

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di laurea in Ingegneria Nucleare



CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE DI  
FILM SOTTILI DI  $\text{TiO}_2$  SU UN SUBSTRATO  
DI  $\text{Au}(100)$

Relatore: Alberto Brambilla

Correlatore: Alberto Calloni

Tesi di laurea di:

Rigotti Federico

Matr. 739353

Anno accademico 2010/2011

*A Clo e Giuse che, con una logistica perfetta, mi hanno permesso, in questi anni, di frequentare il  
più possibile la Montagna*

## ABSTRACT

Questo lavoro di tesi tratta della crescita e caratterizzazione di film sottili di ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) depositi su un substrato di oro, Au(100). Il film di ossido di titanio è stato cresciuto mediante epitassia da fasci molecolari evaporando titanio metallico (Ti) in atmosfera reattiva di ossigeno ( $\text{O}_2$ ), a due diverse temperature del substrato: temperatura ambiente e 300 °C.

L'interesse crescente, da parte del mondo scientifico, riguardo l'ossido di titanio radica le sue ragioni nelle promettenti applicazioni nell'ambito della fotocatalisi e del fotovoltaico. Si analizzano in particolare le applicazioni fotovoltaiche, con riferimento alle celle elettrochimiche a colorante di Grätzel (*Dye-sensitized Solar Cell*, DSC).

Il campione di ossido di titanio è stato caratterizzato mediante spettroscopie elettroniche. La diffrazione ad elettroni a bassa energia indica che il film cresce in fase rutilo mostrando la superficie (100). Tramite spettroscopia di fotoemissione a raggi X si è monitorata la crescita e la stechiometria del film di ossido di titanio. Il film cresciuto a temperatura ambiente è caratterizzato, in tutto il suo spessore, dalla presenza di stati ridotti del titanio (ioni  $\text{Ti}^{3+}$ ). Il film cresciuto a 300°C, invece, risulta essere sottostechiometrico ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) solamente all'interfaccia con il substrato di oro. Ad alti spessore cresce invece un film cristallino con stechiometria  $\text{TiO}_2$ . La struttura elettronica della banda di valenza e di conduzione è investigata mediante spettroscopia di fotoemissione UV e spettroscopia di fotoemissione inversa. Infine, si è analizzato l'effetto sulla stechiometria del film di un trattamento di *annealing* post-crescita, in vuoto e in atmosfera di ossigeno. L'*annealing* in vuoto peggiora la stechiometria del film mentre il successivo *annealing* in ossigeno riporta il film nelle condizioni precedenti al trattamento.

## ABSTRACT (English)

This dissertation reports on the growth and characterization of thin titanium dioxide films ( $\text{TiO}_2$ ) grown onto a gold substrate, Au (100). The films had been grown by means of Molecular Beam Epitaxy (MBE), by evaporating metallic titanium (Ti) in a oxygen atmosphere ( $\text{O}_2$ ) at two different substrate temperatures: room temperature and  $300^\circ\text{C}$ .

The increasing attention payed by the scientific community to titanium dioxide stems from its promising applications in the fields of photocatalysis and photovoltaic. For the purpose of this analysis, the latter, with reference to Dye-sensitized Solar Cell (DSC), will be analysed.

The titanium dioxide samples had been characterized through electron spectroscopy techniques. Low Energy Electron Diffraction (LEED) pointed out that the film grows in the rutile phase, exposing the (100) surface. The growth and the stoichiometry of titanium dioxide films had been monitored by means of X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS) and the following results were found. The sample grown at room-temperature was characterized, across its full thickness, by the presence of titanium reduced states ( $\text{Ti}^{3+}$  ions). Instead, the sample grown at  $300^\circ\text{C}$  appeared to be substoichiometric ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) only close to the interface with the gold substrate. A stoichiometric ( $\text{TiO}_2$ ) crystal film was obtained at high coverages. The electronic structure of the valence and conduction bands was analysed by UV Photoemission Spectroscopy (UPS) and Inverse PhotoEmission Spectroscopy (IPES). Finally, the effect on the film stoichiometry of the post-growth annealing treatment, respectively in vacuum and in oxygen atmosphere, was assessed. The annealing in vacuum worsens the film's stoichiometry, while the one in oxygen brings the film back to its pre-treatment conditions.



## INDICE

ABSTRACT	II
ABSTRACT (English)	III
INDICE	IV
INDICE DELLE FIGURE	VI
INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – OSSIDO DI TITANIO (TiO <sub>2</sub> ): PROPRIETA' E APPLICAZIONI	3
1.1 OSSIDO DI TITANIO (TiO <sub>2</sub> )	3
1.1.1 Introduzione	3
1.1.2 Struttura dell'ossido di titanio (TiO <sub>2</sub> )	4
1.1.3 Stato dell'arte: film sottili di ossido di titanio (TiO <sub>2</sub> )	7
1.2 APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE DELL'OSSIDO DI TITANIO (TiO <sub>2</sub> )	15
1.2.1 Dye-Sensitized Solar Cell	16
1.2.2 Celle balistiche di McFarland e Tang	23
CAPITOLO 2 – APPARATO SPERIMENTALE E TECNICHE DI MISURA	29
2.1 LABORATORIO VESI	29
2.2 IL SISTEMA DA VUOTO	30
2.2.1 Ultra alto vuoto	30
2.2.2 Sistema di pompaggio e di misura della pressione	31
2.3 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	34
2.3.1 Epitassia da fasci molecolari	34
2.3.2 Bilancia al quarzo	35
2.3.3 Modelli di crescita per film sottili	35
2.3.4 Bombardamento ionico e riscaldamento	37
2.4 TECNICHE DI ANALISI	39
2.4.1 Diffrazione da elettroni a bassa energia	39
2.4.2 Spettroscopia di fotoemissione a raggi X e ultravioletto	42
2.4.3 Spettroscopia di fotoemissione inversa	62
CAPITOLO 3 – RISULTATI SPERIMENTALI	67
3.1 INTRODUZIONE	67
3.2 IL SUBSTRATO Au(100)	68
3.3 FILM SOTTILE DI OSSIDO DI TITANIO (TiO <sub>2</sub> ) su Au(100)	71

3.3.1 Crescita del film sottile di ossido di titanio _____	71
3.3.2 Analisi mediante Diffrazione da elettroni a bassa energia _____	73
3.3.3 Analisi mediante Spettroscopia di fotoemissione a raggi X _____	75
3.3.4 Analisi mediante Spettroscopia di fotoemissione a UV e Spettroscopia di fotoemissione inversa _____	85
3.3.4 Effetti sul film del riscaldamento post-crescita _____	87
3.4 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI _____	90
BIBLIOGRAFIA _____	91

## INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 Andamento nel tempo del numero pubblicazioni scientifiche riguardanti l'ossido di titanio (2) .....	3
Figura 2 Strutta del a) anatasio b) rutilo c) brookite (2) .....	5
Figura 3 Struttura e cella elementare di rutilo e anatasio (2).....	5
Figura 4 Superfici cristallografiche di rutilo (sx) e anatasio (dx) (2).....	6
Figura 5 LEED 67 eV per a) W(100) (1x1) superficie pulita. b) TiO <sub>2</sub> (110) (1x1). C) 6.67 ML di TiO <sub>2</sub> cresciuto su W(100) (6) .....	7
Figura 6 a) energie degli elettroni LEED alle quali si verificano interferenza costruttiva e distruttiva in funzione dell'ordine di diffrazione. b) altezza stimata degli scalini per film di differente spessore (6) .....	8
Figura 7 Spettro XPS Ti 2p per un film di spessore di 6.7 ML di Ti: A) prima B) durante e C) dopo l'ossidazione (6) .....	9
Figura 8 Percentuale di Ti <sup>3+</sup> e Ti <sup>4+</sup> in funzione dello spessore del film (6).....	9
Figura 10 Immagini LEED: a) 1 ML di TiO <sub>2</sub> @ 46 eV b) film di TiO <sub>2</sub> di spessore maggiore di 1 ML @ 92 eV. Sono indicate in bianco le celle unitarie dei due domini ruotati di 90° l'uno rispetto all'altro (5).....	10
Figura 9 Modello di interfaccia TiO <sub>2</sub> -W, vista in pianta e laterale (6).....	10
Figura 11 Struttura dell'ossido di titanio in fase lepidocrocite (sinistra) e rutilo (destra) (5).....	11
Figura 12 Immagini STM del film di ossido di titanio (spessore minore di 1 ML) che cresce su un substrato di argento: a) formazione delle isole (15 nm x 15 nm) b) in nero è indicata la cella elementare (6.8 nm x 6.8 nm) (5) .....	12
Figura 13 Andamento dell'intensità del segnale XPS del titanio e del Ti <sup>3+</sup> , per spessori crescenti di film deposto (7) ....	12
Figura 14 Spettro XPS dei picchi 2p del titanio in configurazione di incidenza normale (a) e di incidenza radente (b) (7) .....	13
Figura 15 Andamento dell'intensità del segnale XPS del Ti <sup>3+</sup> , calcolato e misurato, in funzione dello spessore del film (7).....	13
Figura 16 Percentuale di Ti (Ti <sup>4+</sup> e Ti <sup>3+</sup> ) e di Ti <sup>3+</sup> in funzione della temperatura a seguito di <i>annealing</i> in atmosfera di ossigeno per un film di TiO <sub>2</sub> di spessore di 3 ML (7).....	13
Figura 17 Energia di legame di Ti2p <sub>3/2</sub> in funzione dello spessore deposto (9) .....	14
Figura 18 Spettro XPS di Ti 2p per differenti spessori di ossido .....	15
Figura 19 Immagini LEED per il film di ossido di titanio di spessore .....	15
Figura 20 Struttura e funzionamento di una cella DSC (11).....	17
Figura 21 Immagine SEM di un film di Ossido di Titanio in uso in celle DSC (11) .....	18
Figura 22 Coloranti <i>Black Dye</i> e <i>N3</i> (10) .....	19
Figura 23 IPCE per TiO <sub>2</sub> , <i>Black Dye</i> e <i>N3</i> (10) .....	20
Figura 24 Esempio di cella DSC flessibile .....	22
Figura 25 Struttura di una cella balistica (13) .....	24
Figura 26 Schema energetico di metallo e semiconduttore.....	24
Figura 27 Schema energetico di una giunzione Schottky .....	25
Figura 28 Schema di funzionamento di una cella balistica (13).....	26
Figura 29 a) Linea continua: assorbanza del <i>merbromin</i> adsorbito sul dispositivo. Linea tratteggiata: assorbanza del <i>merbromin</i> in soluzione acquosa. ....	27
Figura 30 Laboratorio VESI.....	29
Figura 31 Schema di pompe da vuoto. Da destra a sinistra: pompa turbomolecolare, Getter e ionica (14) .....	31
Figura 32 Vacuometri. Da destra a sinistra vacuometro Bayard-Alpert, Penning e Pirani (14).....	32
Figura 33 Da sinistra a destra, i tre meccanismi di crescita di un film sottile: crescita a isole, a strati e a strati più isole.....	36
Figura 34 Schema dell'equilibrio meccanico delle tensioni di interfaccia in un cluster che cresce su un substrato.....	37
Figura 35 Esempio di immagine LEED. Silicio (111) (7x7) @ 31 eV.....	41
Figura 36 Schema semplificato di apparato LEED.....	41
Figura 37 Schema generale di un esperimento di fotoemissione diretta.....	42
Figura 38 Valori sperimentali (punti) del libero cammino medio inelastico dell'elettrone in funzione dell'energia degli elettroni per diversi materiali. La linea continua rappresenta la curva universale ricavata da Seah e Dench (17).....	44
Figura 39 Schema energetico di un processo di fotoemissione da orbitali di <i>core</i> .....	44

Figura 40 Relazione tra lo schema energetico del campione e lo spettro ottenuto in un esperimento di fotoemissione .....	45
Figura 41 Confronto tra lo schema energetico del campione e dell'analizzatore .....	46
Figura 42 Schema del processo di fotoemissione secondo il modello <i>three step</i> (19) .....	47
Figura 43 Schema di un apparato per fotoemissione diretta .....	49
Figura 44 Schema di un analizzatore emisferico di elettroni, con ottica di ingresso e rivelatore di elettroni .....	50
Figura 45 Schema di un analizzatore emisferico di elettroni.....	50
Figura 46 Effetto della risoluzione strumentale su una misura UPS del gradino Fermi. a) gradino di Fermi a T=0K. b) funzione di trasferimento del sistema di misura (analizzatore e rivelatore di elettroni). c) risultato della misura di fotoemissione del gradino di Fermi condotta per mezzo di strumentazione affetta da risoluzione strumentale finita..	52
Figura 47 Sinistra: spettro di fotoemissione della banda di valenza dell'oro. Destra: ingrandimento nei pressi dell'energia di Fermi .....	53
Figura 48 Spettro XPS <i>wide</i> dell'oro (18) .....	55
Figura 49 Variazione della risoluzione e della trasmissione (numero di conteggi) per uno spettro XPS al variare della <i>pass Energy</i> a cui è condotta la misura (18) .....	55
Figura 50 Effetto di <i>shift</i> chimico in una misura XPS dei picchi <i>2p</i> del titanio per due stati di ossidazione differenti (18) .....	56
Figura 51 Esempio dell'effetto del sistema di compensazione di carica per una misura XPS di un campione isolante (SiO <sub>2</sub> ). In alto misura senza sistema di compensazione, in basso misura con sistema di compensazione .....	57
Figura 52 a) Spettro XPS di Ti <i>2p</i> per un campione di titanio metallico. Si nota la presenza delle asimmetrie per effetto Doniach-Sunjic. b) Spettro XPS di Ti <i>2p</i> per un campione di ossido. Si nota l'assenza delle asimmetrie prima citate.....	58
Figura 53 Correlazione tra la presenza, in spettri XPS, delle asimmetrie per effetto Doniach-Sunjic e lo spettro UPS gli stati di valenza nelle vicinanze dell'energia di Fermi per un campione di oro in alto e di platino in basso .....	58
Figura 54 Esempio, in una misura XPS, di fondo b) lineare e c) integrale.....	61
Figura 55 In alto: schema energetico a bande di un semiconduttore, $\chi$ = affinità elettronica e $\phi$ = funzione lavoro. In basso da sinistra a destra: schema a bande in prossimità della superficie di GaAs drogato <i>p</i> , drogato <i>p</i> con uno strato di Cs in superficie e drogato <i>p</i> e con uno strato di ossido di cesio in superficie (20) .....	63
Figura 56 Sinistra: struttura a bande del GaAs in prossimità del punto $\Gamma$ (ampiezza del gap è fornita per T=0K). Destra: probabilità di transizione tra stati con diversi numeri quantici $m_j$ in banda di conduzione e banda di valenza per luce polarizzata circolare destra e circolare sinistra (20) .....	64
Figura 57 Ottica elettronica per apparato di fotoemissione inversa (20).....	65
Figura 58 Rivelatore di fotoni per apparato di fotoemissione inversa (20).....	66
Figura 59 Immagini LEED del substrato Au(100) (5x20) per diverse energie degli elettroni incidenti .....	69
Figura 60 Spettro XPS <i>wide</i> del substrato Au(100) (5x20).....	69
Figura 61 Spettro XPS dei picchi <i>4f</i> dell'oro .....	70
Figura 62 Spettro UPS di Au(100) (5x20) e confronto con la letteratura.....	71
Figura 63 Spettro XPS dei picchi <i>2p</i> del titanio per film di ossido di titanio di diversi spessori. Film depositi con il substrato a 300 °C.....	72
Figura 64 Spettro XPS dei picchi <i>4f</i> dell'oro per film di ossido di titanio di diversi spessori. Film depositi con il substrato a 300 °C.....	72
Figura 65 Immagini LEED: a) substrato di Au(100) (5x20) @89 eV b) TiO <sub>2</sub> @ 89 eV – 55 eV – 32 eV, spessore del film corrispondente a 15 Å di titanio deposto .....	73
Figura 66 Rappresentazione schematica dell'interfaccia Au-TiO <sub>2</sub> . Sono indicate le celle elementari dell'oro e del rutilo .....	74
Figura 67 Effetto della rimozione del fondo sullo spettro XPS dei picchi <i>2p</i> del titanio per un film di spessore corrispondente a 15 Å di titanio deposto. Deposizione a 300 °C. In alto è presente il fondo, in basso è stato rimosso .	75
Figura 68 Effetto della rimozione dei picchi satellite sullo spettro XPS dei picchi <i>2p</i> del titanio per un film di spessore corrispondente a 15 Å di titanio deposto. Deposizione a 300 °C .....	76
Figura 69 Andamento dell'area dei picchi Au <i>4f</i> in funzione dello spessore del film. Deposizione a 300 °C .....	77
Figura 70 Andamento dell'area dei picchi Ti <i>2p</i> e O <i>1s</i> in funzione dello spessore del film. Deposizione a 300 °C .....	78

Figura 71 Fit esponenziale per andamento dell'area dei picchi Au 4f in funzione dello spessore del film. Deposizione a 300 °C.....	79
Figura 72 Fit esponenziale per l'andamento dell'area dei picchi Ti 2p e O 1s in funzione dello spessore del film .....	79
Figura 73 Confronto tra lo spettro XPS dei picchi Ti 2p per film di TiO <sub>2</sub> di 30 ML di spessore depositi secondo le due modalità: substrato a temperatura ambiente e a 300 °C. Per lo spettro del film ottenuto mediante la deposizione a temperatura ambiente è mostrata la decomposizione in picchi attribuibili ai diversi stati di ossidazione del titanio ....	81
Figura 74 Sinistra: spettro XPS dei picchi Ti 2p per film di TiO <sub>2</sub> di diverso spessore depositi con il substrato a 300 °C. Destra: decomposizione degli stessi spettri nei picchi corrispondenti agli stati di ossidazione del titanio III e IV. E' inoltre indicato il valore del rapporto $I_{Ti(III)}/I_{Ti(IV)}$ per i diversi spessori del film deposto.....	83
Figura 75 Andamento del rapporto $I_{Ti3+}/I_{Ti4+}$ in funzione dello spessore del film deposto, per un film di TiO <sub>2</sub> deposto a 300 °C.....	83
Figura 76 Modello interfaccia substrato - ossido di titanio per film deposto a 300 °C .....	84
Figura 77 Fit esponenziale dell'andamento del rapporto $I_{Ti3+}/I_{Ti4+}$ in funzione dello spessore del film deposto.....	84
Figura 78 Confronto tra lo spettro UPS e IPES per un film di 13 ML di ossido di titanio deposto secondo le due modalità: substrato a temperatura ambiente e substrato in temperatura.....	86
Figura 79 Confronto tra lo spettro UPS e IPES per due campioni di TiO <sub>2</sub> (110) prima e dopo aver subito un trattamento di <i>sputtering</i> non seguito da un trattamento di <i>annealing</i> (23) .....	87
Figura 80 Effetto del trattamento di <i>annealing</i> post crescita su una campione di TiO <sub>2</sub> di 13 ML di spessore deposto con il substrato a temperatura ambiente. E' indicata l'evoluzione per diverse temperature della forma del picco Ti 2p. In rosso l'effetto del trattamento di <i>annealing</i> in vuoto, in blu dell' <i>annealing</i> in atmosfera di ossigeno. ....	87
Figura 81 Andamento, in funzione della tipologia di trattamento di <i>annealing</i> , del rapporto $(I_{Ti3+}/I_{Ti4+})$ delle aree dei picchi imputabili ai diversi stati di ossidazione del titanio in cui sono stati decomposti i picchi Ti 2p mostrati in figura 80 per un film di TiO <sub>2</sub> deposto a temperatura ambiente. Nella zona bianca i risultati per <i>annealing</i> in vuoto e nella zona grigia per <i>annealing</i> in atmosfera di ossigeno. ....	88
Figura 82 Effetto del trattamento di <i>annealing</i> post crescita su una campione di TiO <sub>2</sub> di 13 ML di spessore deposto con il substrato a temperatura ambiente. E' indicata l'evoluzione per diverse temperature della forma dello spettro UPS nei pressi dell'energia di Fermi. In rosso l'effetto del trattamento di <i>annealing</i> in vuoto, in blu dell' <i>annealing</i> in atmosfera di ossigeno.....	89

## INTRODUZIONE

Questo lavoro di tesi nasce a partire dall'attività sperimentale svolta nel laboratorio VESI (*Versatile Electron Spectroscopy Instrumentation*) presso il gruppo di Fisica delle Superfici del Dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano. L'attività si è concentrata sulla crescita, caratterizzazione e studio di film sottili di ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) preparati su un substrato di oro.

Nell'ultimo decennio si è assistito ad un forte interesse da parte della comunità scientifica, nell'ambito delle ricerche riguardanti sistemi a bassa dimensionalità, per l'ossido di titanio in forma di film sottile. L'attenzione per questo materiale è imputabile certamente al gran numero di applicazioni possibili nei settori più diversi della tecnologia. Lo studio e la caratterizzazione delle sue proprietà strutturali ed elettroniche porteranno in futuro allo sviluppo e al miglioramento di numerosi dispositivi in svariati campi di applicazione, tra cui le più promettenti si collocano nell'ambito della fotocatalisi e del fotovoltaico.

Le applicazioni in campo fotovoltaico risultano particolarmente interessanti e attuali, in un contesto globale in cui il crescente bisogno di energia deve essere coniugato con l'attenzione alla sostenibilità ambientale delle tecnologie atte a soddisfare tale necessità. In questo ambito, le celle elettrochimiche a colorante di Grätzel (*Dye-sensitized Solar Cell*, DSC), il cui funzionamento è basato su un film sottile di ossido di titanio, rivestono un ruolo promettente, per semplicità di costruzione, affidabilità, bassi costi di produzione e efficienza globale. A testimonianza dell'attualità di tale tema, un articolo di Grätzel (1), pubblicato durante gli ultimi giorni di lavoro a questa tesi, annuncia il raggiungimento del 12 % di efficienza globale di conversione per le celle DSC.

In virtù dell'importanza, per questi dispositivi, delle proprietà strutturali ed elettroniche dell'interfaccia ossido di titanio-metallo, si è deciso di crescere, mediante epitassia da fasci molecolari, e di caratterizzare, per mezzo di spettroscopie elettroniche, film sottili di ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) preparati su un substrato di Au(100).

Il film sottile di ossido di titanio è stato cresciuto sul substrato di oro mediante epitassia da fasci molecolari (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE), evaporando titanio in atmosfera ricca di ossigeno. Il campione è stato poi oggetto di analisi mediante spettroscopie elettroniche. La struttura cristallina della superficie del campione è stata investigata mediante diffrazione di elettroni a bassa energia (*Low Energy Electron Diffraction*, LEED). Per mezzo della spettroscopia di fotoemissione a raggi X (*X-ray Photoemission Spectroscopy*, XPS) si è indagata la stechiometria dell'ossido di titanio in funzione dello spessore depositato e per mezzo della spettroscopia di fotoemissione UV (*UV Photoemission Spectroscopy*, UPS) e della spettroscopia di fotoemissione inversa (*Inverse Photoemission Spectroscopy*, IPES) sono stati analizzati gli stati elettronici di valenza e di conduzione.

La tesi è strutturata in tre capitoli. Nel capitolo 1 si tratta delle proprietà principali dell'ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) e si riportano i risultati di alcuni studi riguardanti film di  $\text{TiO}_2$  depositi su

## Introduzione

substrati di metalli nobili. Si prosegue prendendo in considerazione il ruolo del  $\text{TiO}_2$  nelle celle fotovoltaiche DSC e nelle celle balistiche di McFarland e Tang.

Il capitolo 2 tratta della strumentazione utilizzata nel laboratorio VESI e delle tecniche di analisi impiegate nelle misure. Ci si sofferma non solo sulla descrizione della strumentazione ma anche sui principi fisici che ne stanno alla base. E' descritto il sistema da vuoto necessario al raggiungimento delle condizioni di ultra alto vuoto (*Ultra High Vacuum*, UHV), il sistema di evaporazione MBE per la crescita del film e le tecniche di analisi adoperate durante la caratterizzazione del campione quali LEED, XPS, UPS e IPES. Con particolare attenzione è trattata l'XPS.

Il capitolo 3 riassume i maggiori risultati sperimentali ottenuti presso il laboratorio VESI. Le analisi LEED hanno permesso di stabilire che il film di ossido di titanio è cresciuto in fase rutilo esponendo la superficie (100). Tramite XPS si è notato che la stechiometria del film di ossido di titanio è fortemente influenzata dalla temperatura del substrato durante la crescita e dipende dallo spessore del film depositato. E' stato studiato anche l'effetto sulla stechiometria del film di un trattamento di riscaldamento post crescita, sia in vuoto sia in atmosfera di ossigeno. Infine si sono analizzati gli stati occupati e vuoti nei pressi dell'energia di Fermi mediante spettroscopia UPS e IPES.

## CAPITOLO 1 – OSSIDO DI TITANIO (TiO<sub>2</sub>): PROPRIETA' E APPLICAZIONI

In questo capitolo si tratta dell'ossido di titanio (TiO<sub>2</sub>), la cui sintesi, sotto forma di film sottile, e caratterizzazione sono oggetto centrale di questo lavoro di tesi.

Dopo un'introduzione che motiva la scelta di questo materiale, si prende in considerazione la struttura cristallografica dello stesso e si prosegue riportando i risultati di alcuni studi riguardanti film sottili di ossido di titanio depositi e caratterizzati con metodologie e strumentazioni simili a quelle utilizzate in questo lavoro di tesi. Si termina infine approfondendo le applicazioni dell'ossido di titanio a dispositivi fotovoltaici.

### 1.1 OSSIDO DI TITANIO (TiO<sub>2</sub>)

#### 1.1.1 Introduzione

L'ossido di titanio è stato oggetto negli ultimi vent'anni di un forte interesse da parte della comunità scientifica, nell'ambito di ricerche riguardanti la fisica dei sistemi a bassa dimensionalità. Tale materiale è stato scelto come prototipo per lo studio degli ossidi di metalli in forma di film sottile, in virtù di numerose ragioni pratiche. E' facilmente reperibile in varie forme cristalline, può essere cresciuto con semplicità in forma di film sottile mediante evaporazione su vari substrati e mostra una buona conducibilità elettrica (in presenza di difetti dovuti a stati di ossidazione del titanio ridotti) che lo rende particolarmente adatto ad essere studiato mediante tecniche di spettroscopie elettroniche e microscopia ad effetto tunnel, difficilmente applicabili a materiali isolanti. L'accresciuto interesse della comunità scientifica per questo materiale è testimoniato dal grafico in figura 1 che mostra l'aumento del numero di pubblicazioni nell'ambito della fisica delle superfici per le diverse superfici (110) (100) e (001) dell'ossido di titanio in forma cristallina di rutilo. (2)

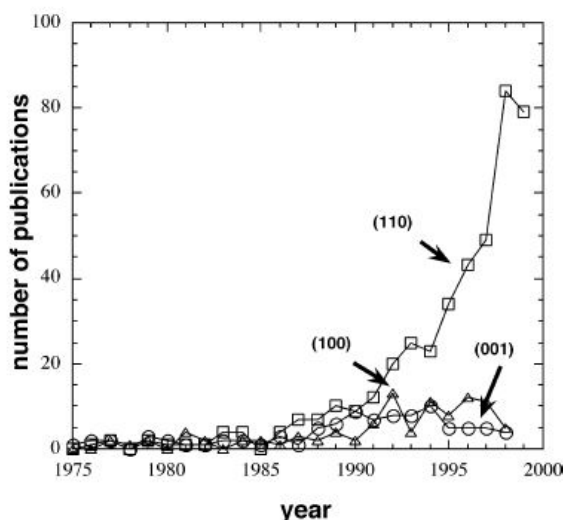


Figura 1 Andamento nel tempo del numero pubblicazioni scientifiche riguardanti l'ossido di titanio (2)

rutilo. (2)

L'interesse in questo materiale è sicuramente imputabile anche al gran numero di applicazioni possibili nei settori più diversi della tecnologia. Lo studio e la caratterizzazione delle sue proprietà strutturali ed elettroniche porteranno in futuro allo sviluppo e al miglioramento di numerosi dispositivi in svariati campi di applicazione.

Le più importanti applicazioni

dell'ossido di titanio, come riportato da Diebold in (2), sono nell'ambito della fotocatalisi, delle celle solari fotovoltaiche, delle celle solari per produzione di idrogeno a partire dall'acqua, della degradazione di sostanze



inquinanti, dei sensori per gas (per la caratteristica dei semiconduttori di ossidi di metalli di variare la resistività a seguito dell'adsorbimento di gas), dei pigmenti bianchi per vernici e cosmetici, di rivestimenti ottici (in virtù del suo alto indice di rifrazione) e di svariati dispositivi elettronici quali varistors (per la sua alta non linearità tra campo elettrico applicato e densità di corrente generata), una nuova generazione di transistor metallo-ossido-semiconduttore ad effetto di campo (MOSFETS) e dispositivi magnetici per spintronica (in virtù delle sue proprietà ferromagnetiche quando drogato con cobalto).

Le applicazioni dell'ossido di titanio più promettenti risultano essere quelle associate a processi fotoindotti. Tali applicazioni sono correlate alla struttura elettronica di questo semiconduttore ad ampio *gap* (~3 eV) che è in grado di creare una coppia elettrone-lacuna quando illuminato con luce ultravioletta. Le applicazioni associate a processi fotoindotti sono principalmente di tre tipologie: fotovoltaiche, fotocatalitiche e di superidrofilia fotoindotta.

Le applicazioni fotovoltaiche sono ampiamente trattate nella sezione 1.2. Le applicazioni fotocatalitiche sono caratterizzate dalla possibilità di condurre reazioni chimiche sfruttando l'energia acquisita dal sistema con la generazione della coppia elettrone-lacuna. La fotoelettrolisi dell'acqua, senza l'applicazione di un potenziale esterno, fu proposta per la prima volta nel 1972 da Fujishima e Honda (3), i quali, illuminando con luce ultravioletta un elettrodo di TiO<sub>2</sub> collegato ad un contro elettrodo di platino, osservarono l'elettrolisi dell'acqua in ossigeno e idrogeno senza l'applicazione di corrente dall'esterno. Altra promettente applicazione è la degradazione fotoassistita di molecole organiche. Gli elettroni e le buche, create nel processo di separazione di carica per assorbimento di luce UV, possono migrare sulla superficie e interagire con molecole di acqua e ossigeno adsorbite generando specie radicali. I radicali possono attaccare molecole organiche adsorbite sulla superficie dell'ossido e decomporle fino ad ottenere come prodotti di scarto solamente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Tale meccanismo può essere utilizzato nella purificazione delle acque, nella disinfezione batterica, in rivestimenti autopulenti e in rivestimenti protettivi contro l'inquinamento su marmi e pietre di monumenti e palazzi. La superidrofilia è il netto aumento delle proprietà di bagnabilità della superficie a seguito di irradiazione tramite luce ultravioletta. Tale proprietà dell'ossido di titanio, scoperta nel 1995 nei laboratori della TOTO Inc., ha aperto la strada alla produzione di superfici autopulenti e di specchi o vetri che non vadano incontro a fenomeni di appannamento. (2)

### 1.1.2 Struttura dell'ossido di titanio (TiO<sub>2</sub>)

L'ossido di titanio è caratterizzato da uno spiccato polimorfismo, cristallizza infatti in diverse fasi, le cui tre principali sono il rutilo (tetragonale,  $a = b = 4.584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$ ), l'anatasio (tetragonale,  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.502 \text{ \AA}$ ) e la brookite (romboedrica,  $a = 5.436 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.166 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.135 \text{ \AA}$ ). Sono comunque documentate anche altre fasi come la cotunnite (4) che è sintetizzata ad alta pressione e risulta uno dei materiali policristallini a più alta durezza e la lepidocrocite, sintetizzata crescendo l'ossido di titanio su un substrato di argento (5).

Le fasi rutilo, anatasio e brookite sono costituite da strutture ottaedriche di TiO<sub>6</sub>. Le tre forme cristalline differiscono principalmente per il modo in cui le unità ottaedriche di base sono

coordinate tra loro e per piccole distorsioni che caratterizzano l'unità ottaedrica stessa. L'impaccamento delle unità di base ottaedriche è mostrato in figura 2, a) anatasio, b) rutilo e c) brookite.

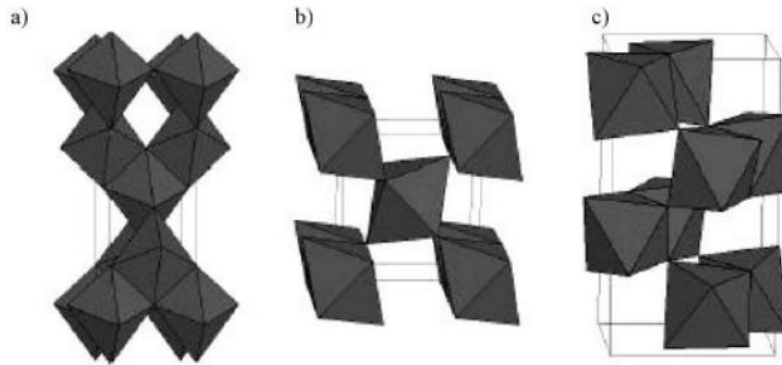


Figura 2 Struttura del a) anatasio b) rutilo c) brookite (2)

Tra le tre forme cristalline precedentemente citate, il rutilo e l'anatasio sono sicuramente le più comuni e quelle oggetto di maggior interesse da parte delle ricerche di fisica delle superfici. La struttura della cella unitaria per rutilo e anatasio è indicata in figura 3. Si nota che, per entrambe le fasi, i due legami ossigeno-titanio all'apice dell'ottaedro sono leggermente più lunghi degli altri. Si notano inoltre, le distorsioni degli angoli di legame (normalmente retti per un ottaedro) all'interno dell'ottaedro che differenziano le due strutture cristalline.

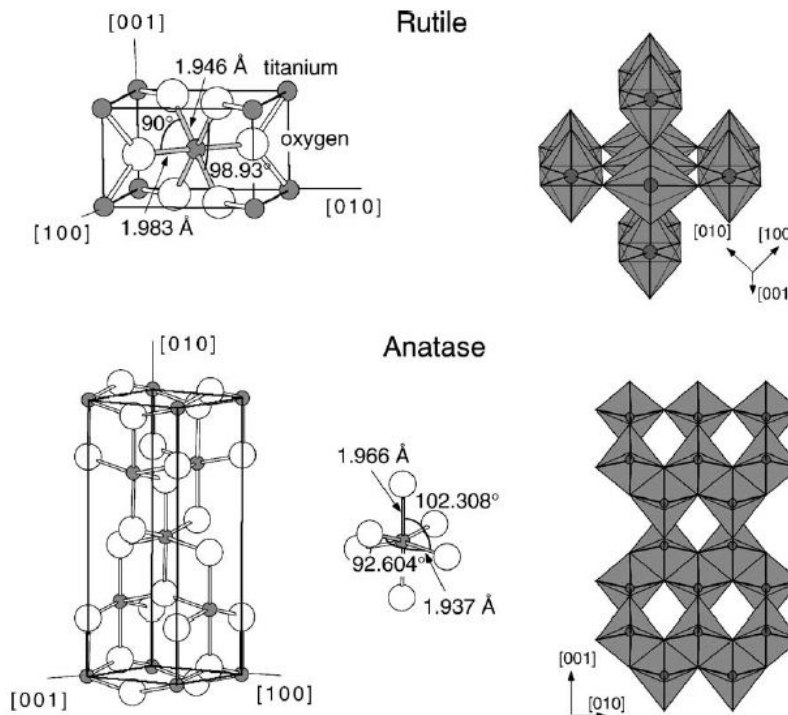
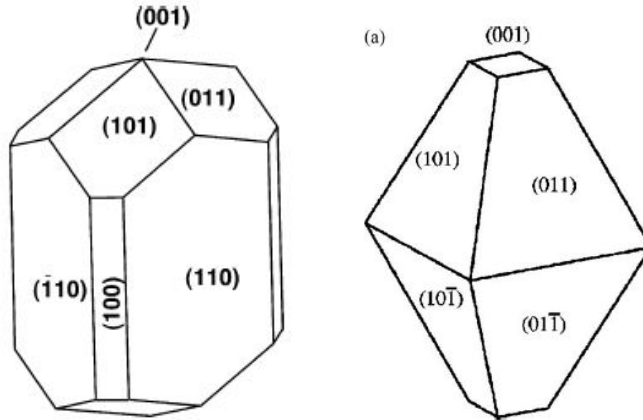


Figura 3 Struttura e cella elementare di rutilo e anatasio (2)

Le superfici cristallografiche per rutilo e anatasio sono schematizzate in figura 4. Per la fase rutilo, la superficie (110) risulta quella caratterizzata dalla minor energia di superficie, dunque quella più stabile, mentre la superficie (001) quella più instabile. Per la fase anatasio la superficie più stabile è la (101) che è caratterizzata da un'energia di superficie minore della superficie più stabile (110) del rutilo.

Figura 4 Superfici cristallografiche di rutilo (sx) e anatasio (dx) (2)



In tabella 1 sono riassunte le principali proprietà strutturali dell'ossido di titanio.

Table 1  
Bulk properties of titanium dioxide<sup>a</sup>

Atomic radius (nm)						
O		0.066 (covalent)				
Ti		0.146 (metallic)				
Ionic radius (nm)						
O(-2)		0.14				
Ti(+4)		0.064				
Crystal structure	System	Space group	Lattice constants (nm)			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
rutile	Tetragonal	D <sub>4h</sub> <sup>14</sup> -P4 <sub>2</sub> /mnm	0.4584	–	0.2953	0.644
anatase	Tetragonal	D <sub>4h</sub> <sup>19</sup> -I4 <sub>1</sub> /amd	0.3733	–	0.937	2.51
brookite	Rhombohedral	D <sub>2h</sub> <sup>15</sup> -Pbca	0.5436	0.9166	0.5135	0.944
Density (kg/m <sup>3</sup> )						
rutile		4240				
anatase		3830				
brookite		4170				
	Melting point (°C) (decomposes) (rutile)	1870	Boiling point (°C) (at pressure <i>p</i> O <sub>2</sub> 101.325 kPa)	2927		

Tabella 1 Proprietà dell'ossido di titanio (2)

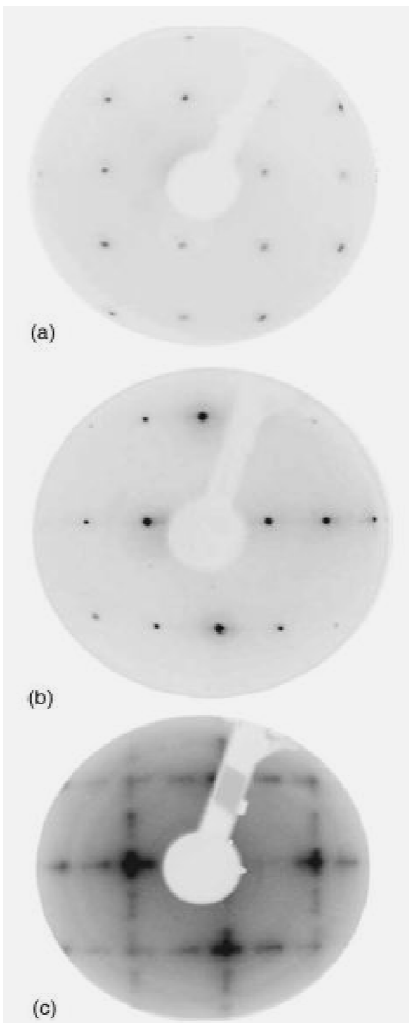
Un'importante proprietà dell'ossido di titanio è la sua forte tendenza ad essere ridotto. Lo stato ridotto è dovuto alla presenza di difetti che portano l'ossido di titanio a comportarsi come un

semiconduttore drogato *n*. Importante conseguenza è la buona conducibilità elettrica del materiale che rende l'ossido di titanio facilmente studiabile tramite tecniche di analisi di spettroscopia elettronica senza incorrere in problemi di caricamento del campione. Il tipo di difetto più frequente è la vacanza di atomi di ossigeno che porta l'ossido di titanio ad assumere una stechiometria ridotta del tipo TiO<sub>2-x</sub>. Le vacanze di ossigeno sono solitamente quantificabili in  $3.7 \cdot 10^{18} - 1.3 \cdot 10^{19}$  atomi di ossigeno mancanti per cm<sup>3</sup>. Tali difetti introducono livelli elettronici all'interno del gap del semiconduttore (centri di colore) e sono responsabili di un cambiamento di colorazione dell'ossido di titanio: trasparente in assenza di difetti e blu in presenza di difetti e centri di colore.

### 1.1.3 Stato dell'arte: film sottili di ossido di titanio (TiO<sub>2</sub>)

In questa sezione si fa riferimento a tecniche di analisi e a risultati per la cui comprensione approfondita si rimanda ai contenuti del capitolo 2.

Figura 5 LEED 67 eV per a) W(100) (1x1) superficie pulita. b) TiO<sub>2</sub> (110) (1x1). c) 6.67 ML di TiO<sub>2</sub> cresciuto su W(100) (6)



#### 1.1.3.1 Film sottile di TiO<sub>2</sub> cresciuto su Tungsteno W(100)

Un film di ossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) è stato depositato per evaporazione di titanio mediante epitassia da fasci molecolari in atmosfera di ossigeno ( $1 \cdot 10^{-7}$  Torr<sup>1</sup>) mantenendo il substrato di tungsteno (W) in temperatura (763 K). Le analisi mediante LEED hanno mostrato che il TiO<sub>2</sub> è cresciuto in fase rutile e hanno indicato la presenza di una struttura "a gradini" sulla superficie. Le analisi tramite XPS hanno messo in luce la presenza di uno strato di ossido di titanio substechiometrico all'interfaccia ossido-metallo, mentre l'ossido di titanio lontano dall'interfaccia risulta rispettare la stechiometria desiderata (TiO<sub>2</sub>).

La crescita epitassiale di TiO<sub>2</sub> stechiometrico su W(100) è possibile per il piccolo discostamento (2.7 % - 6 %) dei parametri *a* e *b* reticolari dei due cristalli. Il TiO<sub>2</sub> in fase rutile ha infatti una cella di dimensioni di 6.49 Å x 2.96 Å, mentre W(100) esposto all'ossigeno è caratterizzato da una ricostruzione p(2x1) la cui cella ha dimensioni di 6.32 Å x 3.16 Å.

<sup>1</sup> 1 Torr = 133.32 Pascal (N/m<sup>2</sup>)

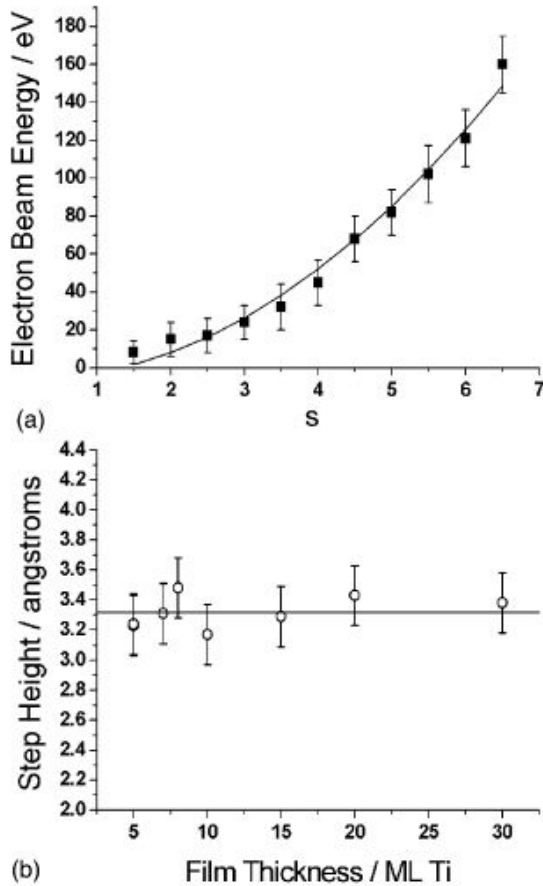


Figura 6 a) energie degli elettroni LEED alle quali si verificano interferenza costruttiva e distruttiva in funzione dell'ordine di diffrazione. b) altezza stimata degli scalini per film di differente spessore (6)

facciano interferenza tra di loro, creando un punto centrale (0,0) non "splittato" in caso di interferenza costruttiva e un punto centrale (0,0) "splittato" in caso di interferenza distruttiva. L'interferenza costruttiva (distruttiva) che genera un punto centrale non "splittato" ("splittato") avviene quando la differenza di cammino ottico,  $2d\cos\varphi$ , tra due elettroni che fanno diffrazione su due gradini diversi è multiplo intero (semiintero) della lunghezza d'onda  $\lambda$  dell'elettrone incidente.  $d$  è l'altezza del gradino in ångstrom e  $\varphi$  l'angolo di incidenza dell'elettrone rispetto alla normale alla superficie. Utilizzando la relazione tra lunghezza d'onda dell'elettrone e la sua energia cinetica si possono ottenere i valori di energia  $E(V_{00})$  degli elettroni a cui si presenterà un punto centrale non splittato ( $s$  intero) o splittato ( $s$  semiintero).

$$E(V_{00}) = \frac{150.4 s^2}{4 \cos^2 \varphi d^2}$$

In figura 6 a) si nota che i valori di energia degli elettroni per cui si verifica interferenza costruttiva e distruttiva sono ben fittati dall'equazione precedente. In figura 6 b) sono indicati i valori  $d$  della stima dell'altezza dei gradini, per film di diverso spessore. Si trova un'altezza media dei gradini di 3.3 Å.

Le immagini derivanti dalle analisi LEED per una superficie pulita di W(100), per una superficie di riferimento di TiO<sub>2</sub>(110) e per un film di TiO<sub>2</sub> di spessore di 6.7 ML, cresciuto secondo i dettami sopraindicati su un substrato di W(100), sono mostrate rispettivamente in figura 5 a) b) e c). Le immagini LEED di film di TiO<sub>2</sub> su W(100) mostrano la stessa struttura caratteristica della fase rutilo, simile a quella indicata in figura c, al variare dello spessore depositato per valori di altezza del film compresi tra 5 ML e 30 ML. Ciò indica che la struttura del film depositato non varia ed è stabile entro questo intervallo di spessori. Nell'immagine LEED di figura 5 c) si nota che i punti risultano "splittati" rispetto alle immagini LEED delle figure a) e b). Inoltre, risulta (non riportato nelle immagini) che il punto di diffrazione centrale (0,0) è "splittato" in due punti o non "splittato", al variare dell'energia degli elettroni incidenti sul campione. Ciò conduce all'ipotesi che la superficie di TiO<sub>2</sub> deposita sia caratterizzata dalla presenza di

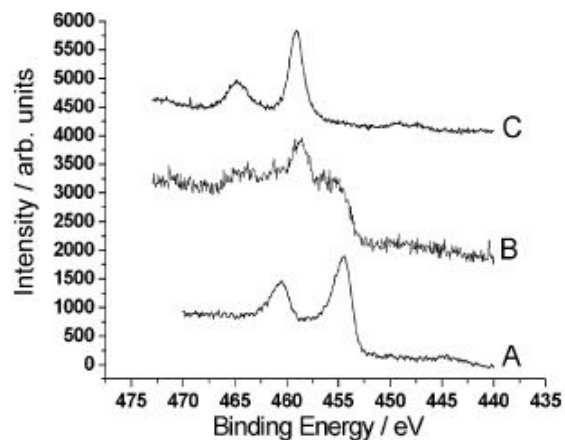


Figura 7 Spettro XPS Ti 2p per un film di spessore di 6.7 ML di Ti: A) prima B) durante e C) dopo l'ossidazione (6)

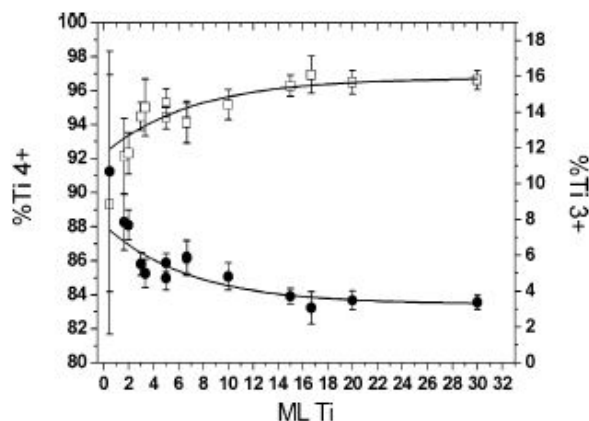


Figura 8 Percentuale di Ti<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> in funzione dello spessore del film (6)

Le analisi XPS dei picchi  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  del titanio sono utilizzate per ottenere informazioni sullo stato di ossidazione del titanio e quindi sulla stechiometria dell'ossido di titanio. La figura 7 mostra lo spostamento in termini di energia di legame dei picchi 2p del titanio in un film di Ti non ossidato (figura 7 A), durante l'ossidazione (figura 7 B) e al termine dell'ossidazione (figura 7 C). Si nota, come previsto dalla teoria, una traslazione dello spettro verso energie di legame più alte nel caso del titanio ossidato. Dallo studio delle posizioni dei picchi si può risalire allo stato di ossidazione del film di TiO<sub>2</sub> ottenuto. Tale analisi è stata condotta per diversi spessori di film deposto e i risultati ottenuti sono illustrati nel grafico di figura 8. Si nota come la percentuale di film stechiometrico TiO<sub>2</sub>, corrispondente ad uno stato di ossidazione Ti<sup>4+</sup>, aumenti all'aumentare dello spessore del film, mentre la percentuale di ossido di titanio nello stato di ossidazione Ti<sup>3+</sup> diminuisce all'aumentare dello spessore deposto. Ciò porta a concludere che il film di ossido di titanio risulta non stechiometrico all'interfaccia con il metallo, dove è presente l'8% di titanio nello stato di ossidazione Ti<sup>3+</sup> e stechiometrico sulla superficie (97% di titanio nello stato Ti<sup>4+</sup>).

Per studiare le ragioni della diversa stechiometria dell'ossido di titanio all'interfaccia con il tungsteno si sono confrontati gli spettri XPS dei picchi  $4d_{3/2}$  e  $4d_{1/2}$  del tungsteno ossidato,  $\text{W O}-(2 \times 1)$  e del tungsteno su cui è stato depositato l'ossido di titanio. Da tale confronto (non mostrato) gli spettri risultano molto simili, si conclude dunque che all'interfaccia tra ossido e metallo, il tungsteno risulta ossidato e che la presenza di titanio nello stato di ossidazione (III) è dovuto all'interazione del titanio con il substrato ossidato.

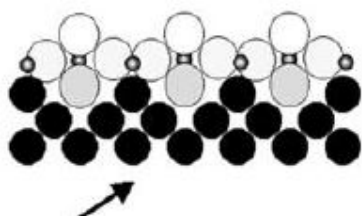
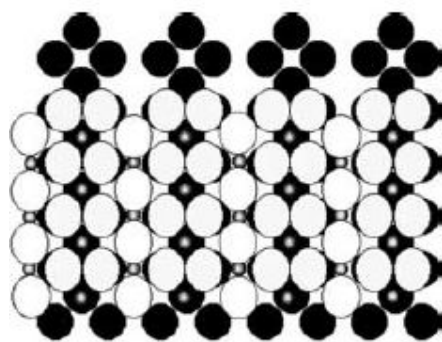


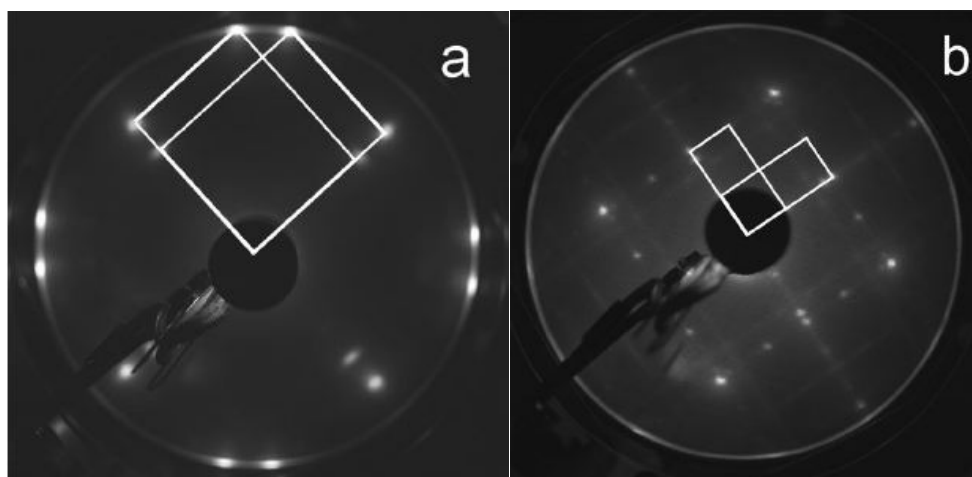
Figura 9 Modello di interfaccia  $\text{TiO}_2$ -W, vista in pianta e laterale (6)

Il modello strutturale proposto per l'interfaccia tra tungsteno e ossido di titanio in forma di rutilo è mostrato in figura 9, dove è indicata una vista dall'alto e una vista laterale del sistema. Le sfere nere sono atomi di tungsteno, quelle bianche e grigie di ossigeno e quelle piccole sono atomi di titanio. (6)

### 1.1.3.2 Film sottile di $\text{TiO}_2$ cresciuto su Argento $\text{Ag}(100)$

Un film di ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) è stato cresciuto per evaporazione di titanio mediante epitassia da fasci molecolari in atmosfera di ossigeno ( $10^{-4}$  Pa), mantenendo il substrato di argento a temperatura ambiente e sottoponendolo ad un successivo riscaldamento a 770 K per 2 ore. Le analisi tramite LEED, XPS e STM hanno mostrato una crescita ad isole di spessore uniforme fino al completamento del primo strato in cui il  $\text{TiO}_2$  cresce con una struttura chiamata lepidrocrocite. Per deposizioni superiore ad 1 ML (*Mono Layer*) il film risulta caratterizzato da una fase rutilo.

Figura 10 Immagini LEED: a) 1 ML di  $\text{TiO}_2$  @ 46 eV b) film di  $\text{TiO}_2$  di spessore maggiore di 1 ML @ 92 eV. Sono indicate in bianco le celle unitarie dei due domini ruotati di  $90^\circ$  l'uno rispetto all'altro (5)



In figura 10 sono mostrate le immagini LEED per uno solo strato di  $\text{TiO}_2$  a) e per una deposizione con spessore superiore al singolo strato b). L'immagine in figura 10 a) indica che il

campione di TiO<sub>2</sub> è costituito da due domini caratterizzati da celle rettangolari ruotate di 90° l'una rispetto all'altra. Per ciascun dominio, in una direzione la posizione dei punti luminosi di diffrazione coincide con quelli della superficie del substrato di Ag(100), mentre nella direzione perpendicolare alla precedente i punti luminosi sono collocati ai 4/5 del lato della cella dell'Ag(100). I parametri reticolari del film con spessore di 1 ML sono  $a = 0.361$  nm e  $b = 0.289$  nm e coincidono con quelli di un film di TiO<sub>2</sub> con struttura di lepidocrocite. Per deposizione superiori ad uno strato, l'immagine LEED, mostrata in figura 10 b), è caratterizzata dalla coesistenza dei punti della struttura ad un solo strato e di quella a più strati. All'aumentare dello spessore depositato i punti della struttura ad un solo strato vengono progressivamente attenuati e si ottiene una struttura caratterizzata da celle rettangolari, i cui parametri reticolari coincidono con quelli della fase rutilo. La strutture delle fasi lepidocrocite e rutilo sono schematizzate in figura 11.

Le immagini del microscopio a scansione ad effetto tunnel (*Scanning Tunneling Microscope*, STM) ottenute per 1 ML di TiO<sub>2</sub> indicano la presenza di un meccanismo di crescita ad isole. In figura 12 a) sono infatti evidenti due isole che crescono sul substrato (nero). Si nota inoltre che le direzioni di disposizione degli atomi nelle due isole sono ortogonali tra loro. Questo è in accordo con le analisi delle immagini LEED che mostrano l'esistenza di due domini con orientazioni ortogonali l'uno rispetto all'altro. In figura 12 b) è possibile vedere, evidenziata in nero, la cella unitaria, le cui dimensioni coincidono con quelle ricavate dalle analisi LEED e indicano una struttura del tipo lepidocrocite. I punti neri visibili nell'immagine STM, in figura 12, sono interpretabili come vacanze di ossigeno. Ciò risulta in accordo con le analisi XPS dei picchi 2p del titanio che indicano la presenza, in quantità inferiori al 5%, di atomi di titanio in stati di ossidazione ridotti rispetto allo stato Ti<sup>4+</sup>. (5)

Figura 11 Struttura dell'ossido di titanio in fase lepidocrocite (sinistra) e rutilo (destra) (5)

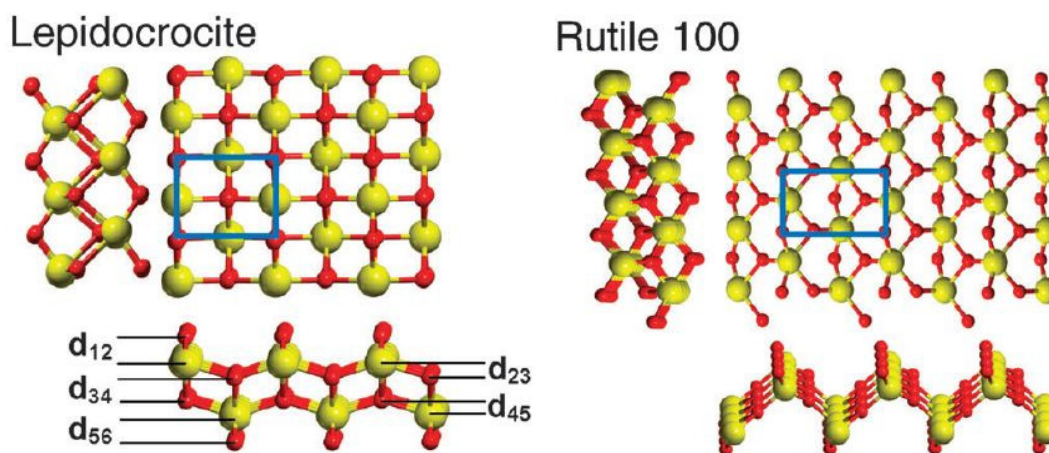
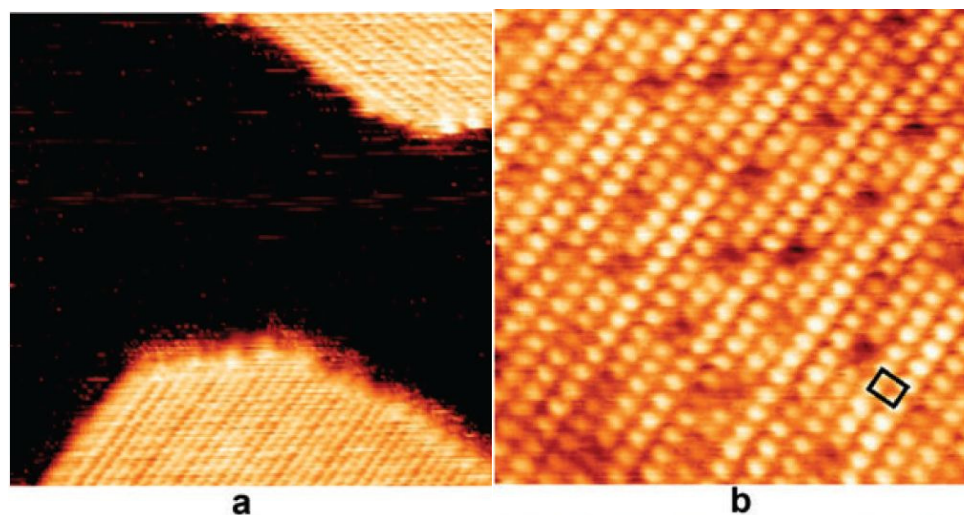
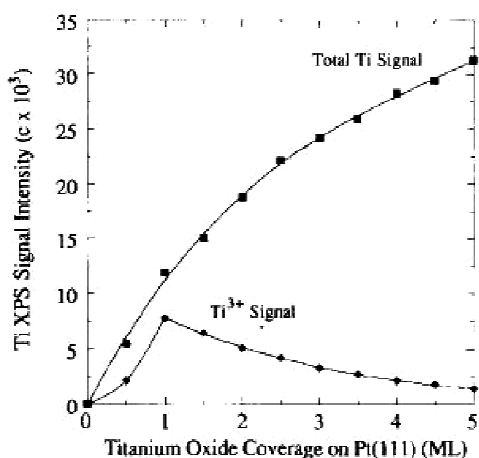




Figura 12 Immagini STM del film di ossido di titanio (spessore minore di 1 ML) che cresce su un substrato di argento: a) formazione delle isole (15 nm x 15 nm) b) in nero è indicata la cella elementare (6.8 nm x 6.8 nm) (5)



### 1.1.3.3 Film sottile di TiO<sub>2</sub> cresciuto su Platino Pt(111)

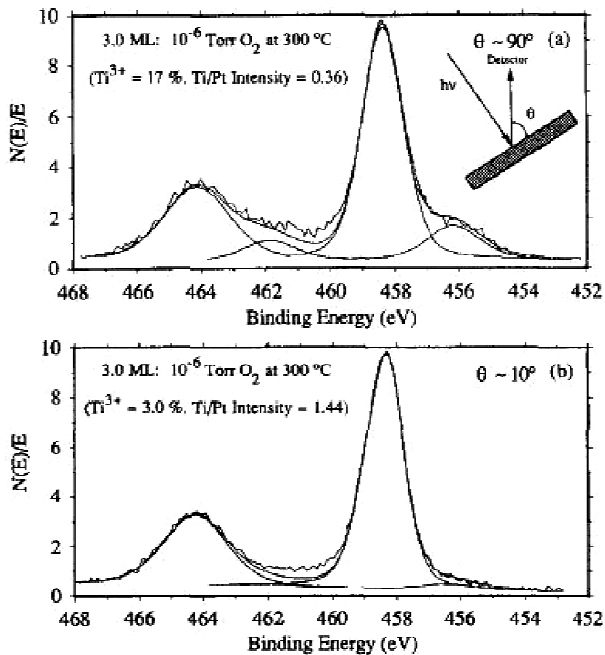


ale XPS del  
lm deposto

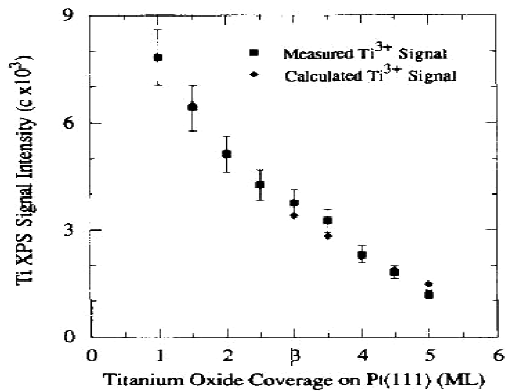
Lo studio, condotto mediante misure XPS e riportato in (7), risulta particolarmente interessante per quanto riguarda l'analisi dell'interfaccia tra ossido di titanio e metallo, in termini dello stato di ossidazione del titanio. Si conclude infatti, come ampiamente documentato in (8), che uno strato di ossido di titanio substechiometrico (Ti<sup>3+</sup>) cresce all'interfaccia film-substrato a causa dell'interazione del film con il substrato metallico. Un film sottile di ossido di titanio è stato cresciuto per evaporazione di titanio in un ambiente ricco di ossigeno (10<sup>-6</sup> Torr)

su un substrato di platino Pt(111). Dopo ogni deposizione di 0.5 ML di spessore, il campione è sottoposto a riscaldamento (300 C° - 1000 C°) in atmosfera di ossigeno (10<sup>-6</sup> Torr).

In figura 13 è mostrato l'andamento dell'intensità del segnale XPS del titanio e del titanio nello stato di ossidazione Ti<sup>3+</sup>, per spessori crescenti di film deposto. Si nota una crescita, dovuta evidentemente all'avanzamento della deposizione, del segnale attribuibile al titanio (Ti<sup>4+</sup> e Ti<sup>3+</sup>) e una decrescita, a partire dallo spessore di 1 ML, per il segnale del Ti<sup>3+</sup>. In figura 14 sono mostrate le misure XPS dei picchi 2p del titanio in configurazione di incidenza normale (a) e di incidenza radente (b). Per evidenti ragioni geometriche riguardanti la lunghezza del percorso degli elettroni uscenti dal campione, nella configurazione (b) la misura è molto più sensibile agli strati superficiali rispetto alla misura in configurazione (a). Dai fit mostrati in figura 14 si ricava una percentuale di Ti<sup>3+</sup> del 17% per la configurazione sensibile a tutto lo spessore del campione e del 3% per la configurazione sensibile alla superficie. Questi dati, insieme con i risultati mostrati in figura 13,

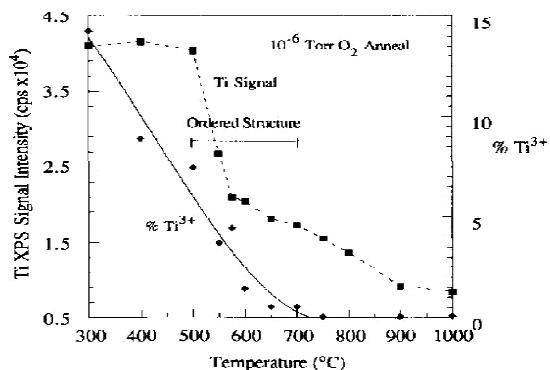


io in configurazione  
ite (b) (7)



gnale XPS del Ti<sup>3+</sup>  
ssore del film (7)

ti<sup>3+</sup> in funzione  
in atmosfera di  
ML (7)



portano a concludere che il titanio nello stato Ti<sup>3+</sup> è localizzato all'interfaccia tra substrato e ossido, in quanto la sua concentrazione scende all'aumentare dello spessore depositato e per misure con sensibilità superficiale.

Per avere un'ulteriore conferma di questa ipotesi è proposto un modello di crescita del campione secondo il quale il film di TiO<sub>2</sub> cresce su uno strato di 1 ML di ossido di titanio totalmente ridotto (100% Ti<sup>3+</sup>). Il modello prevede un'attenuazione del segnale XPS del Ti<sup>3+</sup> per spessori crescenti di film di TiO<sub>2</sub> depositato, a causa dell'attenuazione del segnale ad opera dello strato di TiO<sub>2</sub> stesso. L'attenuazione del

segnale XPS del Ti<sup>3+</sup> è prevista essere di tipo esponenziale e il fattore di attenuazione è ricavato da un *fit* delle misure riportate in figura 13. Se si sovrappone l'andamento dell'intensità del segnale XPS del Ti<sup>3+</sup> calcolato secondo il modello precedentemente descritto con l'andamento ricavato sperimentalmente, si ottiene un ottimo accordo. Tale confronto è illustrato in figura 15.

Questo risultato fornisce un'ulteriore prova del fatto che, all'interfaccia ossido di titanio-platino, è presente titanio ridotto allo

stato di ossidazione Ti<sup>3+</sup>, diverso dallo stato di ossidazione Ti<sup>4+</sup>, termodinamicamente più stabile, in cui cresce il film di TiO<sub>2</sub> per spessori maggiori di 1 ML. Netzer, in un articolo (8) in cui prende in analisi diversi sistemi caratterizzati da interfaccia ossido-metallo, attribuisce la crescita di uno strato di ossido in uno stato ridotto al carattere riducente della superficie metallica e alla proprietà di donatore di elettroni del metallo che costituisce il substrato. La presenza di titanio ridotto allo stato Ti<sup>3+</sup> è quindi

imputabile alla nascita di legami Ti-Pt all'interfaccia tra il substrato e l'ossido di titanio ridotto. Tale ipotesi di coordinazione tra titanio e platino è ulteriormente provata dai risultati delle misure riportati in figura 16 che mostra la percentuale di Ti (Ti<sup>4+</sup> e Ti<sup>3+</sup>) e di Ti<sup>3+</sup> in un film di TiO<sub>2</sub> di spessore di 3 ML dopo aver subito un processo di riscaldamento in atmosfera di ossigeno a temperature comprese tra 300 C° e 1000 C°. Al crescere della temperatura l'intensità del segnale XPS del titanio diminuisce per valori di temperatura maggiori di 500 C°. Tale andamento è spiegato ipotizzando che il titanio diffonda nel substrato di platino. Ciò aggiunge evidenza all'ipotesi, precedentemente avanzata, di un'affinità di legame tra titanio e platino. La decrescita della percentuale di Ti<sup>3+</sup> all'aumentare della temperatura è invece imputabile alla diffusione di ossigeno all'interno del film che ossida il Ti<sup>3+</sup> portandolo allo stato Ti<sup>4+</sup>. (7)

#### 1.1.3.4 Film sottile di TiO<sub>2</sub> cresciuto su Rame Cu(001)

Un film sottile di ossido di titanio è depositato su un substrato di rame Cu(001) la cui superficie è stata precedentemente preparata saturandola di ossigeno chemisorbito (10 minuti di esposizione ad ossigeno con pressione di 10<sup>-6</sup> mbar,<sup>2</sup> e temperatura del substrato di 573 K). L'ossido di titanio è stato deposto per mezzo di evaporazione di titanio in atmosfera di ossigeno (10<sup>-6</sup> mbar), con il substrato mantenuto alla temperatura di 573 K.

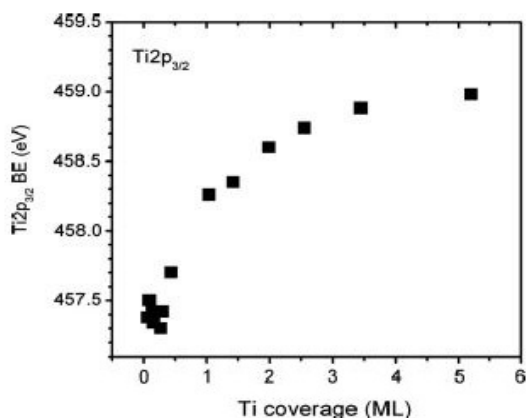


Figura 17 Energia di legame di Ti2p<sub>3/2</sub> in funzione dello spessore depositato (9)

caratterizzato da un'energia di legame di circa di 2 eV più alta rispetto al titanio ridotto nello stato Ti<sup>3+</sup>. Tale differenza è imputabile all'effetto di schermo del potenziale nucleare a carico dell'elettrone in eccesso del Ti<sup>3+</sup>. Lo spostamento, in termini di energia di legame, dei picchi 2p del titanio al variare dello spessore depositato è mostrato in figura 18, dove  $\theta_{Ti}$  indica lo spessore di ossido di titanio depositato espresso in ML. L'energia di legame del picco Ti 2p<sub>3/2</sub> al variare dello spessore depositato è mostrato in figura 17. Si nota che per bassi valori di spessore depositato, ovvero all'interfaccia tra rame e film di ossido di titanio, il valore dell'energia di legame coincide con quello del picco Ti 2p<sub>3/2</sub> nello stato di ossidazione (III), riportato dalla letteratura (457.3 eV). Al contrario, per alti valori di spessore depositato, ovvero sulla superficie del film di ossido di titanio, il valore dell'energia di legame coincide con i valori riportati in letteratura (2) (458.7 eV) per uno stato di ossidazione (IV).

<sup>2</sup> 1 mbar = 100 Pa

Figura 18 Spettro XPS di  $\text{Ti } 2p$  per differenti spessori di ossido di titanio depresso espressi in ML (9)

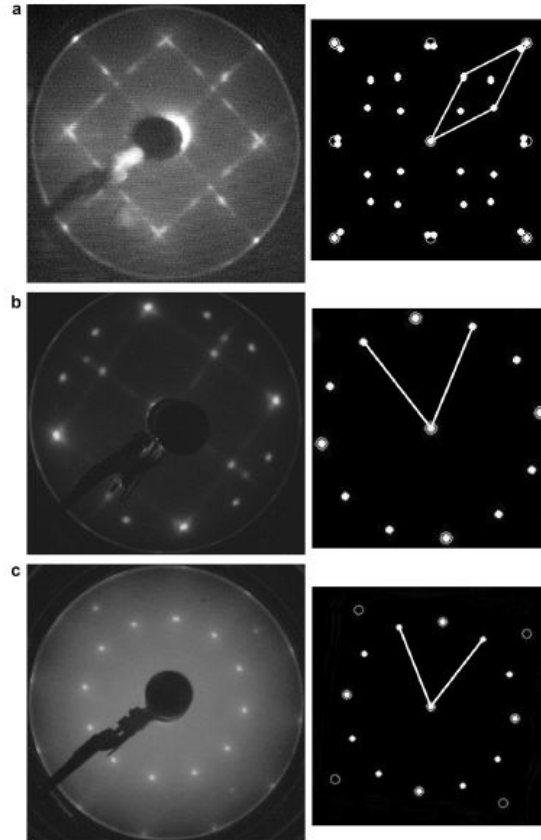
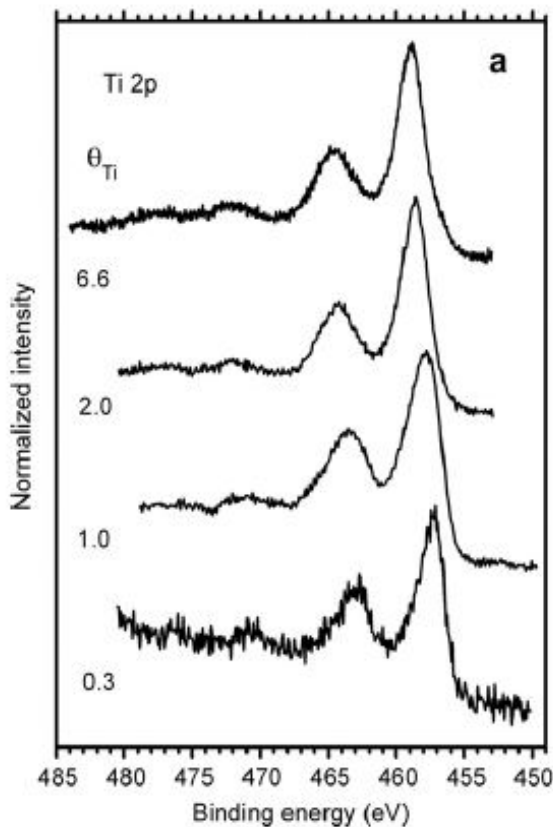


Figura 19 Immagini LEED per il film di ossido di titanio di spessore < 0.5 ML @ 70 eV b) 0.5 ML @ 78 eV c) 2 ML @ 115 eV (9)

Le analisi LEED sul campione indicano un'evoluzione della struttura dell'ossido di titanio al variare dello spessore depresso. Le immagini LEED ottenute per tre diversi spessori di ossido di titanio e la loro rispettiva schematizzazione sono mostrate in figura 19. Per valori di spessore depresso inferiori a 0.5 ML è visibile la struttura dovuta al chemisorbimento di ossigeno sul substrato di rame a cui si sovrappongono i punti luminosi imputabili ad una fase rettangolare di ossido di titanio che sta iniziando a crescere sul substrato (figura 19 a). Intorno ad uno spessore di 0.5 ML (figura 19 b), si nota una nuova fase dell'ossido di titanio definita quasi-esagonale. Tale struttura evolve definitivamente in una fase esagonale (figura 19 b) per uno spessore depresso di 2 ML. (9)

## 1.2 APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE DELL'OSSIDO DI TITANIO ( $\text{TiO}_2$ )

In questa sezione è illustrato il funzionamento di due tipologie di celle fotovoltaiche a film sottile di terza generazione la cui struttura richiede l'utilizzo di film di  $\text{TiO}_2$ : le celle solari a colorante di Grätzel (DSC, *Dye-sensitized Solar Cell*) proposte da M. Grätzel e le celle balistiche o di McFarland e Tang. Entrambe sono celle fotoelettrochimiche ibride il cui funzionamento è basato sull'interazione tra un materiale organico e uno inorganico.

Una cella fotovoltaica è un dispositivo in grado di generare una differenza di potenziale quando è esposto alla radiazione luminosa. Tali dispositivi si basano su due meccanismi in successione, il meccanismo di separazione di carica e il trasporto della carica. La radiazione luminosa, per mezzo di un processo di eccitazione, genera una separazione di carica negativa-positiva che è poi trasportata, evitando la ricombinazione delle cariche, ai capi opposti del dispositivo, generando la differenza di potenziale desiderata.

Nelle celle fotovoltaiche convenzionali allo stato solido, basate su giunzioni *p-n* di semiconduttore, i processi di conversione fotone-elettrone e di trasporto di carica avvengono entrambi nello stesso materiale, il semiconduttore, solitamente silicio. Nelle celle DSC e nelle celle balistiche tali meccanismi sono separati: la conversione fotone-elettrone avviene ad opera di un materiale organico detto colorante (*dye*), mentre il trasporto di carica è affidato a materiali di origine inorganica, quali un semiconduttore ad ampio gap (TiO<sub>2</sub>) e un elettrolita. Tale distinzione permette di aumentare l'efficienza della cella fotovoltaica, migliorando i due materiali specificamente nella direzione della loro funzione, o separazione di carica o trasporto di carica, senza dover ricorrere a soluzioni di compromesso, come nelle celle convenzionali, in cui il semiconduttore deve assolvere ad entrambe le funzioni di separazione e trasporto di carica.

### 1.2.1 Dye-Sensitized Solar Cell

Le celle fotovoltaiche DSC, proposte per la prima volta da O'Regan e Grätzel nei primi anni '90, sono oggi una valida alternativa dal punto di vista tecnologico ed economico alle tradizionali celle fotovoltaiche a giunzione *p-n*. Questi nuovi dispositivi hanno tutte le caratteristiche per essere in futuro una soluzione vincente nell'ambito dell'approvvigionamento energetico da fonti rinnovabili. Vantano una buona efficienza, stabilità di funzionamento a lunga durata, buone performance sotto condizioni variabili di illuminazione e temperatura, un processo costruttivo poco costoso e rispettoso dell'ambiente, affidabilità, versatilità e commerciabilità.

#### 1.2.1.1 Struttura e funzionamento della cella

Il dispositivo è formato da un film sottile dello spessore di 5-20 µm di TiO<sub>2</sub> in fase anatasio, composto da un assemblato di particelle di dimensioni di 15 nm - 30 nm con una porosità del 50 % - 65 %, con dimensioni medie dei pori di 15 nm. Sovrapposto al film nanocristallino di TiO<sub>2</sub> vi è un *monolayer* di una sostanza organica, il colorante (*Dye*), che è il responsabile, per mezzo dell'assorbimento di energia luminosa, del processo di separazione di carica. Sono attualmente allo studio molti composti organici con la funzione di colorante. Tra i più promettenti ci sono due complessi metallorganici a base di Rutenio conosciuti con il nome di *N3* e *black dye*. A contatto con il film di TiO<sub>2</sub> e con il colorante vi è una soluzione elettrolitica formata da un solvente organico in cui è disciolta la coppia *redox* I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Il tutto è contenuto e sigillato tra due elettrodi. L'anodo, a contatto con il film di TiO<sub>2</sub>, è costituito da un vetro trasparente alla radiazione luminosa reso conduttivo da un rivestimento di SnO<sub>2</sub> drogato con fluoro o da altri film conduttivi. Il catodo, a contatto con l'elettrolita, è anch'esso un vetro ricoperto dal rivestimento conduttivo precedentemente descritto al quale si aggiunge del platino che fa da catalizzatore alla reazione di riduzione di I<sub>3</sub><sup>-</sup>. (10)

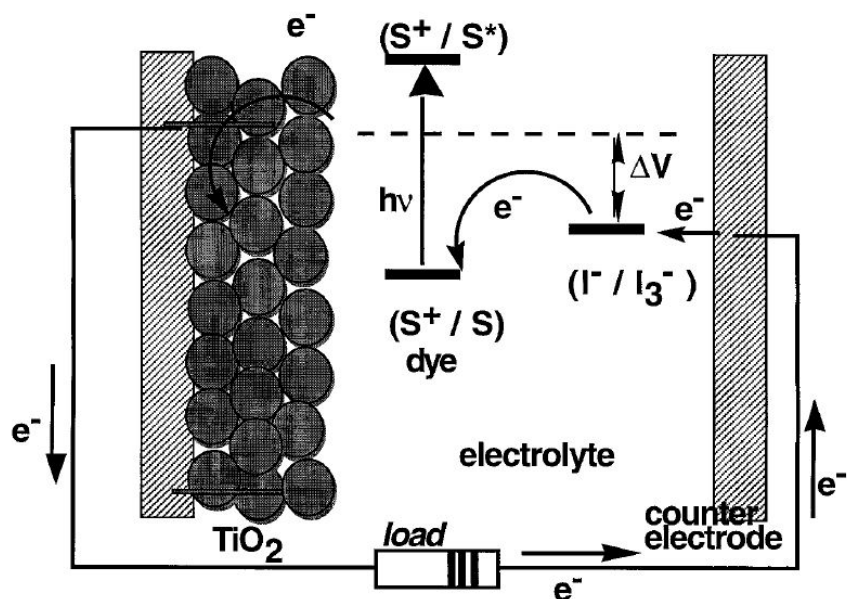


Figura 20 Struttura e funzionamento di una cella DSC (11)

Il principio di funzionamento della cella può essere seguito attraverso i passaggi illustrati in figura 20. La radiazione luminosa fornisce energia al colorante il quale viene eccitato da uno stato elettronico *ground* ( $S$ ) ad uno stato elettronico eccitato ( $S^*$ ), dal quale inietta, in tempi dell'ordine dei femtosecondi, un elettrone direttamente nella banda di conduzione del film di  $\text{TiO}_2$ . Gli elettroni sono trasportati per diffusione attraverso il film di  $\text{TiO}_2$  fino a raggiungere l'anodo conduttivo, attraverso il quale passano nel circuito esterno. A questo punto è necessario, per chiudere il circuito, un processo di neutralizzazione delle cariche positive lasciate nel colorante. Le cariche positive nel colorante sono trasferite nella soluzione liquida dell'elettrolita per mezzo di una reazione del catione del colorante ( $S^+$ ) con la specie ridotta  $I_3^-$  della coppia *redox* presente nell'elettrolita. Questo porta al ristabilimento della neutralità delle cariche nel colorante. Il portatore di carica positiva  $I_3^-$  giunge dunque, per diffusione, al catodo, dove rilascia la sua carica e ritorna allo stato iniziale  $I^-$ . Quest'ultimo processo chiude il circuito. La differenza di potenziale fornita dalla cella è la differenza tra il livello di Fermi degli elettroni nel solido e il potenziale *redox* dell'elettrolita. (11)

### 1.2.1.2 $\text{TiO}_2$

Ad oggi il  $\text{TiO}_2$  risulta essere il miglior materiale per le celle di tipo DSC. Benchè siano state costruite e testate con successo celle DSC a base di altri ossidi, come  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , le performance raggiunte in termini di efficienza sono al massimo la metà di quelle ottenibile per mezzo del  $\text{TiO}_2$ . Le ricerche nella direzione di un altro materiale che sostituisca il  $\text{TiO}_2$  sono orientate in primo luogo verso ossidi semiconduttori a più alta mobilità elettronica ( $\text{ZnO}$ ), in modo da ridurre la resistenza nel processo di trasporto degli elettroni dal colorante all'anodo, oppure verso materiali, come il  $\text{SnO}_2$ , caratterizzati da un basso assorbimento di fotoni UV i quali possono facilmente degradare il materiale. (12)

Il TiO<sub>2</sub> vanta una buona stabilità chimica, grande abbondanza e non tossicità ma la chiave del suo successo sta nella sua capacità di crescere in film caratterizzati da alta porosità. L'alta porosità del TiO<sub>2</sub> ha un duplice vantaggio: aumenta la superficie attiva su cui è presente il colorante, influenzando positivamente sull'efficienza del processo di raccolta della luce, e permette una migliore interazione tra soluzione liquida dell'elettrolita e il colorante, migliorando il processo di neutralizzazione delle cariche positive del colorante. Un immagine SEM di un film di TiO<sub>2</sub> ad alta porosità è mostrata in figura 21. (11)

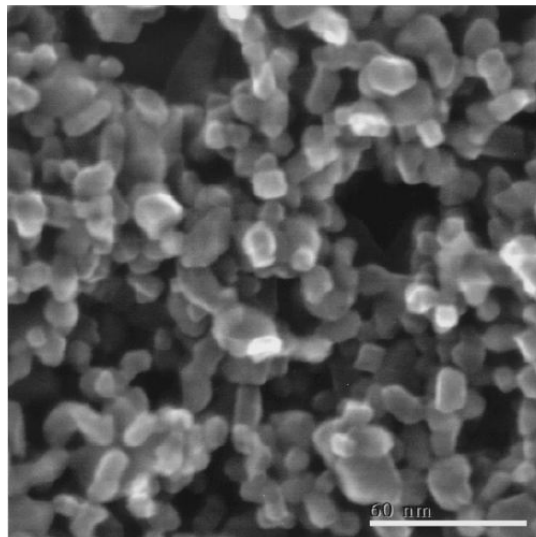


Figura 21 Immagine SEM di un film di Ossido di Titanio in uso in celle DSC (11)

Ulteriori e recenti tentativi di migliorare il TiO<sub>2</sub> per applicazioni fotovoltaiche sono stati la deposizione sul TiO<sub>2</sub> di strati sottili di isolanti quali Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o MgO al fine di rallentare i meccanismi di ricombinazione di carica all'interfaccia con il colorante e la costruzione di microstrutture ordinate a nanotubi di TiO<sub>2</sub> ad alta rugosità allo scopo di aumentare ancora la superficie attiva e migliorare il processo di raccolta della luce. Comunque, come già detto precedentemente, questi ulteriori tentativi non hanno apportato miglioramenti tali da risultare convincenti e si ribadisce che tali soluzioni possano apportare benefici sostanziali solamente nelle tipologie di celle DSC in cui l'elettrolita è un solido, dove l'accoppiamento tra elettrolita e pori del semiconduttore è particolarmente critico.

#### 1.2.1.3 Colorante

Il colorante è il vero responsabile del processo di separazione della carica. Esso viene portato ad un livello elettronico eccitato dalla radiazione luminosa e si rilassa iniettando un elettrone direttamente nella banda di conduzione del TiO<sub>2</sub>, rendendolo conduttivo e mettendo in moto il processo di trasporto di carica.

Un buon colorante deve avere uno spettro di assorbimento della luce che si estenda fino a lunghezze d'onda di 900 nm, in modo da sfruttare tutto lo spettro della luce solare, deve possedere dei gruppi chimici che gli permettano di ancorarsi saldamente alla superficie porosa del TiO<sub>2</sub>, una volta eccitato dalla radiazione elettromagnetica, deve iniettare per diseccitazione un

elettrone nella banda di conduzione dell'ossido con un resa quantica il più possibile vicina all'unità, deve avere un livello eccitato (S\*) corrispondente ai livelli più bassi della banda di conduzione dell'ossido per minimizzare le perdite energetiche durante la reazione di trasferimento di carica tra colorante e ossido, deve avere un potenziale *redox* alto a sufficienza da poter essere rigenerato dalla migrazione di un elettrone proveniente dalla coppia *redox* dell'elettrolita e, infine, deve essere stabile a sufficienza da sopportare 10<sup>8</sup> cicli di eccitazione-diseccitazione-ricombinazione che corrispondono a circa 20 anni di funzionamento e esposizione alla radiazione solare.

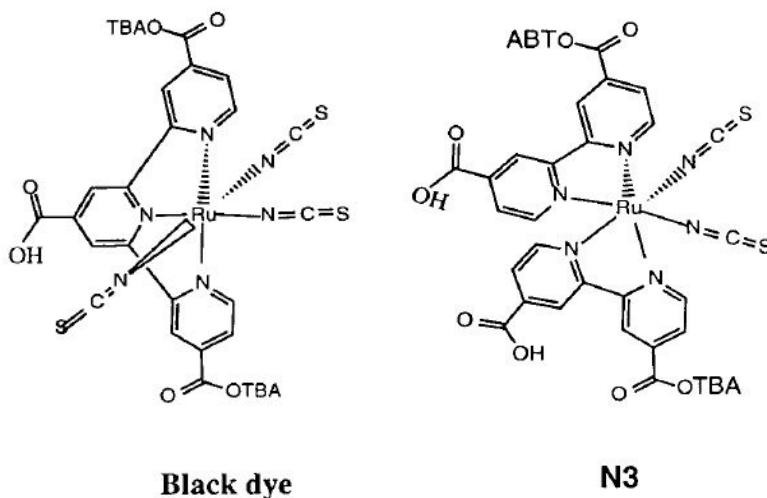


Figura 22 Coloranti *Black Dye* e *N3* (10)

Attualmente i coloranti che si avvicinano maggiormente alle caratteristiche sopra elencate sono due complessi metallorganici a base di Rutenio conosciuti con il nome di *N3* e *black dye* la cui struttura è mostrata in figura 22. L'*N3* mostra massimi di assorbimento a 518 nm e 380 nm e, una volta eccitato, si diseccita emettendo a 750 nm con un tempo di vita di 60 ns. Questo processo è però inibito da un più veloce processo di diseccitazione tramite iniezione di un elettrone nella banda di conduzione dell'ossido: l'eccitazione del colorante *N3* implica la promozione di un elettrone all'orbitale  $\pi^*$  del gruppo legante, dal quale è rilasciato in un tempo inferiore ai 100 femtosecondi nella banda di conduzione del TiO<sub>2</sub>, generando carica elettrica con un'efficienza quantica prossima all'unità. (11)

Si riportano alcune grandezze e parametri utili alla caratterizzazione delle prestazioni di una cella fotovoltaica. Il rendimento globale della cella fotovoltaica  $\eta$  è il rapporto tra la potenza elettrica  $i_{ph} FF V_{oc}$  generata dal dispositivo per unità di superficie e la potenza luminosa incidente  $I_s$  sulla cella per unità di area:

$$\eta = \frac{i_{ph} FF V_{oc}}{I_s}$$

La corrente di corto circuito  $i_{ph}$  e la tensione a circuito aperto  $V_{oc}$  sono rispettivamente la massima corrente e tensione erogabili dal dispositivo cortocircuitato (connesso a resistenza nulla) e a circuito aperto (connesso a resistenza infinita). La cella normalmente non funziona a questi



valori di corrente e tensione ma  $V_{oc}$  e  $i_{ph}$  sono utilizzati come parametri di caratterizzazione della cella, in quanto risultano facili da misurare e da definire. Il *Fill Factor* ( $FF$ ) è il rapporto tra la massima potenza ottenibile dalla cella e il prodotto  $V_{oc} * i_{ph}$ ,  $FF$  è un numero compreso tra 0 e 1.

IPCE (*Incident Photon to electron Conversion Efficiency*) è il rapporto tra la corrente fotogenerata dalla cella  $j(\epsilon)$ , quando questa è illuminata da un flusso  $F(\epsilon)$  di luce monocromatica di energia  $\epsilon$ , e tale flusso di luce monocromatica  $F(\epsilon)$ :

$$IPCE = \frac{j(\epsilon)}{F(\epsilon)} = \eta(\epsilon) IQE(\epsilon)$$

La corrente  $j(\epsilon)$  fotogenerata dal dispositivo all'energia  $\epsilon$  dipende da  $\eta(\epsilon)$  che è l'efficienza di assorbimento di un fotone di energia  $\epsilon$  e dall' *Internal Quantum Efficiency* ( $IQE(\epsilon)$ ) che è il numero di elettroni iniettati nel semiconduttore per ogni fotone di energia  $\epsilon$  assorbito.

$$j(\epsilon) = \eta(\epsilon) IQE(\epsilon) F(\epsilon)$$

In figura 23 è mostrato l'andamento dell'efficienza di conversione IPCE dei due coloranti sopra citati e del TiO<sub>2</sub> in funzione della lunghezza d'onda di eccitazione. Entrambi i coloranti mostrano un alto valore di IPCE in tutto lo spettro visibile, al contrario del TiO<sub>2</sub> che, essendo un semiconduttore ad ampio gap, mostra efficienze di conversione elevate solo nella zona UV dello spettro e risulta quindi inutilizzabile se non accoppiato ad un colorante. Il *black dye* ha un IPCE che si estende nella zona IR per 100 nm in più rispetto all'*N3*. Dalla figura 23 si nota che l'IPCE del *black dye* si innalza da circa 920 nm in modo graduale fino a 700 nm, dove si assesta ad un valore di 80%. Dall'integrale di sovrapposizione dell'andamento dell'IPCE e dello spettro della radiazione solare si può ricavare il valore della densità di corrente di corto circuito dei dispositivi DSC a base di *N3* e *black dye* che risultano rispettivamente essere 16 mA/cm<sup>2</sup> e 20.5 mA/cm<sup>2</sup>, in accordo con i risultati sperimentali. (10)

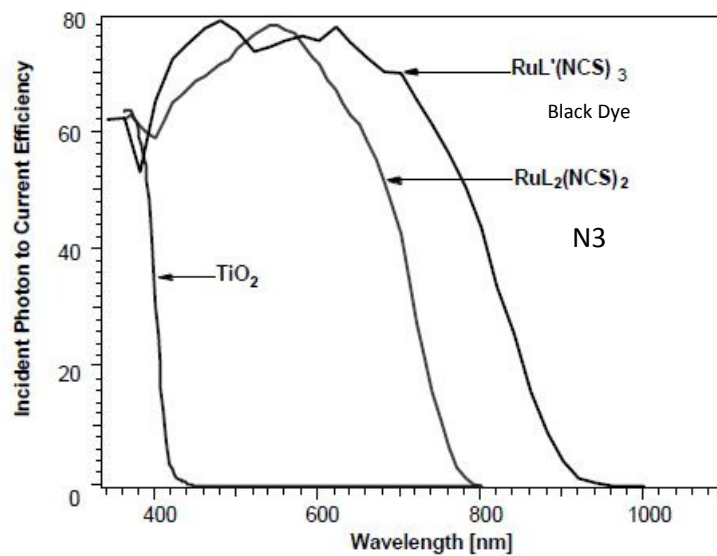


Figura 23 IPCE per TiO<sub>2</sub>, Black Dye e N3 (10)

A partire dalla densità di corrente di corto circuito  $i_{ph}$ , dalla tensione di circuito aperto  $V_{oc}$ , dalla potenza luminosa incidente ( $I_s = 100\text{mW/cm}^2$ ) e dal *Fill Factor* ( $FF$ ) della cella, si definisce il rendimento globale  $\eta$  del dispositivo che risulta essere il rapporto tra la potenza elettrica generata dalla cella per unità di area e la potenza luminosa incidente per unità di area. Il valore più alto di efficienza raggiunto dalle celle DSC con colorante *black dye* è ad oggi il 10,4 %.

Le ricerche attuali sono concentrate nello sviluppo di un colorante che abbia un IPCE con valori più alti nella zona dell'infrarosso. L'obiettivo è ottenere delle proprietà ottiche simili a quelle del GaAs: un aumento verticale dell'IPCE in corrispondenza di una lunghezza d'onda di 920 nm. Questo porterebbe ad un incremento della densità di fotocorrente  $i_{ph}$  di cortocircuito dal valore di 20,5 mA/cm<sup>2</sup> a 28 mA/cm<sup>2</sup>. Tale aumento, a parità degli altri parametri  $V_{oc}$  e  $FF$ , porterebbe l'efficienza globale a raggiungere il valore di 14.2 %. (11)

Una strategia che si è mostrata produttiva, allo scopo di ottenere proprietà ottiche di assorbimento del colorante allargate a tutto il visibile e all'infrarosso, è quella dell'uso combinato di differenti coloranti, ciascuno dei quali particolarmente efficace in una regione dello spettro. Si tratta di veri e propri mix o *cocktails* di coloranti. I risultati ottenuti sono incoraggianti in quanto le proprietà ottiche dei componenti del mix hanno mostrato un carattere additivo, senza dare luogo ad effetti di interferenza distruttiva. Un'altra opzione per la creazione di coloranti efficienti a tutte le lunghezze d'onda sono i *quantum dots* di semiconduttori di tipo II-VI e III-V. I *quantum dots* sono particelle di semiconduttori di dimensioni abbastanza ridotte (circa 5 nm) da mostrare effetti quantistici di confinamento e il cui spettro di assorbimento può essere variato a piacere aggiustando le dimensioni delle particelle. Tale soluzione è particolarmente adatta a celle DSC a stato solido, perché a contatto con un elettrolita liquido, i *quantum dots* mostrano forti problemi di corrosione che ne peggiorano inevitabilmente le proprietà ottiche.

#### 1.2.1.4 Elettrolita

I tentativi di aumentare il rendimento globale della cella si sono indirizzati anche verso la ricerca di nuovi e più efficienti soluzioni elettrolitiche e nuove coppie redox. La coppia redox  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ , attualmente utilizzata, ha eccellenti doti di stabilità, reversibilità e trasparenza alla luce visibile ma pecca di un non perfetto accoppiamento tra il suo potenziale redox e quello dei coloranti *N3* e *black dye*. Le perdite di voltaggio risultanti da questo problema sono di 0.4 V e 0.2 V rispettivamente per per il colorante *N3* e per il *black dye*. Evitando questo tipo di perdite si potrebbe aumentare l'efficienza globale dal 10 % al 17 %. La sfida dei chimici è quindi quella di identificare nuove coppie redox che abbiano un potenziale con un buon accoppiamento rispetto a quello del colorante e che mantengano anche i vantaggi prima citati della coppia  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ .

#### 1.2.1.5 Stabilità della celle e sviluppi futuri

I test hanno mostrato una grande affidabilità e stabilità delle celle DSC sia al passare del tempo sia al variare delle condizioni di temperatura e di illuminazione.

L'elemento più delicato è sicuramente il colorante. I coloranti *black dye* e *N3* sono in grado di sostenere 10<sup>8</sup> cicli redox corrispondenti a circa vent'anni di funzionamento. La ragione di questa grande stabilità è la sua capacità di diseccitarsi iniettando un elettrone nella banda di conduzione

dell'ossido in tempi estremamente brevi dell'ordine dei femtosecondi. Questo processo è, nel peggiore dei casi, otto ordini di grandezza più veloce di qualunque altro processo competitivo di diseccitazione, compresi quei processi che potrebbero portare ad una trasformazione chimica del colorante segnandone il deperimento.

Altro grande vantaggio di queste celle rispetto ai dispositivi tradizionali a semiconduttore è la loro scarsa sensibilità alle variazioni di temperatura. Tale caratteristica è molto importante per una cella fotovoltaica, infatti, in condizioni normali di utilizzo, il dispositivo arriva facilmente, per irradiazione solare, a temperature dell'ordine dei 50 °C. Un aumento di temperatura del dispositivo da 20 °C a 60 °C non ha evidenti effetti sull'efficienza globale di conversione, in quanto un riscaldamento della cella innesca due conseguenze, l'una positiva e l'altra negativa ai fini dell'efficienza finale, che si compensano. Da una parte il riscaldamento provoca un abbassamento delle tensione di circuito aperto dato dall'aumento della corrente di buio, dall'altra si verifica un miglioramento nella mobilità dei portatori di carica positiva I<sub>3</sub><sup>-</sup> nell'elettrolita. Al contrario, in una cella convenzionale a giunzione *p-n*, si verificano perdite di efficienza globale del 20 % a fronte di un aumento di temperatura da 20 °C a 60 °C. (10)

Le celle DSC hanno tutte le caratteristiche per essere in futuro competitive sul mercato in termini di performance e di costi, si prevedono infatti costi per l'utente finale intorno ad 1 €/Wp e un tempo di un anno necessario a ripagare i costi di produzione della cella per mezzo di produzione di energia. Ciò è possibile, oltre per le qualità di efficienza, stabilità e affidabilità già elencate, grazie ad un processo costruttivo molto meno costoso e energeticamente meno dispendioso rispetto a quello per produrre convenzionali dispositivi a semiconduttore. Il processo produttivo per celle DSC infatti non richiede temperature superiori ai 600 C° e non necessita di condizioni di alto vuoto che risultano molto costose. (12)

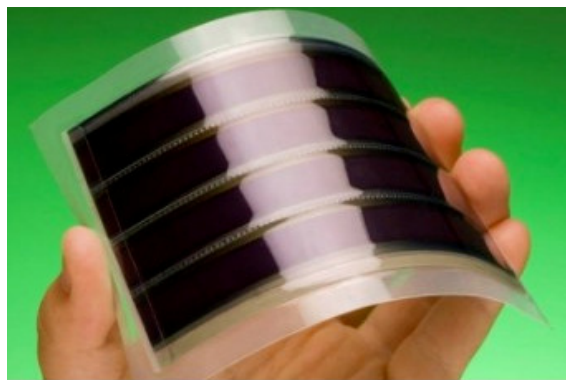


Figura 24 Esempio di cella DSC flessibile

Le possibili applicazioni di queste celle si rivolgono in particolar modo a moduli integrati nelle architetture degli edifici urbani e a dispositivi a bassa potenza come laptop, telefoni e altri dispositivi elettronici portatili. Un grande vantaggio è la possibilità di costruire moduli fotovoltaici flessibili e pieghevoli o di integrarli direttamente nel supporto su cui si vogliono applicare. Un'importante possibilità di applicazione in campo architettonico è quella di realizzare edifici con finestre che siano in grado di produrre energia dalla radiazione solare. Questo implica

l'integrazione nelle finestre di dispositivi che siano trasparenti alla radiazione visibile e che siano in grado di assorbire le componenti IR e UV dello spettro solare e da queste produrre energia. Questi requisiti non possono essere soddisfatti da celle a base di semiconduttori come silicio a giunzione *p-n*, in quanto tali dispositivi risultano opachi alla radiazione visibile che presenta un'energia corrispondente al gap del semiconduttore. Utilizzando invece il principio delle celle DSC e realizzando un mix di coloranti in grado di assorbire solo IR e UV e di lasciare passare la radiazione visibile è possibile realizzare finestre di questo tipo. Sono stati sperimentati coloranti a base di naftocianine che mostrano buone proprietà di assorbimento nella regione spettrale dell'IR (700 nm – 920 nm). Un dispositivo con questo tipo di colorante è in grado di produrre una corrente di cortocircuito di 14 mA/cm<sup>2</sup> solo sfruttando la radiazione IR, aggiungendo l'assorbimento da parte del TiO<sub>2</sub> della radiazione UV si possono raggiungere i 15 mA/cm<sup>2</sup> che sono in grado di assicurare efficienze complessive del 7 % – 8 %, rendendo l'idea delle finestre fotovoltaiche economicamente attraente. (11)

### 1.2.2 Celle balistiche di McFarland e Tang

Le celle fotovoltaiche balistiche di McFarland e Tang sono celle *multilayer* a film sottile basate sull'utilizzo di TiO<sub>2</sub>. Come nelle celle DSC, il processo di separazione di carica e di trasporto di carica sono separati e avvengono a carico di materiali diversi all'interno del dispositivo.

#### 1.2.2.1 Struttura e funzionamento della cella

La struttura di una cella di McFarland e Tang è illustrata in figura 25. Si tratta di una struttura multistrato: uno strato di fotoricettore o colorante è depositato su un film sottile di oro di 10 nm – 50 nm di spessore. Tale film di oro si appoggia su uno strato di TiO<sub>2</sub> spesso 200 nm che a sua volta è seguito da un contatto metallico di titanio.

Il dispositivo è fabbricato su un substrato di titanio che ha la funzione di contatto ohmico. Su questo si evapora in vuoto uno strato di titanio di 250 nm ad elevata purezza (99.9999 %). In seguito si cresce un film di TiO<sub>2</sub> di 200 nm di spessore per mezzo di evaporazione in presenza di ossigeno ad alta temperatura (500 °C). Il TiO<sub>2</sub> così cresciuto risulta costituito in modo predominante da una fase rutilo, con vacanze di ossigeno che rendono il semiconduttore drogato *n*. Sul TiO<sub>2</sub> viene elettrodepositato un film di oro spesso 20 nm – 50 nm a partire da una soluzione 0.2 M di KCN e 0.1 M di AuCN con ph 14. Infine, il colorante è applicato sul film di oro semplicemente immergendo per 10-12 ore il dispositivo in una soluzione acquosa contenente il colorante con una concentrazione 5 mM. Il fotoricettore utilizzato è chiamato *merbromin* (2,7-dibromo-5-hydroximercurio fluorescin disodium salt).

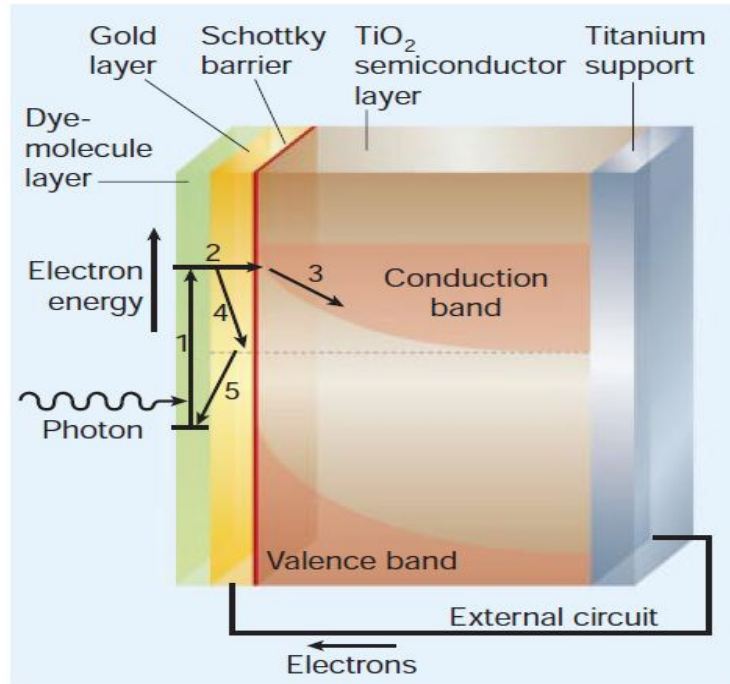


Figura 25 Struttura di una cella balistica (13)

All'interfaccia tra il metallo (oro) e il semiconduttore drogato  $n$  (TiO<sub>2</sub>) si crea una giunzione Schottky e una conseguente barriera di potenziale Schottky. I diagrammi in figura 26 e 27 descrivono lo schema a bande del metallo e del semiconduttore rispettivamente non in contatto e in contatto all'equilibrio.  $\Phi_m$  è la funzione lavoro del metallo e  $X_s$  è l'affinità elettronica del semiconduttore.  $E_F$  è l'energia di Fermi.  $E_C$  ed  $E_V$  i livelli delle bande di conduzione e valenza del semiconduttore.  $E_{\text{vacuum}}$  è il livello di vuoto.  $\Phi_B$  è l'altezza della barriera di Schottky.

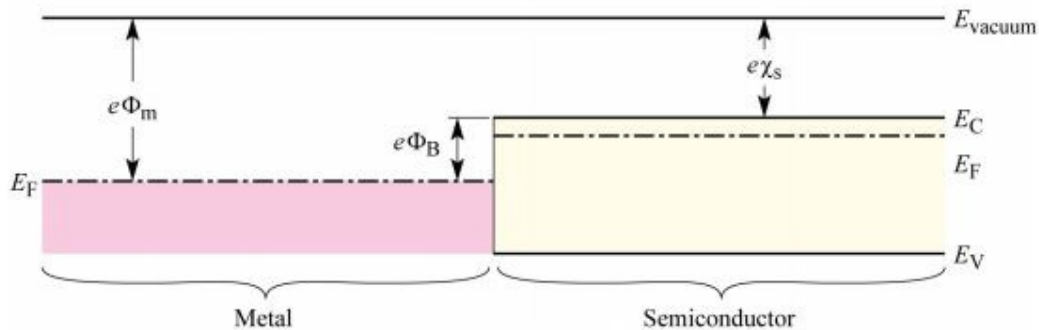


Figura 26 Schema energetico di metallo e semiconduttore

Quando metallo e semiconduttore sono messi in contatto si verifica un trasferimento di elettroni per diffusione dal semiconduttore drogato  $n$  al metallo. Nel semiconduttore drogato  $n$  è presente un eccesso di elettroni, il livello di Fermi nel semiconduttore è infatti più alto che nel metallo. Tale trasferimento di elettroni dura sino a quando è raggiunto l'equilibrio in cui le bande si piegano in modo che il livello di fermi  $E_F$  del metallo e del semiconduttore coincidano. Il trasferimento di elettroni e la piegatura delle bande generano nel semiconduttore una zona

svuotata di dimensioni spaziali  $W_D$  carica positivamente e conseguentemente un campo elettrico. Si crea dunque una barriera di potenziale, chiamata barriera di Schottky, la cui altezza è uguale alla differenza tra la funzione lavoro del metallo  $\Phi_m$  e l'affinità elettronica del semiconduttore  $X_s$ .

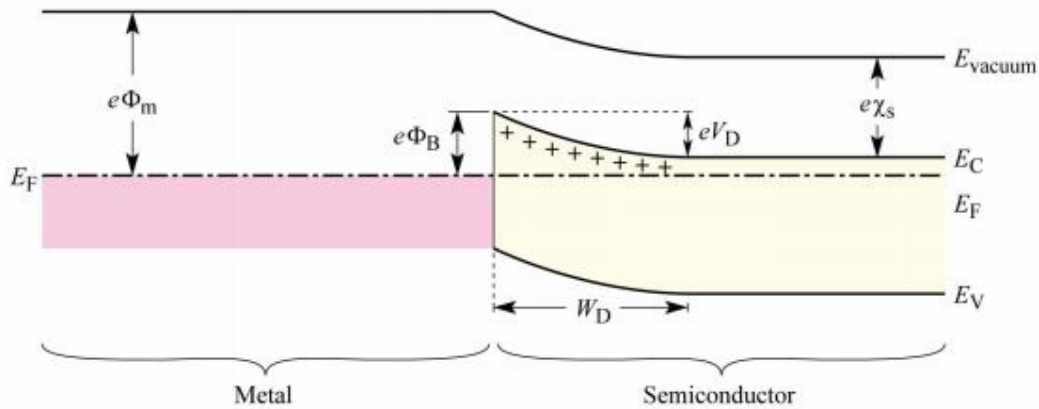


Figura 27 Schema energetico di una giunzione Schottky

Il meccanismo di conversione luce-corrente alla base del funzionamento della cella balistica è riassumibile in quattro passaggi indicati con le lettere A, B, C e D nello schema di figura 28: A) la luce assorbita dal colorante o fotocettore *merbromin* porta il colorante stesso dal livello ground S ad un livello elettronico eccitato  $S^*$ . B) Gli elettroni negli stati eccitati del colorante sono iniettati nella banda di conduzione dell'oro, in cui viaggiano balisticamente ad un'energia  $\epsilon_e$  di circa 1 eV al di sopra del livello di Fermi. Elettroni di questa energia mostrano un cammino libero medio balistico nell'oro estremamente grande, nell'ordine di 20 nm – 150 nm. Considerando che il film di oro ha uno spessore di 20 nm – 50 nm, il fenomeno di trasporto balistico degli elettroni attraverso il metallo conduttore risulta molto efficiente e i processi competitivi di scattering anelastico con fononi o altri elettroni, che degraderebbero in energia l'elettrone, sono poco rilevanti. C) Gli elettroni che hanno attraversato balisticamente il film di oro e posseggono ancora un'energia maggiore dell'altezza della barriera di Schottky (0.9 eV) sono in grado di superare tale barriera ed essere introdotti nella banda di conduzione del semiconduttore. Il potenziale elettrico fornito dalla cella è la differenza tra l'energia degli elettroni arrivati al contatto ohmico di titanio  $\epsilon_e$  e il valore in energia della banda di valenza del semiconduttore. D) Per chiudere il ciclo è necessario un processo di riduzione del colorante ossidato  $S^+$  che ha perso un elettrone nel processo di fotoeccitazione. Tale processo è a carico degli elettroni termalizzati del metallo provenienti da stati energetici prossimi al livello di Fermi. In questo tipo di celle l'oro ha dunque la funzione di ridurre il colorante, cosa che nelle celle DSC era affidata alla soluzione elettrolitica.

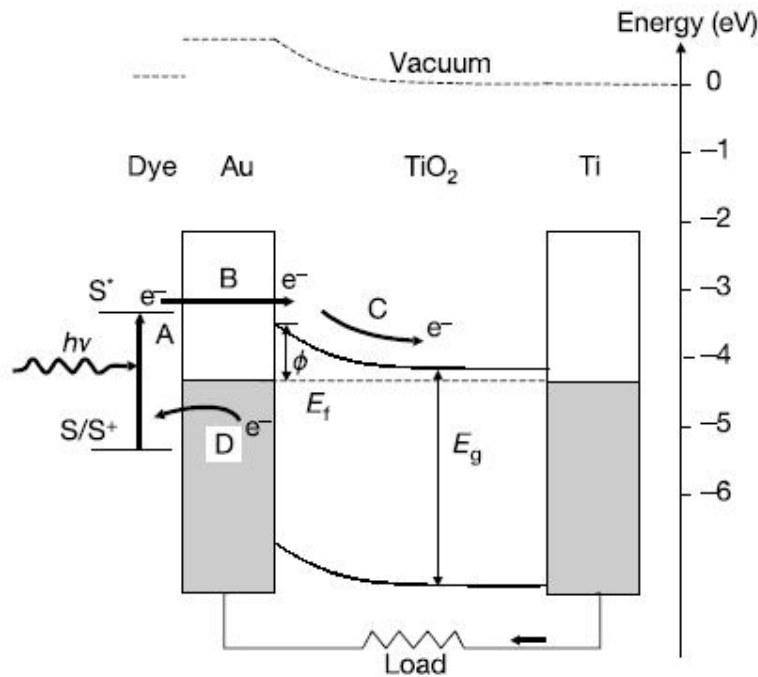


Figura 28 Schema di funzionamento di una cella balistica (13)

In aggiunta alla generazione di un elettrone iniettato balisticamente nel metallo, sono possibili altri processi di diseccitazione del colorante. L'efficienza e il buon funzionamento del dispositivo sono fortemente influenzati da quanto si riesce a minimizzare tali processi competitivi di diseccitazione. Sono possibili processi di diseccitazione radiativa intramolecolare con emissione di un fotone (luminescenza), diseccitazione non radiativa per accoppiamento con un fonone e diseccitazione non radiativa con accoppiamento con un elettrone di conduzione del metallo. L'ultimo processo può risultare un meccanismo di diseccitazione favorevole nel caso riesca a trasferire agli elettroni di conduzione del metallo un'energia tale da poter superare la barriera di Schottky. La diseccitazione mediante accoppiamento con fononi costituisce invece il meccanismo competitivo più dannoso per il buon funzionamento del dispositivo e dissipa l'energia di fotoeccitazione in calore.

#### 1.2.2.2 Prestazioni della cella e sviluppi futuri

I valori caratteristici di funzionamento di una cella balistica illuminata da luce con potenza specifica di 100 mW/cm<sup>2</sup> nella banda del visibile sono: tensione a circuito aperto  $V_{OC} = 685$  mV, corrente di cortocircuito  $j_{SC} = 18$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e un *Fill Factor* *FF* di 0.63. È interessante notare che il dispositivo presenta, sotto illuminazione, una risposta in corrente e in tensione anche se il colorante *merbromin* non è applicato al film di oro. Questo è possibile in quanto la luce incidente sul dispositivo attraversa il sottile film di oro e interagisce con il TiO<sub>2</sub>, eccitando i livelli generati dalle impurezze nel mezzo del gap. Tale meccanismo di separazione di carica genera una risposta del dispositivo molto contenuta con valori di corrente di cortocircuito e tensione di circuito aperto pari a  $j_{SC} = 0.9$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e  $V_{OC} = 325$  mV. Questo sottolinea la grande importanza del colorante. (13)

Al fine di massimizzare le prestazioni del dispositivo in termini di corrente e tensione generati sotto illuminazione è fondamentale controllare e assicurare un buon accoppiamento tra il

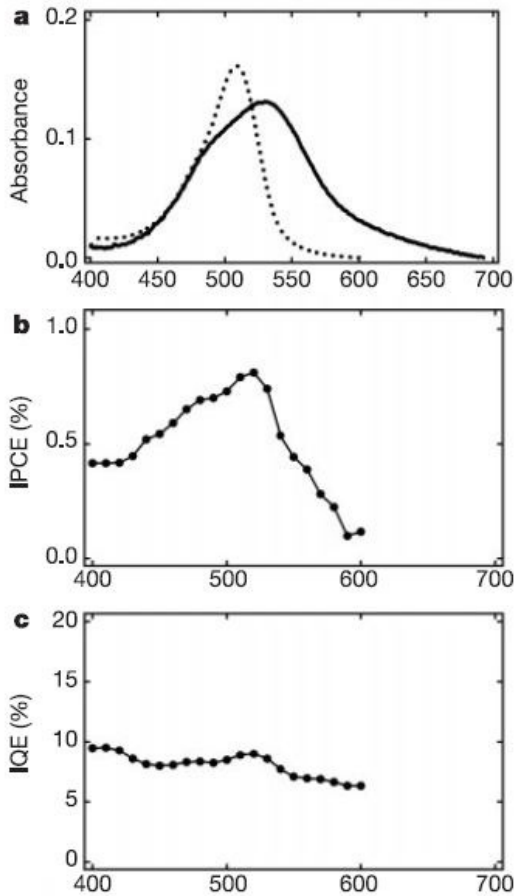


Figura 29 a) Linea continua: assorbanza del *merbromin* adsorbito sul dispositivo. Linea tratteggiata: assorbanza del *merbromin* in soluzione acquosa.  
 b) IPCE per il dispositivo sottoposto ad un illuminazione di 0.4 mWcm<sup>-2</sup>  
 c) IQE per il dispositivo, calcolato come:  $IQE = IPCE/\eta$ , dove  $\eta$  è l'efficienza di assorbimento (13)

livello eccitato del colorante, l'altezza della barriera di Schottky e la posizione delle banda di conduzione del semiconduttore. Tali richieste si riflettono nella definizione degli indici IPCE (*Incident Photon to electron Conversion Efficiency*) e IQE (*Internal Quantum Efficiency*). Ricordando che l'indice IPCE, definito come

$$IPCE = \frac{j(\epsilon)}{F(\epsilon)} = \eta(\epsilon) * IQE(\epsilon),$$

dipende da  $\eta(\epsilon)$  che è l'efficienza di assorbimento di un fotone di energia  $\epsilon$  e dall'  $IQE(\epsilon)$  che è il numero di elettroni iniettati nel semiconduttore per ogni fotone di energia  $\epsilon$  assorbito, è interessante valutare come è definito l'IQE per le celle balistiche. L'IQE è definito come il prodotto delle efficienze dei vari processi di che portano il fotone assorbito a generare un elettrone energetico nella banda di conduzione del semiconduttore, integrato sulle diverse energie  $\epsilon_e$  di eccitazione dell'elettrone.

$$IQE(\epsilon) = \int_0^\epsilon \eta_{CM}(\epsilon, \epsilon_e) \eta_{MS}(\epsilon_e) \eta_s d\epsilon_e$$

dove  $\eta_{CM}(\epsilon, \epsilon_e)$  è la probabilità che l'assorbimento di un fotone provochi l'iniezione di un elettrone eccitato all'interno del metallo con energia  $\epsilon_e$  sopra il livello di Fermi.  $\eta_{MS}(\epsilon_e)$  è

l'efficienza del processo di trasporto dell'elettrone attraverso il film metallico fino ad arrivare al semiconduttore. Infine  $\eta_s$  rappresenta l'efficienza del processo di raccolta di carica da parte del semiconduttore. Ciò che rende, in questo tipo di dispositivo, il fattore  $IQE(\epsilon)$  accettabilmente elevato è l'alto valore dell'efficienza  $\eta_{MS}(\epsilon_e)$  di trasporto balistico degli elettroni attraverso il sottile strato di oro. Come già ricordato precedentemente, il libero cammino medio balistico nell'oro di elettroni di energia di circa 1 eV al di sopra del livello di Fermi assume valori tra i 20 nm e i 150 nm. Ciò permette che molti elettroni energetici raggiungano la barriera di Schottky e siano in grado di superarla, contribuendo così al buon funzionamento della cella.

Il processo di assorbimento della luce avviene a carico del colorante che viene scelto e ottimizzato in modo che il suo spettro di assorbimento si sovrapponga il più possibile allo spettro della luce solare. In figura 29 a) è mostrato l'andamento dell'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente per il colorante *merbromin* in soluzione acquosa (linea



punteggiata) e per lo stesso colorante applicato al film di oro della cella balistica (linea continua). Il colorante *merbromin* in soluzione acquosa mostra un massimo di assorbimento collocato ad una lunghezza d'onda di 511 nm. Quando invece il colorante *merbromin* è applicato al film di oro, lo spettro di assorbimento mostra un allargamento del picco principale associato ad una traslazione verso lunghezze d'onda maggiori. In figura 29 b) è indicato l'IPCE del dispositivo in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Si nota che l'andamento dell'IPCE è approssimativamente lo stesso dell'andamento dell'assorbanza del *merbromin* applicato al film di oro. Essendo l'IPCE dato dal prodotto di  $\eta(\epsilon)$  per IQE( $\epsilon$ ) e risultando l'assorbanza e l'IPCE con andamento simile, si deduce un andamento in funzione della lunghezza d'onda per l'IQE sostanzialmente costante per tutto lo spettro del visibile. I risultati sperimentali per l'IQE, indicati in figura 29 c), mostrano proprio un andamento del tipo sopra indicato. (13)

L'IPCE e l'efficienza  $\eta$  di conversione globale della potenza ottica in potenza elettrica risultano per questo tipo di celle ancora bassi ( $\eta \sim 1\%$ ). Il maggior fattore limitante è da ricercare nella bassa densità del colorante adsorbito sull'oro ( $8 \times 10^{14}$  molecole/cm<sup>2</sup>) che argina l'assorbimento di luce da parte del dispositivo. Significativi miglioramenti nelle performance della cella si possono ottenere studiando e realizzando una superficie esposta alla luce caratterizzata da una maggiore area efficace e da una struttura che permette alla luce di passare più volte attraverso il colorante. Inoltre si pensa di ottenere miglioramenti riducendo la riflettività della superficie attiva, diminuendo lo spessore del metallo e aumentando la densità del colorante.

McFarland e Tang suggeriscono che in pochi anni il loro dispositivo potrà raggiungere efficienze caratteristiche delle celle convenzionali a giunzione *p-n* e porsi come buon concorrente sul mercato del fotovoltaico in virtù dell'ampia scelta dei materiali economici, durevoli e facilmente lavorabili di cui è costituito.

## CAPITOLO 2 – APPARATO SPERIMENTALE E TECNICHE DI MISURA

In questo capitolo sono illustrati l'apparato sperimentale e le tecniche di misura utilizzati nel corso del lavoro di tesi nel laboratorio VESI (*Versatile Electron Spectroscopy Instrumentation*) presso il Dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano.

### 2.1 LABORATORIO VESI

VESI è un laboratorio di fisica delle superfici e al suo interno è presente un apparato sperimentale che consente sia la preparazione sia l'analisi dei campioni. I campioni trattati al VESI sono principalmente film sottili depositati su substrati. L'apparato sperimentale è costituito da tre camere a vuoto interconnesse.

La camera di preparazione dei campioni (SPC, *Sample Preparation Chamber*) è dedicata alla preparazione del campione mediante epitassia da fasci molecolari (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*), alla stima dello spessore depositato tramite una bilancia al quarzo, alla pulizia del campione mediante bombardamento ionico (*sputtering*) e riscaldamento (*annealing*) e all'analisi cristallografica del campione mediante Diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED, *Low Energy Electron Diffraction*).

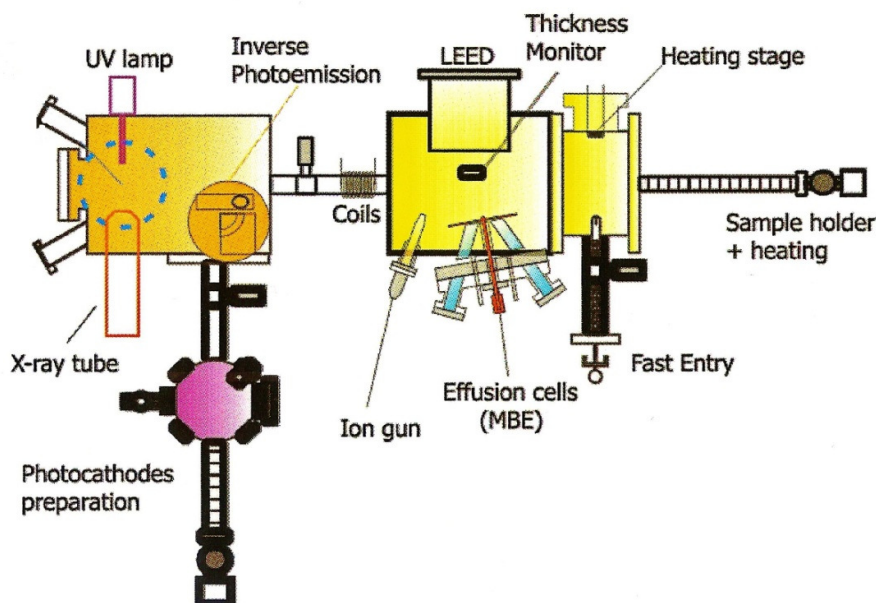


Figura 30 Laboratorio VESI

La camera principale (MC, *Main Chamber*) è dedicata all'analisi del campione mediante spettroscopie elettroniche quali spettroscopia di fotoemissione a raggi X (XPS, *X-ray Photoemission Spectroscopy*), spettroscopia di fotoemissione da fotoni ultravioletti (UPS, *Ultra-violet Photoemission Spectroscopy*) e Spettroscopia di fotoemissione inversa (IPES, *Inverse PhotoEmission Spectroscopy*).

La camera per la preparazione dei fotocatodi (PPC, *Photocathodes Preparation Chamber*) è dedicata alla preparazione e attivazione dei fotocatodi utilizzati come sorgenti di elettroni per le analisi IPES.

Il trasferimento del campione e del fotocatodo tra le diverse camere avviene per mezzo di manipolatori. Ciascuna camera a vuoto è dotata di un proprio sistema di pompaggio ed è isolata dalle altre camere tramite valvole.

## 2.2 IL SISTEMA DA VUOTO

### 2.2.1 Ultra alto vuoto

Tutte le camere nominate nella precedente sezione devono essere mantenute in condizioni di ultra alto vuoto (UHV, *Ultra High Vacuum*), con pressioni nell'ordine di  $10^{-10}$  Torr,<sup>3</sup>.

La necessità di operare in queste stringenti condizioni di vuoto risiede nel grado di purezza e pulizia delle superfici dei campioni che si vogliono preparare e analizzare. Per fare ciò, durante le fasi di crescita, caratterizzazione e analisi del campione, è necessario limitare la presenza di gas contaminanti, come ossigeno, anidride carbonica e vapor d'acqua, naturalmente presenti nell'atmosfera ambiente, che potrebbero alterare la superficie del campione con processi di adsorbimento.

Per dare una giustificazione al valore di pressione richiesto di  $10^{-10}$  Torr si fa il seguente ragionamento. Ipotizzando che ogni molecola di gas presente che urti con il campione si attacchi ad esso (ipotesi di *coefficiente di sticking* unitario) si può mostrare, a partire dalla definizione cinetica di pressione che, per una pressione di  $10^{-6}$  Torr, il campione viene ricoperto interamente da uno strato atomico di gas (1 *Monolayer*, 1 ML) in un secondo. Viene definita così la grandezza fisica Esposizione e la sua unità di misura, il Langmuir (L). Per definizione si ha:  $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot 1 \text{ s}$ . (14)

Ora si osserva che i processi di analisi e misura dei campioni attraverso le tecniche presenti nel laboratorio VESI richiedono tempi nell'ordine dei  $10^4$  s. Ipotizzando di accettare un limite del 10% per la frazione di campione contaminato si ottiene la necessità di lavorare a pressioni di 5 ordini di grandezza inferiori rispetto ai  $10^{-6}$  Torr, ovvero a  $10^{-11}$  Torr. Rilassando l'ipotesi del coefficiente di sticking unitario, si può accettare come ordine di grandezza di pressione adeguato i bassi  $10^{-10}$  Torr. (14)

Le camere sono realizzate in acciaio inossidabile e amagnetico con le pareti interne elettrolucidate in modo da ridurre la superficie interna e minimizzare le asperità superficiali.

Una volta che le camere raggiungono i valori di pressione caratteristici dell'UHV, si stabilisce un nuovo equilibrio termodinamico tra le pareti interne delle camere e il gas residuo. A pressione ambiente si verifica un continuo scambio di molecole di gas adsorbite e desorbite tra le pareti interne delle camere e il gas in esse contenuto. In condizioni di UHV viene a diminuire

---

<sup>3</sup> 1 Torr = 133.32 Pascal (N/m<sup>2</sup>)

fortemente il meccanismo di adsorbimento delle molecole di gas verso le pareti. Le pareti divengono così una sorgente di molecole di gas e l'equilibrio è determinato dal tasso di desorbimento del gas dalle pareti e dalla velocità del sistema di pompaggio con cui il gas è espulso dalla camera.

### 2.2.2 Sistema di pompaggio e di misura della pressione

L'UHV è realizzato mediante quattro tipologie di pompe: rotative, turbomolecolari, ioniche e Getter.

Le pompe rotative sono impiegate per realizzare il pre-vuoto ( $10^{-3}$  Torr). Il pre-vuoto è necessario per il funzionamento delle pompe turbomolecolari, spiegate in seguito, connesse in serie alle rotative. Sono pompe di tipo meccanico, tramite un rotore eccentrico creano una zona di bassa pressione a contatto con la camera, aspirano i gas indesiderati e li espellono all'esterno. La tenuta tra il rotore e lo statore è garantita per mezzo di un bagno d'olio. La presenza di olio è però uno degli svantaggi di questi tipi di pompa, in quanto la retrodiffusione dei vapori di olio può contaminare la camera a vuoto. Per evitare questo problema si utilizzano appositi filtri.

Le pompe turbo molecolari sono pompe di tipo meccanico dove la turbina, costituita da un rotore con numerosi ordini di alette opportunamente inclinate, muove le molecole di gas indesiderato dalla camera a vuoto alla pompa rotativa. La turbina ruota a 30000-60000 giri/min ed è dotata di cuscinetti magnetici. L'intervallo di funzionamento va da  $10^{-3}$  a  $10^{-10}$  Torr. Vantaggi: l'interazione puramente meccanica tra gas e turbina e l'assenza di agenti lubrificanti rende il processo molto pulito. Svantaggi: bassa efficienza di pompaggio per gas leggeri ( $H_2$ ).

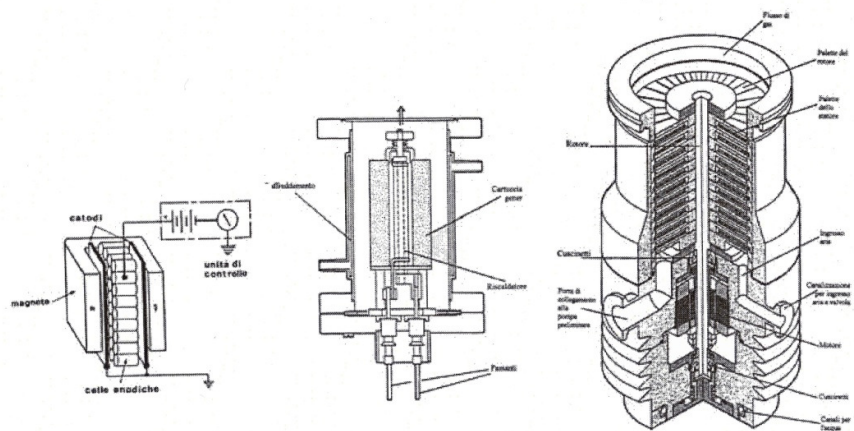


Figura 31 Schema di pompe da vuoto. Da destra a sinistra: pompa turbomolecolare, Getter e ionica (14)

Le pompe ioniche non hanno sistemi rotanti o parti meccaniche in movimento e sono indicate per mantenere l'UHV lunghi periodi. Tali pompe raccolgono le molecole di gas indesiderato su un catodo di titanio dopo averle ionizzate. La ionizzazione è generata mediante una differenza di potenziale nell'ordine delle migliaia di Volt tra anodo e catodo. Per rendere più

efficiente il processo di ionizzazione da parte degli elettroni questi vengono convogliati su lunghe traiettorie curvilinee per mezzo di campi magnetici. Intervallo di funzionamento:  $10^{-4} - 10^{-10}$  Torr.

Le pompe Getter sono costituite da lamine in lega di zirconio. Tramite un'ottima reattività del materiale e una grande superficie efficace catturano le molecole di gas indesiderato presente nella camera a vuoto.

Il sistema da vuoto è completato da vacuometri, strumenti atti alla misura delle pressione all'interno della camera. Si utilizzano tre tipi di vacuometri, per tre diversi intervalli di pressione misurabile.

Il vacuometro Pirani misura pressioni fino a  $10^{-3}$  Torr. È costituito da un filamento metallico, platino o tungsteno, in cui scorre una corrente. La dissipazione di calore di tale filamento e quindi la sua temperatura dipende dalla pressione del gas che lo circonda. La resistenza del filamento dipende a sua volta dalla temperatura. Misurando quindi la resistenza del filamento attraverso un ponte di Wheatstone si può ottenere una misura della pressione.

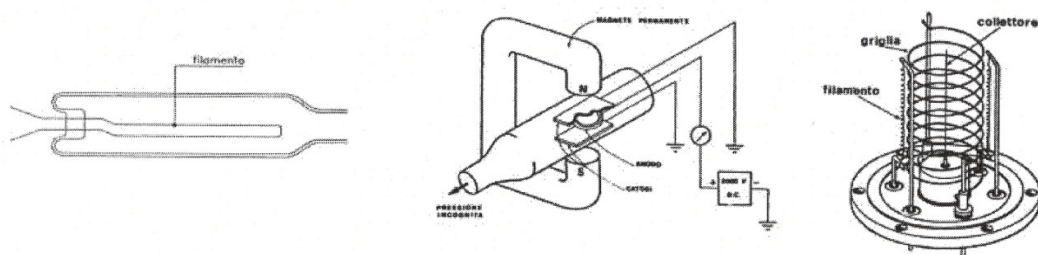


Figura 32 Vacuometri. Da destra a sinistra vacuometro Bayard-Alpert, Penning e Pirani (14)

Il Vacuometro Penning o a catodo freddo misura pressioni fino a  $10^{-6}$  Torr. Tale vacuometro ricava la pressione del gas tramite una misura di corrente dovuta alle molecole di gas ionizzate in arrivo all'anodo. La ionizzazione del gas è indotta per mezzo di una differenza di potenziale tra catodo e anodo e un campo magnetico che allunga le traiettorie degli elettroni responsabili delle ionizzazioni rendendo così i processi di ionizzazione e raccolta più efficienti.

Il vacuometro Bayard-Alpert o a catodo caldo misura pressioni fino a  $10^{-11}$  Torr. Questo vacuometro funziona mediante lo stesso principio del precedente (misura di correnti di ionizzazione) ma rende il processo di ionizzazione ancora più efficiente mediante la presenza di una griglia posta ad un adeguato potenziale che induce gli elettroni a seguire traiettorie che massimizzano la ionizzazione. Gli elettroni sono emessi da un filamento (catodo caldo) per effetto termoionico.

Per raggiungere i valori di pressione caratteristici dell'UHV ( $10^{-11}$  Torr) è necessaria, oltre all'attivazione del sistema di pompe, una procedura di "cottura" della camera (*bake-out*) al fine di ottenere il desorbimento di molecole di gas residuo dalle pareti. E' necessario effettuare tale operazione ogni volta che, per motivi tecnici o di manutenzione, la camera viene esposta all'aria.

Si procede al riscaldamento per mezzo di fasce di resistenze poste esternamente intorno alla camera che portano la temperatura fino al valore di 180 °C. L'aumento di temperatura del metallo della camera favorisce il desorbimento (*outgassing*) di molecole di contaminanti dalle pareti. Le molecole di gas residuo contaminante, che intaccano le pareti interne, sono solitamente H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>. Per diminuire l'adesione da parte dei gas indesiderati si usa irrorare l'interno della camera con azoto prima di esporre la camera all'aria. L'azoto crea un film superficiale protettivo che impedisce agli altri gas di ricoprire l'interno della camera, inoltre l'azoto stesso risulta essere molto facile da desorbire durante il processo di cottura. A inizio cottura la pressione è di 10<sup>-6</sup> Torr, dopo circa una decina di ore di *bake-out* la pressione si assesta nei 10<sup>-7</sup> - 10<sup>-8</sup> Torr. A cottura ultimata si ottengono poi i valori di pressione caratteristici dell'UHV.

Per mostrare che un aumento di temperatura genera un desorbimento delle impurezze dalla superficie riferiamoci al seguente modello. Consideriamo la superficie interna della camera come un sistema aperto  $S$  in equilibrio termodinamico con un serbatoio  $R$  che è il gas all'interno della camera. Il sistema  $S$  è aperto, ovvero può scambiare particelle e calore con il serbatoio  $R$ . Per trattare il sistema  $S$  utilizziamo la distribuzione statistica gran canonica. Secondo tale distribuzione, la funzione di gran partizione canonica  $\varphi$  per una singola particella, dalla quale possiamo ricavare tutte le variabili termodinamiche di interesse, risulta essere

$$\varphi = \sum_i e^{[-\beta(E_i - \mu N_i)]},$$

ovvero una somma su tutti gli stati  $i$  dei fattori di Boltzmann, dove  $E_i$  e  $N_i$  sono l'energia e il numero di occupazione dello stati  $i$ ,  $\beta = 1/T$  e  $\mu$  è il potenziale chimico. Per modellizzare il sistema gas-pareti interne della camera consideriamo un volume  $V$  di un gas monoatomico in contatto con un substrato solido che presenti un numero  $N_s$  di siti sui quali possono essere adsorbiti gli atomi del gas. Supponiamo che ciascun sito possa adsorbire al più un solo atomo di gas e che tale atomo si leghi al sito con un'energia di legame  $-\varepsilon_0$ . Consideriamo come sistema  $S$  l'insieme degli atomi adsorbiti, tale sistema  $S$  può scambiare particelle con il sistema  $R$  degli atomi liberi. Se ipotizziamo, per ragioni di semplificazione dei calcoli, che ciascun sito  $s$  sia indipendente, ovvero che la probabilità che il sito  $s$  sia occupato da un atomo non dipenda dal fatto che altri atomi siano già adsorbiti su siti adiacenti, la funzione di gran partizione canonica per il sistema può essere scritta come il prodotto delle funzioni di gran partizione canonica per ciascuna particella:

$$Z = (\varphi)^{N_s}$$

dove  $\varphi = \sum_i e^{[-\beta(E_i - \mu N_i)]}$  e  $N_s$  è il numero di siti di adsorbimento nel solido. Ciascun sito è caratterizzato solamente da due stati: sito vuoto con energia e numero di occupazione nulli e sito occupato con energia  $-\varepsilon_0$  e numero di occupazione 1. Dunque la funzione di gran partizione canonica risulta essere la somma di due soli termini

$$Z = [1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)}]^{N_s}.$$

E' possibile ora ricavare il gran potenziale  $J$ .

$$J = -K_b T \ln(Z).$$

Dal gran potenziale  $J$  si può ricavare il numero medio di atomi adsorbiti  $\bar{N}_a$ .

$$\bar{N}_a = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \frac{N_s}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_0 + \mu)}}.$$

Ora la frazione di atomi adsorbiti rispetto agli atomi totali risulta essere

$$f = \frac{\bar{N}_a}{N_s} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_0 + \mu)}}.$$

$f$  è una funzione decrescente con la temperatura  $T$ , contenuta nel parametro  $\beta$ . Dunque al crescere della temperatura la frazione di atomi di gas adsorbiti nella parete della camera diminuisce. (15)

## 2.3 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

### 2.3.1 Epitassia da fasci molecolari

Nel laboratorio VESI è possibile crescere campioni, film sottili o strutture multistrato, mediante deposizione MBE. La strumentazione necessaria è collocata all'interno della camera SPC.

L'epitassia da fasci molecolari è una tra le tecniche più comunemente utilizzate nei laboratori di fisica delle superfici per la deposizione di film epitassiali. Con il termine epitassia si intende il processo di crescita su un substrato cristallino di un sottile strato, anch'esso cristallino, la cui struttura reticolare e l'orientazione cristallografica dipendono dalla struttura stessa del substrato. Gli esperimenti mostrano che l'epitassia è realizzata se la differenza relativa del parametro reticolare dei due materiali non supera indicativamente il 10% - 15%. Il principio di funzionamento di tale tecnica è il seguente: il materiale sorgente allo stato solido è portato in fase vapore per mezzo di un riscaldamento. Il vapore si estende tra la sorgente e il substrato dove si desidera depositare il film e condensa sul substrato che si trova a temperature inferiori rispetto alla sorgente. Per assicurare il funzionamento del processo, il libero cammino delle molecole in fase vapore deve essere molto maggiore della distanza tra sorgente e substrato. Per soddisfare tale requisito e per garantire la pulizia e purezza del processo secondo gli standard indicati nel paragrafo 2.2, è necessario lavorare in condizioni di UHV. I requisiti di pulizia e purezza consigliano di realizzare tale crescita nello stesso ambiente in cui poi verranno svolte le misure di analisi del campione. Ciò avviene nel laboratorio VESI dove è possibile creare il campione e sottoporlo a misure semplicemente spostandolo dalla SPC alla MC senza mai esporlo a condizioni di pressioni diverse dagli standard dell' UHV.

Le sorgente è costituita da barrette di materiale solido ad elevato grado di purezza, collocate all'interno di un crogiuolo di tungsteno, sostenute da controflange da applicare alla camera in cui avviene la deposizione (SPC). La barretta di materiale solido viene riscaldata e portata in fase vapore per bombardamento elettronico. Gli elettroni sono emessi per effetto

termoelettrico da un filamento di tungsteno che circonda la barretta di materiale sorgente nel quale viene fatta passare corrente. Gli elettroni vengono poi attratti sulla barretta di materiale sorgente, polarizzando quest'ultima ad alte tensioni (fino a 2.8 KeV). La tensione applicata alla barretta è controllata mediante un alimentatore che può essere pilotato in potenza. La potenza risulta essere il prodotto della tensione applicata alla barretta per la corrente di elettroni termoemessi dal filamento. Essendo il rate di deposizione proporzionale alla potenza dissipata sulla barretta di materiale sorgente, il controllo della strumentazione in potenza assicura un rate di deposizione stabile e costante. Ciò non sarebbe possibile controllando l'alimentatore in tensione, in quanto il sistema risentirebbe delle forti variazioni dei valori della corrente emessa dal filamento. Il valore di corrente emessa da un filamento caldo dipende infatti in modo esponenziale dalla temperatura del filamento stesso. Nella camicia che circonda le celle di evaporazione viene fatta scorrere acqua per assicurare un adeguato raffreddamento del sistema.

### 2.3.2 Bilancia al quarzo

Per ottenere una stima del tasso di deposizione sul campione si usa calibrare le celle di evaporazione mediante una bilancia al quarzo in grado di misurare variazioni di massa molto piccole. Durante la calibrazione della cella la bilancia viene spostata davanti alla cella, nella stessa posizione in cui sarà collocato il campione durante l'evaporazione, e su di essa viene depositato del materiale. La bilancia misura la massa depositata; conoscendo il tempo di deposizione e la densità del materiale deposto è possibile stimare il tasso di deposizione in nm/min. La bilancia al quarzo è costituita da un cristallo di quarzo con proprietà piezoelettriche al quale è possibile applicare differenze di potenziale oscillanti a frequenze desiderate. Il cristallo risponde a tali sollecitazioni elettriche con vibrazioni meccaniche. La massa depositata sul cristallo è legata alla frequenza di oscillazione meccanica del cristallo secondo la relazione

$$\omega = 2\pi f = \sqrt{k/m},$$

con  $k$  costante elastica; sfruttando fenomeni di risonanza elettromeccanica molto netti è possibile risalire alle variazioni di massa depositata sul campione dalle variazioni delle frequenze di risonanza attraverso la seguente relazione:

$$\frac{\Delta m}{M_i} = \frac{\Delta f}{f_i'}$$

dove  $M_i$  e  $f_i$  sono la massa del quarzo e la frequenza di risonanza prima della deposizione e  $\Delta m$  e  $\Delta f$  sono le variazioni di massa del quarzo e frequenza di risonanza durante la deposizione.

### 2.3.3 Modelli di crescita per film sottili

Nel processo di deposizione di un film su un substrato tramite epitassia da fasci molecolari si possono distinguere tipicamente tre modalità di crescita del film.

Il materiale deposto può formare un film sottile costituito da strati successivi di atomi, in cui il secondo strato inizia a formarsi solamente quando il primo strato è stato completato. Tale tipologia di crescita è definita crescita a strati (*layer by layer*) o crescita FM (Frank-Van der Merve)



e si realizza quando l'energia di interazione tra atomi e substrato è maggiore dell'energia di interazione tra due atomi del materiale deposto. Quindi la configurazione a minima energia corrisponde a minimizzare i contatti tra atomi del materiale deposto e a massimizzare l'interazione tra materiale deposto e substrato, formando così strati successivi completi.

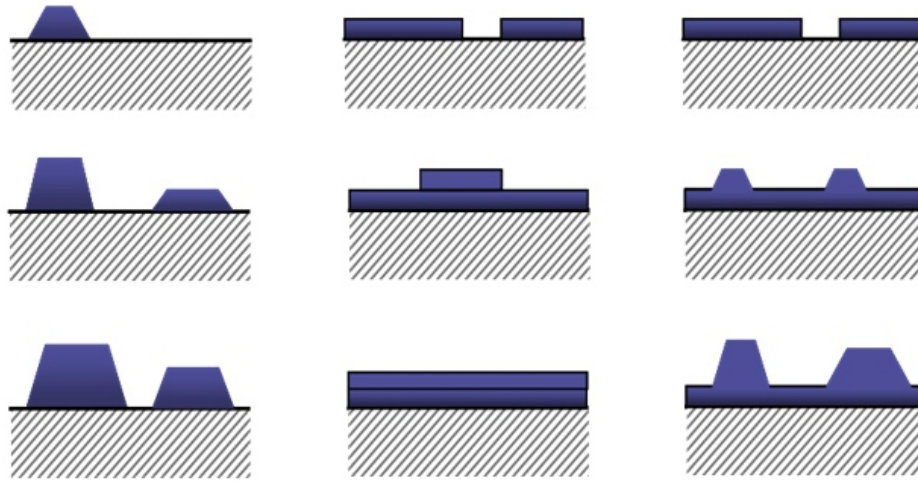


Figura 33 Da sinistra a destra, i tre meccanismi di crescita di un film sottile: crescita a isole, a strati e a strati più isole

Il secondo meccanismo di crescita è definito crescita ad isole o VW (Vollmer-Weber). La crescita ad isole è caratterizzata dal mancato completamento degli strati atomici inferiori e dall'impilarsi degli atomi in arrivo sul substrato in conglomerati detti *cluster* o isole, prima che siano completati gli strati inferiori. Ciò avviene quando è favorita energeticamente l'interazione tra atomi del materiale deposto rispetto all'interazione tra materiale deposto e substrato.

Il terzo meccanismo di crescita, chiamato crescita a strati più isole o SK (Stranski-Krastanov), è caratterizzato da una crescita a strati per i primi *layers* e successivamente da una crescita ad isole. La transizione tra la modalità di crescita a strati e ad isole è imputabile all'aumento degli sforzi interni al film, dovuti ai diversi passi reticolari di film e substrato.

Il fatto che un film inizi a crescere a strati o a isole è imputabile alla variazione di energia libera associata alla formazione di un *cluster* (aggregato atomico). Se è favorita la formazione di *cluster*, si ha una crescita a isole, altrimenti si verifica una crescita a strati. La variazione di energia libera associata alla formazione di un aggregato atomico sferoidale di raggio medio  $r$  è

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{CV} + a_2 r^2 \gamma_{CS} - a_2 r^2 \gamma_{SV},$$

dove  $\Delta G_v$  è la variazione di energia libera per unità di volume, e  $\gamma_{CV}$   $\gamma_{CS}$   $\gamma_{SV}$  sono le tensioni superficiali di interfaccia o variazioni di energia libera di interfaccia per unità di area tra le superfici di contatto tra cluster (C), vapore (V) e substrato (S).  $a_1$   $a_2$   $a_3$  sono coefficienti geometrici atti a definire il volume e le aree efficaci dell'agglomerato sferoidale di atomi. E' evidente, anche dall'analisi dello schema dell'equilibrio meccanico tra le componenti di interfaccia in figura 34, che un aumento delle tensioni superficiali  $\gamma_{CV}$  e  $\gamma_{CS}$  rispetto a  $\gamma_{SV}$  favoriscano la formazione del

*cluster* e quindi di una crescita ad isole. In caso contrario è favorita una maggiore bagnabilità della substrato da parte del film e quindi una crescita a strati. Nel caso in cui sia favorita la crescita dei *cluster* è interessante valutare le dimensioni critiche di questi *cluster* o isole. La crescita del *cluster* è energeticamente favorevole sino a quando la derivata della variazione di energia libera rispetto alle dimensioni del *cluster* è negativa. Il raggio critico del *cluster* è quindi il valore del raggio per cui tale derivata è nulla.

$$r = r_c \text{ se } \frac{d\Delta G}{dr} = 0.$$

(16)

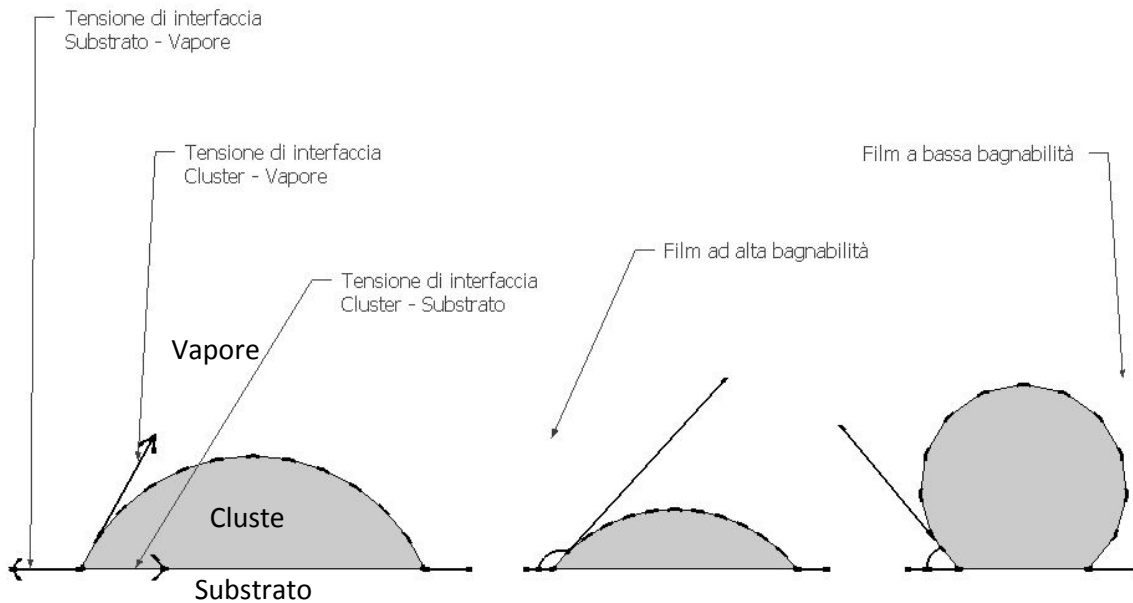


Figura 34 Schema dell'equilibrio meccanico delle tensioni di interfaccia in un cluster che cresce su un substrato

### 2.3.4 Bombardamento ionico e riscaldamento

Ogni volta che si desidera analizzare o sottoporre il campione a misure è necessaria un'operazione di pulizia. La pulizia del campione avviene attraverso ripetuti cicli di *sputtering* e *annealing*. La pulizia del campione è necessaria, pur essendo questo mantenuto in condizioni di UHV, in quanto la durata dei tempi di attesa o delle operazioni di misura e caratterizzazione è tale da compromettere la pulizia e la purezza degli strati superficiali del campione.

Lo *sputtering* consiste nel bombardare il campione con ioni di atomi pesanti accelerati mediante una differenza di potenziale. Tale processo provoca la rimozione fisica dei primi strati superficiali che risultano tipicamente i più contaminati. Gli atomi, gli ioni e i cluster emessi dal campione a seguito dello *sputtering* vengono poi eliminati dal sistema di pompaggio. Nel laboratorio VESI si utilizza un cannone per *sputtering* montato nella SPC che produce e accelera ioni  $Ar^+$ , i quali vengono fatti impattare sulla superficie del campione con un angolo di incidenza di circa  $30^\circ$ . Tale angolo è scelto come compromesso tra un'incidenza normale e un'incidenza radente. Una condizione di incidenza normale del fascio sul campione impianta nel campione

stesso il materiale eroso e gli ioni  $\text{Ar}^+$  e produce un accumulo di materiale sputterato il quale agisce da schermo per gli altri ioni in arrivo sul campione. Angoli di incidenza troppo piccoli abbattano invece l'efficienza di *sputtering* per evidenti ragioni di tipo geometrico.

Il cannone di *sputtering* è composto da una camera dove viene immesso argon allo stato gassoso per mezzo di una valvola a perdita che permette di regolare flussi di argon molto piccoli ( $P_{\text{Argon}} \sim 10^{-4}$  Torr). Un filamento riscaldato termoemette elettroni che vengono accelerati per mezzo di griglie polarizzate, gli elettroni ionizzano il gas e gli ioni argon vengono poi accelerati e focalizzati sul campione per mezzo di differenze di potenziale. Il diametro del fascio di ioni è di circa 0.8 mm, la densità di corrente assume valori dell'ordine delle unità di  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . L'energia degli ioni in arrivo sul campione può essere aumentata fino a 5 KeV. Al fine di garantire una pulizia uniforme su tutta la superficie del campione, il fascio di ioni viene deflesso per mezzo di placche polarizzate in tensione alternata, spazzando così tutta la superficie del bersaglio. E' inoltre presente una linea di pompaggio differenziale, dedicata alla camera di ionizzazione, in modo da rimuovere l'argon in eccesso evitando il peggioramento delle condizioni di vuoto della MC.

Il processo di *sputtering*, a causa del bombardamento della superficie del campione per mezzo di ioni pesanti energetici, crea inevitabilmente delle irregolarità e disuniformità sulla superficie del film. Si ottiene così un campione pulito ma disordinato. Per ovviare a questo problema il processo di *sputtering* è seguito da una fase di *annealing*. L'*annealing* consiste nel riscaldare il campione ad alte temperature. L'energia di agitazione termica fornita agli atomi disordinati del campione va a competere con il potenziale cristallino che tiene fermi gli atomi nelle posizioni reticolari. Quando l'energia termica vince il potenziale cristallino, viene favorita la mobilità degli atomi della superficie e il sistema si porta ad una nuova configurazione di minima energia potenziale che coincide solitamente con una superficie piatta e ordinata. Il processo di riscaldamento favorisce inoltre il desorbimento di impurezze inglobate nel campione e contribuisce quindi ad un'ulteriore pulizia della superficie, tanto che in alcuni casi, quando sono necessari processi di pulizia molto decisi, lo *sputtering* e il riscaldamento vengono effettuati contemporaneamente.

Nel laboratorio VESI il riscaldamento o *annealing* è ottenuto per mezzo di un filamento reso incandescente per effetto Joule dal passaggio di corrente, collocato sul manipolatore in prossimità del campione. Il campione è scaldato per irraggiamento e per bombardamento elettronico, in quanto il substrato sul quale è depositato il campione viene polarizzato a 500 V, in modo da attrarre su di sé gli elettroni termoemessi dal filamento.

## 2.4 TECNICHE DI ANALISI

### 2.4.1 Diffrazione da elettroni a bassa energia

#### 2.4.1.1 Generalità e trattazione teorica

La diffrazione da elettroni a bassa energia (LEED, *Low Energy Electron Diffraction*) è una tecnica convenzionale utilizzata nei laboratori di fisica delle superfici per ottenere informazioni sulla struttura cristallina della superficie del campione.

Tale tecnica di analisi si basa sul principio della diffrazione: inviando un segnale di natura ondulatoria contro un bersaglio di dimensioni geometriche paragonabili alla lunghezza d'onda del segnale ondulatorio si ottiene, per riflessione o per trasmissione, un segnale di risposta il cui profilo spaziale di intensità è caratterizzato da precise distribuzioni di punti. Dallo studio della distribuzione spaziale dell'intensità del segnale è possibile ricavare informazioni sulla struttura geometrica del bersaglio in considerazione. Nel caso del LEED, il segnale di natura ondulatoria è un fascio di elettroni e il bersaglio è la struttura cristallina della superficie del campione.

Il fascio di elettroni incidenti, per la duplice natura ondulatoria-corpuscolare della materia, può essere modellizzato come una successione di onde a cui è associata una lunghezza d'onda secondo la relazione di De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

dove  $h$  è la costante di Planck e  $p$  è la quantità di moto dell'elettrone. Utilizzando la relazione tra energia cinetica dell'elettrone e momento dell'elettrone,

$$E_k = \frac{p^2}{2m_e},$$

dove  $m_e$  è la massa dell'elettrone, si può esprimere la lunghezza d'onda dell'elettrone in funzione della sua energia cinetica:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_k}}.$$

Per le misure LEED si utilizzano fasci di elettroni monocromatici con energia compresa indicativamente tra 20 eV e 200 eV. A tali energie corrispondono lunghezze d'onda rispettivamente di 2.7 Å e 0.86 Å. Questi valori di lunghezze d'onda coincidono con le distanze interatomiche degli atomi nei solidi che sono tipicamente nell'ordine di qualche ångstrom. Risulta quindi soddisfatta la condizione di diffrazione citata precedentemente per cui lunghezza d'onda del segnale e dimensioni geometriche del bersaglio devono essere paragonabili. (14)

Gli elettroni incidenti con direzione normale alla superficie del campione compiono scattering elastico con gli atomi del campione e scattering anelastico per interazioni con fononi e plasmoni. La tecnica è sensibile solamente alla superficie del campione e le informazioni ricavabili dalla figura di diffrazione prodotta riguardano i primi strati atomici del campione in quanto, per

l'intervallo di energie elettroniche considerate, il libero cammino medio anelastico degli elettroni in un solido si attesta su valori corrispondenti a pochi strati atomici. Posto che il segnale di diffrazione è composto solamente da elettroni che abbiano compiuto scattering elastico, è molto improbabile che ci siano elettroni che hanno raggiunto strati profondi del materiale e tornati indietro senza aver compiuto scattering anelastico e quindi senza essere stati degradati in energia e scartati dal segnale che produce il pattern di diffrazione. Dunque per energie degli elettroni di 20 eV – 200 eV si ottengono informazioni del solido riguardanti i primi 5 Å – 10 Å di profondità.

Per mezzo del LEED possono essere condotte analisi di tipo quantitativo e qualitativo. Le analisi qualitative si focalizzano sullo studio della geometria e della disposizione dei punti di diffrazione e si limitano ad individuare la struttura cristallina della superficie del campione. Tale tipo di analisi è spesso usata per capire indirettamente se la superficie è pulita (la figura di diffrazione ottenuta corrisponde a quella del campione puro) o se sono presenti degli atomi di impurezze adsorbiti sulla superficie, individuabili per il fatto che apportano modifiche al pattern di diffrazione del materiale puro. Per mezzo delle analisi qualitative, partendo dalla struttura del reticolo reciproco, è possibile ricavare la forma del reticolo cristallino diretto e ottenere informazioni geometriche sulla cella unitaria del reticolo diretto.

Le analisi quantitative invece prendono in considerazione non solo la posizione dei punti di diffrazione ma studiano l'andamento dell'intensità di ciascun punto al variare dell'energia degli elettroni incidenti. Per mezzo di queste analisi è possibile ottenere informazioni sulla precisa collocazione dei diversi atomi sul reticolo diretto. Nel laboratorio VESI non è stato utilizzato questo tipo di analisi.

La teoria dello scattering associa allo spazio diretto del reticolo cristallino reale, che ha come vettori base i vettori  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ , uno spazio reciproco avente come base i vettori  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  e  $\mathbf{c}^*$  correlabili a quelli dello spazio diretto mediante opportune trasformazioni. La cosiddetta condizione di Laue regola il verificarsi di interferenza costruttiva e quindi la presenza di un punto luminoso di diffrazione:

$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{G}_{hkl},$$

dove  $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{\lambda}$  e  $\mathbf{K}_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  sono i vettori d'onda dell'elettrone incidente e scatterato e  $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ , con  $h$ ,  $k$  e  $l$  interi, è un vettore del reticolo reciproco. Dato che si considerano solamente effetti diffrattivi da elettroni che subiscono scattering elastico si ha

$$|\mathbf{K}| = |\mathbf{K}_0|.$$

Inoltre, per il fatto che gli elettroni penetrano nel solido solamente per pochi strati atomici a causa dell'esiguo valore del libero cammino medio inelastico, non si verificano condizioni di diffrazione in direzione perpendicolare alla superficie del campione. In conseguenza di ciò lo spazio reciproco ha dimensione 2 e la relazione di Laue è:

$$K_{||} - K_{0||} = \mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*,$$

dove  $K_{||}$  e  $K_{0||}$  sono le componenti parallele alla superficie dei vettori d'onda dell'elettrone diffratto e incidente. La figura di diffrazione ottenuta rappresenta quindi il reticolo reciproco bidimensionale corrispondente al reticolo diretto della superficie del campione.

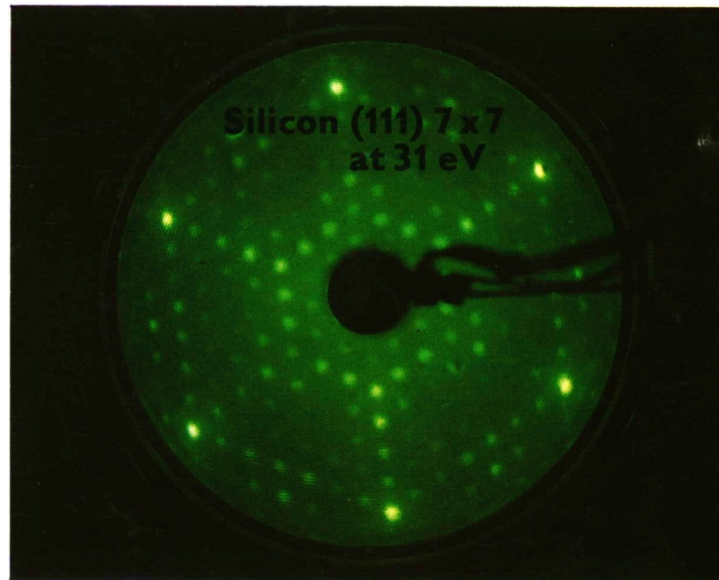


Figura 35 Esempio di immagine LEED. Silicio (111) (7x7) @ 31 eV

#### 2.4.1.2 Apparato sperimentale

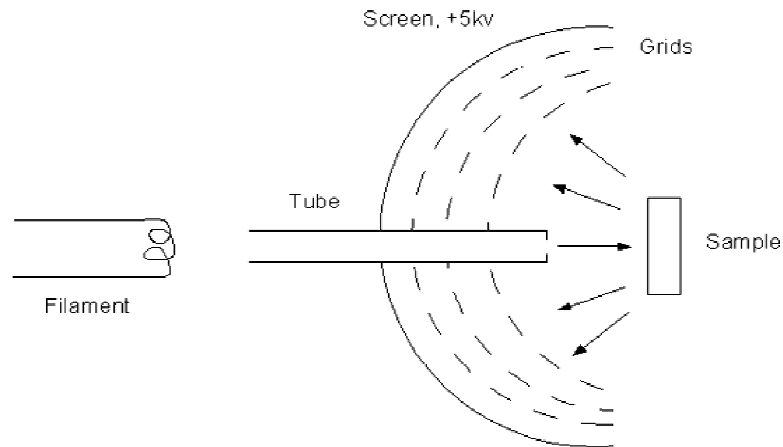


Figura 36 Schema semplificato di apparato LEED

L'apparato utilizzato nel laboratorio VESI per le misure LEED è rappresentato in modo schematico in figura 36. La sorgente di elettroni monocromatici è costituita da un filamento che emette elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni vengono collimati e inviati sul campione il quale è mantenuto a terra per evitare problemi di caricamento. E' possibile regolare l'energia degli elettroni incidenti sul campione, variandola da qualche eV a centinaia di eV. Gli elettroni diffratti passano quindi attraverso un sistema di griglie che ha lo scopo di far arrivare allo schermo, dove è visualizzata la figura di diffrazione, solo gli elettroni che hanno subito scattering elastico con gli

atomi del campione. Gli elettroni che hanno subito processi di scattering anelastico devono essere scartati in quanto, avendo perso parte della loro energia, hanno subito una variazione della lunghezza d'onda tale da perturbare le condizioni di diffrazione e quindi essere inutili per il processo di analisi. La prima griglia, il campione e l'ultimo elettrodo del cannone elettronico sono connessi insieme in modo da creare una zona a campo elettrico nullo e da non far variare le condizioni di diffrazione, cambiando l'energia cinetica e la lunghezza d'onda degli elettroni. La seconda griglia è posta ad un potenziale negativo in modo da fermare gli elettroni che hanno perso parte della propria energia cinetica per urti anelastici, tale griglia costituisce un filtro passa alto. Gli elettroni che hanno superato le prime due griglie incontrano l'ultima griglia e vengono accelerati da un potenziale di circa 3 keV verso uno schermo fluorescente a fosfori, su cui appare la figura di diffrazione. Variando l'energia degli elettroni inviati sul campione è possibile visualizzare sullo schermo diversi ordini di diffrazione.

## 2.4.2 Spettroscopia di fotoemissione a raggi X e ultravioletto

### 2.4.2.1 Processo di fotoemissione: generalità

La spettroscopia di fotoemissione (*PES, PhotoEmission Spectroscopy*) è una tecnica spettroscopica che permette di avere informazioni sull'energia di legame degli stati elettronici occupati di un materiale da caratterizzare.

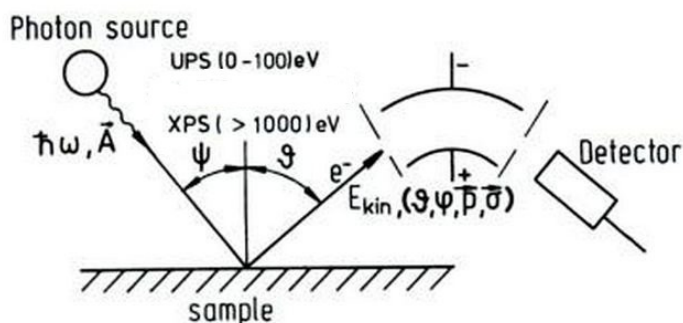


Figura 37 Schema generale di un esperimento di fotoemissione diretta

Uno schema descrittivo di un esperimento di fotoemissione è rappresentato in figura 37. Una sorgente monocromatica invia un fascio di fotoni sul campione, il quale emette, per effetto fotoelettrico, elettroni che vengono raccolti e analizzati da un analizzatore. L'effetto fotoelettrico è la via preferenziale di interazione della radiazione elettromagnetica con la materia per energie dei fotoni incidenti di ordine di grandezza tra 1 eV e 1 KeV. Il bilancio energetico che regola l'effetto fotoelettrico è il seguente:

$$h\nu = |E_B| + \phi + E_{kin}$$

dove  $h\nu$  è l'energia del fotone incidente,  $E_B$  è l'energia di legame dell'elettrone fotoemesso,  $E_{kin}$  è l'energia cinetica con cui l'elettrone viene fotoemesso e  $\phi$  è la funzione lavoro del campione.

Misurando, per mezzo di un analizzatore, l'energia cinetica degli elettroni fotoemessi dal campione è possibile risalire all'energia di legame degli elettroni nel solido. Contando, tramite un

opportuno rivelatore, il numero di elettroni emessi nell'unità di tempo e per unità di energia cinetica è possibile ottenere uno spettro del numero di elettroni emessi in funzione della loro energia cinetica. Convertendo l'energia cinetica in energia di legame si ottiene dunque uno spettro degli elettroni emessi in funzione dell'energia di legame. Tale spettro descrive gli stati elettronici occupati del solido.

La spettroscopia di fotoemissione assume diversi nomi a seconda dell'energia dei fotoni che incidono sul campione. Per fotoni nella regione dei raggi X con energie tra circa 100 eV e 2000 eV si parla di spettroscopia di fotoemissione da raggi X (*X-ray Photoemission Spectroscopy*, XPS) mentre per fotoni ultravioletti si parla di spettroscopia di fotoemissione da UV (*Ultra-violet Photoemission Spectroscopy*, UPS). XPS e UPS sono entrambi casi particolari di PES. A seconda dell'energia dei fotoni incidenti è possibile fotoemettere elettroni collocati ad energie di legame diverse e studiare quindi gli stati elettronici occupati a diverse energie di legame. Tramite XPS si studiano i livelli elettronici di *core* più profondi, mentre per mezzo dell'UPS si possono studiare gli stati di valenza in prossimità dell'energia di Fermi. I livelli elettronici di *core* hanno energie di legame ben definite per ciascun elemento chimico e non sono influenzati dai legami chimici che avvengono nell'intorno dell'atomo a cui appartengono (a meno di traslazioni rigide dello spettro). Per questo motivo è possibile, tramite XPS, ottenere informazioni qualitative e quantitative sugli elementi chimici che compongono un campione. Per tale ragione la tecnica XPS è anche conosciuta con il nome di ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Al contrario, tramite UPS, è possibile indagare gli effetti di un legame chimico sugli stati di valenza del campione che sono fortemente influenzati dall'ambiente chimico circostante.

XPS e UPS sono tecniche spettroscopiche particolarmente sensibili alla superficie. Le informazioni provenienti da tali tecniche sono contenute nell'energia cinetica degli elettroni fotoemessi e tali informazioni arrivano intatte all'analizzatore se gli elettroni, nell'uscire dal campione, conservano la loro energia cinetica. Eventuali urti anelastici degli elettroni fotoemessi portano ad una diminuzione dell'energia cinetica e una perdita delle informazioni utili per ricavare la distribuzione degli stati elettronici occupati. Il cammino libero medio anelastico  $\lambda_{\text{IMFP}}$  (*Inelastic Mean Free Path*, IMFP) è la profondità alla quale l'intensità di un fascio elettronico che entra nel materiale è ridotto di un fattore  $1/e$  e rappresenta la distanza media percorsa da un elettrone senza che questo compia *scattering* anelastico e modifichi quindi la sua energia cinetica. Risulta quindi evidente che le informazioni veicolate da elettroni provenienti da profondità superiori ad alcuni  $\lambda_{\text{IMFP}}$  risultino inutilizzabili e che le tecniche spettroscopiche XPS e UPS siano sensibili solamente a uno strato di campione di profondità pari a qualche  $\lambda_{\text{IMFP}}$ .  $\lambda_{\text{IMFP}}$  dipende in maniera forte dall'energia degli elettroni e in maniera più debole dal materiale attraversato dagli elettroni. La dipendenza di  $\lambda_{\text{IMFP}}(E)$  dall'energia è illustrata dal grafico in figura 38, dove si nota che i valori di  $\lambda_{\text{IMFP}}$  per diversi materiali metallici seguono un andamento "universale" rappresentato dalla linea continua di equazione:

$$\lambda_{\text{IMFP}} = \frac{1430}{E} + 0.54 \sqrt{E}$$



dove  $\lambda_{IMFP}$  è espresso in Å e  $E$ , energia cinetica degli elettroni, in eV. (17)

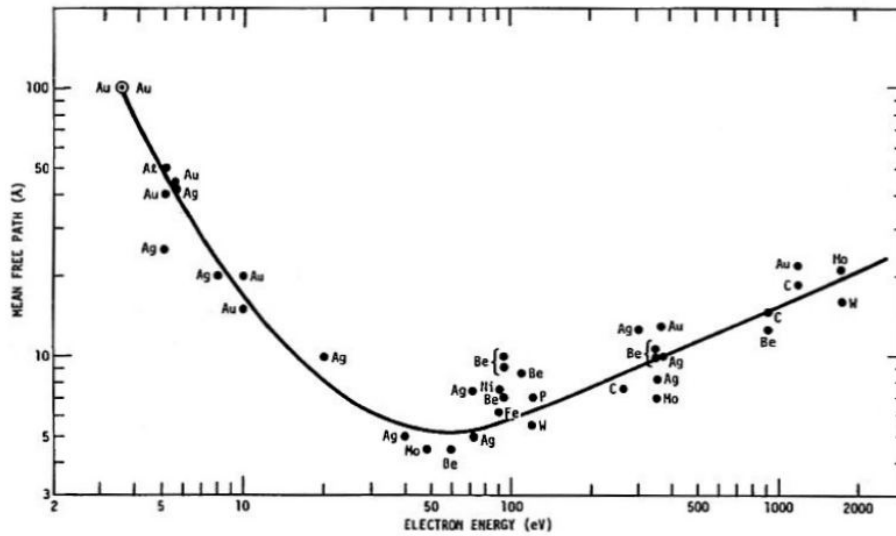


Figura 38 Valori sperimentali (punti) del libero cammino medio inelastico dell'elettrone in funzione dell'energia degli elettroni per diversi materiali. La linea continua rappresenta la curva universale ricavata da Seah e Dench (17)

La curva ha un andamento inversamente proporzionale al quadrato dell'energia per valori di energia minori di circa 40 eV e proporzionale alla radice dell'energia per energie maggiori di tale valore. Il minimo, collocato a 40 eV, ha un valore di circa 4 Å, corrispondente a pochi strati atomici. Il valore di  $\lambda_{IMFP}$  alle energie cinetiche tipiche degli elettroni fotoemessi in misure XPS e UPS è compreso solitamente tra 4 Å e 20 Å. Da ciò consegue la forte sensibilità delle analisi XPS e UPS ai primi strati atomici del campione.

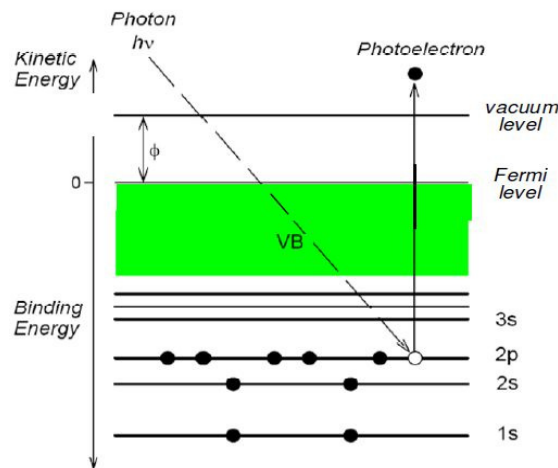
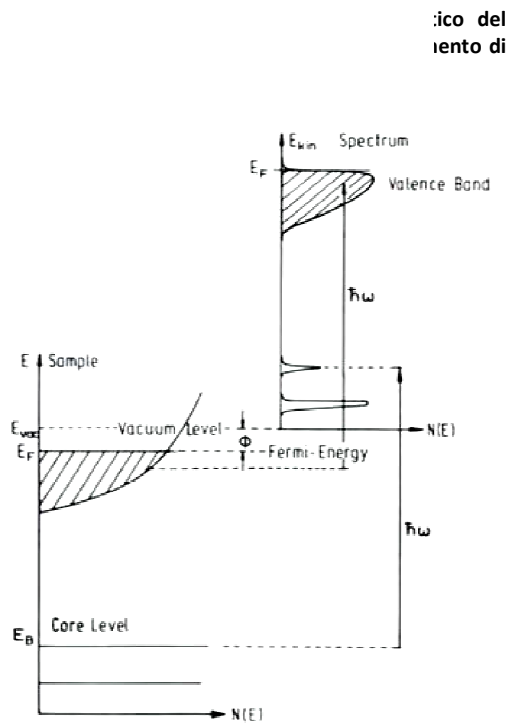


Figura 39 Schema energetico di un processo di fotoemissione da orbitali di core

Lo schema energetico di un processo di fotoemissione è indicato in figura 39. È rappresentato un processo di fotoemissione da orbitali profondi di core ma le considerazioni seguenti sono generali e pertanto valide sia per XPS sia per UPS. L'energia di legame  $E_B$  misura la separazione energetica tra uno stato occupato e il livello di Fermi. L'energia cinetica dell'elettrone

è invece misurata a partire dal livello di vuoto. La separazione energetica tra livello di vuoto e energia di Fermi è la funzione lavoro, ovvero l'energia che si deve fornire ad un elettrone che si



trova al livello di Fermi perché questo esca dal campione con energia cinetica nulla. Il processo di fotoemissione è così schematizzato: un fotone viene assorbito dal campione e cede energia ad un elettrone che viene emesso per effetto fotoelettrico. Affinché l'elettrone esca dal solido, l'energia del fotone deve essere maggiore della somma dell'energia di legame  $E_B$  dell'elettrone e della funzione lavoro  $\phi$  del solido. L'energia restante dell'elettrone è l'energia cinetica  $E_{kin}$ . L'analizzatore misura l'energia cinetica con cui gli elettroni sono fotoemessi e da questa, noti  $\phi$ ,  $h\nu$  e  $E_B$ , si ricava l'energia di legame ( $|E_B| = h\nu - \phi - E_{kin}$ ).

In figura 40 è rappresentato, a sinistra, lo schema dei livelli energetici elettronici del campione e a destra il corrispondente spettro ottenibile mediante una misura PES. E' indicata la correlazione tra energia di legame dell'elettrone nel campione e l'energia cinetica dello stesso.

Riguardo alla relazione prima citata ( $|E_B| = h\nu - \phi - E_{kin}$ ), utile per ricavare l'energia di legame a partire dall'energia cinetica, la funzione lavoro  $\phi$  da utilizzare non è la funzione lavoro del campione  $\phi_{sample}$  bensì la funzione lavoro dell'analizzatore  $\phi_{analyser}$ . Il motivo di tale scelta è illustrato dallo schema dei livelli energetici del campione e dell'analizzatore riportato in figura 41. Campione e analizzatore sono entrambi collegati a massa, quindi allo stesso potenziale. Essendo entrambi a massa, per evitare un flusso di elettroni da uno all'altro, i livelli di Fermi di analizzatore e campione devono coincidere. Se però la funzione lavoro del campione e dell'analizzatore hanno valori diversi, come illustrato in figura 41, la superficie del campione e dell'analizzatore si trovano a potenziali differenti e tra loro si instaura un campo elettrico che, nel caso rappresentato in figura 41, tende a rallentare gli elettroni in ingresso nell'analizzatore. Osservando la parte destra dello schema energetico di figura 41, è chiaro che per calcolare l'energia cinetica dell'elettrone in ingresso nell'analizzatore bisogna sottrarre all'energia del fotone l'energia di legame dell'elettrone e la funzione lavoro dell'analizzatore e non del campione.

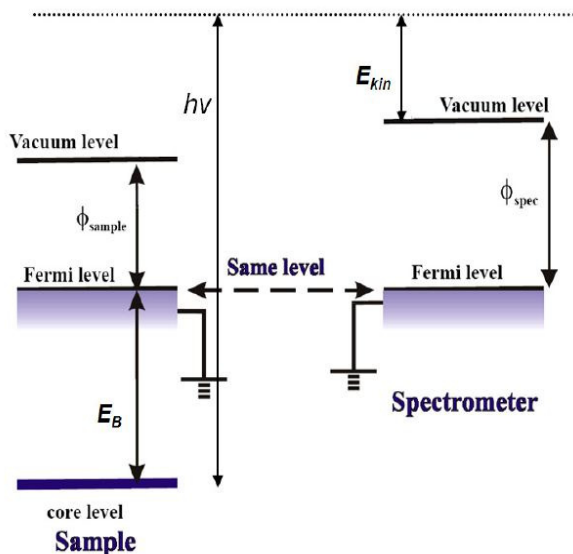


Figura 41 Confronto tra lo schema energetico del campione e dell'analizzatore

La diretta correlazione tra energia di legame ed energia cinetica su cui si basa la possibilità di ottenere informazioni riguardo gli stati elettronici occupati del campione tramite analisi PES è possibile solo in un'approssimazione di orbitali congelati (*frozen orbital approximation*). Il teorema di Koopmans assicura infatti che nell'approssimazione di orbitali congelati sia possibile la correlazione tra energia cinetica e energia di legame tramite la relazione:  $|E_B| = h\nu - \phi - E_{\text{kin}}$ . L'approssimazione di orbitali congelati consiste nel trattare, in termini di energia di legame, la lacuna creata dall'elettrone fotoemesso come una singola particella, senza considerare il problema a molti corpi e le interazioni degli altri elettroni con la lacuna e l'effetto di tale interazione sull'energia di legame dell'elettrone fotoemesso. Nel caso in cui non si consideri l'approssimazione di orbitali congelati, la lacuna creata dal processo di fotoemissione risulta essere una carica positiva che attrae a sé gli elettroni orbitali dell'atomo in questione. Questi elettroni modificano quindi la loro distribuzione, schermando la lacuna. Gli orbitali si rilassano ad una configurazione energetica più favorevole, con energia totale del sistema a  $N-1$  particelle minore rispetto al sistema a  $N-1$  particelle trattato secondo l'ipotesi in cui gli altri elettroni non modificano la loro distribuzione per schermare la lacuna (orbitali congelati). Quindi nell'ipotesi di orbitali congelati si ha un elettrone che fuoriesce dal campione con energia cinetica maggiore rispetto a quanto avviene invece nel caso reale senza approssimazione. Conseguentemente, secondo la relazione  $|E_B| = h\nu - \phi - E_{\text{kin}}$ , nell'approssimazione di orbitali congelati si ottiene un'energia di legame minore rispetto a quanto si ottiene in una trattazione esatta a molti corpi.

L'errore commesso nel ricavare l'energia di legame utilizzando la relazione  $|E_B| = h\nu - \phi - E_{\text{kin}}$  nell'approssimazione di orbitali congelati rispetto al conto esatto che considera le interazioni a molti corpi, dipende dalla facilità con cui gli elettroni del campione vanno a schermare la lacuna creata dal processo di fotoemissione. In un campione metallico, sistema caratterizzato da un'alta mobilità elettronica, si può immaginare che l'effetto di schermo della lacuna sia molto efficace: l'alta mobilità elettronica permette ad un elettrone di valenza di andare a neutralizzare la lacuna collocandosi spazialmente su di essa. In tal caso il sistema risulta

imperturbato, gli altri orbitali non sono modificati in quanto la lacuna non è più presente e l'approssimazione di orbitali congelati è valida. Al contrario, in un sistema a bassa mobilità elettronica, come una molecola, l'effetto di schermo della lacuna è molto poco efficace e gli orbitali circostanti subiscono forti variazioni a causa del potenziale della lacuna. In questo caso si ottengono discrepanze nella stima dell'energia di legame anche di 15 eV tra le due trattazioni. (18)

#### 2.4.2.2 Trattazione teorica

Un modello efficace per la trattazione teorica di un fenomeno di fotoemissione è il modello *three-step* che permette di ricavare la corrente di elettroni fotoemessi calcolando la probabilità di fotoemissione come il prodotto di tre probabilità associate a tre diversi eventi indipendenti che conducono alla fotoemissione dell'elettrone.

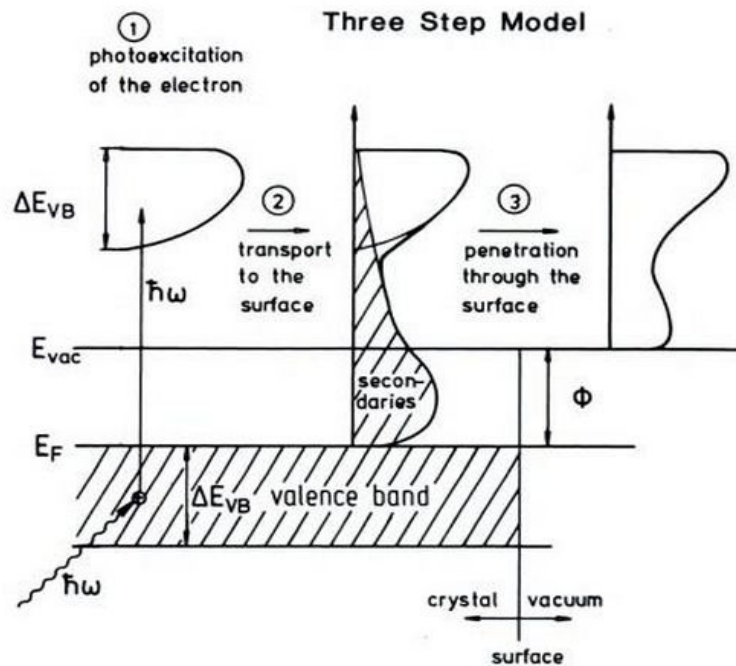


Figura 42 Schema del processo di fotoemissione secondo il modello *three step* (19)

Il primo passaggio è l'eccitazione dell'elettrone da uno stato occupato ad uno vuoto all'interno del materiale. Il secondo passaggio è il trasporto balistico dell'elettrone, senza fenomeni di scattering, fino alla superficie del campione. A questo segue il terzo passaggio che è la trasmissione dell'elettrone attraverso la superficie rappresentata da una barriera di potenziale.

Il primo passaggio è descritto dalla probabilità di assorbimento ottico, secondo la regola d'oro di Fermi, da uno stato iniziale  $|i, \mathbf{k}\rangle$  a uno stato finale  $\langle f, \mathbf{k} |$  :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{h} |\langle f, \mathbf{k} | \mathcal{H} | i, \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_f(k) - E_i(k) - hv) = \frac{2\pi}{h} m_{fi} \delta(E_f(k) - E_i(k) - hv)$$

dove  $m_{fi}$  rappresenta l'elemento di matrice della transizione e  $\delta(E_f(k) - E_i(k) - hv)$  impone la conservazione dell'energia del fotone. In tale trattazione, si considerano solo transizioni verticali tra lo stato iniziale e finale in cui si conservi il vettore d'onda  $\mathbf{k}$  dell'elettrone. L'approssimazione di

transizioni verticali è valida in quanto il vettore d'onda del fotone  $\mathbf{k}_{ph}$  è molto più piccolo del vettore d'onda dello stato iniziale o finale dell'elettrone, che hanno un valore paragonabile al vettore d'onda del reticolo reciproco del solido.

$$\mathbf{K}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_{ph}$$

Nell'approssimazione di dipolo elettrico, l'hamiltoniana che regola il processo di assorbimento del fotone è

$$\mathcal{H} = \frac{e}{2m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) \simeq \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \simeq e \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$$

dove  $\mathbf{A}$  è il potenziale vettore,  $\mathbf{E}$  il campo elettrico,  $\mathbf{p}$  l'operatore quantità di moto e  $\mathbf{r}$  l'operatore posizione. La corrente di elettroni interna al solido è proporzionale alla sommatoria su tutti gli stati iniziali e finali della probabilità di assorbimento ottico prima descritta, in cui lo stato iniziale è pesato sulla distribuzione di Fermi degli elettroni  $f(E_i)$ . A questo si aggiunge un termine  $\delta(E - E_f(\mathbf{k}))$  che assicura che l'energia dello stato finale coincida con l'energia  $E$  di selezione dell'analizzatore. Inoltre, si richiede che gli elettroni per essere rilevati abbiano una componente del vettore  $\mathbf{k}$  perpendicolare alla superficie dell'analizzatore non nulla.

$$I^{int}(E, h\nu, \mathbf{k}) = \sum_{if} \frac{2\pi}{h} m_{fi} f(E_i) \delta(E_f(k) - E_i(k) - h\nu) \delta(E - E_f(\mathbf{k}))$$

Il secondo passaggio, il trasporto balistico dell'elettrone eccitato fino alla superficie del solido, deve avvenire senza fenomeni di *scattering*. La probabilità che ciò avvenga è proporzionale al libero cammino medio anelastico  $\lambda_{IMFP}(E, \mathbf{k})$  di cui si è parlato nella sezione precedente. La probabilità di trasporto è dunque così espressa:

$$D(E, \mathbf{k}) \simeq \lambda_{IMFP}(E, \mathbf{k}).$$

Il terzo passaggio è la trasmissione dell'elettrone attraverso la superficie del campione ed è modellizzato come *scattering* dell'elettrone con una barriera di potenziale, che rappresenta appunto la superficie. Per la simmetria del problema si deve conservare la componente del vettore d'onda parallelo alla superficie  $\mathbf{k}_{||}$  (a meno di un vettore d'onda del reticolo reciproco del campione,  $\mathbf{G}_{||}$ ):

$$\mathbf{K}_{||}^{ex} = \mathbf{k}_{||} + \mathbf{G}_{||}$$

La probabilità di trasmissione attraverso la superficie si può dunque esprimere generalmente in questo modo:

$$T(E, \mathbf{k}) \delta(\mathbf{k}_{||} + \mathbf{G}_{||} - \mathbf{K}_{||}^{ex})$$

dove  $\delta(\mathbf{k}_{||} + \mathbf{G}_{||} - \mathbf{K}_{||}^{ex})$  impone la condizione di conservazione del vettore d'onda precedentemente espressa.

Infine, la corrente di fotoelettroni emessi sarà proporzionale al prodotto delle probabilità calcolate per i tre diversi passaggi del modello *three step*:

$$I^{ex}(E, h\nu, \mathbf{K}_{||}^{ex}) \approx I^{int}(E, h\nu, \mathbf{k}) D(E, \mathbf{k}) T(E, \mathbf{k}) \delta(\mathbf{k}_{||} + \mathbf{G}_{||} - \mathbf{K}_{||}^{ex}) =$$

$$= \sum_{if} \frac{2\pi}{h} m_{fi} f(E_i) \delta(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - h\nu) \delta(E - E_f(\mathbf{k})) D(E, \mathbf{k}) T(E, \mathbf{k}) \delta(\mathbf{k}_{||} + \mathbf{G}_{||} - \mathbf{K}_{||}^{ex})$$

### 2.4.2.3 Apparato sperimentale

In figura 43 è rappresentato lo schema generale di un apparato sperimentale PES. I componenti fondamentali sono la sorgente di fotoni monocromatici, X per XPS e UV per UPS, e un analizzatore di elettroni che, insieme ad un rivelatore di elettroni e ad un sistema di acquisizione dati, è in grado di contare il numero di elettroni fotoemessi dal campione per unità di tempo e per unità di energia cinetica, in modo da generare lo spettro desiderato. Il tutto è racchiuso insieme al campione in una camera che garantisce condizioni di UHV.

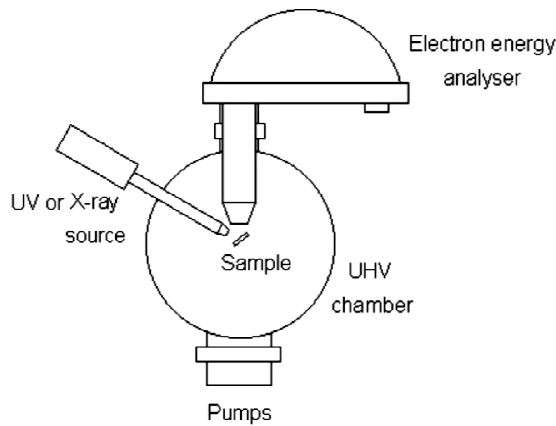


Figura 43 Schema di un apparato per fotoemissione diretta

Per le misure UPS la sorgente di fotoni è una lampada a scarica che emette fotoni ultravioletti di energia 21.2 eV o 40.8 eV (linea He I e He II). Tali fotoni provengono da due processi di diseccitazione dell'elio (He) contenuto nella lampada. L'eccitazione dell'elio è ottenuta per mezzo di una scarica mantenuta tra due elettrodi tra i quali è confinato il gas.

La sorgente per le misure XPS è un tubo a raggi X con anodo in magnesio (Mg) che emette fotoni di energia 1253.67 eV, derivanti dalla transizione  $K_{\alpha_{1,2}}$  del magnesio. Il funzionamento del tubo a raggi X è il seguente: un fascio di elettroni è generato, per emissione termoionica, da un filamento percorso da corrente, gli elettroni vengono poi accelerati da un potenziale di 13 kV e portati ad incidere su un anodo di magnesio, dal quale avviene l'emissione di raggi X di frenamento e raggi X caratteristici di fluorescenza. La radiazione di frenamento non è utilizzata in quanto non è monocromatica. Sul campione sono invece indirizzati i fotoni prodotti per fluorescenza dalla transizione  $K_{\alpha_{1,2}}$  del magnesio. Gli elettroni incidenti sull'anodo di magnesio creano delle buche di *core* nei livelli più profondi che sono poi riempite radiativamente da elettroni appartenenti a *shell* più esterne. Si ottengono così i fotoni monocromatici. La transizione  $K_{\alpha_{1,2}}$  del magnesio ha una sezione d'urto molto superiore alle altre, ciò permette di trascurare le altre transizioni e di avere quindi una sorgente quasi monocromatica. Con la notazione  $K_{\alpha_{1,2}}$  si intendono due transizioni:  $K_{\alpha_1}$  dal livello  $2p_{3/2}$  al livello  $1s$  del magnesio e  $K_{\alpha_2}$  dal livello  $2p_{1/2}$  al  $1s$ .

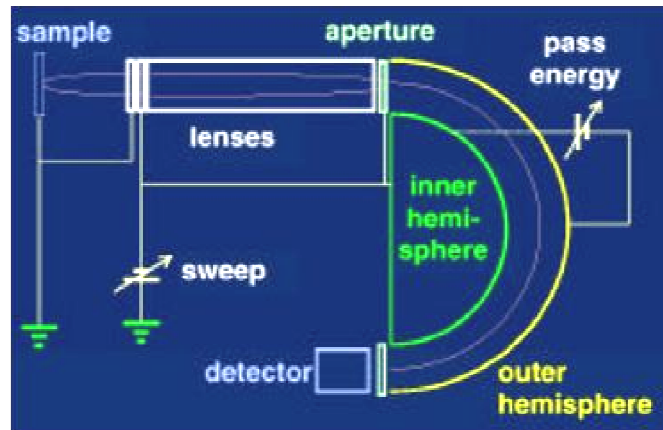


Figura 44 Schema di un analizzatore emisferico di elettroni, con ottica di ingresso e rivelatore di elettroni

Lo schema di un analizzatore emisferico utilizzato per misure XPS e UPS è mostrato in figura 44. Le parti principali sono il sistema di ottiche elettroniche in ingresso, l'analizzatore emisferico vero e proprio e il rivelatore di elettroni connesso all'elettronica di conteggio. Nella modalità di analisi usata al laboratorio VESI (*pass energy* costante, si veda più avanti), il compito svolto dall'analizzatore è quello di far arrivare al rivelatore solamente elettroni con una precisa energia cinetica. Conteggiando gli elettroni in arrivo per diversi valori di energia cinetica e correlando i valori di energia cinetica all'energia di legame, si ottiene lo spettro degli stati elettronici occupati del campione.

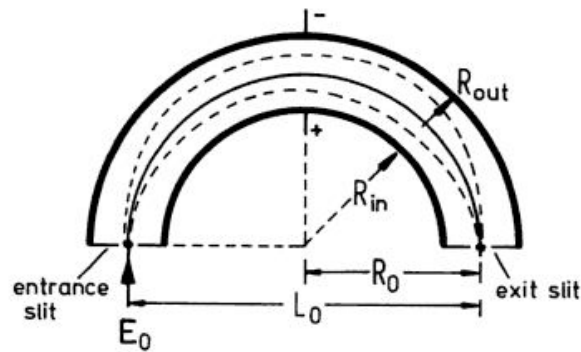


Figura 45 Schema di un analizzatore emisferico di elettroni

In figura 45 è mostrato uno schema dell'analizzatore emisferico. Esso è costituito da due semisfere metalliche tra cui è stabilita una differenza di potenziale, tale per cui solo gli elettroni, aventi un'energia pari all'energia di passaggio (*pass energy, PE*), possono percorrere l'orbita corretta all'interno delle semisfere, entrando dal foro di ingresso e uscendo da quello di uscita, per essere poi conteggiati dal rivelatore di elettroni. La *pass energy* è legata alle dimensioni dell'analizzatore e al potenziale delle due semisfere dalla seguente relazione:

$$PE = \frac{V_{in}R_{in} + V_{out}R_{out}}{2R_0}$$

Il sistema di ottiche elettroniche in ingresso è costituito schematicamente da due lenti, la prima foceggia gli elettroni, la seconda è posta ad un potenziale  $V = PE - E_{kin}$ . Gli elettroni escono dal campione avendo un'energia cinetica  $E_{kin}$  e vengono rallentati fino ad avere un'energia pari a  $PE$ . In questo modo, variando la tensione della seconda lente posta a potenziale  $V$ , si decide il valore dell'energia cinetica degli elettroni da far entrare nell'analizzatore ed è così possibile conteggiare il numero di elettroni in arrivo al rivelatore in funzione dell'energia cinetica con la quale vengono emessi.

Il rivelatore di elettroni (*Channel Electron Multiplier* o *Channeltron*) è un dispositivo in grado rivelare l'elettrone in uscita dall'analizzatore e generare un segnale in tensione da inviare all'elettronica di conteggio. Ha una forma caratterizzata da una bocca a campana seguita da un percorso curvo in cui vengono convogliati gli elettroni. All'interno il *channeltron* è ricoperto da un materiale attivato in grado di emettere molti elettroni secondari nel caso sia colpito da un elettrone. Lungo l'asse longitudinale del *channeltron* è inoltre applicata una differenza di potenziale di circa 2.5 kV così da generare un processo di moltiplicazione a valanga a partire dal primo elettrone in ingresso e produrre un segnale di tensione in uscita con valori di tensione abbastanza alti da poter essere gestiti dall'elettronica di conteggio. Valori tipici di amplificazione sono nell'ordine di  $10^6 - 10^8$ . (18)

#### 2.4.2.3 Osservazioni sulla risoluzione delle misure PES

La risoluzione strumentale  $R$  rappresenta la capacità della strumentazione di discernere due picchi di fotoemissione collocati a piccola distanza sulla scala dell'energia di legame.

$$R = \frac{\Delta E}{E}$$

dove  $\Delta E$  è la larghezza piena a mezza altezza (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) del picco dello spettro di fotoemissione e  $E$  è l'energia di legame a cui tale picco è collocato.

La risoluzione sperimentale della strumentazione per misure PES è dovuta a due contributi: il primo dato dalla non monocromaticità della sorgente di fotoni incidenti ( $FWHM_{sorgente}$ ) e il secondo dalla risoluzione non ideale del processo di analisi dei fotoelettroni uscenti dal materiale ( $FWHM_{analizzatore}$ ). Questi due contributi si compongono secondo tale relazione:

$$FWHM = \sqrt{FWHM_{sorgente}^2 + FWHM_{analizzatore}^2}$$

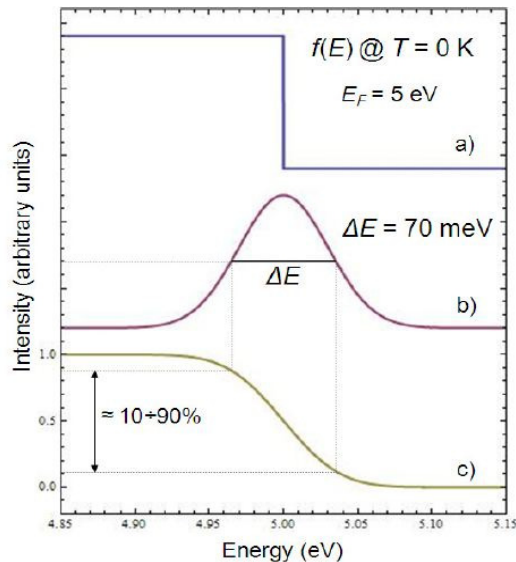
La  $FWHM_{analizzatore}$  è dovuta all'incapacità dell'analizzatore emisferico di accettare solamente elettroni con una ben definita *pass energy* e dipende dal raggio medio dell'analizzatore  $R_0$ , dalla dimensione delle fenditure di ingresso e uscita  $W_{in}$  e  $W_{out}$ , dalla *pass energy*  $PE$  e dall'angolo di accettazione  $\delta\alpha$  degli elettroni in ingresso:

$$FWHM_{analizzatore} = \left[ \frac{W_{in} + W_{out}}{2R_0} + (\delta\alpha)^2 \right]$$



Si prenda ora in considerazione solamente il contributo alla risoluzione dovuto al processo di analisi ( $FWHM_{analizzatore}$ ), ipotizzando di utilizzare un'ideale sorgente di fotoni perfettamente monocromatica.

Per discutere tale argomentazione è interessante analizzare, mediante misure UPS, la banda di valenza di un campione metallico in prossimità del livello di Fermi. In figura 46 a) è mostrato il profilo teorico della distribuzione di Fermi a  $T=0$  K e in figura 46 c) come tale profilo risulterebbe da una misura UPS degli stati di valenza. Il profilo a "gradino smussato", in figura 46 c), è matematicamente ottenibili dalla convoluzione del gradino in figura 46 a) con la gaussiana mostrata in figura 46 b), che è la risposta o funzione di trasferimento del sistema di analisi. L'allargamento ottenuto è imputabile alla risoluzione finita dell'analizzatore. La larghezza a metà altezza della gaussiana in figura 46 b) è  $FWHM_{analizzatore}$ . Il processo di analisi introduce in questo caso un allargamento di 70 meV.



**Figura 46** Effetto della risoluzione strumentale su una misura UPS del gradino Fermi. a) gradino di Fermi a  $T=0$ K. b) funzione di trasferimento del sistema di misura (analizzatore e rivelatore di elettroni). c) risultato della misura di fotoemissione del gradino di Fermi condotta per mezzo di strumentazione affetta da risoluzione strumentale finita

In figura 47 è mostrato lo spettro UPS della banda di valenza dell'oro alla temperatura di 10 K. I picchi più intensi sono dovuti agli stati dell'orbitale pieno  $5d$ . In figura 47 è indicato un ingrandimento del precedente spettro, nell'intorno dell'energia di Fermi, dove si può riconoscere la forma a "gradino smussato" della distribuzione di Fermi per  $T > 0$  K. La larghezza (10% – 90%) del gradino di Fermi è di 10 meV. Tale allargamento non è imputabile totalmente, a differenza del caso precedente, alla risoluzione finita dell'analizzatore ma è dovuto anche all'effetto della temperatura sulla forma della distribuzione di Fermi. L'allargamento del gradino dovuto agli effetti della temperatura,  $FWHM_{picco}$ , vale  $4k_B T$  che corrisponde a 3.3 meV. La differenza tra 10 meV e 3.3 meV è imputabile alla risoluzione finita dell'analizzatore.

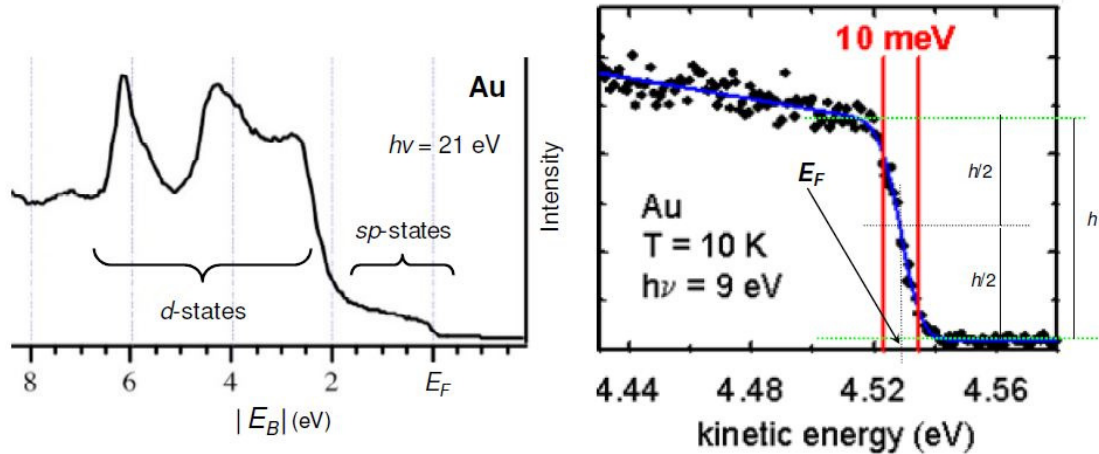


Figura 47 Sinistra: spettro di fotoemissione della banda di valenza dell'oro. Destra: ingrandimento nei pressi dell'energia di Fermi

Dal confronto di questi due casi, il primo a  $T=0$  K e il secondo a  $T=10$  K, si può generalizzare che la risoluzione totale di una misura PES è dovuta in realtà a tre fattori: un contributo della sorgente, un contributo del processo di analisi e un contributo imputabile all'allargamento del picco per ragioni fisiche. Risulta quindi:

$$FWHM_{totale} = \sqrt{FWHM_{sorgente}^2 + FWHM_{analizzatore}^2 + FWHM_{picco}^2}$$

dove  $FWHM_{sorgente}$  dipende dalle caratteristiche di monocromaticità della sorgente,  $FWHM_{analizzatore}$  dipende dalla capacità dell'analizzatore emisferico di selezionare elettroni con una ben precisa *pass energy* e  $FWHM_{picco}$  è dovuta a fenomeni fisici di allargamento dei picchi della distribuzione elettronica degli stati occupati del campione.  $FWHM_{picco}$  è quindi una caratteristica intrinseca del materiale del campione e indipendente dal processo di misura.

Nel caso delle misure UPS di cui si è parlato precedentemente,  $FWHM_{picco}$  è dovuto all'effetto della temperatura sulla distribuzione di Fermi. Nel caso di misure XPS di livelli di *core*, l'allargamento di riga è dovuto a ragioni riconducibili al principio di indeterminazione tempo-energia. Quando, a seguito del processo di fotoemissione di un elettrone appartenente ad un orbitale profondo, viene a crearsi una lacuna di *core*, tale lacuna decade in un tempo molto breve, detto tempo di vita, dell'ordine di  $10^{-15}$  s. Secondo il principio di indeterminazione, un livello energetico avente un tempo di vita  $\Delta t$  è caratterizzato da un'indeterminazione riguardo la sua energia del valore di  $\Delta E = 2\pi \Delta t / h$ . L'indeterminazione  $\Delta E$  e il corrispondente allargamento di riga provocato,  $FWHM_{picco}$ , dipendono dal tipo di orbitale considerato ma, a parità di orbitale, non dipendono dall'intorno chimico dell'atomo in analisi. Anche nel caso di un esperimento ideale con  $FWHM_{analizzatore} = 0$  e  $FWHM_{sorgente} = 0$ , lo spettro di un livello di *core* non avrebbe la forma di una delta di Dirac ma un profilo di tipo lorentziano con allargamento dato da  $FWHM_{picco}$ . Se poi si considera l'allargamento gaussiano dovuto alla sorgente ( $FWHM_{sorgente}$ ) e all'analizzatore ( $FWHM_{analizzatore}$ ), il picco ha una forma data dalla convoluzione di un profilo lorentziano con

un profilo gaussiano. Tale forma è definita profilo di Voigt. I picchi di uno spettro ottenuto mediante una misura XPS dei livelli di *core* sono quindi dei profili di Voigt. (18)

#### 2.4.2.4 Misure XPS in modalità *Pass Energy* costante

Nelle misure svolte durante questo lavoro di tesi, l'analizzatore è stato sempre fatto lavorare in modalità *pass energy* costante. Come precedentemente spiegato, l'energia cinetica degli elettroni da analizzare è selezionata varando il potenziale di ingresso dell'ottica elettronica e mantenendo costante durante uno stesso processo di misura la *pass energy*. Dalla teoria riguardante l'ottica elettronica di un analizzatore emisferico è noto che il rapporto tra la sua risoluzione  $\Delta E_{analizzatore}$  e la *pass energy* PE a cui lavora è costante:

$$\frac{\Delta E_{analizzatore}}{PE} = cost$$

Questo implica che, svolgendo misure in modalità PE costante, anche la risoluzione dell'analizzatore sarà costante in tutto lo spettro. Questo è molto importante se si è interessati a confrontare la forma e larghezza di picchi collocati a diverse energie di legame.

Secondo la legge di Helmholtz-Lagrange per un sistema ottico, vale la seguente relazione per il prodotto tra la magnificazione lineare  $M$  e la magnificazione angolare  $m$ :

$$Mm = \sqrt{E_{kin}/PE}$$

Considerando la magnificazione angolare  $m$  costante, in quanto gli angoli di ingresso sono fissati dalla geometria dell'analizzatore, e in ipotesi di PE costante, la magnificazione lineare cresce come la radice quadrata dell'energia cinetica  $E_{kin}$  dei fotoelettroni. La crescita della magnificazione implica che, al crescere dell'energia cinetica in analisi, l'area del campione da cui vengono raccolti gli elettroni diventi sempre più piccola. Ciò implica una diminuzione della trasmissione  $T$  dell'analizzatore al crescere dell'energia cinetica degli elettroni analizzati.

$$T = 1/\sqrt{E_{kin}}$$

La trasmissione  $T$  è definita come il rapporto tra il numero degli elettroni entranti nel rivelatore e il numero degli elettroni uscenti dal campione.

Dunque per analisi condotte con modalità *pass energy* costante lo spettro ottenuto sarà caratterizzato da picchi, in diverse regioni dello spettro, misurati tutti con la stessa risoluzione ma con trasmissione decrescente all'aumentare dell'energia cinetica. Un esempio di spettro XPS dell'oro condotto in modalità *pass energy* costante è mostrato in figura 48. Si nota la stessa risoluzione per tutti i picchi collocati a diverse energie di legame e una diminuzione della trasmissione (diminuzione dei conteggi e dell'altezza dei picchi) spostandosi verso valori minori di energia di legame, ovvero verso valori maggiori di energia cinetica.

E' interessante valutare anche quali conseguenze si hanno sulla qualità dello spettro ottenuto se si eseguono diverse misure XPS dello stesso campione condotte a *pass energy* differenti. Spettri misurati con alti valori di *pass energy* sono caratterizzati da una migliore trasmissione (conteggi più alti) ma una risoluzione peggiore. Per spettri misurati a *pass energy* minori vale il contrario. Tale andamento è chiaramente mostrato in figura 49, dove sono riportate quattro misure XPS dello stesso campione condotte a *pass energy* differenti. All'aumentare della *pass energy* la risoluzione peggiora e i conteggi aumentano. (18)

Figura 48 Spettro XPS wide dell'oro (18)

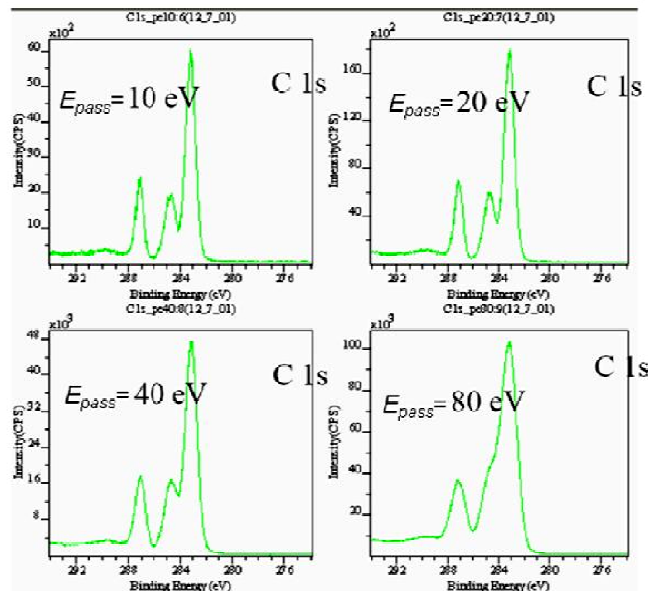
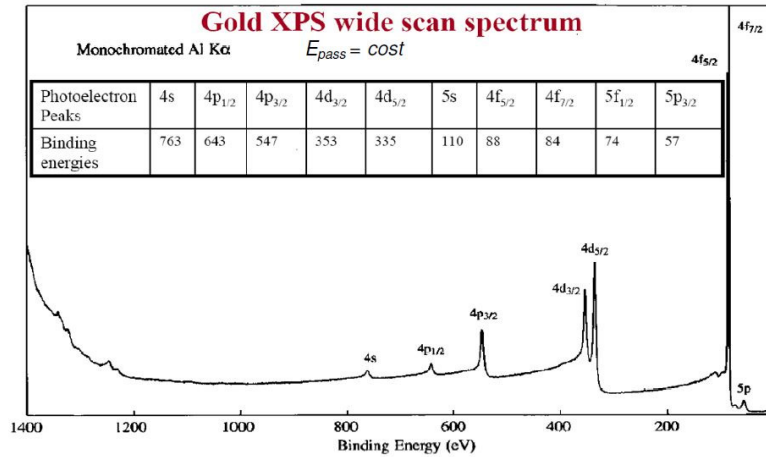


Figura 49 Variazione della risoluzione e della trasmissione (numero di conteggi) per uno spettro XPS al variare della *pass Energy* a cui è condotta la misura (18)

#### 2.4.2.5 Effetti chimici nell'XPS

L' XPS offre il vantaggio di poter ricavare informazioni sullo stato chimico di un elemento presente nel campione mediante l'analisi dell'energia di legame di un orbitale di *core* di tale elemento. Si verifica che l'energia di legame di un elettrone in un orbitale (e quindi l'energia a cui

è collocato il corrispondente picco nello spettro XPS) varia in funzione dell'intorno chimico e dei legami chimici che caratterizzano l'atomo da cui è stato fotoemesso l'elettrone. In particolare, è possibile correlare l'energia di legame di un picco allo stato di ossidazione dell'elemento a cui appartiene tale picco. L'energia di legame di un elettrone in un atomo varia in funzione dei legami chimici per il seguente motivo: l'energia di legame di un elettrone è dovuta all'interazione elettrostatica con la carica positiva nucleare. La carica nucleare risulta però schermata dagli altri elettroni, anche di valenza, che si vengono a trovare tra l'elettrone considerato e il nucleo. E' dunque evidente che un legame chimico, soprattutto se a carattere ionico, genera una ridistribuzione degli elettroni, in particolare quelli di valenza e una modifica dell'efficacia del suddetto effetto di schermo con conseguente variazione dell'energia di legame dell'elettrone considerato. Se l'atomo a cui appartiene l'elettrone considerato forma un legame chimico per il quale si ossida, ovvero cede elettroni ad un altro atomo più elettronegativo, si ha un aumento in modulo dell'energia di legame, poiché è venuto meno l'effetto di schermo. Viceversa nel caso di un legame che implichi una riduzione dell'atomo considerato. La variazione dell'energia di legame di un picco XPS in funzione dello stato chimico è chiamato *shift* chimico. Lo *shift* chimico per un orbitale di *core* si attesta, come ordine di grandezza, intorno all'unità di eV. In figura 50 è mostrato lo *shift* chimico del picco *2p* del Ti, dallo stato di Ti metallico allo stato di ossidazione Ti (IV), caratteristico dell'ossido di titanio  $TiO_2$ . Come previsto lo stato ossidato  $Ti^{4+}$ , che ha perso quattro elettroni rispetto al Ti metallico, è caratterizzato da un' energia di legame maggiore. (18)

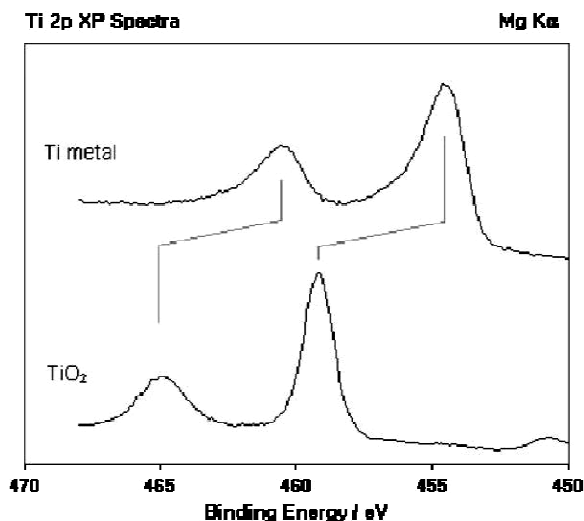


Figura 50 Effetto di *shift* chimico in una misura XPS dei picchi *2p* del titanio per due stati di ossidazione differenti (18)

#### 2.4.2.6 Effetti di caricamento del campione e effetto Doniach-Sunjic in misure PES

Gli effetti di caricamento in misure PES si verificano nel caso di campioni isolanti. A seguito del processo di fotoemissione di elettroni, nel campione si vengono a creare numerose buche che caricano positivamente il campione. Nel caso di un metallo, in virtù della grande quantità di elettroni che costituisce il mare di Fermi e della loro mobilità, la lacuna verrebbe immediatamente neutralizzata; ciò invece non accade in un isolante. La carica positiva che si accumula sul campione isolante genera un potenziale attrattivo che rallenta gli elettroni fotoemessi e ne modifica la loro

energia cinetica andando a perturbare lo spettro ottenuto. Nel caso di caricamento bisognerebbe correggere la relazione tra energia cinetica ed energia di legame in questo modo:

$$|E_B| = h\nu - \phi - E_{kin} - E_{ch}$$

dove  $E_{ch}$  è la correzione al bilancio energetico dovuta al caricamento del campione. Risulta però impossibile determinare  $E_{ch}$  che solitamente non è costante nel tempo e ha valori diversi a seconda delle zone del campione in cui avviene la fotoemissione. La variazione temporale di  $E_{ch}$  è dovuta alla variazione temporale dello stato di carica del campione. Due effetti contrapposti e connessi tra loro fanno variare nel tempo lo stato di carica del campione isolante in modo imprevedibile: la fotoemissione di elettroni carica positivamente il campione ma questo stesso processo sfavorisce l'emissione di elettroni dal campione perché carico positivamente. Ciò provoca oscillazioni nel tempo dello stato di carica e rende non conoscibile il valore di  $E_{ch}$ . La non uniformità spaziale della variazione di carica è invece dovuta al fatto che possono esserci zone del campione che emettono più efficacemente di altre. Per ovviare al problema del caricamento si usa inviare, durante le misure, un fascio di elettroni a bassa energia sul campione in modo da bilanciare l'effetto di caricamento. I risultati di tale tecnica sono indicati in figura 51 dove si possono confrontare una misura XPS di un campione isolante di  $\text{SiO}_2$  con e senza sistema di compensazione di carica.

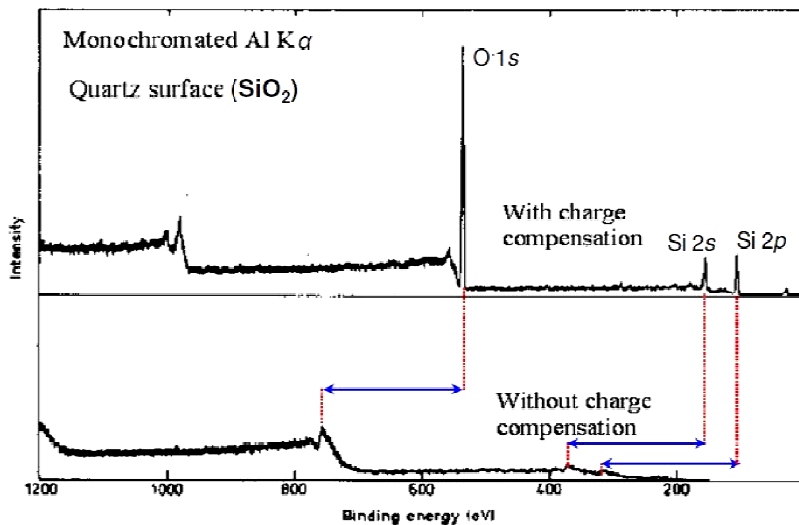


Figura 51 Esempio dell'effetto del sistema di compensazione di carica per una misura XPS di un campione isolante ( $\text{SiO}_2$ ). In alto misura senza sistema di compensazione, in basso misura con sistema di compensazione

Nelle analisi XPS, i picchi corrispondenti agli orbitali profondi di campioni metallici, mostrano un'asimmetria rispetto al profilo simmetrico di Voigt previsto dalla teoria. Questo effetto è chiamato effetto Doniach-Sunjic. L'asimmetria è caratterizzata da un allargamento del picco verso energie di legame maggiori. Tale asimmetria è chiaramente visibile dal confronto, in figura 52, tra i picchi  $2p$  del titanio in un campione di titanio metallico a sinistra e in un campione di ossido di titanio a destra.

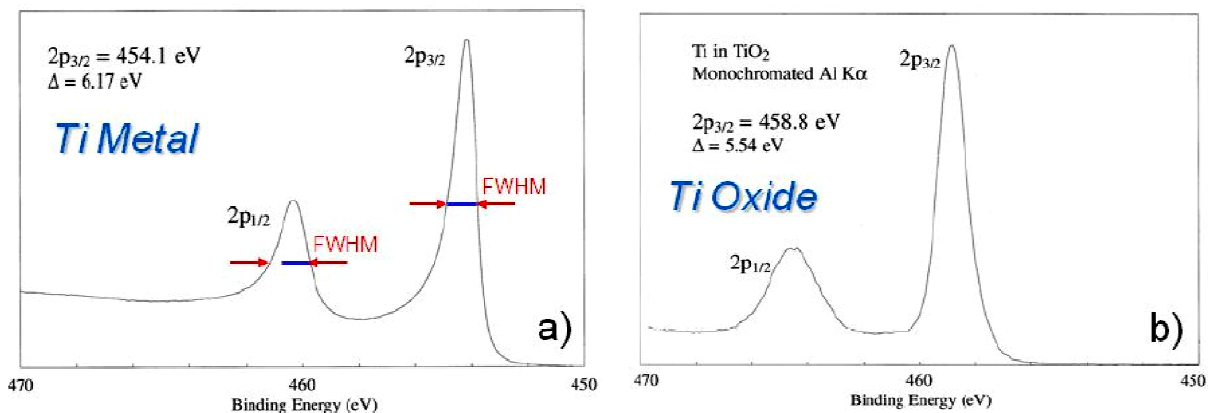


Figura 52 a) Spettro XPS di Ti 2p per un campione di titanio metallico. Si nota la presenza delle asimmetrie per effetto Doniach-Sunjic. b) Spettro XPS di Ti 2p per un campione di ossido. Si nota l'assenza delle asimmetrie prima citate

La spiegazione di tale effetto di asimmetria, chiamato effetto Doniach-Sunjic, è da ricercare nella differenza della densità degli stati, nelle vicinanze dell'energia di Fermi, tra metalli e non metalli. Un fotoelettrone emesso da un metallo può perdere piccole quantità di energia cinetica, facendo *scattering* anelastico con altri elettroni del campione. Ciò può accadere perché gli elettroni del campione possono acquisire piccole quantità di energia, in quanto sono presenti degli stati liberi nelle vicinanze del livello di Fermi. I fotoelettroni che hanno perso una piccola parte di energia cinetica vengono rilevati dall'analizzatore e conteggiati come se avessero energie di legame leggermente più grandi, contribuendo così ad allargare il picco XPS e a creare l'asimmetria descritta. Questo non accade in un isolante o semiconduttore, perché i fotoelettroni possono cedere solo grandi quantità di energia (al minimo pari alla larghezza del *gap*) mediante urti anelastici con altri elettroni, in quanto non ci sono stati liberi nei pressi del livello di Fermi.

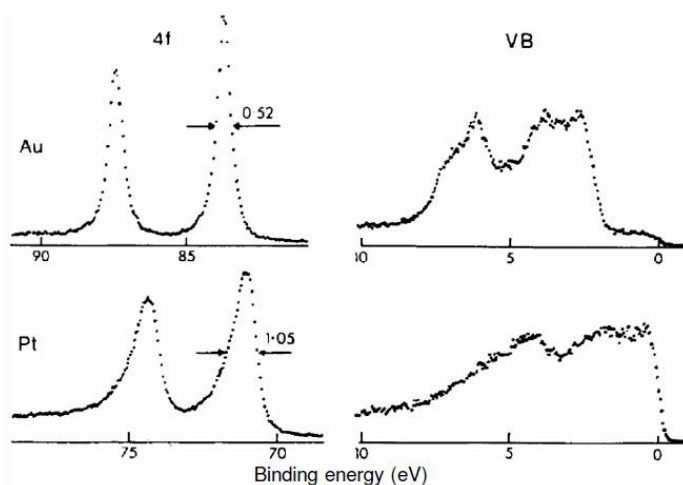


Figura 53 Correlazione tra la presenza, in spettri XPS, delle asimmetrie per effetto Doniach-Sunjic e lo spettro UPS gli stati di valenza nelle vicinanze dell'energia di Fermi per un campione di oro in alto e di platino in basso

L'elemento determinante di questo effetto è dunque la presenza di stati di valenza nelle vicinanze del livello di Fermi. Tale tesi è avvalorata dal confronto tra gli spettri XPS e UPS dell'oro e del platino in figura 53. Il platino che ha un'alta densità di stati in prossimità del livello di Fermi

mostra, nella misura XPS, una forte asimmetria per l'effetto Doniach-Sunjic, mentre l'oro, che ha una bassa densità degli stati in prossimità dell'energia di Fermi, è caratterizzato da picchi XPS con asimmetria poco rilevante. (18)

#### 2.4.2.7 Considerazioni sull'intensità del segnale XPS e analisi quantitative

Per mezzo di analisi XPS di un campione ignoto è possibile risalire non solo agli elementi chimici che lo compongono, mediante l'analisi della posizione nella scala dell'energia di legame dei picchi XPS, ma anche ottenere informazioni quantitative riguardo alla stechiometria del campione e al rapporto tra il numero di atomi di elementi chimici differenti presenti nel campione.

L'intensità (numero di fotoelettroni misurati nell'unità di tempo) di un picco XPS di un particolare orbitale di *core* coincide con l'area sottesa al picco in questione. L'intensità di un picco di un dato elemento chimico può essere correlata al numero di atomi dell'elemento chimico in questione. Per svolgere dunque analisi quantitative mediante XPS è necessario conoscere la relazione tra l'intensità  $I_{E_B}$  di un picco di un orbitale di *core* di un dato elemento chimico con energia di legame  $E_B$  e il numero  $N$  di atomi, per unità di volume, di tale elemento presenti nel campione.

$$I_{E_B} = \Phi_{X-ray} \sigma_{E_B} \lambda_{IMFP}(E_{kin}) T(E_{kin}) F(\alpha) N$$

dove  $\Phi_{X-ray}$  è il numero di fotoni X incidenti sul campione per unità di area e di tempo,  $\lambda_{IMFP}(E_{kin})$  è il libero cammino medio inelastico per elettroni di energia cinetica  $E_{kin}$ ,  $F(\alpha)$  è un fattore geometrico che tiene conto dell'angolo  $\alpha$  di incidenza del fascio di raggi X rispetto alla normale alla superficie del campione,  $T(E_{kin})$  è la trasmissione dell'analizzatore per elettroni con energia cinetica  $E_{kin}$ ,  $\sigma_{E_B}$  è la sezione d'urto di fotoionizzazione dell'orbitale di *core* collocato ad energia di legame  $E_B$  e  $N$  è il numero di atomi per unità di volume dell'elemento chimico considerato presenti nel campione.  $\Phi_{X-ray}$  e  $F(\alpha)$  risultano indipendenti dall'energia cinetica  $E_{kin}$  del fotoelettrone.  $T(E_{kin})$  è inversamente proporzionale alla radice di  $E_{kin}$ , per misure con analizzatori emisferici in modalità *pass energy* costante, e  $\lambda_{IMFP}(E_{kin})$ , per energie cinetiche del fotoelettrone maggiori di circa 40 eV, risulta proporzionale alla radice quadrata di  $E_{kin}$ . Ne risulta che, in tutti gli spettri XPS analizzati in questa tesi, il prodotto  $T(E_{kin}) \lambda_{IMFP}(E_{kin})$  è indipendente dall'energia cinetica dei fotoelettroni provenienti dai diversi orbitali di *core* degli atomi. Si può quindi affermare che il rapporto tra il numero di atomi di due elementi chimici differenti presenti nel campione è proporzionale al rapporto delle intensità  $I_{E_B}$  dei picchi attribuibili a orbitali di *core* dei due elementi chimici considerati. Il fattore di proporzionalità è dato dal rapporto delle sezioni d'urto per fotoionizzazione dei due elementi secondo la seguente relazione:

$$\frac{N^A}{N^B} = \frac{I^A \sigma^B}{I^B \sigma^A}$$

dove gli apici  $A$  e  $B$  indicano due differenti elementi chimici contenuti nel campione. Tale semplificazione è possibile solamente considerando, come precedentemente spiegato, il prodotto  $\lambda_{IMFP}(E_{kin}) T(E_{kin})$  indipendente dall'energia cinetica dei fotoelettroni provenienti dai diversi



orbitali di core degli atomi degli elementi  $A$  e  $B$ . Note le sezioni d'urto  $\sigma_{E_B}$  per tutti gli elementi chimici, è possibile, utilizzando la relazione precedente, controllare la stechiometria del campione.

E' possibile comprendere la dipendenza dall'energia dei fotoni incidenti della sezione d'urto  $\sigma_{E_B}$  di fotoionizzazione per un dato orbitale di *core*, tenendo presente che  $\sigma_{E_B}$  è proporzionale alla probabilità che un fotone venga assorbito da un elettrone in un livello di *core* con energia  $E_B$ . Tale probabilità è uguale a

$$|\langle \psi_{in} | \mathbf{p} | \psi_{fin} \rangle|^2$$

dove  $\mathbf{p}$  è l'operatore quantità di moto,  $\psi_{in}$  e  $\psi_{fin}$  le funzioni d'onda radiali dello stato iniziale e finale dell'elettrone. La  $\sigma_{E_B}$  dipende quindi fortemente dall'integrale di sovrapposizione tra le due funzioni d'onda. Lo stato iniziale  $\psi_{in}$  è rappresentato dalla funzione d'onda radiale di uno stato legato di *core*, mentre lo stato finale  $\psi_{fin}$  è un'onda piana armonica che rappresenta lo stato di elettrone libero. La frequenza delle oscillazioni spaziali di  $\psi_{fin}$  dipende dall'energia cinetica dell'elettrone fotoemesso, infatti il vettore d'onda  $\mathbf{k}$  del fotoelettrone aumenta all'aumentare della sua energia cinetica. Quindi, al variare dell'energia cinetica dell'elettrone, varia la funzione d'onda dello stato finale, cambia quindi l'integrale di sovrapposizione tra stato finale e stato iniziale e varia la sezione d'urto del processo di fotoionizzazione. La dipendenza della sezione d'urto di fotoionizzazione dall'energia del fotone  $h\nu$ , e quindi dall'energia cinetica del fotoelettrone, ha un andamento differente a seconda che lo stato iniziale sia rappresentato da una funzione d'onda radiale con o senza nodi. Se lo stato iniziale non ha nodo radiale, la  $\sigma_{E_B}$  è caratterizzata da una leggera crescita fino ad un massimo, collocato ad energie del fotone di pochi eV sopra la soglia di fotoionizzazione, e dopo il massimo da una decrescita. Se la funzione d'onda radiale dello stato iniziale è invece dotata di un nodo, la  $\sigma_{E_B}$  è caratterizzata, per bassi valori di energia, da un andamento simile al caso precedente seguito da un minimo, detto minimo di Cooper, da un massimo e da una decrescita. Tutto ciò è comprensibile e spiegabile ragionando sul segno dell'integrale di sovrapposizione tra stato iniziale e finale e ricordando che una variazione di energia del fotone comporta una variazione di energia cinetica del fotoelettrone e quindi un cambiamento della periodicità spaziale dell'onda piana che descrive lo stato finale del fotoelettrone.

#### 2.4.2.7 Presenza del fondo in misure XPS

Le analisi quantitative riguardanti la stechiometria del campione si basano sulla misura delle aree dei picchi XPS. I risultati ottenuti hanno significato fisico solo se le aree dei picchi XPS sono calcolate tenendo conto della presenza del fondo. Il fondo è un aumento dei conteggi che si verifica per valori di energia di legame maggiori del valore a cui è collocato il picco. In uno spettro in funzione dell'energia di legame il fondo aumenta gradualmente da destra verso sinistra. L'origine fisica della presenza del fondo sono i fenomeni anelastici a cui va incontro un fotoelettrone in uscita dal campione. Il fotoelettrone diminuisce la sua energia cinetica e il sistema di conteggio colloca quindi il suo segnale ad un valore di energia di legame più alto di quello vero.

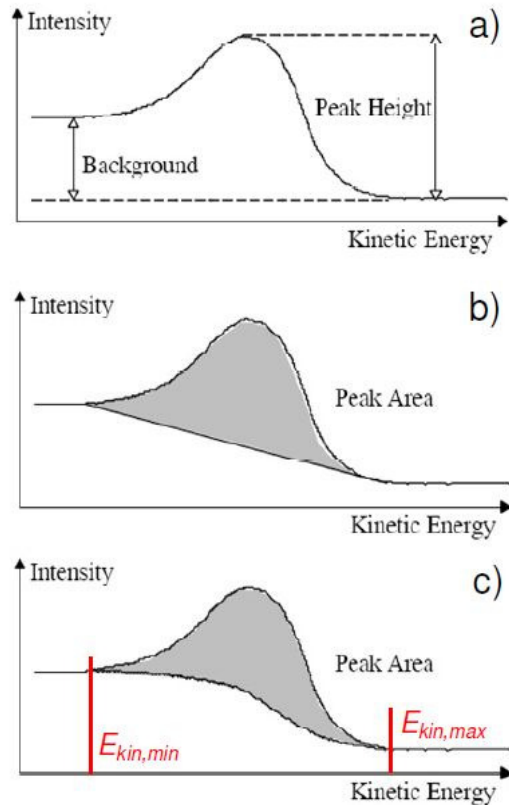


Figura 54 Esempio, in una misura XPS, di fondo b) lineare e c) integrale

Esistono diverse tipologie di fondo e diversi algoritmi per sottrarre il fondo. Con il termine “forma di riga sperimentale” si intende il picco con il fondo mentre “forma di riga vera” indica il picco a cui è stato sottratto il fondo. Le tipologie di fondo più utilizzate sono il fondo lineare e il fondo integrale. Il fondo integrale è più complesso da calcolare ma porta a risultati decisamente migliori. Una volta individuati gli estremi del picco,  $E_{kin,min}$  e  $E_{kin,max}$ , il fondo lineare è individuato da una retta che collega tali estremi, come mostrato in figura 54 b). Il metodo per definire il fondo integrale si basa invece sull’ipotesi che il numero di eventi di natura anelastica, a cui va incontro il fotoelettrone, siano proporzionali al numero di eventi elastici. Secondo tale ipotesi, il fondo, per un dato valore di energia cinetica, è proporzionale all’integrale dei conteggi per tutti i valori di energia cinetica maggiori di quello in cui si calcola il fondo. Operativamente, si ricava dapprima il valore del fondo alle energie cinetiche  $E_{kin,min}$  e  $E_{kin,max}$ , dove tutti i conteggi sono attribuibili al fondo in quanto in questi punti il segnale del picco è nullo. Successivamente si trova la forma di riga (vera) che sommata al proprio integrale restituisce la forma di linea sperimentale. Tale procedimento è ottenibile mediante algoritmi ricorsivi. Un esempio di fondo integrale è mostrato in figura 54 c). (18)

### 2.4.3 Spettroscopia di fotoemissione inversa

#### 2.4.3.1 Generalità

La spettroscopia di fotoemissione inversa (*Inverse PhotoEmission Spectroscopy*, IPES) consente di ricavare informazioni riguardo gli stati elettronici non occupati del campione poco al di sopra del livello di Fermi.

Il principio di funzionamento è il seguente. Un fascio di elettroni monocromatici di energia  $E$  viene inviato sulla superficie del campione. L'elettrone, dopo essere penetrato nel campione, può essere localizzato in uno stato precedentemente non occupato del campione e, da qui, può decadere in un livello non occupato a energia inferiore. Se il decadimento è di tipo radiativo, viene emesso un fotone che può essere rivelato. Conoscendo l'energia  $E$  degli elettroni inviati sul campione e rivelando solamente fotoni in uscita dal campione con una ben specifica energia  $h\nu$  è possibile conoscere l'energia di legame dello stato finale in cui l'elettrone è decaduto. Quindi, contando il numero di fotoni emessi per ogni elettrone di energia  $E$  inviato sul campione e facendo variare l'energia  $E$  degli elettroni incidenti è possibile ricavare uno spettro degli stati liberi del campione in prossimità dell'energia di Fermi. Tale tipo di analisi è chiamata modalità isocromatica, in quanto è mantenuta costante l'energia  $h\nu$  dei fotoni rilevati.

La fotoemissione inversa è una tecnica la cui realizzazione risulta più complessa rispetto alla fotoemissione diretta. Ciò è dovuto semplicemente alla piccola sezione d'urto del processo alla base della fotoemissione inversa che impone di gestire segnali di intensità di circa cinque ordini di grandezza inferiori, nel regime dell'ultravioletto, rispetto alla fotoemissione.

Una trattazione teorica del processo alla base della fotoemissione inversa necessita la quantizzazione del campo elettromagnetico. Un approccio semiclassico, in cui sono quantizzati solamente i livelli energetici del campione, non permette di spiegare la fotoemissione inversa. Infatti fintanto che il decadimento radiativo dell'elettrone non ha avuto luogo, non è presente alcun campo elettromagnetico, l'hamiltoniana di interazione degli elettroni con il campo elettromagnetico risulta nulla (potenziale vettore  $\mathbf{A}$  nullo) e tutte le probabilità di transizione risulterebbero nulle. E' dunque necessario quantizzare il campo elettromagnetico in modo che l'energia di punto zero possa determinare emissione spontanea e si possa sostituire il vettore  $\mathbf{A}$  con un opportuno operatore  $\hat{\mathbf{A}}$  da inserire nell'Hamiltoniana di interazione radiazione-materia. L'intera trattazione teorica non viene qui riportata in quanto va oltre lo scopo di questo testo.

Una variante della spettroscopia di fotoemissione inversa è la fotoemissione inversa risolta in spin (*Spin Resolved Inverse PhotoEmission Spectroscopy*, SPIPES) che risulta utile nello studio delle proprietà magnetiche del campione. Tale tecnica è disponibile presso il laboratorio VESI ma durante il lavoro di tesi non è stata utilizzata, in quanto il film di ossido di titanio studiato non presenta proprietà magnetiche. Si procede pertanto alla descrizione di tale tecnica in modo conciso. La tecnica SPIPES è basata sullo stesso principio della tecniche IPES ma necessita di una sorgente di elettroni polarizzati in spin, in modo che si possa ottenere uno spettro degli stati liberi per ciascun stato di polarizzazione dello spin degli elettroni. Per ottenere un fascio elettronico

polarizzato in spin si utilizza un fotocatodo in arseniuro di gallio (GaAs) preparato in modo da avere affinità elettronica negativa, come spiegato in seguito. La sensibilità della tecnica SPIPE dipende dal grado di polarizzazione del fascio elettronico incidente sul campione. Si desidera ovviamente un fascio elettronico costituito da elettroni aventi tutti lo stesso spin.

### 2.4.3.1 Apparato sperimentale

Un apparato sperimentale per misure IPES o SPIES è costituito da tre componenti principali: la sorgente di elettroni, l'ottica elettronica e il rivelatore di fotoni.

La sorgente di elettroni utilizzata è un fotocatodo di GaAs. Per emettere elettroni da un materiale semiconduttore del tipo GaAs è necessario, come si nota dallo schema energetico riportato nella parte alta di figura 55, illuminarlo con fotoni di energia  $h\nu$  tali che:

$$h\nu = E_{\text{gap}} + \chi$$

dove  $E_{\text{gap}}$  è l'energia del *gap* e  $\chi$  è l'affinità elettronica, definita come la distanza in energia tra il fondo della banda di conduzione e il livello di vuoto. L'origine fisica dell'affinità elettronica è la barriera di potenziale dovuta al campo elettrico che si instaura sulla superficie del solido a causa del fatto che le funzioni d'onda degli elettroni, per ragioni quantistiche, tendono ad uscire dal solido. Si genera dunque un doppio strato di carica, positivo dovuto ai nuclei fissi del solido e negativo dovuto agli elettroni, che genera un momento di dipolo e il primo citato campo elettrico. Nel caso del GaAs si ha  $\chi = 4.05$  eV e  $E_{\text{gap}} = 1.43$  eV a temperatura ambiente. Dunque, per emettere elettroni sarebbe sufficiente illuminare il fotocatodo con fotoni di energia  $h\nu = 5.48$  eV.

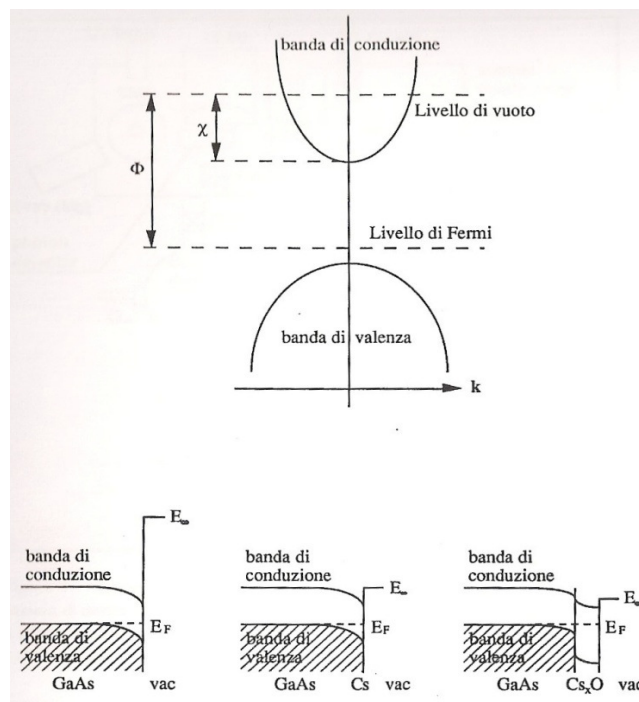


Figura 55 In alto: schema energetico a bande di un semiconduttore,  $\chi$  = affinità elettronica e  $\phi$  = funzione lavoro. In basso da sinistra a destra: schema a bande in prossimità della superficie di GaAs drogato p, drogato p con uno strato di Cs in superficie e drogato p e con uno strato di ossido di cesio in superficie (20)

Se però si vogliono condurre misure sensibili allo spin (SPIPES), è necessario disporre di una sorgente di elettroni polarizzati in spin che può essere ottenuta illuminando il fotocatodo di GaAs con fotoni di energia pari o poco superiore a  $E_{\text{gap}}$ . La ragione per cui si possono emettere elettroni polarizzati in spin è da ricercare nella struttura a bande del GaAs illustrata in figura 56. La banda di valenza del GaAs nel punto  $\Gamma$  è “splittata” per spin-orbita in due livelli:  $p_{3/2}$  quattro volte degenera e  $p_{1/2}$ , collocato 0.34 eV al di sotto di  $p_{3/2}$ , due volte degenera. Ora l’emissione di elettroni polarizzati è comprensibile in termine di regole di selezione per transizioni ottiche tra i livelli della banda di valenza e banda di conduzione con diversi  $m_j$ . Se sul fotocatodo incide luce polarizzata circolarmente con elicità positiva le regole di selezione impongono  $\Delta m_j = +1$  e  $\Delta m_j = -1$  per luce polarizzata circolarmente con elicità negativa. In questo modo è possibile, scegliendo l’elicità della luce polarizzata circolarmente che incide sul fotocatodo, eccitare solamente le transizioni che permettono di emettere elettroni con lo spin desiderato.

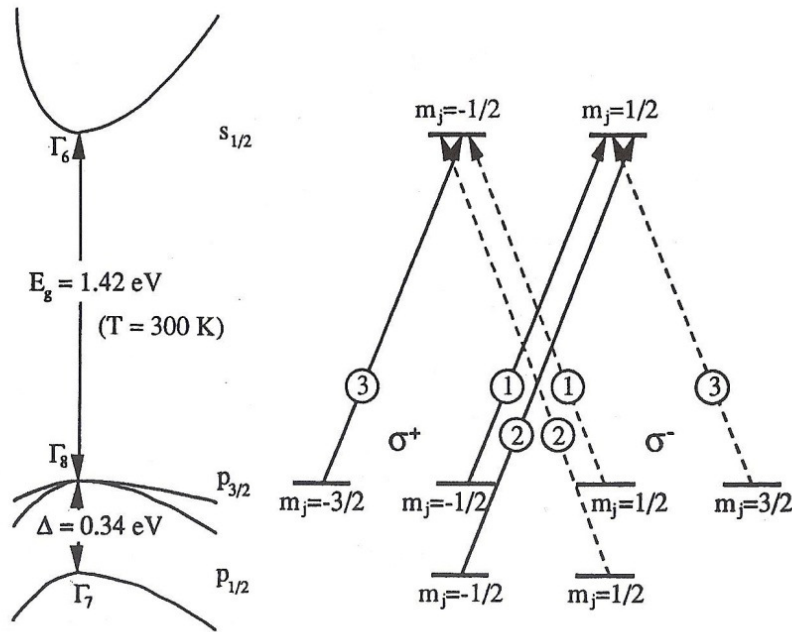


Figura 56 Sinistra: struttura a bande del GaAs in prossimità del punto  $\Gamma$  (ampiezza del gap è fornita per  $T=0\text{K}$ ). Destra: probabilità di transizione tra stati con diversi numeri quantici  $m_j$  in banda di conduzione e banda di valenza per luce polarizzata circolare destra e circolare sinistra (20)

Per rendere possibile l’estrazione di elettroni dal GaAs per mezzo di fotoni con energia minore della somma di  $E_{\text{gap}}$  e  $\chi$  è necessario portare il fotocatodo in condizioni di affinità elettronica negativa (*Negative Electron Affinity*, NEA). Per raggiungere questo obiettivo si utilizzano due accorgimenti: si usa un fotocatodo pesantemente drogato  $p$  (drogaggio maggiore di  $10^{19}$  atomi/cm<sup>2</sup>) e si usa deporre uno strato di Cs e O<sub>2</sub> sulla superficie, precedentemente pulita con brevi cicli di *annealing* (processo di attivazione). La combinazione di questi due accorgimenti, come illustrato nella parte bassa di figura 55, portano al raggiungimento di una situazione in cui, alla superficie, il livello di vuoto viene a trovarsi al di sotto del fondo della banda di conduzione. E’

quindi possibile emettere elettroni irraggiando il fotocatodo con fotoni di energia pari a  $E_{\text{gap}}$  e tali elettroni risultano polarizzati in spin.

Il fotocatodo, attivato tramite esposizione al cesio e all'ossigeno in una camera dedicata (PPC, *Photocathodes Preparation Chamber*), è trasferito nella MC (*Main Chamber*) dove è illuminato da un laser a stato solido che emette fotoni di energia pari a 1.53 eV polarizzati linearmente. La polarizzazione circolare è ottenuta mediante una cella di Pockels, operante con uno sfasamento di  $\lambda/4$ , guidata da un generatore di alta tensione bipolare opportunamente programmato. Questa configurazione sperimentale permette di cambiare velocemente l'elicità della luce polarizzata circolarmente e quindi di ottenere, in breve sequenza, spettri per gli stati elettronici di spin opposto.

L'ottica elettronica è la parte dell'apparato sperimentale che ha il compito di raccogliere gli elettroni emessi dal fotocatodo di GaAs e inviarli sul campione controllandone l'energia cinetica. Le correnti elettroniche che attraversano l'ottica sono alte, nell'ordine di 10-20  $\mu\text{A}$ , sufficienti a far fronte alla piccola sezione d'urto del processo di fotoemissione inversa. L'ottica elettronica è costituita principalmente da un condensatore sferico che ha il compito di ruotare la traiettoria degli elettroni di  $90^\circ$ , senza influenzare lo spin degli stessi, e da due lenti elettroniche  $L_1$  e  $L_2$ , ad elettrodi cilindrici, che hanno la funzione di focalizzare il fascio di elettroni in uscita e fissare l'energia  $E$  degli stessi a valori compresi tra 8 e 50 eV, al fine di ottenere spettri sufficientemente ampi. Inoltre, all'ingresso e all'uscita del condensatore sferico sono presenti due elettrodi (*Herzog plates*) atti a stabilire la *pass energy* del rotatore e l'energia di uscita del fascio elettronico dal rotatore stesso. Il campione è mantenuto in una zona priva di campi elettrici, essendo polarizzato allo stesso potenziale dell'ultimo elettrodo della lente  $L_2$ . Uno schema dell'ottica elettronica è visibile in figura 57.

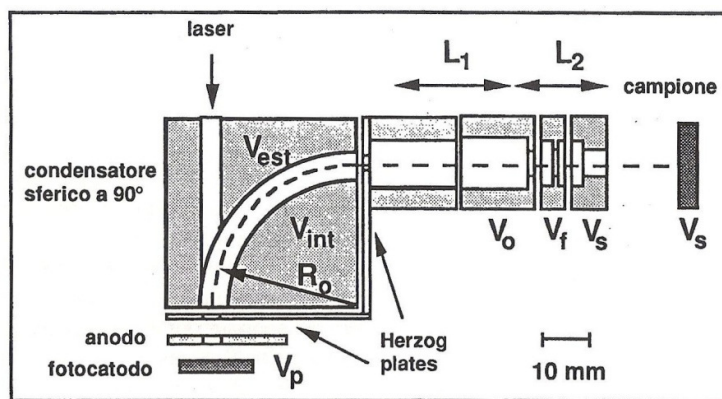


Figura 57 Ottica elettronica per apparato di fotoemissione inversa (20)

Il rivelatore di fotoni, il cui schema è mostrato in figura 58, è formato da una finestra di  $\text{SrF}_2$ , da un fotocatodo in KBr e da un moltiplicatore di elettroni (*channeltron*). La finestra di ingresso di  $\text{SrF}_2$  è un filtro passa-basso, infatti il  $\text{SrF}_2$  è un composto ionico trasparente ai fotoni di energia inferiore a 9.7 eV e altamente assorbente per quelli di energia superiore. Il fotocatodo di KBr ha il compito di convertire i fotoni in elettroni e ha una risposta di tipo passa-alto, in quanto la

corrente fotoemessa è nulla per energie dei fotoni incidenti minori di 9 eV e cresce velocemente per fotoni di energia maggiore. Globalmente il sistema costituito da finestra e fotocatodo è un filtro passa-banda con energia centrale di 9.4 eV e ampiezza a metà altezza del picco di risposta di 0.6 eV. Gli elettroni generati dal fotocatodo di KBr vengono raccolti dall' *channeltron* che ha il compito di amplificare il segnale in modo che sia raccolto e trattato dall'elettronica di conteggio. (20)

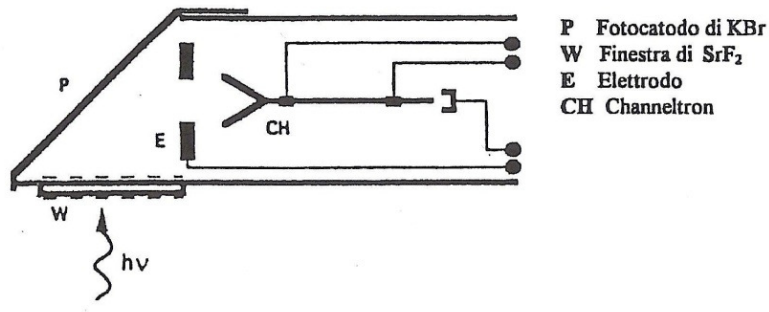


Figura 58 Rivelatore di fotoni per apparato di fotoemissione inversa (20)

## CAPITOLO 3 – RISULTATI SPERIMENTALI

### 3.1 INTRODUZIONE

L'attività sperimentale del lavoro di tesi svolto presso il laboratorio VESI è consistita nella crescita, mediante epitassia da fasci molecolari, e caratterizzazione, mediante spettroscopie elettroniche, di film sottili di ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) preparati su un substrato di Au(100).

Il crescente interesse nei riguardi dell'ossido di titanio da parte della comunità scientifica e le sue molteplici applicazioni in diversi settori della tecnologia sono i motivi che hanno spinto verso lo studio di tale materiale. Le applicazioni più promettenti, come ampiamente documentato nel capitolo 1, si collocano nell'ambito del fotovoltaico (*Dye-sensitized Solar Cell*, DSC e celle balistiche di McFarland e Tang) e della fotocatalisi. Per entrambe le applicazioni è importante la comprensione delle proprietà elettroniche e strutturali dell'ossido di titanio all'interfaccia con altri materiali quali il colorante per le celle DSC e un metallo nobile per le celle balistiche e per i processi di fotocatalisi. Per questo motivo, l'attenzione si è concentrata recentemente su substrati di metalli nobili quali rame, argento e oro.

In virtù dei motivi esposti prima, si è deciso di studiare l'interfaccia  $\text{TiO}_2$ -Au, deponendo l'ossido sulla superficie (100) dell'oro, per evaporazione di titanio in atmosfera reattiva di ossigeno. Il film di ossido di titanio è stato cresciuto secondo due modalità: mantenendo il substrato di oro a temperatura ambiente e alla temperatura di 300 °C. La crescita di film sottili in condizioni di UHV ha numerosi vantaggi rispetto all'uso di materiale cristallino *bulk*: scegliendo adeguatamente il substrato, è possibile controllare quale fase si sta crescendo ed è possibile ottenere un campione con un alto livello di purezza, senza utilizzare processi invasivi di pulizia. Inoltre, se si utilizzano tecniche di spettroscopia elettronica per caratterizzare il campione, un film sottile ha il vantaggio di non andare incontro a problemi di caricamento, anche se isolante, in virtù del suo piccolo spessore.

Il campione è stato oggetto di analisi mediante spettroscopie elettroniche. La struttura cristallina della superficie del campione è stata investigata mediante diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED). Per mezzo della spettroscopia di fotoemissione a raggi X (XPS) si è indagata la stechiometria dell'ossido di titanio in funzione dello spessore depositato e, per mezzo della spettroscopia di fotoemissione UV (UPS) e della spettroscopia di fotoemissione inversa (IPES), sono stati analizzati gli stati elettronici di valenza e di conduzione.

Le analisi LEED hanno permesso di stabilire che il film è cresciuto in fase rutilo esponendo la superficie (100). Tramite XPS si è notato che il film depositato a temperatura ambiente è caratterizzato dalla presenza di stati di ossidazione ridotti del titanio a tutti gli spessori depositati, mentre per il film cresciuto a 300 °C tali stati di ossidazione ridotti sono presenti solamente all'interfaccia con il metallo. Infine è stato studiato il comportamento degli stati di ossidazione



ridotti del titanio a seguito di un trattamento di riscaldamento, sia in vuoto sia in atmosfera di ossigeno.

### 3.2 IL SUBSTRATO Au(100)

La superficie (100) dell'oro è stata pulita mediante ripetuti cicli di *sputtering* a temperatura ambiente e *annealing*. Lo *sputtering* è realizzato mediante bombardamento con ioni  $\text{Ar}^+$  con energia di 500 eV e l'*annealing* è compiuto per mezzo di riscaldamento per bombardamento elettronico ad una temperatura di 400 °C. La temperatura del campione durante l'*annealing* è monitorata per mezzo di una termocoppia e di un pirometro ottico. Al termine del processo di pulizia la superficie di oro presenta una ricostruzione (5x20).

Il termine (5x20) deriva dalla notazione di Wood per le strutture superficiali. Tale notazione si basa sul confronto tra la cella unitaria primitiva del substrato nel suo stato *bulk* (caratterizzata dai vettori  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ ) e la cella unitaria primitiva della superficie ricostruita (con vettori  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ ). La notazione di Wood prevede di esprimere il rapporto tra le dimensioni delle due celle secondo questa notazione:  $(|\mathbf{b}_1|/|\mathbf{a}_1| \times |\mathbf{b}_2|/|\mathbf{a}_2|)$ . Si antepone la lettera *p* nel caso le due celle abbiano la stessa geometria cristallina.

La ricostruzione (5x20) dell'oro è costituita da uno strato atomico superficiale disposto secondo un reticolo esagonale compatto posto al di sopra di un reticolo quadrato proprio della normale struttura dell'oro cubica a facce centrate. Il rapporto tra i due vettori base delle celle unitarie è, secondo la notazione di Wood, 5 e 20. Le immagini LEED caratteristiche della ricostruzione 5x20, per diversi valori di energia cinetica degli elettroni, sono mostrate in figura 59.

La ricostruzione (5x20) risulta una fase molto stabile mentre la struttura (1x1), come riportato in (20), che può essere ottenuta a partire dalla (5x20) con un prolungato bombardamento ionico, torna velocemente alla ricostruzione (5x20) se viene portata alla temperatura di almeno 100°C.

La superficie (5x20) dell'oro risulta dunque essere stabile. Naturalmente può essere modificata dalla presenza di contaminanti superficiali quali carbonio e ossigeno, che possono però essere rimossi con ripetuti cicli di *sputtering* e *annealing*. La presenza di questi contaminanti è controllata mediante XPS, effettuando scansioni nella zona dello spettro dove sono collocati i picchi 1s dell'ossigeno e 1s del carbonio. A seguito del processo di pulizia, l'intensità del segnale XPS dovuto a tali contaminanti è risultato inferiore ai limiti di rivelazione della strumentazione XPS.

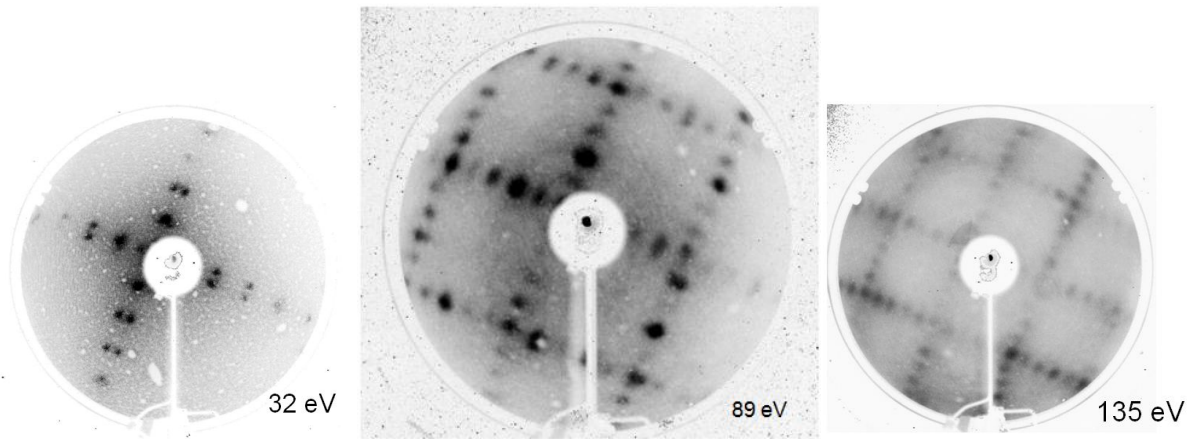


Figura 59 Immagini LEED del substrato Au(100) (5x20) per diverse energie degli elettroni incidenti

Uno spettro XPS *wide* della superficie pulita dell'oro è mostrato in figura 59. Sono indicati i principali picchi di fotoemissione corrispondenti agli orbitali di *core* dell'oro e sono visibili i picchi *ghost* corrispondenti alle due principali strutture dello spettro dell'oro, i picchi 4*d* e 4*f*. I picchi *ghost* sono dovuti al fatto che la lampada, invece di inviare sul campione solamente luce monocromatica, corrispondente alla transizione  $K_{\alpha}$  del magnesio, emette fotoni X dovuti ad altre transizioni. Nel caso in questione, i picchi *ghost* sono generati da un processo di diseccitazione radiativo che avviene a carico del rame, il quale è presente nel tubo a raggi X come supporto dell'anodo di magnesio. I due picchi *ghost* visibili in figura 60 risultano traslati di 324 eV rispetto alle strutture originali, tale valore è proprio la differenza in energia tra i raggi X emessi dal magnesio e quelli generati dal rame.

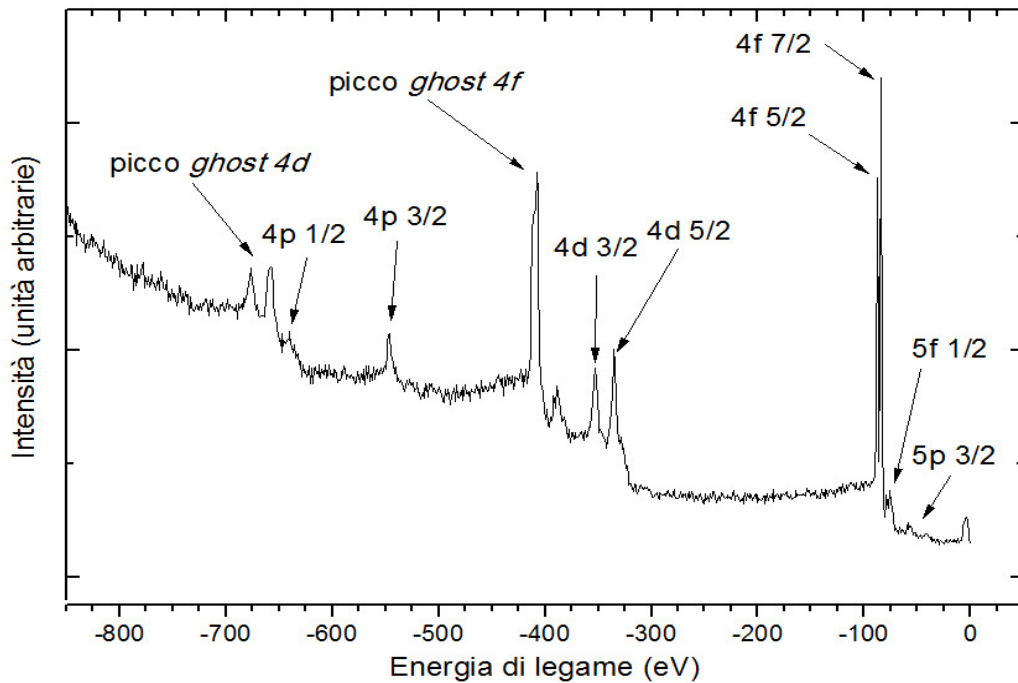


Figura 60 Spettro XPS *wide* del substrato Au(100) (5x20)

In figura 61 è mostrato lo spettro XPS dei picchi più intensi dell'oro ( $4f$ ). Tali picchi sono stati presi a riferimento, come indicato in seguito, per ottenere una stima dello spessore di ossido di titanio depositato sopra il substrato di oro. Si nota che il picco  $4f$  dell'oro è "splittato" a causa dell'interazione spin-orbita nei due picchi  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$ . La nomenclatura usata per indicare gli orbitali atomici è di questo tipo:  $nl_j$ , dove  $n$  è in numero quantico principale,  $l$  è il numero quantico del momento angolare ( $l=0$   $s$ ,  $l=1$   $p$ ,  $l=2$   $d$ ,  $l=3$   $f$ ) e  $j$  è il numero quantico del momento totale ( $j=l+s$ ). Lo *splitting* è causato dall'interazione del momento magnetico orbitale dell'elettrone, che dipende dal numero  $l$ , e il momento magnetico di spin, che dipende dal numero quantico  $s$ . A seconda che lo spin dell'elettrone assuma il valore  $+1/2$  o  $-1/2$ , si ha una situazione energeticamente favorita (energia di legame maggiore in modulo) se il momento magnetico orbitale e di spin sono antiparalleli ( $j=l-1/2$ ) o sfavorita (energia di legame minore in modulo) se il momento orbitale e di spin sono paralleli ( $j=l+1/2$ ). Questo nel caso di un orbitale popolato da un numero di elettroni minore della metà del numero massimo che tale orbitale può ospitare. Il contrario invece (stato favorito  $j=l+1/2$ ), per un orbitale con più della metà degli elettroni possibili. Si genera dunque una differenza in energia di legame, per interazione spin-orbita,  $\Delta E_{s-o}$  che è la distanza tra i due picchi  $4f_{5/2}$  ( $n=4$   $l=3$   $j=3-1/2$ ) e  $4f_{7/2}$  ( $n=4$   $l=3$   $j=3+1/2$ ). Il rapporto (*branching ratio*) tra le aree (numero di conteggi) dei due picchi corrisponde al rapporto tra le degenerazioni di ciascun livello. Dato che la degenerazione vale  $2j+1$ , per gli orbitali  $4f$  dell'oro il *branching ratio* è  $3/4$ .

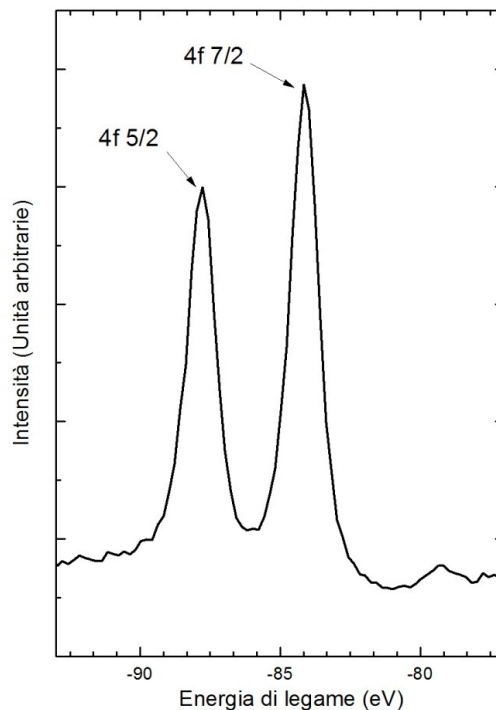


Figura 61 Spettro XPS dei picchi  $4f$  dell'oro

In figura 62 è mostrato lo spettro UPS della superficie (100) di oro pulito con ricostruzione ( $5 \times 20$ ) e il confronto con la letteratura. Si nota un buon accordo tra le due misure che ci fornisce un'ulteriore prova della pulizia del substrato.

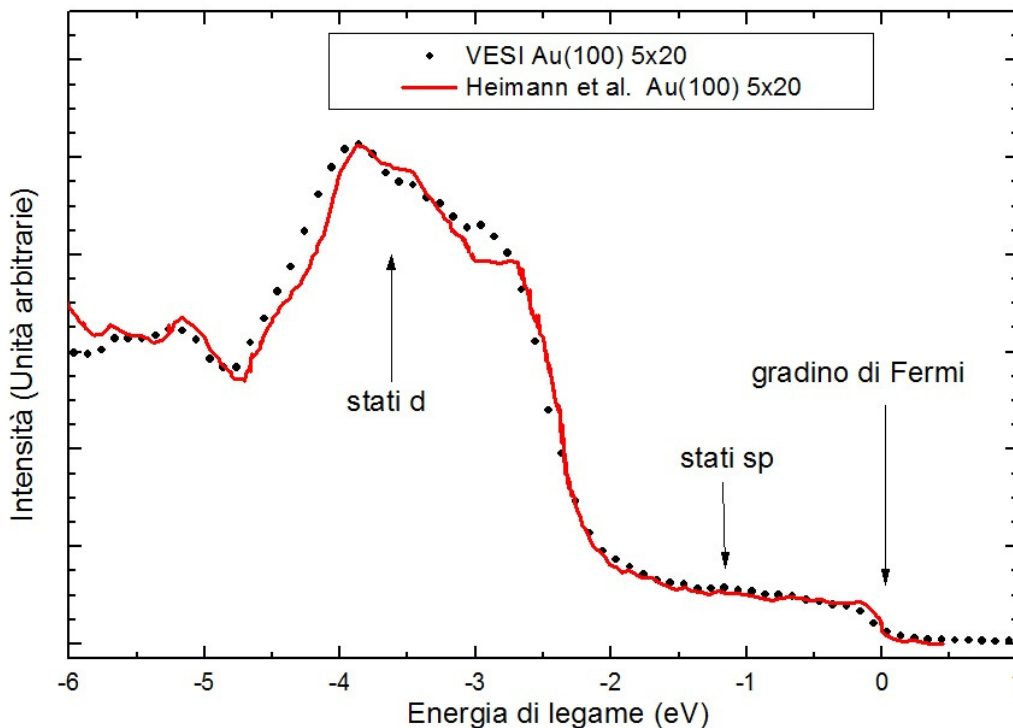


Figura 62 Spettro UPS di Au(100) (5x20) e confronto con la letteratura

### 3.3 FILM SOTTILE DI OSSIDO DI TITANIO (TiO<sub>2</sub>) su Au(100)

#### 3.3.1 Crescita del film sottile di ossido di titanio

Il film sottile di ossido di titanio è stato cresciuto sul substrato di oro mediante epitassia da fasci molecolari, evaporando titanio in atmosfera ricca di ossigeno. I parametri di deposizione quali pressione di ossigeno, rate di deposizione e temperatura del substrato sono stati variati e dalle analisi successive, si è notato che la pressione di ossigeno e il rate di deposizione non influiscono in modo effettivo sulla qualità del film ottenuto. Fondamentale è invece la temperatura del substrato. Si è quindi deciso di analizzare e confrontare solamente due delle deposizioni effettuate nel corso del lavoro di tesi. Tali deposizioni sono caratterizzate dallo stesso rate di deposizione (1 Å di titanio al minuto), dalla stessa pressione di ossigeno (1 10<sup>-6</sup> mbar) e da diverse temperature del substrato: temperatura ambiente e 300 °C. Per entrambe le modalità di crescita si sono depositati diversi spessori di film di ossido di titanio e si è analizzata l'evoluzione delle proprietà del film al crescere dello spessore depositato.

La pressione nella camera prima della deposizione è di 10<sup>-10</sup> mbar; l'ossigeno in forma molecolare è introdotto nella camera mediante una valvola di precisione; il tasso di deposizione è stimato mediante una bilancia al quarzo e mantenuto costante controllando in potenza la cella di evaporazione e la temperatura del substrato è misurata mediante un termocoppia in contatto con il substrato stesso.

Figura 63 Spettro XPS dei picchi 2p del titanio per film di ossido di titanio di diversi spessori. Film depositi con il substrato a 300 °C

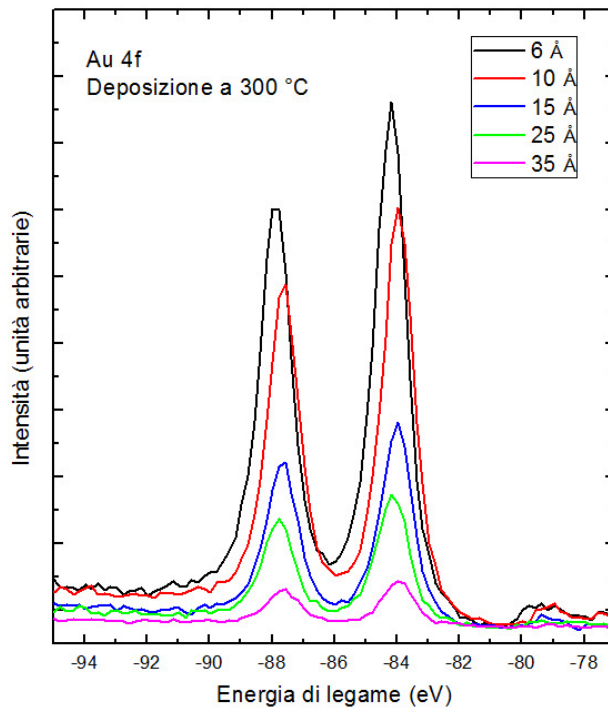
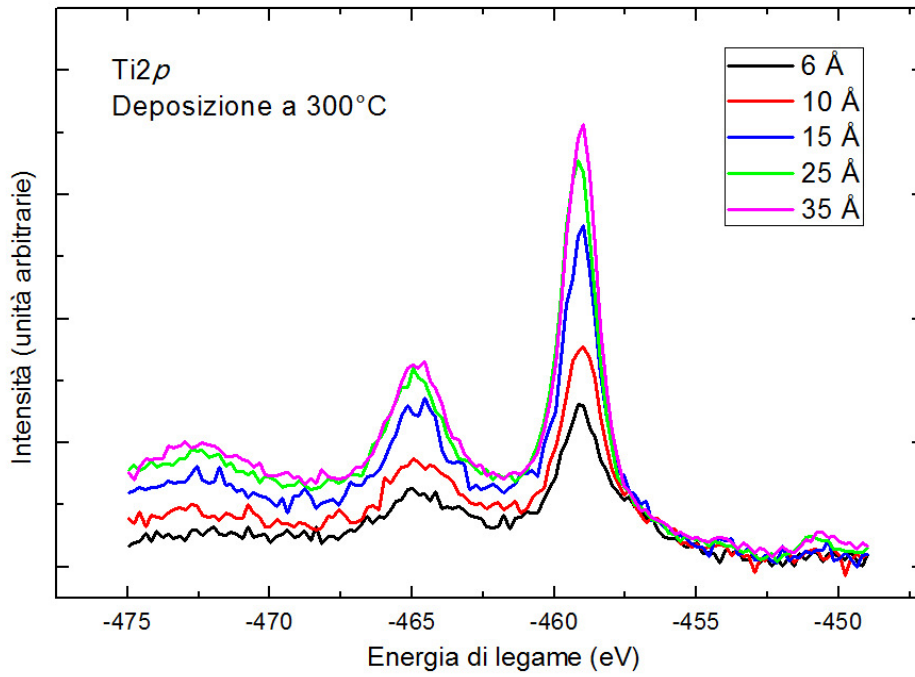


Figura 64 Spettro XPS dei picchi 4f dell'oro per film di ossido di titanio di diversi spessori. Film depositi con il substrato a 300 °C

La crescita del film di ossido di titanio è stata monitorata, deposizione per deposizione, mediante LEED e mediante le tecniche di fotoemissione disponibili presso il laboratorio VESI. Si

riporta in figura 63 le analisi XPS condotte sui picchi  $2p$  del titanio per cinque diversi spessori<sup>4</sup> di film deposto su substrato a temperatura di 300 °C. Si noti la crescita del segnale dovuto all'ossido di titanio e l'evoluzione della forma dei picchi che sarà oggetto di analisi nelle sezioni seguenti. In figura 64 è invece mostrata l'evoluzione, per la stessa deposizione e per gli stessi spessori, dei picchi  $4f$  dell'oro. Al crescere dello spessore deposto il segnale XPS dell'oro è progressivamente attenuato.

### 3.3.2 Analisi mediante Diffrazione da elettroni a bassa energia

Le analisi LEED condotte sul substrato di oro e sul film di ossido di titanio e il loro confronto hanno permesso di individuare la forma e le dimensioni della cella unitaria dell'ossido di titanio e quindi la fase cristallina nella quale è cresciuto.

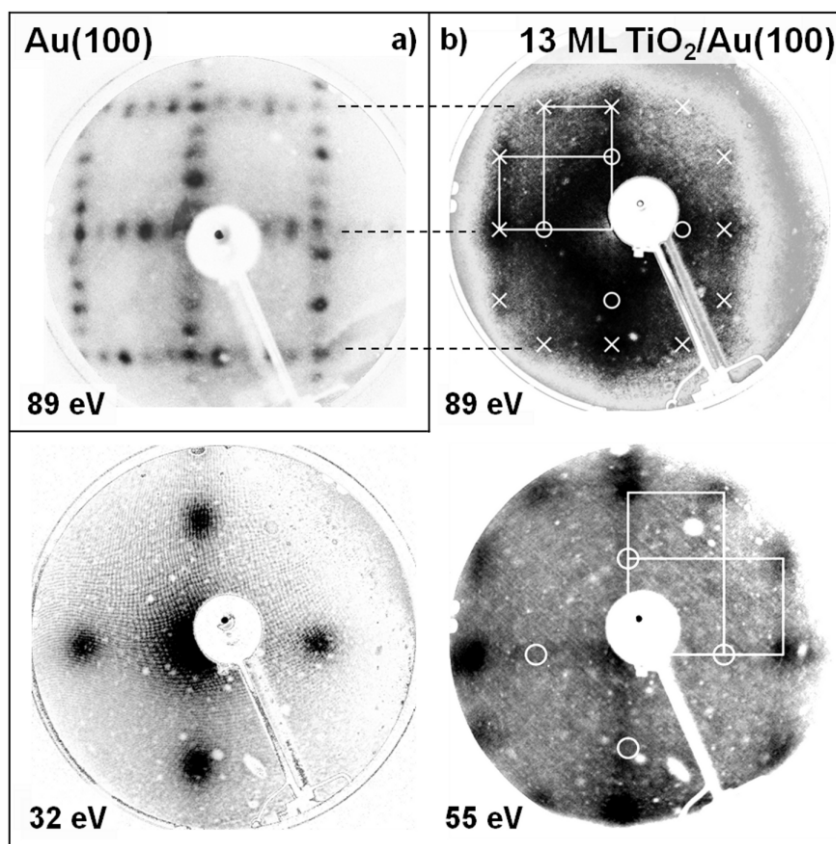


Figura 65 Immagini LEED: a) substrato di Au(100) (5x20) @89 eV b)  $\text{TiO}_2$  @ 89 eV – 55 eV – 32 eV, spessore del film corrispondente a 15 Å di titanio deposto

In figura 65 sono mostrate le immagini LEED per il substrato di oro e per il film di ossido di titanio, cresciuto a temperatura di 300 °C, di spessore corrispondente a 15 Å di titanio deposto, per diverse energie degli elettroni incidenti.

<sup>4</sup> In questa prima sezione gli spessori di  $\text{TiO}_2$  deposti sono espressi in ångstrom di Ti depositati, in quanto la stima del rate di deposizione, condotta mediante bilancia al quarzo, è stata ottenuta durante deposizioni di Ti metallico. In seguito, mediante analisi LEED e XPS, sarà possibile convertire gli spessori deposti in ML e ångstrom di  $\text{TiO}_2$ .

Il *pattern* di diffrazione imputabile all'ossido di titanio è chiaramente visibile in figura 65 b) a energia di 32 eV. Questi quattro punti sono poi stati riportati e indicati mediante cerchi bianchi nelle immagini LEED a 55 eV e 89 eV, al fine di confrontare il *pattern* di diffrazione dell'ossido di titanio con quello dell'oro. In figura 65 b) nell'immagine a 89 eV, i punti luminosi di diffrazione imputabili all'ossido di titanio sono indicati con delle croci per distinguerli dai quattro punti di diffrazione dell'ossido di titanio visibili nell'immagine a 32 eV. Il confronto tra le dimensioni del  $\text{TiO}_2$  e dell'oro è mostrato mediante le linee nere tratteggiate. La cella elementare dell'ossido di titanio, indicata nell'immagine a 55 eV e a 89 eV, è di forma rettangolare e ed è caratterizzata da un lato che coincide con quello della cella elementare dell'oro. Il lato più piccolo della cella elementare dell'ossido di titanio è invece 0.625 volte quello dell'oro. La cella elementare dell'oro, indicata in blu in figura 66, ha dimensioni 0.46 nm x 0.46 nm. Da tali relazioni si possono ricavare le dimensioni della cella elementare dell'ossido di titanio che risultano essere  $a=0.46$  nm e  $b=0.29$  nm. Queste misure coincidono con quelle della celle elementare dell'ossido di titanio in fase rutilo, riportate dalla letteratura citata nel capitolo 1 ( $a=b=0.4584$  nm,  $c=0.2953$  nm). Ne consegue che il terzo vettore della cella elementare, con direzione ortogonale alla superficie è lungo 0.46 nm. Da questa osservazione si può ricavare la distanza (0.23 nm) tra due piani di ossido di titanio paralleli alla superficie (100) e stabilire l'equivalenza  $1 \text{ ML TiO}_2 = 0.46\text{nm} / 2 = 0.23 \text{ nm}$ . Si nota inoltre, in figura 65 b) alle energie 55 eV e 88 eV, che sono presenti due celle elementari rettangolari ruotate l'una rispetto all'altra di  $90^\circ$ . Questo indica che l'ossido di titanio è cresciuto in due domini equivalenti ruotati di  $90^\circ$  l'uno rispetto all'altro.

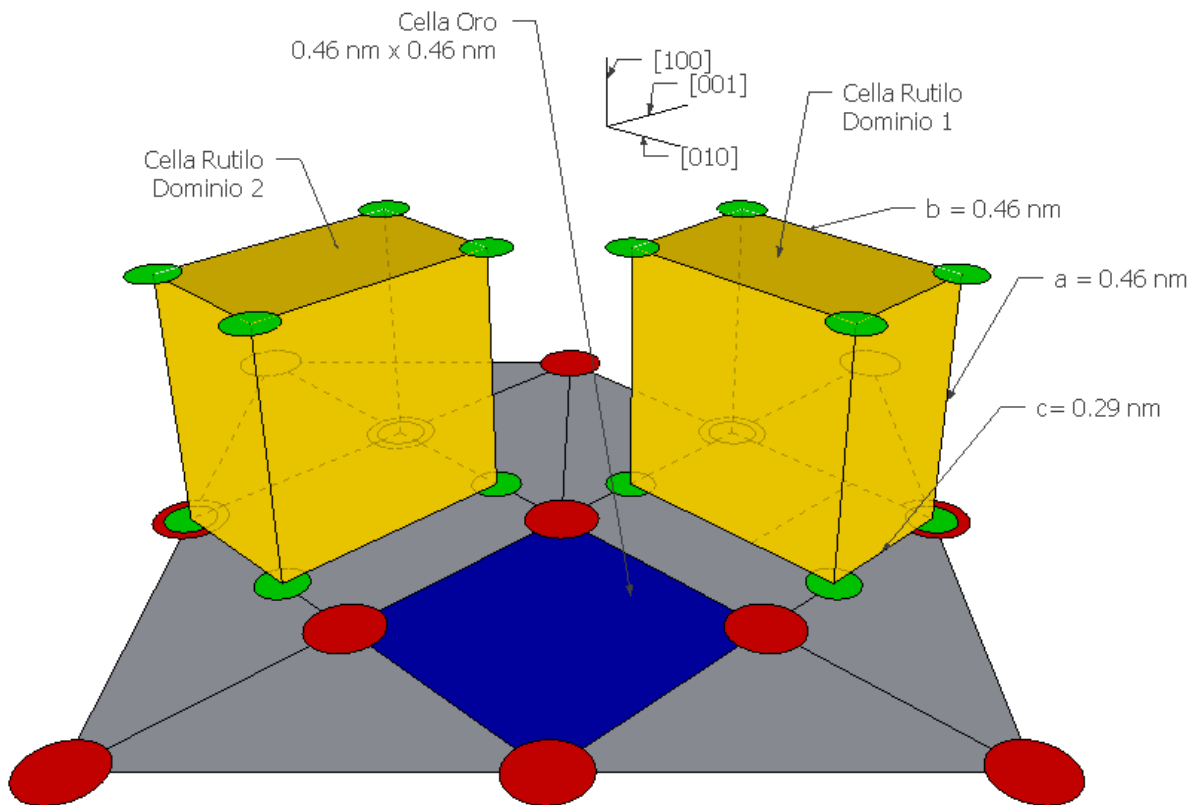


Figura 66 Rappresentazione schematica dell'interfaccia Au-TiO<sub>2</sub>. Sono indicate le celle elementari dell'oro e del rutilo

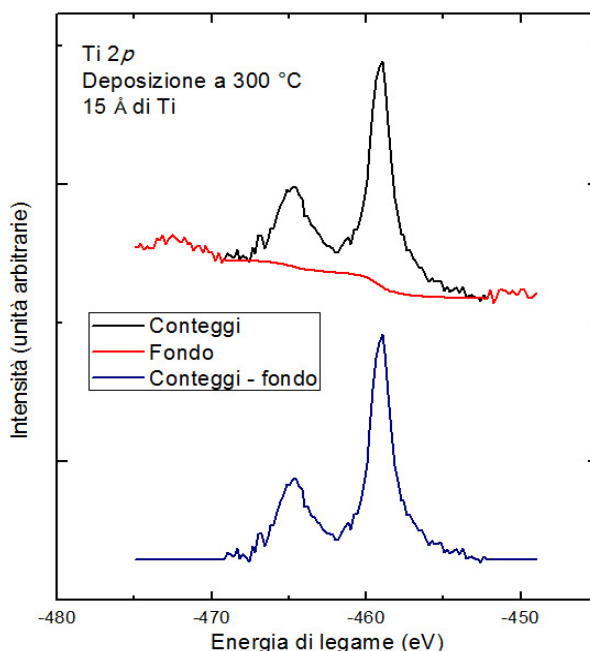
In figura 66 è rappresentato in modo schematico l'interfaccia tra la superficie dell'oro e l'ossido di titanio secondo quanto è stato ricavato dalle analisi LEED precedentemente descritte. La superficie su cui giacciono i cerchi rossi è la superficie (100) dell'oro. I cerchi rossi rappresentano gli atomi di oro disposti secondo il reticolo cubico a facce centrate (FCC) caratteristico dell'oro. La ricostruzione (5x20) non è mostrata. La cella elementare dell'oro è colorata in blu e coincide con uno dei quattro quadrati visibili nell'immagine LEED di figura 65 a). La cella elementare dell'ossido di titanio in fase rutilo è mostrata in giallo. Sono presenti due domini caratterizzati dalla stessa cella ruotata di 90° l'una rispetto all'altra. I due domini, come mostrato dai rettangoli bianchi in figura 65 b) all'energia di 89 eV, sono inscritti nella celle elementare dell'oro, in modo tale da avere un lato coincidente e uno più corto, come schematizzato in figura 66, dove sono indicate le dimensioni dei parametri reticolari  $a$ ,  $b$  e  $c$  dell'ossido di titanio in fase rutilo.

Per spessori di ossido di titanio depositi inferiori a quello mostrato in figura 65 (15 Å di titanio depositato), le immagini LEED sono caratterizzate dalla sovrapposizione del *pattern* del substrato di oro e di quello dell'ossido di titanio. Si deduce quindi che la crescita del film avvenga, fino a spessori corrispondenti a circa 15 Å di Ti depositato, con un meccanismo di crescita ad isole.

### 3.3.3 Analisi mediante Spettroscopia di fotoemissione a raggi X

Le analisi spettroscopiche XPS sono condotte a temperatura ambiente in una camera dedicata con pressione nei bassi  $10^{-10}$  mbar. La lampada a raggi X emette fotoni di 1253.6 eV derivanti dalla transizione  $K_{\alpha}$  del magnesio. Tutte le misure sono condotte con una *pass energy* di 25 eV e la strumentazione consente di ottenere misure con una risoluzione caratterizzata da una FWHM totale di 0.9 eV.

Figura 67 Effetto della rimozione del fondo sullo spettro XPS dei picchi 2p del titanio per un film di spessore corrispondente a 15 Å di titanio depositato. Deposizione a 300 °C. In alto è presente il fondo, in basso è stato rimosso





Nelle sezioni seguenti verranno tratte delle informazioni e ricavate delle conclusioni a partire dalla misura delle aree dei picchi XPS del titanio, dell'ossigeno e dell'oro. Prima di fare questo è necessario trattare i dati sperimentali, epurandoli dal fondo dovuto ai fotoelettroni che hanno compiuto *scattering* anelastici uscendo dal campione. Per fare questo ci si avvale di un *software* dedicato, "Casa XPS". Il fondo migliore, tra quelli messi a disposizione dal programma, è risultato essere un fondo misto lineare e cosiddetto Shirley. Un esempio di sottrazione del fondo per il picco  $2p$  del titanio e il confronto tra la forma del picco prima e dopo la sottrazione del fondo sono mostrati in figura 67.

A seguito della sottrazione del fondo è importante, prima di trarre conclusioni quantitative dalla misura delle aree dei picchi, epurare lo spettro dalla presenza dei "picchi satellite". In figura 68 è mostrato l'effetto della rimozione dei "satelliti" per lo spettro dei picchi  $2p$  del titanio. Si nota che la presenza dei satelliti influenza la parte destra del picco  $Ti2p_{3/2}$ , a basse energie di legame.

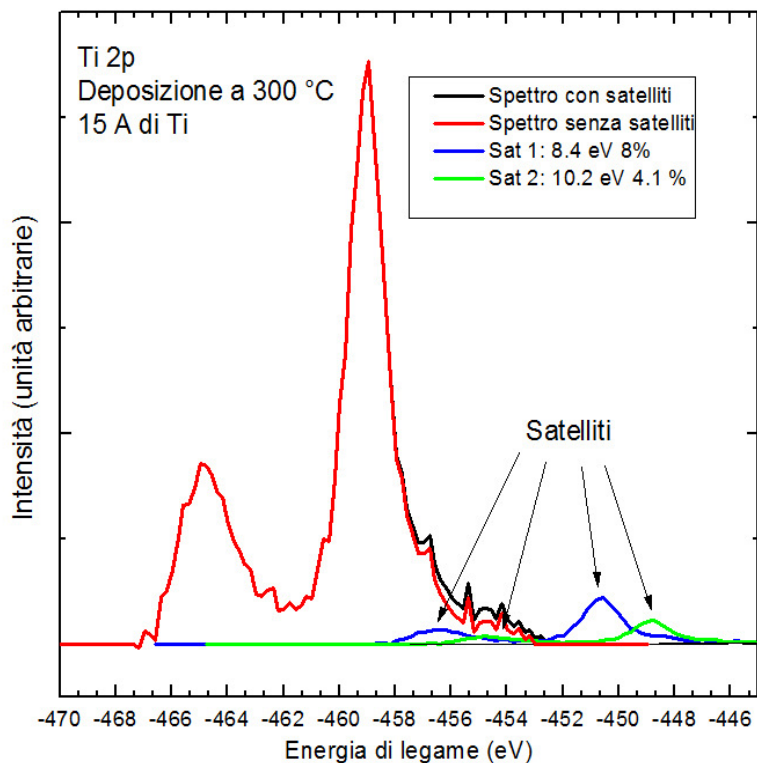


Figura 68 Effetto della rimozione dei picchi satellite sullo spettro XPS dei picchi  $2p$  del titanio per un film di spessore corrispondente a 15 Å di titanio depositato. Deposizione a 300 °C

L'analisi di tale zona dello spettro risulta fondamentale nelle misure atte a determinare la stechiometria dell'ossido di titanio depositato. Dunque una mancata sottrazione dei satelliti porterebbe a trarre informazioni errate riguardo la stechiometria del campione. I picchi satellite sono causati dalla non perfetta monocromaticità della sorgente X. Accade che sul campione arrivino non solo i fotoni dovuti alla transizione  $K_{\alpha}$  del magnesio ma anche fotoni dovuti ad altre transizioni. Nell'analisi in figura 68 sono stati considerati due satelliti, generati da due transizioni

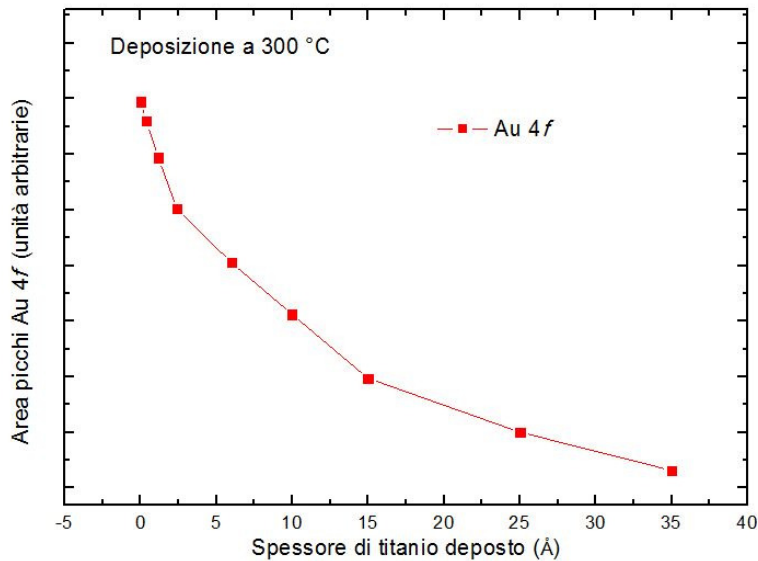
che producono fotoni la cui energia è rispettivamente di 8.4 eV e 10.2 eV maggiore di quella della  $K_{\alpha}$  del magnesio e la cui intensità è rispettivamente l'8 % e il 4.1 % della  $K_{\alpha}$  del magnesio.

Al fine di ottenere un'equivalenza tra lo spessore del film di  $TiO_2$  depositato ( $x_{TiO_2}$ ) e lo spessore equivalente di Ti metallico depositato ( $x_{Ti}$ ), valore rispetto al quale è stato tarato il tasso di evaporazione delle celle, è utile analizzare l'andamento delle aree dei picchi  $4f$  dell'oro,  $2p$  del titanio e  $1s$  dell'ossigeno in funzione dello spessore depositato ( $x_{Ti}$ ). Tale analisi è stata condotta per il film cresciuto con il substrato a temperatura di 300 °C. Ci si aspetta per l'oro un decadimento esponenziale delle aree al salire dello spessore depositato, dovuto all'attenuazione dei fotoelettroni dell'oro a carico dello strato di ossido di titanio cresciutovi sopra. Si ricorda che l'attenuazione, da parte di un materiale, dell'intensità di un fascio di elettroni monocromatici e ben collimati è di tipo esponenziale

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{x}{\lambda_{IMFP}}}$$

dove  $x$  è la distanza percorsa dagli elettroni nel materiale,  $I_0$  e  $I(x)$  sono rispettivamente le intensità del fascio elettronico imperturbato e alla profondità  $x$ ;  $\lambda_{IMFP}$  è il libero cammino medio degli elettroni nel materiale considerato. L'andamento ottenuto per le aree dei picchi  $4f$  dell'oro è mostrato in figura 69 ed è in accordo con le previsioni.

Figura 69 Andamento dell'area dei picchi Au  $4f$  in funzione dello spessore del film. Deposizione a 300 °C



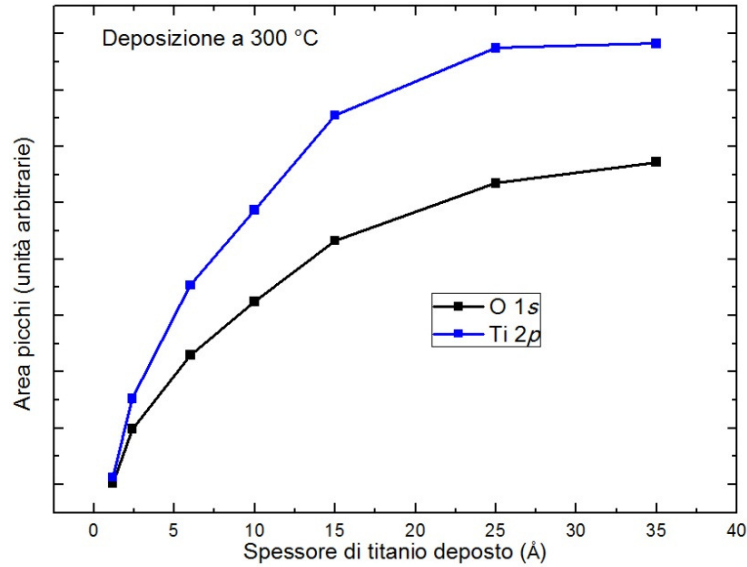


Figura 70 Andamento dell'area dei picchi Ti 2p e O 1s in funzione dello spessore del film. Deposizione a 300 °C

Il segnale XPS dell'ossigeno e del titanio (figura 70) è caratterizzato da una crescita esponenziale fino a saturazione. Tale andamento è coerente. Infatti, procedendo con la deposizione del TiO<sub>2</sub>, l'intensità del segnale inizialmente aumenta poi, dopo uno spessore di TiO<sub>2</sub> uguale a circa cinque volte il libero cammino medio degli elettroni, satura per il fatto che il segnale proveniente dagli strati inferiori viene schermato dallo stesso TiO<sub>2</sub> e tale segnale non può più contribuire ad un aumento delle aree per alti valori di spessore depositato. L'andamento esponenziale qui descritto può essere ricavato pensando di dividere lo spessore di ossido di titanio in tanti strati di spessore infinitesimo  $dz$ . Ora ciascuno di questi strati emette un segnale XPS che viene attenuato secondo la nota relazione  $I(z) = I_0 e^{-\frac{z}{\lambda_{IMFP}}}$ . Ora per valutare il contributo di tutti gli strati è necessario integrare la precedente relazione lungo tutto lo spessore del film:

$$I(x) = \int_0^x I_0 e^{-\frac{z}{\lambda_{IMFP}}} dz = I_0 \lambda_{IMFP} (1 - e^{-\frac{x}{\lambda_{IMFP}}})$$

In figura 71 e 72 sono mostrati due *fit* di tipo esponenziale per la diminuzione dell'intensità del segnale XPS dell'oro e l'aumento di quello dell'ossigeno, al crescere dello spessore di TiO<sub>2</sub> depositato. Si può notare che le funzioni esponenziale, previste dalla teoria e precedentemente discusse,

$$y(x) = y_0 + Ae^{-\frac{x}{t_1}} \quad \text{e} \quad y(x) = y_0 + A(1 - e^{-\frac{x}{t_2}}),$$

rispettivamente per l'oro e per l'ossigeno, ben approssimano, come indicato nei *fit* di figura 71 e 72, i dati sperimentali.  $x$  è lo spessore depositato espresso in Å di Ti e  $t_1$  e  $t_2$  sono le lunghezze di attenuazione del segnale XPS dell'oro e dell'ossigeno nell'ossido di titanio.

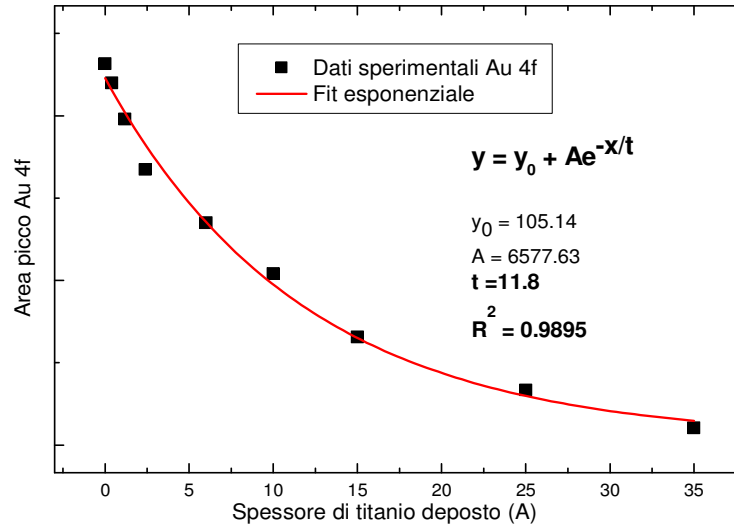


Figura 71 Fit esponenziale per andamento dell'area dei picchi Au 4f in funzione dello spessore del film. Deposizione a 300 °C

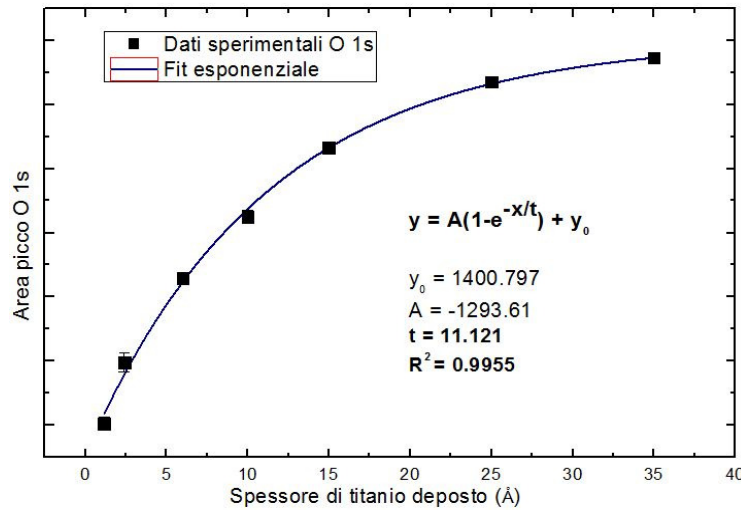


Figura 72 Fit esponenziale per l'andamento dell'area dei picchi Ti 2p e O 1s in funzione dello spessore del film

Concentrandoci sulla lunghezza di attenuazione per l'oro  $t_1$  che, dai risultati del *fit* in figura 71, risulta essere uguale a 11.8 (espresso in Å di Ti), è possibile ricavare una relazione tra lo spessore depositato espresso in Å di Ti ( $x_{Ti}$ ) e lo spessore depositato espresso in Å di TiO<sub>2</sub> ( $x_{TiO_2}$ ). Sapendo infatti che il libero cammino medio inelastico  $\lambda_{IMFP}$  per fotoelettroni dell'orbitale 4f dell'oro nell'ossido di titanio vale 24 Å (21), è possibile ricavare la costante  $k$  di proporzionalità che lega  $x_{Ti}$  e  $x_{TiO_2}$  ( $x_{Ti} = k x_{TiO_2}$ ):

$$\frac{x_{TiO_2}}{\lambda_{IMFP}} = \frac{kx_{Ti}}{\lambda_{IMFP}} = \frac{x_{Ti}}{t_1}$$

$$k = \frac{\lambda_{IMFP}}{t_1} = \frac{24 \text{ \AA}}{11.8 \text{ \AA}} \simeq 2$$

### Capitolo 3 – Risultati sperimentali

Nella relazione precedente si è tenuto conto dell'invarianza dell'esponente del decadimento esponenziale, sia nel caso in cui lo spessore venga espresso in Å di Ti sia nel caso in cui venga espresso in Å di TiO<sub>2</sub>. Lo stesso conto, condotto per l'ossigeno e il titanio, porta ad un risultato simile. Si conclude dunque che 1 Å di Ti è sufficiente a formare 2 Å di TiO<sub>2</sub> ed è possibile stabilire, mediante l'equivalenza tra ML e Å di TiO<sub>2</sub>, ricavate tramite le analisi LEED nel paragrafo precedente (1 ML di TiO<sub>2</sub> = 2.3 Å di TiO<sub>2</sub>), che 1 ML di TiO<sub>2</sub> coincide con 1.15 Å di Ti. Da questo punto in poi gli spessori dei film saranno indicati in ML di TiO<sub>2</sub>. (1 ML TiO<sub>2</sub> = 2.3 Å TiO<sub>2</sub> = 1.15 Å Ti).

L'ossido di titanio ottenuto mediante i due metodi di deposizione, con substrato a temperatura ambiente e con substrato a 300 °C, è caratterizzato da forti differenze per quanto riguarda la stechiometria. Per sottolineare tali differenze si propone il confronto, in figura 73, tra i picchi 2*p* del titanio, per un film di ossido di titanio di spessore di 30 ML (70 Å) cresciuto secondo le due modalità.

Lo spettro XPS del titanio 2*p*, per la deposizione con substrato a temperatura ambiente, mostra chiaramente la presenza una spalla a destra sia del picco 2*p*<sub>1/2</sub> sia del picco 2*p*<sub>3/2</sub>. Questo è indice della presenza di uno stato di ossidazione ridotto del titanio. Si ricordi che, come ampiamente spiegato in 2.4.2.5, uno stato di ossidazione ridotto è caratterizzato ad un picco XPS collocato ad un valore di energia di legame minore rispetto ad uno stato ossidato.

Si ipotizza quindi la presenza di atomi di titanio ridotti allo stato di ossidazione III, ovvero Ti<sup>3+</sup>. Gli atomi di titanio nello stato di ossidazione ridotto III (Ti<sup>3+</sup>) portano alla formazione di ossido di titanio con stechiometria Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mentre gli atomi di titanio nello stato di ossidazione IV (Ti<sup>4+</sup>) formano ossido di titanio con la stechiometria desiderata del TiO<sub>2</sub>. Dal rapporto tra il numero di atomi di ossigeno e il numero di atomi di titanio di ciascuno composto (3/2 per il Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 2/1 per il TiO<sub>2</sub>) si desume che l'ossido di titanio in forma di Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è meno ricco in ossigeno rispetto al TiO<sub>2</sub>. Infatti, nel Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ogni atomo di titanio coordina 1.5 atomi di ossigeno, mentre nel TiO<sub>2</sub> ogni atomo di titanio coordina 2 atomi di ossigeno. Per questo motivo, l'ossido di titanio tende a crescere con stechiometria Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel caso in cui siano presenti vacanze di ossigeno.

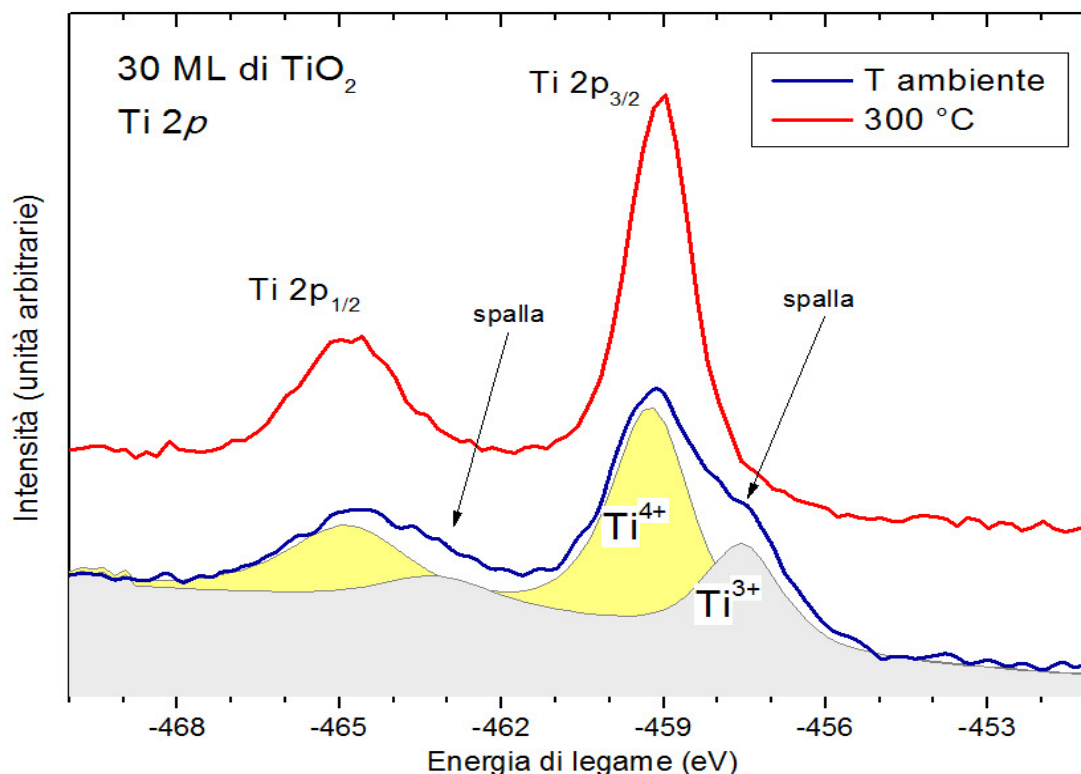


Figura 73 Confronto tra lo spettro XPS dei picchi Ti 2p per film di  $\text{TiO}_2$  di 30 ML di spessore depositi secondo le due modalità: substrato a temperatura ambiente e a 300 °C. Per lo spettro del film ottenuto mediante la deposizione a temperatura ambiente è mostrata la decomposizione in picchi attribuibili ai diversi stati di ossidazione del titanio

Per avere la prova di tale ipotesi si procede alla decomposizione, tramite il programma Casa XPS, del picco 2p del titanio in quattro picchi attribuibili ai due stati di ossidazione prima citati:  $2p_{1/2}$  del  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $2p_{3/2}$  del  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $2p_{1/2}$  del  $\text{Ti}^{3+}$  e  $2p_{3/2}$  del  $\text{Ti}^{3+}$ , fissati alle energie di legame e aventi uno *splitting* per spin-orbita secondo i dati della letteratura qui riportati:

Stato di ossidazione	Energia di legame (eV) per $2p_{3/2}$	$\Delta E$ spin-orbita (eV)
Ti(III)	457.3	5.2
T(IV)	458.7	5.7

Si impone inoltre che il rapporto tra le aree dei picchi  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  sia uguale al rapporto tra le degenerazioni. Per ciascuno dei quattro picchi sopra citati si sceglie una linea costruita come una somma pesata tra una gaussiana e una lorentziana che risulta essere, tra le forme di riga disponibili in Casa XPS, quella più simile ad un profilo Voigt, dato invece dalla convoluzione tra una gaussiana e una lorentziana.

La decomposizione in picchi attribuibili ai due stati di ossidazione del titanio è mostrata in figura 73. Per il campione (linea blu) cresciuto a temperatura ambiente, l'area colorata in grigio è imputabile a  $\text{Ti}^{3+}$  mentre l'area gialla è imputabile a  $\text{Ti}^{4+}$ . Si evince, per questo campione, una presenza considerevole di Ti ridotto allo stato  $\text{Ti}^{3+}$ . Il film depositato secondo questa modalità risulta quindi non stechiometrico e caratterizzato dalla presenza sia di  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}^{4+}$ ) sia di  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ).

La stessa operazione di decomposizione (figura 73, linea rossa) nei quattro picchi condotta sullo spettro del Ti  $2p$  di un film di ossido di titanio di spessore di 30 ML, deposto mantenendo il substrato a temperatura di 300 °C, indica l'assenza di titanio nello stato di ossidazione  $Ti^{3+}$ . Lo spettro sperimentale è ben fittato ( $\chi^2_{reduced} = 1.044$ ) dai picchi  $2p_{1/2}$  del  $Ti^{4+}$  e  $2p_{3/2}$  del  $Ti^{4+}$ , senza ricorrere a quelli del  $Ti^{3+}$ . La deposizione con substrato in temperatura permette di ottenere un film dello spessore di 30 ML con la stechiometria del  $TiO_2$ .

In analogia con quanto riportato da (7) e (9) nei corrispettivi studi riguardanti film di  $TiO_2$  deposto su platino e rame di cui si parla ampiamente in 1.1.3, si analizza ora la stechiometria dell'ossido di titanio in funzione dello spessore del film deposto, concentrandosi solamente sulla deposizione con substrato a 300 °C che risulta essere quella caratterizzata dai migliori risultati in termini di stechiometria ottenuta.

In figura 74 è mostrato, per il film ottenuto dalla deposizione a 300°C, a sinistra l'evoluzione del picco  $2p$  del titanio per spessori crescenti del film deposto e a destra la decomposizione di tali spettri nei quattro picchi attribuibili al titanio ossidato negli stati III e IV. Si nota che, mentre ad alti spessori depositi il film è costituito solamente da  $TiO_2$ , per piccoli spessori la forma del picco del Ti  $2p$  mostra sempre più una spalla analoga a quella degli spettri della deposizione a temperatura ambiente.

La decomposizione in picchi indica infatti un graduale aumento delle componenti imputabili al  $Ti^{3+}$  al diminuire dello spessore deposto. Un'analisi quantitativa sulla frazione di atomi di titanio negli stati di ossidazione III e IV è stata condotta in funzione dello spessore deposto. In figura 75 sono infatti indicati i valori del rapporto tra le aree dei picchi attribuibili al Ti(IV) e al Ti(III). Si nota che il rapporto tra le aree  $I_{Ti(III)}/I_{Ti(IV)}$  tende a zero all'aumentare dello spessore di ossido di titanio deposto.

Figura 74 Sinistra: spettro XPS dei picchi Ti 2p per film di TiO<sub>2</sub> di diverso spessore depositi con il substrato a 300 °C. Destra: decomposizione degli stessi spettri nei picchi corrispondenti agli stati di ossidazione del titanio III e IV. E' inoltre indicato il valore del rapporto  $I_{Ti(III)}/I_{Ti(IV)}$  per i diversi spessori del film deposto

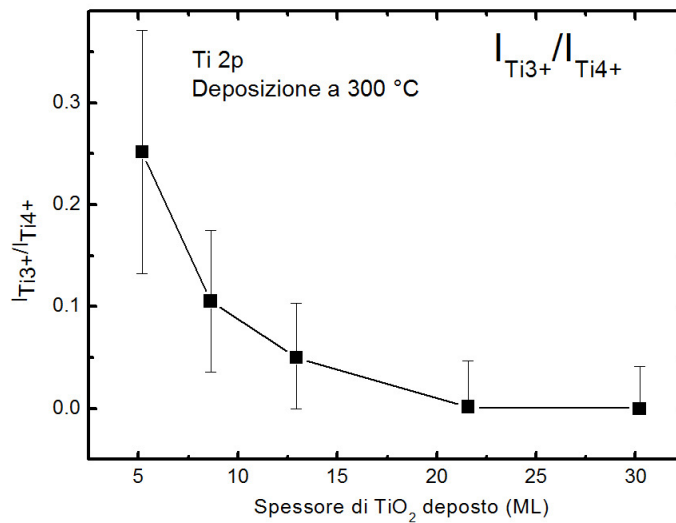
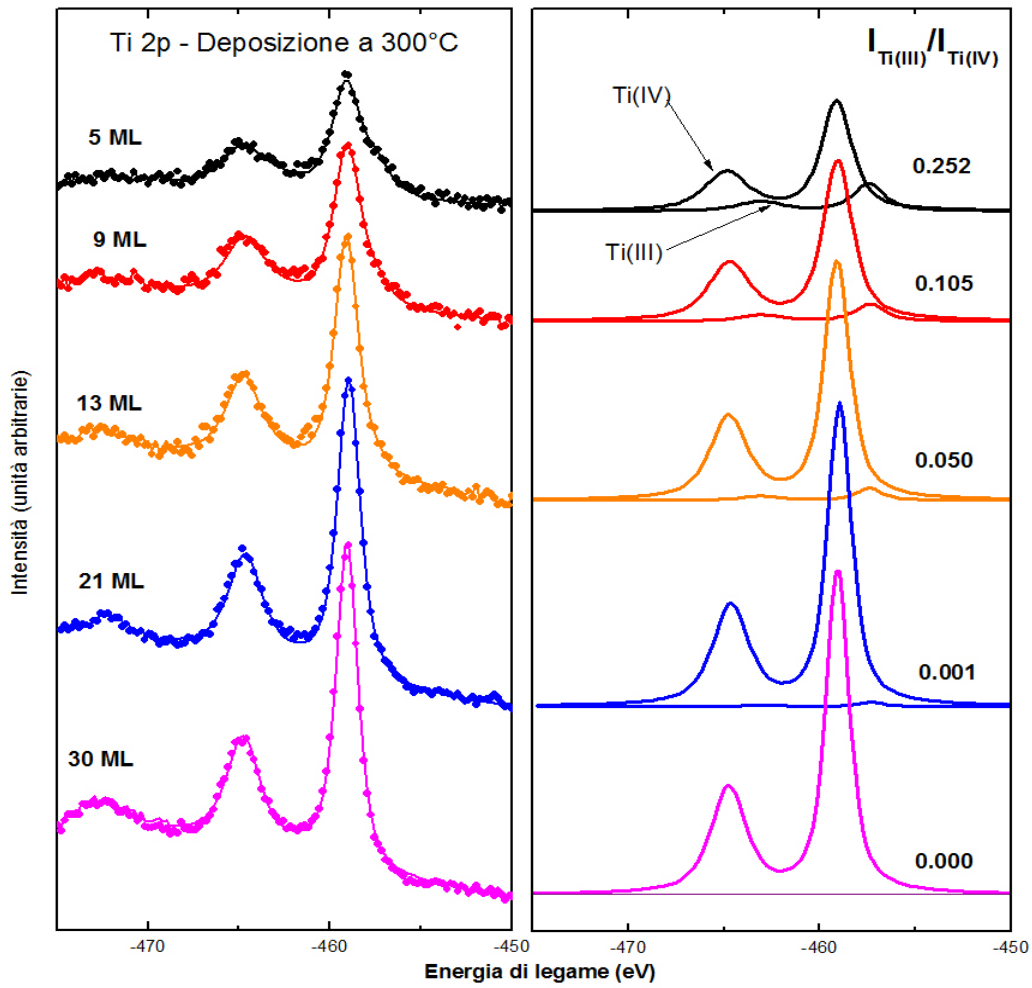


Figura 75 Andamento del rapporto  $I_{Ti3+}/I_{Ti4+}$  in funzione dello spessore del film deposto, per un film di TiO<sub>2</sub> deposto a 300 °C



L'andamento del rapporto tra le aree dei picchi attribuibili ai differenti stati di ossidazione del titanio (III e IV) in funzione dello spessore depositato è mostrato in figura 75. Il grafico porta ad ipotizzare che gli atomi di titanio ridotti ( $Ti^{3+}$ ) siano confinati all'interfaccia dell'ossido di titanio con il substrato di oro. Tale ipotesi infatti trova giustificazione nel decadimento esponenziale, visibile in figura 75, spiegabile tramite l'attenuazione, da parte del film depositato, degli elettroni provenienti dal  $Ti^{3+}$  concentrato all'interfaccia. La presenza di uno stato ridotto del titanio all'interfaccia con il substrato è imputabile all'interazione del titanio con il substrato di oro che si traduce nella creazione di vacanze di ossigeno, analogamente ai casi riportati in letteratura di  $TiO_2/Pt(111)$  (7) e di  $TiO_2/W(111)$  (6).

Figura 76 Modello interfaccia substrato - ossido di titanio per film depositato a 300 °C

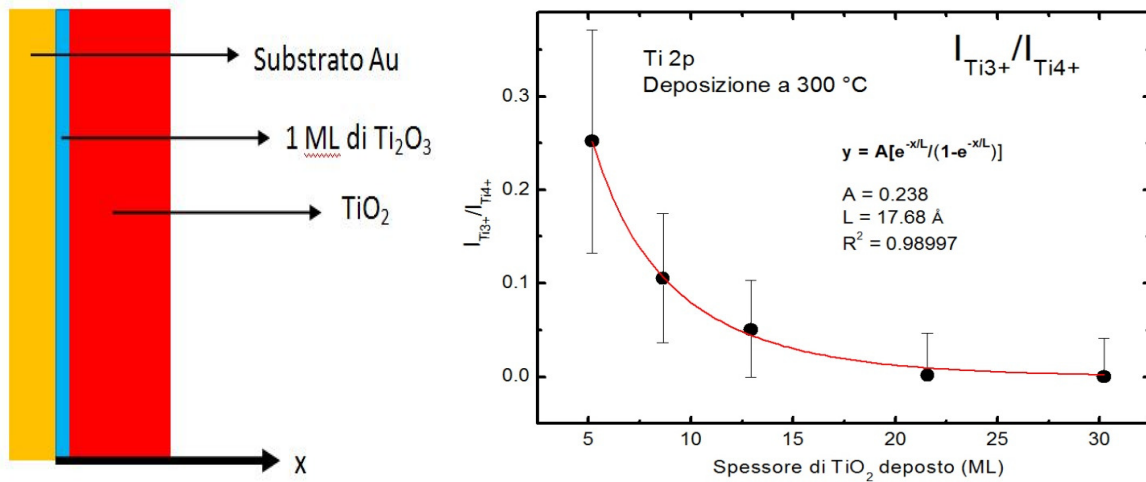


Figura 77 Fit esponenziale dell'andamento del rapporto  $I_{Ti^{3+}}/I_{Ti^{4+}}$  in funzione dello spessore del film depositato

La situazione ipotizzata riguardo l'interfaccia ossido di titanio – oro, per la deposizione a 300 °C, è rappresentata dal semplice modello schematizzato in figura 76: il substrato di oro è ricoperto da un solo strato di ossido di titanio completamente ridotto allo stato  $Ti^{3+}$  (100 % di  $Ti_2O_3$ ) e seguito da più strati di ossido di titanio di stechiometria desiderata (100 % di  $TiO_2$ ). Secondo questo modello, la previsione teorica per l'andamento del rapporto  $I_{Ti(III)}/I_{Ti(IV)}$  in funzione dello spessore depositato è dato dal rapporto tra due funzioni esponenziali, che rappresentano la variazione del segnale XPS in funzione dello spessore depositato per gli stati di ossidazione del titanio III e IV. Tali andamenti sono della stessa forma analitica e hanno la stessa origine fisica di quelli utilizzati nei fit di figura 71 e 72 per l'oro e l'ossigeno. Il rapporto delle funzioni esponenziali, secondo questo semplice modello, risulta essere:

$$\frac{I_{Ti^{3+}}}{I_{Ti^{4+}}} = A \frac{e^{-\frac{x}{L}}}{1 - e^{-\frac{x}{L}}}$$

dove  $L$  è il libero cammino medio inelastico ( $\lambda_{MFP}$ ) nell'ossido di titanio degli elettroni provenienti dall'orbitale  $2p$  del Ti,  $x$  è lo spessore depositato di ossido di titanio e  $A$  una costante.

Per assicurarsi della validità di tale modello che presuppone tutto il  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  concentrato all'interfaccia si procede ad un *fit* dei dati riguardanti rapporto  $I_{\text{Ti(III)}}/I_{\text{Ti(IV)}}$  per mezzo della funzione prevista dal modello teorico. Tale *fit* è mostrato in figura 77. Si nota un ottimo accordo tra i dati sperimentali e il modello teorico ( $R^2 = 0.989$ ). Inoltre il *fit* attribuisce al parametro  $L$  (libero cammino medio inelastico nell'ossido di titanio degli elettroni Ti 2p) il valore di 17.68 Å. Questo è in ottimo accordo con quanto fornito dalla letteratura (18 Å) (21).

### 3.3.4 Analisi mediante Spettroscopia di fotoemissione a UV e Spettroscopia di fotoemissione inversa

Le misure di fotoemissione a UV e di fotoemissione inversa sono state condotte a temperatura ambiente, nella stessa camera delle misure XPS, in condizioni di UHV. La sorgente UV è una lampada a scarica che emette fotoni a 21.2 eV (linea He I). Le misure sono condotte ad una *pass energy* di 7 eV. La risoluzione totale è circa 0.3 eV. Le misure IPES sono condotte in modalità isocromatica e il rivelatore di fotoni presenta una banda passante centrata a 9.4 eV e caratterizzata da una FWHM di 0.6 eV.

Lo spettro UPS e IPES misurato su un campione di ossido di titanio di spessore 13 ML è mostrato in figura 78 per entrambe le tipologie di deposizione effettuate. Gli spettri UPS e IPES sono stati collocati nello stesso grafico in modo da avere una rappresentazione completa degli stati occupati e non occupati nell'intorno dell'energia di Fermi.

Lo spettro UPS del campione depositato in temperatura è caratterizzato da due picchi principali (A e B) collocati a -5 eV e -7 eV. lo spettro IPES è caratterizzato da tre strutture (C,D e E). Il *band gap*, reso visibile dall'unione degli spettri UPS e IPES, è largo circa 3 eV, in buon accordo con quanto riportato nel capitolo 1. Inoltre la posizione del livello di Fermi ( $E_F$ ), spostato nettamente verso la base della banda di conduzione, indica che siamo in presenza di un semiconduttore drogato  $n$ , come risulta dalla letteratura (capitolo 1).

Lo spettro UPS del campione depositato a temperatura ambiente presenta nella banda di conduzione due picchi simili a quelli descritti precedentemente (A e B). A questi si aggiunge un picco (C) collocato nel *gap* a circa 1 eV al di sotto del livello di Fermi. Lo spettro IPES è caratterizzato da un'ampia struttura che prende il posto dei picchi D, E e F che caratterizzavano la deposizione a 300°C.

La struttura elettronica della banda di valenza e di conduzione della superficie (100) di un cristallo di  $\text{TiO}_2$  in forma di rutilo risulta essere simile (2) a quella del medesimo cristallo *bulk* per cui, dalla letteratura (2), si desume che la banda di valenza è costituita principalmente da orbitali 2p dell'ossigeno con il contributo degli stati 3d e 4sp del titanio. La banda di conduzione deriva invece da stati 3d del titanio.

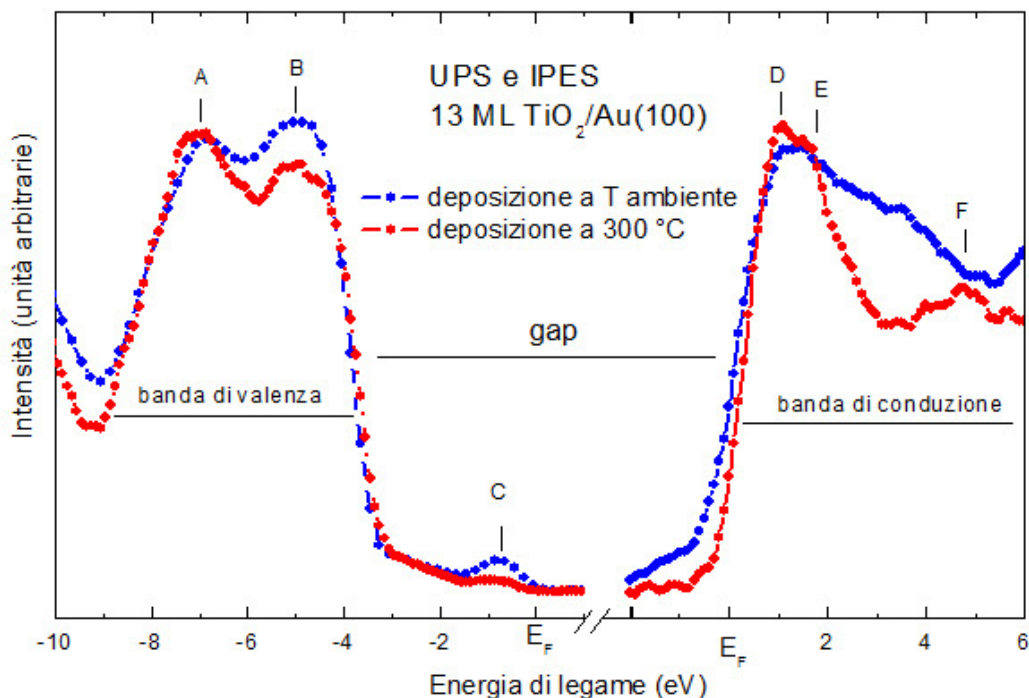


Figura 78 Confronto tra lo spettro UPS e IPES per un film di 13 ML di ossido di titanio deposto secondo le due modalità: substrato a temperatura ambiente e substrato in temperatura.

Per quanto riguarda lo spettro ottenuto dal campione deposto a temperatura ambiente, la caratteristica più rilevante è sicuramente la presenza del picco C collocato nel *gap*. La sua assenza nello spettro della deposizione a 300 °C e le informazioni ricavate precedentemente dalle analisi XPS inducono a pensare che tale picco corrisponda ad uno stato che nasce nel *gap* per la presenza di difetti, di vacanze di ossigeno e di stati ridotti (III) del Ti nel film deposto a temperatura ambiente.

Questa ipotesi è confermata da studi in letteratura che riportano la crescita del picco C in campioni sottostechiometrici (TiO<sub>x</sub> con  $x < 2$ ) (22) e in campioni che hanno subito *sputtering* senza essere seguito da *annealing* (lo *sputtering* induce vacanze di ossigeno) (23). Lo spettro UPS e IPES dalla referenza (23) è mostrato in figura 79. Si nota la presenza del picco C solo per il campione "sputterato". Le vacanze di ossigeno generano un eccesso di carica elettronica che popola gli stati 3d del titanio i quali risultano collocati nel *gap* proprio in corrispondenza del picco C (24).

La presenza del picco C, collocato nel mezzo del *gap*, è evidente, nel film deposto a temperatura ambiente, per tutti gli spessori analizzati. I difetti, le vacanze di ossigeno e la presenza di stati ridotti di Ti (Ti<sup>3+</sup>) sono dunque presenti in tutto lo spessore del film e non sono collocati solamente all'interfaccia come invece avviene per il film deposto a 300 °C. Tutto ciò è in buon accordo con i risultati delle misure XPS per il film deposto a temperatura ambiente per il quale, anche ad elevati spessori (figura 74, 30 ML), è presente una componente non trascurabile imputabile allo stato di ossidazione ridotto del titanio (Ti<sup>3+</sup>).

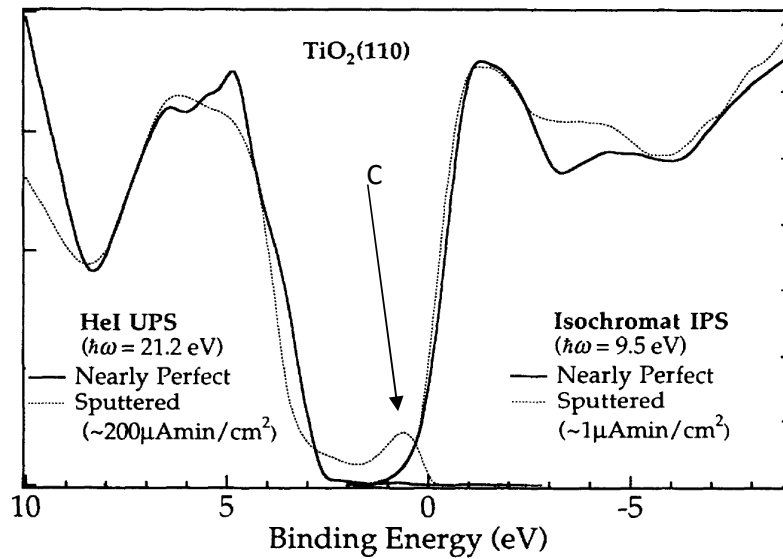


Figura 79 Confronto tra lo spettro UPS e IPES per due campioni di  $\text{TiO}_2(110)$  prima e dopo aver subito un trattamento di *sputtering* non seguito da un trattamento di *annealing* (23)

### 3.3.4 Effetti sul film del riscaldamento post-crescita

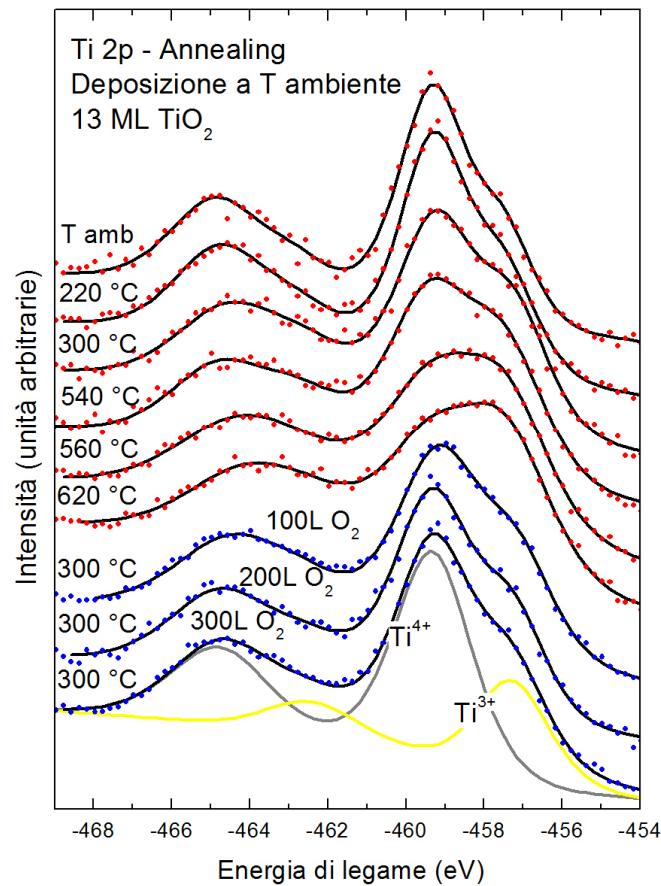
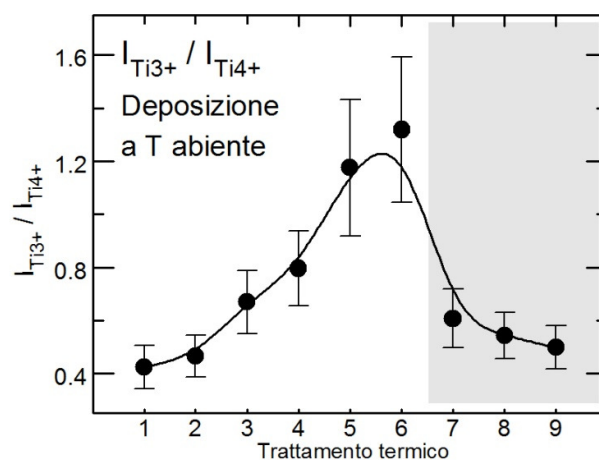


Figura 80 Effetto del trattamento di *annealing* post crescita su una campione di  $\text{TiO}_2$  di 13 ML di spessore depositato con il substrato a temperatura ambiente. E' indicata l'evoluzione per diverse temperature della forma del picco  $\text{Ti } 2p$ . In rosso l'effetto del trattamento di *annealing* in vuoto, in blu dell'*annealing* in atmosfera di ossigeno.

In riferimento alla deposizione effettuata mantenendo il substrato a temperatura ambiente, per la quale si è documentata la presenza di difetti e stati ridotti di titanio a tutti gli spessori depositi, si è studiato l'effetto, su tali difetti, di un trattamento di *annealing* post-crescita. Il campione è stato riscaldato mediante bombardamento elettronico del substrato e la temperatura controllata per mezzo di una termocoppia in contatto con il campione. Il trattamento di riscaldamento post-crescita è stato effettuato riscaldando per mezz'ora il campione in vuoto per cinque diversi valori di temperatura (220 °C, 300 °C, 540 °C, 560 °C e 620 °C) e in atmosfera di ossigeno, mantenendo il campione a 300 °C e variando l'esposizione di O<sub>2</sub> (100 L<sup>5</sup>, 200 L e 300 L). I trattamenti indicati sono stati applicati in sequenza temporale e a seguito di ciascuno si è misurato uno spettro XPS dei picchi 2p del Ti e UPS della banda di valenza, per un film dello spessore di 13 ML deposto a temperatura ambiente (figura 80 e 82).

Dall'evoluzione della forma dei picchi 2p del Ti in figura 80, si nota che il progressivo riscaldamento in vuoto (punti rossi), porta ad un peggioramento della stechiometria verso il Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il picco del titanio risulta sempre più deformato e la componente imputabile al Ti<sup>3+</sup> è in netta crescita.



**Figura 81** Andamento, in funzione della tipologia di trattamento di *annealing*, del rapporto ( $I_{Ti^{3+}}/I_{Ti^{4+}}$ ) delle aree dei picchi imputabili ai diversi stati di ossidazione del titanio in cui sono stati decomposti i picchi Ti 2p mostrati in figura 80 per un film di TiO<sub>2</sub> deposto a temperatura ambiente. Nella zona bianca i risultati per *annealing* in vuoto e nella zona grigia per *annealing* in atmosfera di ossigeno. I numeri in ascissa indicano la tipologia di trattamento termico: 1-6 in vuoto, 7-9 in ossigeno. 1 temperatura ambiente, 2 220°C, 3 300°C, 4 540°C, 5 560°C, 6 620°C, 7 100L e 300°C, 8 200L e 300°C, 9 300L e 300°C

Per avere un riscontro quantitativo si realizza la decomposizione in picchi imputabili agli stati III e IV di ossidazione del titanio e si riporta il rapporto delle aree dei picchi Ti<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> per tutti i trattamenti termici. E' evidente una crescita della componente imputabile al Ti<sup>3+</sup> all'aumentare della temperatura (figura 81). Il peggioramento della stechiometria e l'aumento degli stati ridotti del titanio e delle vacanze di ossigeno è testimoniato anche dalle analisi UPS per ognuno dei trattamenti termici prima descritti. Si nota, per le linee rosse in figura 82, un progressivo aumento del picco C, collocato nel *gap* e corrispondente a difetti dovuti alle vacanze di ossigeno. Si osserva inoltre un progressivo spostamento di tale picco verso il livello di Fermi (*shift* massimo = 0.4 eV).

<sup>5</sup> Langmuir (L). Per definizione si ha: 1 L = 10<sup>-6</sup> Torr \* 1 s

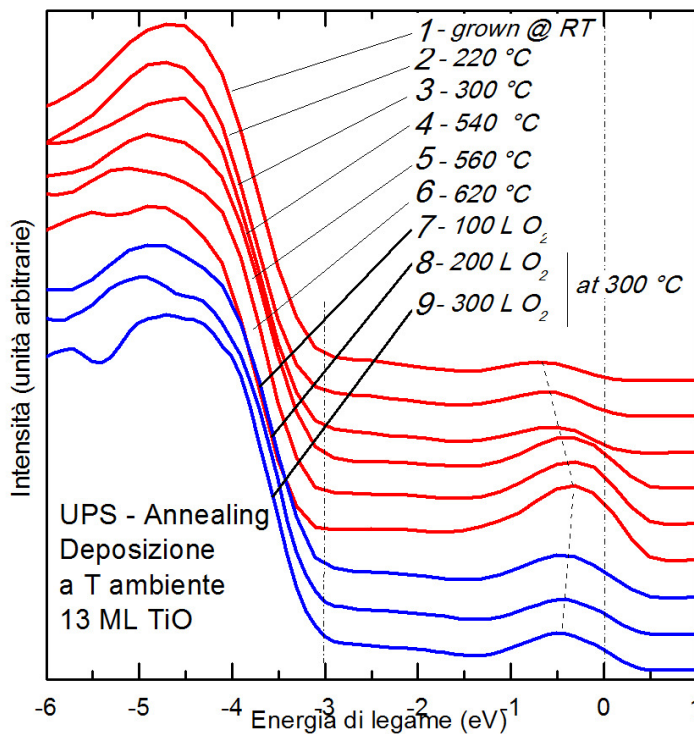


Figura 82 Effetto del trattamento di *annealing* post crescita su una campione di  $\text{TiO}_2$ , di 13 ML di spessore depositato con il substrato a temperatura ambiente. E' indicata l'evoluzione per diverse temperature della forma dello spettro UPS nei pressi dell'energia di Fermi. In rosso l'effetto del trattamento di *annealing* in vuoto, in blu dell'*annealing* in atmosfera di ossigeno.

In figura 80 e 82, in punti e linea blu, sono mostrati gli effetti del successivo trattamento termico in atmosfera di ossigeno. Si nota un progressivo miglioramento, al salire dell'esposizione di  $\text{O}_2$ , caratterizzato da una diminuzione della componente di  $\text{Ti}^{3+}$  nello spettro XPS (figura 80) e una abbassamento, nello spettro UPS (figura 82), del picco C che si riporta all'energia di legame iniziale. Anche il rapporto  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  (figura 81) si riporta a valori corrispondenti allo stato iniziale del campione, tuttavia sempre caratterizzato dalla presenza di  $\text{Ti}^{3+}$ . Il trattamento termico in atmosfera di ossigeno è dunque in grado di recuperare totalmente i "danni", in termini di stechiometria e vacanze di ossigeno, generati dal riscaldamento in vuoto, colmando con ossigeno le vacanze responsabili dello stato ridotto  $\text{Ti}^{3+}$ , riportando il campione allo stato precedente il trattamento di *annealing*.

Il fatto che l'esposizione della superficie del campione ad un'atmosfera ricca di ossigeno porti alla "correzione" dei difetti, causati dal precedente riscaldamento, induce ad affermare che i difetti causati dal riscaldamento fossero solamente di origine superficiale. Infatti il trattamento di ossigenazione è in grado di riportare il campione allo stato iniziale ma non di eliminare ulteriormente i difetti radicati nello spessore del film. Tramite trattamento termico post-crescita non si è dunque in grado di portare il campione cresciuto a temperatura ambiente nello stato di stechiometria e assenza di difetti caratteristico del campione cresciuto a 300 °C.

### 3.4 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Il lavoro sperimentale, condotto durante lo svolgimento del periodo di tesi presso il laboratorio VESI, ha permesso di dimostrare la fattibilità della crescita di un film sottile stechiometrico in fase rutilo di ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ), deposto su un substrato di Au(100) per mezzo di evaporazione di titanio metallico in atmosfera di ossigeno molecolare ( $\text{O}_2$ ). L'alta temperatura (300 °C) alla quale è mantenuto il substrato durante la deposizione ha permesso un'efficiente dissociazione dell'ossigeno dalla fase molecolare a quella atomica e un conseguente alto grado di stechiometricità del film di ossido di titanio ottenuto ( $\text{TiO}_2$ ).

Le analisi LEED hanno permesso, tramite l'individuazione della forma e delle dimensioni della cella elementare, di stabilire che il film è cresciuto in fase rutilo mostrando la superficie (100). Le analisi XPS hanno messo in luce la presenza, per bassi spessori di film deposto, di stati di ossidazione del titanio ridotti e caratterizzati da vacanze di ossigeno. Gli stati di ossidazione ridotti Ti(III) del titanio e il conseguente ossido di titanio in forma di  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  si concentrano all'interfaccia film-substrato e sono dovuti alle interazioni dirette tra titanio e oro. Infine, le misure UPS e IPES hanno permesso di determinare l'ampiezza del *gap* ( $\approx 3$  eV) e la posizione del livello di Fermi all'interno del *gap*. Si è ottenuto un semiconduttore fortemente drogato *n*, caratterizzato da un livello di Fermi spostato verso la base della banda di conduzione e dalla presenza di vacanze di ossigeno.

Per quanto riguarda gli sviluppi futuri di tale studio, ci si aspetta che il lavoro proceda nell'analisi delle proprietà strutturali ed elettroniche di sistemi costituiti da interfacce Au-TiO<sub>2</sub>-Ti e TiO<sub>2</sub>-*dye*. Entrambe queste strutture sono basilari nella comprensione e dunque nella possibilità di miglioramento delle prestazioni di dispositivi fotovoltaici quali le celle DSC (Dye-Sensitized Solar Cell) e le celle balistiche di McFarland e Tang.

## BIBLIOGRAFIA

1. **Yella, et al.** Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*. 2011, Vol. 334.
2. **Diebold, Ulrike.** The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003, 48, pp. 53-229.
3. **Fujishima and Honda.** Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972, 238.
4. **Dubrovinsky, et al.** Materials science: The hardest known oxide. *Nature*. 2001, 410.
5. **Atrei, et al.** Lepidocrocite-like structure of TiO<sub>2</sub> monolayer grown on Ag(100). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010, pp. 11587-11595.
6. **McCavish and Bennet.** Ultra-thin film growth of titanium dioxide on W(100). *Surface Science*. 2003, 546, pp. 47-56.
7. **Boffa, et al.** The growth and structure of titanium oxide films on Pt(111) investigated by LEED, XPS, ISS and STM. *Surface Science*. 1995, pp. 80-92.
8. **Netzer, Falko.** Interfacial oxide layers at the metal-oxide phase boundary. *Surface Review*. 2002, 9, p. 1553.1563.
9. **Finetti, et al.** Mechanism of growth and structure of titanium oxide ultrathin films deposited on Cu(001). *Surface Science*. 2008, 602, pp. 1101-1113.
10. **Grätzel, M.** Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*. 2003, 4.
11. **Grätzel, M.** Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: research and applications*. 2000, 8, pp. 171-185.
12. **Lenzmann, F. O. and Kroon, J. M.** Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advances in OptoElectronics*. 2007.
13. **McFarland, E. W.** A photovoltaic device structure based on internal electron emission. *Nature*. 2003, 421, pp. 616 - 618.
14. **H.Luth.** *Solid Surface, Interfaces and Thin Films*. s.l. : Springer, 2001.
15. **Piazza, R.** *Note di fisica statistica*. Milano : Springer Verlag, 2011.
16. **Ossi, P. M.** *Plasmi per Superfici*. Milano : Polipress, 2006.
17. **Seah and Dench.** Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*. 1979, 1.



## Bibliografia

18. **Duò, Lamberto and Brambilla, Alberto.** *Spettroscopie Elettroniche*. Milano : Dipartimento di Fisica, Politecnico di Milano, 2011.
19. **Hüfne, Stefan.** *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. s.l. : Springer.
20. **Taglia, Antonio.** *Stati elettronici vuoti di volume e di superficie in monocristalli di oro Au(100) studiati mediante spettroscopia di fotoemissione inversa*. Milano : Politecnico di Milano, Dipartimento di Fisica, 1994.
21. **Tanuma, Powell and Penn.** Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation. *Surface and Interface Analysis*. 2003, pp. 268-275.
22. **Henrich, Zeigher and Reed.** Ultraviolet photoemission measurements of the band structure of TiO<sub>x</sub> ( $0.93 \leq x \leq 1.15$ ). *Physical Review B*. 1978, Vol. 17.
23. **Henrich, Dresselhaus, Zeigher.** Observation of Two-Dimensional Phases Associated with Defect States on the Surface of TiO<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*. 1976, Vol. 36.
24. **Zhang, Jeng and Henrich.** Surface defects and the electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> surfaces. *Physical Review B*. 1978, Vol. 17.