere l'origine delle proprietà magnetiche di questo sistema è quindi fondamentale indagarne le proprietà elettroniche anche a coverage più elevati, quando il sistema passa alla fase bcc.

Lo studio condotto in questo lavoro di tesi ha come oggetto l'analisi mediante le tecniche di spettroscopia e microscopia a scansione per effetto tunnel delle proprietà morfologiche, di crescita ed elettroniche di film di ferro depositati per evaporazione termica sulla superficie (111) dell'oro ricostruita. Lo scopo è quello di caratterizzare il sistema in tutti gli stadi della crescita, fino alla transizione del ferro alla fase bcc. I risultati sperimentali sono completati da misure di diffrazione elettronica (LEED, *Low Energy Electron Diffraction*) e spettroscopia Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*).

Il presente lavoro di tesi è organizzato nel modo seguente:

- **Capitolo 1 - Microscopia e spettroscopia ad effetto tunnel:** viene introdotta la microscopia ad effetto tunnel e, in seguito, si descrivono il principio e le modalità di funzionamento dell'STM. Infine si analizzano i principali aspetti teorici che stanno alla base del suo funzionamento, si fornisce una descrizione dell'effetto tunnel e viene presentata una descrizione analitica della corrente di tunnel e dei principi di base della spettroscopia ad effetto tunnel.
- **Capitolo 2 - Film ultrasottili supportati su substrati metallici:** viene fornito un resoconto di alcuni studi presenti in letteratura che possono essere d'aiuto per la comprensione di alcune proprietà del sistema studiato; si presentano inoltre i risultati già noti in letteratura riguardanti il nostro sistema.
- **Capitolo 3 - Caratterizzazione di film ultrasottili di Fe depositati su Au(111):** questo capitolo costituisce il nucleo centrale del lavoro e in esso si presentano e si commentano i risultati sperimentali ottenuti.
- **Capitolo 4 - Conclusioni e prospettive:** vengono riassunti i risultati ottenuti indicando quali potrebbero essere gli sviluppi di questo lavoro al fine di avere una migliore comprensione e conferma delle osservazioni effettuate.

A completamento di ciò, in **Appendice A - Apparato sperimentale** viene data una descrizione dell'apparato sperimentale utilizzato in questo lavoro di tesi e delle sue principali funzionalità e vengono illustrate le procedure utilizzate per la preparazione di punte e campioni utilizzati in questo lavoro.

Capitolo 1

Microscopia e spettroscopia a effetto tunnel

La microscopia a scansione di sonda (SPM, *Scanning Probe Microscopy*) è, ai giorni nostri, una delle più potenti tecniche di ricerca disponibili per indagare, tramite l'interazione tra una sonda e il campione, la topografia e le proprietà 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 (generalmente costituita da 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 può essere fatta sulla base della natura dell'interazione fra sonda e campione e quindi del segnale: si ha l'AFM se la forza è di natura interatomica, l'MFM se la forza è di natura magnetica e l'EFM se la forza è di natura elettrostatica. Per quanto riguarda l'STM la sonda è una punta acuminata, ottenuta da un filamento di tungsteno (W), di una lega di platino-iridio (Pt-Ir) o di altri metalli (ad esempio il cromo, Cr): 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 la punta e il campione lungo la direzione z fino 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 di una differenza di potenziale, genera una corrente di tunnel. Una delle peculiarità del microscopio STM è data dalla possibilità di studiare la densità degli stati elettronici superficiali (LDOS, *Local Density Of State*) mediante una misura denominata spettroscopia a effetto tunnel (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*) che è anche possibile effettuare risolta in spin (SP-STs, *Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy*) tramite l'utilizzo di punte di materiale appropriato [5, 6]. L'elevata risoluzione spaziale del microscopio STM, sia nell'acquisizione di immagini topografiche, che nell'acquisizione di spettri LDOS, rende questa 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 per questo lavoro di tesi, l'STM, a partire dal fenomeno quantistico che ne sta alla base, l'effetto tunnel. Si darà poi una descrizione della corrente di tunnel e della sua relazione con la densità di stati locali superficiali che permette di effettuare gli studi di spettroscopia.

1.1 STM: principio e modalità di funzionamento

Il microscopio STM, grazie alla sua elevata risoluzione spaziale, è 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 è l'effetto tunnel; questo è un fenomeno quantistico, dovuto alla natura ondulatoria degli elettroni. In virtù 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 è comunque non trascurabile solo su scale atomiche e la corrente di tunnel dipende esponenzialmente da questa distanza. Nel caso dell'STM gli elettroni provenienti da un materiale conduttore penetrano, attraverso il vuoto, una regione classicamente proibita verso un secondo conduttore. In prima approssimazione si può scrivere infatti [7]:

$$I \propto e^{-2kd} \quad (1.1)$$

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:

$$k^2 = \frac{2m(V_b - \varepsilon)}{\hbar^2} \quad (1.2)$$

dove ε è l'energia dello stato in cui si trova l'elettrone e v_b è l'altezza della barriera. Per elettroni al livello di Fermi ε_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 è all'incirca 4-5 eV, pertanto è possibile stimare che $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, da cui si osserva che se la distanza tra punta e campione varia di 1 \AA , 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 nel passaggio di corrente ed è questo il motivo della grande risoluzione dello strumento. Sempre dalla stessa relazione si ricava che distanze ottimali fra punte e campione devono invece essere inferiori al nanometro, in modo da

ottenere correnti misurabili, dell'ordine almeno dei pA.

Applicando una differenza di potenziale V tra due conduttori (Figura 1.1), solo gli stati elettronici al di sopra e al di sotto del livello di Fermi di una quantità pari a eV possono contribuire alla corrente di tunnel: gli elettroni al di sotto del livello di Fermi ϵ_f^L dalla parte polarizzata negativamente rappresentano gli stati occupati che possono effettuare tunneling e trovarsi negli stati liberi posti al di sopra del livello di Fermi ϵ_f^R nella parte polarizzata positivamente.

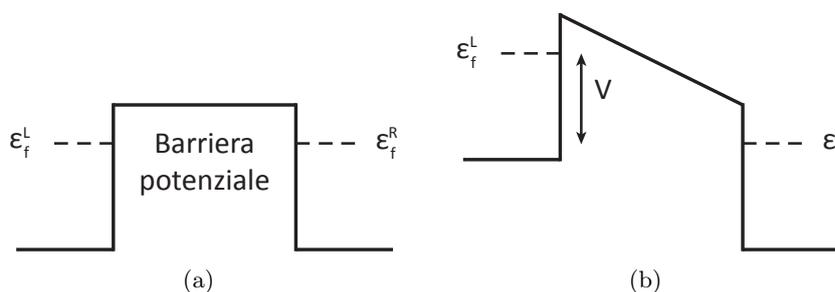


Figura 1.1: Schematizzazione della barriera di potenziale tra due superfici per il fenomeno del tunnel in vuoto. (a) Situazione di equilibrio, i livelli di Fermi di ciascun elettrodo coincidono. (b) In seguito all'applicazione di un potenziale V tra i due elettrodi, si produce una situazione di non equilibrio e inizia la trasmissione di elettroni attraverso la barriera.

La corrente di tunnel è facilmente misurabile per distanze punta-campione fino a qualche decine di Å e, per ottenere informazioni interessanti sulla superficie, tale distanza deve essere controllata con una precisione di 0.05-0.1 Å. Sul piano orizzontale invece, per ottenere una risoluzione sufficiente a distinguere i singoli atomi, è necessario controllare il movimento della punta con una precisione inferiore all'Å.

Esistono due modalità di scansione della superficie: *a corrente costante* (CCT, *Constant Current Mode*) e ad *altezza costante* (CHM, *Constant Height Mode*) (Figura 1.2). Nella prima modalità di funzionamento la punta esegue la scansione mantenendo la corrente di tunnel a 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 a 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 all'Appendice A.

Le immagini topografiche ottenute dall'STM non sono sempre facili da interpretare, in quanto la corrente di tunnel è legata agli stati elettronici della punta e del campione coinvolti nel processo; tali stati dipendono dalla tensione applicata e, pertanto, le immagini mettono in evidenza le strutture elettroniche più sensibili al *bias* a cui si lavora.

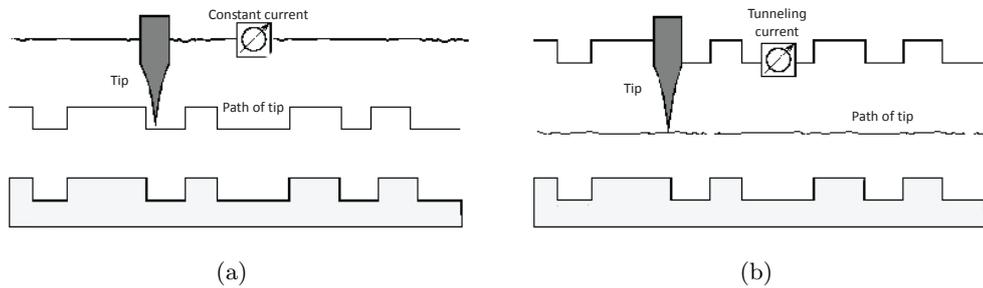


Figura 1.2: Illustrazione delle due diverse modalità di funzionamento della punta STM: (a) a corrente costante e (b) ad altezza costante.

Un esempio di quanto appena detto è lo studio della superficie 7×7 del silicio (111), dove cambiando il segno della tensione cambiano le strutture che si mettono in evidenza all'STM [8] (Figura 1.3). Nell'immagine ottenuta applicando una tensione positiva le strutture più evidenti sono gli adatom, mentre nell'immagine presa con tensione di segno opposto l'inversione di polarizzazione mette in risalto la struttura della cella fondamentale della superficie 7×7 del Si(111).

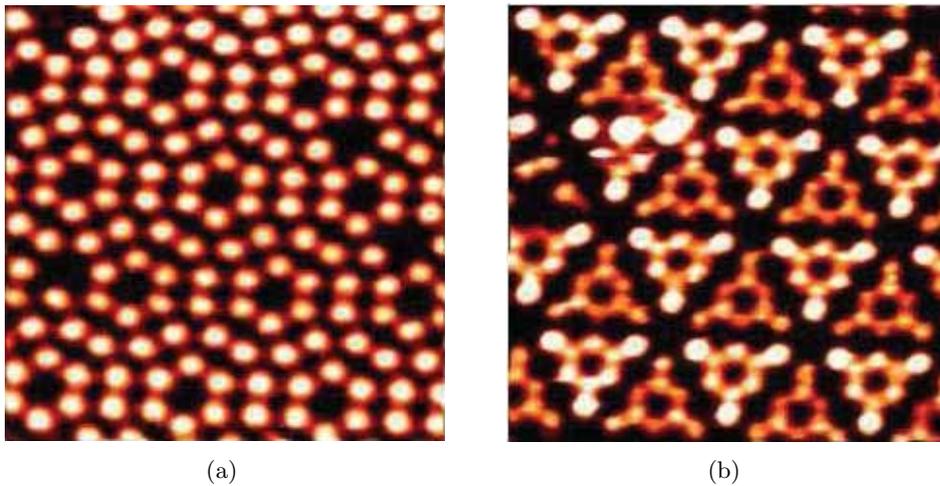


Figura 1.3: Immagini STM della superficie (111) del silicio ricostruita 7×7 , ottenute a bias e correnti diverse: (a) $V=0.57$ V e $I=0.3$ nA e b) $V=1.5$ V e $I=0.41$ nA [9].

Per poter interpretare in modo quantitativo questi aspetti fondamentali dell'STM è necessaria una descrizione teorica adeguata della corrente di tunnel. I paragrafi successivi sono dedicati a una sintetica presentazione di questo problema.

1.2 Teoria elementare dell'effetto tunnel

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

$$\frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}) = E \quad (1.3)$$

dove m è la massa dell'elettrone, E è la sua energia e \vec{p} è il suo momento. Nelle regioni dello spazio in cui $E > U(\vec{r})$ l'elettrone possiede un momento non nullo pari a $\vec{p} = \sqrt{2m(E - U(\vec{r}))}$; le regioni dello spazio in cui invece $E < U(\vec{r})$ costituiscono per l'elettrone una barriera inaccessibile, ovvero delle zone proibite (classicamente).

Secondo la meccanica quantistica non relativistica, lo stato di un elettrone è descritto attraverso una funzione d'onda soluzione dell'equazione di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.4)$$

dove \hat{H} è l'operatore hamiltoniano quantistico pari a:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U}(\vec{r}, t) \quad (1.5)$$

Se il potenziale $U(\vec{r})$ è indipendente dal tempo, come per il caso della barriera di potenziale, allora la soluzione $\Psi(\vec{r})$ può 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 è la soluzione dell'equazione agli autovalori:

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.6)$$

dove E è l'energia della particella e l'Eq. 1.6 è detta equazione di Schrödinger per gli stati stazionari.

Per la soluzione analitica del problema si consideri per semplicità un sistema monodimensionale, caratterizzato da una barriera di potenziale descritta nel seguente modo (Figura 1.4):

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & 0 < x < l \\ 0 & x < 0 \vee x > l \end{cases} \quad (1.7)$$

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:

$$\begin{cases} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m^2}{\hbar} E \psi(x) = 0 & x < -a \vee x > a \\ \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m^2}{\hbar} (E - U_0) \psi(x) = 0 & -a < x < a \end{cases} \quad (1.8)$$

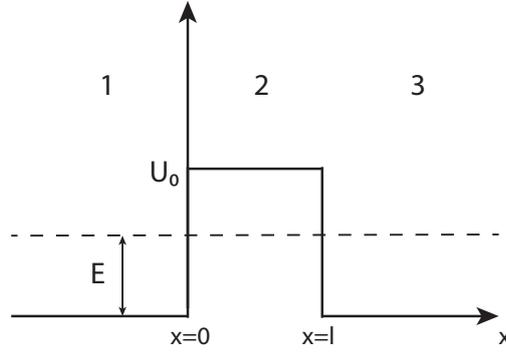


Figura 1.4: Schematizzazione di una barriera di potenziale rettangolare di valore U_0 ; essa suddivide lo spazio in tre regioni.

Risolvendo le equazioni nelle tre zone differenti si ottiene:

$$\begin{cases} \psi_1(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & x < -a \\ \psi_2(x) = \alpha e^{-qx} + \beta e^{qx} & -a \leq x \leq a \\ \psi_3(x) = Ce^{ikx} & x > a \end{cases} \quad (1.9)$$

dove $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ e $q = \frac{\sqrt{2m(U_0-E)}}{\hbar}$. Applicando le condizioni al contorno (continuità delle funzioni d'onda e continuità delle loro derivate prime) è possibile ricavare le relazioni esistenti tra i parametri complessi A , B , C , α e β . Infatti, si può definire un coefficiente di trasmissione T come il rapporto tra il modulo quadro dell'ampiezza dell'onda trasmessa e il modulo quadro dell'ampiezza dell'onda incidente:

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} \quad (1.10)$$

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

$$T = \frac{(2kq)^2}{(k^2 + q^2) \sinh(2ka)^2 + (2kq)} \quad (1.11)$$

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

$$T \cong \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} e^{-2ql} \quad (1.12)$$

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 e paraboliche); nell'ambito

dell'approssimazione WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin) è possibile ricavare una soluzione generalizzata per barriere di qualsiasi forma, purché regolari [10].

Questi modelli tuttavia non sono adeguati per la descrizione di un caso reale, in quanto non tengono conto dell'interazione tra due sistemi fisici reali (nel caso considerato, punta e campione), fra i quali scorre una corrente elettronica attraverso il vuoto. La prima teoria sviluppata per questo problema 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.

1.3 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 all'altro. L'Hamiltoniana complessiva risulta essere pertanto:

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_R + \hat{H}_T = \hat{H}_0 + \hat{H}_T \quad (1.13)$$

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 $|n\rangle$ a uno stato $|m\rangle$ nell'unità di tempo nel seguente modo:

$$R_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{nm}|^2 f(\varepsilon_n) [1 - f(\varepsilon_m)] \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m) \quad (1.14)$$

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

$$M_{nm} = \int_V \psi_n^* \hat{H}_T \psi_m d\nu \quad (1.15)$$

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

$$I = I_{T \rightarrow S} - I_{S \rightarrow T} = 2e \sum_{m,n} (R_{m \rightarrow n} - R_{n \rightarrow m}) \quad (1.16)$$

dove il termine 2 è dovuto alla degenerazione di spin degli elettroni. Sostituendo l'espressione per R trovata (Eq. 1.14) nell'equazione precedente si ottiene:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_V |M_{nm}|^2 \rho_T(\varepsilon, n) \rho_S(\varepsilon - eV, m) [f(\varepsilon - eV) - f(\varepsilon)] d\varepsilon \quad (1.17)$$

dove $\rho_T(\varepsilon, n) = \rho(\varepsilon - \varepsilon_n)$ e $\rho_S(\varepsilon - eV, m) = \rho(\varepsilon - eV - \varepsilon_m)$ 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'Eq. 1.17 può essere semplificata sotto l'ipotesi che M_{nm} non dipenda fortemente da due particolari stati m e n . Si ottiene quindi:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_V |M_{nm}|^2 [f(\varepsilon - eV) - f(\varepsilon)] \rho_T(\varepsilon) \rho_S(\varepsilon - eV) d\varepsilon \quad (1.18)$$

Le ultime due espressioni utilizzate per descrivere 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 espressione:

$$I \approx \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{n,m} |M_{nm}|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_f) \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_f) \quad (1.19)$$

Questo tipo di trattazione evidenzia tuttavia un limite: l'Hamiltoniana $\hat{H}_0 = \hat{H}_L + \hat{H}_R$ in realtà non è 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 è 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 [11] formulò 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 è estesa in tutto lo spazio occupato dalla giunzione, ma soltanto nella parte comprendente uno dei due sistemi e la parte di vuoto compresa tra il sistema e la cosiddetta superficie di separazione (Figura 1.5).

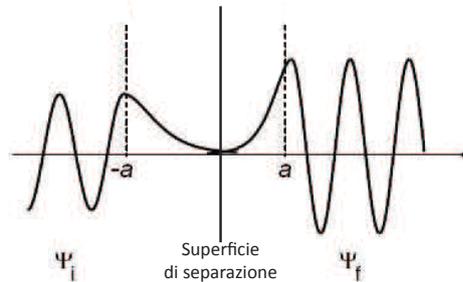


Figura 1.5: Rappresentazione del sistema costituito dalla funzione d'onda di punta e campione attorno alla superficie di separazione.

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

$$M = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_S [\psi_n^* \nabla \psi_m - \psi_n \nabla \psi_m^*] d\vec{S} \quad (1.20)$$

L'espressione ottenuta rappresenta l'elemento di matrice dell'operatore Hamiltoniano di trasferimento dell'Eq 1.15; l'integrale che compare nell'Eq. 1.20 è calcolato in corrispondenza della superficie di separazione. Partendo 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 [12, 13]. Essi sviluppano il loro modello partendo da una punta che, oltre ad essere semplice da descrivere (Figura 1.6), fornisce in aggiunta un risultato della misura dipendente esclusivamente dalle proprietà della superficie e non da quelle dell'intero sistema.

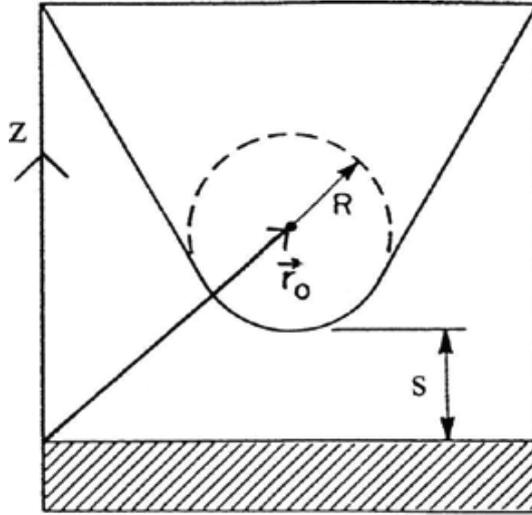


Figura 1.6: Schematizzazione della geometria della punta STM nel modello di Tersoff e Hamann. Si suppone che la punta sia localmente sferica con raggio di curvatura pari a R . La distanza dalla superficie è indicata con s e il centro della punta è definito dal vettore di posizione \vec{r}_0 [12].

La punta utilizzata nel modello può essere associata a 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 ψ_m della superficie del campione alla posizione \vec{r}_0 della punta; inoltre, nei limiti di basse tensioni e basse temperature si arriva a scrivere:

$$I \propto \sum_n |\psi_m(\vec{r}_0)|^2 \delta(\epsilon_n - \epsilon_f) = \rho_S(\vec{r}_0, \epsilon_f) \quad (1.21)$$

dove $\rho_S(\vec{r}_0)$ 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 invece che la superficie da esaminare sia un semiconduttore viene a mancare, in quanto non più verificata, l'ipotesi di basse differenze di potenziale.

1.4 Spettroscopia a scansione per effetto tunnel

Oltre allo studio topografico delle superfici, un'altra interessante applicazione dell'STM è la spettroscopia a scansione per effetto tunnel (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*) che consente un'analisi delle strutture elettroniche superficiali dei campioni. Le informazioni ottenute possono essere poi comparate con i dati ottenuti con tecniche tradizionali 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*). Rispetto alle tecniche appena elencate, l'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; queste caratteristiche permettono di analizzare gli effetti di processi superficiali quali l'adsorbimento e la formazione di difetti o di nanostrutture.

La risoluzione energetica della tecnica STS è legata al limite termico determinato dalla larghezza della distribuzione energetica degli elettroni che risulta dell'ordine di $2k_B T$ (circa 50 meV a temperatura ambiente); tale valore consente comunque di distinguere bene le strutture elettroniche caratteristiche dei campioni in esame. La possibilità di lavorare a basse temperature consente poi di incrementare la risoluzione energetica della misura.

Il punto di partenza per un'analisi teorica è rappresentato dall'Eq. 1.18, nella quale compaiono le densità di stati di punta e campione a una data energia ε . Sfruttando l'ipotesi di Bardeen e inserendo l'Eq. 1.20 nell'Eq. 1.18 è 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 più semplice basato sull'approssimazione WKB applicata all'equazione di Schrödinger, nella condizione di potenziali lentamente variabili. Grazie a questo approccio è 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:

$$T_{WKB}(\varepsilon, V) \propto \exp \left(-2l \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_S - \phi_T}{2} + \frac{eV}{2} - \varepsilon} \right) \quad (1.22)$$

dove l è la distanza tra punta e campione, mentre ϕ_T e ϕ_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:

$$I \propto \int_{\epsilon_f}^{\epsilon_f + eV} T_{WKB}(\epsilon, V) \rho_S(\epsilon, \vec{r}) \rho_T(\epsilon - eV, \vec{r}) d\epsilon \quad (1.23)$$

dove la dipendenza da \vec{r} indica che le densità di stati elettronici ρ sono locali. L'ultima espressione scritta rappresenta un possibile punto di partenza per l'interpretazione delle misure di spettroscopia STS. La corrente di tunnel in prima approssimazione è data dalla convoluzione tra 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 a esso bisogna derivare la corrente di tunnel rispetto al potenziale applicato. Derivando l'Eq. 1.23 e riferendo le energie al livello di Fermi si ottiene la seguente espressione:

$$\frac{dI}{dV} \propto T(eV, V) \rho_S(eV) \rho_T(0) + \int_0^{eV} \rho_S(\epsilon) \frac{d}{d(eV)} [T(\epsilon, V) \rho_T(\epsilon - eV)] d\epsilon \quad (1.24)$$

L'espressione è composta da due termini e solo il primo di essi è proporzionale semplicemente a $\rho_S(eV)$, che è l'informazione che si vuole estrarre dalla misura. Per comprendere il peso relativo dei termini che compaiono nell'Eq. 1.24, è 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 $V > 0$.

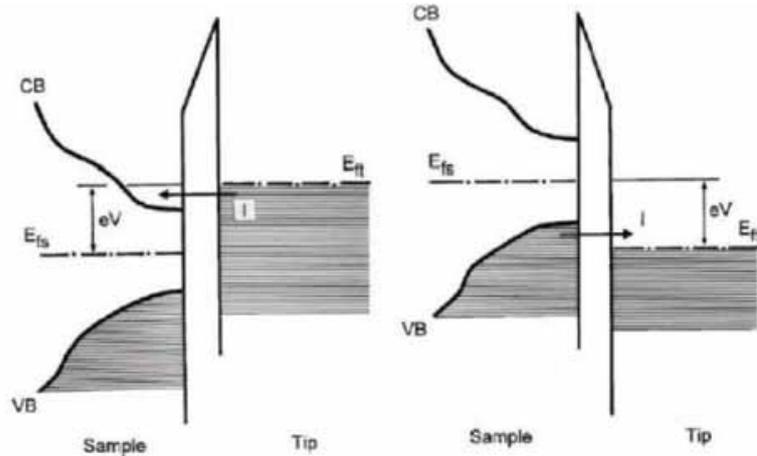


Figura 1.7: Schematizzazione di un processo di tunnel tra un campione (*sample*) semiconduttore e una punta (*tip*) metallica al variare della tensione applicata.

Aumentando il potenziale di una quantità finita pari a ΔV , esistono due contributi aggiuntivi alla corrente: uno dovuto alla densità degli stati elettronici non occupati del

campione, $\rho_S(V + \delta V)$, l'altro dovuto alla densità degli stati elettronici occupati della punta, $\rho_T(V + \delta V)$. Questo secondo contributo è pesantemente ridotto dal fatto che gli elettroni della punta sono ostacolati da una barriera molto più elevata rispetto a quelli del campione. Dunque, per tensioni positive applicate al campione, il contributo maggiore alla variazione della corrente di tunnel I con una differenza di potenziale applicata V proviene dagli stati *non occupati* del campione; viceversa, a tensioni negative, il contributo maggiore a questa variazione proviene dagli stati *non occupati* della punta.

Da un punto di vista operativo, il processo di misura vero e proprio avviene nel seguente modo: la punta viene collocata su una data posizione del piano x-y, si disattiva il feedback sulla corrente e si fa variare la tensione tra due estremi impostati a priori e a passi discreti di ampiezza costante. A ogni passo si acquisisce la corrente di tunnel e infine la si deriva numericamente o tramite *lock-in* (ved. Appendice A) rispetto al potenziale applicato. In questo modo si determinano le LDOS di un singolo punto sulla superficie.

Tuttavia, dall'Eq. 1.24 si nota che la derivata della corrente mantiene comunque una dipendenza esponenziale dovuta al coefficiente di trasmissione T . Tale andamento maschera pesantemente la struttura reale della densità di stati. Per eliminare questo effetto indesiderato e quindi ottenere un'informazione più veritiera riguardo alla densità di stati del campione sono state proposte diverse procedure di trattamento del dato STS, normalmente denominate *tecniche di normalizzazione*. In letteratura sono state proposte diverse di queste tecniche; per la loro analisi si rimanda ai riferimenti [14, 15, 16].

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 e, nell'acquisire la corrente di tunnel, è sensibile anche 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 a una corrispondente energia fissata.

Quando però si acquisiscono le mappe di conducibilità differenziale non si può essere sicuri che la distanza tra 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 a un segnale di dI/dV di intensità differente. Questa considerazione sarà utile per l'analisi e la discussione condotta per le mappe di conducibilità differenziale del nostro sistema, nel Par. 3.3.1.

Sempre da un punto di vista operativo, quando si esegue una misura di 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.

1.5 STM polarizzato in Spin: SP-STM

Quando punta e campione sono realizzati in materiali magnetici, bisogna anche tener conto, nell'espressione della corrente di tunnel, di una sua dipendenza dallo spin. Una corrente di tunnel polarizzata in spin venne osservata per la prima volta da Tedrow e Meservey [17] nel 1971, utilizzando una giunzione del tipo materiale ferromagnetico-ossido-materiale superconduttore. Qualche anno dopo, nel 1975, Jullière [18] osservò una corrente di tunnel polarizzata in spin tra due elettrodi ferromagnetici separati da una barriera semiconduttrice. Invece, la prima osservazione sperimentale di una corrente di tunnel polarizzata in spin tra punta e campione magnetici attraverso una barriera costituita dal vuoto venne fatta da Wiesendanger *et al.* [19].

Corredando tecniche STM-STs con l'utilizzo di punte con opportune caratteristiche magnetiche è possibile indagare lo spin degli stati elettronici mediante la tecnica nota come STM risolto in spin (SP-STM) [19, 20].

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 alla funzione 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 tra 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) $P_T = \frac{\rho_{T(S)}^{\uparrow} - \rho_{T(S)}^{\downarrow}}{\rho_{T(S)}^{\uparrow} + \rho_{T(S)}^{\downarrow}}$, la corrente di tunnel, nel limite di basse tensioni, può essere espressa come:

$$I \propto V |M_0|^2 \rho_T \rho_S (1 + P_T P_S \cos(\theta)) \quad (1.25)$$

dove M_0 rappresenta l'elemento di matrice medio e θ è l'angolo tra la magnetizzazione dei due elettrodi. L'Eq. 1.25 si riduce al risultato di Tersoff e Hamann (Eq. 1.21) nel caso in cui la punta o il campione siano non magnetici ($P_T = 0$ o $P_S = 0$). Dall'Eq. 1.25 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 tra 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 dall'Eq. 1.24, dove nel caso di punta e campione magnetici, trascurando il secondo termine dell'espressione e sostituendo l'espressione della corrente polarizzata in spin (Eq. 1.25) si ricava:

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto \rho_T(\varepsilon_f)\rho_S(\varepsilon_f + eV)(1 + P_T P_S(\varepsilon_f + eV) \cos(\theta)) \quad (1.26)$$

Si può notare che la conducibilità differenziale è proporzionale a due contributi: uno che dipende solamente dalle LDOS totali e un altro che dipende sia dalle LDOS totali sia dalla popolazione in spin delle LDOS.

Capitolo 2

Film ultrasottili supportati su substrati metallici

Le proprietà dei film ultrasottili depositati su substrati metallici differiscono significativamente dalla loro controparte bulk [21]. Da alcuni decenni questi sistemi sono diventati l'oggetto di ricerche volte alla loro caratterizzazione in vista di future applicazioni in campi quali la magnetoelettronica, l'optoelettronica e la catalisi. Le proprietà elettroniche, magnetiche e chimiche di film depositati su superfici metalliche dipendono non solo dalle condizioni di crescita, ma anche dal mismatch con il parametro reticolare del substrato che le supporta, il quale influenza le dimensioni e la struttura del film stesso [22]. Sempre in questa direzione è stato dimostrato che la presenza di alcune disomogeneità, come la ricostruzione superficiale che si osserva in alcuni tipi di materiali, può fornire dei siti di nucleazione preferenziale durante le prime fasi di crescita: è questo il caso dell'Au(111) quando viene utilizzato come superficie di deposizione per i film ultrasottili.

In questo paragrafo verranno illustrate le principali proprietà di questi sistemi correlate da esempi studiati in letteratura. Questo tipo di analisi si presenta come uno strumento utile ai fini della comprensione di alcuni degli aspetti legati al sistema Fe su Au(111), oggetto del presente lavoro di tesi.

2.1 Stati superficiali

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 permette di studiare dettagliatamente questi stati, al contrario di altri tipi di difetti. È possibile, per esempio, andare a perturbare uno stato superficiale depositando particelle contaminanti sulla superficie di un campione, oppure indagarne le caratteristiche in relazione alla struttura della superficie stessa, utilizzando tecniche d'indagine molto sofisticate non disponibili per altri tipi di difetti [23]. 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 *tight binding*, porta

alla descrizione di stati superficiali detti di *Tamm*. Non vi è nessuna distinzione fisica reale tra i due formalismi; ciò che cambia è l'approccio matematico usato [24].

Nello specifico, la superficie di Au(111) ricostruita possiede, come altre superfici (111) tra le quali il Cu(111) e l'Ag(111) [24, 25], uno stato elettronico di superficie di Shockley. Per l'Au(111) lo stato di Shockley è posizionato a circa 0.4 eV al di sotto del livello di Fermi. Questo stato, poiché descritto dal formalismo di elettroni liberi, presenta una relazione di dispersione $E_{k_{\parallel}}$ parabolica e la sua esistenza può essere messa in risalto con numerose tecniche; tra i primi lavori al riguardo troviamo quello di Kevan *et al.* [23], effettuato tramite spettroscopia di fotoemissione normale e risulta in angolo (ARPS, *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*). I risultati ottenuti in questo lavoro sono riportati in Figura 2.1. Lo stato di superficie S_1 possiede un'energia di legame di -0.41 ± 0.01 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, è possibile costruire una relazione di dispersione del tipo mostrato in Figura 2.2, dove si nota inoltre che lo stato è situato nel gap delle bande proiettate in superficie [24].

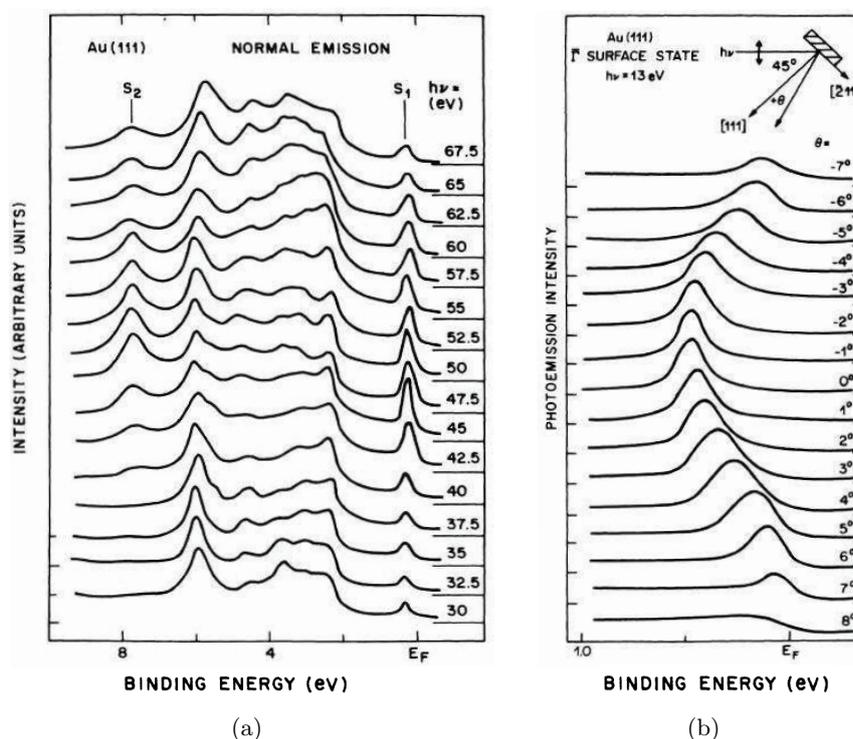


Figura 2.1: Spettroscopia di fotoemissione della superficie dell'Au(111): (a) spettroscopia di fotoemissione normale, (b) spettroscopia di fotoemissione risolta in angolo (l'energia del fotone incidente è pari a 13 eV) [23].

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

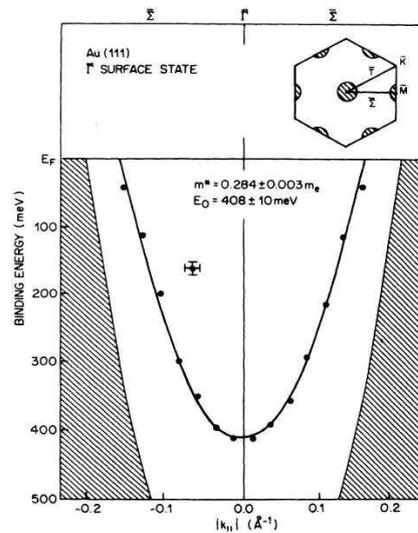


Figura 2.2: Relazione di dispersione dello stato di Shockley dell' Au(111) ricavata a partire dai risultati della spettroscopia di fotoemissione: nota l'energia del fotone incidente e l'energia e la direzione del fotone emesso è possibile costruire punto per punto la relazione di dispersione dello stato elettronico in esame. Si nota che lo stato di superficie è situato nel gap delle bande di bulk proiettate in superficie [23].

con questa tecnica risulta essere pari a -0.46 eV, quindi leggermente differente rispetto a ciò che si ottiene in spettroscopia di fotoemissione. Grazie alla risoluzione atomica raggiungibile con l' STM è possibile anche distinguere le regioni fcc e hcp dell' Au(111) (Figura 2.3(a)) [26].

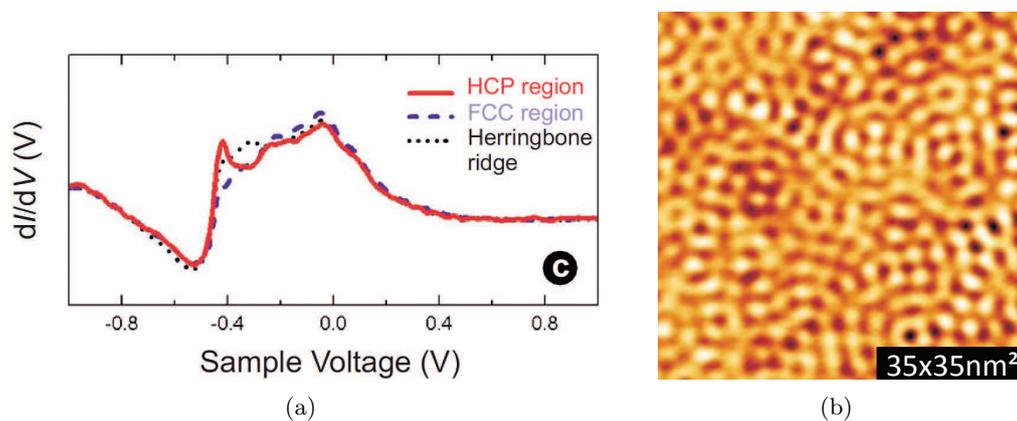


Figura 2.3: LDOS dell' Au(111). (a) Curve dI/dV puntuali: si riscontrano differenze negli stati di Shockley fra le regioni ad impaccamento fcc e quelle a impaccamento hcp. (b) Modulazioni spaziali della LDOS a -30 meV ($T=78$ K) [26].

Lo stato parte a -0.46 eV, poiché a 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 2.3(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 alcuni lavori [27]. La relazione di dispersione per $E_{k_{\parallel}}$ intorno al livello di Fermi è consistente con quella di un gas di elettroni quasi liberi 2-D e mostra una forma funzionale parabolica a basse energie; per energie superiori a 0.75 eV avviene un evidente scostamento dal caso di elettrone libero e la forma della curva si discosta in maniera molto significativa dal caso parabolico: il motivo per cui si osservi questo comportamento non è ancora del tutto chiaro e necessita di ulteriori studi [26].

2.2 La struttura dell'Au(111)

L'oro è un metallo nobile che appartiene al gruppo dei metalli di transizione $5d$ e, fra i metalli, è l'unico che presenta una ricostruzione della superficie compatta fcc (111) [28]. La sua struttura superficiale è stata studiata con diverse tecniche, tra cui anche l'STM; i primi lavori in questo senso sono stati svolti da Barth *et al.* [28] e Wöll *et al.* [29]. 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; la ricostruzione in letteratura è indicata comunemente come Au(111) – $22 \times \sqrt{3}$. Da un punto di vista topografico essa si presenta sotto forma di linee parallele che formano diversi tipi di strutture: possono procedere indisturbate lungo una specifica direzione, dar luogo a una struttura periodica cambiando direzione di 120° in corrispondenza di un cambiamento di orientazione del dominio cristallografico, unirsi formando delle strutture a forma di U o, infine, seguire le forme degli eventuali difetti superficiali.

Studi teorici [30] hanno mostrato come interazioni elastiche a larga scala mediate dal contributo del bulk contribuiscano a stabilizzarne la struttura. Una spiegazione microscopica della contrazione che si osserva sulla superficie risiede nel fatto che gli atomi superficiali si trovano ad avere un numero di primi vicini inferiore a quello che avrebbero nel bulk e questo porta a un cambiamento nelle forze interatomiche. La diminuzione della densità elettronica spinge quindi gli atomi in superficie ad avvicinarsi e, in alcuni casi, causa una ricostruzione globale, con un conseguente disadattamento tra il parametro reticolare locale della superficie e quello del bulk sottostante. Calcoli di dinamica molecolare [31] 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. Questi costituiscono i noti binari a zig-zag della superstruttura, detti *discommensuration lines* in quanto separano zone con struttura cristallografica differenti (Figura 2.4).

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 2.4. 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 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 differenti rispetto alla superficie non ricostruita e pertanto danno vita a siti non equivalenti dal punto di vista energetico.

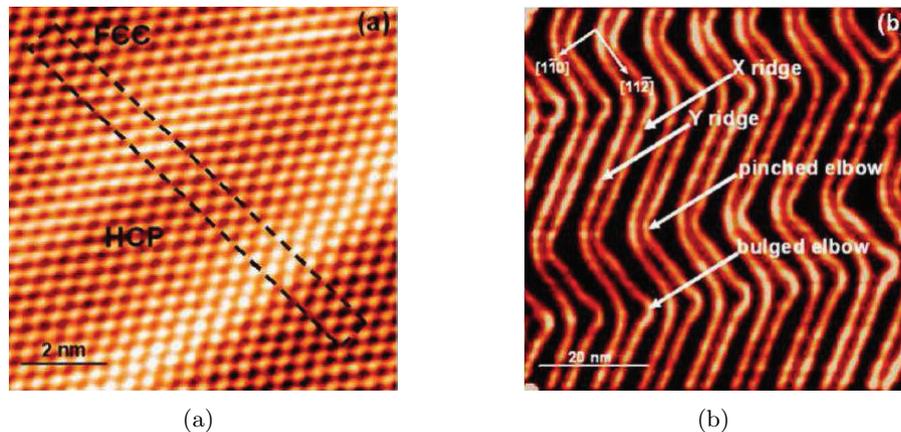


Figura 2.4: Immagini STM della superficie pulita e ricostruita dell' Au(111). (a) Immagine a risoluzione atomica ($V=-0.4$ V, $I=0.6$ nA) che mostra la ricostruzione $22 \times \sqrt{3}$. Le creste chiare (corrugazione 0.02 nm) che corrono lungo la direzione $[11\bar{2}]$ rappresentano le *discommensuration lines*, costituite da atomi che si ritrovano fra zone a impaccamento fcc e zone a impaccamento hcp. (b) Immagine a larga scala ($V=1$ V, $I=1$ nA) della *herringbone reconstruction* [32].

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.

2.3 Film ultrasottili depositati su superfici metalliche

È 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 [33]; questo fenomeno modifica le proprietà di diffusione della superficie e, conseguentemente, la crescita del film stesso. Le conoscenze su come questi fenomeni di stress meccanico influenzino le proprietà dei film ultrasottili, soprattutto per quanto riguarda le proprietà elettroniche, non sono tuttavia del tutto esaurienti. Il problema del cambiamento di

livelli energetici dovuto a una variazione del parametro reticolare è stato studiato per la prima volta da Friedel [34] in maniera semplificata, e successivamente esteso a vari problemi riguardanti la distorsione del reticolo del substrato e delle isole [25]. Sull'esempio 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 delle bande d di superficie [35, 36].

Sistemi simili a quello preso in esame in questo lavoro di tesi sono stati già trattati in letteratura e la loro analisi permette di comprendere meglio alcuni aspetti legati al sistema studiato. Nei prossimi paragrafi verranno presentate le proprietà morfologiche ed elettroniche di alcuni tra gli esempi più significativi di questi sistemi.

2.3.1 Modelli di crescita

Ai fini del nostro lavoro, è essenziale comprendere i processi di crescita di un film e i principi fondamentali che determinano la struttura e la morfologia del film e della sua connessione con il relativo substrato.

I processi atomici che determinano la crescita di un film nei suoi stati iniziali sono illustrati in Figura 2.5. Dopo una fase di condensazione, la particella può rievaporare immediatamente o diffondere lungo la superficie. Questa diffusione può portare successivamente a un adsorbimento, specialmente in siti particolari quali bordi o difetti, oppure a un'evaporazione della particella diffusa. Oltre a questo, può anche avvenire la nucleazione di più di un atomo adsorbito: in questo caso le particelle andranno ad accrescere le isole già formate. Un processo altrettanto importante contemporaneo alla crescita del film è rappresentato dall'*intermixing*: gli atomi del film possono diffondere all'interno del substrato e viceversa, dando vita a una superficie più piatta [24].

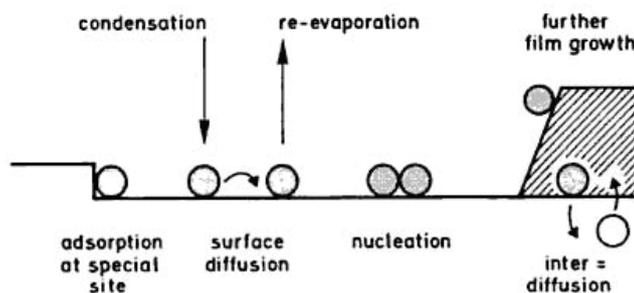


Figura 2.5: Rappresentazione schematica dei processi atomici che avvengono durante la crescita di un film su un substrato solido. Gli atomi del film sono indicati dai cerchi scuri e quelli del substrato da cerchi chiari [24].

Da un punto di vista fenomenologico, esistono principalmente tre modi di crescita di un film (Figura 2.6). Nel modo *layer by layer* le interazioni tra gli atomi del substrato e quelli dei layer di cui il film è costituito sono di gran lunga più forti di quelle esistenti

tra atomi appartenenti a due layer vicini; ogni nuovo layer inizia a crescere solo dopo che l'ultimo è stato completato. Il caso opposto porta alla crescita di *isole*, in cui si ha la formazione di conglomerati multilayer di atomi adsorbiti. La crescita *layer più isole* costituisce, invece, un'interessante alternativa intermedia nella quale, dopo il completamento di uno o più layer, inizia la formazione di isole sulla sommità dell'ultimo layer. I fattori che determinano questa crescita mista sono principalmente due: l'elevato mismatch reticolare tra substrato e film depositato, e la simmetria e l'orientazione dei layer già formati.

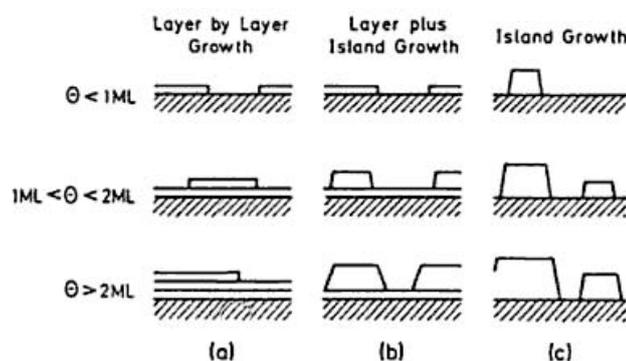


Figura 2.6: Rappresentazione schematica dei tre modi più importanti di crescita di un film per diversi coverage (θ) espressi in ML [24].

Una condizione che permette di distinguere in quali situazioni è più probabile che si verifichi una crescita layer by layer piuttosto che una crescita di isole può essere costruita in termini di tensione superficiale γ , cioè del lavoro per unità di area necessario ad aumentare la superficie di una quantità unitaria. Indicando con γ_S , γ_F e $\gamma_{S/F}$ la tensione superficiale relativa rispettivamente all'interfaccia substrato-vuoto, film-vuoto e substrato-film, si ottiene la seguente condizione:

$$\gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_{S/F} \quad (2.1)$$

Se questa condizione è soddisfatta la crescita è del tipo layer by layer, altrimenti si ha la formazione di isole. In questo quadro, il modo di crescita layer più isole può essere spiegato semplicemente assumendo un mismatch reticolare tra il film depositato e il substrato. Il reticolo del film, infatti, cerca di adattarsi a quello del substrato ma lo fa a scapito dell'energia di deformazione elastica. La transizione da crescita layer by layer a crescita di isole avviene quando l'estensione spaziale del campo di deformazione supera il range delle forze di adesione del materiale depositato [24].

2.3.2 Crescita e morfologia di film ultrasottili depositati su superfici metalliche (111)

Generalmente, quando un film viene depositato su una superficie, si dice che la crescita avviene in modo *coerente* se esiste una continuità dei piani atomici e delle linee atomiche dei due cristalli attraverso l'interfaccia; questo comportamento è tipico delle prime

fasi di crescita di tutti i sistemi presi in esame in questo paragrafo. In particolare, la coerenza implica usualmente una deformazione elastica dello strato sottile depositato. Tale deformazione porta a far coincidere il parametro reticolare del film con quello del substrato: si parla, dunque, di *pseudomorfismo*.

Quando si utilizza come substrato per la deposizione una superficie metallica (111), come quella dell' Au(111) e del Cu(111), questo pseudomorfismo si traduce in una crescita del film in fase fcc: a bassi ricoprimenti, esso si dispone in strutture che rispecchiano la simmetria esagonale propria di questa fase e cioè isole di forma triangolare o poligonale. È questo il caso, per esempio, del cobalto che, quando viene depositato sulla superficie (111) del rame, cresce formando delle isole compatte e triangolari, bilayer rispetto alla superficie sottostante e di altezza pari a 4.2 Å [37] (Figura 2.7(a)). In letteratura è stata avanzata l'ipotesi che in realtà le isole siano trilayer, con il primo strato di cobalto situato allo stesso livello della superficie del rame [38]. Inoltre, il cobalto continua la crescita fcc del substrato fino a circa 5 ML [39].

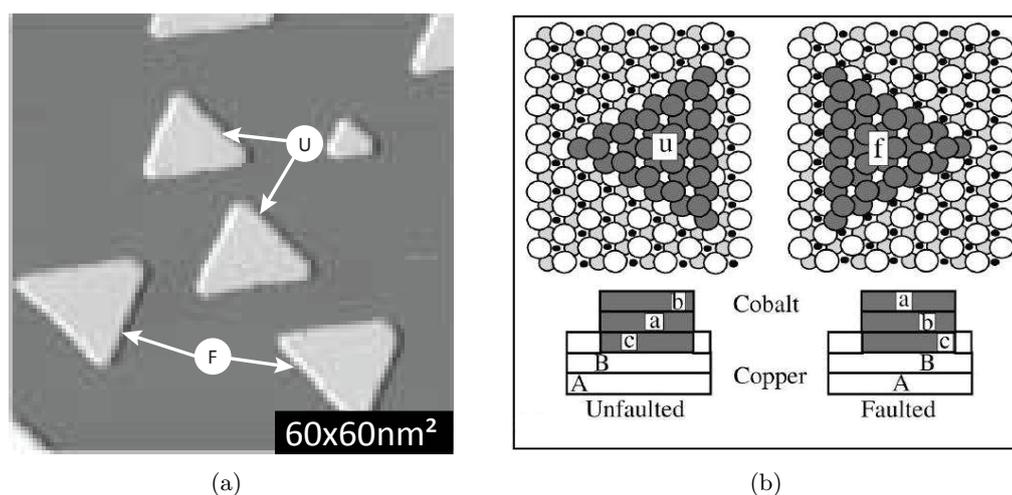


Figura 2.7: Cobalto su Cu(111). (a) Immagine STM di isole di cobalto depositate sulla superficie (111) del rame in cui sono indicati le isole fault (F) e unfault (U) [40]. (b) Differenza fra l'impilamento fault e unfault nell'ipotesi di isole di cobalto costituite da tre layer atomici [41].

Come già accennato le isole hanno forma triangolare e nucleano seguendo due diverse direzioni. È stato ipotizzato [37] che la forma e l'orientazione delle isole sia da imputare al fatto che queste possano nucleare sul substrato secondo due impilamenti differenti, uno dei quali favorito energeticamente; l'impilamento meno favorito viene definito *fault*, l'altro *unfault*. Recenti studi LEED per un bilayer completo di Co/Cu(111) hanno concluso che solo la minoranza delle isole, circa il 15%, presenta un impilamento erroneo alla superficie, mentre la parte restante segue l'impaccamento fcc del substrato sottostante [42]. In Figura 2.7(b) sono mostrati schematicamente i due diversi tipi di impilamento, con le rispettive strutture, nell'ipotesi di isole di cobalto trilayer.

Mentre la superficie del Cu(111) è uniforme [22], la presenza della superstruttura sulla superficie (111) ricostruita dell'oro permette alle isole di cobalto di disporsi lungo array paralleli alla direzione $[11\bar{2}]$. La nucleazione avviene sui gomiti della superstruttura, nei siti fcc e hcp, dove comincia la crescita di isole di Co bilayer dalla forma quasi triangolare che possono avere due orientazioni spaziali differenti. Si hanno quattro tipi di isola, caratterizzati da un impilamento e da un parametro reticolare diversi (Figura 2.8(b)); tuttavia, l'analisi delle immagini STM permette di distinguere le isole solo in base alla loro orientazione, come mostrato in Figura 2.8(a).

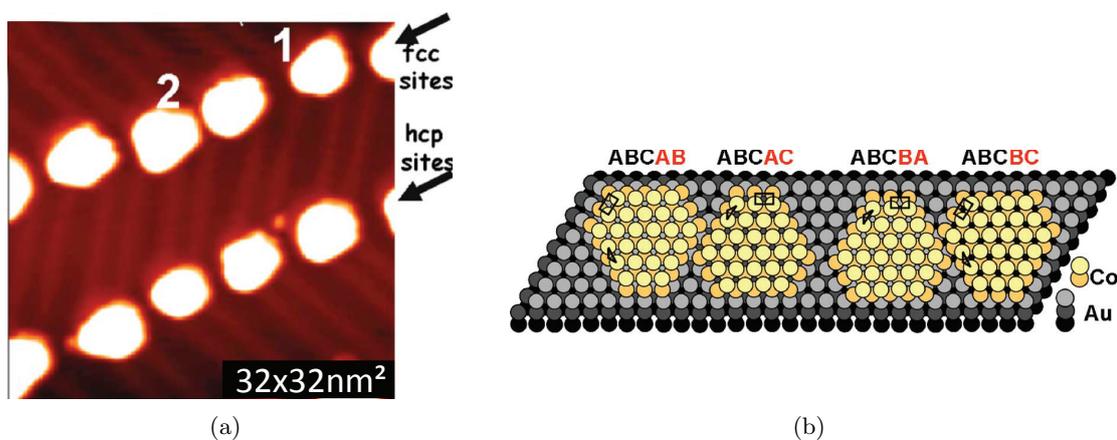


Figura 2.8: Cobalto su Au(111). (a) Immagine STM di isole di cobalto depositate sulla superficie (111) dell'oro in cui sono indicate le due orientazioni visibili (1 e 2) e i siti fcc e hcp della superficie dell'oro. (b) Schema delle quattro tipologie di isola del Co su Au(111) [43].

Quando il film arriva ad avere un ricoprimento tale per il quale la tensione accumulata durante la crescita non è più sostenibile, esso smette di crescere coerentemente con il substrato. Per il sistema del cobalto su Cu(111) questo avviene a circa 5 ML, quando il Co comincia a formare delle strutture tridimensionali con un impaccamento hcp [39].

Uno studio più approfondito di questa fase di crescita è quello fatto nel lavoro di Biedermann *et al.* [44] nel quale sono stati approfonditi alcuni aspetti riguardanti la transizione dalla fase fcc a quella bcc del Fe depositato sulla superficie (111) del rame. Tale transizione avviene per due passaggi fondamentali. Nel primo, la cella del ferro è soggetta a una deformazione trasversale out-of-plane di circa 19° . Successivamente, un'ulteriore deformazione, questa volta in-plane e pari a 10.5° , completa la transizione alla struttura bcc (110) del ferro, la cui cella si può disporre secondo due orientazioni, la Kurdjumov-Sachs (KS) e la Nishiyama-Wassermann (NW) [45, 46].

L'analisi di questo sistema con tecniche STM ha evidenziato la presenza di due differenti tipi di isole per ricoprimenti pari a 1 ML di ferro: oltre a delle isole bilayer costituite da una base larga, sono state riscontrate delle isole piramidali più piccole, formate da 2 o 3 layer atomici in più [44]. Sulla base di osservazioni fatte sulla simmetria di tali isole correlate da immagini STM a risoluzione atomica, è stato concluso che le isole

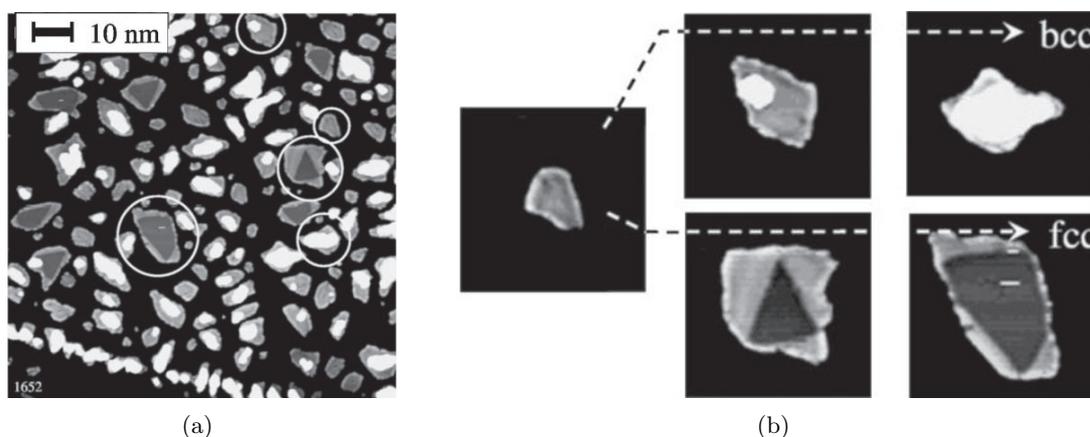


Figura 2.9: Immagini STM di 1 ML di ferro depositato sul Cu(111). (a) La scala dei colori è stata modificata in modo da mettere in evidenza il secondo layer. (b) Isole di dimensioni diverse (cerchiate nella figura precedente) sono state interpretate come fasi possibili della loro evoluzione al crescere del ricoprimento. Le isole bilayer fcc che inizialmente sono molto piccole possono evolvere verso forme piramidali in fase bcc oppure restare piatte e con una struttura fcc, ingrandendo semplicemente la loro regione centrale [44].

del primo tipo corrispondono a una fase fcc del ferro, mentre quelle del secondo tipo posseggono già una struttura bcc. Dunque, a questi ricoprimenti si ha una coesistenza delle due fasi nel film di ferro (Figura 2.9).

2.3.3 Proprietà elettroniche di film ultrasottili depositati su superfici metalliche (111)

In letteratura, le proprietà elettroniche dei film ultrasottili sono state intensamente studiate, anche con tecniche STS. La maggior parte dei lavori si concentra, però, sulle prime fasi di crescita del film, cioè quelle fasi in cui si ha una coerenza tra substrato e layer sovrastanti: l'elemento depositato si presenta in una fase metastabile, diversa da quella che avrebbe il suo equivalente bulk. La conseguenza di questo fenomeno è un cambiamento delle proprietà elettroniche del film e una dipendenza di quest'ultime dalla struttura della superficie del substrato e dai processi di rilassamento che essa può innescare durante la formazione di cluster.

Un caso interessante è costituito dal sistema del cobalto su Cu(111) per il quale è stata eseguita un'analisi delle proprietà elettroniche sia a temperatura ambiente sia alla temperatura dell'elio liquido (~ 4 K) con misure STS. Entrambe le misure indicano delle differenze nelle proprietà elettroniche degli stati non occupati tra i due tipi di isole visti nel paragrafo precedente; queste differenze emergono sia dalle mappe di conducibilità sia dalla curve di spettroscopia puntuale dI/dV [40, 41].

In Figura 2.10(a) sono rappresentate le curve dI/dV a 4 K acquisite per il rame pulito e per i due tipi di isola di Co. Per quanto riguarda gli spettri presi sul cobalto, 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, è situato negli stati non occupati. Sono state notate delle differenze nelle proprietà elettroniche fra i due tipi di isole non tanto nella forma dello spettro, ma nelle posizioni dei picchi e nella loro intensità [40]. 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 centrato attorno a -0.31 ± 0.02 eV [47]; bisogna però specificare che in quest'ultimo lavoro tale valore è stato ricavato mediando su diversi spettri effettuati su molte isole con orientazione differente. L'origine di questo picco è dovuta alle bande d di carattere minoritario delle isole di Co [40, 47]. Il picco più negativo si trova invece a -0.64 eV per le isole unfault e a -0.60 eV per quelle fault, mentre la sua ampiezza risulta essere fortemente influenzata dalle caratteristiche della punta [22]; 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: la sua origine è dovuta agli stati ibridizzati $s-p$ di carattere maggioritario del cobalto.

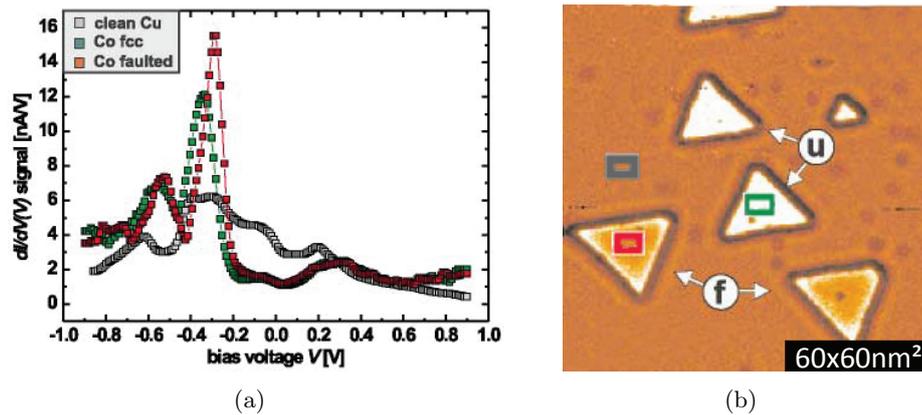


Figura 2.10: LDOS del sistema Co/Cu(111): entrambe le immagini sono state acquisite alla temperatura dell'elio liquido (~ 4 K) e si riferiscono a un ricoprimento pari a 0.7 ML. (a) Curve dI/dV puntuali acquisite per il rame pulito e per le isole fault e unfault del cobalto. (b) Mappa della conducibilità differenziale del sistema ($V = -0.38$ V): sono indicati, oltre ai due tipi di isole, le zone in cui sono stati acquisiti gli spettri [40].

In Figura 2.10(b) è riportata invece una mappa di conducibilità differenziale riferita ad una quantità pari a 0.7 ML di Co depositati sulla superficie del rame. La differenza tra i due tipi di isole è più che ovvia: le isole unfault esibiscono una LDOS maggiore rispetto a quelle fault [40]. I risultati sono consistenti con l'analisi degli spettri di cui sopra: la mappa è stata acquisita a un bias pari a -380 mV, per il quale il segnale dI/dV delle isole fault è minore rispetto a quello delle isole unfault.

Un altro aspetto interessante è l'analisi delle proprietà elettroniche delle isole di cobalto in funzione delle loro dimensioni, fattore che influenza 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

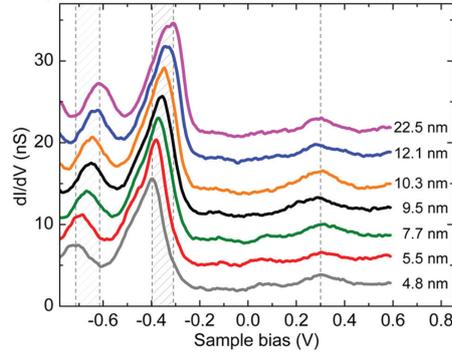


Figura 2.11: Spostamento del picco delle isole di Co su Cu(111) in funzione della dimensione delle isole [22].

riesce a determinare una dipendenza fra la posizione dei picchi e la dimensione dell'isola (Figura 2.11) [22]. 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.

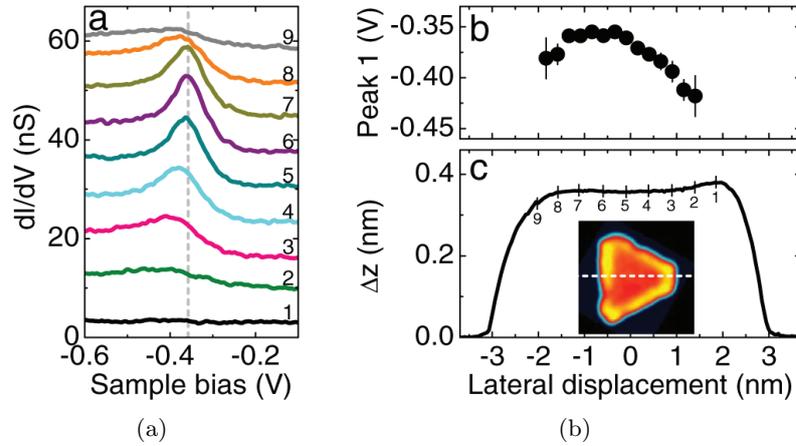


Figura 2.12: Spostamento del picco delle isole di Co su Cu(111) in funzione della posizione su cui il dato è acquisito. (a) Curve dI/dV sperimentali. La linea tratteggiata è centrata sulla posizione del picco degli spettri acquisiti nel centro dell'isola (posizione 5-7). (b) Sopra: spostamento del picco in funzione della posizione di acquisizione dello spettro. Sotto: illustrazione dei diversi punti dell'isola in cui si è effettuata la misura [22].

La posizione dei picchi risente inoltre anche della posizione all'interno dell'isola sulla quale il dato viene acquisito (Fig 2.12). Nel passaggio dalle zone centrali a quelle periferiche di un'isola il picco si sposta verso energie maggiori e diminuisce di intensità. Grazie a calcoli teorici, si è ipotizzato che questo effetto sia imputabile a uno shift della banda d di superficie, determinato 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 [22]. Da altri lavori [43], è stato

peraltro confermato che la lunghezza del legame Co-Co varia in funzione del substrato su cui il cobalto è depositato, andando a modificare la posizione energetica degli stati occupati: nonostante il mismatch reticolare tra i reticoli del cobalto e del Cu(111) sia solo del 2%, questa variazione è presente anche per questo sistema ed è stata confermata anche attraverso simulazioni numeriche [22].

Una superficie più adatta a studiare lo spostamento dei picchi energetici superficiali delle isole di Co è quella dell' Au(111), per la quale il mismatch con il parametro reticolare del cobalto è maggiore rispetto al caso del rame (circa 13%). Anche in questo caso lo spostamento del picco principale posizionato sotto al livello di Fermi è dovuto al diverso impilamento delle isole (Figura 2.13(a)). Tuttavia, l'analisi delle immagini STM non permette di distinguere tutti e quattro i tipi di isola presenti su questo sistema, ma è possibile solo individuare le isole sulla base delle due orientazioni [43], come già osservato nel Par. 2.3.2.

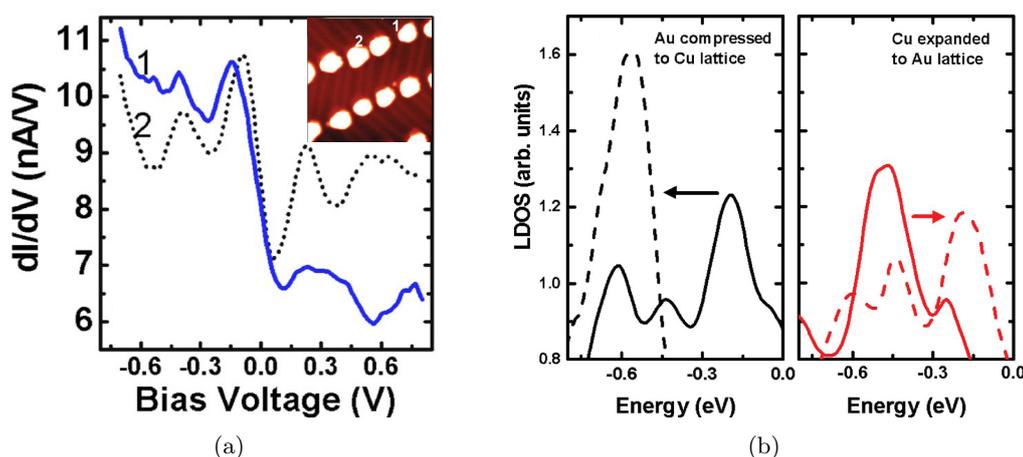


Figura 2.13: (a) Curve sperimentali dI/dV di isole di cobalto depositate sulla superficie (111) dell'oro: i due picchi sono relativi alle isole denominate 1 e 2 presenti nell'inserto. (b) Simulazione dello spostamento del picco nella LDOS delle isole di cobalto al variare del parametro reticolare. Nel primo grafico è mostrato il comportamento del picco prima (curva continua) e dopo (curva tratteggiata) aver considerato la compressione del parametro reticolare dell'oro a un valore analogo a quello del rame; nel secondo grafico è illustrato il caso del rame per il quale è stata invece effettuata un'espansione [43].

I risultati sperimentali relativi all'analisi STS di questo sistema sono mostrati in Figura 2.13(a). Come per il caso del rame, il picco posizionato sotto al livello di Fermi ha come origine gli stati d a carattere minoritario del cobalto, ma è spostato verso energie maggiori. Per determinare l'origine di questo spostamento sono stati effettuati dei calcoli numerici nei quali sono stati simulati i cluster di cobalto sulla superficie del Cu(111), la quale in seguito è stata espansa fino ad assumere un parametro reticolare analogo a quello dell' Au(111). Questi calcoli sono stati poi confrontati con quelli ottenuti dalla simulazione inversa, nella quale la superficie dell' Au(111) utilizzata come substrato per la deposizione del Co è stata compressa fino a raggiungere il parametro reticolare del Cu(111) [43]. Le simulazioni hanno mostrato uno spostamento energetico degli

stati nella LDOS delle isole del cobalto verso energie positive quando queste vengono depositate su substrati con parametri reticolari via via più grandi, e viceversa; questo spostamento risulta essere consistente con le osservazioni sperimentali (Figura 2.13(b)).

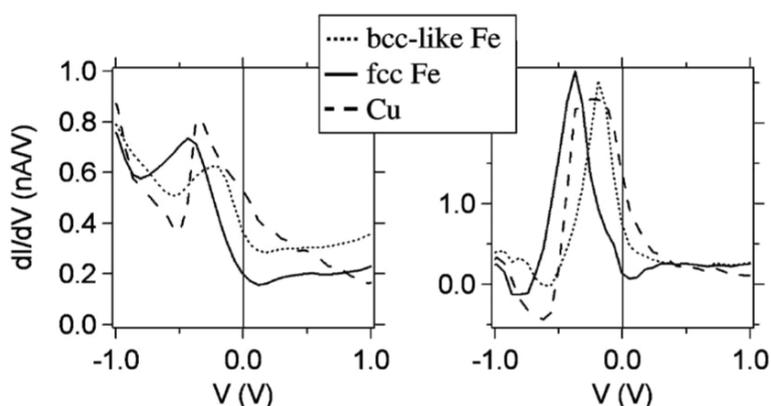


Figura 2.14: Curve dI/dV di un film di ferro depositato su Cu(111) per un ricoprimento pari a 1 ML. Per due diversi campioni preparati nella stessa maniera sono stati acquisiti gli spettri per le zone considerate in fase bcc e in fase fcc, oltre che per la superficie esposta del rame (cfr. Figura 2.9) [44].

Attualmente in letteratura non esistono molti lavori che, mediante le tecniche STS, analizzano le proprietà elettroniche di film ultrasottili depositati su superfici metalliche (111) quando la crescita smette di essere coerente. Gli spettri acquisiti per il sistema Fe su Cu(111) [44] per ricoprimenti pari a 1 ML (quando, cioè, la transizione alla fase bcc è già in atto) mostrano tre diversi picchi relativi alla superficie del rame e alle isole di ferro nelle due fasi di crescita (Figura 2.14). Mentre nelle isole fcc bilayer dalla forma quasi triangolare il picco degli stati occupati è posizionato a -0.4 eV, le isole bcc piramidali costituite da 3 o più layer atomici presentano un picco a 0.2 eV al di sotto del livello di Fermi. In questo caso, lo spostamento energetico del picco è dovuto alla transizione di fase del ferro che avviene con un cambiamento del parametro reticolare e all'orientazione della cella del ferro rispetto alla superficie del Cu(111). Per questo sistema non è stata effettuata alcuna simulazione numerica.

2.4 Crescita e morfologia di film di Fe su Au(111)

Come per il caso del Co [43] e del Ni [48], quando la superficie dell'Au(111) è utilizzata come substrato per la deposizione di Fe [2], nelle prime fasi di crescita la nucleazione di questo elemento avviene 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 [49] e Au [50], ad esempio, non si osserva nucleazione preferenziale ai gomiti della superstruttura. Infatti, il comportamento dei differenti metalli 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. Il motivo per il quale solo determinati elementi nucleano ai gomiti della superstruttura è probabilmente dovuto al fatto che, in questi siti, la superficie dell'oro è fortemente deformata, perciò gli atomi hanno una coordinazione inferiore rispetto al resto della superficie e, in conseguenza, sono 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 [51].

L'analisi della crescita e della morfologia del sistema Fe su Au(111) è stata già trattata in molti lavori, tra i quali il primo effettuato con la tecnica STM è quello di Voigtländer *et al.* [51]. 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 struttura del film di ferro si stabilizzi. I primi studi sulla crescita del Fe su Au(111) al TEM (*Transmission Electron Microscopy*) a 300 K hanno mostrato che per ricoprimenti di 1-2 ML il ferro cresce coerentemente al substrato sottostante, mentre per coverage elevati (~ 7 ML) inizia la crescita del ferro in fase bcc [52].

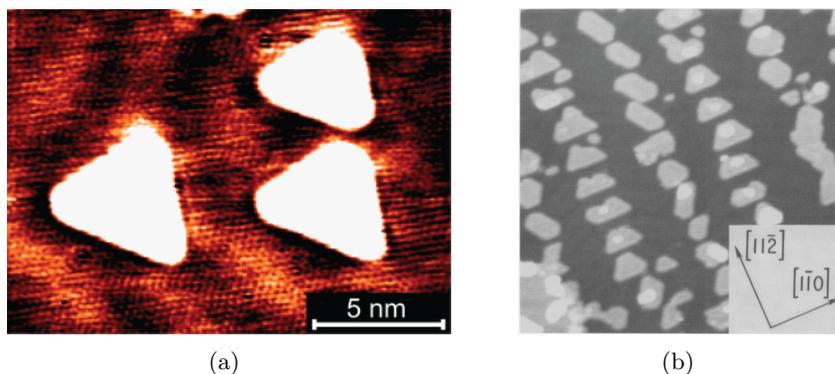


Figura 2.15: Morfologia delle isole di Fe depositate su Au(111). (a) Immagine STM a risoluzione atomica di 0.15 ML di ferro, in cui si nota la forma quasi triangolare delle isole [4]. (b) Immagine STM di un'area pari a 80 nm^2 della superficie dell'oro su cui sono stati depositati 0.25 ML di ferro. Nell'inserito sono indicate le direzioni $[11\bar{2}]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$ della superficie dell'oro: si nota come le isole di ferro si dispongano allineate lungo la direzione $[11\bar{2}]$ [51].

In generale, una volta depositato sulla superficie dell'Au(111), il ferro si dispone secondo un array regolare di isole allineate lungo la direzione $[11\bar{2}]$. Le isole sono generalmente di forma poligonale, in particolare esagonale o triangolare a seconda del gomito su cui crescono e la loro base è allineata alla direzione $[\bar{1}\bar{1}0]$ (Figura 2.15 [51]). Le isole, inoltre, sono piatte come la superficie sottostante, il che indica una crescita coerente con essa: nelle prime fasi di crescita, quindi, le isole si adattano al substrato, crescendo in fase fcc (pseudomorfismo locale): la loro forma triangolare infatti riflette la simmetria della superficie sottostante [53]. Fino a coverage non troppo elevati, al massimo 0.5 ML [1], sono inoltre costituite da un singolo strato di ferro e la loro altezza è pari a 2.35 \AA rispetto al livello della superficie. Le isole crescono a una reciproca

distanza tra file di circa 12.5 nm e con una distanza tra 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 questo viene depositato sull'oro risulta fortemente espanso (12% in più rispetto ai 2.57 Å di distanza tra i primi vicini nel piano della fase γ stabile ad alta temperatura (900°-1400°C) [54]).

Continuando con la deposizione, il ferro già presente sulla superficie funge da centro di nucleazione per i nuovi atomi depositati che si aggregano alle isole già formate. Quando le dimensioni laterali raggiungono circa 7.5 nm le isole iniziano a toccarsi (coalescenza [2]), unendosi lungo la direzione $[11\bar{2}]$, in virtù di una distanza inferiore rispetto alla $[1\bar{1}0]$. Per deposizioni maggiori inizia a formarsi anche un secondo layer di ferro, mentre il primo layer comincia a completarsi espandendosi lungo tutte le direzioni.

In letteratura sono presenti anche delle analisi statistiche [51, 53, 54] che hanno permesso di determinare il regime di crescita del film di Fe dalle prime fasi di crescita fino a ricoprimenti pari a 10 ML. In Figura 2.16 sono riportati degli esempi. Questa analisi ha permesso di concludere che fino a coverage di circa 3 ML la crescita del ferro 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 un semplice modello di crescita random, indicando un trasporto di massa interlayer [51].

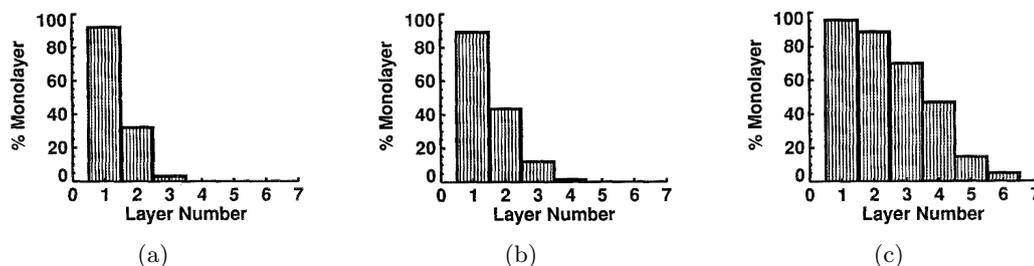


Figura 2.16: Statistiche di crescita del Fe su Au(111) per coverage diversi: (a) 1.3 ML, (b) 1.5 ML, (c) 3.2 ML [54].

Un altro fenomeno noto in letteratura è la transizione di fase del Fe da fcc a bcc. Finché il ferro cresce coerentemente all'oro sottostante la simmetria della superficie è esagonale; quando invece avviene la transizione di fase del ferro anche la simmetria del sistema cambia, diventando rettangolare con due piani specchio lungo la $[00\bar{1}]_{bcc}$ e $[1\bar{1}0]_{bcc}$, e le strutture che il ferro inizia a formare prendono il nome di *crystalliti*. Recentemente, è stato ipotizzato che la struttura del film di ferro inizi a modificarsi attorno a 1.7 ML; per coverage superiori a 2.5 ML, invece, la forma triangolare delle isole non è più praticamente visibile all'STM a causa della coalescenza lungo le due direzioni $[11\bar{2}]$ e $[1\bar{1}0]$. La crescita del ferro in fase bcc avviene invece preferenzialmente lungo la $[1\bar{1}0]$, dando vita a isole di aspetto allungato. La spiegazione di questo comportamento

è da ricercarsi in una preferenza da parte del ferro a crescere lungo la direzione con il minore mismatch reticolare. In questo stadio, i cristalliti coprono la maggior parte della superficie e, per coverage ancora maggiori, iniziano a coalescere. Anche i cristalliti sono piatti, e questo sta ad indicare che la crescita del ferro continua ad avvenire in layer per spessori almeno fino a 10 ML [53].

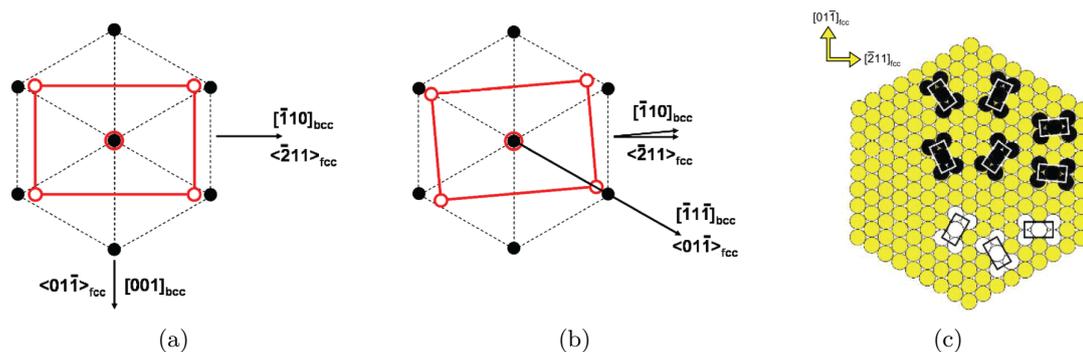


Figura 2.17: Illustrazioni delle orientazioni della cella rettangolare del ferro ed esagonale dell'oro: (a) nella configurazione Nishiyama-Wassermann e (b) nella configurazione Kurdjumov-Sachs. (c) Illustrazione schematica delle celle di ferro nelle due orientazioni (NW in bianco e KS in nero) disposte sulla superficie dell'oro [53].

La forza motrice della transizione è la tensione accumulata dalla cella durante la crescita coerente: quando lo stress non è più sostenibile il Fe inizia a crescere nella sua fase stabile a temperatura ambiente [52]. La cella reticolare bcc può accomodarsi nel reticolo della superficie dell'Au(111) con diverse orientazioni: la più conveniente da un punto di vista energetico è detta orientazione Nishiyama-Wassermann (NW) [53]. In Figura 2.17(a) sono mostrate le celle esagonali dell'Au(111) e quella rettangolare del Fe(110) nella configurazione NW. Misure TEM [52] e misure di diffrazione di raggi X [55] hanno dimostrato in realtà l'esistenza di un'ulteriore orientazione, detta di Kurdjumov-Sachs, che devia dalla precedente di soli $\pm 5.25^\circ$ (Figura 2.17(b)). La transizione di fase da fcc a bcc è stata studiata anche per mezzo della tecnica LEED, sia sperimentalmente sia con l'ausilio di simulazioni. I risultati sono in accordo con quelli forniti dall'STM [53] e indicano che la crescita è pseudomorfa al substrato almeno fino a 2 ML. Per ulteriori approfondimenti su questo argomento si rimanda al Par. 3.1.

2.5 Proprietà elettroniche delle isole di Fe su Au(111)

L'analisi delle proprietà elettroniche di film di ferro depositati su oro mediante tecniche STS è un argomento quasi del tutto inesistente in letteratura; il primo lavoro condotto su tale sistema è quello di Donati *et al.* [4] e si riferisce solo ai primi stadi di crescita, quando il ferro forma delle isole allineate lungo la direzione $[11\bar{2}]$, come visto nel paragrafo precedente. È stato osservato che il picco del ferro, negli spettri STS, è molto vicino al livello di Fermi e il suo posizionamento energetico varia in funzione della po-

sizione all'interno dell'isola in cui è stata acquisita la misura.

Come osservato in precedenza, nelle prime fasi di crescita il ferro comincia a nucleare sui gomiti della superstruttura, dove l'oro possiede la più piccola distanza interatomica a ; all'aumentare del ricoprimento, le isole crescono occupando i siti delle regioni vicine, cioè sulle creste e sulle regioni che hanno una struttura fcc e hcp, caratterizzate da una distanza interatomica maggiore. In conseguenza di ciò, il legame tra atomi di ferro nelle regioni più esterne dell'isola aumenta rispetto a quelle più interne (da 2.65 Å a 2.86 Å [56]) e questo perturba le proprietà elettroniche locali del sistema. Gli spettri dI/dV acquisiti sull'isola di Fe in funzione della posizione mostrano un picco dominante attorno al livello di Fermi che si sposta dagli stati occupati a quelli non occupati variando da -110 meV a 37 meV lungo un cammino di 3 nm che dal centro dell'isola arriva alle zone più periferiche (Figura 2.18). Se si assume una crescita lineare della distanza interatomica presa a partire dal centro dell'isola, è stato stimato che la posizione del picco dipende linearmente da a con una costante di proporzionalità pari a 0.78 eV/Å [4].

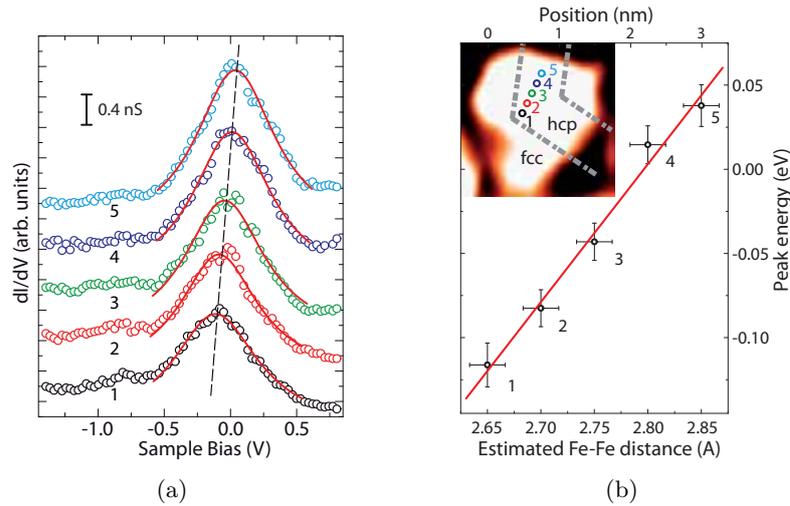


Figura 2.18: (a) Spettri dI/dV acquisiti per i punti indicati nell'insero della figura (b) che riporta l'immagine STM di un'isola di ferro depositata sulla superficie dell'oro. (b) Posizione del picco principale dello spettro dI/dV in funzione della distanza Fe-Fe stimata per il punto all'interno dell'isola (visibile nell'insero) sul quale è stata effettuata la misura [4].

Calcoli teorici eseguiti su questo sistema hanno permesso di dimostrare che la presenza di questo picco attorno al livello di Fermi è dovuta essenzialmente a uno stato di ibridazione formato dagli stati minoritari d_{z^2} del Fe (dove z è normale alla superficie) e da quelli sp dell'Au: questo stato risulta essere dominante nella LDOS nel vuoto del sistema. Inoltre, tali calcoli sono in accordo con i risultati sperimentali che indicano lo spostamento in energia del picco come conseguenza della variazione locale della distanza interatomica del ferro indotta dalla ricostruzione superficiale del substrato [4]. L'origine di questo shift è quindi diverso da quello osservato in sistemi in cui la crescita di isole metalliche avviene su superfici non ricostruite, come nel caso del Co su Cu(111); sulle isole bilayer di cobalto è stato infatti riscontrato uno spostamento del picco STS in fun-

zione della lunghezza del legame Co-Co [22]. Questa variazione è originata però da un rilassamento strutturale che si verifica all'interno del secondo layer delle isole di questo sistema, mentre la superficie del substrato rimane uniforme. Al contrario, nel caso del Fe/Au(111) è la ricostruzione della superficie a indurre una variazione della distanza interatomica. Anche per questo sistema potrebbe verificarsi un rilassamento strutturale che porterebbe la lunghezza del legame Fe-Fe a diminuire passando dal centro al bordo di un'isola; tuttavia, la variazione prodotta dalla struttura superficiale dell'oro, che va nella direzione opposta, è apparentemente quella dominante.

2.6 Proprietà magnetiche di film di ferro depositati 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 proprietà magnetiche di un sistema è molto importante in quanto le anisotropie magnetiche sono di grande interesse tecnologico: con la determinazione degli assi di magnetizzazione soffici e duri è possibile manipolare tali assi in vista di determinate applicazioni. A temperatura ambiente e a bassi coverage, il sistema costituito da isole di ferro depositate su Au(111) è supermagnetico. Per quanto riguarda i film ultrasottili di ferro, uno studio di riferimento è quello di Ohresser *et al.* [2], che analizza le proprietà magnetiche di questo sistema fino a ricoprimenti pari a 3 ML. I grafici in Figura 2.19, tratti da questo lavoro, mostrano la variazione di alcune proprietà magnetiche dei cluster di Fe in funzione del coverage. Osservando questi grafici 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 osservato nel caso di film sottili di Ni depositati su Cu(100) [57], 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 tra 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) è molto complessa da simulare e presenta molti siti su cui ad alti ricoprimenti il Fe può nucleare, le simulazioni teoriche delle proprietà magnetiche che tengono conto delle reali caratteristiche del sistema risultano estremamente complicate. Utilizzando però un modello semplificato si può dedurre che la distanza interatomica tra primi vicini è il parametro critico per determinare la direzione della magnetizzazione [2]. Essa assume un valore critico a circa 2.80 Å; per valori inferiori l'asse di magnetizzazione è parallelo al piano della superficie, mentre per valori superiori è perpendicolare ad esso. Sperimentalmente si trova che quando le isole iniziano a formarsi, lo fanno in siti dove le tipiche distanze interatomiche sono inferiori a tale valore critico (~ 2.75 Å) e quindi la magnetizzazione è nel piano. All'aumentare

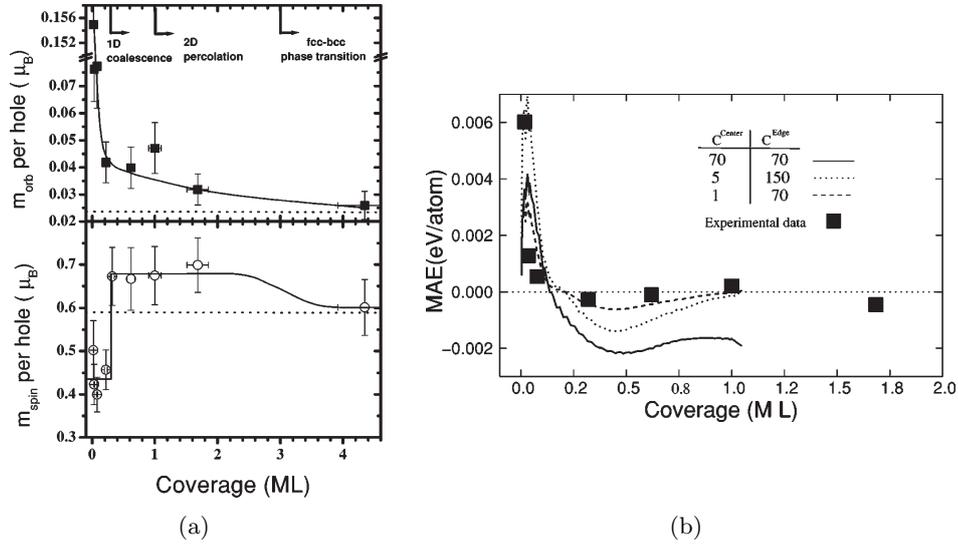


Figura 2.19: (a) Momenti magnetici orbitali (sopra) e di spin (sotto) per bica in funzione del ricoprimento. Le linee tratteggiate indicano il valore dei momenti magnetici relativi al ferro bulk in fase bcc. In alto, nel primo grafico, le frecce sono messe in corrispondenza della fase di coalescenza delle isole (0.3 ML), formazione del film (1 ML) e transizione alla fase bcc (3 ML). Tutte le misure sono state eseguite a temperature inferiori alla temperatura di bloccaggio con un campo magnetico sufficiente a saturare il campione. (b) Anisotropia magnetica sperimentale e calcolata [2].

delle sue dimensioni, l'isola inizia ad affacciarsi anche nei siti dell'oro con un reticolo hcp, dove le distanze interatomiche tra i primi vicini aumentano oltre al valore critico ($\sim 2.85 \text{ \AA}$), e la magnetizzazione conseguentemente diventa *out-of-plane*. Infine, dopo che il ferro inizia a formare un film in fase bcc sulla superficie dell'oro, la distanza interatomica torna ad essere inferiore a 2.80 \AA ($\sim 2.65 \text{ \AA}$ [56]): a questo corrisponde un ritorno dell'asse di magnetizzazione lungo il piano della superficie.

2.6.1 Proprietà di film sottili di Fe depositati per evaporazione

Le proprietà magnetiche di questo sistema sono state studiate in letteratura anche nel caso in cui il ferro sia depositato sull'Au(111) per deposizione elettrochimica [58]. Per quanto riguarda spessori crescenti, da 1.5 ML a 3.75 ML, la Figura 2.20 mostra i cicli di isteresi normalizzati ottenuti attraverso un'analisi MOKE (*Magneto-Optic Kerr Effect*) polare di film sottili di ferro depositati elettrochimicamente su Au(111).

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 che la magnetizzazione residua aumentano gradualmente, fenomeno che potrebbe essere connesso con un aumento della temperatura di Curie [58]. Il ciclo di isteresi non si modifica più dai 2.6 ai 2.8 ML: questo sta ad indicare che la temperatura di Curie, vicina ai 430 K, è ben al di sopra

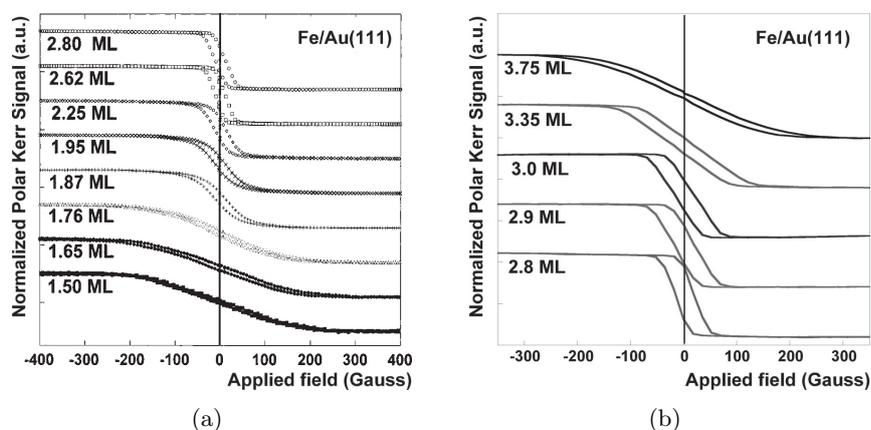


Figura 2.20: Cicli d'isteresi normalizzati ottenuti attraverso un'analisi MOKE polare, effettuate a temperatura ambiente per film di ferro depositati elettrochimicamente sulla superficie (111) dell'oro ricostruita. La frequenza di variazione del campo utilizzata vale (a) 30 G/s e (b) 70 G/s [58].

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 nella direzione *out-of-plane*: la tendenza a un'anisotropia magnetica perpendicolare nel range di spessori tra 1.5 e 2.8 ML è pertanto dovuta al fatto che la fase con cui il ferro sta crescendo sia in realtà una fcc non ideale, ma deformata. Quando lo spessore del film supera i 2.8 ML si osserva (Figura 2.20) 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 ferro da fcc a bcc [51]. Inoltre, Toulemonde *et al.* [58] 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 anche un miglioramento delle proprietà magnetiche quando la qualità della superstruttura migliora, a conferma di come le proprietà magnetiche siano pesantemente influenzate dal substrato scelto.

2.7 Obiettivi della tesi

L'oggetto questo lavoro di tesi è lo studio quantitativo della crescita e delle proprietà elettroniche, mediante tecniche STM-STs, di film di ferro depositati per evaporazione termica sulla superficie Au(111) ricostruita. Questo sistema possiede proprietà magnetiche, intimamente legate alle proprietà elettroniche, che variano in funzione della quantità di ferro depositato sulla superficie e rappresenta un modello nello studio di sistemi magnetici nanostrutturati. In letteratura manca un'analisi delle proprietà elettroniche locali (LDOS, *Local Density Of States*) di questo sistema per quanto riguarda

ricoprimenti superiori a 1 ML. È stata inoltre analizzata la crescita del sistema a partire da bassi coverage (attorno 0.4 ML) fino a ricoprimenti pari a circa 7.5 ML con il fine di ottenere una descrizione quantitativa del fenomeno della transizione di fase del ferro da fcc a bcc: a questo scopo, le immagini acquisite tramite STM sono state correlate da misure di spettroscopia Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*) e di diffrazione elettronica a basse energie (LEED, *Low-Energy Electron Diffraction*). Per quanto riguarda le proprietà elettroniche l'obiettivo è stato quello di caratterizzare il sistema Fe/Au(111) attraverso curve di spettroscopia puntuale e attraverso mappe di conducibilità differenziale per tutti le fasi di crescita analizzate (da 0.2 a 7.5 ML), ottenute sia a temperatura ambiente sia alla temperatura dell'azoto liquido (~ 100 K).

Capitolo 3

Caratterizzazione di film ultrasottili di Fe depositati su Au(111)

In questo capitolo viene presentata un'analisi dettagliata dei risultati sperimentali ottenuti durante lo svolgimento del presente lavoro di tesi, il quale ha come principale obiettivo la caratterizzazione, mediante microscopia e spettroscopia a scansione per effetto tunnel (STM-STs), di film ultrasottili di ferro depositati 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: è così possibile indagare le proprietà morfologiche ed elettroniche del sistema e registrarne le eventuali variazioni con precisione assai elevata. La possibilità di eseguire misure in ultra alto vuoto evita l'interazione del campione con l'atmosfera, impedendone la contaminazione esterna e favorendo l'osservazione dei cluster nelle stesse condizioni in cui vengono cresciuti, mentre la possibilità di effettuare misure a bassa temperatura, tramite azoto liquido, permette di indagare le proprietà elettroniche del sistema in una condizione favorevole sia per quanto riguarda la risoluzione energetica delle misure, sia per quanto riguarda effetti di drift termico della punta. I risultati ottenuti sono stati poi supportati con misure di spettroscopia Auger (AES) e di diffrazione elettronica a basse energie (LEED): la prima fornisce la composizione della superficie, mentre la seconda permette di determinare la struttura superficiale del materiale cristallino. Entrambe le tecniche utilizzano come sonda un fascio di elettroni.

Vi sono diversi esempi in letteratura di studi concernenti la morfologia di crescita dei film di ferro depositati su oro; manca del tutto invece un'analisi delle proprietà elettroniche tramite l'utilizzo di tecniche STS del sistema considerato per quanto riguarda gli alti ricoprimenti (maggiori di 0.6 ML). In questo lavoro sono state analizzate le proprietà morfologiche ed elettroniche del sistema in tutti i suoi stadi, a partire dalle prime fasi di crescita e coalescenza delle isole (attorno a 0.4 ML), dopo le quali il ferro comincia a formare un film sottile con una struttura fcc metastabile, pseudomorfa rispetto all'oro sottostante, per poi continuare la crescita con una struttura bcc (per ricoprimenti maggiori di 3 ML) propria del ferro a temperatura ambiente.

Il capitolo si compone principalmente di due parti. Nella prima (Par. 3.1 e 3.2) vengono presentati sia i risultati sperimentali ottenuti con la tecnica dell'STM sia l'analisi di crescita dei layer per i vari ricoprimenti investigati del sistema in questione, correlando tali misure con quelle ricavate con la diffrazione di elettroni e la spettroscopia Auger. La seconda parte (Par. 3.3) tratta invece delle proprietà elettroniche del sistema e si propone di interpretare e discutere i valori ottenuti sperimentalmente mediante l'analisi STS. Le immagini riprodotte sono state scelte in base alla loro rappresentatività, poiché evidenziano maggiormente gli aspetti d'interesse, tenendo conto comunque della ripetibilità delle misure. La determinazione dei ricoprimenti e la misura delle grandezze individuate per l'analisi della crescita sono state ottenute tramite funzionalità del software SPIP (*Scanning Probe Image Processor*), mentre le curve dI/dV e gli spettri Auger sono stati elaborati e interpolati tramite Origin.

3.1 Proprietà morfologiche e strutturali dei film di Fe

Lo studio delle dinamiche di crescita e della morfologia dei film di ferro è stato effettuato sulla base di una serie di deposizioni a coverage differenti a partire da $0.2 \mu\text{C}$ fino a $10 \mu\text{C}$ di ferro depositato; con μC si intende una misura del flusso di ferro depositato, ottenuta integrando il valore della corrente indotta su una spira posta all'uscita dell'evaporatore. Tale corrente è generata dalle specie cariche presenti nel materiale evaporato, le quali costituiscono, in prima approssimazione, una quantità direttamente proporzionale al flusso di materiale evaporato. La misura integrata nel tempo è perciò proporzionale alla quantità di materiale che raggiunge il substrato.

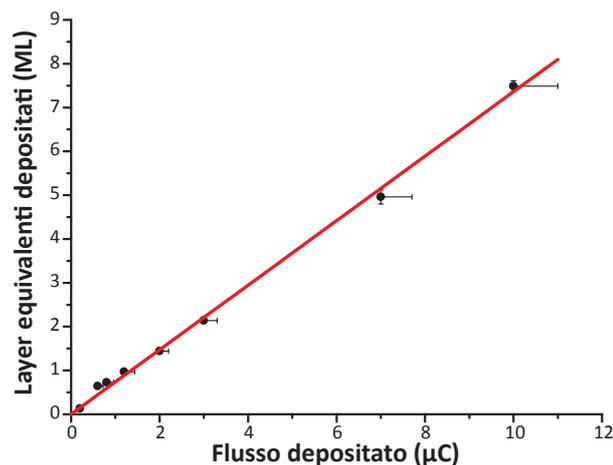


Figura 3.1: Quantità di ferro espressa in ML in funzione della deposizione espressa in μC . L'interpolazione lineare è un'ottima approssimazione dell'andamento dei dati sperimentali ($R^2 \simeq 0.997$). Le barre d'errore sull'asse delle ordinate sono date dalle deviazioni standard calcolate sui valori di ricoprimento misurati per diversi campioni e per varie zone della superficie di ogni campione, mentre le barre d'errore sull'asse delle ascisse sono state ottenute stimando un errore della strumentazione di deposizione pari al 10% rispetto al valore indicato. Quest'errore è causato da un offset negativo nella misura della corrente indotta sulla spira all'uscita dell'evaporatore.

Le immagini STM acquisite sono state analizzate per determinare il ricoprimento effettivo ottenuto su ogni campione; i valori sono espressi in ML (*Monolayer*), un'unità di misura che indica quanti layer equivalenti di atomi adsorbiti formerebbe il ferro sulla superficie dell'oro in caso di crescita layer by layer perfetta. Il risultato di questa calibrazione è riportato nel grafico in Figura 3.1. L'interpolazione con una retta lineare delle misure relative a deposizioni inferiori a $3 \mu\text{C}$ ha restituito un coefficiente angolare pari a $0.73 \text{ ML}/\mu\text{C}$. Con questo dato è stato possibile dare una stima dei valori dei ricoprimenti di 7 e $10 \mu\text{C}$, per i quali non era possibile identificare il numero dei layer completi sottostanti a quelli esposti, indistinguibili nelle misure STM. In particolare, per questi coverage sono stati attribuiti rispettivamente tre e cinque layer di ferro completi sottostanti alla superficie visibile.

Per ricoprimenti molto bassi (inferiori a 0.3 ML) il ferro nuclea sui gomiti della superstruttura dell'Au(111), formando array di isole allineate lungo la direzione $[11\bar{2}]$. All'aumentare del tempo di deposizione, le isole iniziano ad ingrandirsi e si osserva una nucleazione più disordinata che interessa zone diverse dai gomiti. Attorno a 0.3 ML avviene il fenomeno della coalescenza, nel quale le isole si uniscono lungo la direzione $[11\bar{2}]$, restando separate nella direzione ad essa perpendicolare, la $[1\bar{1}0]$. In Figura 3.2 sono illustrate le prime fasi di crescita del ferro sulla superficie dell'oro.

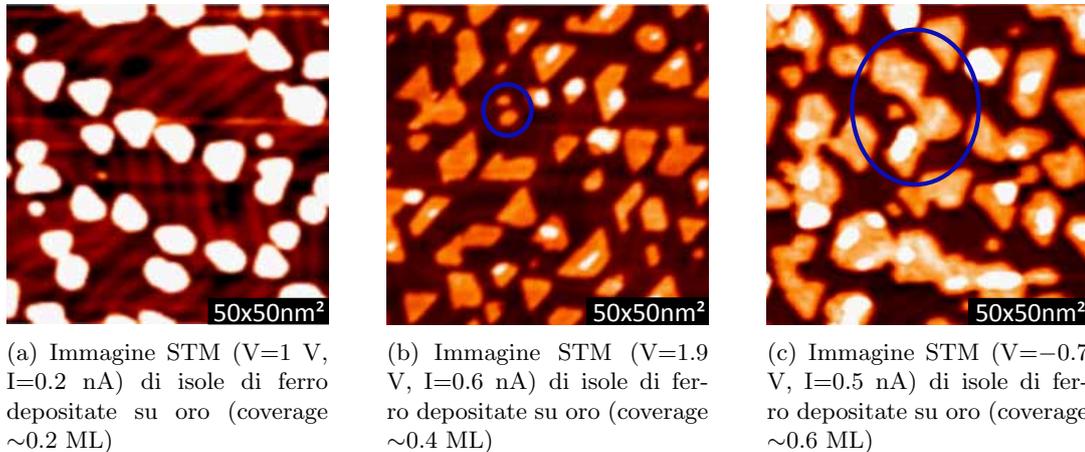


Figura 3.2: Immagini STM delle prime fasi di crescita delle isole di ferro sulla superficie dell'oro: (a) il ferro nuclea dapprima sui gomiti della superstruttura formando array paralleli di isole allineati lungo la direzione $[11\bar{2}]$; (b) con l'aumentare della deposizione le isole nucleano anche fuori dai gomiti (zona cerchiata); (c) inizia il fenomeno della coalescenza (zona cerchiata).

Aumentando ancora il tempo di deposizione, la coalescenza tra le varie isole avviene in maniera disordinata. Non si ha più una direzione preferenziale (la $[11\bar{2}]$), bensì il primo layer comincia a ricoprire per intero la superficie dell'oro, come mostrato nelle immagini della Figura 3.3. Inoltre si nota già l'inizio della formazione del secondo layer quando il primo non è ancora del tutto completo: quello che se ne conclude è che in questa fase la crescita avviene pressoché layer by layer non ideale. Le isole del secondo

layer mantengono ancora una fase fcc, come si può intuire dalle loro forme poligonali e triangolari.

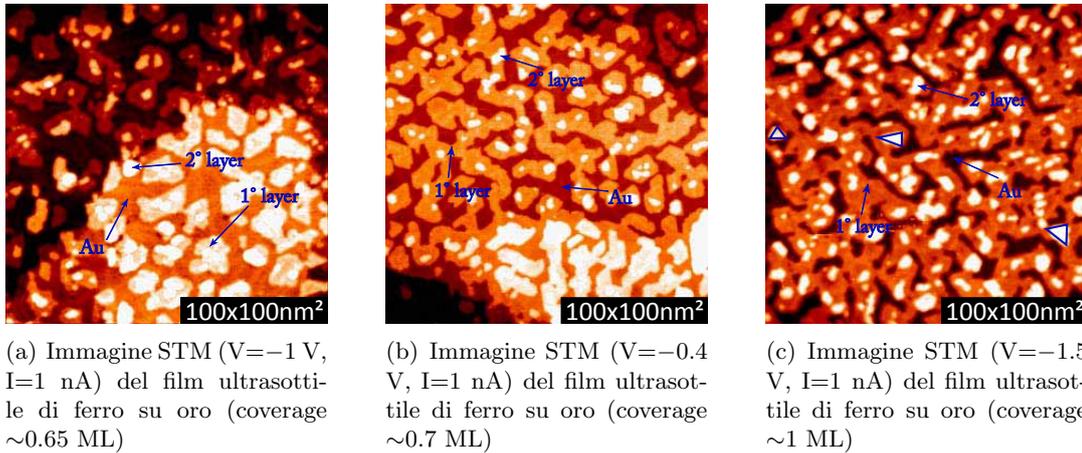
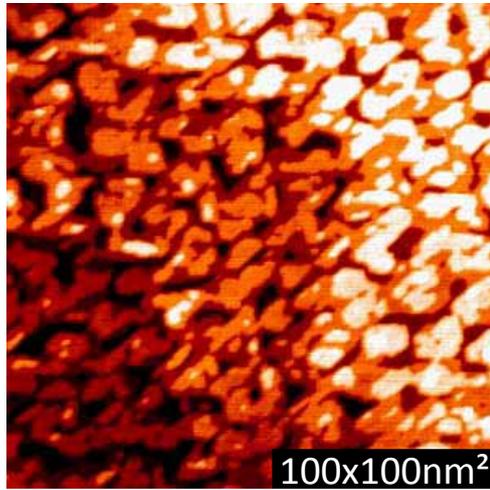


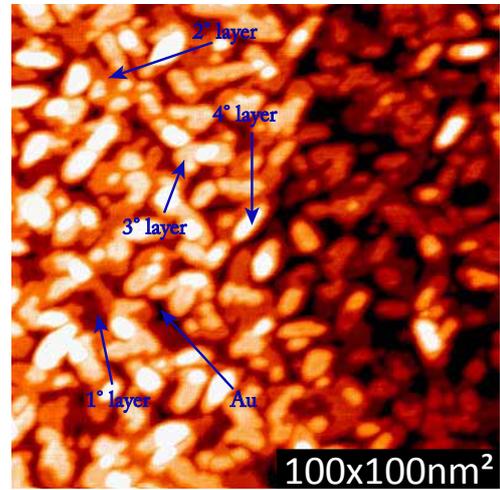
Figura 3.3: Immagini STM delle fasi di coalescenza del ferro su oro a diversi coverage. È ben visibile, sin dal ricoprimento più basso, l'inizio della crescita del secondo layer quando il primo non è ancora completo.

Per coverage compresi tra circa 1.5 ML e 2.1 ML, il primo layer è quasi del tutto completo e la superficie dell'oro è visibile solo in pochissimi punti, come illustrato in Figura 3.4. Si nota anche come il terzo e il quarto layer comincino già a formarsi. In particolare, quest'ultimo è costituito da isole di ferro dalla forma piuttosto allungata, diverse da quelle triangolari e esagonali viste durante la formazione dei layer sottostanti. Questo dato è interpretabile ipotizzando che, diversamente dai layer precedenti, il quarto layer cresca non più con una struttura fcc pseudomorfa al substrato dell'oro, ma con struttura bcc. Infatti, la transizione alla fase bcc attenua la simmetria esagonale propria della fase fcc a favore di una simmetria rettangolare, come verrà discusso in seguito; da qui la forma allungata dei cristalliti visti in Figura 3.4. Il ferro, quindi, smette di crescere coerentemente all'oro.

Quando la deposizione del ferro arriva a ricoprimenti maggiori di 5 ML, la struttura della superficie investigata cambia totalmente. In Figura 3.5 si osserva la formazione di cristalliti di ferro in fase bcc che ricoprono completamente la superficie investigata. La lunghezza media di questi cristalliti aumenta all'aumentare della quantità di ferro depositato, come anche la rugosità superficiale. Inoltre, si nota che i cristalliti si dispongono lungo tre direzioni preferenziali: questo comportamento è molto probabilmente indotto dalla simmetria esagonale della struttura fcc sottostante. Infine, nelle immagini della Figura 3.5 sono stati messe in evidenza due zone che indicano ciascuna un accumulo di cristalliti allineati lungo una certa direzione. La causa di questa particolare disposizione potrebbe essere la presenza di un gradino nella superficie dell'oro iniziale: si evince quindi che la presenza del gradino favorisce un orientamento dei cristalliti in direzione parallela al gradino stesso [53].

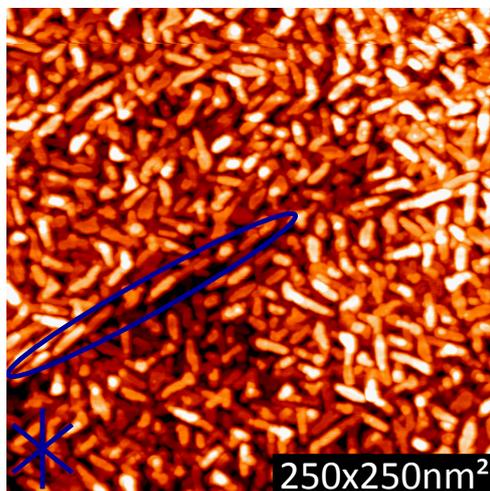


(a) Immagine STM ($V=-1.1$ V, $I=1.2$ nA) del film ultrasottile di ferro su oro (coverage ~ 1.5 ML)

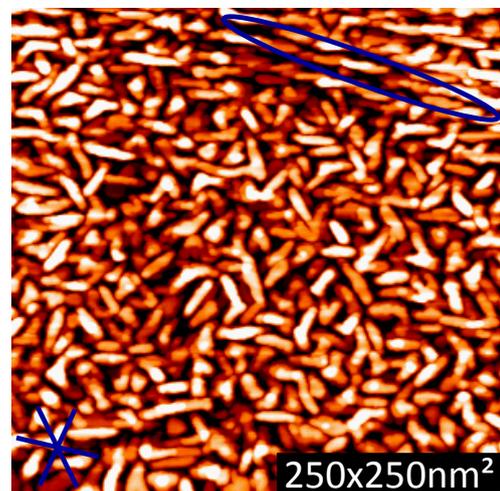


(b) Immagine STM ($V=1$ V, $I=1.1$ nA) del film ultrasottile di ferro su oro (coverage ~ 2.1 ML)

Figura 3.4: Immagini STM di film di ferro cresciuti su oro a diversi coverage. Nella Figura (b) sono indicati i vari layer mediante delle frecce. Si nota una forma più allungata e rettangolare dei cristalliti del quarto layer.



(a) Immagine STM ($V=1$ V, $I=1$ nA) del film ultrasottile di ferro su oro (coverage ~ 5 ML)



(b) Immagine STM ($V=-1$ V, $I=1$ nA) del film ultrasottile di ferro su oro (coverage ~ 7.5 ML)

Figura 3.5: Immagini STM di film di ferro cresciuti su oro a diversi coverage. I cristalliti di ferro ricoprono interamente la superficie dell'oro. La loro dimensione longitudinale e la rugosità superficiale aumentano all'aumentare della quantità di ferro depositato. Si notano tre direzioni preferenziali dei cristalliti, indicate in basso a sinistra in entrambe le immagini. L'area cerchiata indica invece una zona in cui i cristalliti si sono allineati parallelamente ad un gradino nella superficie dell'oro iniziale.

Per meglio comprendere gli aspetti legati alla transizione di fase del ferro sono state effettuate delle misure LEED, con le quali è stato possibile ottenere delle informazioni sulla simmetria della struttura superficiale. In Figura 3.6 sono riportate quattro immagini LEED ottenute per l'oro pulito e per ricoprimenti pari a 0.7 ML, 2.1 ML e 7.5 ML di ferro. Le energie degli elettroni incidenti non sono sempre uguali; questo è dovuto principalmente al cambiamento della struttura investigata all'aumentare del ricoprimento. Tale cambiamento, infatti, comporta una variazione dell'intensità dei massimi della figura di diffrazione che si forma sullo schermo; sono state selezionate le immagini relative alle energie per le quali tale intensità risulti ottimale.

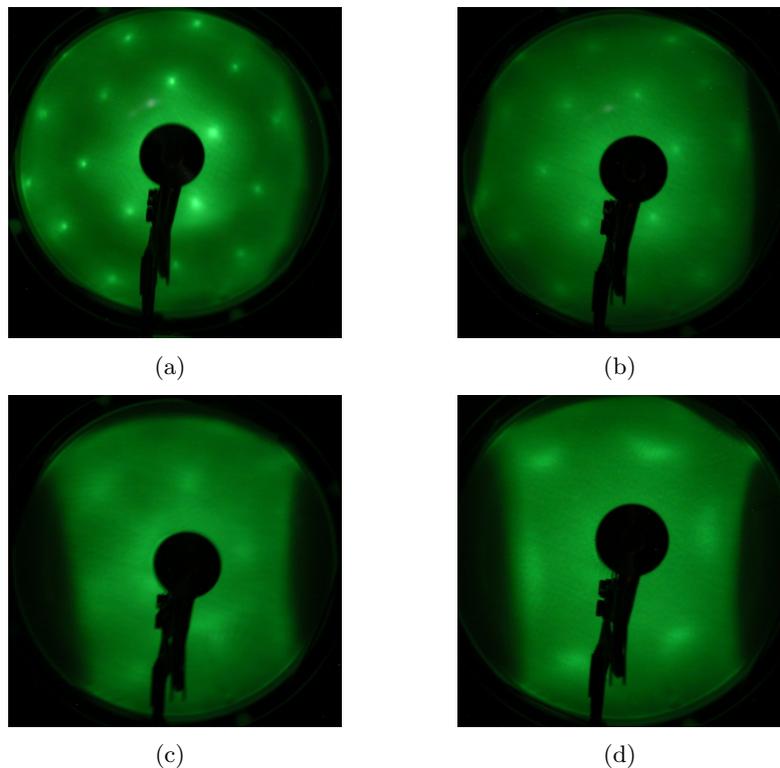


Figura 3.6: Immagini LEED acquisite per diversi sistemi: (a) oro pulito con elettroni incidenti a 200 eV; (b) 0.7 ML di ferro depositato su oro con elettroni incidenti a 200 eV; (c) 2.1 ML di ferro depositato su oro con elettroni incidenti a 130 eV; (d) 7.5 ML di ferro depositato su oro con elettroni incidenti a 115 eV.

Nella misura relativa all'oro, i punti rilevati si dispongono ai vertici di un esagono: questa figura di diffrazione è propria della struttura fcc della superficie (111) ricostruita dell'oro [59]. Dopo la deposizione di 0.7 ML di ferro l'immagine acquisita non differisce troppo da quella dell'oro pulito. Questo sta ad indicare che il ferro, per bassi ricoprimenti, cresce coerentemente all'oro sottostante. A 2.1 ML l'immagine cambia: i punti non sono più cerchi netti ma hanno una forma leggermente allungata. Tale osservazione è in accordo con le constatazioni fatte per l'analisi delle immagini STM relative a questo ricoprimento. Il quarto layer, infatti, inizia a crescere in fase bcc (forma allungata delle

isole, Figura 3.4) e la sua struttura diversa dagli strati sottostanti influenza la figura di diffrazione ottenuta con la misura LEED. Per 7.5 ML l'immagine ottenuta è significativamente diversa; il ferro in fase bcc ricopre ormai tutta la superficie investigata (Figura 3.5) e, come conseguenza, l'allargamento dei punti nella figura di diffrazione risulta ancora più accentuato. Questi risultati sono in accordo con quanto osservato in letteratura per quanto riguarda l'analisi LEED di questo sistema [53].

La crescita del ferro in fase bcc, contrariamente a quanto riscontrato nella formazione di isole a bassi coverage, avviene principalmente lungo la direzione $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, dando vita a isole di forma allungata. Questo comportamento è dovuto all'esistenza di una certa preferenza, da parte del ferro, a crescere lungo la direzione con il minore mismatch reticolare [53].

La transizione è indotta dalla tensione accumulata dalle celle durante la crescita coerente: quando lo stress non è più sostenibile, il ferro inizia a crescere nella sua fase stabile a temperatura ambiente [52]. La formazione di cristalliti di ferro comincia quando la crescita pseudomorfa non è più sostenibile dall'isola a causa dello stress meccanico accumulato. La cella reticolare bcc può accomodarsi nel reticolo della superficie dell'Au(111) con diverse orientazioni: la più conveniente, da un punto di vista energetico, è detta orientazione Nishiyama-Wassermann (NW) [53] (Figura 3.7).

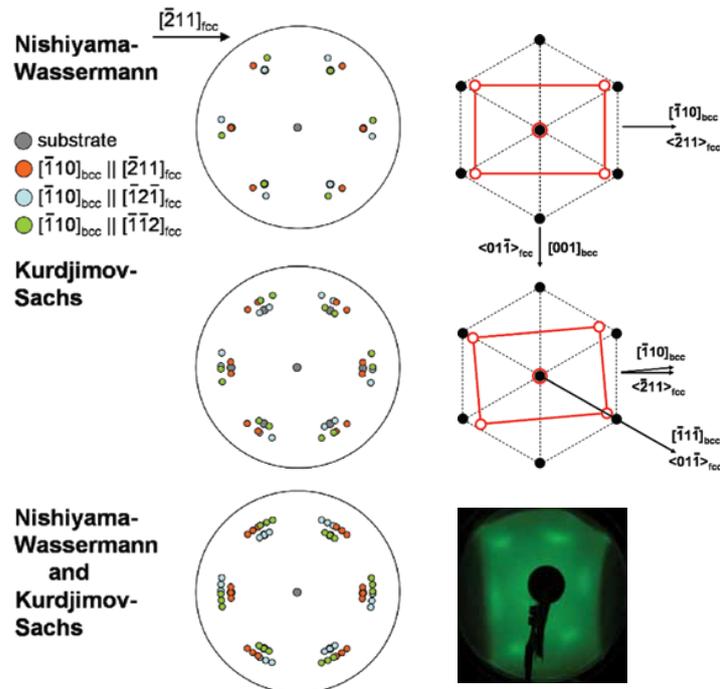


Figura 3.7: Illustrazione riportante un confronto tra le simulazioni delle immagini LEED per le due orientazioni possibili, correlate da uno schema a fianco che mostra le disposizioni delle celle rettangolari del ferro su quelle esagonali dell'oro (da Ref [53]), e l'immagine LEED ottenuta per un ricoprimento di 7.5 ML di ferro.

Questa configurazione garantisce che ci sia il minimo mismatch reticolare tra isola e substrato; il reticolo del ferro si inserisce nel reticolo della superficie dell'Au(111) con una distorsione minima quando la direzione $[1\bar{1}0]_{fcc}$ è parallela alla $[001]_{bcc}$; in questo caso, infatti, il mismatch lungo la $[001]_{bcc}$ è pari solamente allo 0.5%, mentre lungo la $[\bar{1}10]_{bcc}$ il reticolo del ferro è contratto del 18.7% relativamente alla superficie dell'Au(111). In realtà, nel lavoro di Allmers *et al.* [53], si è dimostrata la coesistenza, oltre all'orientazione NW, anche di un'altra orientazione, detta di Kurdjimov-Sachs (KS), che devia dalla precedente di soli $\pm 5.25^\circ$. L'analisi STM non permette di determinare in che rapporto stiano le due orientazioni, poiché la rugosità della superficie del sistema per ricoprimenti elevati è tale da rendere impossibile l'acquisizione di immagini a risoluzione atomica che permettano di individuare la struttura dei cristalliti. Tuttavia, considerazioni di carattere energetico suggeriscono di attribuire la NW come maggioritaria a causa del minore stress meccanico che indurrebbe nell'isola [53].

La Figura 3.7 mette a confronto i risultati sperimentali con una simulazione delle immagine LEED per film di ferro depositati su Au(111). In particolare, nelle prime due righe sono riportati due schemi LEED simulati, correlati con delle illustrazioni che riportano la disposizione della cella rettangolare del ferro rispetto a quella esagonale dell'oro nelle orientazioni di NW e di KS, rispettivamente. L'ultima riga, invece, mostra un paragone tra lo schema LEED simulato, comprendente entrambe le orientazioni, e un immagine LEED sperimentale ottenuta durante questo lavoro da un campione di oro sul quale è stata depositata una quantità di ferro pari a 7.5 ML. Si può osservare un buon accordo tra teoria e risultati sperimentali, come dimostrato anche nel lavoro di Allmers *et al.* [53].

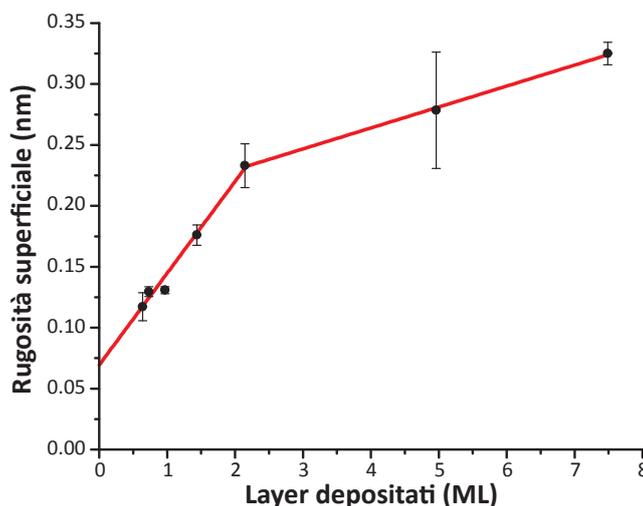


Figura 3.8: Rugosità superficiale in funzione della quantità di ferro depositata. Si nota un netto cambio della pendenza della retta interpolante a partire da ricoprimenti superiori a 2.1 ML. Le barre d'errore sono date dalle deviazioni standard calcolate sui valori di rugosità misurati in varie zone della superficie rispetto a un dato ricoprimento.

Un'altro aspetto legato alle proprietà morfologiche del sistema studiato è l'anda-

mento della rugosità superficiale in funzione del numero di layer depositati (Figura 3.8). Il procedimento di misura della rugosità consiste nella registrazione del profilo della superficie ottenuto lungo una determinata linea o area di scansione. Dopo aver calcolato l'altezza media di questo profilo, si determina la rugosità come il valore quadratico medio delle altezze relative di ogni punto rispetto a tale media. Per l'interpolazione dei dati sperimentali sono state utilizzate due rette con coefficienti lineari diversi per tenere conto del cambio di pendenza che si osserva per ricoprimenti maggiori di 2.1 ML. Questa variazione di pendenza coincide con la transizione alla fase bcc del ferro; l'andamento della rugosità della superficie risente quindi del cambiamento indotto da tale transizione nelle proprietà morfologiche del film. Come è stato notato nella discussione delle immagini STM riprodotte precedentemente, infatti, per ricoprimenti elevati la crescita non avviene più layer by layer non ideale, bensì si osserva la formazione di cristalliti su tutta la superficie investigata.

3.2 Proprietà di crescita e composizione dei film di Fe

L'analisi delle proprietà di crescita dei film di ferro depositati sulla superficie (111) ricostruita dell'oro si pone due obiettivi principali: il primo è quello di identificare i meccanismi fisici che stanno alla base del fenomeno della crescita del film; il secondo è la determinazione della composizione chimica dello strato superficiale che permette di valutare la presenza di eventuali impurezze e di stimare l'intermixing tra il materiale del substrato e quello depositato. Il paragrafo si divide quindi in due parti: nella prima i risultati sperimentali relativi ai vari ricoprimenti sono stati messi a confronto con alcuni modelli teorici, mentre nella seconda parte sono state riportate le misure di spettroscopia Auger che hanno permesso di individuare gli elementi chimici presenti sulla superficie. Inoltre, l'analisi dell'andamento dell'intensità del segnale AES per i picchi caratteristici relativi al substrato e al film depositato ha fornito uno strumento utile alla comprensione del fenomeno dell'intermixing tra i due materiali.

Per realizzare un modello teorico che approssimi nel modo migliore la crescita del sistema considerato si deve tener conto dei fenomeni fisici che intercorrono durante la deposizione del film. Quando un atomo evaporato incide su un substrato, se non rievapora immediatamente, può diffondere sulla superficie e successivamente essere adsorbito su un particolare sito di nucleazione. Il modello che fornisce l'approssimazione migliore per questo sistema è quello della crescita con diffusione [60]. Questo modello porta però a un sistema di equazioni differenziali lineari tutte accoppiate tra loro che è possibile risolvere solo numericamente. L'applicazione di questo modello sarà oggetto di sviluppi futuri; in questo lavoro di tesi sono stati valutati invece due modelli più semplici.

Supponendo una crescita layer by layer perfetta, ogni atomo di ferro depositato andrebbe a collocarsi sull'ultimo layer incompleto fino a quando esso non si completa; in questo modello la diffusione è molto elevata e un atomo può scendere da uno step con grande facilità [60]. Sia θ_n il coverage del layer nell' n -esimo livello e θ la quantità di ferro totale depositata sulla superficie espressa in monolayer. Per un dato θ , la situazione è

la seguente:

$$\theta_n = \begin{cases} 1 & n < \theta \\ \theta - n & \theta \leq n < \theta + 1 \\ 0 & n \geq \theta + 1 \end{cases} \quad (3.1)$$

Questo modello risulta troppo semplificato per poterlo applicare al sistema studiato, poiché non riesca a spiegare la situazione reale vista nei risultati sperimentali. Infatti, come messo in evidenza nel Par. 3.1, in tutti i casi presi in esame la formazione di un layer comincia quando il precedente non è ancora del tutto completo. In Figura 3.9 viene mostrato un confronto tra l'andamento sperimentale e quello previsto dal modello di crescita layer by layer; si nota come questo modello è inadeguato a descrivere la situazione reale.

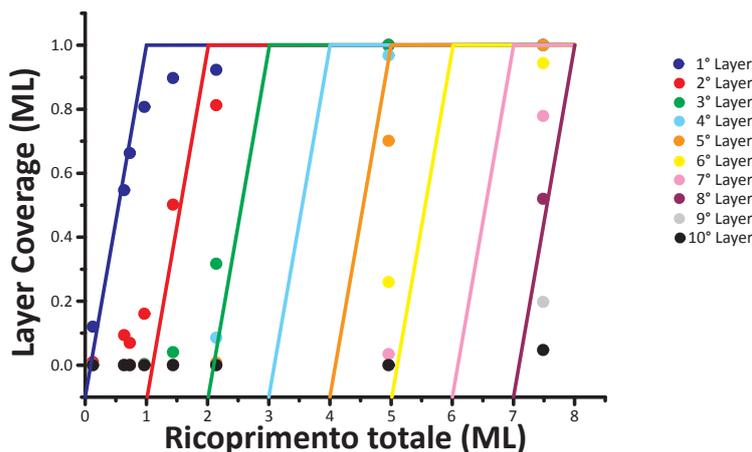


Figura 3.9: Grafico sull'andamento sperimentale (punti) e quello previsto dal modello di crescita layer by layer (curva continua) dei coverage di ogni layer in funzione del ricoprimento totale.

Un modello che approssima in modo più accurato il comportamento sperimentale della crescita del film studiato è quello della crescita non diffusiva. In questo modello, l'ipotesi fondamentale è che quando un atomo incide su una porzione esposta di un layer allora quell'atomo è confinato su quel layer. L'attraversamento del bordo di uno step non è previsto. Queste restrizioni severe permettono di derivare una semplice equazione lineare ricorsiva sulla dinamica di deposizione, come spiegato nel lavoro di Cohen *et al.* [60], di cui sotto viene riportata, per semplicità, solo la soluzione:

$$\theta_n = 1 - e^{-\theta} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{\theta^j}{j!} \quad (3.2)$$

In Figura 3.10 sono mostrati i coverage dei layer ricavati dai risultati sperimentali per alcuni ricoprimenti totali considerati. L'andamento di queste distribuzioni è stato confrontato con quello corrispondente alle distribuzioni date dal modello di crescita non diffusiva, calcolate grazie all'Eq. 3.2. L'ultimo grafico relativo ai ricoprimenti elevati (7.5 ML) riporta i dati a partire dall'ultimo layer considerato incompleto, rispettivamente il quarto e il sesto (come visto all'inizio del Par 3.1). Per maggiore chiarezza è stato tracciato in Figura 3.11 un grafico che riporta l'andamento sperimentale e teorico del coverage di ogni layer in funzione del ricoprimento totale.

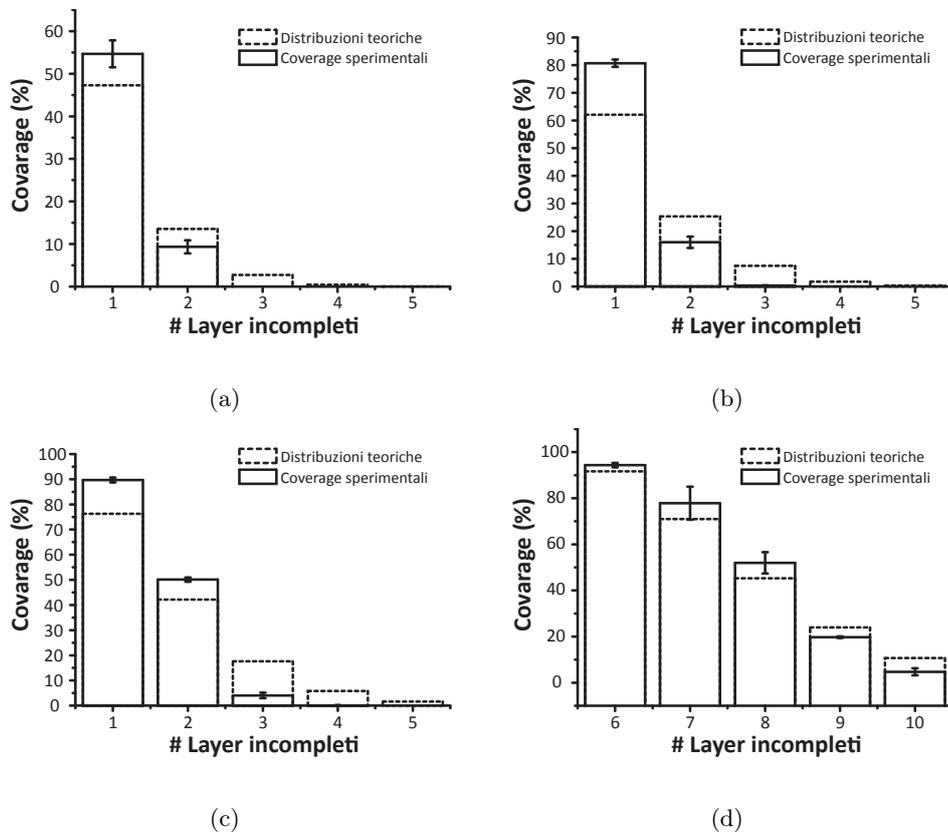


Figura 3.10: Grafici dei coverage dei vari layer a diversi ricoprimenti totali: (a) 0.65 ML, (b) 1 ML, (c) 1.5 ML e (d) 7.5 ML. I dati sperimentali (linea continua) sono stati messi a confronto con l'andamento delle distribuzioni corrispondenti al modello di crescita non diffusiva (linea tratteggiata). Per 5 ML e 7.5 ML il conteggio è stato fatto partire dal primo layer considerato ancora incompleto. Come barre d'errore si sono considerate le deviazioni standard calcolate sui valori di coverage misurati in diverse zone della superficie rispetto a un dato ricoprimento.

In entrambe le figure si nota come in una prima fase, fino a quando il layer non è a circa metà dal suo completamento, l'andamento teorico costituisce una sovrastima dei dati sperimentali, mentre in una seconda fase questo andamento ha un valore inferiore rispetto a quello ottenuto dalle misure. Ad esempio, il ricoprimento relativo al secondo layer è minore rispetto a quello previsto dal modello fino a coverage totali pari a 1 ML; dopo 1.5 ML, il secondo layer occupa più del 50% della superficie esposta e,

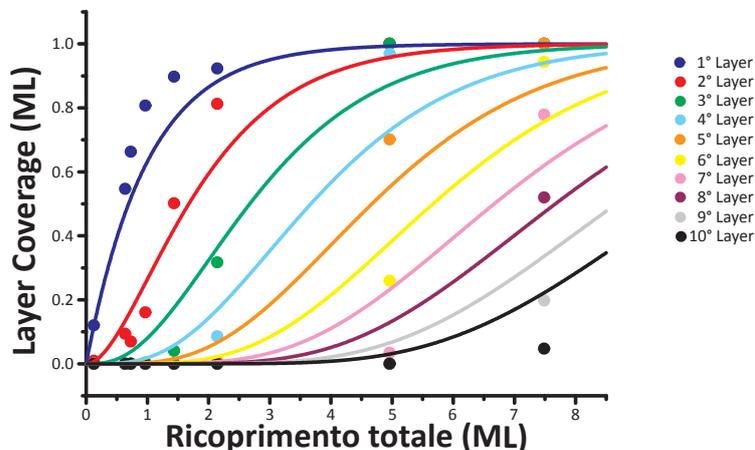


Figura 3.11: Grafico sull'andamento sperimentale (punti) e quello previsto dal modello di crescita non diffusiva (curva continua) dei coverage di ogni layer in funzione del ricoprimento totale. Si nota come nella prima fase la distribuzione teorica sovrastima il coverage reale, mentre nella seconda il valore atteso teoricamente risulta essere inferiore a quello sperimentale.

in questo caso, la distribuzione teorica è una sottostima del valore realmente misurato. La spiegazione di questo comportamento va ricondotta al fatto che, a causa dell'ipotesi stringente sull'assenza del trasporto di massa tra layer diversi, il modello di crescita non diffusiva risulta un'ottima approssimazione solo nel caso di crescita a basse temperature o con alti ratei di deposizione. Se si vuole ottenere un modello più accurato è quindi necessario quindi considerare, tra le ipotesi iniziali, la possibilità di diffusione da parte degli atomi adsorbiti.

Per caratterizzare ulteriormente le proprietà di crescita dei film di ferro sono state effettuate delle misure di spettroscopia Auger, grazie alle quali è stato possibile individuare le specie chimiche presenti nello strato superficiale del sistema studiato. Infatti, quando un atomo viene colpito da un elettrone (o da un'altra particella) con energia tra i 2 keV e i 50 keV, un elettrone di core può venire espulso, creando una lacuna in un orbitale interno (ad es. $1s$). Di conseguenza, l'atomo rimane in uno stato eccitato, e la lacuna di core viene riempita da un elettrone degli orbitali esterni. In questa situazione l'atomo possiede energia in eccesso, che può essere liberata sotto forma di raggi X (ovvero fotoni), oppure emettendo un elettrone degli orbitali più esterni, detto elettrone Auger. Gli elettroni Auger sono emessi con energie cinetiche che dipendono dagli elementi chimici presenti nel campione. Questi elettroni devono attraversare una certa quantità di materiale prima di uscire dal cristallo o dal film, quantità che varia a seconda della zona in cui l'elettrone è stato emesso. Quindi, indipendentemente dal modo di eccitazione e dal tipo di materiale attraversato, l'intensità I del segnale osservato dipende dal libero cammino medio degli elettroni a una particolare energia e dalla quantità di materia che essi devono penetrare. A causa dell'interazione relativamente forte con la materia, il libero cammino medio λ di ogni elettrone è dell'ordine di pochi

Ångstrom (Figura 3.12); perciò, solo gli elettroni provenienti dai layer più superficiali contribuiscono al segnale AES che viene rilevato. È per questo motivo che le informazioni estratte da una misura di spettroscopia Auger si riferiscono principalmente allo strato superficiale del sistema investigato, per una profondità di analisi che non supera mai i 3 nm. Oltre alla determinazione delle specie chimiche presenti, le misure AES effettuate hanno permesso di valutare il fenomeno dell'intermixing del ferro con l'oro grazie a un'analisi che ha messo in relazione l'intensità dei picchi caratteristici del substrato e dei layer depositati con il ricoprimento totale.

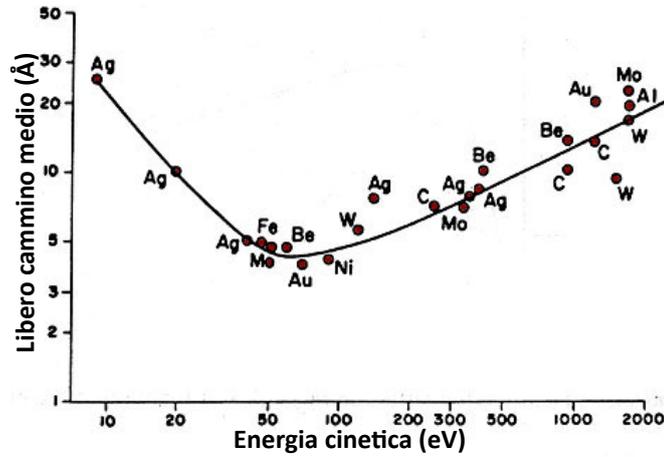


Figura 3.12: Grafico sull'andamento del libero cammino medio dell'elettrone in funzione dell'energia cinetica posseduta. Si può osservare come tale valore sia del tutto indipendente dal tipo di materiale attraversato (da Ref. [61]).

Nel caso più semplice della crescita layer by layer, si possono facilmente ricavare due equazioni riferite all'intensità del picco relativo al substrato e al film dopo aver depositato una quantità pari a θ_{tot} monolayer di ferro. Le due equazioni vengono riportate di seguito:

$$\frac{I^S}{I_0^S} = e^{(-\theta_{tot}d/\lambda)} \tag{3.3}$$

$$\frac{I^F}{I_\infty^F} = 1 - e^{(-\theta_{tot}d/\lambda)} \tag{3.4}$$

dove I_0^S indica l'intensità del picco relativo al substrato pulito, mentre I_∞^F si riferisce all'intensità ottenuta per il ferro bulk [24].

In Figura 3.13 sono mostrati tre esempi di spettri Auger per basse energie misurati sulla superficie dell'oro pulito e per deposizioni di ferro pari a 1 ML e 7.5 ML. Le misure riportate sono le derivate del segnale originale. Questa scelta si deve al fatto che l'intensità dei picchi Auger è relativamente bassa; derivando il segnale, invece, è possibile accentuare la loro presenza. Per questo motivo per confrontare l'ampiezza dei vari picchi non è stata calcolata l'area sottostante ad essi, bensì sono state considerate

le loro altezze, intese come la differenza tra il massimo e il minimo relativi.

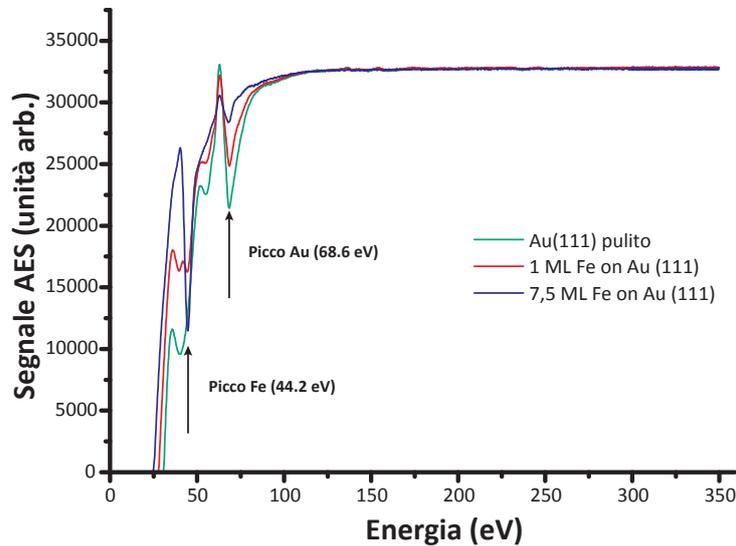


Figura 3.13: Spettro Auger della superficie dell'oro pulito e per diverse quantità di ferro depositate. All'aumentare del tempo di deposizione il picco NVV dell'oro diminuisce e quello del ferro aumenta. Si nota che il picco dell'oro è presente anche per ricoprimenti pari a 7.5 ML dove lo spessore del ferro che ricopre completamente la superficie è pari a circa 11 Å (corrispondenti ai cinque layer che si sono considerati completi).

Prima di passare al confronto tra i risultati sperimentali e l'andamento teorico visto nelle Eq. 3.3 e 3.4, si deve realizzare una rimozione del fondo dalle curve ottenute con la spettroscopia Auger. A basse energie, i principali picchi rilevati sono quello della transizione NVV dell'oro a 68.6 eV e quello della transizione MVV del ferro a 44.2 eV, entrambi valori riscontrati in letteratura [62]; non è stata riscontrata invece la presenza di altri picchi relativi a materiali diversi da quelli sopra citati. Come è lecito aspettarsi, all'aumentare del tempo di deposizione il picco del ferro aumenta, contrariamente a quello dell'oro. Per rimuovere il fondo da queste curve è stata effettuata un'operazione di media su tutti gli spettri Auger acquisiti. Il risultato di tale media è stato poi interpolato con una curva esponenziale e per ogni energia è stato sottratto allo spettro il valore corrispondente della curva interpolante. In Figura 3.14, viene mostrato un grafico esplicativo del metodo sopra descritto, assieme agli spettri Auger risultanti dall'applicazione di tale metodo.

Ad alte energie lo spettro del ferro presenta una serie di picchi; essi sono relativi alla transizione LVV e compaiono per tre diverse energie: 594.2 eV, 646.6 eV e 699 eV. In questo caso, la rimozione del fondo è stata fatta a partire dall'interpolazione di ogni singola curva sperimentale, con un fit lineare che è stato poi sottratto alla curva di partenza. In Figura 3.15 viene presentata una spiegazione del metodo utilizzato, assieme a un esempio di curva a cui è stato sottratto il fondo. Non sono stati rilevati invece i picchi dell'oro, poiché l'energia degli elettroni incidenti necessaria a eccitare la transizione MVV dell'oro (attorno a 2000 eV) è maggiore rispetto a quella concessa dallo

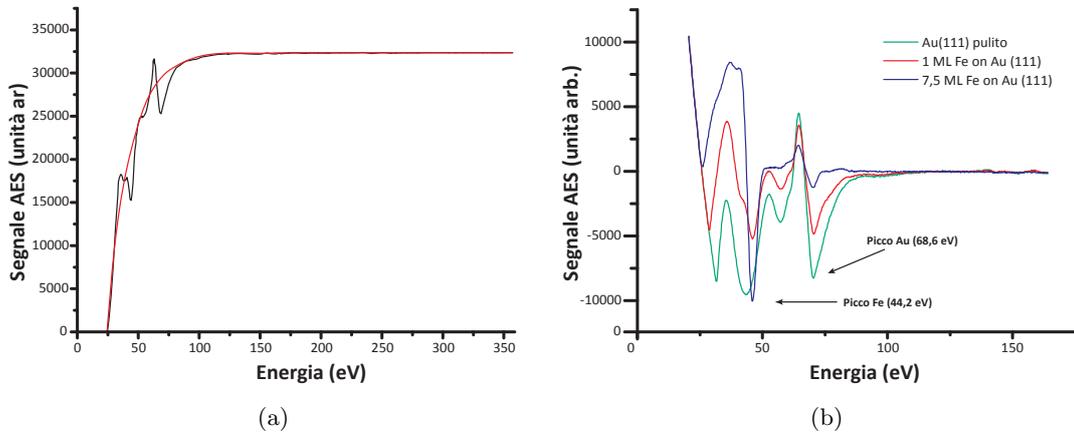


Figura 3.14: (a) Illustrazione del metodo usato per la rimozione del fondo dagli spettri Auger: in nero è rappresentata la media di tutte le curve sperimentali, in rosso, invece, l'esponenziale di interpolazione utilizzato. (b) Spettri Auger a cui è stato sottratto il fondo.

strumento utilizzato per questo lavoro. Anche in questo caso, come visto per le basse energie, non si è notata la presenza di picchi relativi ad altre specie chimiche diverse dal ferro e dall'oro.

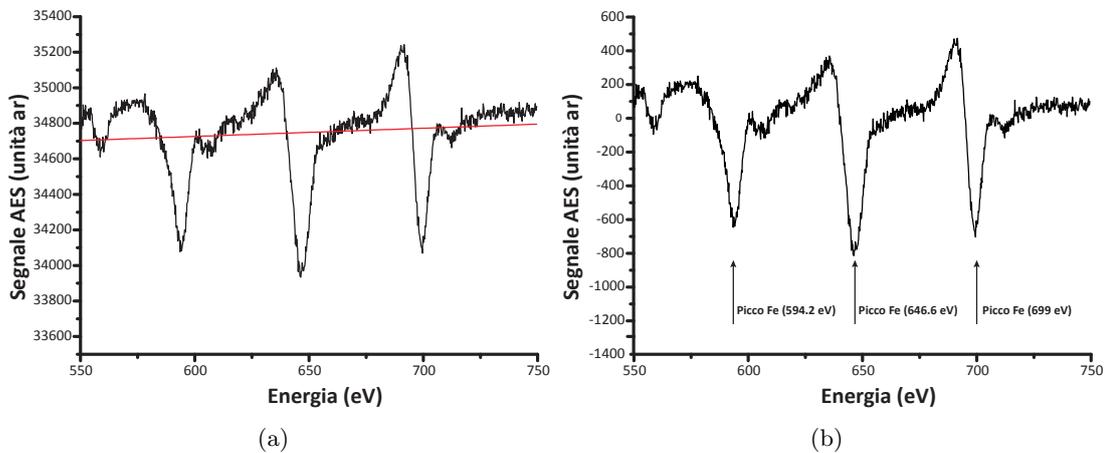


Figura 3.15: (a) Illustrazione del metodo usato per la rimozione del fondo dagli spettri Auger: in nero è rappresentato lo spettro relativo a 5 ML di ferro depositato, in rosso, invece, il fit lineare di interpolazione utilizzato. (b) Spettro Auger a 5 ML di ferro depositato a cui è stato sottratto il fondo. In figura sono indicati i picchi della transizione LVV del ferro.

Dopo aver rimosso il fondo da tutti gli spettri acquisiti, per ogni ricoprimento considerato si è calcolata l'altezza dei due picchi, valutata come la differenza tra il loro massimo e il loro minimo relativi nell'intorno dell'energia considerata. I valori relativi al picco dell'oro così ottenuti sono stati normalizzati rispetto all'intensità del picco rilevata per la superficie di oro pulito; nel caso del ferro, poiché non si è in possesso del valore dell'intensità del picco ottenuta sul ferro bulk, per la normalizzazione è stato

utilizzato il valore di saturazione ottenuto interpolando le altezze dei picchi non normalizzati con la curva esponenziale. Il risultato ottenuto è mostrato nelle Figure 3.16 e 3.17, dove i dati sperimentali sono stati interpolati con delle curve del tipo descritto nelle Eq. 3.3 e 3.4, con l'aggiunta, nella prima equazione, di una costante che tenesse conto di un'intensità non nulla del picco dell'oro all'infinito. Da queste curve è stato possibile ricavare il valore del libero cammino medio elettronico e confrontarlo con quello presente in letteratura che corrisponde a 4 Å per energie comprese tra 40 e 70 eV e a 11 Å per energie attorno a 650 eV (Figura 3.12).

A basse energie i risultati sperimentali relativi al picco dell'oro forniscono un valore per il libero cammino medio pari a 3 ± 0.3 Å, di poco inferiore rispetto a quello previsto; a temperatura ambiente, il sistema considerato non presenta quindi nessun fenomeno di intermixing tra i materiali appartenenti al substrato e al film deposito. Infatti, se alcuni atomi di oro fossero penetrati nei layer più superficiali del film di ferro, l'intensità del picco dell'oro dovrebbe diminuire più lentamente determinando un libero cammino medio maggiore rispetto a quello previsto. Inoltre, la curva relativa all'oro presenta un valore di saturazione non nullo ma pari a circa 0.25. Questo risultato potrebbe essere spiegato alla luce del cambiamento nella modalità di crescita del film di ferro. Infatti, prima della transizione alla fase bcc, il ferro presenta una crescita di tipo layer by layer non ideale caratterizzata da una rapida diminuzione del segnale AES. Dopo che la transizione è avvenuta, il ferro inizia a formare cristalliti che crescono sul substrato sottostante con una modalità che è più vicina al modello di crescita di isole; i cristalliti aumentano la loro dimensione normale alla superficie prima di completare un layer, e questo si traduce in una diminuzione piuttosto lenta della porzione di superficie che contribuisce al segnale Auger del substrato. Il fatto che l'intensità del picco dell'oro tenda ad un valore diverso da zero è da ricercarsi proprio in questo comportamento caratteristico del sistema considerato [24].

I risultati relativi ai picchi LVV del ferro (alte energie) forniscono dei valori del libero cammino medio elettronico che si attestano tutti attorno a 13 Å, misura maggiore di quella prevista (11 Å). Questa osservazione è però in disaccordo con quanto detto prima, poiché implicherebbe una penetrazione degli atomi di ferro nel substrato sottostante, determinando così un intermixing tra i due materiali. Tuttavia, lo scostamento del libero cammino medio trovato rispetto a quello teorico è molto piccolo, e questo permetterebbe ancora una volta di escludere la presenza di intermixing tra ferro e oro. Inoltre, poiché non si è in possesso dell'intensità dei picchi LVV ottenuti per il ferro bulk, la curva ottenuta potrebbe essere affetta da un errore dovuto alla normalizzazione.

Un caso particolare è quello della curva relativa al picco del ferro a basse energie. I risultati sperimentali hanno fornito infatti un valore del libero cammino medio pari a 13 ± 0.6 Å; non solo questo valore risulta diverso da quello trovato per la curva dell'oro, ma il fatto che esso sia maggiore rispetto a quello previsto implicherebbe l'esistenza di intermixing tra i due materiali. Tuttavia, questo risultato potrebbe essere affetto da errori dovuti principalmente a due fattori. Il primo coincide con quello visto per il caso dei picchi del ferro ad alte energie: la normalizzazione effettuata non è quella più

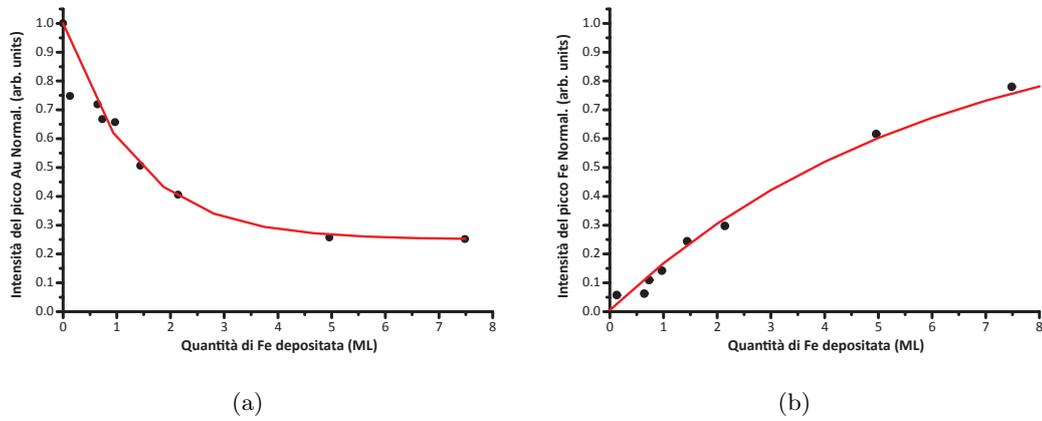


Figura 3.16: Grafici della variazione dell'intensità del picco (a) NVV dell'oro e (b) MVV del ferro in funzione della quantità di ferro depositata sulla superficie dell'oro. I punti rappresentano i dati sperimentali, mentre la linea continua in rosso indica la curva esponenziale usata per interpolazione.

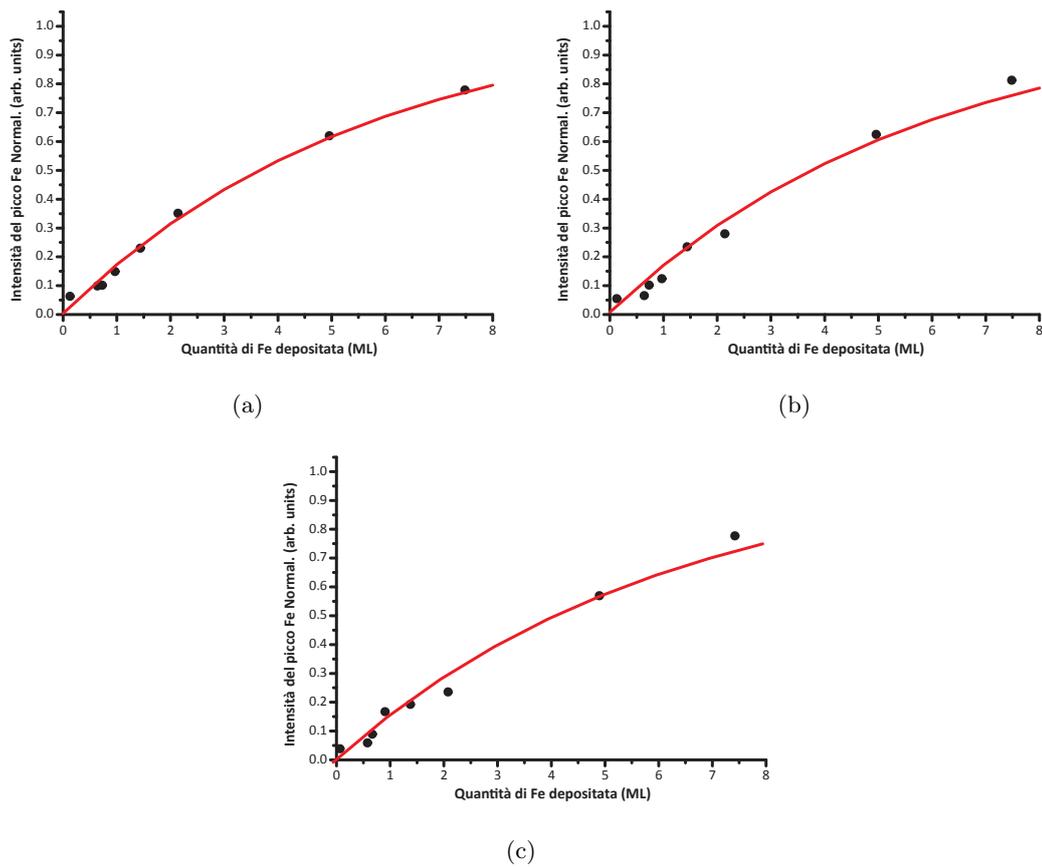


Figura 3.17: Grafici della variazione dell'intensità dei picchi del ferro alle energie di (a) 594.2 eV, (b) 646.6 eV e (c) 699 eV, in funzione della quantità di ferro depositata sulla superficie dell'oro. I punti rappresentano i dati sperimentali, mentre la linea continua in rosso denota l'esponenziale di saturazione utilizzato per interpolare tali dati. I liberi cammini medi trovati per ogni picco sono rispettivamente pari a $12.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$, $13 \pm 0.8 \text{ \AA}$ e $13.5 \pm 0.7 \text{ \AA}$.

accurata. Il secondo fattore di errore è dato dal posizionamento energetico del picco del ferro (Figura 3.13) in una zona in cui la variabilità del fondo è maggiore rispetto a quella del picco dell'oro.

I risultati sperimentali relativi alla spettroscopia Auger hanno permesso dunque di stabilire l'assenza di altre specie chimiche diverse dal ferro e dall'oro per i campioni considerati. Inoltre, grazie all'analisi delle intensità dei picchi caratteristici, è stato possibile escludere l'esistenza di un intermixing tra gli atomi del substrato e quelli del film depositato.

3.3 Proprietà elettroniche dei film di ferro

Come discusso nel Par. 2.5, in letteratura [4] sono state analizzate le proprietà elettroniche solo delle prime fasi di crescita del ferro sull'oro, quando il sistema è ancora costituito da isole separate tra di loro (ricoprimenti inferiori a 0.2 ML). Lo scopo di questo paragrafo è quello di investigare le proprietà elettroniche dei film di ferro al variare del coverage per caratterizzare il sistema in tutte le sue fasi mediante l'utilizzo della tecnica STS, analisi del tutto assente in letteratura.

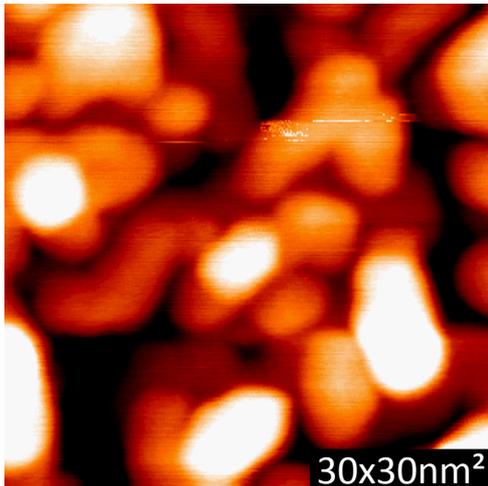
Grazie alle immagini STM acquisite e all'analisi delle distribuzioni dei ricoprimenti (Par. 3.1 e 3.2) è stato osservato come il sistema considerato è caratterizzato da una crescita di tipo layer by layer non ideale fino a coverage pari a 2.1 ML: il ferro inizia a formare un altro layer quando quelli sottostanti non sono ancora completi. In particolare, è stato riscontrato che il quarto layer di ferro cresce in fase bcc, diversamente dai layer precedenti che hanno una struttura fcc pseudomorfa all'oro. Per coverage elevati (5 e 7.5 ML) il sistema cambia del tutto: il ferro inizia a formare dei cristalliti in fase bcc che ricoprono completamente la porzione di superficie investigata e si osserva quindi una crescita di isole e non più layer by layer non ideale.

Per caratterizzare le proprietà elettroniche del sistema sono state acquisite sia le mappe di conducibilità differenziale sia le curve di spettroscopia locale. Le misure sono state tutte fatte a basse temperature poiché, in queste condizioni, buona parte degli effetti che rendono difficoltosa la misura (principalmente i fenomeni di drift termico e l'instabilità della punta e della superficie investigata) si attenuano. Perciò è stato utilizzato l'azoto liquido, che ha permesso di arrivare a temperature di circa 100 K. Per escludere ulteriormente gli effetti prodotti dalla struttura della punta si sono utilizzate due punte diverse, una in tungsteno e l'altra in cromo.

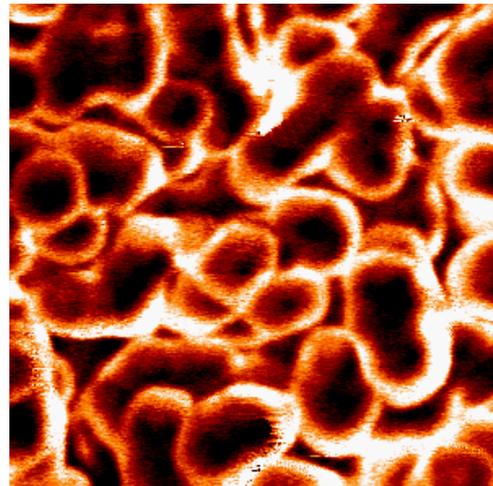
3.3.1 Analisi delle mappe di conducibilità differenziale

Le mappe di conducibilità differenziale sono state acquisite tutte a basse temperature (100 K). Di seguito verranno mostrate le immagini ritenute più significative. Queste mappe sono state utilizzate durante l'acquisizione degli spettri, poiché consentono di

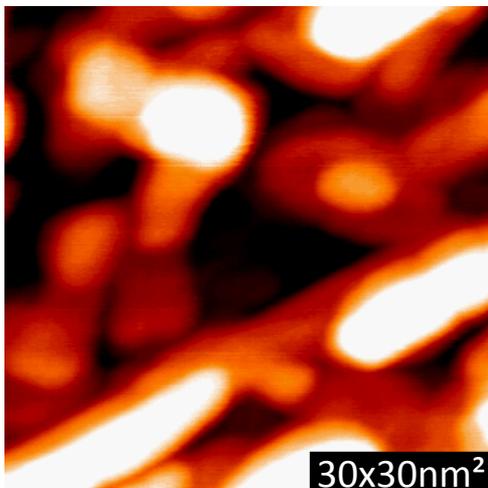
discernere con chiarezza i grani di cui un layer è costituito; ciò ha permesso di effettuare le misure di spettroscopia locale lontano dalle zone periferiche, nelle quali gli effetti di bordo diventano rilevanti.



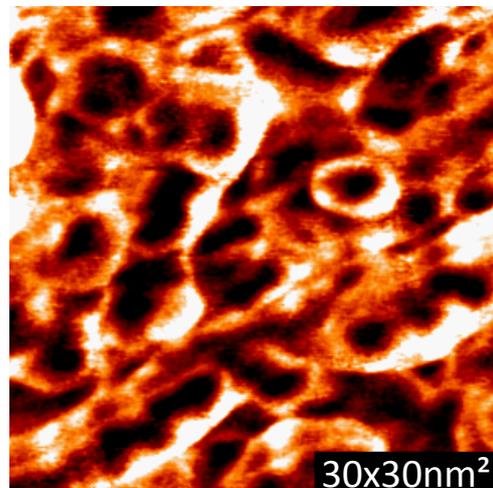
(a) Immagine STM ($V=1$ V, $I=0.2$ nA) di film di ferro depositati su oro (coverage ~ 2.1 ML)



(b) Conducibilità differenziale dell'immagine STM in Figura 3.18(a)



(c) Immagine STM ($V=0.8$ V, $I=1$ nA) di film di ferro depositati su oro (coverage ~ 5 ML)



(d) Conducibilità differenziale dell'immagine STM in Figura 3.18(c)

Figura 3.18: Mappe di conducibilità acquisite a diversi ricoprimenti correlate con l'immagine STM di riferimento. Per bassi ricoprimenti si nota solamente una differenza di intensità tra il bordo e le zone centrali dei vari layer; per coverage pari a 5 ML si nota anche una modulazione spaziale lungo tutti i cristalliti.

In Figura 3.18 sono state riportate due mappe di conducibilità differenziali, riferite rispettivamente a ricoprimenti pari a 2.1 ML e 5 ML di ferro depositati; ogni mappa è stata correlata con l'immagine STM di riferimento. Nel primo caso la mappa di conducibilità è stata acquisita a 1 V e mostra come il quarto layer, a partire dal quale,

come visto precedentemente, il ferro inizia a crescere in fase bcc, non evidenzia nessuna caratteristica peculiare che lo possa distinguere dai layer sottostanti. Si nota come tutte le zone sono contraddistinte da una parte centrale di intensità inferiore rispetto a quella rivelata sui bordi. Questo potrebbe essere dovuto principalmente al fatto che le zone ai bordi presentano un accumulo di stati maggiore rispetto al centro.

Per coverage più alti si osserva, oltre alla differenza di intensità tra bordo e zona centrale, una modulazione spaziale della LDOS lungo tutti i cristalliti. Questo potrebbe indicare che i cristalliti non sono formati da un unico grano, bensì da più grani fusi tra di loro all'aumentare della quantità di ferro depositata. Infatti, la presenza di zone caratterizzate da un accumulo di stati all'interno dei cristalliti può essere interpretata come un residuo dei bordi appartenenti ai singoli grani che si sono successivamente fusi assieme.

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. 1.4), che entra in gioco nell'espressione della dI/dV attraverso il coefficiente di trasmissione T . Pertanto una diversa intensità potrebbe essere influenzata da una differenza di tale distanza. Se così fosse, però, dovremmo osservare due zone dal colore diverso, rispettivamente per il bordo destro e sinistro di un'isola. Tuttavia, il fatto che questi due bordi siano di intensità pressoché uguale avvalorava l'ipotesi precedentemente discussa.

3.3.2 Proprietà spettroscopiche locali dei film di ferro

Per caratterizzare le proprietà elettroniche del sistema preso in considerazione sono state acquisite anche le curve di spettroscopia locale. A tale proposito, le mappe di conducibilità acquisite durante la misura hanno consentito di discernere i grani di cui un layer è costituito, e di effettuare la misura di spettroscopia lontano dalle zone periferiche. L'analisi affrontata si propone tre scopi principali. Il primo è quello di determinare le differenze nelle LDOS del ferro in relazione al layer di appartenenza e al ricoprimento totale nelle prime fasi di crescita (fino a 2.1 ML); in questo caso, le curve dI/dV presentate sono state ottenute da una media di molti spettri acquisiti su diverse zone appartenenti allo stesso layer, in modo da eliminare il rumore di fondo. Il secondo obiettivo è quello di investigare le proprietà elettroniche in posizioni diverse all'interno di un'isola dello stesso layer in modo da stabilire la presenza di eventuali difformità negli spettri acquisiti. Infine, sono state rilevate le curve dI/dV per ricoprimenti elevati (5 e 7.5 ML), al fine di determinare le proprietà elettroniche del film di ferro in fase bcc. Tutti gli spettri riportati non sono stati normalizzati, poiché l'intervallo energetico considerato è piccolo (da -1.4 eV a 1.4 eV) e l'altezza dei picchi rivelati sufficientemente grande.

In Figura 3.19 sono riportati i risultati ottenuti per ricoprimenti inferiori a 1 ML: in questo caso sono state acquisite le curve dI/dV relative al primo e al secondo layer (ultimo layer esposto) in modo da confrontarle. La forma degli spettri è molto simile ma la posizione dei due picchi è leggermente modificata: infatti, per il primo layer il

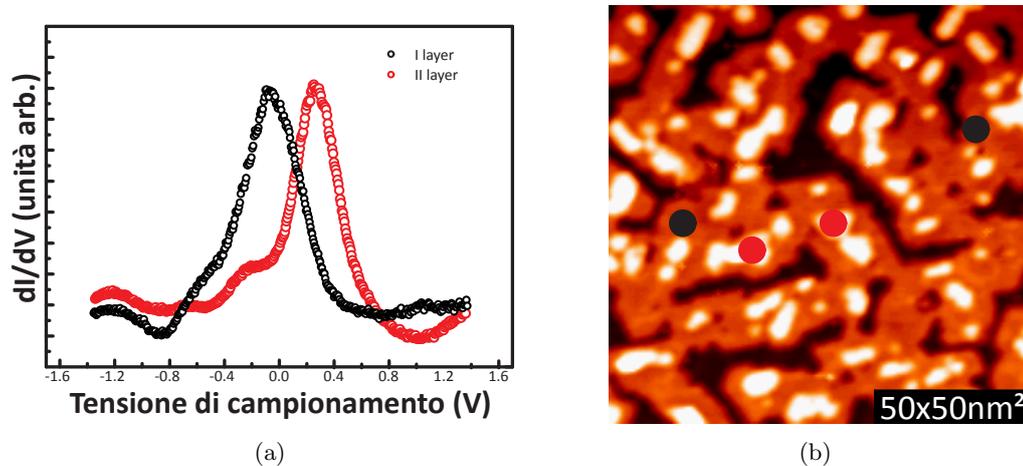


Figura 3.19: (a) Confronto fra le curve della dI/dV effettuate su zone appartenenti al primo e al secondo layer per ricoprimenti inferiori a 1 ML di ferro depositato. (b) Immagine STM di riferimento.

picco si trova poco al di sotto del livello di Fermi (-0.06 eV), mentre per il secondo layer il picco è centrato a circa 0.2 eV e rappresenta uno stato non occupato. Calcoli teorici [4] hanno dimostrato che l'origine di questo picco è da ricercare nell'ibridazione tra gli stati d_{z^2} minoritari del Fe e quelli sp dell'Au.

Lo spostamento energetico osservato per il secondo layer potrebbe essere dovuto a due cause. Innanzitutto bisogna considerare che primo e secondo layer sono due sistemi diversi, in quanto il primo si interfaccia direttamente con l'oro, mentre il secondo è supportato su uno strato di ferro sottostante. Inoltre, bisogna tener conto anche delle dimensioni del secondo layer rispetto al primo: se il primo, infatti, si estende su porzioni molto ampie della superficie, il secondo è ridotto a isole più piccole. Gli effetti di confinamento o di bordo possono essere quindi il motivo dello spostamento del picco del ferro verso energie maggiori.

La stessa analisi è stata fatta per ricoprimenti pari a 1.5 ML, per i quali, come mostrato nel Par. 3.1, il ferro cresce su tre layer diversi. In figura 3.20 si può facilmente notare come i picchi relativi al primo e al secondo layer siano pressoché identici: entrambi sono centrati ad energie poco minori di zero (circa -0.1 eV). Al contrario, il terzo layer è centrato attorno a 0.75 eV, con una piccola spalla al livello di Fermi.

La posizione del picco relativo al primo layer non è cambiata significativamente rispetto al caso visto in precedenza (Figura 3.19). Il secondo layer, invece, risulta centrato a energie negative, diversamente da prima. Per capire questo comportamento bisogna considerare che il sistema in questione è cambiato: infatti, non solo le dimensioni del secondo layer sono aumentate e, conseguentemente, gli effetti di confinamento diminuiti, ma la presenza stessa di un ulteriore layer sopra ad esso (il terzo) potrebbe influenzare le sue proprietà elettroniche. Infine, per quanto riguarda il terzo layer, ancora una volta si è di fronte alla situazione in cui l'ultimo layer esposto, diversamente da quelli che

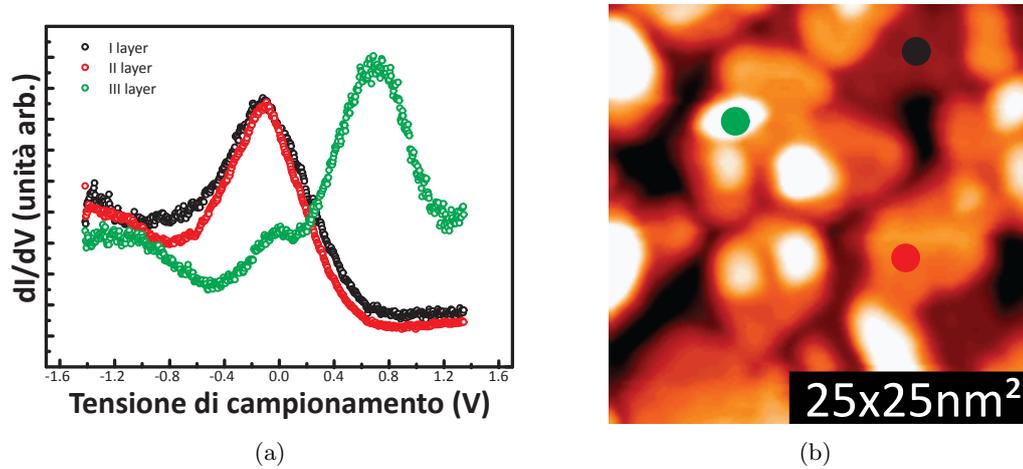


Figura 3.20: (a) Confronto fra le curve della dI/dV effettuate su zone diverse appartenenti allo stesso layer per ricoprimenti pari a 1.5 ML di ferro depositato. L'immagine STM riporta un'esemplificazione di quello che si è considerato primo, secondo e terzo layer. (b) Immagine STM di riferimento.

sono già in fase di completamento, presenta uno shift verso energie positive. Anche in questo caso valgono le ipotesi fatte precedentemente (effetti di confinamento dovuti alla dimensione e sistema diverso da quelli sottostanti).

Come visto nel Par. 3.1 per ricoprimenti pari a 2.1 ML di ferro, con l'inizio della crescita del quarto layer comincia la transizione alla fase bcc. Gli spettri relativi alle zone del secondo e del terzo layer presentano un picco attorno ad energie negative (-0.2 eV), mentre il picco del quarto layer si trova spostato verso energie positive. In Figura 3.21 sono riportati i risultati ottenuti per questo ricoprimento.

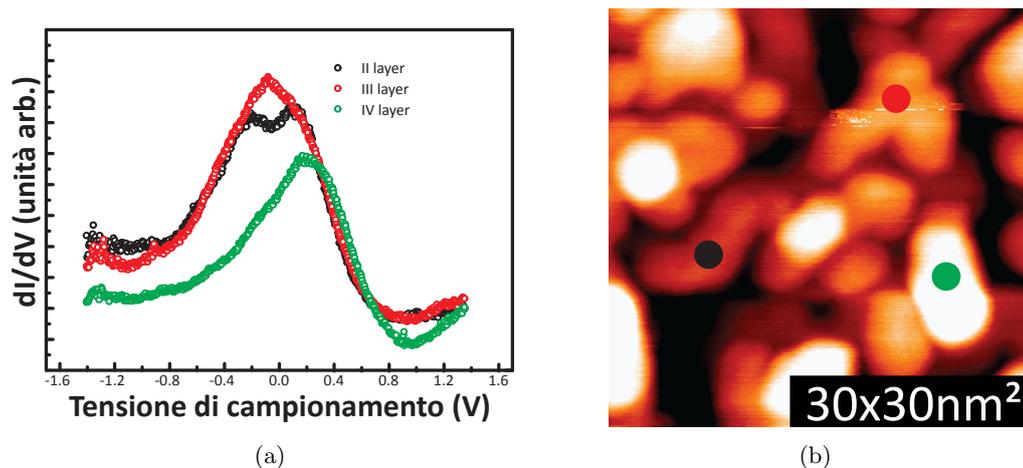


Figura 3.21: (a) Confronto fra le curve della dI/dV effettuate su zone diverse appartenenti allo stesso layer per ricoprimenti pari a 2.1 ML di ferro depositato. (b) L'immagine STM riporta un'esemplificazione di quello che si è considerato secondo, terzo e quarto layer.

Seguendo il ragionamento visto per ricoprimenti pari a 1 ML e 1.5 ML, anche in questo caso l'aumento delle dimensioni e la comparsa di un'ulteriore layer sopra al terzo possono aver determinato uno shift del picco a energie negative. Lo spettro del quarto layer (ultimo layer esposto), al contrario di quello del secondo e del terzo layer, presenta ancora una volta uno stato localizzato negli stati non occupati. L'origine di questa differenza è da ricercarsi non solo nelle dimensioni ridotte del quarto layer, ma anche nel fatto che il quarto layer costituisce un sistema diverso dai layer sottostanti, poiché è supportato sul terzo layer del film di ferro. Tutti questi fattori possono influenzare le proprietà elettroniche del quarto layer.

Un altro aspetto importante legato alla caratterizzazione delle proprietà spettroscopiche locali dei film di ferro depositati su Au(111) è quello legato agli spostamenti energetici rilevati nelle curve dI/dV quando queste vengono acquisite in posizioni differenti su uno stesso layer. A questo proposito, si riporta in Figura 3.22 un confronto tra spettri ottenuti su diverse zone di un'isola del secondo layer e relativi a un coverage di 1.5 ML di ferro depositati. Tutti i picchi si trovano attorno al livello di Fermi ma, mentre quello della zona destra è centrato a 141 meV, quelli delle altre zone sono spostati a energie leggermente negative (circa -10 meV).

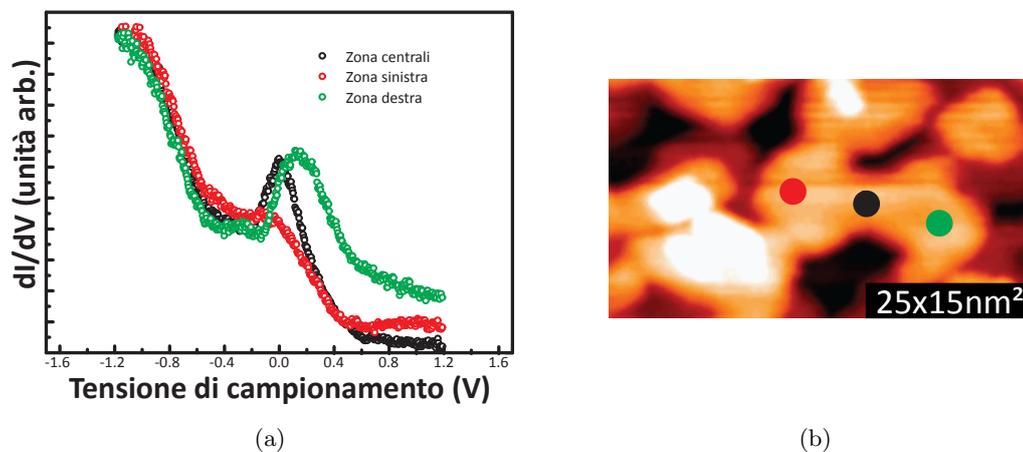


Figura 3.22: (a) Confronto fra le curve della dI/dV effettuate su zone diverse appartenenti ad un'isola di secondo layer per ricoprimenti pari a 1.5 ML di ferro depositato. (b) Immagine STM di riferimento.

Questo spostamento potrebbe essere imputato, in prima analisi, a un'influenza indiretta della superstruttura dell'oro. Come illustrato nel Par. 2.2, infatti, la superficie dell'oro presenta delle zone fcc e hcp, separate da creste, che hanno un diverso parametro reticolare; il legame Fe-Fe del primo layer cambia a seconda del fatto che il ferro si depositi su una zona piuttosto che su un'altra e questo influenza le proprietà elettroniche del layer [4]. A sua volta, il ferro del secondo layer potrebbe essere caratterizzato da un parametro reticolare diverso a seconda della posizione che esso ricopre sul primo layer e, quindi, della distanza interatomica degli atomi sottostanti. Da ciò deriverebbe lo spostamento verso energie positive osservato in alcune zone del secondo layer. Nel lavoro di

Bulou *et al.* [56], le misure ottenute mediante diffrazione di raggi X hanno mostrato la coesistenza di due fasi del ferro per ricoprimenti compresi tra 0.8 ML e 3.0 ML, entrambe fcc ma con due parametri reticolari diversi, rispettivamente 2.72 Å e 2.58 Å. Queste due fasi presentano dunque una variazione della lunghezza del legame del ferro pari a 0.14 Å. I risultati ottenuti nel lavoro di Donati *et al.* [4], relativi alle proprietà elettroniche del ferro appartenente alle isole di primo layer, hanno mostrato una dipendenza lineare della posizione energetica del picco dalla distanza del legame Fe-Fe, con una costante di proporzionalità pari a 0.78 eV/Å. Se si suppone che questo risultato sia valido anche per le isole del secondo layer, a una variazione di 0.14 Å dovrebbe corrispondere uno spostamento del picco in energia di 120 meV; sperimentalmente si osserva invece uno shift pari a 150 meV in ricoprimenti di 1.5 ML (Figura 3.22), valore comunque molto vicino a quello previsto. Questo dato avvalora ulteriormente l'ipotesi secondo la quale la lunghezza del legame del ferro del secondo layer varia all'interno della stessa isola; questa variazione è dovuta all'influenza indiretta della superstruttura dell'oro del substrato.

Ad alti ricoprimenti (5 ML e 7.5 ML) la collocazione energetica del picco caratteristico risulta essere poco influenzata dalla posizione spaziale in cui lo spettro è stato acquisito, sia che essa appartenga alle zone centrali dei cristalliti investigati sia che si tratti di una posizione prossima al bordo. Inoltre, la posizione del picco non dipende più dal layer di appartenenza. In questo caso, quindi, è stato possibile mediare su tutte le curve STS acquisite, e sono state ottenute due curve centrate rispettivamente a -0.3 eV, nel caso di 5 ML di ferro depositati, e a -0.45 eV, nel caso dei 7.5 ML. Nella Figura 3.23(a) è riportato il confronto tra gli spettri dei due ricoprimenti citati.

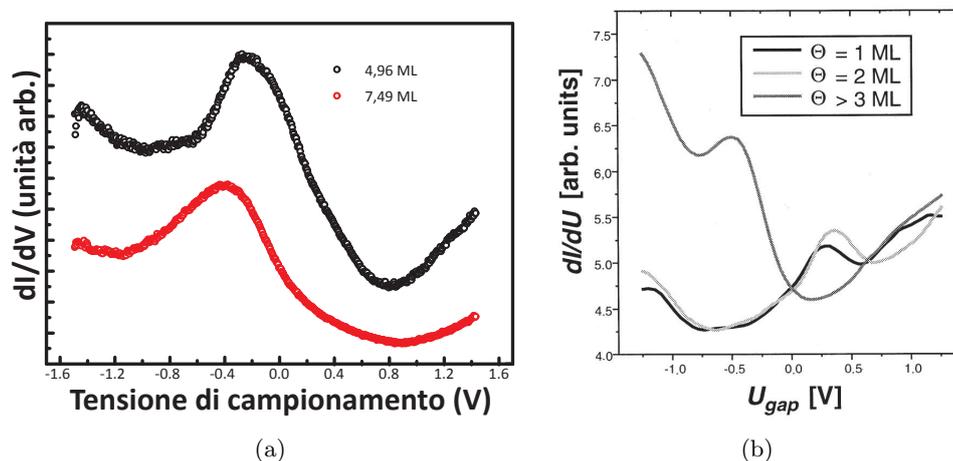


Figura 3.23: (a) Confronto fra le curve della dI/dV effettuate su zone diverse per ricoprimenti pari a 5 ML e 7.5 ML di ferro depositato sulla superficie dell' Au(111): entrambe le curve sono state ottenute mediando molti spettri acquisiti in zone differenti. (b) Confronto fra le curve della dI/dV effettuate su zone diverse per ricoprimenti pari a 1 ML e 2 ML e maggiori di 3 ML di ferro depositato sulla superficie del W(110) (da Ref. [63]).

In letteratura non è presente nessuno studio sull'analisi delle proprietà elettroniche né del ferro in fase bcc, né di film di ferro depositato su superfici (111) come quella

dell'oro, né della superficie (110) del ferro. Il lavoro che più si avvicina al caso studiato in questa tesi, e come tale può essere utilizzato per un confronto, è quello effettuato da Bode *et al.* [63] per il sistema Fe/W(110). In Figura 3.23(b) è stato riportato il grafico relativo alle curve dI/dV effettuate sul ferro depositato su W(110) a diversi ricoprimenti. In questo sistema, per coverage maggiori di 3 ML il ferro inizia a crescere nella sua fase stabile (bcc). A questi ricoprimenti, lo spettro del ferro possiede un picco centrato a -0.5 eV, valore molto vicino a quelli trovati per il nostro sistema.

In conclusione, l'analisi effettuata sulle proprietà elettroniche di film di ferro depositati su Au(111) ha portato a tre risultati fondamentali. Innanzitutto è stato notato come il picco del ferro dell'ultimo layer esposto sia posizionato attorno a energie positive, al contrario del ferro dei layer sottostanti che presenta uno stato localizzato negli stati occupati (energie negative). È stato ipotizzato che questo comportamento sia dovuto alla dimensione ridotta delle isole dell'ultimo layer esposto, la quale renderebbe significativi gli effetti di confinamento e di bordo che sarebbero i responsabili dello shift a energie maggiori. Inoltre, bisogna considerare il fatto che ogni layer è un sistema diverso dagli altri layer, poiché si interfaccia su sistemi a loro volta diversi: anche questo fattore potrebbe influenzare le proprietà elettroniche del ferro. Gli effetti di confinamento sono però quelli che determinano maggiormente questo spostamento: prova ne sia il fatto che il picco del quarto layer, che inizia a crescere con una struttura bcc per ricoprimenti pari a 2.1 ML, è centrato a energia positiva, contrariamente a quanto visto nei cristalliti in fase bcc per coverage elevati (5 e 7.5 ML); indipendentemente dalla struttura, quindi, le dimensioni del layer costituiscono il fattore che influenza maggiormente le proprietà elettroniche del film di ferro. Il secondo risultato importante è stato quello ottenuto dall'analisi degli spettri in funzione della posizione all'interno della stessa isola appartenente al secondo layer (Figura 3.22); in questo caso sono stati osservati dei picchi posizionati attorno a energie diverse a seconda della zona in cui lo spettro è stato acquisito. Questo risultato è spiegabile alla luce del fatto che il primo layer possiede una struttura e un parametro reticolare che dipendono dalla superstruttura dell'oro sottostante: in letteratura [4] è stato visto come un cambiamento della distanza interatomica comporti un cambiamento nelle proprietà elettroniche del ferro del primo layer. A sua volta, anche la struttura del secondo layer potrebbe quindi essere influenzata dalla struttura del layer sottostante diversa da zona a zona e, di conseguenza, possedere delle proprietà elettroniche differenti. Infine, l'analisi dello spettro del ferro in fase bcc per ricoprimenti pari a 5 e 7.5 ML, assieme al confronto con i risultati ottenuti per il ferro depositato su W(110) [63], hanno permesso di ipotizzare che il picco centrato attorno a -0.4 eV possa essere identificato con lo stato localizzato relativo al Fe(110).

Capitolo 4

Conclusioni e prospettive

Il lavoro svolto in questa tesi ha avuto come obiettivo principale l'applicazione delle tecniche di *microscopia e spettroscopia a scansione per effetto tunnel* (STM, STS) nello studio delle caratteristiche morfologiche, delle proprietà di crescita e delle proprietà elettroniche di film di ferro depositati per evaporazione termica sulla superficie di Au(111) ricostruita. L'utilizzo di queste tecniche in un apparato STM che lavora in condizioni di ultra alto vuoto, e che quindi previene la contaminazione dei campioni da agenti esterni, ha permesso di studiare le proprietà dei film nelle stesse condizioni in cui questi sono cresciuti. L'acquisizione di misure STS a bassa temperatura (100 K) ha permesso di studiare le proprietà elettroniche del sistema in condizioni favorevoli, sia per quanto riguarda la risoluzione energetica della misura, sia per quanto riguarda fenomeni di drift della punta e di instabilità di punta e campione. Inoltre, sono state effettuate misure di *diffrazione elettronica* (LEED) e di spettroscopia Auger: nella prima, lo scopo è stato quello di ottenere informazioni sulla simmetria della struttura superficiale; la tecnica AES ha permesso invece di ottenere informazioni sulla composizione chimica dello strato superficiale e di valutare la presenza del fenomeno di intermixing tra l'oro del substrato e il ferro depositato.

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 allineati 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, ideale per lo studio di sistemi magnetici nanostrutturati. Inoltre, i film di ferro depositati su oro hanno particolari proprietà elettroniche che rendono questo sistema interessante nello studio dei materiali utilizzati per la catalisi chimica.

Vi sono diversi esempi in letteratura di studi concernenti la morfologia e la crescita dei film di ferro depositati su oro [51, 54, 53]. Sono state anche studiate le proprietà elettroniche di questo sistema in riferimento alle prime fasi di crescita del film [4], quando il ferro forma delle isole allineate lungo la direzione $[11\bar{2}]$: in questa analisi è stato osservato come il picco della DOS superficiale del ferro vicino al livello di Fermi si sposti da energie negative a energie positive quando si passa da zone appartenenti al centro

delle isole a zone periferiche, dove la lunghezza del legame Fe-Fe risulta maggiore [56] a causa della superstruttura dell'oro sottostante. Calcoli numerici [4] hanno permesso di identificare proprio nel cambiamento del passo reticolare l'origine dello spostamento energetico di questo picco. In letteratura manca però un'analisi delle proprietà elettroniche del sistema considerato per quanto riguarda gli alti ricoprimenti (maggiori di 0.6 ML). In questo lavoro, quindi, sono state analizzate le proprietà morfologiche ed elettroniche del sistema in tutti i suoi stadi, a partire dalle prime fasi di crescita e coalescenza delle isole (attorno a 0.4 ML), dopo le quali il ferro comincia a formare un film sottile con una struttura fcc metastabile, pseudomorfa rispetto all'oro sottostante, per poi passare a una fase bcc (per ricoprimenti maggiori di 3 ML) propria del ferro a temperatura ambiente.

Per quanto riguarda le proprietà morfologiche del sistema, l'analisi delle immagini STM ha permesso di seguire l'evoluzione del film in tutti i suoi stadi di crescita, per ricoprimenti che vanno da 0.2 ML a 7.5 ML. Dopo una prima fase in cui le isole, inizialmente separate (fino a 0.2 ML), cominciano a coalescere lungo la direzione $[11\bar{2}]$, si è osservato che il secondo layer di ferro si forma quando il primo non ha ancora finito di completarsi (ricoprimenti maggiori di 0.6 ML): il film è caratterizzato quindi da una crescita layer by layer non ideale. Inoltre, il ferro si adatta inizialmente al substrato, crescendo in fase fcc; questa osservazione è stata supportata non solo da alcune considerazioni sulla forma triangolare o esagonale delle isole rivelata dalle immagini STM, dovuta alla simmetria esagonale dell'oro sottostante, ma anche dalle misure LEED, che per ricoprimenti fino a 1.5 ML hanno indicato una struttura superficiale immutata rispetto al caso della superficie di oro pulita. Il quarto layer di ferro comincia a formarsi per coverage attorno ai 2 ML; quest'ultimo layer, al contrario dei precedenti, si presenta sotto l'aspetto di isole piuttosto allungate, con una simmetria rettangolare propria del ferro nella sua fase stabile (bcc). L'analisi LEED ha permesso di avvalorare questa ipotesi: i punti della figura di diffrazione subiscono, infatti, un'allungamento dovuto alla presenza di celle di ferro in fase bcc con due orientazioni diverse rispetto alla cella esagonale dell'oro, denominate rispettivamente Nishiyama-Wassermann (NW) e Kurdjumov-Sachs (KS), che differiscono tra loro di soli $\pm 5.25^\circ$ [53]. Per ricoprimenti superiori a 5 ML la superficie investigata cambia completamente: la crescita smette di essere layer by layer non ideale e i cristalliti di ferro in fase bcc aumentano la loro dimensione normale alla superficie prima di completare un layer, comportamento che può essere modellizzato con una crescita di isole. Inoltre, è stata osservata che la lunghezza media di questi cristalliti aumenta all'aumentare della quantità di ferro depositato, come anche la rugosità superficiale. Le immagini LEED acquisite per ricoprimenti elevati (7.5 ML), infine, hanno evidenziato il fatto che la transizione alla fase bcc è avvenuta: l'allungamento dei punti della figura di diffrazione è molto più pronunciato in questo caso e paragonabile a quello ottenuto, per mezzo di simulazioni numeriche, nelle immagini LEED relative a questo sistema [53]. L'analisi STM non permette di determinare in che rapporto stiano le due orientazioni (NW e KS), poiché la rugosità della superficie del sistema per ricoprimenti elevati è tale da rendere impossibile l'acquisizione di immagini a risoluzione atomica che permettano di individuare la struttura dei cristalliti. Tuttavia, considerazioni di carattere energetico suggeriscono di attribuire la NW come maggioritaria a causa del

minore stress meccanico che indurrebbe nell'isola [53].

L'analisi delle proprietà di crescita del sistema ha portato a tre risultati principali. Il primo è quello legato all'individuazione dei meccanismi fisici che sono alla base del fenomeno di crescita di film di ferro depositato su oro: paragonando la distribuzione dei ricoprimenti dei vari layer con quella ottenuta da un modello di crescita non diffusiva, si è notato come questa sia insufficiente a spiegare il comportamento osservato sperimentalmente. La diffusione, dunque, è un fattore non trascurabile durante le varie fasi di crescita di tali sistemi. Gli altri due risultati ottenuti riguardano l'applicazione della tecnica AES al sistema considerato: i risultati sperimentali relativi alla spettroscopia Auger hanno permesso di stabilire l'assenza di altre specie chimiche diverse dal ferro e dall'oro per i campioni considerati. Inoltre, grazie all'analisi delle intensità dei picchi caratteristici in funzione del ricoprimento, è stato possibile escludere l'esistenza di un intermixing, a priori possibile, tra gli atomi del substrato e quelli del film depositato.

Per quanto riguarda le proprietà elettroniche dei film di ferro, il lavoro è stato suddiviso in due parti. Sono state innanzitutto analizzate le mappe di conducibilità differenziali acquisite a basse temperature (circa 100 K) e a bias diversi. Queste mappe sono state utilizzate durante l'acquisizione degli spettri, poiché hanno consentito di discernere con chiarezza i grani di cui un layer è costituito; ciò ha permesso di effettuare le misure di spettroscopia locale lontano dalle zone periferiche, nelle quali gli effetti di bordo diventano rilevanti. Dalle mappe di conducibilità differenziale è stato osservato come i bordi delle isole dei vari layer apparissero più intensi rispetto alle zone centrali per tutti i ricoprimenti e i bias considerati. Questo sta ad indicare che le zone ai bordi presentano una densità di stati (LDOS) maggiore rispetto al centro per tutte le energie (bias) considerate. Inoltre, a ricoprimenti elevati (5 ML e 7.5 ML), sono state osservate delle modulazioni spaziali della LDOS all'interno dei cristalliti, probabilmente dovuti alla fusione di grani più piccoli. 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. Pertanto, una diversa intensità potrebbe essere influenzata da una differenza di tale distanza.

Sono inoltre state acquisite curve di spettroscopia locale. È stato possibile sviluppare un'analisi della posizione dei picchi della DOS del ferro in funzione del layer di appartenenza e dei ricoprimenti esaminati. In particolare, per ricoprimenti inferiori a 2.1 ML, è stato osservato che il picco relativo all'ultimo layer esposto è sempre centrato attorno a energie positive, mentre per i layer sottostanti esso si posizionava poco al di sotto del livello di Fermi. Questo comportamento può essere spiegato se si considera che le dimensioni delle isole dell'ultimo layer esposto sono ridotte rispetto a quelle dei layer sottostanti: gli effetti di confinamento o di bordo, quindi, potrebbero essere la causa dello spostamento verso energie positive del picco dell'ultimo layer. Inoltre, lo spostamento in energia potrebbe essere spiegato alla luce del fatto che ogni layer è un sistema fisico con proprietà differenti, in quanto la sua superficie si interfaccia con sistemi sempre diversi. Tutte queste ipotesi potrebbero essere avvalorate da simulazioni numeriche del sistema che permetterebbero di interpretare l'origine fisica dello sposta-

mento osservato.

Un altro risultato importante sempre relativo alle proprietà spettroscopiche locali dei film di ferro è stato quello ottenuto in seguito all'analisi della posizione del picco in funzione della zona (appartenente allo stesso layer) in cui lo spettro viene acquisito. I risultati relativi a un'isola del secondo layer per ricoprimenti pari a 1.5 ML hanno mostrato come il picco può subire degli shift energetici all'interno della stessa isola. L'origine di questo spostamento potrebbe essere il cambiamento della struttura del ferro all'interno del secondo layer; tale cambiamento sarebbe causato dal fatto che il primo layer possiede anch'esso una struttura che dipende dalla dall'oro sottostante.

Infine, l'analisi dello spettro del ferro in fase bcc per ricoprimenti pari a 5 e 7.5 ML assieme al confronto con i risultati ottenuti per il ferro depositato su W(110) hanno permesso di ipotizzare che il picco centrato attorno a -0.4 eV possa essere identificato con lo stato localizzato relativo al Fe(110) [63].

Il presente lavoro di tesi fornisce contributi innovativi rispetto a diverse problematiche: innanzitutto rappresenta la prima caratterizzazione STS del sistema Fe/Au(111) per ricoprimenti tra 1 e 7.5 ML. Questo studio, incentrato sulle proprietà morfologiche ed elettroniche del sistema, è di aiuto per una migliore comprensione dei fenomeni che caratterizzano la crescita del film e delle sue caratteristiche elettroniche; queste ultime, a loro volta, sono intimamente legate a quelle magnetiche.

I risultati ottenuti forniscono numerosi spunti per proseguire in diversi modi lo studio di questo sistema. Innanzitutto, si potrebbe approfondire l'analisi delle proprietà di crescita del film di ferro per mezzo di un confronto con un modello teorico diffusivo, per poter descrivere quantitativamente i vari aspetti del fenomeno sperimentalmente osservati. Inoltre, si potrebbero indagare le proprietà morfologiche del sistema dopo una procedura di *annealing* mediante un'analisi topografica approfondita e valutare l'instaurarsi di intermixing grazie all'uso della spettroscopia Auger. In aggiunta, potrebbero essere realizzate delle simulazioni numeriche delle proprietà elettroniche del sistema, in modo da poter identificare le cause dello spostamento verso energie positive dei picchi relativi all'ultimo layer esposto. Infine, bisogna osservare che gli spunti più interessanti si potrebbero trarre da un'indagine mediante SP-STM/SP-STs del sistema, al fine di determinarne il comportamento magnetico alla scala atomica, collegandolo alle caratteristiche morfologiche ed elettroniche del sistema

Appendice A

Apparato sperimentale

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 Nanostrutturati del Politecnico di Milano. L'intero apparato è contenuto all'interno di una camera mantenuta in condizioni di ultra alto vuoto (UHV, *Ultra-High Vacuum*), 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 preparazione, nella quale vengono preparati i campioni e si effettuano le misure di diffrazione elettronica (LEED, *Low Energy Electron Diffraction*) e di spettroscopia Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*) (Figura A.1).

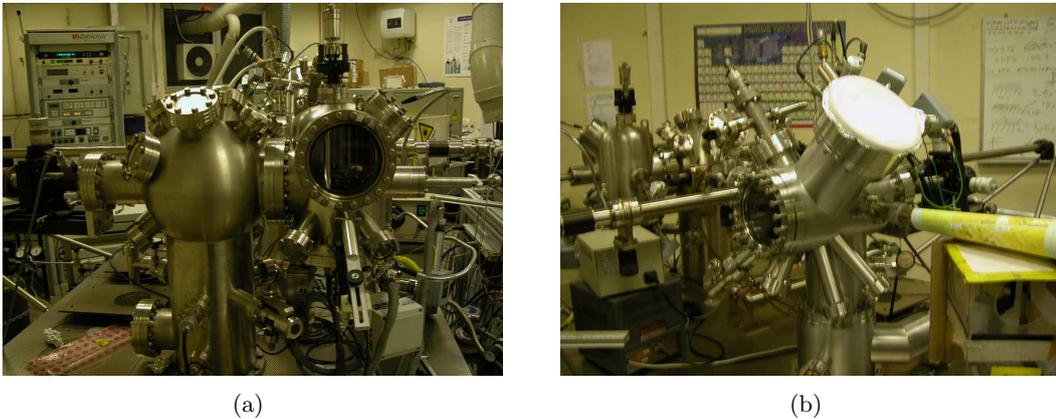


Figura A.1: Apparato STM: (a) camera di misura e (b) camera di analisi.

A.1 Il sistema da vuoto

Per poter studiare le proprietà fisiche di una superficie senza che questa sia contaminata da agenti esterni è opportuno utilizzare dei sistemi da vuoto; dalla teoria cinetica dei gas [64] è noto che il tempo necessario a ricoprire una superficie di 1 cm^2 composto da

10^{15} atomi è dato da

$$t = \frac{10^{15}}{3.513 \times 10^{22}} \frac{\sqrt{MT}}{p} \quad (\text{A.1})$$

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

Sia la *camera di misura* sia la *camera di preparazione* devono lavorare in condizioni di ultra alto vuoto, ovvero a pressioni inferiori a 10^{-10} mbar, e per questo sono fornite di 4 pompe distinte, ognuna delle quali è 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 di vuoto è 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, portando la pressione a 10^{-2} mbar. Oltre il primo livello di vuoto raggiunto dalla pompa primaria si ha un cambiamento del comportamento del gas da un regime fluidodinamico a un regime molecolare. A questo punto entra in azione, a monte della primaria, la pompa turbomolecolare; essa è costituita da una struttura di rotori e statori progettati per catturare le molecole di gas e spingerle a valle di essa verso la pompa rotativa. Questo è 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 di 10^{-9} mbar: a questo punto, per abbassare ulteriormente la pressione e per giungere al regime di ultra alto vuoto, la cascata costituita da pompa primaria e pompa turbomolecolare è 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 è costituita da una coppia di elettrodi piatti affacciati, fra i quali è imposta una differenza di potenziale di alcuni kV; il forte campo elettrico presente tra le due piastre strappa gli elettroni dal catodo (*field emission*) e gli accelera verso l'anodo. Durante il loro tragitto fra i due elettrodi gli elettroni impattano contro molecole residue di gas, ionizzandole. A questo punto, le molecole ionizzate risentono del campo elettrico e sono attratte verso il catodo. La pompa TSP appartiene alla classe delle *pompe getter*; essa 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 precisare che per raggiungere livelli di vuoto dell'ordine dei 10^{-11} mbar è necessario attuare una procedura di *baking*; ovvero, le pareti interne della camera vengono scaldate a una temperatura di 150°C per qualche decina di ore: durante questo tempo, grazie all'elevata temperatura, le pareti rilasciano molecole contaminanti prece-

dentemente adsorbite.

La misura della pressione è effettuata invece attraverso un vacuometro a ionizzazione, altrimenti detto, Bayard-Alpert. Esso si basa sul principio secondo il quale la pressione è proporzionale al numero delle particelle presenti in camera. Ionizzandole e raccogliendo gli ioni sull'elettrodo è possibile andare a misurare una corrente che sarà 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 è 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 dall'anodo, dando vita a una corrente dalla quale si determina la pressione della camera.

Un'ultima notazione riguarda i materiali utilizzati per le camere. Esse sono prodotte con speciali acciai che sopportano elevate temperature, hanno bassi tassi di desorbimento di particelle a temperature ambiente e non presentano caratteristiche magnetiche. Quest'ultima caratteristica è fondamentale per gli studi sulle proprietà magnetiche.

A.2 Apparato STM

Come descritto nel Par. 1.1, l'applicazione di una differenza di potenziale tra 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 sistema utilizzato in questo lavoro il campione è collegato a massa, mentre il potenziale è applicato alla punta tramite un generatore di tensione che permette all'utente di imporre valori in un range compreso tra -10 V e 10 V , modificabili nel corso della misura. La scansione della superficie in esame può avvenire secondo due diverse modalità: a corrente costante oppure ad altezza costante (cfr. Par. 1.1). Nella modalità CCT la corrente di tunnel rappresenta la grandezza di riferimento sulla quale è 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 è scansionata in modalità CHM, nella quale è la posizione della punta lungo l'asse z (perpendicolare alla superficie) ad essere fissata e la corrente di tunnel è rilevata in ogni punto della superficie. La punta metallica (Figura A.2), montata su un appassito 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: in questa configurazione, il sistema permette di ottenere risoluzioni laterali dell'ordine della frazione di Å e risoluzioni lungo l'asse z dell'ordine dei picometri.

Per iniziare il processo di misura vero e proprio, la punta deve essere posta in prossimità della superficie mediante una procedura chiamata *approccio*, fino a raggiungere



Figura A.2: Punta metallica alloggiata sullo scanner: la punta è rivolta verso l'alto e scansiona la superficie posta di fronte ad essa e rivolta verso il basso.

una distanza tipica di $\sim 1 \text{ \AA}$; per realizzare ciò 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 è 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 nA e 1 V) impostata a priori dall'operatore. L'area di scansione della superficie in esame può variare da pochi nanometri fino al micron, e viene eseguita attraverso il movimento dello scanner in cui è 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 è definito dall'operatore (solitamente è pari a 300, ma sono acquisite anche immagini fino a 1000 punti). 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; si viene così a formare un reticolo quadrato che costituisce l'immagine. Inoltre, è possibile far variare l'angolo di scansione e far quindi scansionare la superficie in una qualsiasi direzione del piano $x-y$.

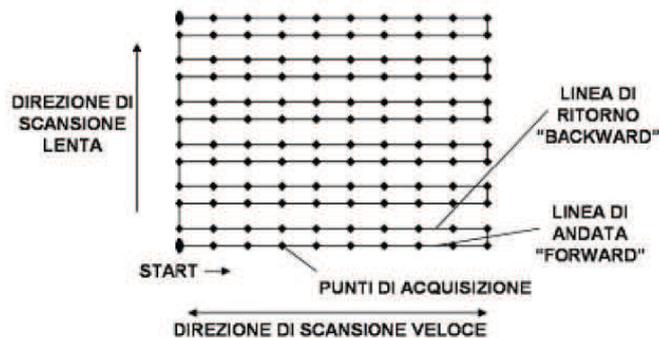


Figura A.3: Schematizzazione del movimento dello scanner nel piano $x-y$.

L'estrema sensibilità dello strumento ha come svantaggio la necessità di lavorare in

un ambiente il più possibile privo di vibrazioni che possano provocare variazioni nella corrente di tunnel. Per ovviare a questo problema, il microscopio è montato all'interno di un dispositivo completamente disaccoppiato dalla camera di misura tramite un sistema antivibrante, costituito da quattro molle con una frequenza di oscillazione di 2 Hz che tengono appeso il sistema alle pareti interne della camera e hanno il compito di attenuare eventuali vibrazioni esterne. Per garantirne la stabilità anche sul piano orizzontale, il microscopio è, inoltre, circondato da un anello di alette in rame equispaziate, 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 causa un movimento relativo tra i magneti e le alette di rame, provocando in queste ultime la formazione di correnti indotte che, per la legge di Lenz, generano a loro volta dei campi magnetici opposti a quelli che hanno 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 turbato da una vibrazione meccanica, permette di dissipare l'energia di vibrazione più efficientemente. Quando bisogna sostituire la punta o manipolare i campioni, oppure durante i periodi di inattività dello strumento, il meccanismo viene disattivato per evitare l'usura delle molle.

L'apparato può effettuare misure a diverse temperature. Per mezzo di speciali supporti è possibile far scorrere della corrente all'interno del campione, che in tal modo può raggiungere temperature fino a 1500 K; quando questo non è possibile, la corrente viene fatta scorrere all'interno di una resistenza posta a contatto con esso. Al contrario, per il raffreddamento si utilizza il contatto termico tra un elemento di supporto del campione, detto *cooling sample plate*, e un elemento detto *dito freddo*, collegato a un criostato all'interno del quale è possibile far scorrere elio o azoto liquidi, ottenendo temperature minime sul campione rispettivamente di 25 K e 100 K.

A.2.1 Punta STM

L'elemento che permette di effettuare le misure è 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, l'alta simmetria è necessaria per non ottenere immagini falsate dalle diverse condizioni di tunneling della punta nelle tre direzioni spaziali, e infine l'acutezza è 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 [65]. Per ottenere punte magnetiche generalmente viene applicato un film dello spessore di 50 ML di ferro o cromo su altri metalli, oppure, si utilizzano materiali magnetici bulk [66]; 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 è parzialmente immerso 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 A.4).

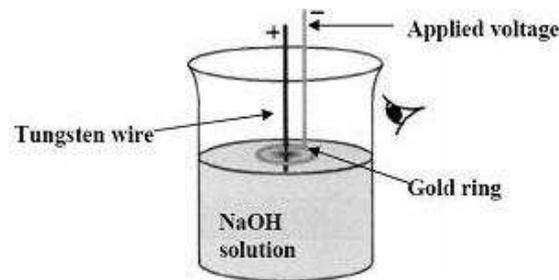
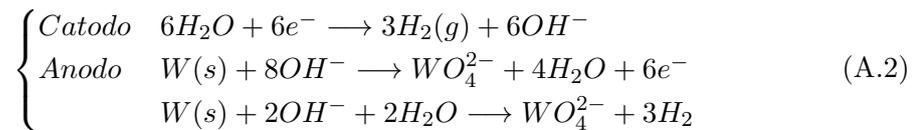


Figura A.4: Rappresentazione schematica del processo di preparazione di una punta in tungsteno.

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 prossimità del pelo libero della soluzione e, dopo un tempo opportuno, il conseguente distaccamento della parte immersa (*drop off*). Il distaccamento della parte immersa del filo metallico provoca una variazione nella resistenza elettrica del circuito che interrompe la corrente, terminando così il 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*, tramite un sistema analogo a quello mostrato in Figura A.2, 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.

Al termine del processo di preparazione, entrambi i tipi di punta vengono 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; 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.

A.2.2 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 su scala ridotta.

Un altro parametro fondamentale da determinare durante il processo di misura è la velocità di scansione; tuttavia, 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 altra cosa 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.

A.2.3 Amplificatore Lock-in

Come introdotto al Par. 1.1, 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). Per fare

questo, è necessario conoscere la derivata della corrente di tunnel rispetto alla tensione (dI/dV), misura che può essere sia calcolata numericamente che 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:

- $T_{delay} = T_{acq}$ permette un migliore funzionamento dell'hardware;
- Maggiore è il valore di T_{acq} , minore sarà il rumore nella singola misura, mentre T_{delay} 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.

Tramite questo procedimento si ricava la caratteristica I-V, che potrà essere derivata numericamente. L'operatore può scegliere di effettuare la misura in un singolo punto della superficie, oppure impostare una griglia di punti, in cui ogni punto verrà analizzato con la procedura precedentemente descritta. Se invece l'operatore vuole misurare direttamente la dI/dV , è richiesta la presenza di un amplificatore lock-in. Il lock-in è un filtro a correlazione [67] in grado di estrarre un segnale utile modulato ad una certa frequenza di riferimento e 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 ω 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 ω della modulante. La tensione applicata alla punta (V_{tip}) risulta essere

$$V_{tip} = V_{bias} + V_{mod}\sin(\omega t) \quad (\text{A.3})$$

Questa tensione genera una corrente pari a:

$$I_{tun} = I + I_{mod}\sin(\omega t + \phi) \quad (\text{A.4})$$

dove ϕ 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} è inviata sia all'elettronica di acquisizione dell'STM, dove a causa della frequenza di taglio dell'anello di retroazione, inferiore a ω , viene rivelata solamente la parte in continua I, sia all'amplificatore lock-in. Qui il segnale viene filtrato in ingresso e in seguito viene demodulato attraverso una moltiplicazione con il segnale di riferimento sinusoidale che porta la componente della corrente I_{mod} alla frequenza ω in banda base. Per le misure delle curve di spettroscopia in genere si utilizza come filtro di ingresso

un passa banda centrato alla frequenza ω della modulante, infine, per massimizzare il rapporto segnale-rumore, è 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 ϕ . 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 così 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 è il modello 5209 prodotto da Perkin-Elmer. Lo schema concettuale di funzionamento è quello di un normale lock-in, con l'aggiunta di alcune funzioni aggiuntive. Il segnale di riferimento (modulante) può essere generato internamente o esternamente; solitamente è 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 è anche possibile acquisire le mappe di conducibilità differenziale: la punta scansiona la superficie sempre nella modalità corrente costante, e mediante il lock-in è possibile ancora una volta calcolarne la derivata, per ricavare la grandezza d'interesse dI/dV .

A.3 Diffrazione elettronica a basse energie

La tecnica LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) utilizza un fascio di elettroni emessi da un catodo caldo, collimati e resi monoenergetici da un sistema di lenti elettrostatiche che costituiscono il cannone elettronico. Il fascio viene fatto incidere sulla superficie di un campione; gli elettroni interagiscono con il solido e una piccola percentuale di essi viene retrodiffusa elasticamente. La tecnica di diffrazione elettronica studia la distribuzione angolare degli elettroni diffusi elasticamente. Il risultato di tali misure sono le figure di diffrazione, legate alle proprietà di simmetria della superficie.

Il set-up sperimentale per misure di LEED consiste in un cannone elettronico per produrre un fascio di elettroni con energie primarie comprese tra 5 e 1000 eV e in un sistema di visualizzazione di picchi di diffrazione di Bragg (schermo a fosfori). Il cannone ionico è costituito da un filamento di tungsteno toriato portato ad alta temperatura per la produzione di elettroni e da un sistema di lenti elettrostatiche per la focalizzazione del fascio. L'energia di accelerazione è determinata dalla differenza di potenziale tra il catodo e le lenti. Il sistema di rivelazione consiste in un set di tre griglie poste davanti ad uno schermo fluorescente. La prima e la terza griglia sono allo stesso potenziale. Lo schermo fluorescente è mantenuto a una tensione positiva di 6 kV. Oltre allo scattering elastico, nel campione avviene anche lo scattering anelastico che produce un'illuminazione di fondo dello schermo. Gli elettroni diffusi anelasticamente vengono soppressi dando alla griglia centrale un opportuno potenziale negativo.

La figura di diffrazione LEED è visualizzata sullo schermo fluorescente costituito da fibre ottiche con un rivestimento di fosforo, e costituisce un'immagine del reticolo reciproco che fornisce informazioni sulla geometria della cella bidimensionale della superficie. In generale, in una figura di diffrazione coesistono sia i picchi di Bragg dovuti ad alcuni strati con periodicità reticolare del bulk sia i picchi dovuti alla superficie.



Figura A.5: Vista della camera interna del LEED.

Lo strumento è posto nella camera di preparazione; la distanza tra cannone elettronico e campione utilizzata è tipicamente di 25 mm. La corrente primaria si attesta attorno a 20 nA, mentre le lenti possono essere impostate variandone la tensione (tra 0 e 1000 V) fino a raggiungere una focalizzazione ottimale dell'immagine di diffrazione sullo schermo. Le immagini ottenute sono state acquisite grazie all'utilizzo di una fotocamera.

A.4 Spettroscopia Auger

La spettroscopia Auger o AES (*Auger Electron Spectroscopy*) è una delle tecniche spettroscopiche di analisi di superficie. Essa fornisce la composizione elementare di una superficie utilizzando un fascio elettronico ad alta energia per sondare la superficie più esterna (20-30 Å) del campione in analisi (aree dell'ordine del μm).

Quando un atomo viene colpito da un elettrone (o da un'altra particella) con energia tra i 2 keV e i 50 keV, un elettrone di core può venire espulso, creando una lacuna in un orbitale interno. Di conseguenza l'atomo rimane in uno stato eccitato, e la lacuna di core viene riempita da un elettrone degli orbitali esterni. In questa situazione l'atomo possiede energia in eccesso, che può essere liberata sotto forma di raggi X (ovvero fotoni), oppure emettendo un elettrone degli orbitali più esterni, detto elettrone Auger. Gli elettroni Auger sono emessi con energie cinetiche che dipendono dagli elementi chimici presenti nel campione.

Tutti gli elementi della tavola periodica, tranne idrogeno ed elio, possono essere rivelati, e la profondità di analisi è di 1-3 nm. Inoltre, poiché l'energia cinetica degli elettroni Auger dipende dal legame chimico che l'atomo eccitato forma con gli atomi vicini, si può determinare lo stato chimico dell'atomo eccitato.

Poiché il fascio di elettroni incidenti può essere focalizzato su un'area anche inferiore a 15 nm, le misure Auger possono essere compiute con un'altissima risoluzione spaziale. Se il campione da analizzare è irradiato con un fascio di elettroni primari, come risultato si ottiene l'emissione di elettroni Auger, di elettroni secondari e di elettroni retrodiffusi che possono essere rilevati e analizzati. Gli elettroni retrodiffusi e secondari sono utilizzati per creare un'immagine. Gli elettroni Auger, invece, sono emessi a energie caratteristiche degli elementi presenti sulla superficie del campione.

Lo strumento utilizzato per la spettroscopia AES coincide con quello utilizzato per la diffrazione LEED. L'operatore può decidere infatti di utilizzare una tecnica piuttosto che un'altra. Nel caso della spettroscopia AES, però, il fascio elettronico incidente può arrivare a energie più elevate (da 5 eV a 3.5 keV). Gli spettri sono stati acquisiti da un software grazie al quale è possibile scegliere di rivelare lo spettro Auger oppure la sua derivata. Nel lavoro di tesi sono state acquisite solo le derivate di tali spettri, a causa del segnale basso rispetto al fondo.

A.5 Preparazione delle superfici

La camera di misura comunica con la camera di preparazione, che contiene tutti gli strumenti necessari per la preparazione delle superfici da analizzare. Questi strumenti sono: il *cannone ionico* (Figura A.6(a)) per la pulizia delle superfici, il *riscaldatore* per il loro riscaldamento, l'*evaporatore* (Figura A.6(b)) per la deposizione di altri materiali su substrati e il *manipolatore* costituito da un braccio meccanico che supporta il campione durante le operazioni di preparazione. Allo scopo di trasferire i campioni dalla camera di misura a quella di preparazione (e viceversa) evitando la contaminazione, è stato realizzato un sistema in vuoto costituito da un tubo di acciaio all'interno del quale è presente il *braccio di manipolazione* accoppiato magneticamente con due magneti esterni che ne permettono la movimentazione. Infine, nella camera di misura, oltre a un altro manipolatore utilizzato per supportare il campione durante i trasferimenti da una camera all'altra, sono presenti il *carosello*, per alloggiare temporaneamente fino a dodici elementi tra punte e campioni, e il *wobble stick*, costituito da un braccetto con una pinza che permette di movimentare i campioni all'interno della camera di misura.

Il riscaldatore, posizionato sul manipolatore, permette di portare i campioni ad elevate temperature per eseguire operazioni di *outgassing*, nelle quali essi rilasciano molecole contaminanti precedentemente adsorbite, oppure trattamenti termici che favoriscono specifiche ricostruzioni superficiali. Il riscaldamento del campione avviene attraverso un fascio di elettroni. Il riscaldatore è composto essenzialmente da un filamento, all'interno del quale scorre una corrente la cui intensità è regolata dall'operatore e che porta tale filamento a riscaldarsi. Applicando una differenza di potenziale, gli elettroni emessi per effetto termoionico dal filamento vengono accelerati verso la base del campione, che inizia anch'essa a scaldarsi a causa dell'impatto con queste particelle. Grazie ad una termocoppia presente sul manipolatore è possibile rilevare la temperatura alla quale il campione viene portato. Generalmente, per questo lavoro sono stati utilizzati come

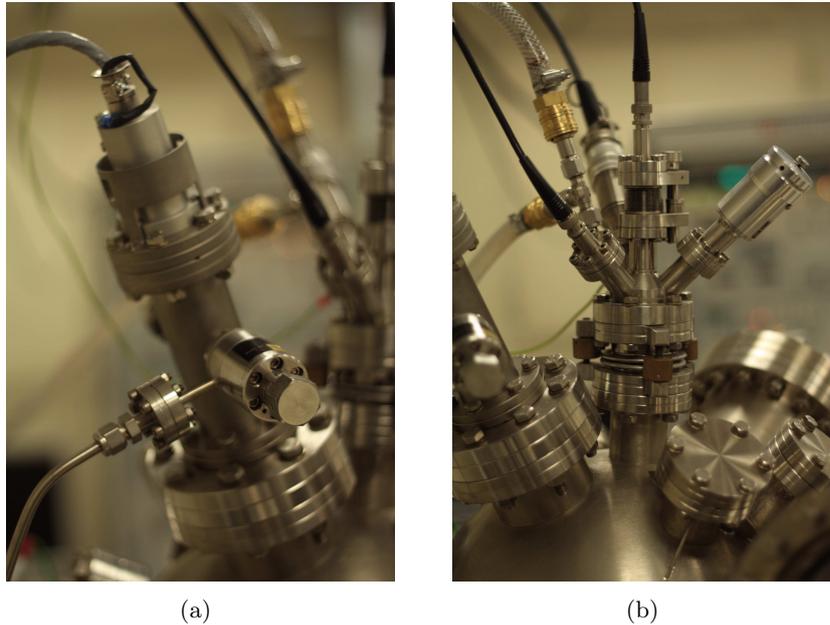


Figura A.6: Strumentazione per la preparazione delle superfici, vista dall'esterno: a) cannone ionico e b) evaporatore termico.

parametri una differenza di potenziale pari a 450 V e una corrente di 1.55 A, generando un'emissività attorno ai 0.5 mA che ha permesso di raggiungere temperature fino a 600°C.

Il cannone ionico è, invece, preposto alla pulizia delle superfici da analizzare: esso permette di bombardare il campione mediante un flusso di ioni Ar^+ , i quali vengono accelerati e, 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 A.7): 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 A.7: Vista della camera interna dell'evaporatore termico.

L'impatto con gli elettroni provoca un forte innalzamento locale della temperatura e la sublimazione di specie neutre e di ioni. Per mezzo della 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 dà 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 contenuti all'interno di un crogiolo nel caso non siano buoni conduttori.

In questo lavoro di tesi è stata scelta la superficie Au(111) ricostruita come substrato per la deposizione delle isole di ferro, in particolare è stato usato un *single crystal* di oro. La pulizia dei campioni viene effettuata in laboratorio tramite una serie di cicli di *sputtering* a caldo (attorno a 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 600°C .

La procedura di *sputtering* permette di eliminare dalla superficie la maggior parte degli agenti contaminanti, come ossigeno, carbonio e ferro di isole precedentemente evaporate, mentre quella di *annealing* permette alla superficie di ricostruirsi in maniera ottimale con larghe terrazze, ideali per gli studi STM. Il cristallo di Au(111) è stato inserito all'interno di una struttura di ceramica, chiamata *cooling sample plate*, funzionale al raffreddamento del campione.

Dopo aver controllato che la superficie dell'oro sia pulita e ben ricostruita, inizia la deposizione del ferro. I film di ferro vengono depositati per evaporazione termica da una barretta di ferro ultrapuro (99,99%). La temperatura del substrato alla quale si inizia la deposizione è circa $60\text{-}70^\circ\text{C}$, misurata con la termocoppia: questa tempe-

ratura è stata scelta in modo da evitare i fenomeni di *intermixing* tra il substrato e il ferro, poiché a temperature relativamente basse si riduce la mobilità del ferro depositato.

Durante gli esperimenti sono stati utilizzati i seguenti parametri di evaporazione: una differenza di potenziale pari a 800 V, un'emissività della barretta compresa fra 7 e 7.5 mA ed un flusso di circa 7 nA. I coverage ottenuti sono compresi tra 0.2 e 7.5 ML.

Bibliografia

- [1] N. A. Khan and C. Matranga, Surf. Sci. **602**, 932 (2008).
- [2] P. Ohresser, N. B. Brookes, S. Padovani, F. Scheurer, and H. Bulou, Phys. Rev. B **64**, 104429 (2001).
- [3] T. Allmers and M. Donath, Phys. Rev. B **81**, 064405 (2010).
- [4] F. Donati et al., submitted to Phys. Rev. Lett. (2010).
- [5] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, Cambridge University Press, 1994.
- [6] G. A. D. Briggs and A. J. Fisher, Surf. Sci. Rep. **33**, 1 (1999).
- [7] R. Feenstra, J. Stroscio, and A. Fein, Surf. Sci. **181**, 295 (1987).
- [8] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1502 (1985).
- [9] Y. L. Wang et al., Phys. Rev. B **70**, 073312 (2004).
- [10] A. Davydov, *Meccanica Quantistica*, Edizioni MIR, 1981.
- [11] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [12] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50(25)**, 1998 (1983).
- [13] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [14] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **58**, 1668 (1987).
- [15] V. A. Ukraintsev, Phys. Rev. B **53**, 11176 (1996).
- [16] N. Li, M. Zinke-Allmang, and H. Iwasaki, Surf. Sci. **554**, 253 (2004).
- [17] P. Tedrow and R. Mesevey, Phys. Rev. Lett. **26**, 192 (1971).
- [18] M. Jullière, Phys. Lett. A **54**, 225 (1975).
- [19] R. Wiesendanger, H. J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, Phys. Rev. Lett. **65**, 247 (1990).
- [20] M. Bode, M. Getzlaff, and R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. **81**, 4256 (1998).

-
- [21] J. Perenboom, P. Wyder, and F. Meier, *Phys. Rep.* **78**, 173 (1981).
- [22] M. V. Rastei et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246102 (2007).
- [23] S. D. Kevan and R. H. Gaylord, *Phys. Rev. B* **36**, 5809 (1987).
- [24] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer Verlag, 4th edition, 2001.
- [25] M. C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Concepts In Surface Physics*, Springer Verlag, 2nd edition, 1998.
- [26] K. Schouteden, P. Lievens, and C. Van Haesendonck, *Phys. Rev. B* **79**, 195409 (2009).
- [27] Y. Hasegawa and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071 (1993).
- [28] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [29] C. Wöll, S. Chiang, R. Wilson, and P. Lippe, *Phys. Rev. B* **39**, 7988 (1989).
- [30] N. Takeuchi, C. Chan, and K. Ho, *Phys. Rev. B* **43**, 1389 (1991).
- [31] H. Bulou and C. Goyhenex, *Phys. Rev. B* **65**, 045407 (2002).
- [32] C. S. Casari et al., *Phys. Rev. B* **79**, 195402 (2009).
- [33] R. Kern and P. Müller, *Surf. Sci.* **392**, 126102 (2002).
- [34] J. Friedel, *The Physics of Metals: Electrons*, Cambridge University Press, 1969.
- [35] F. Calleja et al., *Phys. Rev. B* **71**, 125412 (2005).
- [36] M. Mavrikakis, B. Hammer, and J. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2819 (1998).
- [37] J. De la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, and R. Miranda, *Phys. Rev. B* **47**, 13043 (1993).
- [38] M. Ø. Pedersen et al., *Surf. Sci.* **387**, 86 (1997).
- [39] K. Heinz, S. Müller, and L. Hammer, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 9437 (1999).
- [40] O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 057202 (2004).
- [41] F. Vázquez de Parga, A. L. García-Vidal, and R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 20 (2000).
- [42] C. Rath, J. E. Prieto, S. Müller, R. Miranda, and K. Heinz, *Phys. Rev. B* **55**, 10791 (1997).
- [43] M. V. Rastei, J. P. Bucher, P. A. Ignatiev, V. S. Stepaniuk, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **75**, 045436 (2007).

- [44] A. Biedermann, W. Rupp, Schmid, and P. Varga, Phys. Rev. B **73**, 165418 (2006).
- [45] G. Kurdjumov and G. Sachs, Z. Phys. **64**, 325 (1930).
- [46] Nishiyama, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **Ser 1 23**, 637 (1934).
- [47] L. Diekhöner et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 236801 (2003).
- [48] J. A. Meyer, I. D. Baikie, E. Kopatzki, and R. J. Behm, Surf. Sci. **365**, L647 (1996).
- [49] M. M. Dovek, C. A. Lang, J. Nogami, and C. F. Quate, Phys. Rev. B **40**, 11973 (1989).
- [50] C. A. Lang, M. M. Dovek, J. Nogami, and C. F. Quate, Surf. Sci. **224**, L947 (1989).
- [51] B. Voigtländer, G. Meyer, and N. M. Amer, Surf. Sci. **255**, L529 (1991).
- [52] G. Honjo, K. Takayanagi, K. Kobayashi, and K. Yagi, J. Cryst. Growth **42**, 98 (1977).
- [53] T. Allmers and M. Donath, New J. Phys. **11**, 103049 (2009).
- [54] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, R. A. Dragoset, and P. N. First, J. Vac. Sci. Technol. A **10(4)**, 1981 (1992).
- [55] D. T. Dekadjevi et al., Phys. Rev. B **71**, 054108 (2005).
- [56] H. Bulou et al., Phys. Rev. B **69**, 155413 (2004).
- [57] M. Farle, B. Mirwald-Schulz, A. Anisimov, W. Platow, and K. Baberschke, Phys. Rev. B **55**, 3708 (1997).
- [58] O. Toulemonde, V. Petrov, A. Nait Abdi, and J. P. Bucher, J. Appl. Phys. **95(11)**, 6565 (2004).
- [59] P. Mrozek, M. Han, Y.-E. Sung, and A. Wieckowski, Surf. Sci. **21**, 319 (1994).
- [60] P. Cohen, G. Petrich, P. Pukite, and G. Whaley, Surf. Sci. **216**, 222 (1989).
- [61] <http://frictioncenter.engr.siu.edu/course/file5.html>.
- [62] L. E. Davis, *Handbook of Auger electron spectroscopy*, Physical Electronics, 1996.
- [63] M. Bode, R. Pascal, and R. Dreyer, M. and Wiesendanger, Phys. Rev. B **54(12)**, R8385 (1996).
- [64] M. Ohring, *The materials science of thin films*, Academic Press, 1992.
- [65] A. J. Melmed, J. Vac. Sci. Technol. B **9(2)**, 601 (1991).
- [66] A. Li Bassi et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 173120 (2007).
- [67] S. Cova and A. Longoni, *An introduction to signal, noise and measurement*, Springer-Verlag, 1979.