

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Sistemi

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Fisica



**CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE DI FILM
SOTTILI DI TiO_2 SU SUBSTRATI METALLICI**

Relatore: Dr. Alberto Brambilla

Correlatore: Dr. Alberto Calloni

Tesi di laurea di

Giulia Berti

matr. 750153

Anno Accademico 2011/2012

*Non hai mai commesso un errore
se non hai mai tentato qualcosa di nuovo.*

A. Einstein

Abstract (italiano)

Il lavoro sperimentale presentato in questa tesi riguarda la crescita e la caratterizzazione di film sottili di biossido di titanio (TiO_2) su substrati metallici di diversi elementi. Dapprima è stata eseguita la crescita su ferro sia ad alta temperatura che a temperatura ambiente, ottenendo risultati molto diversi rispetto al precedente lavoro di crescita su oro cristallino in termini di interdiffusione e ossidazione del substrato. Il processo di crescita è stato ripetuto su substrato di ferro con uno strato intermedio d'oro in condizioni di alta temperatura (300°C) per il controllo delle reazioni all'interfaccia.

L'interesse scientifico nello studiare questo tipo di strutture risiede principalmente nella loro applicabilità alle celle fotovoltaiche a colorante (DSCs, *Dye-sensitized Solar Cells*): se ne descrivono il funzionamento e i parametri di merito, per poi riportare anche alcune informazioni riguardo un tipo di celle elettrochimiche alternative (celle balistiche di McFarland e Tang) che differiscono dalle prime in quanto non prevedono l'impiego di soluzione elettrolitica. Successivamente si introducono anche i cosiddetti ossidi magnetici diluiti (DMO, *Diluted Magnetic Oxides*) di interesse nel campo della spintronica e in cui l'ossido di titanio sta giocando un ruolo rilevante.

Sia il substrato di ferro che i film sottili di oro e ossido di titanio sono stati cresciuti tramite epitassia da fasci molecolari (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) e caratterizzati tramite diffrazione di elettroni, spettroscopia di fotoemissione a raggi UV e di fotoemissione inversa e spettroscopia di fotoemissione a raggi X.

Si trova che la scelta del solo ferro non è adeguata alla crescita, dato che ad alta temperatura si verifica interdiffusione di titanio e a temperatura ambiente lo strato di ossido risulta sottostechiometrico (ossia presenta specie ridotte); in entrambi i casi il ferro sottostante presenta una componente ossidata. L'aggiunta dello strato d'oro di

spessore 1 nm non è sufficiente a proteggere il film sottostante dall'ossidazione e sembra permettere l'interdiffusione del ferro verso la superficie: il modello proposto prevede che si formino isole d'oro sul ferro, permettendo a quest'ultimo di entrare in contatto con il TiO_2 e ripresentando ossidazione e interdiffusione come osservato sul sistema TiO_2/Fe .

Per quanto riguarda gli sviluppi futuri, una volta ottenuta una schermatura efficiente per il ferro nei confronti dell'ossidazione, sarà possibile drogare il film di ossido di titanio con ioni di cobalto e studiarne il comportamento magnetico.

Abstract (english)

The experimental work here presented is about the growth and characterization of titanium dioxide (TiO_2) thin films on different metal substrates. At first, growth was performed on iron both at high and room temperature, giving very different results with respect to the previous work (TiO_2 grown on crystalline gold) in terms of interdiffusion and substrate oxidation. The process was repeated on an iron substrate with a gold buffer layer under high temperature conditions (300°C) to control the interface reactions.

The scientific interest in studying these structures lies mainly in their applicability in photovoltaics, in particular in the so-called Dye-sensitized Solar Cells (DSCs): here, the principles of operation and the efficiency parameters are described, together with a brief description of another type of electrochemical cells (McFarland and Tang's ballistic cells) that differ from the first ones as they do not involve the use of an electrolytic solution. Thereafter we also introduce the Diluted Magnetic Oxides (DMO) that are of interest in the field of spintronics and in which the titanium dioxide is playing an important role.

Both the iron substrate and the gold and titanium dioxide thin films were grown by Molecular Beam Epitaxy (MBE) and characterized by means of electron diffraction, UV Photoemission Spectroscopy (UPS), Inverse PhotoEmission Spectroscopy (IPES) and X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS).

It is found that the choice of iron as a substrate is not suitable for the growth since interdiffusion of titanium occurs at high temperature, while the oxide layer is substoichiometric at room temperature (i.e. reduced species are found); in both cases the iron below presents an oxidized component. The addition of an intermediate 1 nm thick gold layer is not enough to protect the underlying film from oxidation and seems to allow iron interdiffusion towards the surface: here a model is proposed which assumes

that gold forms islands on iron, allowing the latter to be in contact with TiO_2 and showing again oxidation and interdiffusion, as observed on the TiO_2/Fe system.

For what future developments concern, once an efficient shielding for iron against oxidation is obtained, it will be possible to dope the titanium dioxide film with cobalt ions and to study its magnetic behavior.

Indice

Elenco delle figure	viii
Introduzione	1
1 Ossido di titanio: caratteristiche e applicazioni	3
1.1 Struttura cristallina e stati di valenza	3
1.2 Esempi di analisi di film sottili di TiO_2	5
1.2.1 Crescita e caratterizzazione di TiO_2 su $\text{Cu}(001)$	6
1.2.2 Crescita e caratterizzazione di TiO_2 su $\text{Pt}(111)$	9
1.3 TiO_2 nelle applicazioni fotovoltaiche	10
1.3.1 Celle solari (di Grätzel) sintetizzate a colorante	10
1.3.1.1 Caratteristiche dell'ossido	11
1.3.1.2 Caratteristiche del colorante	12
1.3.2 Celle balistiche di McFarland e Tang	15
1.3.2.1 Efficienza delle celle balistiche di McFarland e Tang	16
1.4 TiO_2 nelle applicazioni magnetiche	17
2 Spettroscopie elettroniche	20
2.1 Spettroscopia di fotoemissione	20
2.1.1 Il processo di fotoemissione	22
2.2 Spettroscopia di fotoemissione inversa	23
3 Apparato sperimentale	27
3.1 Sistema da ultra alto vuoto	27
3.1.1 Sistema di pompaggio	28

3.1.1.1	Pompe per il prevuoto	29
3.1.1.2	Pompe per l'alto vuoto	30
3.1.2	Sistema di misura del vuoto	31
3.2	Preparazione dei campioni	32
3.2.1	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>	33
3.2.2	Bilancia al quarzo	35
3.2.3	Diffrazione di elettroni a bassa energia	35
3.3	Attivazione del fotocatodo	37
3.4	Misura e analisi	39
3.4.1	Acquisizione degli spettri	40
3.4.2	Analizzatore emisferico	40
3.4.2.1	Note sulla risoluzione delle misure	43
3.4.3	Calcolo della concentrazione atomica	44
3.4.4	Sorgente di raggi X	45
3.4.5	Spettroscopia di fotoemissione a raggi ultravioletti	46
3.4.6	Spettroscopia di fotoemissione inversa	47
3.4.6.1	Ottica elettronica	48
3.4.6.2	Rivelatore di fotoni	49
4	I sistemi TiO₂/Au e TiO₂/Fe	50
4.1	Deposizione su oro	50
4.2	Deposizione su ferro	52
4.2.1	Preparazione del film di ferro	52
4.2.2	Deposizione di titanio in atmosfera di ossigeno a 300°C	54
4.2.3	Deposizione di titanio in atmosfera di ossigeno a temperatura ambiente	56
4.2.3.1	Analisi delle aree e calcolo dello spessore di ossido di ferro	57
4.2.3.2	Note sulla scomposizione dei picchi di ferro e titanio	63
4.3	Conclusioni	65
5	Il sistema TiO₂/Au/Fe	68

5.1	Preparazione del multistrato Au/Fe e prova di ossidazione	68
5.2	Deposizione di TiO ₂ su Au/Fe	69
5.3	Analisi delle intensità e calcolo dello spessore di ossido di ferro	72
	5.3.0.3 Note sulla scomposizione dei picchi di ferro e titanio	77
5.4	Conclusioni	78
A	Diminuzione dell'intensità per urti anelastici	81
B	Modelli di crescita	83
C	Notazione per le ricostruzioni superficiali	86
	Ringraziamenti	88
	Bibliografia	89

Elenco delle figure

1.1	Struttura delle celle unitarie di rutilo e anatasio.	4
1.2	Scostamento energetico dei picchi $2p$ del titanio.	6
1.3	Picchi XPS di ossigeno e titanio.	7
1.4	Modifiche nell'energia di legame.	8
1.5	Immagini LEED del sistema $\text{TiO}_2/\text{Cu}(001)$	8
1.6	Doppietti Ti $2p$	9
1.7	Schema di funzionamento di una DSC.	11
1.8	Immagine SEM di un film di TiO_2 [13].	12
1.9	Molecole di colorante usate per le celle solari ibride.	13
1.10	Valori percentuali dell'IPCE per i due coloranti [13].	15
1.11	Schema di funzionamento di una cella di McFarland e Tang.	16
1.12	Valori percentuali per l'IQE a diverse lunghezze d'onda [18].	17
1.13	Andamento della magnetizzazione.	19
2.1	Spettro XPS di un campione di Au/Fe.	21
2.2	Schema dei livelli energetici di campione e analizzatore	21
2.3	Rappresentazione schematica del fenomeno IPES.	24
2.4	Probabilità di transizione da banda di valenza a conduzione.	26
3.1	L'apparato sperimentale VESI.	28
3.2	Schema di funzionamento di una pompa rotativa [28].	29
3.3	Funzionamento di una pompa <i>scroll</i> [28].	30
3.4	Rappresentazione schematica delle pompe [26].	31
3.5	Schema di funzionamento di un vacuometro Penning [29].	32

3.6	Vacuometro di tipo Bayard-Alpert [26].	33
3.7	Schema semplificato di una cella di evaporazione per MBE.	34
3.8	Un esempio di immagine LEED.	36
3.9	Schema di un tipico apparato LEED.	37
3.10	Struttura a bande del GaAs nell'intorno del punto Γ	38
3.11	Deformazione delle bande in prossimità della superficie.	39
3.12	Esempio di sottrazione del fondo da uno spettro XPS.	41
3.13	Disegno tecnico del <i>Phoibos</i> 150.	42
3.14	Vista delle <i>slit</i> d'uscita dell'analizzatore.	43
3.15	Valori empirici per le lunghezze di attenuazione [31].	45
3.16	Spettro di Au 4 <i>f</i> prima e dopo la rimozione dei satelliti.	46
3.17	Esempio di spettro UPS acquisito su un campione di Fe(001).	47
3.18	Schematizzazione dell'ottica elettronica.	48
3.19	Schema del rivelatore di fotoni.	49
3.20	Banda passante del rivelatore di fotoni [34].	49
4.1	Immagine LEED della superficie Au(100) con ricostruzione (5×20).	51
4.2	Spettri di Ti 2 <i>p</i> cresciuto su oro.	52
4.3	Picco di O 1 <i>s</i> su Fe pulito ed esposto a 10, 20 e 30 L di ossigeno.	53
4.4	Immagine LEED della superficie di ferro esposta a 30 L di O ₂	53
4.5	Fotoemissione inversa risolta in spin.	54
4.6	Limite della banda di valenza.	55
4.7	Diminuzione del cammino degli elettroni.	56
4.8	Confronto fra acquisizioni a incidenza normale e radente.	56
4.9	Evoluzione del picco XPS di Ti 2 <i>p</i>	57
4.10	Shift in energia di Ti ⁴⁺	58
4.11	Evoluzione del picco XPS di Fe 2 <i>p</i>	58
4.12	Shift in energia di Fe ₃ O ₄	59
4.13	Fitting esponenziale dell'andamento delle aree di titanio.	59
4.14	Andamento del rapporto fra le concentrazioni di titanio.	60
4.15	Fitting esponenziale dell'andamento delle aree di ferro.	61
4.16	Composizione del picco Fe 2 <i>p</i>	62

4.17	Spessore dell'ossido di ferro in funzione dello strato di titanio deposto. . .	64
4.18	Scomposizione del doppietto $2p$ del ferro.	64
4.19	Scomposizione del doppietto $2p$ del titanio.	66
4.20	Attenuazione degli elettroni dal Fe.	67
5.1	Scansione XPS sul substrato di ferro pulito.	69
5.2	Doppietto $2p$ del ferro dopo l'esposizione a 180 L d'ossigeno.	70
5.3	Evoluzione del picco Ti $2p$	70
5.4	Evoluzione del picco Fe $2p$	71
5.5	Misura e analisi del doppietto Au $4f$	71
5.6	Shift del $2p_{3/2}$ di Ti^{4+}	72
5.7	Shift del $2p_{3/2}$ del ferro.	73
5.8	Rapporto fra le diverse componenti del titanio.	74
5.9	Composizione percentuale del picco del ferro.	75
5.10	Sviluppo del modello di crescita del sistema $TiO_2/Au/Fe$	75
5.11	Spessore dell'ossido di ferro.	76
5.12	Scomposizione del picco del titanio nell'ultima serie di deposizioni.	77
5.13	Fe $2p$	78
5.14	Ti $2p$	79
A.1	Strato infinitesimo a profondità x sotto la superficie.	81
A.2	Emissione da multistrato.	82
B.1	Modelli di crescita per film sottili.	83
B.2	Schema delle forze di superficie di un'isola sul substrato.	84
C.1	Ricostruzione (7×7) della cella unitaria del Si(111).	87

Introduzione

Il biossido di titanio (TiO_2) è un materiale molto utilizzato per applicazioni scientifiche e non. Fra gli altri, gli impieghi di questo materiale nei dispositivi fotovoltaici è quantomai d'attualità; è inoltre vasta la sua diffusione nel campo della ricerca su fotocatalisi, celle elettrochimiche, dispositivi elettronici organici. In aggiunta a questi impieghi, in seguito a drogaggio di ioni di metalli $3d$, esso è uno dei materiali più studiati per quanto riguarda gli ossidi magnetici diluiti, molto interessanti per le applicazioni nella spintronica.

Scopo di questa tesi è quello di dare una visione d'insieme sullo stato dell'arte in ambito scientifico per quanto riguarda il TiO_2 , per poi proseguire descrivendo nel dettaglio l'attività sperimentale svolta in laboratorio.

I risultati qui presentati sono frutto di esperimenti svolti presso il Dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano, in particolare al laboratorio di spettroscopia elettronica VESI. La struttura offre la possibilità di permettere la crescita e la misura dei campioni *in-situ*, ossia in camere a vuoto interconnesse, senza dover esporre all'atmosfera i materiali una volta preparati. Questo costituisce un aspetto fondamentale dal punto di vista sperimentale, dal momento che le tecniche di spettroscopia di fotoemissione utilizzate sono estremamente sensibili alla superficie (si indagano spessori fino a pochi strati atomici), per cui un campione che non sia mantenuto in ultra-alto vuoto (pressioni minori di 10^{-10} mbar) verrebbe in poco tempo ricoperto da materiali presenti nel fluido che lo circonda e non sarebbe più possibile indagarne la superficie.

L'attività svolta ha visto la crescita di TiO_2 in film sottili tramite epitassia da fasci molecolari su substrati metallici diversi, quindi la loro caratterizzazione tramite diffrazione di elettroni a bassa energia, spettroscopia di fotoemissione a raggi X, ultravioletti e spettroscopia di fotoemissione inversa (tecnica complementare alle prime due

che permette l'analisi degli stati elettronici liberi).

Nel primo capitolo vengono prese in considerazione alcune caratteristiche del materiale, per poi soffermarsi meglio su due tipi di celle solari: quelle cosiddette “a colorante” (di Grätzel) e le celle balistiche di McFarland e Tang; da ultimo si descriveranno brevemente anche alcuni risultati sperimentali riguardo l'impiego dell'ossido di titanio nell'elettronica di spin.

Nel secondo capitolo sono riportati alcuni accenni teorici al processo di fotoemissione su cui si basano le tecniche sperimentali utilizzate in laboratorio.

L'apparato sperimentale vero e proprio sarà descritto nel terzo capitolo, mentre i risultati conseguiti sui diversi campioni sono riportati nei due capitoli finali della tesi.

Capitolo 1

Ossido di titanio: caratteristiche e applicazioni

In questo capitolo si discuteranno alcuni aspetti teorici relativi all'ossido di titanio (TiO_2), in particolare la sua struttura e le sue proprietà elettroniche, insieme ad alcune delle principali applicazioni nell'ambito delle celle elettrochimiche e dei dispositivi magnetici.

1.1 Struttura cristallina e stati di valenza

Anche se, per via degli alti costi di estrazione, il titanio sotto forma di metallo è relativamente poco comune, il biossido di titanio (TiO_2) è economico e disponibile in grandi quantità, per cui largamente utilizzato in un certo numero di applicazioni di uso comune (ad esempio nelle vernici); l'ossido di titanio puro ha un indice di rifrazione molto alto e una dispersione ottica superiore al diamante. Lo stato di ossidazione più comune per il titanio è IV (4+), ma esistono anche cristalli a stato III (Ti_2O_3) e I (metallocarbonile). Il biossido di titanio cristallizza nella maggior parte dei casi in tre differenti strutture: rutilo (tetragonale, $a=b=4.584 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$, figura 1.1a), anatasio (tetragonale, $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$, figura 1.1b) e brookite (romboedrica, $a=5.436 \text{ \AA}$, $b=9.166 \text{ \AA}$, $c=5.135 \text{ \AA}$). Esistono altre strutture cristalline, ad esempio il TiO_2 cotunnite è stato sintetizzato in laboratorio ad alte pressioni ed è uno dei materiali più duri conosciuti [1], ma solo il rutilo e l'anatasio giocano un ruolo importante nelle applicazioni del TiO_2 e

sono state maggiormente studiate con tecniche sensibili alla superficie [2].

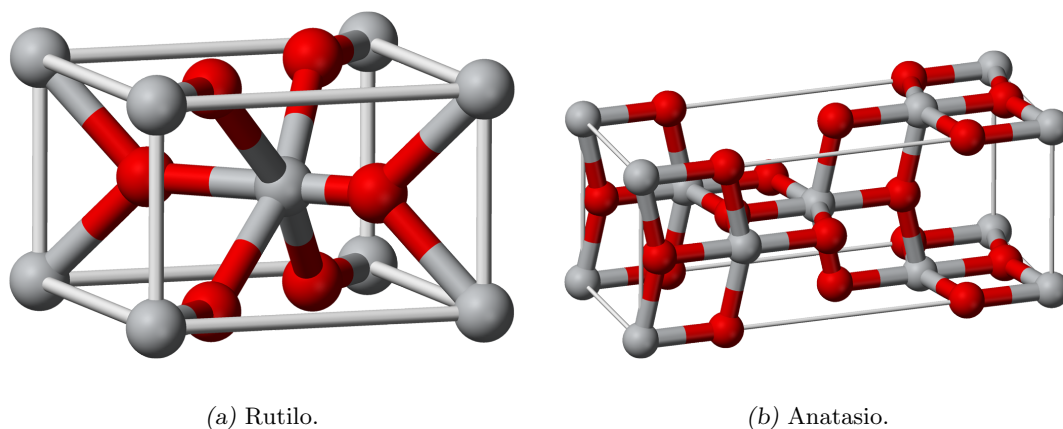


Figura 1.1: Struttura delle celle unitarie di rutilo e anatasio. Gli atomi di titanio sono in grigio, quelli d'ossigeno in rosso [3].

Sia il rutilo che l'anatasio sono sistemi tetragonali nelle cui celle unitarie ogni atomo di titanio è legato a sei atomi di ossigeno e ogni atomo di ossigeno a tre di titanio. Anche se la struttura complessiva è di tipo ottaedrico, in entrambi i casi è distorta, con due distanze interatomiche Ti-O leggermente più grandi delle altre quattro, e con alcuni angoli O-Ti-O diversi da 90° . Questo causa l'abbassamento del livello di simmetria (da gruppo O_h a D_{2h} per il rutilo e D_{2d} per l'anatasio) della struttura. In particolare, lo splitting del più basso livello molecolare non occupato (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [4].

In tabella 1.1 sono riassunte le principali proprietà di volume dell'ossido di titanio.

Il diagramma di fase titanio-ossigeno è molto ricco e contiene moltissime fasi stabili corrispondenti a diverse strutture del cristallo: ne consegue che il TiO_2 è facilmente riducibile. La riduzione di specie ossidate deriva da un certo numero di difetti presenti nel reticolo (vacanze di ossigeno), che agiscono da centri di donori, implicando un drogaggio di tipo n , e quindi alta conduttività elettronica [5]: è questo che rende praticabili, evitando effetti di caricamento del campione, gli esperimenti di fotoemissione elettronica di cui si parla in questa tesi.

Lo stato di ossidazione del titanio è intuibile da uno spettro di fotoemissione sugli orbitali di *core* a partire dall'energia di legame degli elettroni fotoemessi: essa varia a se-

Raggio atomico (nm)					
O		0.066 (covalente)			
Ti		0.146 (metallico)			
Raggio ionico (nm)					
O(2-)		0.14			
Ti(4+)		0.064			
Struttura cristallina	Sistema	Parametri reticolari (nm)			
		a	b	c	c/a
Rutilo	Tetragonale	0.4584	–	0.2953	0.644
Anatasio	Tetragonale	0.3733	–	0.937	2.51
Brookite	Romboedrico	0.5436	0.9166	0.5135	0.944
Densità (kg/m ³)					
Rutilo		4240			
Anatasio		3830			
Brookite		4170			

Tabella 1.1: Proprietà cristalline dell'ossido di titanio.

conda dei legami chimici in cui è coinvolto l'atomo di provenienza, per cui dalla posizione del picco è possibile risalire allo stato di valenza. Questo effetto si deve a un cambiamento nella schermatura della carica nucleare da parte degli elettroni dell'atomo; quando questo cede una parte dei suoi elettroni in un legame chimico, gli altri si riorganizzano, ma l'efficacia dello schermo sarà diminuita. Per questo, un elettrone appartenente a un orbitale profondo vede una carica nucleare netta maggiore rispetto al caso di atomo isolato e, di conseguenza, la sua energia di legame ne risulta aumentata in modulo. Tale variazione in energia è in genere dell'ordine di qualche eV, quindi al di sopra del limite di risoluzione degli spettri, tipicamente di 1 eV [6]. In figura 1.2 sono rappresentati i risultati sperimentali sugli elettroni $2p$ del titanio riportati da McCavish e Bennett [7]: l'esposizione a $1 \cdot 10^{-7}$ Torr di ossigeno per due ore provoca uno scostamento nel picco di circa 5 eV.

1.2 Esempi di analisi di film sottili di TiO₂

Dal momento che l'attività sperimentale descritta nei capitoli seguenti si è focalizzata sull'ossido di titanio in forma di film sottile, in questa sezione si prenderanno in

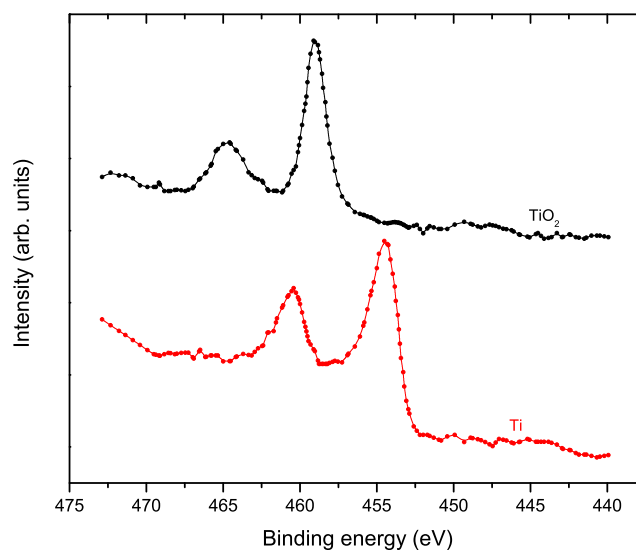


Figura 1.2: Scostamento energetico dei picchi $2p$ del titanio nel caso metallico e ossidato [7].

considerazione due casi tratti dalla letteratura di crescita e analisi di sistemi simili. Le tecniche di analisi saranno approfondite nei capitoli 2 e 3.

1.2.1 Crescita e caratterizzazione di TiO_2 su $\text{Cu}(001)$

Nel primo articolo a cui si fa riferimento vengono descritte la crescita e caratterizzazione di film sottili di ossido di titanio su $\text{Cu}(001)$ [8].

Prima delle deposizioni, il substrato di rame è stato sottoposto a ripetuti cicli di *sputtering* e *annealing* per minimizzare la presenza dei contaminanti superficiali, in seguito passivato con ossigeno (a 100°C) a una pressione di $1 \cdot 10^{-6}$ mbar per 10 minuti, ottenendo ricostruzione $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ (vedi appendice C).

Il titanio è stato evaporato con substrato mantenuto a 100°C in atmosfera di ossigeno e sono stati acquisiti spettri XPS dei picchi di Ti $2p$ e O $1s$ per diversi spessori depositati. I risultati sono riportati in figura 1.3 con lo spessore di titanio corrispondente (in *monolayers*).

Tutti i doppietti del titanio di figura 1.3 mostrano la presenza di satelliti a 13 eV dai picchi principali: questi satelliti sono stati fino ad ora osservati solo per composti in cui il titanio ha valenza IV. Un altro parametro che può essere collegato alla stechiometria

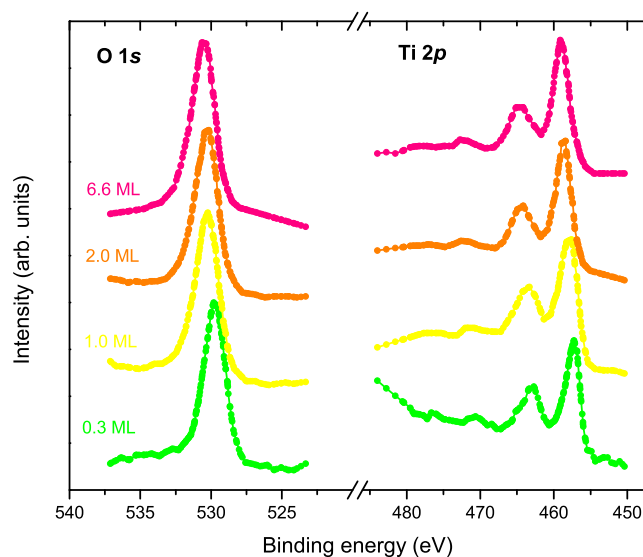


Figura 1.3: Picchi XPS di ossigeno e titanio per diversi *coverage* del substrato [8].

dell'ossido è lo *splitting* fra $\text{Ti } 2p_{3/2}$ e $\text{Ti } 2p_{1/2}$ di 5.6 eV, costante per tutti gli spettri e in accordo con quanto si trova per il biossido di titanio.

Si nota un lieve cambiamento, nel corso delle deposizioni, nelle energie di legame dei fotoelettroni (figura 1.4): durante gli stadi iniziali di crescita i valori per il picco $\text{Ti } 2p_{3/2}$ sono centrati intorno a 457.3 eV, vicino al valore di letteratura riportato per il titanio 3+ (Ti_2O_3). Aumentando lo spessore del titanio il picco subisce uno *shift* tendendo al valore di 459.0 eV del titanio 4+ (TiO_2).

Il picco dell'ossigeno 1s segue un andamento simile a quello del titanio $2p_{3/2}$, ma l'aumento di energia di legame è più contenuto.

Nel corso dell'esperimento sono state acquisite anche immagini LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) per tre diversi spessori del film di ossido di titanio. Per valori < 0.5 ML di titanio depositato l'immagine presenta la ricostruzione del substrato di rame insieme a una struttura attribuita a una fase rettangolare del TiO_2 (figura 1.5a). Per circa 0.5 ML di titanio depositati la forma della cella dell'ossido di titanio è definita quasi-esagonale (figura 1.5b), mentre ad alti *coverage* il LEED presenta la figura tipica di una fase esagonale (figura 1.5c).

Gli autori interpretano questi dati come segue: la cella unitaria rettangolare che

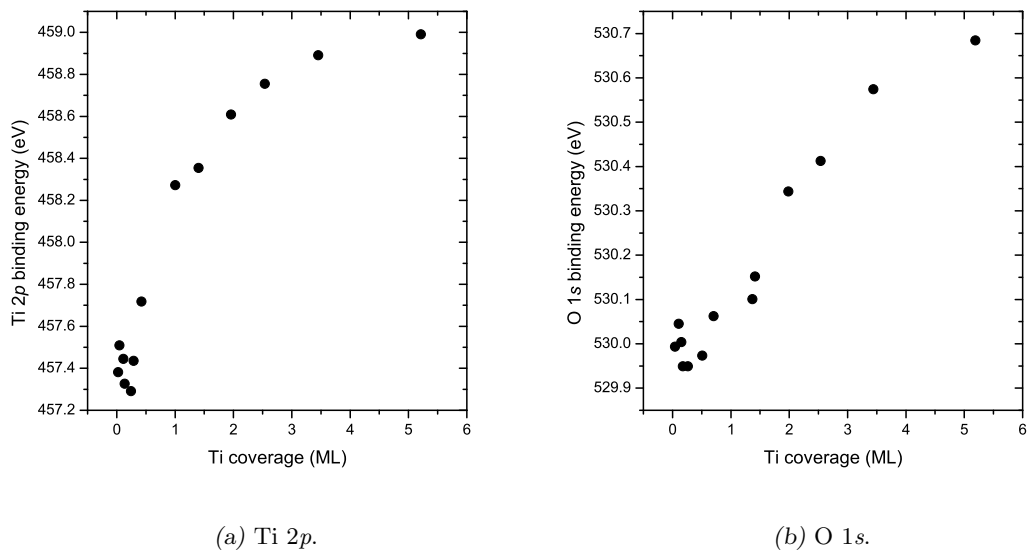


Figura 1.4: Modifiche nell'energia di legame degli elettroni 2p del titanio e 1s dell'ossigeno in funzione dello spessore dello strato di titanio [8].

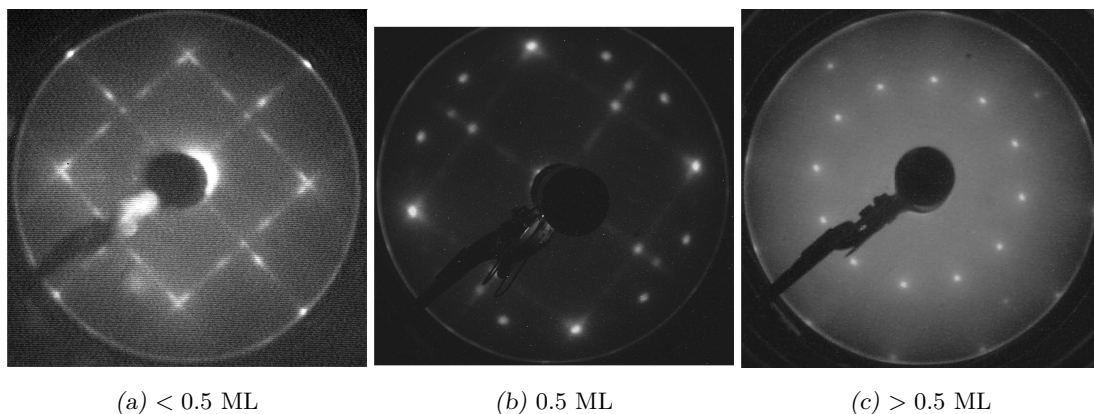


Figura 1.5: Immagini LEED del sistema $\text{TiO}_2/\text{Cu}(001)$ per diversi *coverage* di titanio [8].

si forma per bassi spessori di titanio depositato sembra strettamente collegata al tipo di ricostruzione della superficie del substrato di rame saturato con ossigeno. All'opposto, per spessori molto alti del film, la fase esagonale si ha per la formazione di isole di vario spessore. A spessori intermedi, quella denominata come fase quasi-esagonale consiste di *trilayer* O-Ti-O di piani atomici ad alto impaccamento.

1.2.2 Crescita e caratterizzazione di TiO_2 su $\text{Pt}(111)$

Il secondo lavoro riassunto vede la crescita e caratterizzazione tramite XPS di film di ossido di titanio su un substrato di platino $\text{Pt}(111)$ [9].

I film sono stati cresciuti evaporando titanio in atmosfera reattiva di ossigeno, riscaldando il campione a 300°C al termine di ogni deposizione di 0.5 ML. Successivamente alla deposizione di 3.0 ML, un campione è stato riscaldato a 575°C con una pressione di $p = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar di O_2 e un altro, per confronto, è stato portato a 750°C in vuoto.

I relativi risultati delle misure XPS sono riportati in figura 1.6: in seguito all'*annealing* in ossigeno il titanio presenta stato di valenza IV, come ci si aspetta per un film stechiometrico di TiO_2 ; nel caso di *annealing* in vuoto, invece, si nota la presenza di specie 3+, per cui gli autori calcolano una stechiometria $\text{TiO}_{1.77}$.

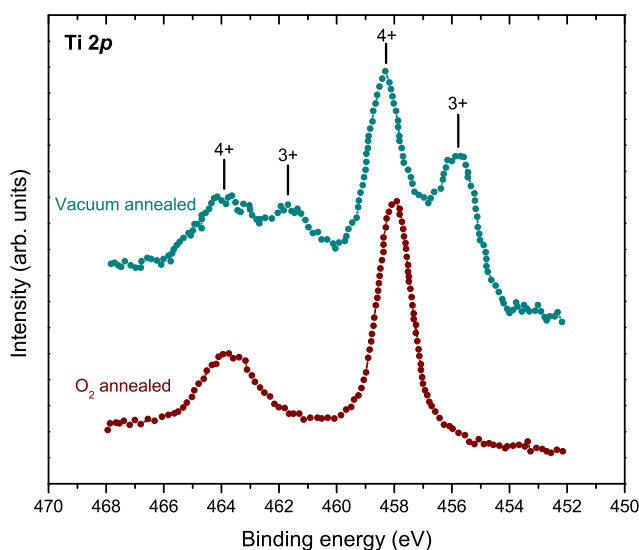


Figura 1.6: Doppieetti $\text{Ti } 2p$ per campioni riscaldati in vuoto e in atmosfera di ossigeno [9].

Un ulteriore aspetto evidenziato nell'articolo riguarda la decrescita del segnale XPS del titanio al crescere della temperatura di *annealing*: si ipotizza che all'interfaccia TiO_2/Pt si formi uno strato di Ti_2O_3 puro (stato di valenza III del titanio) e che gli atomi di titanio non legati all'ossigeno formino legami con il platino, favorendo l'interdiffusione del film nel substrato. Con l'aumento della temperatura di riscaldamento (oltre

i 500°C) il titanio “sprofonda” nel platino facendo riportare un sempre minor numero di fotoconteggi nella misura di spettroscopia.

1.3 TiO₂ nelle applicazioni fotovoltaiche

L'ossido di titanio è ad oggi molto studiato per il suo impiego nelle celle solari ibride, anche dette “a colorante” (DSCs, *Dye-sensitized Solar Cells*): esse sono state introdotte nel 1991 da O'Regan e Grätzel [10] e si distinguono dalle celle convenzionali a giunzione *p-n* per il fatto che qui i processi di conversione e trasporto avvengono in due materiali diversi (nelle altre, lo stesso materiale, generalmente silicio, assolve entrambe le funzioni). La conversione da fotone in elettrone si ha grazie al materiale organico, il colorante, mentre il trasporto della carica avviene in materiali inorganici, un semiconduttore ad ampia *gap* (TiO₂) e un elettrolita. La separazione dei due processi è ciò che permette di ottimizzare i due materiali in direzioni diverse, ciascuno secondo la sua specifica funzione. Al contrario, per le celle a giunzione *p-n* si deve fare in modo di avere buone proprietà di generazione e trasporto contemporaneamente, il che porta inevitabilmente a dover raggiungere un compromesso [11].

1.3.1 Celle solari (di Grätzel) sintetizzate a colorante

Lo schema di funzionamento tipico di una DSC è schematizzato in figura 1.7.

La parte principale del sistema è costituita da un film di ossido di titanio ricoperto da un *monolayer* di colorante: quando un fotone dall'esterno viene assorbito, un elettrone passa dall'orbitale HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) al LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) del colorante. Dato che si fa in modo di far coincidere il LUMO con il limite della banda di conduzione del TiO₂, l'elettrone eccitato viene trasferito al solido, attraverso cui diffonde per arrivare al vetro conduttivo, e da qui al catodo.

Il circuito si chiude quando dal catodo, l'elettrone si ricombina con la lacuna rimasta nel colorante attraverso una reazione di ossido-riduzione che avviene nella soluzione elettrolitica in cui è presente una coppia *redox* I⁻/I₃⁻.

Il potenziale che si genera corrisponde alla differenza tra il quasi-livello di Fermi degli elettroni nel TiO₂ e il potenziale *redox* dell'elettrolita. Nel suo complesso, il dispositi-

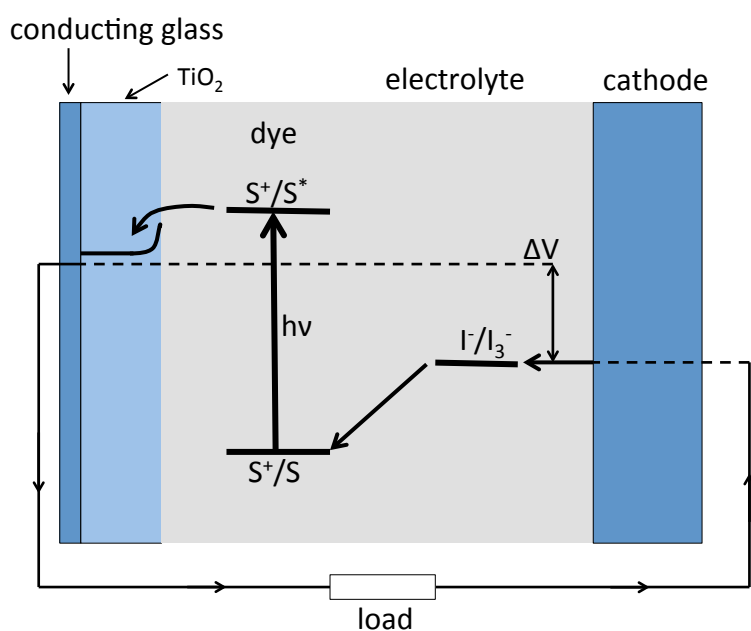


Figura 1.7: Schema di funzionamento di una DSC.

vo genera corrente elettrica a partire dalla luce senza subire trasformazioni chimiche permanenti [12].

1.3.1.1 Caratteristiche dell'ossido

Per molto tempo le celle fotoelettrochimiche non sono state sfruttate in applicazioni pratiche per via del valore estremamente basso dell'efficienza di conversione (sotto l'1%): questo è dato principalmente dalla scarsa raccolta di luce da parte dello strato di colorante. Su una superficie liscia, infatti, uno strato monomolecolare assorbe meno dell'1% della luce monocromatica incidente, e, in generale, i tentativi di aggirare il problema impiegando strati più spessi di colorante non sono andati a buon fine.

L'alternativa è quella di aumentare la rugosità del semiconduttore così da aumentarne l'area superficiale e quindi permettere a un maggior numero di molecole di colorante di entrare a contatto con il TiO_2 e con l'elettrolita [10].

La ragione per cui l'ossido di titanio risulta particolarmente adeguato per queste celle sta nel fatto che tende a crescere in film caratterizzati da alta rugosità superficiale,

permettendo l'ottimizzazione del processo di raccolta dei fotoni incidenti.

La figura 1.8 mostra un'immagine al microscopio a scansione di elettroni di un film di TiO₂ depositato su vetro conduttivo. Lo spessore del film è tipicamente di 5 – 20 μm e la sua porosità di circa 50 – 65%, con una dimensione media dei pori di 15 nm [13].

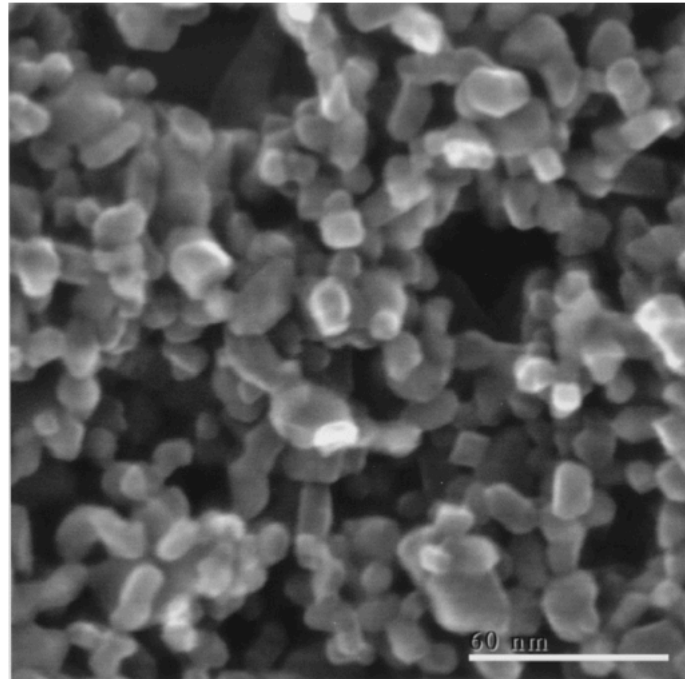


Figura 1.8: Immagine SEM di un film di TiO₂ [13].

1.3.1.2 Caratteristiche del colorante

In una cella di Grätzel il colorante ricopre un ruolo fondamentale: è infatti l'elemento che permette di effettuare la conversione fotone-elettrone e perciò in parte responsabile dell'efficienza complessiva del sistema.

Il colorante ideale dovrebbe possedere i seguenti requisiti:

- ▷ deve essere in grado di assorbire tutta la luce fino a una lunghezza d'onda di soglia di circa 900 nm (tale è il limite ottimale in cui l'efficienza di conversione raggiunge il suo massimo del 33%);
- ▷ deve contenere gruppi carbossilici o fosfonati perché si ancori facilmente alla superficie dell'ossido;

- ▷ per raggiungere efficienze quantiche vicine all'unità, il suo primo stato non occupato (LUMO) deve allinearsi nel miglior modo possibile al limite della banda di conduzione del TiO₂ affinché si minimizzino le perdite energetiche dovute al trasferimento di elettroni;
- ▷ il suo potenziale di ossido-riduzione deve essere abbastanza alto così che il colorante possa essere rigenerato tramite il cedimento di un elettrone dall'elettrolita;
- ▷ deve essere sufficientemente stabile da sopportare 10⁸ cicli corrispondenti a circa 20 anni di esposizione alla luce naturale.

Sempre tenendo presente la stabilità della cella, nel corso degli anni la ricerca ha compiuto numerosi sforzi per arrivare a sintetizzare un materiale che aderisca il più possibile ai requisiti menzionati. Attualmente i più utilizzati sono due coloranti basati su rutenio e altri gruppi chimici, la cui struttura molecolare è mostrata in figura 1.9.

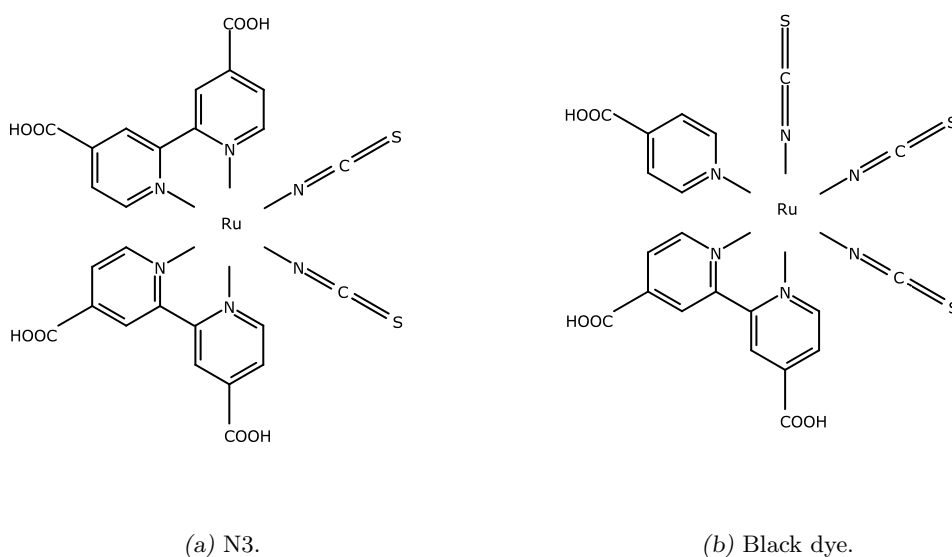


Figura 1.9: Rappresentazione delle molecole di colorante usate per le celle solari ibride.

Il primo, noto come N3 (figura 1.9a), ha due massimi di assorbimento a 518 e 380 nm; la transizione ottica ha carattere MLCT (*Metal-to-Ligand Charge Transfer*), ossia l'eccitazione provoca il trasferimento di un elettrone dal metallo all'orbitale π^* del gruppo carbossilico che si lega alla superficie del semiconduttore, da cui è rilasciato in meno di 100 femtosecondi alla banda di conduzione del TiO₂ (efficienza quantica $\simeq 1$) [13].

Il secondo (figura 1.9b), scoperto solo più recentemente, è detto *black dye* e differisce dall'N3 per una risposta in un intervallo leggermente più ampio di lunghezze d'onda [14].

Per giudicare il funzionamento di una cella e fare paragoni fra i diversi materiali impiegabili nella costruzione, si introducono una serie di parametri atti a valutare l'efficienza di conversione di energia.

L'efficienza globale di una DSC è definita come

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{IN}} \quad (1.1)$$

In cui P_{IN} è la densità di radiazione solare incidente, I_{SC} e V_{OC} la corrente di corto circuito e la tensione di circuito aperto rispettivamente, e FF il *fill factor*:

$$FF = \frac{I_{MAX} \cdot V_{MAX}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (1.2)$$

con I_{MAX} e V_{MAX} i massimi di corrente e tensione raggiungibili in condizioni di funzionamento [13, 15]. I valori massimi attuali dell'efficienza di queste celle sono fra il 10 e il 12%.

Un'altra quantità a cui si fa spesso riferimento per caratterizzare questi dispositivi è l'efficienza di conversione fotone-corrente (IPCE, *Incident Photon to current Conversion Efficiency*):

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \cdot \eta_{reg} \cdot \phi_{inj} \cdot \eta_{coll} \quad (1.3)$$

le cui componenti sono illustrate di seguito [16].

LHE (*Light Harvesting Efficiency*) rappresenta l'efficienza di raccolta della luce: supponendo un film di TiO₂ di spessore d , la LHE si ricava come

$$LHE = 1 - 10^{-\alpha d} \quad (1.4)$$

con α l'inverso della lunghezza di assorbimento nel semiconduttore.

Nella relazione 1.3 compaiono inoltre η_{reg} , efficienza di rigenerazione del colorante, ϕ_{inj} , efficienza quantica di iniezione di un elettrone dallo stato eccitato del colorante alla banda di conduzione dell'ossido, e η_{coll} , efficienza di raccolta degli elettroni, calcolabile dalla 1.5:

$$\eta_{coll} = \frac{1}{1 + \tau_{trans}/\tau_{rec}} \quad (1.5)$$

con τ_{trans} e τ_{rec} le costanti di tempo rispettivamente per il trasporto e la ricombinazione [17].

In figura 1.10 sono confrontati i valori IPCE per i due diversi tipi di colorante descritti sopra e si può vedere come l'IPCE relativo al *black dye* si estenda per circa 100 nm nella regione dell'infrarosso oltre quello dell'N3.

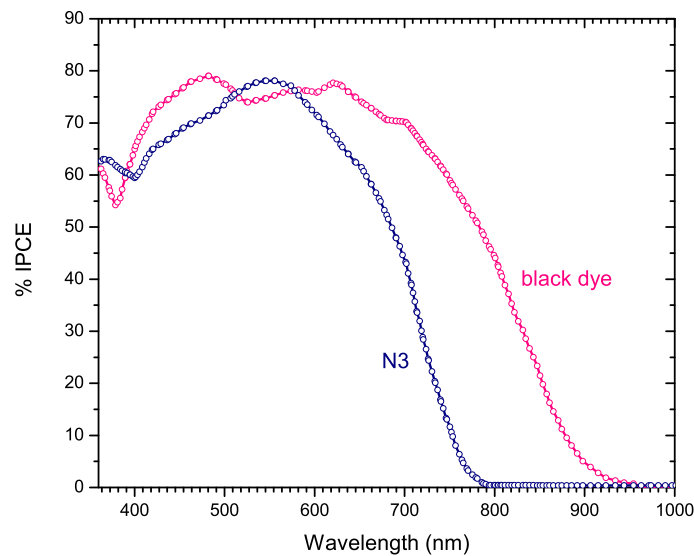


Figura 1.10: Valori percentuali dell'IPCE per i due coloranti [13].

1.3.2 Celle balistiche di McFarland e Tang

Una delle limitazioni nell'efficienza delle DSC è il non perfetto accoppiamento dell'elettrolita con il colorante, con conseguenti perdite di circa 6-7% nell'efficienza globale.

Una soluzione alternativa è stata presentata nel 2003 da McFarland e Tang [18]: la cella è composta da una struttura multistrato in cui il colorante è depositato su un film di 10-50 nm di oro, a sua volta cresciuto su uno strato di 200 nm di TiO₂ su contatto ohmico (di titanio puro). L'oro e l'ossido di titanio sono scelti così da formare una barriera Schottky all'interfaccia (ϕ in figura 1.11, circa 0.9 V), mentre il colorante deve avere un livello eccitato al di sopra di questa barriera.

Il funzionamento è illustrato in figura 1.11:

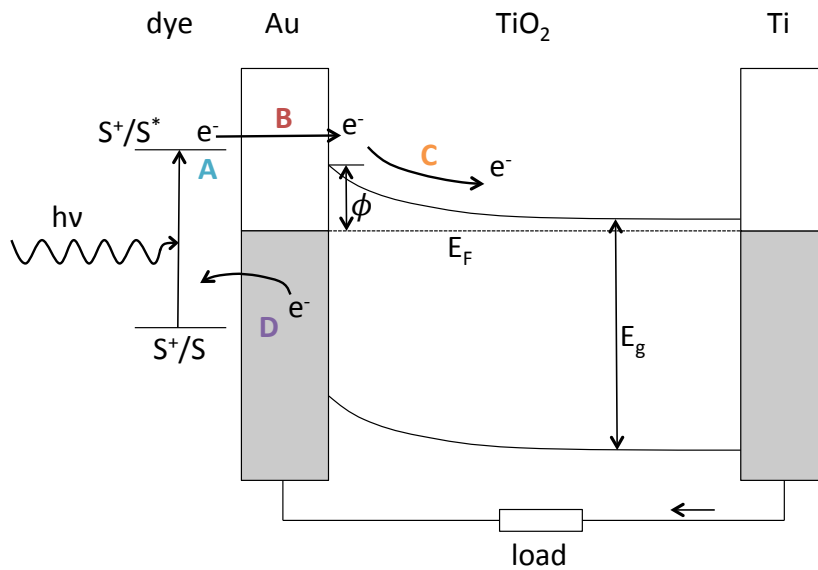


Figura 1.11: Schema di funzionamento di una cella di McFarland e Tang.

- A. l'assorbimento di un fotone avviene nel colorante, eccitandolo dallo stato S allo stato S*;
- B. gli elettroni eccitati del fotorecettore vengono iniettati nel metallo, dove viaggiano balisticamente a un'energia ε_e sopra il livello di Fermi, E_F ;
- C. supponendo che ε_e sia maggiore dell'altezza della barriera Schottky, ϕ , e che il libero cammino medio dei portatori sia maggiore dello spessore del metallo, gli elettroni attraversano lo strato d'oro ed entrano nella banda di conduzione del TiO₂, a loro volta raccolti dal contatto ohmico;
- D. il colorante è riportato al suo stato non eccitato con il trasferimento di un elettrone dal metallo adiacente.

1.3.2.1 Efficienza delle celle balistiche di McFarland e Tang

Come nel caso delle celle di Grätzel, anche per le celle balistiche di McFarland e Tang esistono parametri di merito a cui ci si affida per valutarne il funzionamento.

La fotocorrente $j(\varepsilon_\gamma)$ prodotta a partire da un fascio monocromatico di fotoni, $F(\varepsilon_\gamma)$, è determinata principalmente dall'efficienza di raccolta della luce e dall'efficienza quan-

tica interna (IQE, *Internal Quantum Efficiency*), che rappresenta il numero di elettroni per fotone assorbito:

$$j(\varepsilon_\gamma) = F(\varepsilon_\gamma) \eta_\gamma(\varepsilon_\gamma) IQE(\varepsilon_\gamma) \quad (1.6)$$

in cui $\eta_\gamma(\varepsilon_\gamma)$ è l'efficienza di assorbimento di un fotone ad energia ε_γ e

$$IQE(\varepsilon_\gamma) = \int_0^{\varepsilon_\gamma} \eta_{CM}(\varepsilon_\gamma, \varepsilon_e) \eta_{MS}(\varepsilon_e) \eta_S d\varepsilon_e \quad (1.7)$$

con $\eta_{CM}(\varepsilon_\gamma, \varepsilon_e)$ la probabilità che un evento di assorbimento si traduca nell'iniezione di un elettrone nel metallo a un'energia ε_e più alta del livello di Fermi; $\eta_{MS}(\varepsilon_e)$ l'efficienza di trasporto della carica attraverso il film di metallo nel semiconduttore, e η_S l'efficienza di raccolta della carica nel TiO₂.

I valori trovati dagli autori per l'IQE sono mostrati nel grafico di figura 1.12.

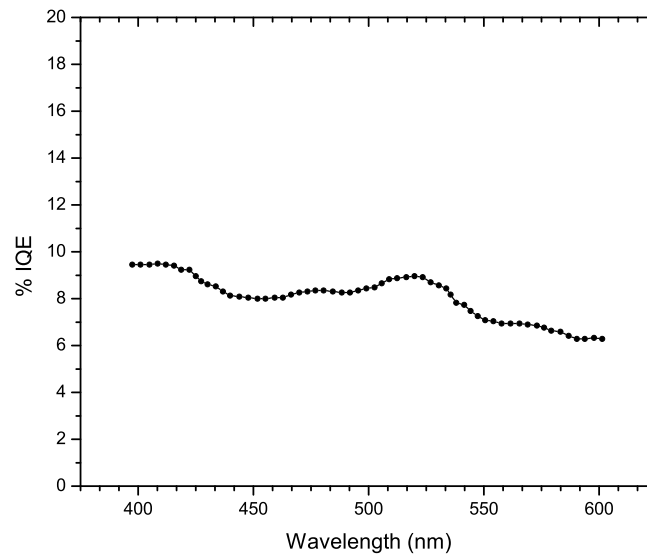


Figura 1.12: Valori percentuali per l'IQE a diverse lunghezze d'onda [18].

1.4 TiO₂ nelle applicazioni magnetiche

Un'altra interessante applicazione dei film sottili di ossido di titanio si ritrova nell'ambito dell'elettronica di spin, o spintronica. Questa disciplina si basa sullo spin degli elettroni, oltre che sulla loro carica elettrica, per processare e immagazzinare informazioni nei dispositivi di ultima generazione.

Di particolare interesse per l'argomento trattato in questa tesi sono i semiconduttori magnetici diluiti, considerati promettenti per questo tipo di applicazioni. Con lo scopo di ottenere una risposta magnetica nei non metalli, è stato studiato il comportamento dei materiali semiconduttori, ma la ricerca ha dimostrato che questo è apprezzabile con drogaggio di ioni di metalli *3d* solo a temperature molto basse [19]. I cosiddetti ossidi magnetici diluiti (DMO, *Diluted Magnetic Oxides*) mostrano proprietà magnetiche anche a temperature non criogeniche e per questo costituiscono una valida soluzione al problema.

Il sistema Co_xTiO_{2-x} (ossido di titanio drogato con ioni di cobalto) è stato inizialmente analizzato da Matsumoto et al. [20] e Chambers et al. [21]: in entrambi i casi sono stati cresciuti film sottili tramite epitassia da fasci molecolari, i campioni quindi caratterizzati tramite MOKE (*Magneto-Optic Kerr Effect*), VSM (*Vibrating Sample Magnetometry*) e SQUID (*scanning Superconducting QUantum Interference Device*) e i risultati riportati mostrano che è possibile tracciare un ciclo di isteresi del campione a livelli di drogaggio molto bassi ($x < 0.08$).

In figura 1.13 è riportato come esempio l'andamento della magnetizzazione (normalizzata al numero di atomi di cobalto) in funzione del campo applicato, H: il momento di saturazione si trova per $1.26 \mu_B/\text{Co}$, paragonabile al valore di $1 \mu_B/\text{Co}$, momento atteso per lo stato $S=1/2$ di Co(II).

Il fatto che gli atomi di cobalto possano aggregarsi in fase di crescita e formare dei *cluster* (quindi falsando le misure magnetiche sul TiO₂) è tutt'ora oggetto di dibattito all'interno della comunità scientifica. Sebbene esistano tecniche di microscopia elettronica (sia in trasmissione che a scansione di sonda) in grado di risolvere le immagini su scala atomica, in diverse pubblicazioni si parla dell'impossibilità di escludere la presenza di aggregati di cobalto [22].

A questo proposito, il lavoro di Punnoose et al. [23] suggerisce un metodo più affidabile per verificare l'omogeneità del drogaggio: dato che la temperatura di bloccaggio (T_B) delle nanoparticelle di cobalto mostra cambiamenti da circa 15 K per dimensioni di 1.8 nm a circa 50 K per 4.4 nm, uno studio magnetico a bassa temperatura può fornire l'evidenza della formazione di *cluster*.

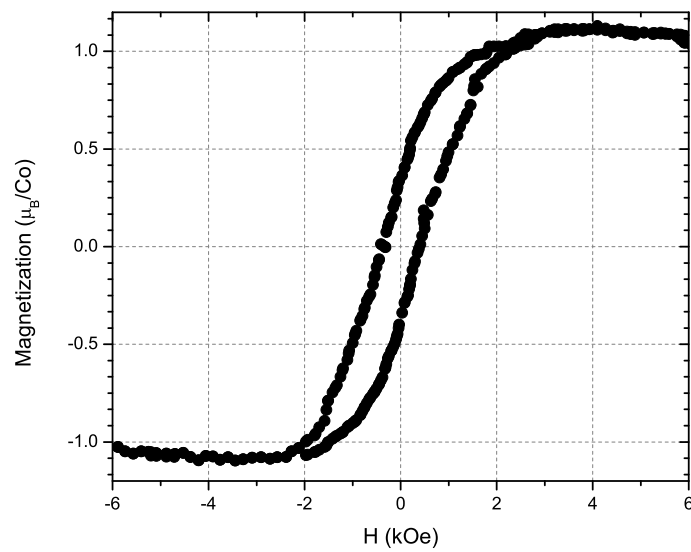


Figura 1.13: Andamento della magnetizzazione per il campione di TiO_{2-x} drogato Co [21].

Nonostante l'eventuale formazione di *cluster* di cobalto, però, è stata prevista teoricamente la possibilità di ottenere una risposta di tipo magnetico anche da parte di materiali semiconduttori (a temperature relativamente alte) tramite il modello di Zener per il ferromagnetismo [24].

Capitolo 2

Spettroscopie elettroniche

In questo capitolo si prenderanno in considerazione gli aspetti teorici delle tecniche di analisi usate in laboratorio, spettroscopia di fotoemissione e di fotoemissione inversa.

2.1 Spettroscopia di fotoemissione

La spettroscopia di fotoemissione (*PhotoEmission Spectroscopy*, PES) è una delle tecniche principali che permettono di indagare la composizione delle superfici dei materiali e da cui sono ricavabili anche i tipi di legami atomici che si formano (figura 2.1). Essa si basa sull'effetto fotoelettrico: un fascio monocromatico di fotoni viene fatto incidere sul campione da studiare; il fascio, penetrando nel materiale, trasferisce tutta (o in parte) la sua energia agli elettroni. Se il trasferimento energetico è sufficiente, alcuni elettroni possono fuoriuscire dal materiale con un'energia cinetica caratteristica dello stato di legame che occupavano nell'atomo. Non tutti gli elettroni eccitati riescono ad essere emessi, dato che lungo il cammino possono subire urti anelastici che li rallentano: per questo la spettroscopia permette un'indagine di superficie, fino a uno spessore di qualche nanometro.

Una volta emessi, gli elettroni devono essere raccolti e analizzati in base all'energia cinetica che possiedono: dalla conoscenza della funzione lavoro dell'analizzatore è possibile risalire all'energia di legame, secondo lo schema illustrato in figura 2.2.

Campione e analizzatore sono in contatto elettrico, per cui il livello di Fermi (E_F) è uguale nei due sistemi. Ciò che caratterizza i due materiali sono le funzioni lavoro

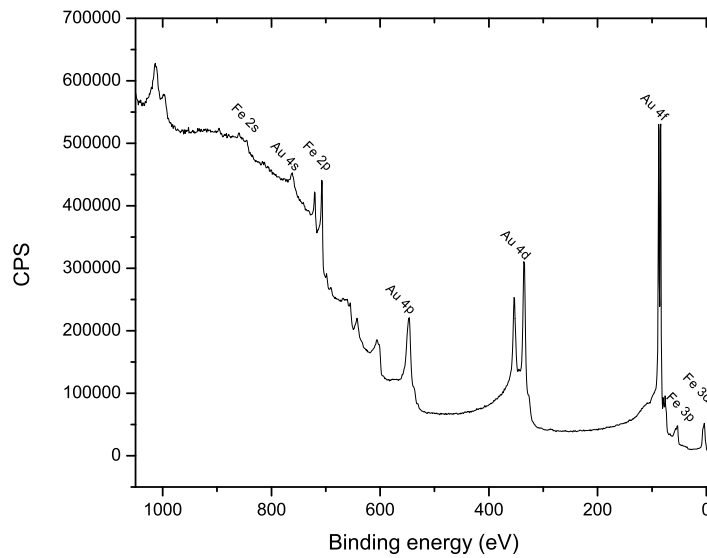


Figura 2.1: Spettro XPS di un campione di ferro ricoperto da uno strato sottile d'oro.

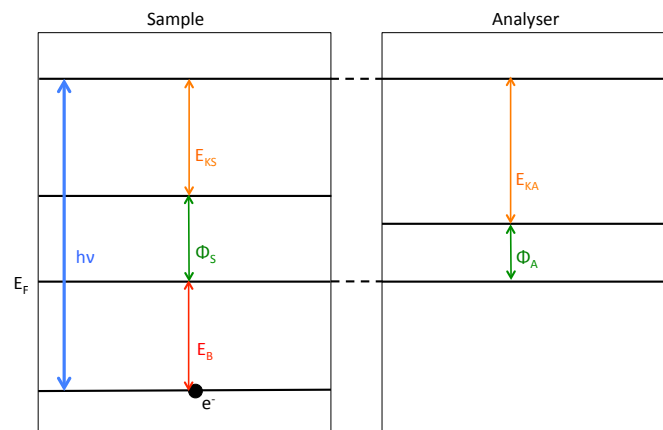


Figura 2.2: Schema dei livelli energetici di campione e analizzatore

(ϕ_S nel campione e ϕ_A nell'analizzatore), ossia le barriere che l'elettrone deve superare per poter essere emesso dalla superficie; E_{KS} e E_{KA} rappresentano l'energia cinetica posseduta dall'elettrone rispettivamente nel campione e nell'analizzatore. Infine E_B è l'energia di legame dell'elettrone nel materiale, mentre $h\nu$ rappresenta l'energia del fotone X incidente.

Dato lo schema in figura 2.2 è semplice ricavare la relazione che lega energia del

fotone con energia di legame (BE , *Binding Energy*) riferita all'energia di Fermi $E_F=0$:

$$E_B = -(h\nu - E_{KA} - \phi_A) \quad (2.1)$$

Conoscendo $h\nu$ e ϕ_A e misurando E_{KA} è così possibile risalire all'energia di legame caratteristica dell'atomo da cui è stato emesso l'elettrone.

2.1.1 Il processo di fotoemissione

Per descrivere il processo di fotoemissione in modo rigoroso ci si dovrebbe riferire al metodo *one-step*, in cui il fenomeno di un elettrone che viene rimosso dal suo stato legato all'interno del solido e compie un certo percorso per arrivare all'analizzatore viene considerato nel suo complesso secondo le leggi della meccanica quantistica.

Un metodo meno rigoroso, ma più immediato da capire è il cosiddetto modello *three-step* [25], in cui il processo è suddiviso in tre parti considerate fra loro indipendenti:

1. eccitazione di un elettrone da uno stato legato iniziale a uno finale non legato dentro il materiale;
2. propagazione dell'elettrone eccitato verso la superficie;
3. attraversamento della superficie da parte dell'elettrone.

Entro questo modello, la probabilità totale di avere un elettrone emesso dalla superficie è data dal prodotto delle probabilità che si verifichi ognuno degli *step* sopra elencati.

La probabilità che si verifichi un'eccitazione (primo punto) è data dalla regola d'oro di Fermi e dà una corrente, relativa al singolo evento, all'interno del materiale che segue questo andamento (supponendo che il vettore d'onda \mathbf{k} non cambi):

$$I^{int}(E, h\nu, \mathbf{k}) \propto \sum_{f,i} m_{fi} f(E_i) \delta(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - h\nu) \delta(E - E_f(\mathbf{k})) \quad (2.2)$$

in cui m_{fi} è la massa ridotta dell'elettrone, $f(E_i(\mathbf{k}))$ la funzione di Fermi che assicura di trovare uno stato occupato all'energia iniziale della transizione, la prima delta impone che la differenza di energia tra stato finale e iniziale sia pari all'energia data dal fotone incidente, e la seconda delta che l'energia finale dell'elettrone sia pari a quella con cui verrà rivelato dall'analizzatore (E_{KA}).

La probabilità al punto 2 riguarda il cammino dell'elettrone attraverso il solido verso la superficie: essa dipende dal libero cammino medio anelastico (IMFP, *Inelastic Mean Free Path*) $\lambda(E, \mathbf{k})$ della particella nel materiale ed è responsabile del carattere sensibile alla superficie della spettroscopia (λ si trova nell'intervallo di valori entro circa 2-3 nanometri). Questo punto è trattato più in particolare nell'appendice A.

Il terzo e ultimo *step* vede l'elettrone, arrivato in prossimità della superficie, attraversarla.

La trasmissione può essere trattata imponendo la continuità della funzione d'onda dell'elettrone all'interno del solido (onda di *Bloch*) e quella all'esterno (funzione d'onda per l'elettrone libero): la componente parallela del vettore d'onda \mathbf{k} si deve conservare

$$\mathbf{k}_{\parallel}^{ext} = \mathbf{k}_{\parallel}^{int} + \mathbf{G}_{\parallel} \quad (2.3)$$

in cui $\mathbf{k}_{\parallel}^{ext}$ e $\mathbf{k}_{\parallel}^{int}$ sono le componenti parallele dei vettori d'onda rispettivamente all'esterno e all'interno del materiale, e \mathbf{G}_{\parallel} è un generico vettore del reticolo reciproco superficiale.

Il terzo punto ha quindi un contributo pari a

$$T(E, \mathbf{k})\delta(\mathbf{k}_{\parallel}^{int} + \mathbf{G}_{\parallel} - \mathbf{k}_{\parallel}^{ext}) \quad (2.4)$$

in cui $T(E, \mathbf{k})$ rappresenta un coefficiente positivo minore di 1 che tiene conto del fatto che il vettore d'onda abbia la giusta direzione (ovvero, che la particella stia effettivamente viaggiando verso la superficie).

In totale, la corrente elettronica uscente dal materiale che si ottiene dal modello *three-step* risulta essere:

$$I^{ext}(E, h\nu, \mathbf{k}_{\parallel}^{ext}) \propto \sum_{f,i} m_{fi} f(E_i(\mathbf{k})) \delta(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - h\nu) \delta(E - E_f(\mathbf{k})) \times \delta(\mathbf{k}_{\parallel}^{int} + \mathbf{G}_{\parallel} - \mathbf{k}_{\parallel}^{ext}) \lambda(E(\mathbf{k})) T(E, \mathbf{k}_{\parallel}) \quad (2.5)$$

2.2 Spettroscopia di fotoemissione inversa

La spettroscopia di fotoemissione inversa (IPES, *Inverse PhotoEmission Spectroscopy*) è generalmente utilizzata per indagare la banda di conduzione dei campioni, più precisamente i primi stati sopra il livello di Fermi.

Al contrario dell'UPS, in cui l'intervallo di energia della funzione lavoro del campione non risulta accessibile all'analisi (l'elettrone non riuscirebbe a superare la barriera di potenziale per uscire dal solido), qui la barriera da superare è costituita dalla funzione lavoro della sorgente di elettroni che, come si vedrà in seguito, può essere diminuita fino ad annullarsi grazie ad un'adeguata preparazione della superficie del fotocatodo.

Il fenomeno della fotoemissione inversa si può considerare come l'inverso temporale di quella diretta (anche se questa descrizione non è del tutto corretta, si veda più avanti la ragione): un elettrone viene fatto incidere a una certa energia E_1 sulla superficie da analizzare. Da qui decade in uno stato a energia minore E_2 : se il decadimento è radiativo ne risulta un fotone in uscita di energia $h\nu = E_1 - E_2$ che può essere poi rivelato per l'analisi. Il processo è rappresentato schematicamente in figura 2.3.

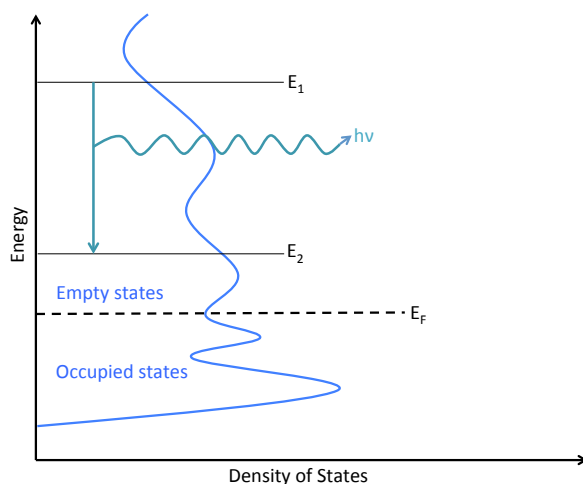


Figura 2.3: Rappresentazione schematica del fenomeno IPES.

La fotoemissione inversa è una tecnica che si è iniziata a sfruttare molto tempo dopo quella diretta e il motivo di questo sta nel fatto che le sezioni d'urto sono molto minori in questo caso: il segnale in uscita è di circa cinque ordini di grandezza inferiore rispetto all'UPS (per fotoni nell'ultravioletto), perciò richiede metodi di rivelazione più avanzati.

Come prima si è detto, nonostante l'IPES sia a grandi linee interpretabile come l'inverso temporale dell'UPS, questo non è vero in modo rigoroso: nel calcolo delle probabilità di transizione, infatti, dato che prima del decadimento dell'elettrone non si

ha alcun campo elettromagnetico, il potenziale vettore \mathbf{A} risulta nullo, il che comporta una hamiltoniana di interazione nulla e quindi probabilità di transizione pari a zero. Il fenomeno si dovrebbe trattare con la quantizzazione del campo elettromagnetico, in modo che l'energia di punto zero possa determinare emissione spontanea.

Formalmente, si tratta di sostituire il potenziale vettore \mathbf{A} (classico) con l'operatore

$$\hat{\mathbf{A}}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{V_p}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mu} \frac{2\pi\hbar c}{\omega} \left(\hat{a}_{\mathbf{q},\mu}(t) \epsilon^{\mu} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} + \hat{a}_{\mathbf{q},\mu}^{\dagger}(t) \epsilon^{\mu} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \right) \quad (2.6)$$

dove ϵ^{μ} specifica il versore di polarizzazione, \mathbf{q} è il vettore di propagazione del fotone e $\hat{a}_{\mathbf{q},\mu}^{\dagger}$ e $\hat{a}_{\mathbf{q},\mu}$ sono gli operatori rispettivamente di creazione e annichilazione per un fotone nello stato (\mathbf{q}, μ) . L'indice μ identifica la direzione di polarizzazione e V_p è un termine di normalizzazione.

Se si considera un processo con stato iniziale $|n\rangle$ a n elettroni e nessun fotone, e stato finale $|n+1\rangle$ con $n+1$ elettroni e un fotone di vettore d'onda \mathbf{q} , si ottiene, per la sezione d'urto dell'intero processo

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\alpha}{2\pi} \frac{\omega}{mc^2} \frac{1}{\hbar k} |\langle n+1 | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | n \rangle|^2 \quad (2.7)$$

in cui α è la costante di struttura fine [27].

Le probabilità di transizione per eventi di tipo radiativo sono identiche al caso di fotoemissione da stati occupati, in quanto il termine perturbativo dell'hamiltoniana di interazione ha la stessa espressione nei due casi.

Passiamo ora a considerare l'opportunità di avere una sorgente di elettroni polarizzata in spin: in questo caso sarebbe possibile ottenere informazioni anche relative alle diverse direzioni di spin sulla banda di conduzione.

L'idea è di sfruttare lo splitting della banda di valenza del fotocatodo nel punto Γ (figura 3.10): la differenza fra le energie della banda $p_{3/2}$, quattro volte degenere, e $p_{1/2}$, due volte degenere, è di 0.34 eV. Se sul GaAs incide un fascio di luce polarizzata circolarmente, le regole di selezione per le transizioni ottiche richiedono $\Delta m_j = +1$ per luce con elicità positiva σ^+ e $\Delta m_j = -1$ per luce con elicità negativa σ^- . Riuscendo ad eccitare solo elettroni dalla banda $p_{3/2}$ si avrebbero polarizzazioni non nulle, in particolare $P = \pm 50\%$ per σ^{\pm} , con P definita come nella 2.8 e le probabilità di transizione

rappresentate in figura 2.4.

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (2.8)$$

con n_{\uparrow} e n_{\downarrow} il numero di portatori per i due canali di spin.

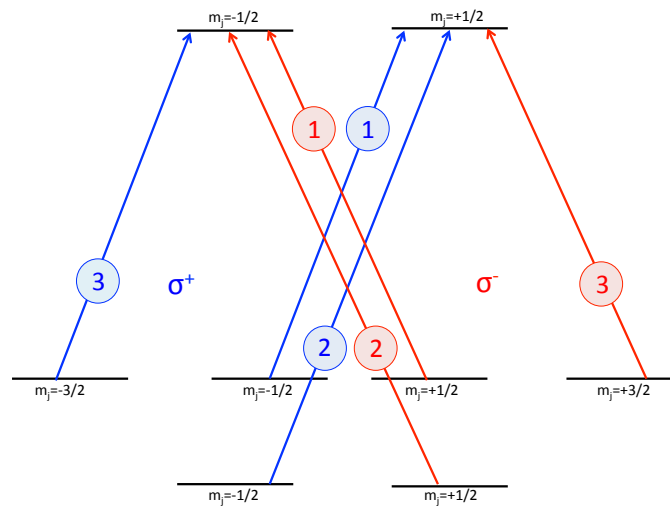


Figura 2.4: Probabilità di transizione da banda di valenza a conduzione per diversi m_j e diverse polarizzazioni della luce incidente.

Quanto illustrato sopra verrà ripreso più avanti nella descrizione del processo di attivazione descritto nel paragrafo 3.3: volendo facilitare la fuoriuscita degli elettroni dal materiale, esso viene posto in condizione di affinità elettronica negativa (NEA, *Negative Electron Affinity*), che si traduce nella pratica nell'annullamento della funzione lavoro. In questo modo risulta più semplice eccitare elettroni escludendo la *split-off band* e ottenere un grado di polarizzazione non nullo indispensabile per le misure spin-polarizzate.

Capitolo 3

Apparato sperimentale

Tutti gli esperimenti sono stati svolti presso il laboratorio VESI del Dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano.

Il laboratorio è composto da tre camere a vuoto fra loro comunicanti tramite valvole: La camera principale di misura (MC, *Main Chamber*), la camera di preparazione dei campioni (SPC, *Sample Preparing Chamber*) e la camera di preparazione del fotocatodo per la fotoemissione inversa (PPC, *Photocathode Preparing Chamber*). Tutto l'apparato è rappresentato schematicamente in figura 3.1.

La possibilità di isolare ciascuna camera rispetto alle altre è d'aiuto nel caso si renda necessario portarne temporaneamente una a pressione atmosferica (ad esempio per interventi di manutenzione); inoltre, siccome le preparazioni dei campioni e del fotocatodo inevitabilmente fanno peggiorare il vuoto nel corrispondente ambiente, la possibilità di chiudere le valvole di comunicazione con la MC permette di assicurare in ogni caso le migliori condizioni di misura.

Di seguito verranno prima analizzati i componenti comuni a tutte le tre camere, ossia quelli relativi al pompaggio e misura del vuoto, e poi quelli caratteristici di ognuna.

3.1 Sistema da ultra alto vuoto

Ogni camera del VESI è dotata di un sistema di pompaggio e di controllo del vuoto: per la natura degli esperimenti che vi si svolgono è indispensabile che si operi in condizioni di ultra alto vuoto (UHV, *Ultra-High Vacuum*). Infatti, è possibile dimostrare che ad

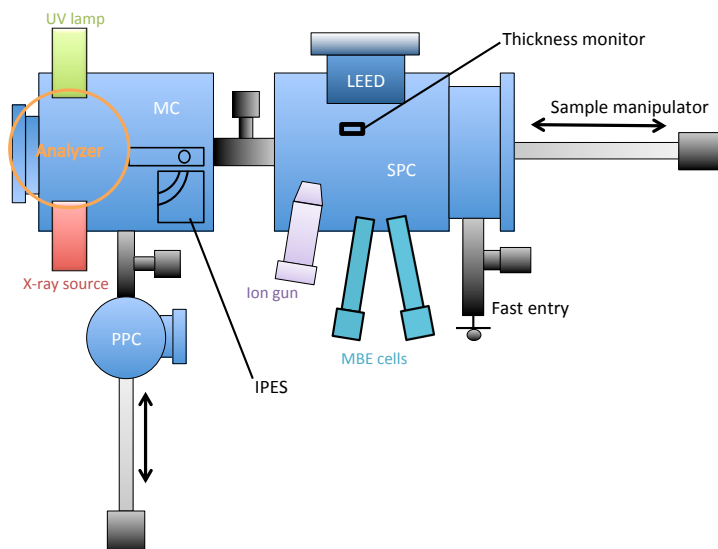


Figura 3.1: L'apparato sperimentale VESI.

una esposizione di 10^{-6} Torr per 1 secondo, la superficie del campione viene ricoperta da 1 *MonoLayer* (ML) di impurezze. Per quantificare questa esposizione esiste un'unità di misura definita proprio come 10^{-6} Torr \cdot 1 sec., detta Langmuir (L).

Dati i tipici tassi di evaporazione e tempi di misura, un intero esperimento dura in media diverse ore: per non eccedere i livelli di impurezza tollerabili (contaminazione minore del 10%), la pressione nelle camere dovrebbe rimanere nei 10^{-11} Torr; il ricoprimento pari a 1 ML all'esposizione di 1 L si ha, però, supponendo uno *sticking coefficient* unitario, ossia teorizzando che ogni molecola che urta il campione vi rimanga attaccata: in realtà è in generale minore di 1, per cui si ritengono accettabili pressioni dell'ordine di 10^{-10} Torr.

3.1.1 Sistema di pompaggio

Le pareti delle camere sono realizzate in acciaio inossidabile, elettrolucidate all'interno per minimizzarne la superficie: il livello di vuoto ottenibile dipende infatti dal desorbimento di gas dalle pareti (che, una volta in vuoto, smette di essere in equilibrio con l'adsorbimento) proporzionale alla superficie esposta alla bassa pressione. Per ottenere utili pressioni di lavoro serve che la velocità di pompaggio sia sufficiente a

contrastare tale desorbimento.

Per favorire il degasaggio delle pareti è procedura comune sottoporre la camera a *bake-out* (cottura): una volta raggiunti i 10^{-8} Torr circa, essa viene portata a temperature dell'ordine dei 200°C per mezzo di fasce riscaldanti. Durante il periodo di cottura, tipicamente di 24-48 ore, le pareti vengono degasate e la pressione può salire fino a 10^{-6} Torr; ricomincia poi a scendere per stabilizzarsi nei 10^{-10} Torr una volta finito il *baking*.

Il pompaggio vero e proprio si basa, presso il laboratorio VESI, su quattro diversi tipi di pompe: rotativa, getter, ionica e turbomolecolare.

3.1.1.1 Pompe per il prevuoto

Dato che le ioniche, le turbomolecolari e le *getter* funzionano solo in intervalli di pressioni inferiori ai 10^{-4} Torr, è necessaria la presenza di pompe che permettano di portare il sistema da pressione atmosferica a condizioni di basso vuoto.

Un esempio è costituito dalle rotative, il cui principio di funzionamento prevede di mettere in comunicazione con l'ambiente nel quale si intende fare il vuoto una zona a bassa pressione, che viene quindi riempita con il gas da espellere. Successivamente, quella regione viene scollegata dall'ambiente e infine svuotata all'esterno. Il tutto procede ciclicamente grazie all'uso di meccanismi rotanti a tenuta (figura 3.2).

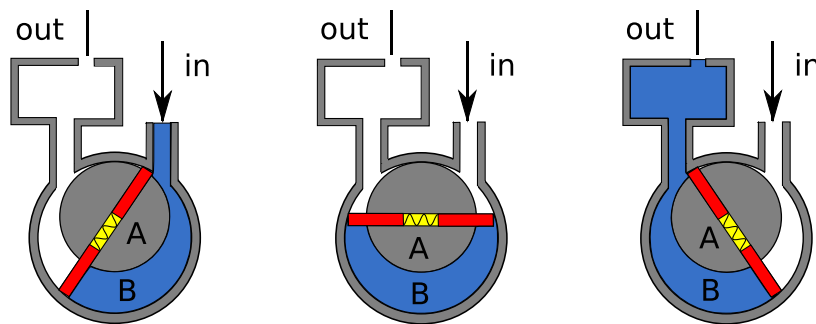


Figura 3.2: Schema di funzionamento di una pompa rotativa [28].

Un altro tipo di pompe per il prevuoto sono le pompe a membrana, in cui il vuoto è ottenuto dalla variazione di volume che si ha con l'oscillazione di una membrana solitamente di gomma. Il movimento può essere impresso pneumaticamente, oppure

introducendo e rilasciando aria compressa in una camera opposta a quella di pompaggio. La pressione minima è limitata dalla resistenza del materiale che costituisce la membrana.

Esistono poi le pompe *scroll* che si basano su un meccanismo simile a quello delle rotative, ma che non necessitano di olio di lubrificazione: due spirali sono poste come in figura 3.3 e, mentre una è tipicamente mantenuta fissa, l'altra compie un moto orbitale intorno alla prima in modo da intrappolare e pompare il gas all'interno. Alternativamente, le due spirali possono essere entrambi rotanti, ma con centri di rotazione leggermente diversi, dando luogo allo stesso moto relativo del caso in cui una sola ruoti.

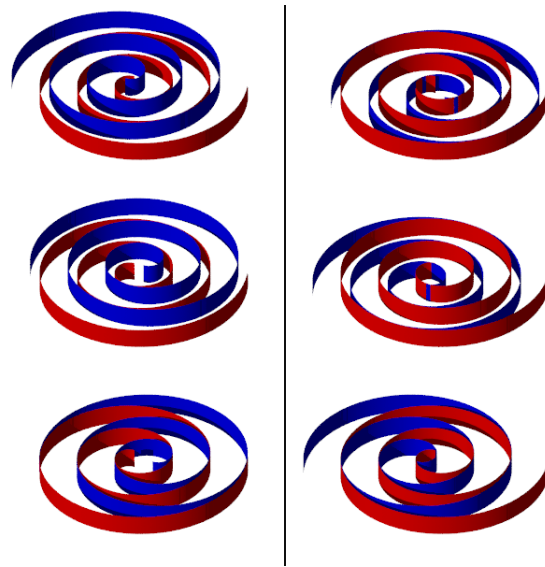


Figura 3.3: Funzionamento di una pompa *scroll* [28].

3.1.1.2 Pompe per l'alto vuoto

Le pompe per il mantenimento del vuoto impiegate al VESI (pressioni di lavoro comprese fra i 10^{-4} e 10^{-10} Torr) sono di tipo ionico, turbomolecolare e getter (figura 3.4).

Le pompe ioniche sono composte da diverse celle di pompaggio in ognuna delle quali avviene una scarica fra anodo e catodo (da 3 a 7 kV circa di differenza di potenziale): la scarica ionizza le particelle di gas residuo che vengono attratte dal catodo, che le cattura o chemisorbe.

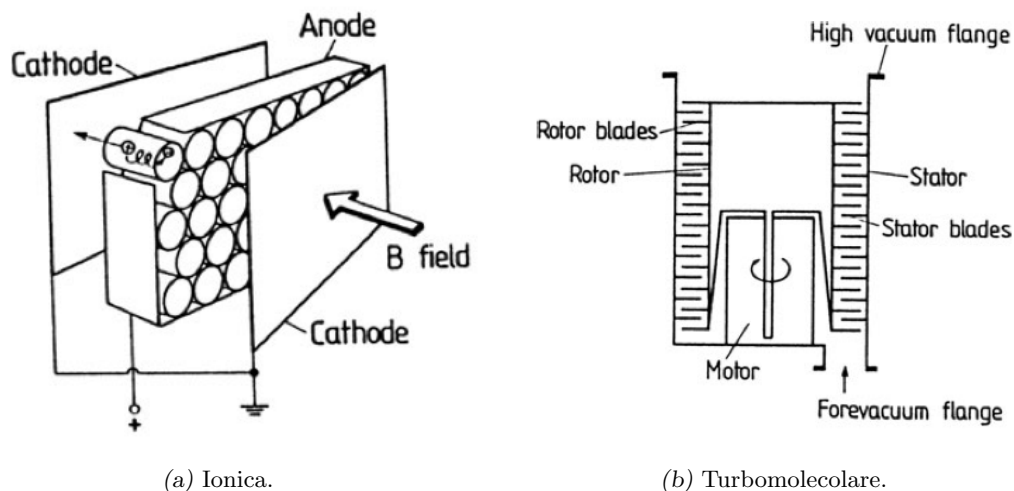


Figura 3.4: Rappresentazione schematica delle pompe ionica e turbomolecolare [26].

Le turbomolecolari sfruttano l'azione di un rotore ad alta velocità che spinge le molecole di gas dal lato UHV all'esterno: le lamine del rotore sono inclinate rispetto all'asse di rotazione e sono alternate alle lamine dello statore, l'intero sistema disegnato in modo che la probabilità per una molecola di passare dal lato UHV all'esterno sia molto più alta di quella che avrebbe di compiere il percorso inverso. Una volta espulse dal rotore, le molecole vengono fatte fluire verso una pompa di prevuoto (ad esempio rotativa).

Infine, le *getter* sfruttano la reattività ed estensione della superficie del materiale di cui sono composte, attirando le molecole di gas residuo e facendo in modo che non si verifichino fenomeni di desorbimento.

3.1.2 Sistema di misura del vuoto

Per tenere sotto controllo la pressione raggiunta dal sistema si utilizzano i sensori di bassa pressione, o vacuometri, di cui si impiegano diversi tipi, come nel caso delle pompe, in base all'intervallo di pressioni di lavoro.

Il *Pirani* è uno strumento utile per rilevare pressioni nel regime fino a 10^{-3} Torr: è costituito da un filamento metallico su cui viene fatta scorrere corrente e ai cui capi viene misurata la differenza di potenziale, e quindi la resistenza. Dal momento che

questa dipende dalla temperatura, che dipende a sua volta dalla pressione, conoscendo le variazioni nel valore della resistenza è possibile risalire alle variazioni di pressione.

Il *Penning* (anche detto vacuometro a catodo freddo) è formato da due catodi piani fra cui è interposto l'anodo di forma anulare (figura 3.5). Applicando una differenza di potenziale e un campo magnetico, gli elettroni emessi compiono orbite elicoidali, ionizzando le particelle che incontrano sul percorso. Queste vengono raccolte dall'anodo e la corrispondente corrente (I_p in figura) può essere convertita in una misura di pressione.

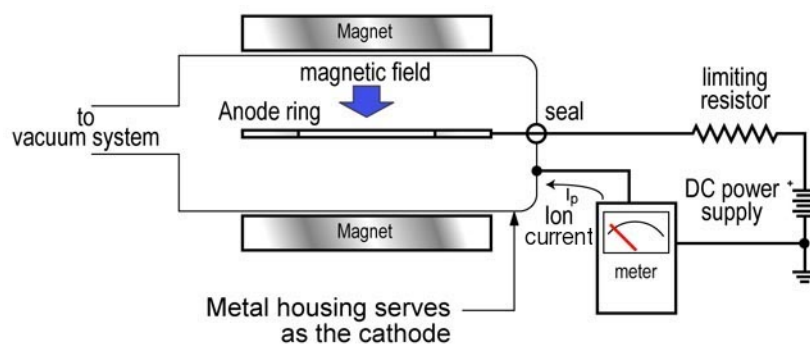


Figura 3.5: Schema di funzionamento di un vacuometro Penning [29].

Il vacuometro a catodo caldo (*Bayard-Alpert*, figura 3.6) segue un principio di funzionamento simile al precedente: gli elettroni emessi termoelettricamente dal catodo sono accelerati da una griglia a potenziale positivo, al cui interno si trova l'anodo, a potenziale negativo. Gli elettroni subiscono un moto elicoidale dovuto al campo magnetico in cui sono immersi e ionizzano le particelle di gas residuo, a loro volta raccolte dall'anodo che dà in uscita una corrente di ioni proporzionale alla pressione da misurare.

Mentre il Penning può misurare pressioni fino a circa 10^{-8} Torr, il Bayard-Alpert arriva fino ai 10^{-11} Torr.

3.2 Preparazione dei campioni

I campioni da analizzare vengono cresciuti su substrati posti su una piastrina portacampioni fissata al manipolatore: la camera è dotata sia di un sistema per la crescita

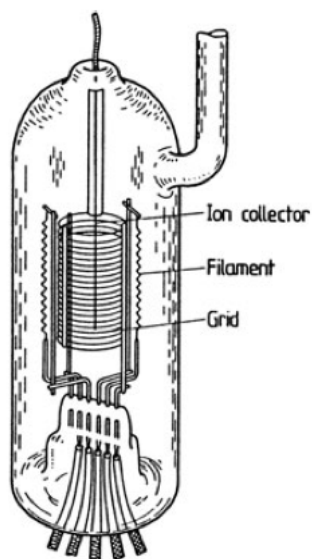


Figura 3.6: Vacuometro di tipo Bayard-Alpert [26].

tramite epitassia da fasci molecolari (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*), sia di una bilancia al quarzo per il controllo del tasso di crescita e di un apparato LEED per il controllo dell'ordine cristallografico della superficie ottenuta.

3.2.1 *Molecular Beam Epitaxy*

L'epitassia da fasci molecolari (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) è una delle più usate tecniche per la crescita di film sottili: il materiale, inizialmente allo stato solido, viene portato a sublimazione aumentando la sua tensione di vapore per mezzo di un riscaldamento; il vapore dalla sorgente va quindi a condensare sul substrato. Per evitare la presenza di contaminanti sul campione finale è necessario quindi fare in modo che tra sorgente e substrato la probabilità di incontrare impurezze sia minima, ossia si rende indispensabile operare in condizioni di UHV (la pressione deve essere la più bassa possibile, tipicamente non dovrebbe superare i 10^{-9} Torr). Inoltre, per evitare contaminazioni, la procedura ideale è la crescita *in-situ*, in cui tra la fase di preparazione e quella di misura il campione non viene mai esposto alla pressione atmosferica (cosa che avviene al VESI, dato che le camere sono interconnesse).

La SPC del VESI è dotata di due celle di evaporazione grandi (progettate per il raggiungimento di tassi di deposizione di decine di nanometri all'ora) per deposizioni

di centinaia di nanometri di ferro e oro, e di sei crogiuoli più piccoli per la crescita di film sottili di titanio, ferro, cobalto, oro, nichel e cromo, che possono venire sostituiti in base alle esigenze dell'esperimento in programma. Tutte le celle sono raffreddate ad acqua per evitare il surriscaldamento dell'ambiente circostante durante la deposizione e il conseguente aumento di pressione.

Il materiale da evaporare è presente nella cella sotto forma di barretta ad alta purezza: essa viene riscaldata tramite bombardamento elettronico con elettroni emessi per effetto termoelettrico da un filamento di tungsteno in cui viene fatta scorrere corrente (figura 3.7). Per attirare gli elettroni verso la barretta, questa viene in genere polarizzata a 2.5 kV; dato che la tensione viene fornita da un alimentatore pilotato in potenza, questa rimane costante durante tutta la deposizione permettendo di controllare il tasso di crescita nonostante le fluttuazioni nella corrente emessa dal filamento (si veda l'appendice B per i modelli di crescita).

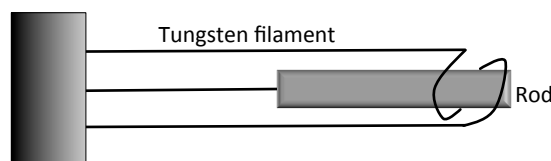


Figura 3.7: Schema semplificato di una cella di evaporazione per MBE.

In alcuni casi può verificarsi che il campione in esame non abbia una superficie abbastanza pulita per gli scopi sperimentali: per far fronte a questo problema è montato in SPC un sistema di *sputtering*. Si tratta di un sistema per il bombardamento del campione tramite ioni di elementi pesanti e con *sticking coefficient* molto basso, per evitare che gli ioni rimangano sulla superficie, ma vengano eliminati dal sistema di pompaggio (per questo si usano gas nobili, Ar^+ nel caso del VESI).

Gli atomi di gas nobile vengono ionizzati dagli elettroni emessi da un filamento percorso da corrente, e poi indirizzati al campione con l'applicazione di un potenziale che può arrivare fino a 5 kV. Gli ioni rimuovono balisticamente i primi strati di materiale sul campione, che sono di solito quelli contenenti le impurezze.

Il processo appena descritto ha lo svantaggio di produrre gravi asperità sulla su-

perficie del campione: tramite trattamento di *annealing* è possibile tornare alla qualità iniziale. Il materiale viene portato ad alta temperatura (superiore ai 300°C) grazie al riscaldamento prodotto da un filamento (installato sul manipolatore) su cui scorre corrente. Il campione è polarizzato a +500 V perché attragga su di sé gli elettroni termomemessi; scaldandosi, gli atomi acquisiscono energia sufficiente per superare quella del reticolo cristallino e andare a riorganizzarsi secondo una nuova configurazione di minima energia.

3.2.2 Bilancia al quarzo

Il tasso di evaporazione sul campione può essere stimato quantitativamente grazie alla bilancia al quarzo installata in SPC. Qui il materiale viene depositato su un cristallo di quarzo oscillante: sapendo la densità del materiale è possibile risalire allo spessore presente.

Il principio di funzionamento si basa sul comportamento piezoelettrico del cristallo: applicando una differenza di potenziale tra le sue facce, il cristallo subisce una deformazione proporzionale al voltaggio. Se il potenziale è applicato alla corretta frequenza si può osservare un fenomeno di risonanza elettromeccanica; quando si deposita una certa quantità di materiale sul cristallo, la frequenza di risonanza si riduce in modo che, conoscendo la variazione di frequenza $\Delta\omega$ sia possibile risalire alla quantità di massa depositata (e quindi allo spessore) secondo la relazione 3.1:

$$\frac{\Delta m}{M} = \frac{\Delta\omega}{\omega_i} \quad (3.1)$$

in cui Δm è la massa depositata, M la massa iniziale del quarzo e ω_i la frequenza di risonanza prima della deposizione.

3.2.3 Diffrazione di elettroni a bassa energia

Uno dei metodi più utilizzati per verificare la corretta cristallinità delle superfici cresciute si basa sulla diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED, *Low Energy Electron Diffraction*): un fascio collimato di elettroni viene fatto incidere sul campione, in modo che le particelle scatterate elasticamente formino un *pattern* di diffrazione. Dal momento che questo corrisponde essenzialmente al reticolo reciproco di superficie (gli elettroni

non penetrano molto nel materiale e le informazioni che se ne ricavano sono di tipo superficiale), la trasformazione inversa fornisce la periodicità nello spazio reale.

La condizione di Laue si estende al caso bidimensionale considerando il solo reticolo reciproco superficiale con vettori di base \mathbf{a}^* e \mathbf{b}^* e di generico vettore $\mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*$: considerando il solo caso di *scattering* elastico (i moduli dei vettori d'onda entranti e uscenti devono essere uguali), la condizione di diffrazione si trova per

$$\mathbf{K}_{in\parallel} - \mathbf{K}_{out\parallel} = \mathbf{G}_{hk} \quad (3.2)$$

con $\mathbf{K}_{in\parallel}$ e $\mathbf{K}_{out\parallel}$ le componenti parallele dei vettori d'onda degli elettroni incidenti e scatterati, rispettivamente.

Dalla relazione 3.2 si capisce come la figura di diffrazione sarà una rappresentazione dello spazio reciproco superficiale del campione.

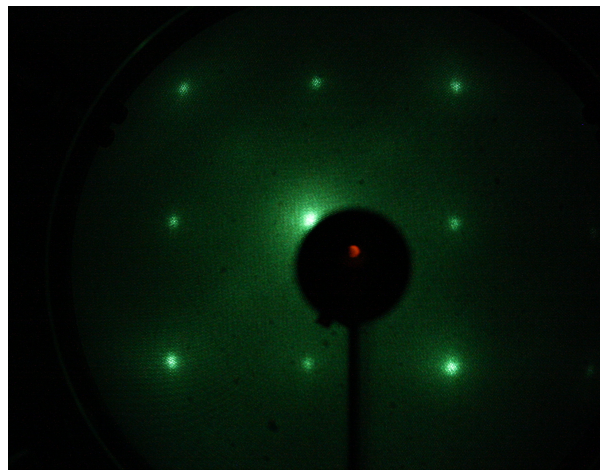


Figura 3.8: Un esempio di immagine LEED acquisita sulla superficie di Fe(001) esposta a 30 L di O₂.

Il setup sperimentale è composto da un cannone elettronico che produce il fascio a energie comprese fra i 10 e i 200 eV circa: considerando la relazione di de Broglie

$$\lambda[\text{\AA}] = \sqrt{150.4/E[\text{eV}]}$$

si avranno lunghezze d'onda dell'ordine dell'Ångstrom, cioè dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche nel solido. Tale cannone elettronico è dato da un filamento riscaldato dallo scorrimento di corrente che emette elettroni per effetto

termoelettrico; il fascio è inizialmente collimato da un cilindro di Wehnelt e poi da una serie di lenti elettrostatiche e diretto sul campione (come in figura 3.9). Di fronte è posto un schermo fluorescente su cui è applicato un potenziale positivo di qualche kV per attirare gli elettroni che formeranno gli spot luminosi.

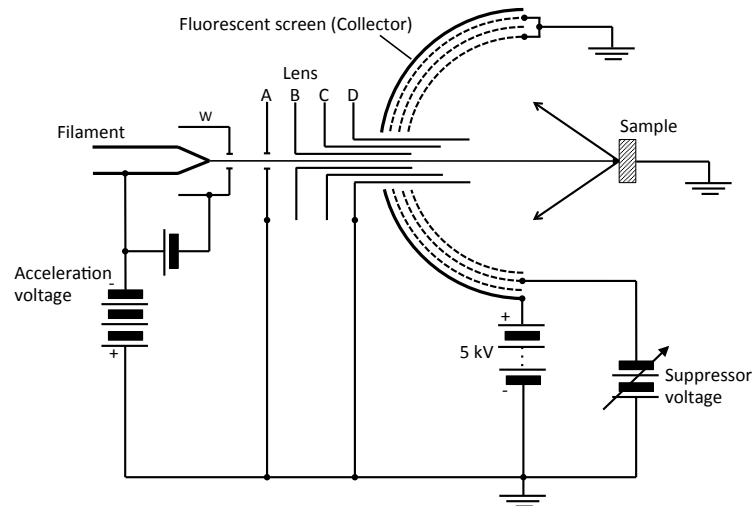


Figura 3.9: Schema di un tipico apparato LEED.

Solo gli elettroni che subiscono *scattering* elastico raggiungendo lo schermo formano il *pattern* LEED, mentre quelli scatterati inelasticamente non hanno direzione preferenziale e formano un fondo di rumore più o meno omogeneo sull'immagine. Per evitare questo problema, fra campione e schermo sono interposte delle griglie a potenziale negativo che non permettono agli elettroni più lenti di raggiungere lo schermo, sopprimendo così il segnale di fondo.

3.3 Attivazione del fotocatodo

In questa sezione si passerà ad analizzare ciò che avviene nella PPC, ovvero la procedura di attivazione del fotocatodo, che servirà come sorgente di elettroni per le misure di spettroscopia inversa, descritte nella sezione 2.2.

Per fare in modo che il fotocatodo emetta elettroni, bisogna far sì che essi siano in grado di superare la barriera di potenziale data dall'affinità elettronica del materiale, χ .

Il fotocatodo impiegato è costituito da un cristallo di arseniuro di gallio (GaAs), la cui struttura a bande nell'intorno del punto Γ è mostrata in figura 3.10: per estrarre elettroni dalla banda di valenza al livello di vuoto è necessaria un'eccitazione data da fotoni di energia pari o superiore a

$$h\nu = E_g + \chi$$

in cui E_g è l'energia della gap diretta (circa 1.43 eV a temperatura ambiente) e $h\nu$ l'energia del fotone incidente.

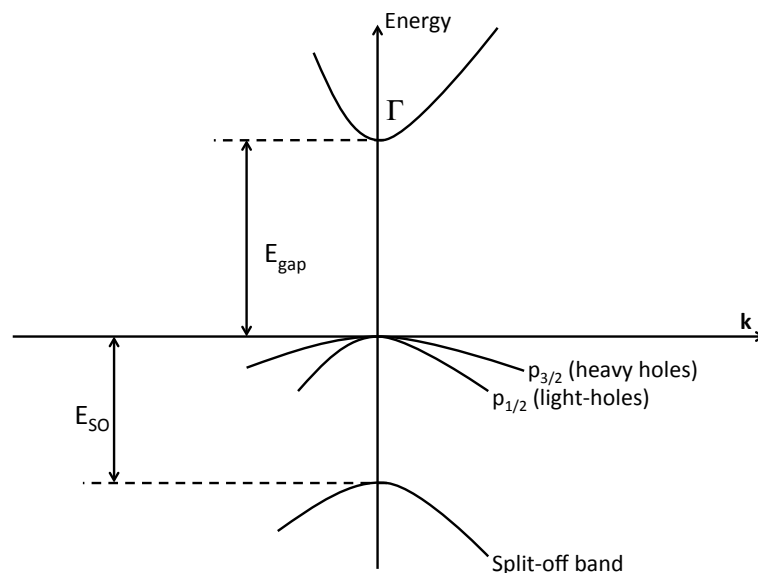


Figura 3.10: Struttura a bande del GaAs nell'intorno del punto Γ .

Come anticipato nel capitolo 2, però, è interessante eccitare elettroni solo dalla banda di valenza $p_{3/2}$ per avere in uscita un fascio con polarizzazione non nulla: per questo servono fotoni poco energetici, che però non sarebbero sufficienti per permettere agli elettroni di superare la barriera di potenziale in uscita dal materiale.

Per far fronte a questo problema, il GaAs viene drogato p e coperto da uno strato di ossido di cesio (il processo prende il nome di *attivazione*, figura 3.11).

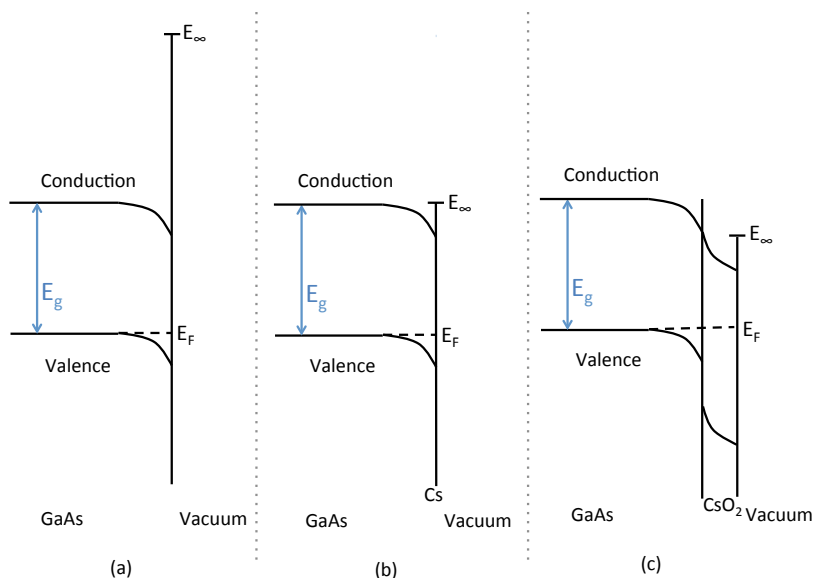


Figura 3.11: Deformazione delle bande in prossimità della superficie in seguito a drogaggio di tipo p (a), drogaggio e deposizione di uno strato di Cs (b) e drogaggio e deposizione di ossido di Cs (c).

Il drogaggio p risulta in un incurvamento delle bande verso il basso nei pressi della superficie, fino a portare il livello di Fermi a circa $\frac{1}{3}E_g$ sopra il massimo della banda di valenza; lo strato di cesio (metallo alcalino) cede una parte di carica elettronica, formando uno strato di ioni positivi in superficie, che si contrappone a quello negativo dato dai dipoli superficiali, a cui è dovuta l'esistenza della funzione lavoro χ ; infine, l'ossidazione abbassa ulteriormente la barriera di potenziale e stabilizza tutto il sistema. Il processo di attivazione nel suo insieme consente il raggiungimento della condizione di affinità elettronica negativa (NEA, *Negative Electron Affinity*), in cui il livello di vuoto E_∞ si trova sotto il fondo della banda di conduzione.

Una volta attivato, il GaAs viene trasportato in MC dove avviene la misura di spettroscopia inversa.

3.4 Misura e analisi

Si passerà ora alla descrizione degli strumenti utilizzati per le tecniche di misura impiegate, ovvero spettroscopia di fotoemissione (PES, *PhotoEmission Spectroscopy*) da raggi X (XPS) e ultra-violetti (UPS) e inversa (IPES).

L'insieme di queste tecniche permette una mappatura completa (entro i limiti di energie dei fotoni X) dei livelli energetici del materiale in esame: XPS per i livelli di *core*, UPS per la banda di valenza, IPES per i primi stati della banda di conduzione.

3.4.1 Acquisizione degli spettri

Nell'ambito di un esperimento di fotoemissione, come si è visto nel capitolo 2, il campione viene esposto a un fascio monocromatizzato di fotoni che provocano emissione di elettroni: gli elettroni fotoemessi vengono rallentati fino a poche decine di eV (secondo la *pass energy* selezionata) e indirizzati all'ingresso dell'analizzatore emisferico che li raccoglie e li invia all'elettronica, che a sua volta darà in uscita il numero di fotoconteggi relativo alle transizioni atomiche analizzate. Siccome il segnale in uscita potrebbe non essere sufficientemente elevato da produrre uno spettro apprezzabile, esso viene moltiplicato da uno o più *channeltron*, canali in cui, oltre ad avvenire la conversione dei conteggi in segnali di tensione, gli elettroni entranti vengono moltiplicati in un processo a valanga, fino a ottenere guadagni di $10^6 - 10^8$ [6].

Gli spettri così come vengono acquisiti, però, contengono una componente continua di fondo (figura 3.12), dovuta agli elettroni che nel percorso subiscono urti anelastici e arrivano all'analizzatore con un'energia cinetica minore di quella che avrebbero avuto senza urti: lo strumento attribuisce loro un'energia di legame maggiore di quella realmente posseduta e dà luogo al fondo, da non prendere in considerazione nel calcolo delle aree dei picchi (per un'analisi quantitativa).

3.4.2 Analizzatore emisferico

Lo strumento utilizzato è un *Phoibos150* della *Specs*[®] (figura 3.13): è caratterizzato da un sistema di lenti in entrata e da fenditure in ingresso e in uscita dall'emisfero che permettono di ottimizzare la trasmissione degli elettroni a seconda del tipo di campione e sorgente.

In generale, le dimensioni dell'area analizzata nel piano immagine dell'analizzatore (in uscita da esso) sono date dalla 3.3:

$$D_S = \frac{D_1}{M} \quad (3.3)$$

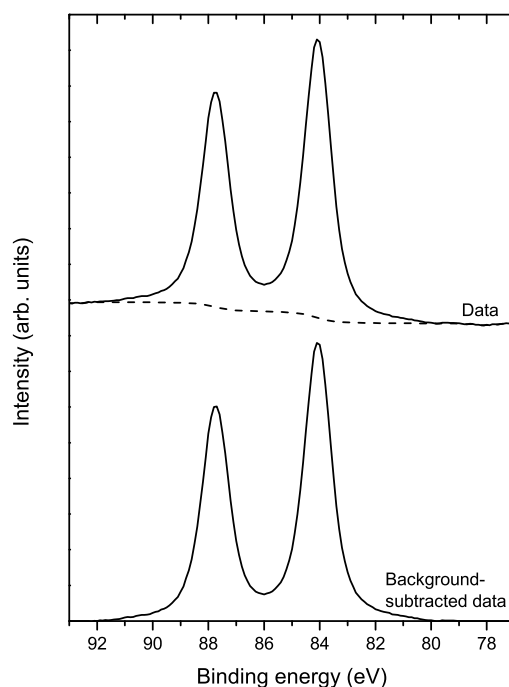


Figura 3.12: Esempio di sottrazione del fondo da uno spettro XPS. Il doppietto selezionato è quello degli orbitali $4f$ dell'oro; il fondo sottratto (tratteggiato) è di tipo integrale (*Shirley*).

in cui D_1 è la dimensione dell'area immaginata all'ingresso dell'analizzatore e D_S quella sul campione; M è la magnificazione dell'intero sistema ed è controllata elettricamente applicando le appropriate tensioni agli elettrodi delle lenti.

Il sistema può operare sia in modalità *Fixed Retarding Ratio* (FRR), in cui è mantenuto costante il rapporto fra energia cinetica degli elettroni e *pass energy* dell'analizzatore ($\frac{E_K}{E_{pass}}$), sia in modalità *Fixed Analyzer Transmission* (FAT), in cui, al contrario, la *pass energy* è costante per tutta l'acquisizione ed è data da

$$E_{pass} = -qk\Delta V \quad (3.4)$$

con q carica delle particelle (elettroni, nel nostro caso), ΔV è la differenza fra i potenziali $V_{out} - V_{in}$ applicati agli emisferi concentrici, e k la costante di calibrazione:

$$k = \frac{R_{in}R_{out}}{2R_0(R_{out} - R_{in})} = 0.9375 \quad (3.5)$$

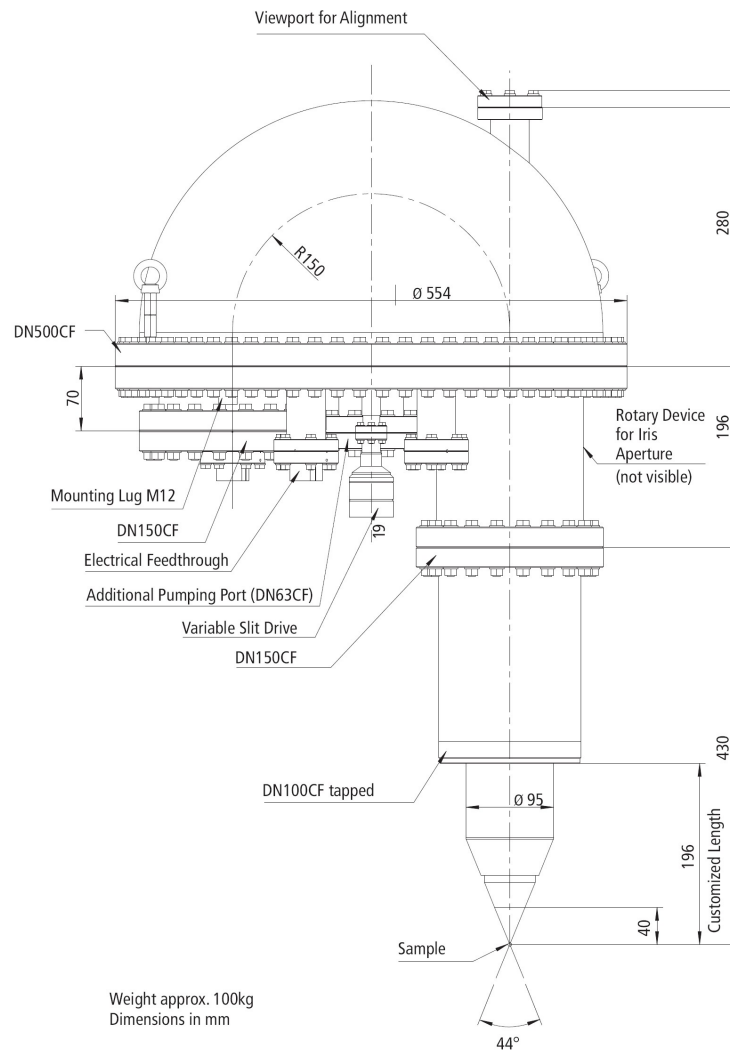


Figura 3.13: Disegno tecnico del *Phoibos150*.

in cui R_{in} e R_{out} sono rispettivamente il raggio dell'emisfero interno ed esterno, e R_0 è la media dei due.

La modalità FAT è stata quella effettivamente usata per le misure oggetto di questa tesi.

La dimensione reale dell'area analizzata è data in linea di principio dalla formula 3.3; tuttavia, a causa delle aberrazioni delle lenti d'ingresso, l'immagine nel piano d'entrata può non essere nitida. Considerando la legge di Helmholtz-Lagrange, l'emittanza ε si deve conservare all'interno del sistema ottico, quindi:

$$\varepsilon = E \cdot S \cdot \Omega = const. \quad (3.6)$$

in cui E è l'energia del fascio, S la sezione e Ω l'angolo solido di emissione. Dato che

gli elettroni subiscono un rallentamento in ingresso all'emisfero, l'energia diminuisce e di conseguenza il prodotto $S \cdot \Omega$ deve aumentare, facendo diminuire la nitidezza dell'immagine [30]. Questo si traduce in dimensioni analizzate più grandi di quelle date dalla 3.3: per questo l'angolo d'accettazione è selezionabile insieme alle modalità di magnificazione per mantenere le aberrazioni sferiche a un valore noto e accettabile [32].

Per impostare magnificazione e apertura angolare, le impostazioni delle lenti possono essere combinate con quelle delle fenditure (*slit*) d'ingresso e uscita.

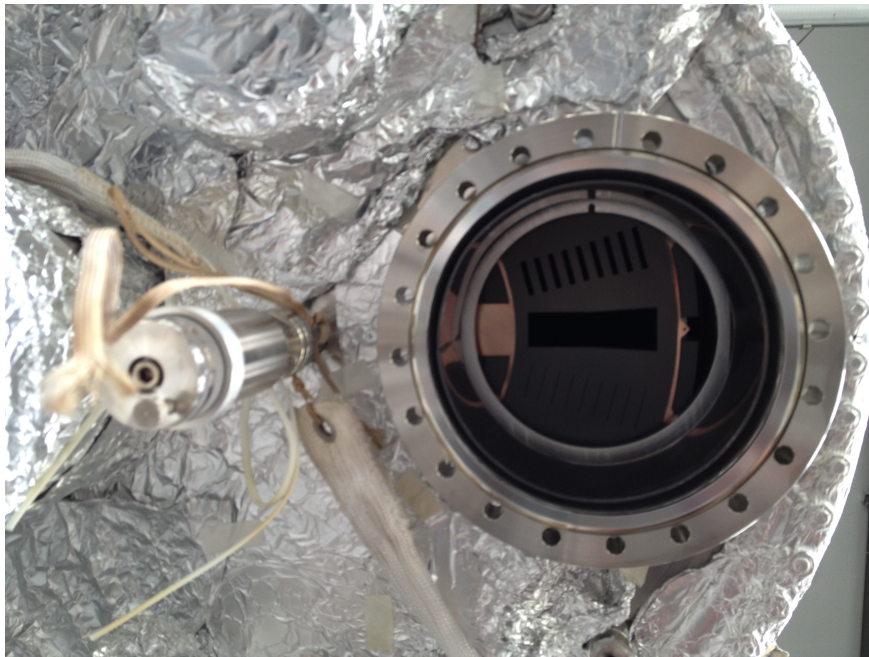


Figura 3.14: Vista delle *slit* d'uscita dell'analizzatore.

3.4.2.1 Note sulla risoluzione delle misure

La risoluzione totale delle misure di spettroscopia di fotoemissione è data dalla relazione:

$$R = \frac{\Delta E}{E} \quad (3.7)$$

in cui ΔE rappresenta la larghezza a metà altezza del picco misurato (FWHM, *Full Width at Half Maximum*). Questa è data dalla somma quadratica di diversi contributi:

- un contributo dovuto alla non perfetta monocromaticità della sorgente;

- un contributo dato dall'impossibilità da parte dell'analizzatore di accettare una sola ben definita *pass energy* in ingresso*;
- infine, un contributo causato dal principio d'indeterminazione, in quanto il processo di fotoemissione produce una lacuna profonda che decade in un tempo dell'ordine dei femtosecondi†.

Tenendo conto di ognuno dei precedenti:

$$FWHM = \sqrt{FWHM_{sorgente}^2 + FWHM_{analizzatore}^2 + FWHM_{indeterminazione}^2} \quad (3.8)$$

Si trova che il profilo di riga dei picchi acquisiti si adatta a una curva di tipo *Voigt*, convoluzione di una Gaussiana con una Lorentziana.

3.4.3 Calcolo della concentrazione atomica

Con le informazioni ricavate dal calcolo delle aree dei picchi XPS è possibile calcolare la concentrazione atomica c_i per un dato elemento i :

$$I_{mis,i} = \Phi_X \cdot c_i \cdot \sigma_i \cdot \lambda \cdot T_{analizzatore} \cdot F(\alpha) \quad (3.9)$$

con Φ_X il flusso incidente di raggi X, σ_i la *cross-section* relativa all' i -esimo elemento, $T_{analizzatore}$ il coefficiente di trasmissione dell'analizzatore, λ il libero cammino medio anelastico e $F(\alpha)$ un fattore di forma che tiene conto dell'angolo d'incidenza dei fotoni rispetto alla normale al campione.

Dato che Φ_X e $F(\alpha)$ non dipendono dall'energia dei fotoelettroni, $T_{analizzatore}$ è dimensionalmente $\propto \frac{1}{\sqrt{E}}$ (per analizzatori emisferici) e $\lambda \propto \sqrt{E}$ (per energie tipiche per l'XPS, ossia maggiori di 40 eV, come si vede dal grafico di figura 3.15), si avrà che il prodotto $T_{analizzatore} \cdot \lambda_A$ sarà indipendente dall'energia cinetica, per cui il rapporto fra le concentrazioni atomiche dei generici elementi i e j potrà essere scritto come:

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{I_i}{I_j} \cdot \frac{\sigma_j}{\sigma_i} \quad (3.10)$$

* $\Delta E = \frac{W_{in} + W_{out}}{2R_0} + (\delta\alpha)^2$ con $W_{in} + W_{out}$ somma delle fenditure in ingresso e in uscita, R_0 raggio di curvatura dell'emisfero e $\delta\alpha$ angolo di accettazione in ingresso.

† $\Delta E = \frac{2\pi}{h} \Delta t$

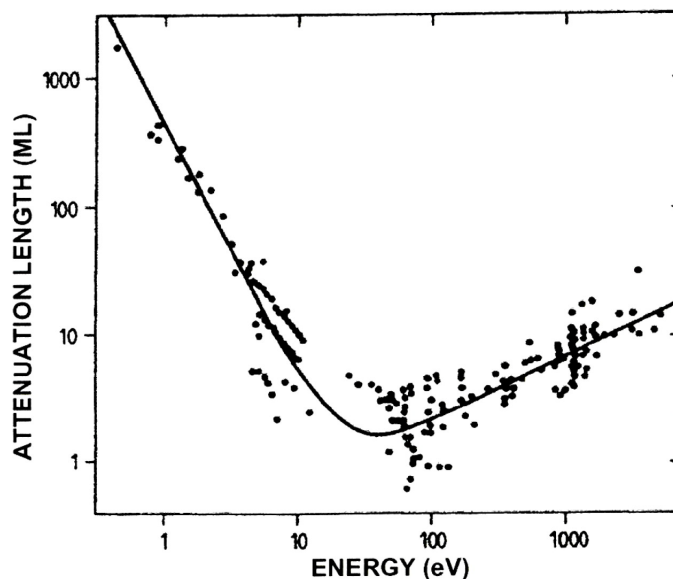


Figura 3.15: Valori empirici per le lunghezze di attenuazione in diversi materiali [31].

3.4.4 Sorgente di raggi X

La sorgente di raggi X è costituita da un tubo a raggi X. Questo è composto da un filamento metallico che, essendo attraversato da corrente, si scalda ed emette elettroni per effetto termoelettrico. Il filamento (catodo) è mantenuto a un potenziale negativo rispetto all'anodo, costituito da una targhetta di metallo (magnesio o alluminio): per effetto di questo potenziale, gli elettroni appena emessi sono subito accelerati verso di essa: al suo interno si verifica l'interazione degli elettroni con gli atomi. Un elettrone, urtando un atomo nel metallo, provoca l'eccitazione di uno dei suoi elettroni di *core*; quando la vacanza (ad alta energia di legame) viene riempita da un altro elettrone, il processo produce un fotone X caratteristico della transizione appena avvenuta (la più intensa risulta essere la $K_{\alpha_{1,2}}$), la cui energia è pari alla differenza di energie fra i livelli coinvolti (1253.6 eV per quanto riguarda l'anodo di magnesio, 1486.6 eV per l'alluminio).

Uno dei problemi che si possono verificare nell'acquisizione di spettri XPS è quello dei picchi satellite: dato che le sorgenti di raggi X utilizzate in laboratorio (Al e Mg) non sono perfettamente monocromatiche, oltre alla radiazione di Bremsstrahlung (di 'frenamento', non utile per il fascio di fotoni) e alla linea caratteristica $K_{\alpha_{1,2}}$, possono essere prodotte delle linee di fotoemissione derivanti da transizioni elettroniche meno probabili e quindi meno intense della riga principale, che creano repliche degli spettri a

energie leggermente diverse. Tramite un algoritmo, questi picchi possono essere eliminati (figura 3.16).

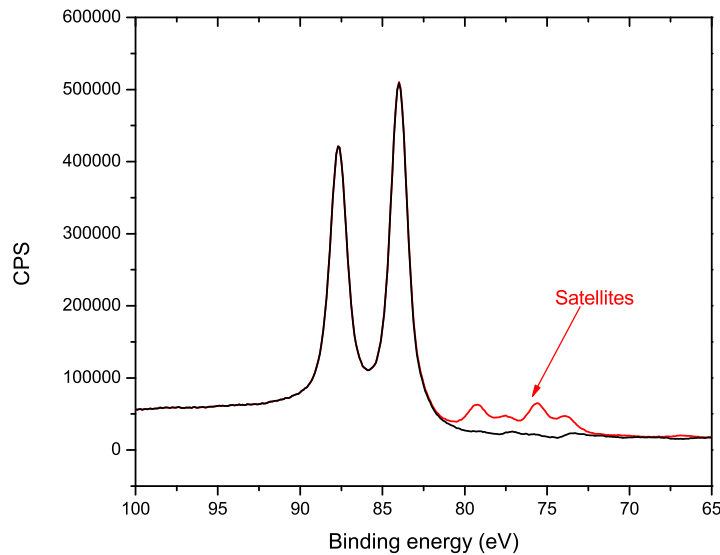


Figura 3.16: Spettro di Au 4f prima e dopo la rimozione dei satelliti.

Un altro problema che riguarda le sorgenti tipicamente utilizzate nei laboratori è quello dei picchi *ghost*: questi si hanno quando l'emissione di fotoni non viene solamente dall'anodo, ma anche da altri materiali o impurezze presenti sulla lampada. Per le sorgenti a doppio anodo Mg/Al, ad esempio, ci possono essere contaminazioni reciproche da parte dell'anodo non utilizzato.

3.4.5 Spettroscopia di fotoemissione a raggi ultravioletti

Quando il fascio di fotoni con cui si indaga il campione è nel range di lunghezze d'onda dell'ultravioletto (380-10 nm) allora si parla di spettroscopia UV (UPS, *Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*): un esempio di spettro UPS è riportato in figura 3.17.

L'UPS è usata principalmente per studiare gli stati di valenza e il tipo di legame degli orbitali molecolari; un'applicazione interessante della tecnica è data dalla misura della funzione lavoro, ϕ [33]: consiste nel misurare la piena estensione in energia dello spettro ΔE (evidenziata in figura 3.17), da sottrarre all'energia della radiazione incidente, $h\nu$:

$$\phi = h\nu - \Delta E \quad (3.11)$$

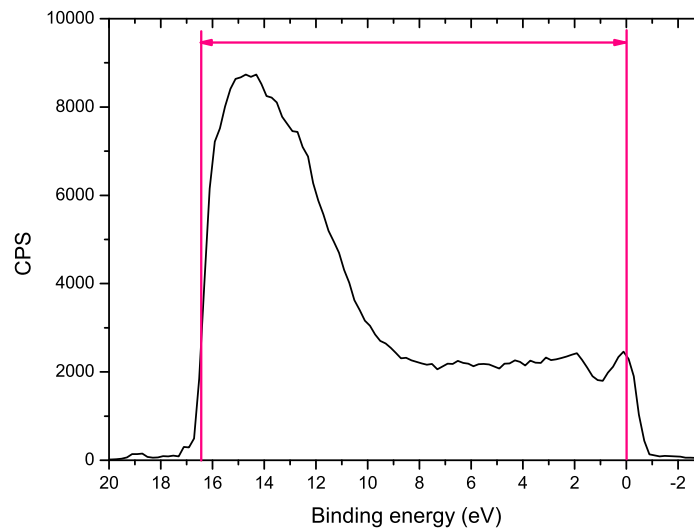


Figura 3.17: Esempio di spettro UPS acquisito su un campione di Fe(001).

Come sorgente di raggi UV si usa una lampada a scarica ad elio: il gas si trova in un tubo di vetro con due elettrodi; quando avviene la scarica, si eccitano gli elettroni che, tornando allo stato legato iniziale, emettono raggi UV caratteristici. Le energie dei fotoni emessi provengono dalle due righe più intense fra i processi di diseccitazione dell'atomo (21.2 eV per HeI e 40.8 eV per HeII).

3.4.6 Spettroscopia di fotoemissione inversa

Come illustrato nella sezione 3.3, una volta attivato, il fotocatodo costituisce la sorgente di elettroni che andranno ad occupare gli stati liberi del campione. Per consentire l'emissione, esso viene illuminato da un diodo laser operante a circa 800 nm.

Gli elettroni vengono guidati dall'ottica sul campione, su cui incidono provocando l'emissione di fotoni: questi ultimi devono essere analizzati in base alla loro energia per poter ricostruire la densità degli stati in banda di conduzione. Dato, però, che il rivelatore di fotoni è monocromatico, il procedimento che si segue è quello di polarizzare il campione in modo crescente per indagare un intervallo di energie fra 0 e circa 10 eV sopra il livello di Fermi.

In questa sezione verranno descritti gli strumenti indispensabili per un esperimento

di spettroscopia di fotoemissione inversa, l'ottica elettronica e il rivelatore di fotoni.

3.4.6.1 Ottica elettronica

L'ottica elettronica è la parte che raccoglie gli elettroni emessi dal fotocatodo e li invia al campione controllandone l'energia cinetica. È costituita da un condensatore sferico, che ha lo scopo di ruotare di 90° la traiettoria delle particelle senza che lo spin ne risenta, e da due lenti elettroniche, L_1 e L_2 in figura 3.18, ad elettrodi cilindrici, con 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. All'ingresso e all'uscita del condensatore sferico sono presenti due elettrodi (*Herzog plates*) che stabiliscono la *pass energy* del rotatore il primo e l'energia di uscita del fascio elettronico il secondo; inoltre, entrambi compensano gli effetti di bordo. Il condensatore ha un foro per permettere al fascio di luce di incidere sul fotocatodo: tale fascio è prodotto da un diodo laser che emette a 800 nm (1.53 eV). La polarizzazione circolare è ottenuta per mezzo di una cella di *Pockels* con sfasamento $\lambda/4$. Il campione è mantenuto in una zona priva di campi elettrici, essendo polarizzato allo stesso potenziale dell'ultimo elettrodo della lente L_2 , mentre V_f è variabile per permettere la messa a fuoco del fascio. In figura 3.18 è riportato uno schema del dispositivo.

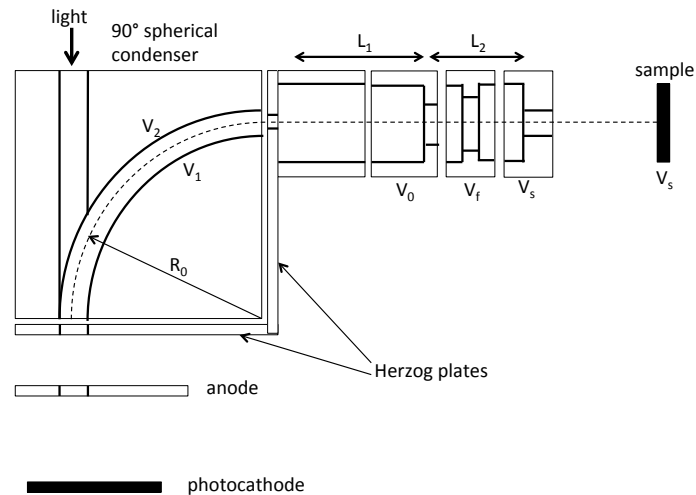


Figura 3.18: Schematizzazione dell'ottica elettronica.

3.4.6.2 Rivelatore di fotoni

Il rivelatore è composto da una finestra di SrF_2 (W in figura 3.19), composto ionico trasparente ai fotoni di energia inferiore ai 9.7 eV, che funziona da filtro passa-basso; vi è poi un fotocatodo di KBr (P in figura) che invece fotoemette corrente solo per fotoni a energie maggiori di 9 eV. Nel complesso il sistema si comporta da filtro passa-banda con energia centrale 9.4 eV e FWHM 0.6 eV (vedi grafico di figura 3.20). Gli elettroni generati vengono raccolti da un *channeltron* che moltiplica il segnale e lo invia all'elettronica di conteggio [34].

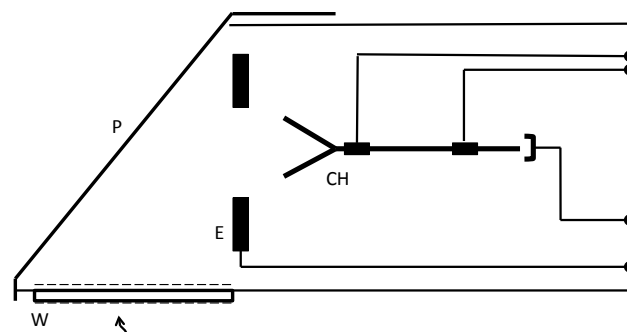


Figura 3.19: Schema del rivelatore di fotoni, in cui P è il fotocatodo KBr, W la finestra di SrF_2 , E l'elettrodo e CH il channeltron.

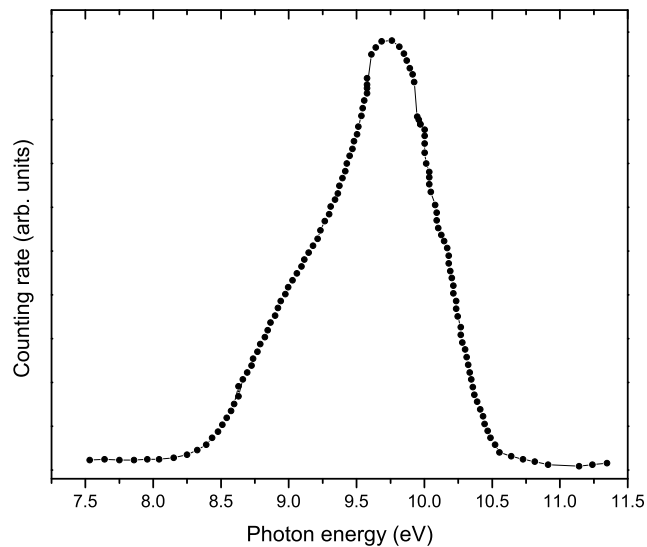


Figura 3.20: Banda passante del rivelatore di fotoni [34].

Capitolo 4

I sistemi TiO_2/Au e TiO_2/Fe

Nei capitoli seguenti si entrerà nel dettaglio degli esperimenti svolti in laboratorio, fornendo un'analisi dei dati ottenuti.

Il lavoro che ho svolto durante l'attività di tesi è stato preceduto da un altro ad opera dello stesso gruppo che ha poi portato a una pubblicazione [35]: riguarda film sottili di ossido di titanio depositati su substrati d'oro cristallino e, facendo da premessa a quanto segue, verrà qui brevemente riassunto.

Quello che è stato fatto in seguito è stato di adattare la procedura di crescita a un diverso substrato, e nei paragrafi seguenti verranno descritti risultati sperimentali e analisi dei dati delle deposizioni di TiO_2 su ferro cristallino.

4.1 Deposizione su oro

Film sottili di ossido di titanio stechiometrico sono stati cresciuti tramite MBE su un substrato d'oro monocristallino Au(100). Dopo aver pulito l'oro tramite ripetuti cicli di *sputtering* e *annealing*, la superficie osservata al LEED mostrava la tipica ricostruzione (5×20) (figura 4.1); il titanio è stato fatto evaporare in atmosfera reattiva di ossigeno a due diverse temperature del substrato, temperatura ambiente (RT, *Room Temperature*) e 300°C . Successivamente, i film cresciuti sono stati caratterizzati con tecniche XPS, UPS e IPES.

Dato che l'analisi XPS permette di capire, conoscendo l'energia di legame a cui si trova il picco, quale sia il tipo di legame chimico dell'elemento, è stato possibile risa-

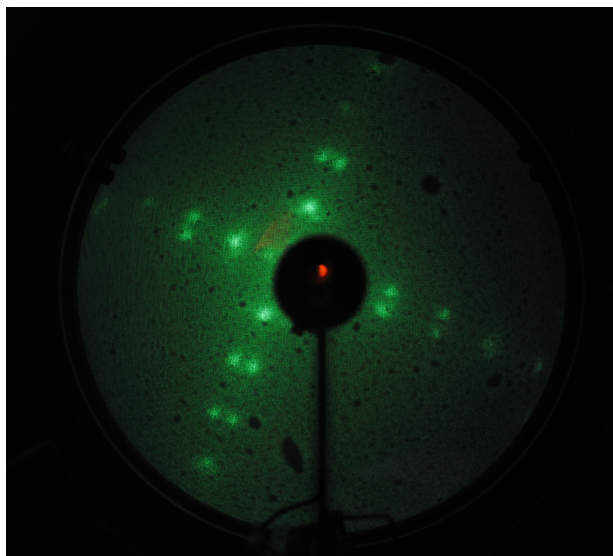


Figura 4.1: Immagine LEED della superficie Au(100) con ricostruzione (5×20).

lire allo stato di ossidazione del titanio e quindi alla percentuale di metallo due volte ossidato (Ti^{4+} , stechiometrico) rispetto a quella di specie ridotte (in particolare Ti^{3+} , sottostechiometrico). La deposizione a RT produce uno strato di TiO_2 non completamente ossidato (si segnala infatti la presenza di specie Ti^{3+} evidenziata in figura 4.2), mentre la deposizione ad alta temperatura produce uno strato perfettamente ossidato per spessori dello stesso superiori a 6 nm.

Riassumendo i risultati, si trova che per la crescita a temperatura ambiente la percentuale di specie ridotte cresce con l'aumentare dello spessore del film depositato (salvo diminuire drasticamente a seguito di un *post-annealing*), mentre a 300°C la componente Ti^{3+} tende a scomparire man mano che si procede con le deposizioni.

In entrambi i casi sono state verificate:

- ◇ la presenza di specie Ti^{3+} vicino all'interfaccia con l'oro;
- ◇ l'assenza di visibili shift nel picco di Ti^{4+} con lo spessore di ossido deposto.

Il passo successivo è stato quello di depositare TiO_2 alle stesse temperature su un film di ferro che, al contrario dell'oro, non è inerte all'ossidazione.

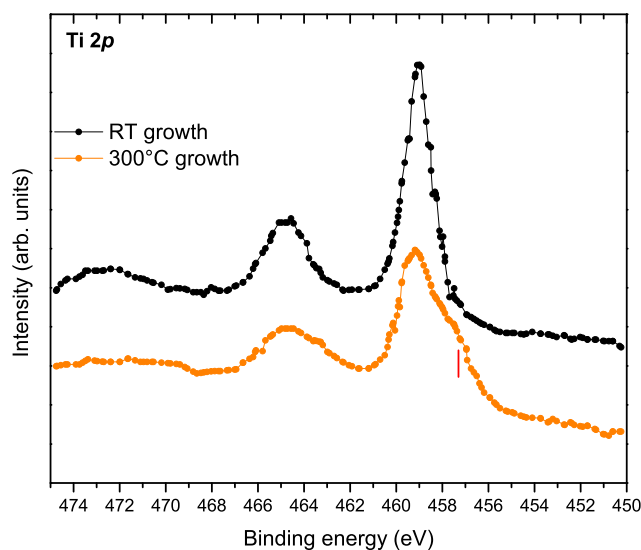


Figura 4.2: Spettri di Ti 2p per una crescita di 30 ML di titanio a temperatura ambiente e 300°C su oro.

4.2 Deposizione su ferro

Il primo sistema ad essere studiato durante il laboratorio di tesi è stato TiO_2/Fe : il ferro è stato cresciuto su un substrato di ossido di magnesio e, una volta minimizzata la presenza dei contaminanti, sono state effettuate deposizioni incrementali (da 3 a 30 Å) di biossido di titanio ad alta temperatura (300°C) e a temperatura ambiente (RT): il materiale è stato evaporato sul metallo tramite MBE in atmosfera reattiva di O_2 (a un tasso di crescita misurato di 0.87 Å/min.). Sia la superficie del ferro (prima delle deposizioni) che quella dell'ossido di titanio sono state analizzate tramite XPS (25 eV di *pass energy*, con sorgente Mg K_α a potenza 200 W); il film di ferro è stato inoltre analizzato tramite UPS (7 eV di *pass energy*, con fotoni da HeI), IPES (energia cinetica degli elettroni analizzati da 5 a 16 eV) e LEED (con diverse energie per il fascio di elettroni, da 30 a circa 200 eV).

4.2.1 Preparazione del film di ferro

Sulla superficie (001) del substrato di MgO sono stati depositi 500 nm di ferro: dall'analisi XPS del picco dell'ossigeno 1s (figura 4.3) si vede come l'elemento non sia presente

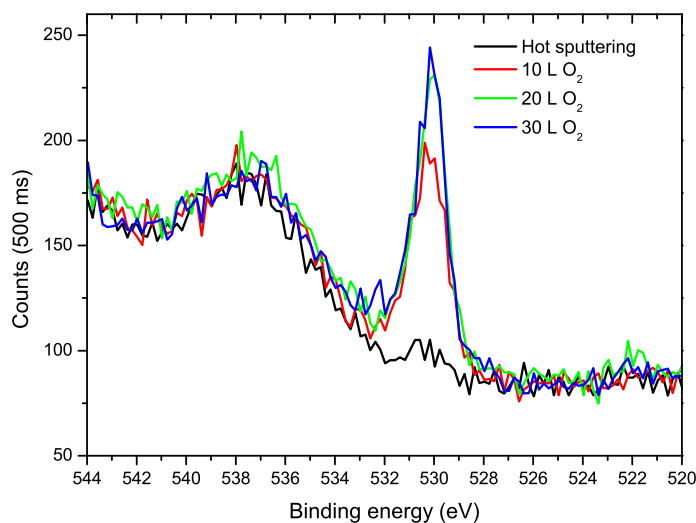


Figura 4.3: Picco di O 1s su Fe pulito ed esposto a 10, 20 e 30 L di ossigeno.

dopo *sputtering* ad alta temperatura, mentre il picco segue una certa evoluzione dopo l'esposizione a 10, 20 e 30 L di ossigeno ($p_{O_2} = 4 \cdot 10^{-8}$ mbar).

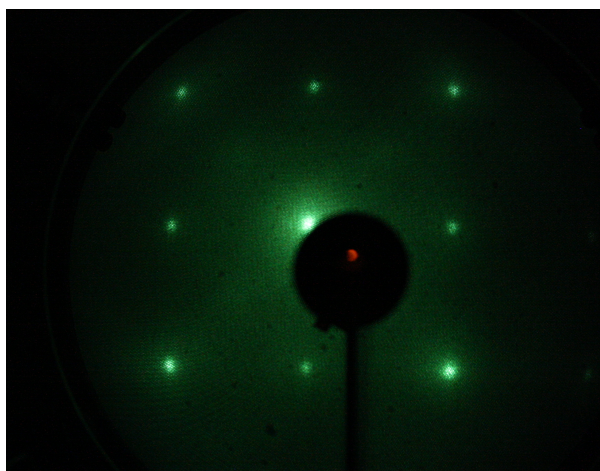


Figura 4.4: Immagine LEED della superficie di ferro esposta a 30 L di O_2 .

La superficie presenta simmetria cristallina di tipo $p(1 \times 1)$ (v. appendice C) come confermato dalle immagini LEED (figura 4.4). Il trattamento complessivo di passivazione della superficie per via di uno strato di ossigeno prevede il riscaldamento del campione per 10 min a circa 400°C , l'esposizione a 30 L di O_2 con riscaldamento spento, e un *flash-heating* finale a 600°C per 30-60 secondi che toglie dalla superficie l'ossigeno in eccesso (cioè oltre il *monolayer*). Il motivo per cui si adotta questo procedimento è che in questo modo si aumenta la stabilità della superficie nei confronti di successive ossidazioni [36].

Sulla superficie di ferro è stata svolta un'ulteriore analisi di fotoemissione inversa, i cui risultati sono riportati di seguito (figura 4.5): si vede una differenza fra i due canali di spin, come già riportato nei risultati della letteratura sul medesimo materiale [37].

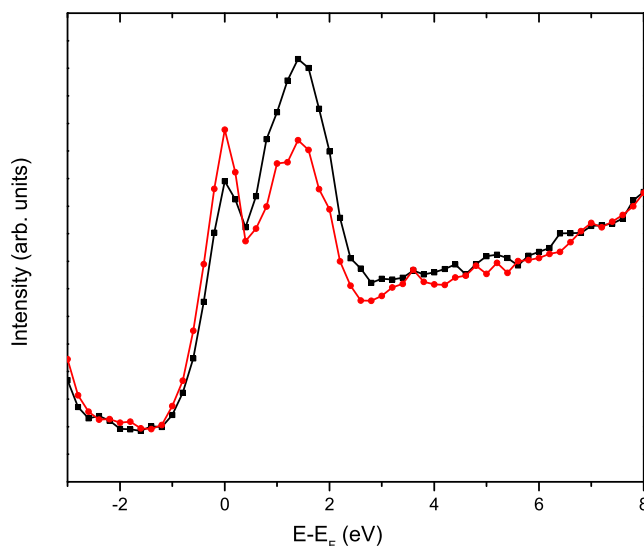


Figura 4.5: Fotoemissione inversa risolta in spin sul campione di Fe esposto a 30 L di O_2 .

I risultati delle misure UPS sono invece riportati in figura 4.6: a partire dal ferro “*hot-sputtered*” in cui si vede la banda di valenza sostanzialmente piatta, già dopo l’esposizione a 10 L di O_2 è ben visibile il contributo dell’ossigeno, che non diminuisce in seguito al riscaldamento del campione.

4.2.2 Deposizione di titanio in atmosfera di ossigeno a $300^\circ C$

Sulla superficie del ferro ricoperta da un *monolayer* d’ossigeno sono state eseguite due serie di deposizioni di titanio: la prima con il campione mantenuto a $300^\circ C$, la seconda a temperatura ambiente.

Nel caso ad alta temperatura il campione è stato prima riscaldato, poi esposto all’evaporatore (in camera $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar) e infine lasciato raffreddare con una pressione di circa 10^{-7} mbar di ossigeno.

I risultati delle misure XPS sul picco $2p$ del ferro mostrano che il segnale non diminuisce con l’aumentare dello spessore di ossido di titanio depositato. Inoltre, il segnale

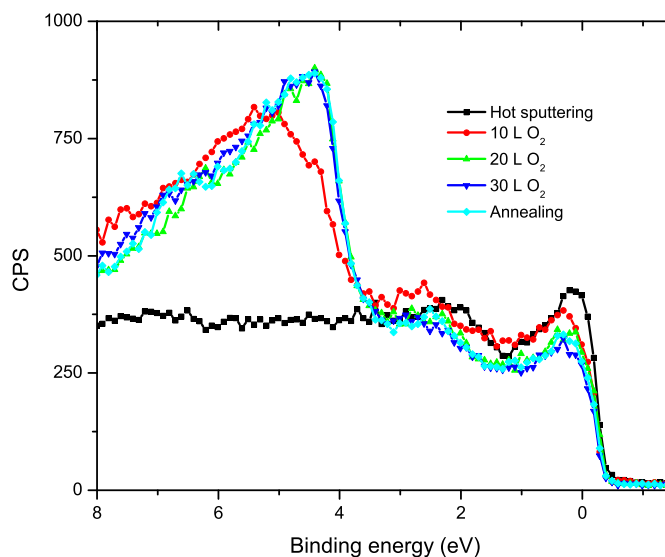


Figura 4.6: Limite della banda di valenza del ferro in seguito a diversi trattamenti.

del titanio nell'acquisizione a spessore più alto del film mostra che l'interfaccia tra ferro e titanio non è netta, ma che piuttosto si verifica qualche processo di interdiffusione e/o *mixing* che porta a non distinguere uno strato dall'altro. Questo particolare è ricavabile dall'analisi degli spettri presi a emissione normale e radente (figura 4.8): la misura con il campione inclinato di 60° rispetto all'asse dell'analizzatore fornisce informazioni per uno spessore di materiale minore rispetto al caso di emissione normale, perché gli elettroni hanno lunghezze di diffusione ridotte di un fattore $\cos\vartheta$ (vedi figura 4.7).

Dalla figura 4.8 si vede chiaramente che il segnale crolla inclinando il campione, conferma del fatto che il titanio non rimane sulla superficie, ma interdiffonde nel substrato.

Questo ha reso impossibile il proseguimento dell'analisi del campione, dato che un presupposto fondamentale del modello di crescita è che substrato e film rimangano spazialmente separati. Per ovviare al problema la strategia è stata quella di ripetere le deposizioni mantenendo il substrato a temperatura ambiente.

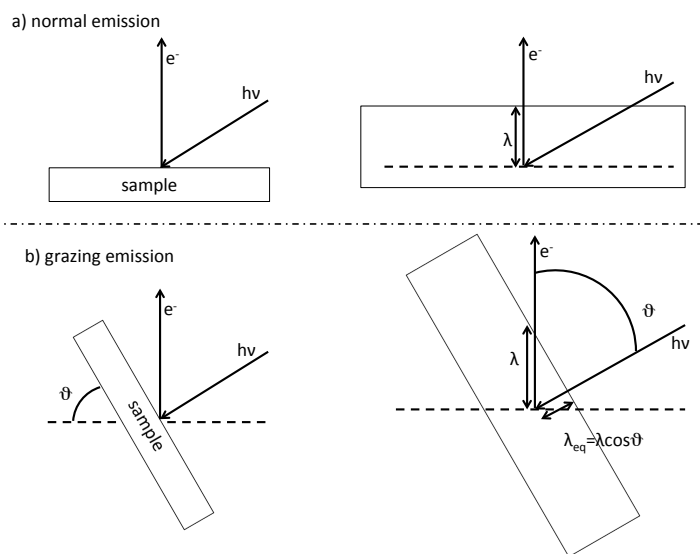


Figura 4.7: Diminuzione del cammino degli elettroni nei solidi con campione inclinato.

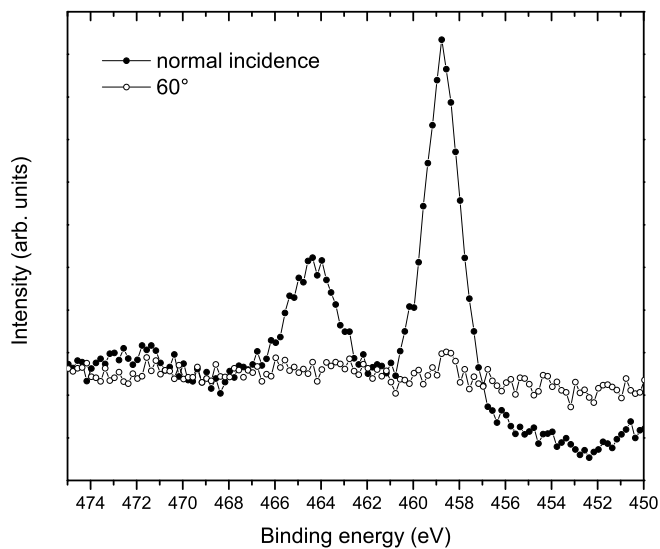


Figura 4.8: Confronto fra acquisizioni a incidenza normale e radente.

4.2.3 Deposizione di titanio in atmosfera di ossigeno a temperatura ambiente

Per la deposizione a temperatura ambiente, le misure XPS hanno permesso di approfondire meglio l'analisi. Nelle figure 4.9 e 4.11 sono riportati i picchi $2p$ di titanio

e ferro relativi ai diversi stadi di deposizione (i numeri indicano lo spessore nominale di titanio depositato in Å; lo spessore di ossido di titanio è stato calcolato e la formula di conversione è riportata più avanti): nel caso del titanio si vede aumentare la componente 3+ indicata dalla linea verticale. In figura 4.10 è riportato lo spostamento in energia del picco confrontato con la posizione che si trova in letteratura per il titanio ossidato 4+, 458.7 eV [38], e con quella trovata nel precedente lavoro, 459.1 eV [35]. In quello del ferro, la componente a 706.7 eV di energia di legame (stato di ossidazione 0) diminuisce drasticamente già dopo la prima deposizione. Nel grafico 4.12 è mostrato lo *shift* in energia relativo al picco misurato del ferro ossidato confrontato con i valori della letteratura per diverse forme ossidate del metallo.

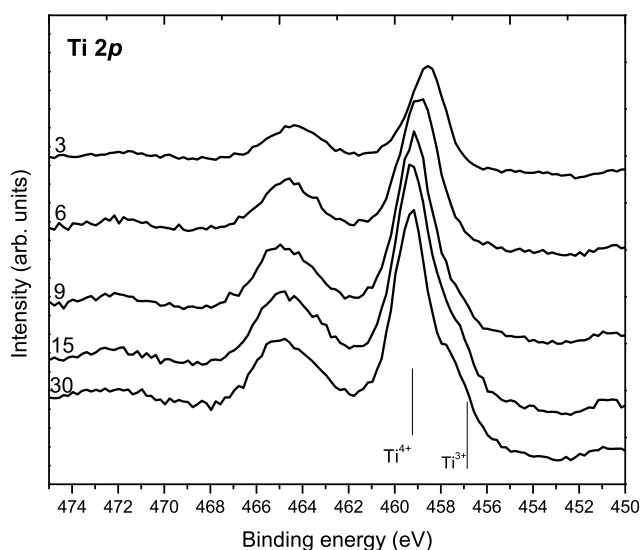


Figura 4.9: Evoluzione del picco XPS di Ti 2p.

4.2.3.1 Analisi delle aree e calcolo dello spessore di ossido di ferro

Le intensità dei picchi di Ti 2p sono state raccolte e schematizzate per modellarne l'andamento; la funzione impiegata è un'esponenziale crescente

$$I_{\text{Ti}2p} = I_{\text{Ti}2p}^{\text{MAX}} \left[1 - \exp\left(-\frac{x_{\text{Ti}}}{\lambda_{\text{eff}}}\right) \right] \quad (4.1)$$

in cui $I_{\text{Ti}2p}^{\text{MAX}}$ rappresenta l'intensità massima assunta dal segnale del titanio corrispondente al caso in cui è presente la maggiore quantità di TiO_2 sul campione (è questo il valore 'asintotico' a cui tende la funzione 4.1); x_{Ti} è lo spessore teorico di titanio depositato sul

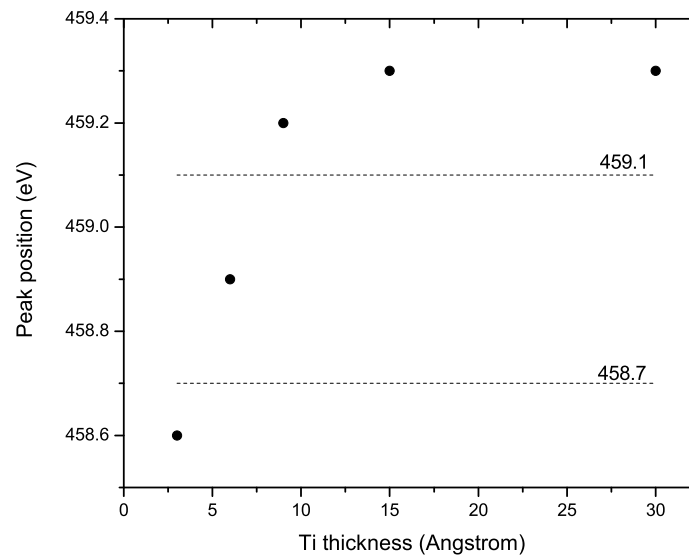


Figura 4.10: Shift in energia di Ti^{4+} .

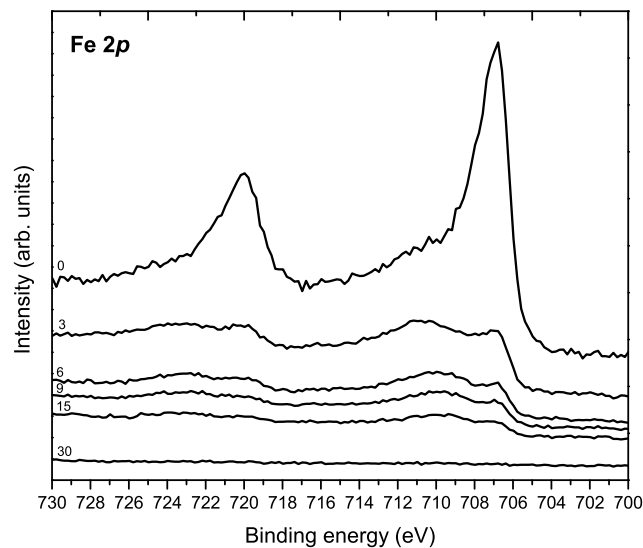


Figura 4.11: Evoluzione del picco XPS di Fe 2p.

ferro, e λ_{eff} la lunghezza di attenuazione efficace degli elettroni attraverso il materiale, che si trova numericamente interpolando i dati ottenuti. Dalla relazione descritta si ricava la λ_{Ti} (*inelastic mean free path*, libero cammino medio anelastico) nel titanio e di conseguenza lo strato di TiO_2 depositato, considerando lo spessore di titanio nominalmente fatto evaporare, secondo la seguente relazione:

$$\frac{x_{TiO_2}}{\lambda_{TiO_2}} = \frac{\alpha x_{Ti}}{\lambda_{TiO_2}} = \frac{x_{Ti}}{\lambda_{Ti}} \quad (4.2)$$

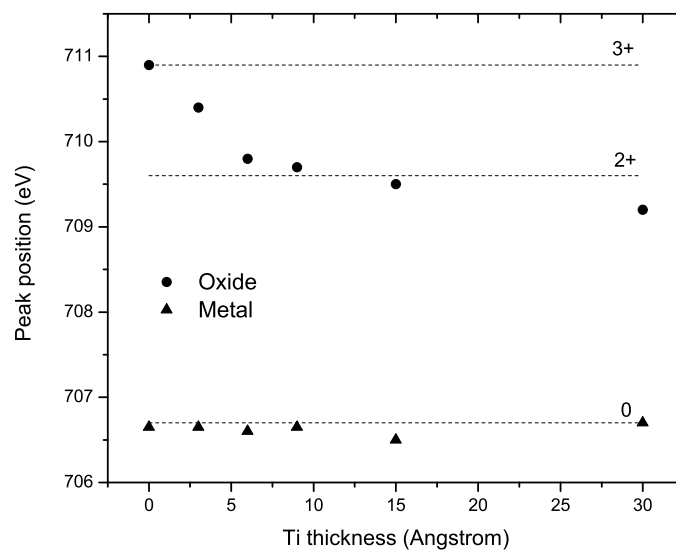


Figura 4.12: Shift in energia di Fe_3O_4 .

Supponendo una λ_{TiO_2} pari a 17.78 \AA (libero cammino medio dei fotoelettroni di Ti $2p$ calcolato tramite la formula di Tanuma, Powell e Penn [39]), si ricava $\alpha = 2.78$ ($\lambda_{\text{eff}} = 6.4 \pm 1 \text{ \AA}$).

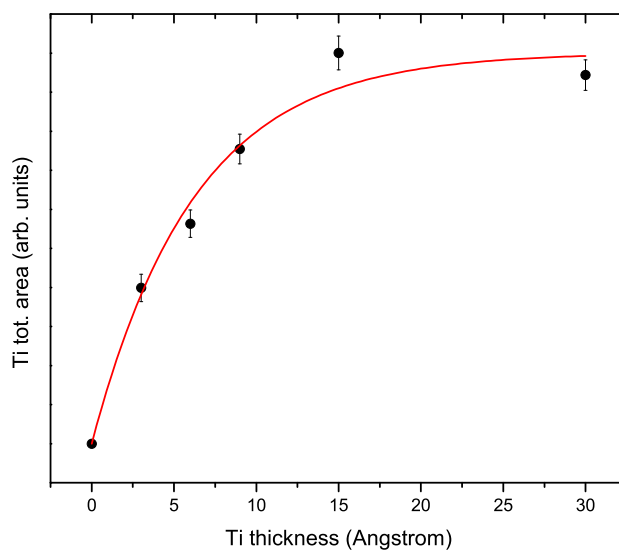


Figura 4.13: Fitting esponenziale dell'andamento delle aree di titanio.

Procedendo con l'analisi, si nota dagli spettri di figura 4.9 che a partire dallo spessore di 9 \AA nominali di titanio depositati è stato possibile scomporre il picco in due doppietti

(attribuiti ai due diversi stati di valenza III e IV, Ti^{3+} e Ti^{4+} rispettivamente): il rapporto fra le concentrazioni delle due specie è stato riportato graficamente in funzione dello spessore di titanio depositato (figura 4.14).

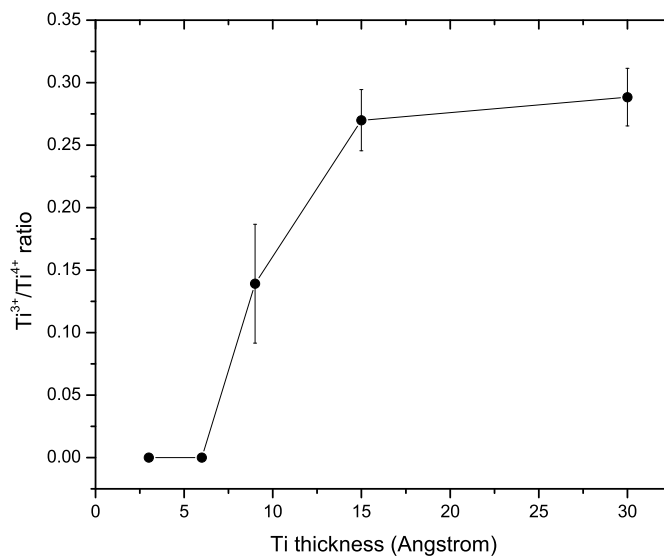


Figura 4.14: Andamento del rapporto fra le concentrazioni di Ti^{3+} e Ti^{4+} .

Dall'andamento del grafico si vede che il sistema si comporta in modo simile a quanto accadeva per il sistema TiO_2/Au : se la deposizione avviene a temperatura ambiente, la percentuale di specie ridotte cresce con lo spessore del film depositato.

Analogamente a come si è proceduto analizzando la crescita dell'intensità del doppietto $2p$ del titanio, è possibile modellizzare anche l'andamento di quella del ferro. Con l'aumentare dello spessore del film depositato, l'area del picco decresce esponenzialmente secondo la 4.3:

$$I_{Fe} = I_{Fe}^{\text{MAX}} \exp\left(-\frac{x_{\text{Ti}}}{\lambda_{eff}}\right) \quad (4.3)$$

con significato dei simboli analogo a quello della relazione 4.1, a parte I_{Fe}^{MAX} che rappresenta l'intensità massima con superficie pulita (senza, quindi, ossido di titanio). Interpolando i dati ottenuti sperimentalmente è stato possibile ricavare la λ_{Fe} (media su ossido e metallo; $\lambda_{Fe} = 4.8 \pm 0.6 \text{ \AA}$) e il corrispondente valore di α ($\alpha=2.81$).

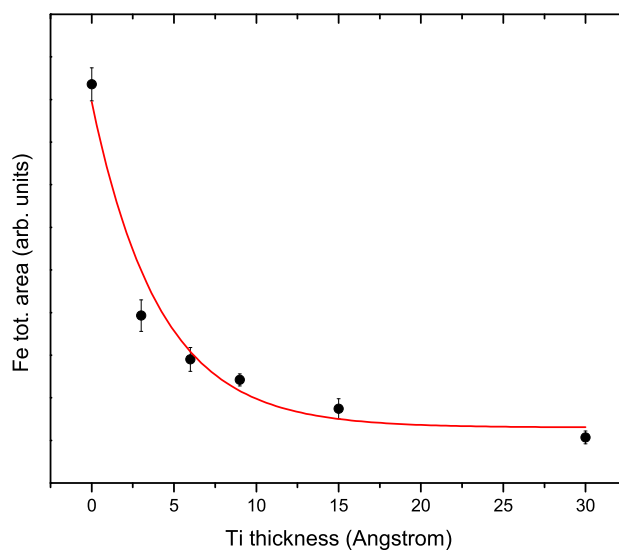


Figura 4.15: Fitting esponenziale dell'andamento delle aree di ferro.

Il parametro α rappresenta il fattore di conversione tra spessore nominale di titanio depositato e spessore di ossido cresciuto. La differenza con il parametro α ($\alpha=2$) stimato dalle vecchie misure su oro (ref. [35]) potrebbe essere legata a una taratura errata del tasso di deposizione del titanio nella deposizione più recente.

Facendo una stima teorica del valore di λ_{Fe} degli elettroni del ferro che viaggiano attraverso l'ossido di titanio, si trova 13.35 \AA , quasi il triplo di quello trovato empiricamente: quest'anomalia è indice del fatto che il sistema non si possa descrivere solo con il semplice modello di interfaccia netta ferro metallico/ossido di titanio, ma che in realtà si formi uno strato interstiziale in cui anche il ferro si lega all'ossigeno.

Infatti, nonostante i problemi di riduzione del titanio per spessori relativamente alti del film, il problema maggiore riscontrato durante la crescita su ferro è stato quello dell'ossidazione del substrato. Questo si intuisce dai grafici di figura 4.11: mentre, nella condizione di partenza, la posizione e la forma dei picchi sono quelle tipiche del ferro nel suo stato di valenza 0 (non ossidato, a conferma della corretta preparazione del campione), già dopo la prima deposizione (3 \AA) il segnale corrispondente si riduce drasticamente, lasciando più in evidenza la componente ossidata (stato di valenza misto II e III). Dai risultati delle analisi sulle misure XPS si nota come la percentuale di ferro

ossidato aumenti con le deposizioni rispetto a quella di ferro metallico: la composizione in percentuale è riportata schematicamente in figura 4.16. Qui, oltre alle due componenti ossidata e non, è riportato un terzo contributo attribuito a satelliti *shake-up*, picchi secondari dovuti all'effetto che produce sugli altri elettroni dell'atomo la creazione di una lacuna profonda. Questa 'scossa' può produrre eccitazioni di plasmoni, livelli più esterni discreti o, nei metalli, elettroni nella banda di conduzione. In realtà, come si vede dal grafico, la componente è minima ed è apprezzabile solo per bassi *coverage*.

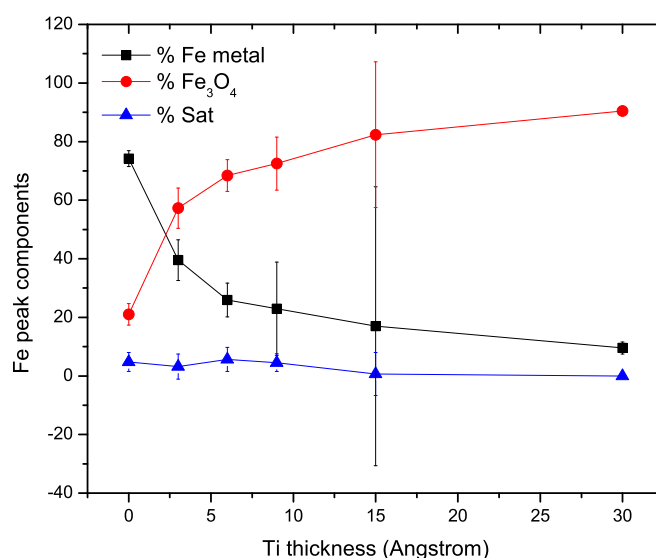


Figura 4.16: Composizione del picco Fe 2p. Per l'ultimo punto le barre d'errore sono state omesse per via della grande incertezza dovuta a un'intensità misurata molto piccola.

Sfruttando l'analisi delle intensità dei picchi XPS è possibile risalire a una stima dello spessore di ossido di ferro (Fe_3O_4) che si forma all'interfaccia a seguito di ogni deposizione. L'area totale sottesa ai picchi di Fe 2p si può scrivere come:

$$I_{\text{Fe}_{TOT}} = I_{\text{Fe}} + I_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (4.4)$$

in cui:

$$I_{\text{Fe}} = I_{\text{Fe}_0} \exp\left(-\frac{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}\right) \exp\left(-\frac{x_{\text{TiO}_2}}{\lambda_{\text{TiO}_2}}\right) \quad (4.5)$$

e

$$I_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = I_{\text{Fe}_3\text{O}_{40}} \left[1 - \exp\left(-\frac{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}\right) \right] \exp\left(-\frac{x_{\text{TiO}_2}}{\lambda_{\text{TiO}_2}}\right) \quad (4.6)$$

da cui, introducendo il parametro R definito come il rapporto fra l'intensità misurata sui picchi di ferro ossidato e non:

$$R = \frac{I_{\text{Fe}_3\text{O}_{40}} \left[1 - \exp\left(-\frac{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}\right) \right]}{I_{\text{Fe}_0} \exp\left(-\frac{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}\right)} \quad (4.7)$$

si ricava

$$I_{\text{Fe}_{TOT}} = (1 + R) I_{\text{Fe}_0} \exp\left(-\frac{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}\right) \exp\left(-\frac{x_{\text{TiO}_2}}{\lambda_{\text{TiO}_2}}\right) \quad (4.8)$$

e quindi l'espressione per lo spessore di ossido di ferro (supponendo $\lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \simeq \lambda_{\text{TiO}_2} = \lambda$):

$$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \simeq \lambda \ln\left(\frac{(1 + R) I_{\text{Fe}_0}}{I_{\text{Fe}_{TOT}}}\right) - \alpha x_{\text{Ti}} \quad (4.9)$$

in cui è stata utilizzata una misura di riferimento su una superficie di ferro priva di contaminanti per I_{Fe_0} . I valori calcolati per lo spessore dell'ossido di ferro sono rappresentati in figura 4.17.

Dai risultati ottenuti sembra che lo strato di Fe_3O_4 tenda ad uno spessore di saturazione paragonabile a quello di TiO_2 . Si vedrà in seguito come in realtà il problema dell'ossidazione del ferro diventi meno controllabile aumentando la temperatura del substrato durante la deposizione.

4.2.3.2 Note sulla scomposizione dei picchi di ferro e titanio

I dati acquisiti sono stati analizzati via software dedicato CASAXPS per ricavare la scomposizione nelle singole componenti di ogni picco, di cui sono riportati due esempi, rispettivamente per ferro e titanio.

In figura 4.18 è mostrato un grafico relativo a ferro ricostruito $p(1 \times 1)O$ prima di ogni deposizione di titanio: la componente non ossidata (in rosso) è quella maggiormente presente; si trova poi un contributo attribuito a Fe_3O_4 (magnetite, in blu nel grafico) e un contributo minore dovuto a satelliti *shake-up* presenti con le forme ossidate del ferro [40, 41].

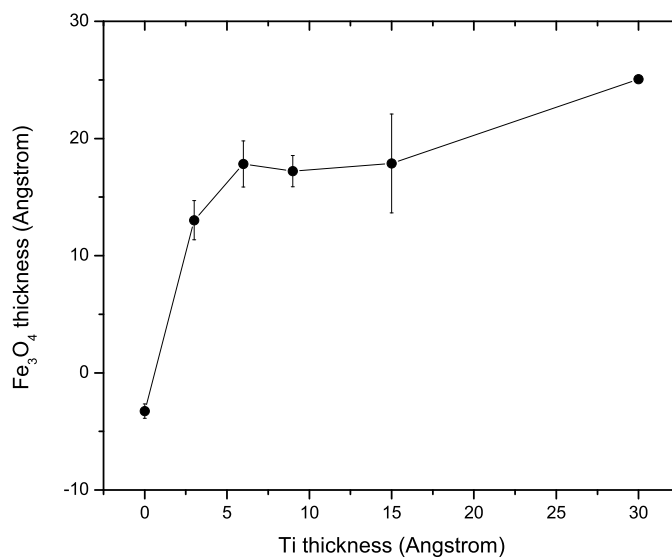


Figura 4.17: Spessore dell'ossido di ferro in funzione dello strato di titanio depositato. Come per il grafico di figura 4.16, le barre d'errore dell'ultimo punto non sono state rappresentate.

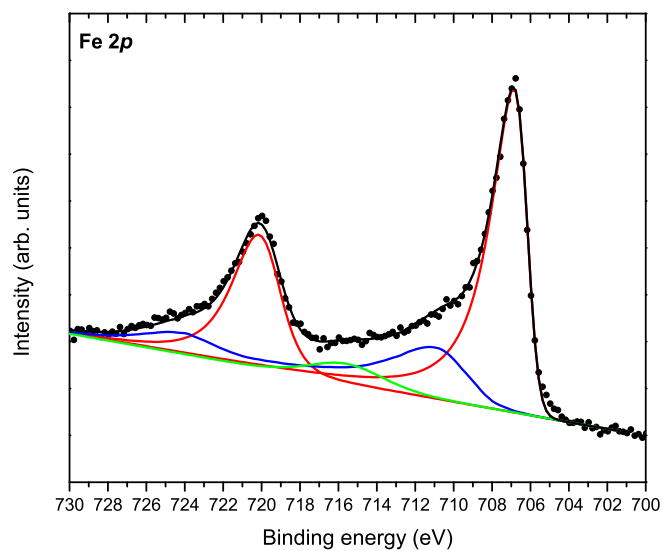


Figura 4.18: Scomposizione del doppietto 2p del ferro.

I doppietti di ferro metallico sono stati interpolati con forme di riga asimmetriche in cui i parametri per il $2p_{3/2}$ sono LA(1.2,10,30), per il $2p_{1/2}$ LA(1.5,3,30) (con rapporto

2:1 fra le aree); il picco di Fe_3O_4 è stato ricavato dalla letteratura [42]; la componente attribuita al satellite potrebbe anche essere dovuta a una non corretta sottrazione del fondo. Non si osservano contributi da stati di ossidazione 2+ e 3+ separatamente (FeO e Fe_2O_3).

La ragione per cui i picchi relativi a transizioni atomiche di elementi metallici risultano asimmetrici (effetto *Doniach-Sunjic*) mentre ciò non accade per semiconduttori e isolanti, 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 se essi sono in grado di acquisire quantità di energia altrettanto piccole, grazie alla presenza di stati liberi nelle vicinanze del livello di Fermi. I fotoelettroni che hanno visto la loro energia cinetica leggermente diminuita vengono rilevati dall'analizzatore e considerati aventi energie di legame leggermente più grandi, contribuendo così ad allargare il picco XPS e a creare l'asimmetria descritta. Questo non accade in un non-metallo in quanto non si trovano stati liberi nei pressi del livello di Fermi e quindi il fotoelettrone potrebbe solo cedere grandi quantità di energia per superare la *gap* [6].

La scomposizione del doppietto $2p$ del titanio è formata da due doppietti (linee rosse e blu in figura 4.19); il picco preso ad esempio si riferisce alla deposizione di 15 Å in cui il contributo di Ti^{3+} è più evidente che in altre acquisizioni. La forma di riga utilizzata è SGL(50) (profilo dato dalla somma di una Gaussiana e una Lorentziana) e i limiti che sono stati imposti riguardano i rapporti fra le aree dei due picchi del doppietto (2:1) e la distanza in energia fra questi (5.5 eV) [35].

4.3 Conclusioni

Da quanto esposto nei paragrafi precedenti risulta chiaro che:

- le condizioni di crescita favorevoli per ottenere un film perfettamente stechiometrico prevedono che il substrato sia ad alta temperatura durante la deposizione (sezione 4.1);
- sul substrato di ferro le stesse condizioni non hanno condotto al risultato sperato per via dell'interdiffusione, ad alta temperatura, del titanio nel ferro;

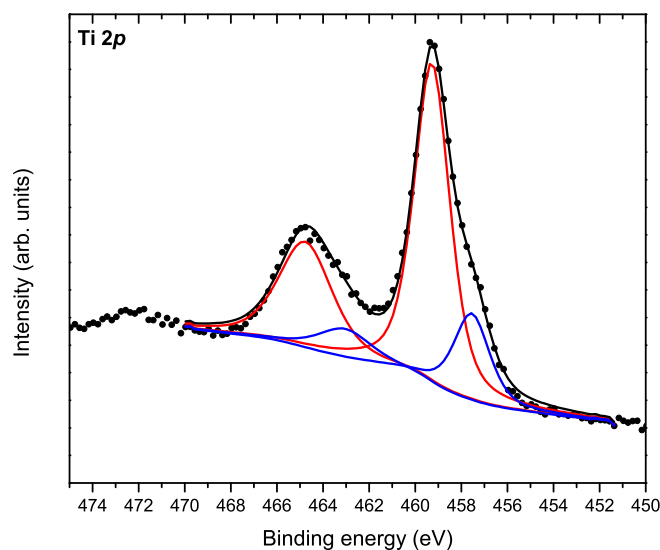


Figura 4.19: Scomposizione del doppietto 2p del titanio.

- il problema dell'interdiffusione si risolve mantenendo il substrato a RT, ma il film cresciuto presenta difetti nella stechiometria;
- un ulteriore aspetto con cui si ha a che fare impiegando il ferro è quello dell'ossidazione del substrato: calcolando lo spessore dello strato di ossido di ferro si trovano valori circa uguali al corrispondente strato di ossido di titanio. La formazione di ossido di ferro potrebbe spiegare il motivo di una così grande differenza tra i valori teorico e sperimentale di λ_{Fe} , in quanto un elettrone proveniente dal film di ferro metallico deve attraversare, oltre allo strato di TiO_2 , anche quello di Fe_3O_4 (vedi figura 4.20).

Con lo scopo di evitare, o quantomeno minimizzare l'ossidazione del ferro e di lavorare ad alte temperature di crescita (evitando comunque il problema dell'interdiffusione), la strategia adottata è stata quella di crescere TiO_2 su ferro con un *buffer layer* d'oro dello spessore di 1 nm. I relativi risultati sperimentali sono presentati nel capitolo seguente.

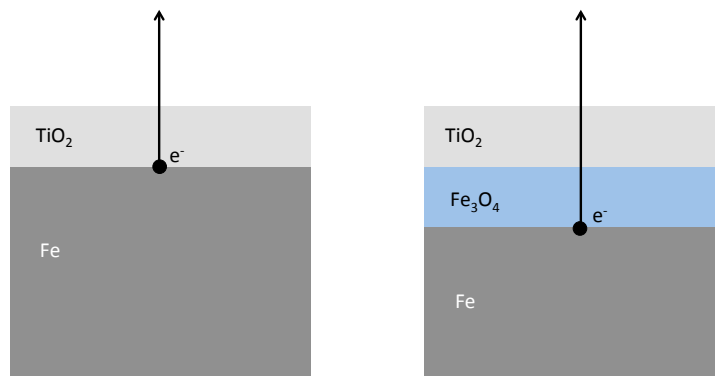


Figura 4.20: Un elettrone fotoemesso dal ferro può venire più o meno attenuato a seconda dello strato sovrastante.

Capitolo 5

Il sistema $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{Fe}$

Come anticipato nel capitolo precedente, il nuovo metodo di crescita di TiO_2 su ferro ha visto l'interposizione tra film e substrato di un *buffer layer* d'oro: questo significa crescere uno strato sottile d'oro sul ferro prima delle deposizioni incrementali di ossido di titanio. L'intenzione è quella di prevenire la diffusione degli atomi di ossigeno e titanio nel ferro mantenendo temperature di crescita relativamente alte.

5.1 Preparazione del multistrato Au/Fe e prova di ossidazione

Il substrato di ferro è stato preparato con cicli di *sputtering* e *annealing* come descritto nel capitolo 4, ma, al contrario delle precedenti deposizioni, la superficie non è stata esposta all'ossigeno (non è stata fatta la $\text{Fe-p}(1\times 1)\text{O}$). Una volta ottenuto un film privo di contaminazioni (principalmente costituite da carbonio e ossigeno), il cui segnale XPS presentava i soli picchi del ferro, senza contributi da ossigeno o carbonio (figura 5.1), è avvenuta la deposizione dello strato d'oro. Lo spessore di 1 nm è stato misurato dalla calibrazione della cella di evaporazione con la bilancia al quarzo e, per l'analisi che segue, si è supposto che coprisse completamente il substrato. Il LEED della superficie d'oro mostra la tipica ricostruzione (5×20) già osservata sul substrato di $\text{Au}(100)$.

Prima di iniziare la serie di deposizioni di titanio, sul campione di ferro ricoperto da 1 nm d'oro è stata fatta una prova di ossidazione: è stato portato a 300°C ed esposto allo stesso flusso d'ossigeno che si ha durante le deposizioni per capire quanto sarebbe stata

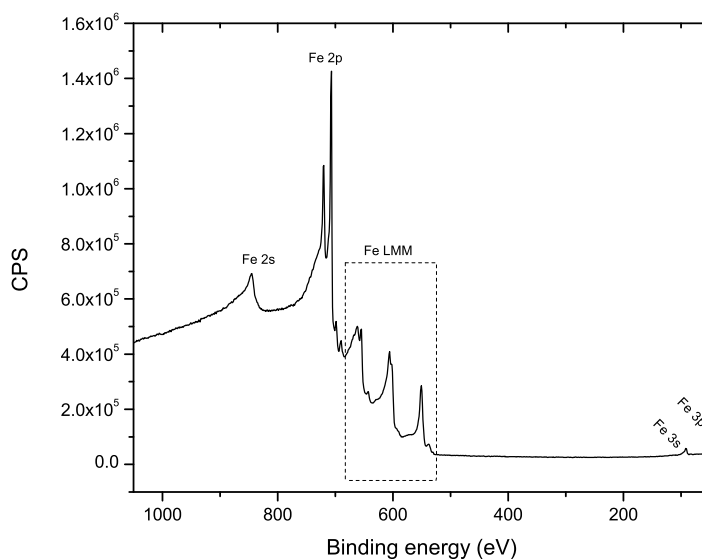


Figura 5.1: Scansione XPS sul substrato di ferro pulito.

efficace la “schermatura” data dall’oro. Come si vede in figura 5.2, il segnale relativo al doppietto Fe 2*p* è pressoché della stessa intensità per le due componenti ossidata e non, segno che già dall’inizio buona parte del materiale si è ossidato, dando prova della bassa efficacia dello strato nella protezione dall’ossidazione.

5.2 Deposizione di TiO₂ su Au/Fe

Si sono eseguite deposizioni incrementali di 3, 6, 9, 15 e 30 Å di Ti e, per ogni deposizione, si sono acquisiti spettri XPS relativi agli elementi chimici presenti sul campione.

Il campione è stato prima portato in temperatura, poi esposto ad una pressione di $8 \cdot 10^{-7}$ mbar di ossigeno per 5 minuti (180 L di O₂), poi al flusso di ioni Ti ad una pressione di $3 \cdot 10^{-6}$ mbar e successivamente lasciato raffreddare in una pressione di $8 \cdot 10^{-7}$ mbar di O₂ per 5 minuti.

Nelle figure 5.3 e 5.4 sono riportati i picchi 2*p* di titanio e ferro relativi ai diversi stadi di deposizione a 300°C (i numeri indicano lo spessore nominale di titanio depositato in Å).

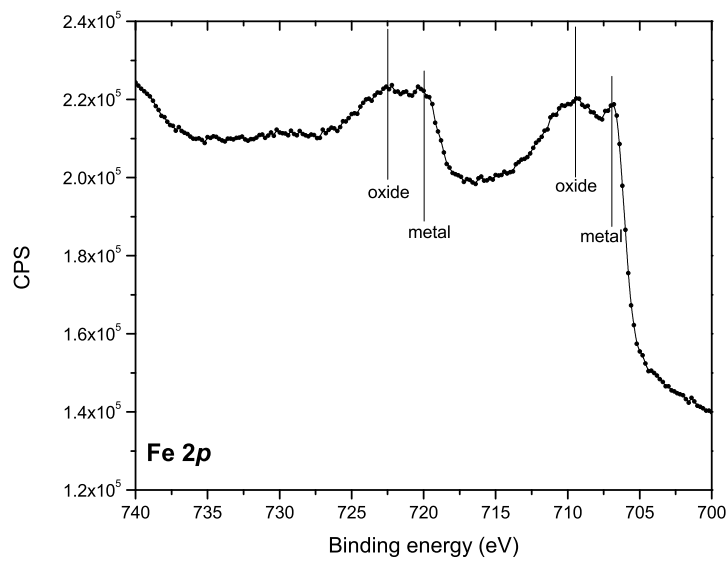


Figura 5.2: Doppietto 2p del ferro dopo l'esposizione a 180 L d'ossigeno.

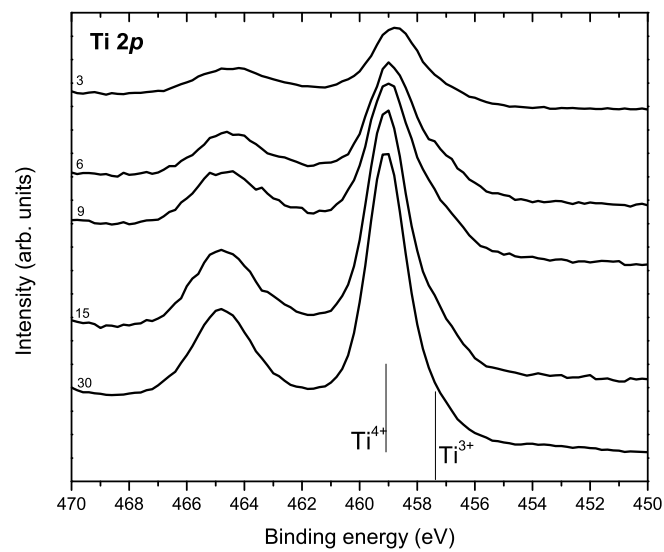


Figura 5.3: Evoluzione del picco Ti 2p.

A conferma del fatto che l'oro rimanga all'interfaccia Fe/TiO₂ sono riportati i grafici delle misure sul picco Au 4f in figura 5.5a. L'intensità dei picchi Au 4f decresce in modo esponenziale in funzione dello spessore di Ti depositato (a sua volta proporzionale

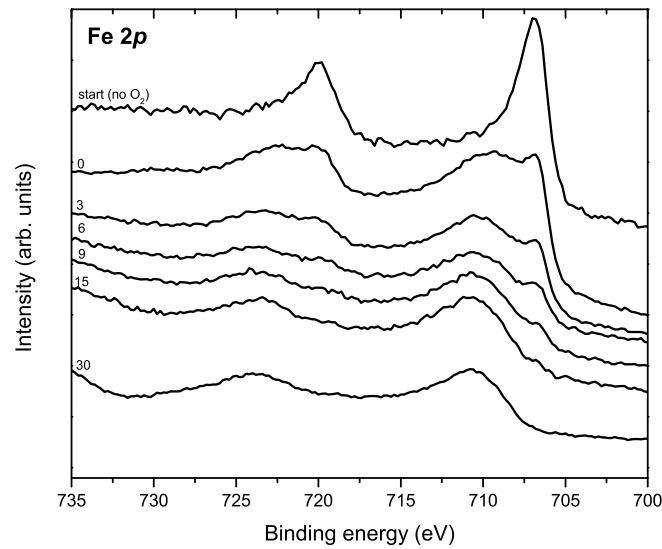
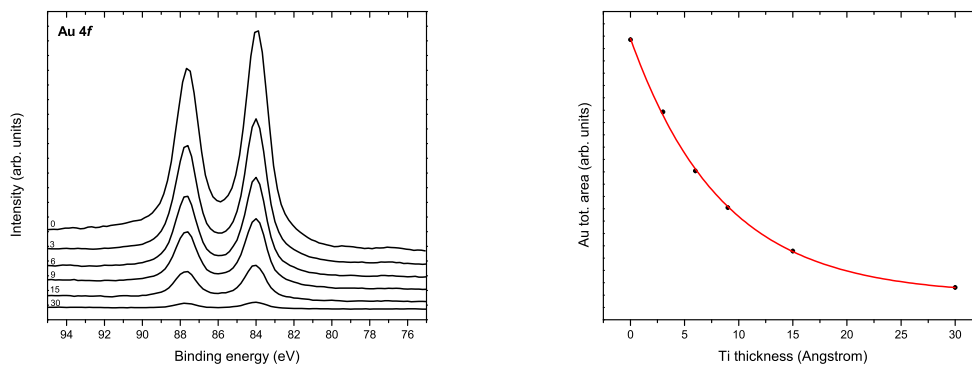


Figura 5.4: Evoluzione del picco Fe 2p.

allo spessore di ossido di titanio formato nel caso non ci sia interdiffusione tra Ti e Fe).



(a) Picco Au 4f nelle varie deposizioni.

(b) Decadimento esponenziale dell'area.

Figura 5.5: Misura e analisi del doppietto Au 4f.

È possibile notare come la percentuale di specie ridotte dei picchi di Ti 2p, al contrario del caso a RT, diminuisca con l'aumentare dello spessore di film depositato (si veda più avanti la figura 5.8). Anche qui, come anticipato sopra, il ferro del substrato presenta una componente ossidata che costituisce una frazione via via più rilevante dell'intensità totale del picco. Infine, come già osservato nella deposizione a RT, sia i picchi di titanio

che i picchi relativi alle specie ossidate del ferro si spostano in energia con l'aumento dello spessore di ossido di titanio depositato.

In figura 5.6 è riportato lo spostamento in energia del picco Ti $2p_{3/2}$ confrontato con la posizione che si trova in letteratura per il titanio ossidato 4+ [38] (458.7 eV) e quella trovata nel precedente lavoro di TiO₂ su Au (459.1 eV) [35]. Per confronto, sono riportati sullo stesso grafico i punti relativi allo *shift* per deposizione a RT su ferro.

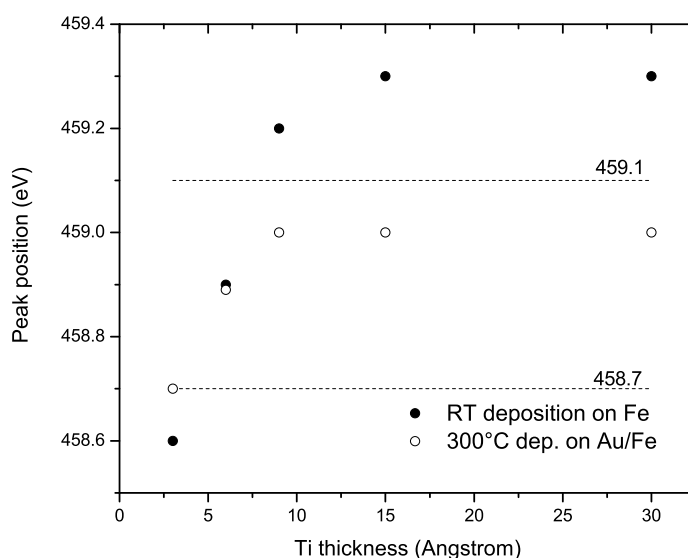


Figura 5.6: Shift del $2p_{3/2}$ di Ti⁴⁺.

Nel grafico 5.7 è mostrato invece lo *shift* in energia relativo al picco Fe $2p_{3/2}$ (specie ossidata e non) confrontato con i valori della letteratura per diverse forme ossidate del metallo e con i punti già presentati nel capitolo precedente. Le posizioni dei picchi Au $4f$ e Fe $2p$ (metallico) non mostrano alcuno *shift* in energia di legame con lo spessore depositato (si vedano le figure 5.4 e 5.5a).

5.3 Analisi delle intensità e calcolo dello spessore di ossido di ferro

In modo del tutto analogo a quanto è stato fatto nel capitolo 4, anche in questo caso si sono calcolate le intensità dei picchi analizzati (a cui sono stati sottratti fondo e

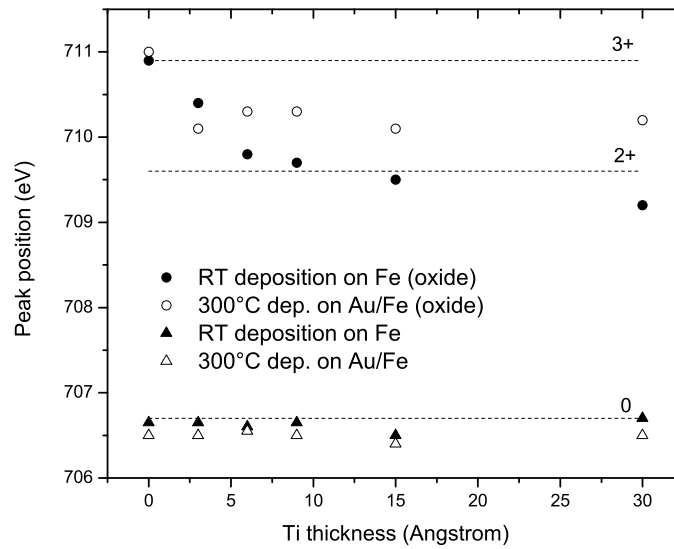


Figura 5.7: Shift del $2p_{3/2}$ del ferro.

satelliti) per ricavarne le λ (formula 4.1) e dare quindi una stima dello spessore di titanio deposto (secondo la 4.2).

Per quanto riguarda i doppietti del titanio, si trova $\alpha = 2.54$, corrispondente a $\lambda_{eff} = 7 \pm 0.8 \text{ \AA}$.

Questo ragionamento può essere adattato all'analisi di ferro e oro con la formula 5.1:

$$I_{Au(Fe)} = I_{Au(Fe)}^{MAX} \exp\left(-\frac{x_{Ti}}{\lambda_{eff}}\right) \quad (5.1)$$

e la formula 4.2, con λ_{TiO_2} ricalcolata per la nuova energia dei fotoelettroni, ricavando $\alpha = 3.72$ basandosi sul segnale dell'oro e $\alpha = 2.71$ su quello del ferro. Questi valori risultano leggermente superiori a quanto trovato nel caso di TiO_2/Au ($\alpha = 2$) e, come si vedrà più avanti, portano a conclusioni prive di senso fisico quando impiegati nel calcolo dello spessore di ossido di ferro. Come è stato detto nel capitolo 4, la discordanza fra i valori trovati può essere imputata a una non corretta taratura della cella di evaporazione.

Anche per il sistema $TiO_2/Au/Fe$, al pari del precedente, è stato possibile scomporre il picco principale del titanio in due doppietti (attribuiti ai due diversi stati di ossidazione

3+ e 4+): il rapporto fra le concentrazioni delle due specie è stato riportato graficamente in funzione dello spessore nominale di titanio deposto (figura 5.8).

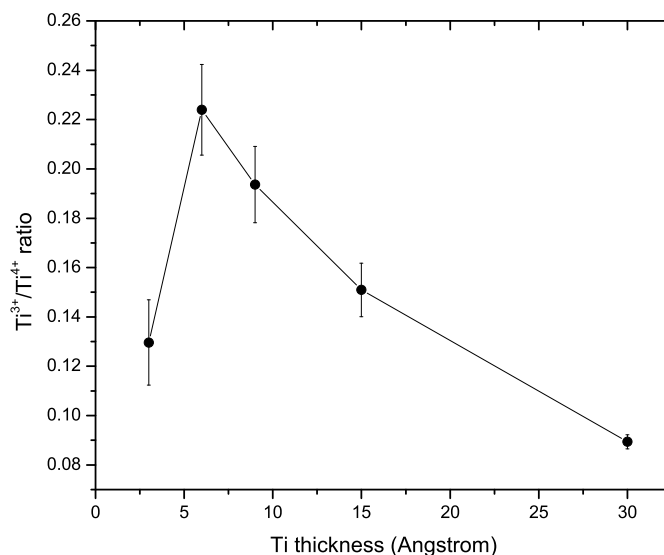


Figura 5.8: Rapporto fra le diverse componenti del titanio.

Dal grafico si vede che, per spessori del film di titanio superiori a 6 Å, l'andamento del rapporto fra le due componenti è di tipo decrescente, esattamente come ci si aspetterebbe considerando i risultati delle crescite a 300°C di TiO_2 su oro. Il primo punto non segue questo comportamento, ma non è stato possibile capire le cause di questa discordanza rispetto al risultato atteso.

Come anticipato, nonostante la presenza dello strato d'oro, dai risultati delle misure XPS si nota come la percentuale di ferro ossidato aumenti con lo spessore di ossido di titanio: tale composizione percentuale (qualitativamente molto somigliante con quella ricavata per la precedente deposizione) è riportata in figura 5.9.

In realtà, confrontando gli spettri del ferro delle figure 4.11 e 5.4 per la deposizione di 30 Å di titanio, si nota che, mentre per il TiO_2/Fe @300°C il segnale è pressoché nullo, per il $TiO_2/Au/Fe$ @RT esso non diminuisce significativamente rispetto al punto precedente (15 Å). Questo ha portato a riconsiderare l'analisi dei dati del secondo caso per arrivare a un'interpretazione in cui il modello a interfacce nette tra ferro e oro e tra oro e ossido di titanio non è più valido, piuttosto sembra che l'oro, pur rimanendo

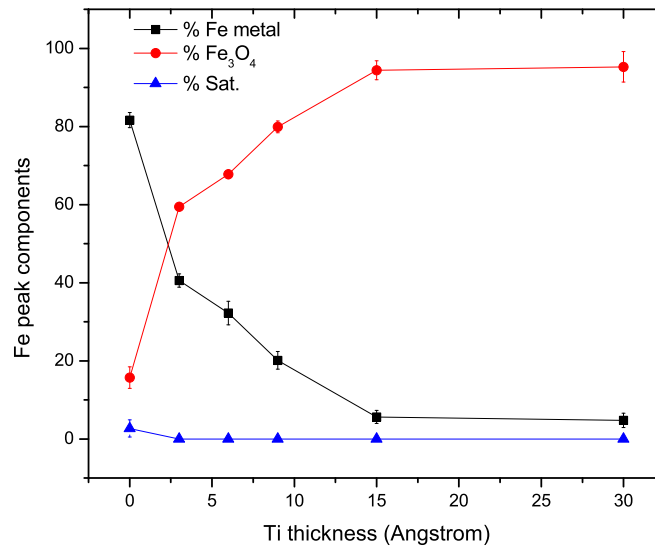


Figura 5.9: Composizione percentuale del picco del ferro.

all'interfaccia, non rimanga uniforme ma si aggregi in isole (figura 5.10). Ci si ritrova così nella situazione (come per il sistema TiO_2/Fe @300°C) in cui esistono dei punti di contatto tra ferro e ossido di titanio che portano, come già visto, all'*intermixing* fra i due.

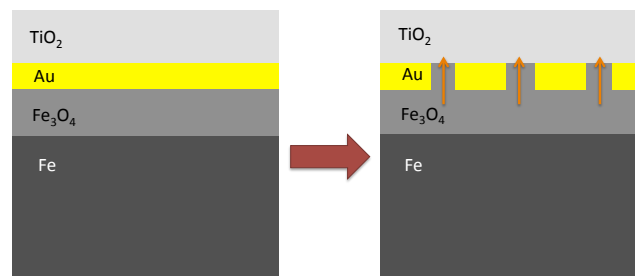


Figura 5.10: Sviluppo del modello di crescita del sistema $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{Fe}$.

Per completare l'analisi e poter fare un confronto fra i due diversi set di deposizioni presi in considerazione in questi capitoli, si è risaliti a una stima dello spessore di ossido di ferro (Fe_3O_4) all'interfaccia. Il procedimento analitico seguito è identico a quello descritto nella sezione 4.2.3: rifacendosi alla 4.9 sono stati graficati i valori ottenuti e

riportati in figura 5.11. Qui è però necessaria una precisazione: il parametro α è stato posto pari a 2, in quanto l'inserimento di un parametro maggiore (come quelli ricavati sperimentalmente dall'interpolazione esponenziale delle intensità dei picchi) porta a risultati non fisici (lo spessore di ossido di ferro diminuisce con l'aumentare dell'esposizione all'ossigeno).

Poiché l'incertezza nella determinazione dello spessore di ossido di titanio dipende dal valore numerico della lunghezza d'attenuazione λ_{TiO_2} per i fotoelettroni Ti 2*p* e Fe 2*p* ($\Delta_{KE} \simeq 200$ eV), possiamo supporre che un errore nel secondo addendo dell'espressione 4.9 sia compensato da un errore nel primo addendo, dovuto al valore numerico di λ . L'andamento generale di $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ con lo spessore di ossido depositato non ne verrebbe quindi influenzato, ma si avrebbe un effetto solo sul valore asintotico dello spessore di ossido di ferro formato. La forma della curva mostrata nei grafici delle figure 4.17 e 5.11 dipende quindi più dalla corretta determinazione dell'intensità assoluta di I_{Fe} (a sua volta dipendente dalle modalità di sottrazione del fondo), che dallo spessore effettivo di ossido di titanio.

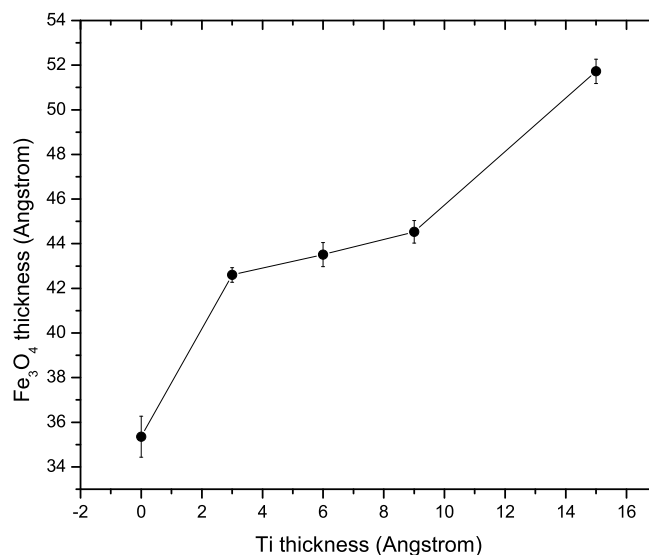


Figura 5.11: Spessore dell'ossido di ferro calcolato in funzione dello strato di titanio depositato.

Come si vede, lo strato di ferro ossidato si estende per spessori che sono circa raddoppiati in confronto a quelli trovati per il substrato di solo ferro. Questo porta a concludere

che la presenza dello strato d'oro non sia stata utile nei confronti dell'esposizione all'ossigeno. Il motivo può essere ricercato nel fatto che in realtà lo spessore scelto (1 nm) non fosse sufficiente per lo scopo per cui è stato pensato, pur essendo nota in altri casi la capacità dell'oro come strato protettivo contro l'ossidazione [43]. Uno spunto per il prosieguo dell'attività sperimentale in questo campo è proprio fornito dalla ricerca dello spessore limite dello strato d'oro che si traduca in una efficiente schermatura nei confronti dell'ossidazione del substrato, ma che permetta comunque l'interazione magnetica tra ferro e ossido di titanio.

5.3.0.3 Note sulla scomposizione dei picchi di ferro e titanio

Anche in questo caso sono descritte di seguito le procedure di scomposizione dei doppietti di ferro e titanio, con lo scopo di rendere l'analisi il più completa possibile considerando quanto fatto per le deposizioni a RT.

Per il ferro rimane valido quanto già affermato nel capitolo 4: i picchi si interpolano in modo soddisfacente includendo i contributi dovuti a ferro non ossidato (forme di riga asimmetriche LA), Fe_3O_4 e satelliti *shake-up*. Di nuovo, non si osservano contributi da stati di ossidazione 2+ e 3+ separatamente (FeO e Fe_2O_3).

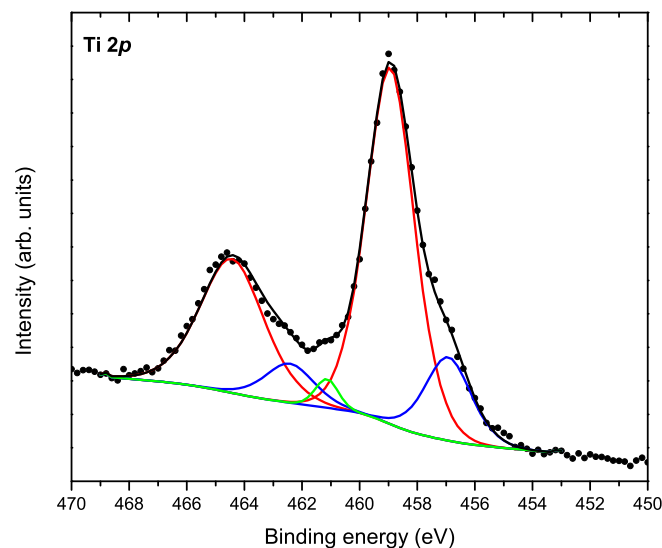


Figura 5.12: Scomposizione del picco del titanio nell'ultima serie di deposizioni.

Analogamente, la scomposizione del doppietto $2p$ del titanio si basa sulla distinzione fra il doppietto relativo allo stato di valenza III e quello relativo allo stato IV con l'impostazione degli stessi parametri visti nel capitolo precedente. Per assicurare un *fitting* soddisfacente dei nuovi dati ($\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{Fe}$), però, è stato necessario inserire una componente ulteriore a 2.2 eV dal picco $2p_{3/2}$ di Ti^{4+} , come già riscontrato in letteratura [44]. Anche in questo caso l'inserimento del satellite potrebbe essere collegato a un'incertezza nella sottrazione del fondo.

Per riassumere le varie condizioni sperimentali di crescita, nei grafici 5.13 e 5.14 sono riportate insieme le misure relative alle deposizioni su ferro a 300°C , a RT e su Au/Fe a 300°C (a uno spessore di titanio di 30 \AA). Data la ridotta intensità della misura $\text{Fe } 2p$ @RT, la decomposizione proposta è solamente indicativa.

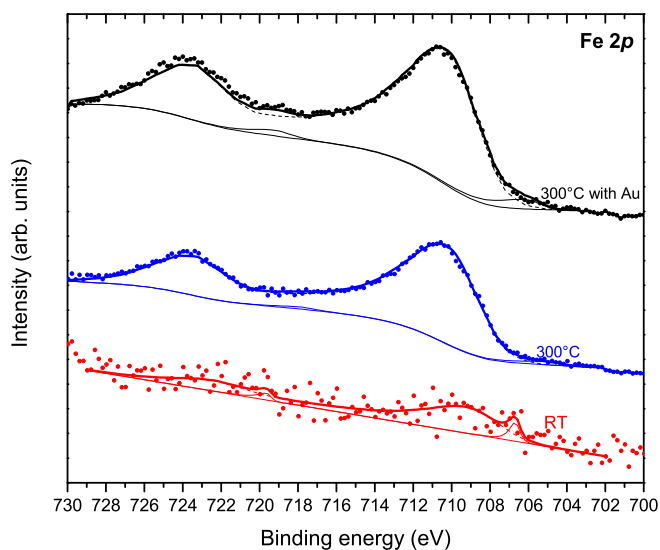


Figura 5.13: Fe 2p.

5.4 Conclusioni

Quanto esposto in questo capitolo descrive i risultati sperimentali e l'analisi relativa alla seconda serie di deposizioni, ovvero TiO_2 su ferro con *buffer layer* d'oro (ad alta temperatura).

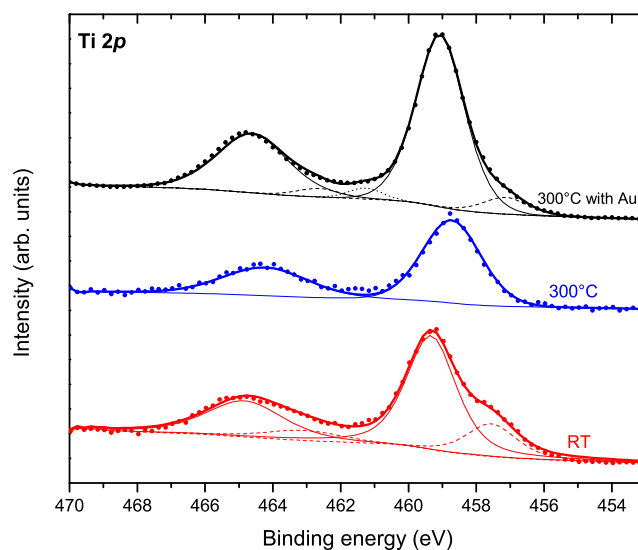


Figura 5.14: Ti 2p.

Dato che la deposizione su ferro a 300°C non ha dato risultati soddisfacenti in termini di interdiffusione e ossidazione del substrato, è stata adottata l'alternativa di interporre uno strato d'oro: questo non ha però risolto i problemi riscontrati. Infatti, mentre dall'andamento del segnale XPS dell'oro si capisce come questo sia rimasto all'interfaccia Fe/TiO₂, il segnale del ferro non diminuisce ad alti *coverage* di titanio, sintomo di una possibile interdiffusione probabilmente dovuta alla crescita a isole dell'oro sul ferro (vedi anche appendice B). Dall'analisi degli spettri del ferro, inoltre, si vede nuovamente una componente ossidata sempre maggiore, corrispondente a spessori di ossido di ferro circa raddoppiati rispetto al caso di deposizione a RT.

Una prospettiva futura riguarda la ricerca dello spessore ottimale dello strato d'oro che eviti sia l'interdiffusione del titanio che l'ossidazione del ferro (lavorando ad alta temperatura): per questo è prevista una serie di esperimenti che, in funzione dello spessore dello strato depositato e dell'esposizione all'ossigeno, riportino lo spessore di ossido di ferro che si forma all'interfaccia.

Come già anticipato nel capitolo 1, oltre a quelle riguardanti il fotovoltaico, altre possibili applicazioni di questi sistemi sono relative ai cosiddetti ossidi magnetici diluiti. Si tratta di drogare con un ferromagnete i campioni finora descritti (TiO₂ su metallo

ferromagnetico) in modo da osservare proprietà magnetiche nell'ossido anche a temperatura ambiente [20, 21]. Nello specifico, dopo aver ottenuto un multistrato $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{Fe}$ che risponda ai requisiti presentati in questa tesi, di interfacciamento netto fra i materiali, si procederà all'evaporazione contemporanea di titanio e cobalto (come drogante) in atmosfera di ossigeno per poi analizzarne le proprietà magnetiche tramite diverse tecniche, tra cui spettroscopia di fotoemissione e di fotoemissione inversa risolte in spin ed effetto Kerr magneto-ottico (MOKE, *Magneto-Optic Kerr Effect*).

Appendice A

Diminuzione dell'intensità per urti anelastici

Come si è detto, l'elettrone deve attraversare una certa distanza nel materiale fra il momento in cui viene eccitato e quello in cui arriva alla superficie. La principale causa che porta alla diminuzione della probabilità di arrivo è costituita dagli urti anelastici che può subire nel percorso. È possibile dare una stima della correzione all'intensità di corrente tenendo conto di questi urti.

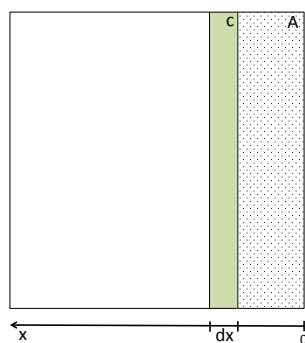


Figura A.1: Strato infinitesimo a profondità x sotto la superficie. L'emissione avviene dallo strato C attraverso lo strato A.

Facendo riferimento a figura A.1, si ha che l'intensità di fotoemissione data dallo strato infinitesimo C a profondità x dalla superficie e di spessore dx è data da:

$$dI(x) = I_0 e^{-\frac{x}{\lambda_A}} dx \quad (\text{A.1})$$

Con I_0 intensità da $x=0$ e λ_A il già menzionato libero cammino medio per urti anelastici.

Integrando su tutte le x si ha:

$$I_C = \int_0^{+\infty} I_0 e^{-\frac{x}{\lambda_A}} dx \quad (\text{A.2})$$

Da cui, risolvendo, si ottiene:

$$I_C = \left[-I_0 \lambda_A e^{-\frac{x}{\lambda_A}} \right]_0^{+\infty} = I_0 \lambda_A \quad (\text{A.3})$$

La relazione ricavata è valida nel caso di singolo materiale: nel caso in cui sia presente un multistrato bisogna tenere conto dei diversi contributi dati dai materiali presenti a diverse profondità. Per cui, ad esempio considerando il *multilayer* di figura A.2, si ha che l'intensità proveniente dallo strato y sarà data da

$$I_y = I_{y_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{x_y}{\lambda_y}\right) \right] \exp\left(-\frac{x_z}{\lambda_z}\right) \quad (\text{A.4})$$

con x_y e x_z spessori dei rispettivi strati e λ_y e λ_z cammino medio dei rispettivi materiali.

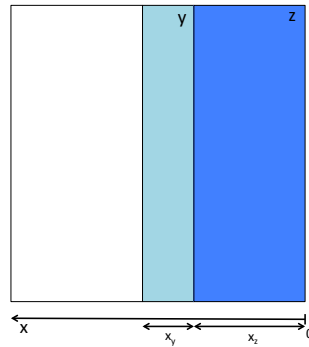


Figura A.2: Emissione da multistrato.

Appendice B

Modelli di crescita

Nell'ambito della crescita di film sottili per epitassia (deposizione di film sottili), i possibili modelli per descrivere il processo sono tre [26] e saranno qui brevemente presi in considerazione.

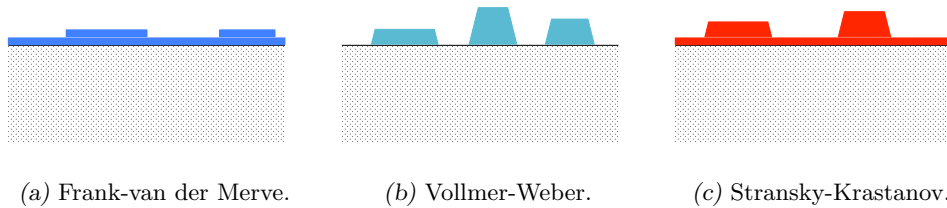


Figura B.1: Modelli di crescita per film sottili.

La crescita *Frank-van der Merve* (figura B.1a) è di tipo *layer-by-layer*: l'interazione fra substrato e materiale depositato è più grande di quella fra atomi vicini dello strato evaporato, quindi non si inizierà a formare un *layer* prima del completamento di quello sottostante.

Il modello *Vollmer-Weber* (figura B.1b) rappresenta il caso opposto al precedente, ovvero prevale l'interazione fra gli atomi del nuovo materiale e la crescita procede a isole, in quanto gli atomi evaporati si impilano in *cluster* prima di aver completamente ricoperto il substrato.

Infine, esiste un caso intermedio ai due sopra descritti, la crescita *layer-plus-island*, o *Stransky-Krastanov* (figura B.1c): dopo la formazione di uno o eventualmente diversi

strati atomici, inizia la formazione di isole.

Una distinzione formale sul verificarsi di un particolare modello può essere fatta sulla base di considerazioni sull'energia superficiale γ , l'energia caratteristica che serve per creare un'unità di area.

L'equilibrio per le forze applicate in un punto in cui il substrato e l'isola si toccano può essere espresso come

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos\phi \quad (\text{B.1})$$

in cui γ_S e γ_F sono rispettivamente le forze superficiali per le interfacce substrato/vuoto e film/vuoto, $\gamma_{S/F}$ è quella per l'interfaccia substrato/film, e ϕ l'angolo d'inclinazione di γ_F , come illustrato in figura B.2.

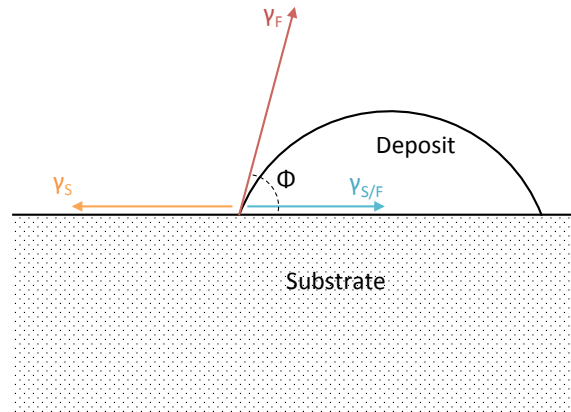


Figura B.2: Schema delle forze di superficie di un'isola sul substrato.

Se per interpretare la formula B.1 si considerano solo i modi di crescita a isole e *layer-by-layer*, si trova

$$\text{Frank-van der Merve} : \phi = 0, \gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_{S/F} \quad (\text{B.2a})$$

$$\text{Vollmer-Weber} : \phi > 0, \gamma_S < \gamma_F + \gamma_{S/F} \quad (\text{B.2b})$$

Il modello misto Stransky-Krastanov può essere inserito in questo quadro assumendo un *mismatch* reticolare tra film e substrato: il reticolo del film cerca di adattarsi al

substrato impiegando una certa energia di deformazione elastica; quando questa eccede le forze di adesione con il substrato si ha la transizione a un modello *layer-plus-island*.

Appendice C

Notazione per le ricostruzioni superficiali

Dato che gli atomi sulla superficie di un reticolo cristallino si ritrovano senza primi vicini da un lato, le forze interatomiche qui saranno diverse rispetto a quelle che si hanno nel *bulk*; ne conseguono differenti posizioni di equilibrio per gli atomi.

Quando il cambiamento si traduce in un semplice rilassamento (o compressione) dei legami all'interfaccia, non si riscontrano riorganizzazioni degli atomi parallelamente alla superficie e la periodicità rimane la stessa del caso *bulk*.

Al contrario, se le condizioni d'equilibrio prevedono una risistemazione degli atomi anche nella direzione parallela, allora si parla di *ricostruzione*. È questo il famosissimo caso della superficie (111) del silicio [45] che, una volta portata ad alta temperatura, presenta ricostruzione di tipo (7×7) (figura C.1): la notazione $X(hkl)(p \times q)$ è dovuta a Wood [46], che in un articolo del 1963 ha stabilito la convenzione per indicare le ricostruzioni delle superfici dei solidi.

Tale convenzione prevede che le superfici vengano distinte con una notazione basata sul confronto tra la cella unitaria primitiva del materiale nel suo stato *bulk* (di vettori base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2) e la cella unitaria primitiva della superficie ricostruita (di vettori $\mathbf{b}_1 = p\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{b}_2 = q\mathbf{a}_2$). La notazione di Wood prevede di esprimere il rapporto tra le dimensioni delle due celle secondo la C.1:

$$X(hkl)c(p \times q) \tag{C.1}$$

in cui X è il materiale in esame, (hkl) rappresentano i generi indici di Miller che iden-

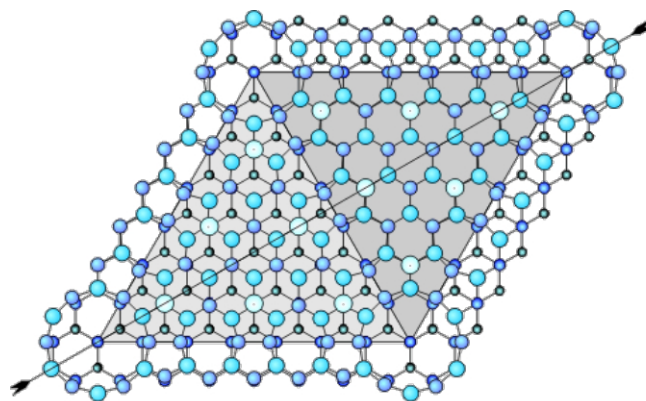


Figura C.1: Ricostruzione (7×7) della cella unitaria del Si(111).

tificano la superficie e p e q i già citati coefficienti che quantificano la modifica nei passi reticolari. c è un indice che viene eventualmente inserito per indicare la centratura, mentre si antepone la lettera p nel caso in cui la cella unitaria e la corrispondente ricostruzione abbiano la medesima simmetria cristallina. Infine, se i vettori della superstruttura non sono paralleli a quelli del substrato, il valore della rotazione viene aggiunto alla formula per la notazione.

Ringraziamenti

Ho scritto questa tesi come frutto del lavoro di un anno presso il Gruppo Superfici del Dipartimento di Fisica: durante tutto questo tempo diverse persone mi hanno aiutato nell'esperienza di laboratorio e devo soprattutto a loro il raggiungimento di questo traguardo. Comincio con il ringraziare il mio relatore, Alberto Brambilla, che, con Paolo Biagioni, sono stati i primi ad accogliermi nel laboratorio VESI favorendo così il mio inserimento nel gruppo di ricerca di cui fanno parte. Un ringraziamento particolare ad Alberto Calloni che, con tantissima pazienza e buona volontà, mi ha insegnato praticamente tutto quello che riguarda l'attività sperimentale del nostro laboratorio (e non solo). Non manco inoltre di ringraziare i professori del Gruppo Superfici, Lamberto Duò, Franco Ciccacci e Marco Finazzi, insieme a tutti i ragazzi dei laboratori STM, SNOM e MOTT.

Una menzione va ovviamente a tutti i miei amici che non hanno mai smesso di sostenermi e incoraggiarmi: a Milano, Anna, Greta, Dani, Serena, Davide, Milena e molti altri; a Tortona, la Falsa Amica Ale, Riccardo, la 'Socia' e, di nuovo, un elenco troppo lungo per essere scritto qui. A chi non ho nominato: voi sapete quanto avete fatto e vi ringrazio.

Infine, *last but not least*, ringrazio la mia famiglia che ha sempre creduto in me e che, con il suo supporto, mi ha permesso di raggiungere questo importantissimo risultato.

G. B.

Bibliografia

- [1] L.S. Dubrovinsky, *The hardest known oxide*, Nature, **410**, 653-654 (2001).
- [2] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, **48**, 53-229 (2003).
- [3] R.T. Downs and M. Hall-Wallace, *The american mineralogist crystal structure database*, American Mineralogist, **88**, 247-250 (2003).
- [4] R.W.G. Wyckoff, *Crystal structures. Volume 1*, Inter-science Publishers (1963).
- [5] E. Yagi et al., *Electronic conduction above 4 K of slightly reduced oxygen-deficient rutile TiO_{2-x}* , Physical Review B, **54**, 7945-7956 (1996).
- [6] L. Duò and A. Brambilla, *Introduzione alle spettroscopie elettroniche*, Dipartimento di Fisica, Politecnico di Milano (2011).
- [7] N.D. McCavish and R.A. Bennett, *Ultra-thin film growth of titanium dioxide on $W(100)$* , Surface Science, **546**, 47-56 (2003).
- [8] P. Finetti et al., *Mechanism of growth and structure of titanium oxide ultrathin films deposited on $Cu(001)$* , Surface Science, **602**, 1101-1113 (2008).
- [9] A.B. Boffa et al., *The growth and structure of titanium oxide films on $Pt(111)$ investigated by LEED, XPS, ISS, and STM*, Surface Science, **326**, 80-92 (1995).
- [10] B. O'Regan and M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films*, Nature, **353**, 737-740 (1991).
- [11] W. Shockley and H.J. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*, Journal of Applied Physics, **32**, 510-519 (1961).

- [12] M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology C, **4**, 145-153 (2003).
- [13] M. Grätzel, *Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **8**, 171-185 (2000).
- [14] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Molecular photovoltaics*, Accounts of Chemical Research, **33**, 269-277 (2000).
- [15] V. Thavasi et al., *Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells*, Materials Science and Engineering R, **63**, 81-99 (2009).
- [16] M. Grätzel, *Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells*, Inorganic Chemistry, **44**, 6841-6851 (2005).
- [17] A. Yella, *Porphyrim-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency*, Science, **334**, 629-634 (2011).
- [18] E.W. McFarland and J. Tang, *A photovoltaic device structure based on internal electron emission*, Nature, **421**, 616-618 (2003).
- [19] H. Ohno, *Properties of ferromagnetic III-V semiconductors*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **200**, 110-129 (1999).
- [20] Y. Matsumoto et al., *Room-temperature ferromagnetism in Transparent transition metal-doped titanium dioxide*, Science, **291**, 854-856 (2001).
- [21] S.A. Chambers et al., *Epitaxial growth and properties of ferromagnetic Co-doped TiO₂ anatase*, Applied Physics Letters, **79**, 3467-3469 (2001).
- [22] K. Rode et al., *Magnetic semiconductors based on cobalt substituted ZnO*, Journal of Applied Physics, **93**, 7676-7678 (2003).
- [23] A. Punnoose et al., *On the room temperature ferromagnetism in Co-doped TiO₂ films*, Journal of Applied Physics, **93**, 7867-7869 (2003).
- [24] T. Dietl, *Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors*, Science, **287**, 1019-1022 (2000).

- [25] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy - Principles and applications*, Springer (2003).
- [26] H. Lüth, *Solid surfaces, interfaces and thin films*, Springer (2010).
- [27] N.V. Smith, *Inverse photoemission*, Reports on Progress in Physics, **51**, 1227-1294 (1988).
- [28] <http://it.wikipedia.org>
- [29] <http://matec.org/ps/library3/secure/modules/101/LA7/M101LA7.html>
- [30] L. Duò and A. Brambilla, *Ottica di particelle cariche*, Dipartimento di Fisica, Politecnico di Milano (2011).
- [31] M.P. Seah and W.A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, Surface and Interface Analysis, **1**, 2-11 (1979).
- [32] Specs[®] manual, *Phoibos. Hemispherical energy analyzer series* (2008).
- [33] Y. Park et al., *Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy*, Applied Physics Letters, **68**, 2699-2701 (1996).
- [34] M. Finazzi et al., *High-sensitivity bandpass UV photon detector for inverse photoemission*, Measurement Science and Technology, **4**, 234-236 (1993).
- [35] A. Calloni et al., *Growth of stoichiometric TiO₂ thin films on Au(100) substrates by molecular beam epitaxy*, Thin Solid Films, **520**, 3922-3926 (2012).
- [36] R. Bertacco and F. Ciccacci, *Oxygen-induced enhancement of the spin-dependent effects in electron spectroscopies of Fe(001)*, Physical Review B, **59**, 4207-4210 (1999).
- [37] G. Chiaia et al., *Thin Fe films grown on Ag(100) studied by angle- and spin-resolved inverse-photoemission spectroscopy*, Physical Review B, **48**, 11298-11304 (1993).
- [38] C.D. Wagner et al., *NIST Standard Reference Database 20*, Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) (2003).

- [39] S. Tanuma et al., *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range*, Surface and Interface Analysis, **21**, 165-176 (1994).
- [40] M. Aronniemi et al., *Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: the effect of the background subtraction method*, Surface Science, **578**, 108-123 (2005).
- [41] T. Lin et al., *A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces*, Applied Surface Science, **119**, 83-92 (1997).
- [42] S. Gota et al., *Atomic-oxygen-assisted MBE growth of α - Fe_2O_3 on α - $Al_2O_3(0001)$: Metastable $FeO(111)$ -like phase at subnanometer thicknesses*, Physical Review B, **60**, 14387-14395 (1999).
- [43] L. Gan et al., *Thin Al, Au, Cu, Ni, Fe, and Ta films as oxidation barriers for Co in air*, Journal of Applied Physics, **93**, 8731-8733 (2003).
- [44] G.M. Vanacore et al., *Surface enhanced covalency and Madelung potentials in Nb doped $SrTiO_3$ (100), (110) and (111) single crystals*, Surface Science, **604**, 1674-1683 (2010).
- [45] G. Binnig et al., *7×7 reconstruction on $Si(111)$ resolved in real space*, Physical Review Letters, **50**, 120-123 (1983).
- [46] E.A. Wood, *Vocabulary of surface crystallography*, Journal of Applied Physics, **35**, 1306-1312 (1963).