

# POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Sistemi

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Fisica



## MICROSCOPIA E SPETTROSCOPIA A EFFETTO TUNNEL DI FILM ULTRASOTTILI DI TITANIO E OSSIDO DI TITANIO SU Au(111)

Relatore: Prof. Andrea Li Bassi

Correlatore: Dott. Paolo Carrozzo

Tesi di Laurea di:  
Francesco Tumino  
Matr. 738352

Anno Accademico 2011 - 2012

# Sommario

La tesi riporta un'analisi sperimentale della crescita di nanostrutture e film ultrasottili di Ti e  $\text{TiO}_x$  su Au(111), tramite microscopia a effetto tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) e spettroscopia a effetto tunnel (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*). La caratterizzazione STM del sistema Ti/Au(111) mette in luce le proprietà morfologiche del campione al crescere del coverage fino a 1.5 ML, e permette di effettuare un'analisi della crescita anche basata su un modello di crescita diffusiva. Le misure STS a diverso coverage, fino a 0.5 ML, rivelano le caratteristiche elettroniche delle isole di Ti e mettono in luce una forte interazione elettronica tra il substrato e il metallo depositato. L'analisi STM della crescita di  $\text{TiO}_x$  su Au(111) mostra la formazione di quattro diverse fasi di  $\text{TiO}_x$ , le cui caratteristiche strutturali e morfologiche vengono discusse alla luce di immagini STM ad alta risoluzione. Il sistema investigato rappresenta un sistema modello per lo studio delle proprietà morfologiche, strutturali ed elettroniche dei film nanostrutturati di  $\text{TiO}_x$ , che per la loro caratteristica di elevato rapporto superficie/volume attirano un costante interesse in diversi settori applicativi, quali la rilevazione di gas ambientali e la produzione di energia fotovoltaica tramite celle di Grätzel.

# Abstract

This thesis reports an experimental investigation of the growth of Ti and TiO<sub>x</sub> ultrathin films on the reconstructed Au(111) surface, by means of Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Scanning Tunneling Spectroscopy (STS). STM investigation of the growth of Ti on Au(111) up to 1.5 ML is performed in order to study the morphological properties of Ti nanostructures at various coverages. A diffusive growth model is proposed in interpreting experimental data. STS measurements at various coverages up to 0.5 ML show electronic features of Ti islands and suggest a strong electronic interaction between gold substrate and deposited metal. STM investigation of the growth of TiO<sub>x</sub> nanostructures on Au(111) shows the formation of four different phases and their morphological and structural properties are discussed with the help of atomic resolution STM images. The system investigated represents a model system for studying morphological, structural and electronic properties of TiO<sub>x</sub> nanostructured films at the nanoscale. Due to their high surface/volume ratio, these systems are of continuing interest for applications in nanotechnology, such as gas sensing and energy production through dye-sensitized solar cells (DSSC).

# Indice

<b>Elenco delle figure</b>	<b>v</b>
<b>Introduzione</b>	<b>viii</b>
<b>1 Microscopia e spettroscopia a effetto tunnel</b>	<b>1</b>
1.1 Teoria dell'effetto tunnel applicata a misure STM/STS . . . . .	2
1.1.1 Modelli teorici per STM . . . . .	5
1.1.2 Modelli teorici per STS . . . . .	8
1.2 Modalità di funzionamento del microscopio STM . . . . .	11
<b>2 Film sottili di metalli e ossidi metallici su substrati metallici</b>	<b>14</b>
2.1 Struttura dell'Au(111) . . . . .	14
2.2 Struttura dell'ossido di titanio monocristallino . . . . .	16
2.3 Film ultrasottili di metalli e ossidi metallici . . . . .	19
2.3.1 Nucleazione e crescita . . . . .	20
2.3.2 Film ultrasottili metallici su Au(111) . . . . .	21
2.3.3 Ossidazione e crescita di ossidi metallici . . . . .	25
2.3.4 Film ultrasottili di ossidi metallici su superfici metalliche (111) .	26
2.4 Crescita di Ti e TiO <sub>x</sub> su Au(111) . . . . .	30
2.4.1 Ti/Au(111) . . . . .	30
2.4.2 TiO <sub>x</sub> /Au(111) . . . . .	33
2.5 Obiettivi della tesi . . . . .	39
<b>3 Risultati sperimentali</b>	<b>41</b>
3.1 Caratterizzazione STM/STS del sistema Ti/Au(111) . . . . .	43
3.1.1 Risultati delle misure STM . . . . .	43
3.1.2 Analisi e discussione . . . . .	46
3.1.3 Risultati e discussione delle misure STS . . . . .	54
3.2 Caratterizzazione del sistema TiO <sub>x</sub> /Au(111) . . . . .	59
3.2.1 Caratterizzazione morfologica . . . . .	59
3.2.2 Discussione . . . . .	73
3.2.3 Risultati delle misure STS . . . . .	80
<b>4 Conclusioni</b>	<b>81</b>

---

<b>A</b>	<b>Apparato sperimentale</b>	<b>84</b>
A.1	Il sistema da vuoto . . . . .	84
A.2	Apparato STM . . . . .	86
A.2.1	Sistema di controllo . . . . .	88
A.2.2	Misure STS e amplificatore lock-in . . . . .	89
A.3	Preparazione delle punte STM . . . . .	90
A.4	Strumentazione per la preparazione dei campioni . . . . .	91
A.5	Diffrazione elettronica a basse energie . . . . .	94
A.6	Spettroscopia Auger . . . . .	95
	<b>Bibliografia</b>	<b>96</b>

# Elenco delle figure

1	Film nanostrutturati di $\text{TiO}_2$ . . . . .	ix
1.1	Effetto tunnel - Barriera rettangolare . . . . .	3
1.2	Effetto tunnel - Schema energetico . . . . .	6
1.3	Effetto tunnel - Schema energetico per un campione semiconduttivo . . . . .	6
1.4	Effetto tunnel - Modello tridimensionale . . . . .	7
1.5	Effetto tunnel - Approssimazione di barriera rettangolare . . . . .	10
1.6	Schema di funzionamento del microscopio STM . . . . .	11
1.7	Modalità a corrente costante e ad altezza costante . . . . .	12
2.1	Immagini STM di $\text{Au}(111)$ . . . . .	15
2.2	Modello della ricostruzione ( $22 \times \sqrt{3}$ ) . . . . .	15
2.3	Spettro STS di $\text{Au}(111)$ . . . . .	17
2.4	Struttura bulk di rutilo e anatasio . . . . .	17
2.5	Immagine STM di anatasio-(101) . . . . .	18
2.6	Immagine STM di rutilo-(110) . . . . .	18
2.7	Rutilo-(110)-(1 $\times$ 1) . . . . .	19
2.8	Processi atomici che determinano la crescita . . . . .	20
2.9	Modi di crescita di un film sottile . . . . .	21
2.10	Immagini STM di $\text{Pd}/\text{Au}(111)$ . . . . .	22
2.11	Immagine STM di $\text{Pd}/\text{Au}(111)$ . . . . .	23
2.12	Immagini STM di $\text{Co}/\text{Au}(111)$ . . . . .	23
2.13	Immagini STM di $\text{Fe}/\text{Au}(111)$ . . . . .	24
2.14	Regimi di crescita del sistema $\text{Fe}/\text{Au}(111)$ . . . . .	24
2.15	Spettri STS di $\text{Fe}/\text{Au}(111)$ . . . . .	25
2.16	Immagini STM di $k\text{-TiO}_x/\text{Pt}(111)$ . . . . .	27
2.17	Immagini STM di $z\text{-TiO}_x/\text{Pt}(111)$ . . . . .	27
2.18	Immagini STM di $w\text{-TiO}_x/\text{Pt}(111)$ . . . . .	28
2.19	Pattern di Moiré - $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ . . . . .	28
2.20	Immagine STM di $\text{VO}_x/\text{Pd}(111)$ . . . . .	29
2.21	Immagini STM di $\text{FeO}_x/\text{Au}(111)$ . . . . .	29
2.22	Immagini STM di $\text{FeO}_x/\text{Au}(111)$ . . . . .	30
2.23	Immagine STM di $\text{Ti}/\text{Au}(111)$ da rif. [53] . . . . .	31
2.24	Concentrazione superficiale di Ti vs Temperatura di annealing . . . . .	31
2.25	Immagini STM di $\text{Ti}/\text{Au}(111)$ da rif. [54] . . . . .	32
2.26	Spettri STS di $\text{Ti}/\text{Au}(111)$ da rif. [54] . . . . .	33
2.27	Immagini STM di $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ da rif. [53] . . . . .	34

2.28	Immagini STM di $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ da rif. [53]	35
2.29	Immagini STM di $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ da rif. [54]	36
2.30	Spettro STS di $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ da rif. [54]	36
2.31	Immagini STM di $\text{TiO}_x$ da rif. [56]	37
2.32	Fase honeycomb di $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ da rif. [56]	38
2.33	Fase pinwheel di $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ da rif. [56]	39
3.1	Coverage vs Exposure	42
3.2	Ti/Au(111) - Immagini STM a larga scala da 0.05 ML a 0.5 ML	43
3.3	Ti/Au(111) - Immagini STM a larga scala da 0.65 ML a 1.5 ML	44
3.4	Ti/Au(111) - Immagini STM a 0.05 ML	45
3.5	Ti/Au(111) - Immagini STM a 0.35 ML	45
3.6	Ti/Au(111) - Immagini STM a 0.65 ML	46
3.7	Ti/Au(111) - Immagini STM a 1.5 ML	47
3.8	Ti/Au(111) - Distribuzioni di area	48
3.9	Ti/Au(111) - Area media delle isole vs Coverage	49
3.10	Ti/Au(111) - Densità di isole vs Coverage	49
3.11	Ti/Au(111) - Crescita dei tre layer	51
3.12	Ti/Au(111) - Fit con il modello <i>layer-by-layer</i> e con quello <i>non diffusivo</i>	52
3.13	Ti/Au(111) - Fit con il modello <i>diffusivo</i>	53
3.14	Ti/Au(111) - STS a diversi coverage	55
3.15	Ti/Au(111) - Mappe di conduttività	56
3.16	Ti/Au(111) - Caratteristiche elettroniche superficiali	57
3.17	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagini STM a larga scala da 0.25 MLE a 1.5 MLE	60
3.18	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagini STM a 0.25 MLE	61
3.19	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagini STM a 0.25 MLE	62
3.20	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagini STM a 0.4 MLE	63
3.21	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagini STM a 1 MLE	64
3.22	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagini STM a 1 MLE	64
3.23	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagini STM a 1.5 MLE	65
3.24	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagine STM a 1.5 MLE	66
3.25	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Risoluzione atomica della fase pinwheel	66
3.26	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagini STM della fase pinwheel	67
3.27	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Risoluzione atomica della fase honeycomb	68
3.28	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagine STM a 1.5 MLE	69
3.29	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagine STM della fase triangolare	69
3.30	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagine STM a larga scala a 1.5 MLE	70
3.31	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagini STM a 1.5 MLE	70
3.32	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Risoluzione atomica della fase a binari	71
3.33	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Immagini LEED a diversi coverage	72
3.34	Modello strutturale della fase honeycomb da rif. [56]	75
3.35	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Difetti e orientazione della fase honeycomb	76
3.36	Modello strutturale della fase pinwheel da rif. [56]	77
3.37	$\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ - Modello della fase pinwheel	78
3.38	Immagine LEED a 1.5 MLE	79
3.39	Schema per l'interpretazione del pattern LEED della fase pinwheel da rif. [38]	79

---

3.40	TiO <sub>x</sub> /Au(111) - Spettro STS . . . . .	80
A.1	Apparato STM . . . . .	84
A.2	Punta STM . . . . .	86
A.3	Movimento dello scanner . . . . .	87
A.4	Preparazione punte STM . . . . .	90
A.5	Vista esterna di cannone ionico ed evaporatore termico . . . . .	92
A.6	Evaporatore termico . . . . .	93
A.7	Apparato LEED/AES . . . . .	94



# Introduzione

Il lavoro riportato in questa tesi riguarda uno studio della crescita di nanostrutture e film ultrasottili<sup>1</sup> di titanio e di ossido di titanio sulla superficie (111) dell'oro, tramite le tecniche di microscopia e spettroscopia a effetto tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*, e STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*). La deposizione del titanio sulla superficie Au(111) avviene per evaporazione termica, mentre la successiva esposizione a ossigeno porta alla formazione delle nanostrutture di ossido di titanio. Sistemi di questo tipo, e, in particolare, i film ultrasottili e le nanostrutture di ossidi metallici, rivestono un ruolo di grande importanza nelle nanotecnologie e sono oggetto di grande interesse sia per quanto riguarda le potenziali applicazioni, sia dal punto di vista della ricerca di base.

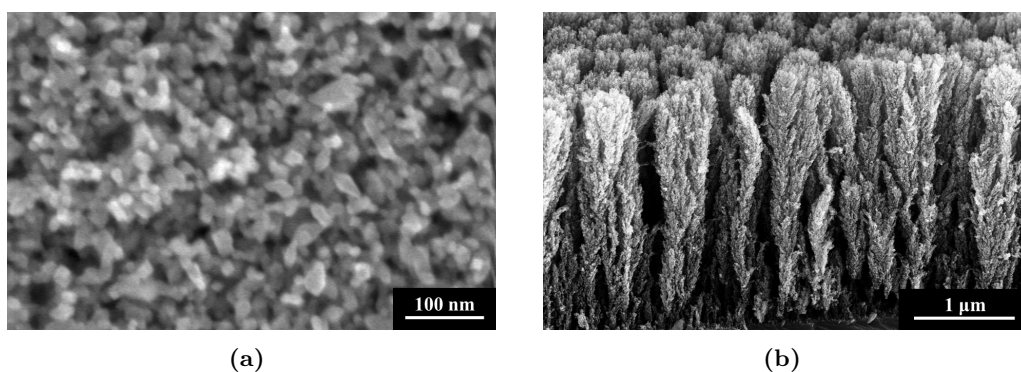
L'ossido di titanio, in particolare, è uno dei materiali che negli anni recenti ha ricevuto più attenzioni nel campo della scienza delle superfici. Si tratta di un materiale semiconduttivo facilmente reperibile in commercio e che trova impiego in diversi settori tecnologici. Viene utilizzato, ad esempio, nella catalisi eterogenea [1], nella fotocatalisi [2], nella rilevazione di gas come sensore di tipo chemiresistivo [3], in alcuni tipi di celle fotovoltaiche ibride, come le *celle di Grätzel* [4] (o DSSC, *Dye-Sensitized Solar Cells*). In termini generali, nell'ambito di queste applicazioni, l'efficienza dei dispositivi progettati cresce all'aumentare del rapporto superficie/volume del film di ossido utilizzato. A titolo esemplificativo, le immagini in Figura 1 mostrano due esempi di film nanostrutturato di ossido di titanio che trovano applicazione come fotoanodo nei dispositivi DSSC. L'elevato rapporto superficie/volume mostrato da tali strutture fornisce, a parità di volume occupato, una maggior area superficiale per l'adesione delle molecole fotosensibili (*dye*) che attivano il processo di conversione dell'energia solare, incrementando così l'efficienza del dispositivo.

Queste motivazioni di carattere tecnologico rendono evidente, nell'ambito della ricerca di base, la necessità di realizzare e caratterizzare *sistemi modello*, al fine di ampliare la conoscenza generale sulle proprietà fisiche dei film nanostrutturati. Sebbene, infatti, l'ossido di titanio monocristallino sia uno dei sistemi modello più studiati nella scienza delle superfici degli ossidi metallici [23], esistono pochi lavori dedicati allo studio dei film ultrasottili di ossido di titanio, che, in generale, presentano, a causa del confinamento dimensionale e dell'interazione con il substrato, strutture diverse da quelle che lo stesso ossido presenta nelle sue fasi *bulk*.

La superficie (111) dell'oro rappresenta un substrato dalle caratteristiche molto interessanti ai fini della crescita di film ultrasottili di metalli e ossidi metallici. Nel caso di vari elementi metallici, infatti, a causa della particolare ricostruzione di que-

---

<sup>1</sup>Con il termine *film ultrasottile* si è soliti fare riferimento ai film sottili il cui spessore è dell'ordine del nanometro



**Figura 1:** (a) Immagine al microscopio elettronico a scansione di un film mesoporoso di  $\text{TiO}_2$  [4]. (b) Immagine al microscopio elettronico a scansione di nanostrutture gerarchiche di  $\text{TiO}_2$  ottenute tramite deposizione a impulsi laser (PLD, *Pulsed Laser Deposition*) [5].

sta superficie, nota come *herringbone reconstruction*, le prime fasi della crescita sono caratterizzate dalla formazione di cluster in siti ordinati di nucleazione preferenziale. Inoltre, la sua proprietà di essere, sotto le usuali condizioni sperimentali, chimicamente inerte nei confronti dell'ossigeno, la rende un substrato adatto alla crescita di ossidi metallici.

Per le motivazioni fin qui citate, la caratterizzazione sperimentale della crescita di nanostrutture di titanio e ossido di titanio su  $\text{Au}(111)$  rappresenta l'obiettivo principale del lavoro presentato in questa tesi. In linea generale, lo scopo dell'indagine sperimentale sarà quello di studiare l'evoluzione di tali sistemi al crescere del *coverage*<sup>2</sup>, sia dal punto di vista morfologico, sia per quanto riguarda le proprietà elettroniche superficiali.

Per la realizzazione di questi obiettivi si rende necessario l'impiego di tecniche sperimentali in grado di investigare le proprietà morfologiche ed elettroniche della superficie del campione su una scala dimensionale dell'ordine del nanometro. Le tecniche STM e STS, tramite le quali è stato condotto il lavoro sperimentale riportato in questa tesi, offrono queste possibilità, e il loro sviluppo, storicamente, ha rappresentato una fondamentale innovazione nella fisica sperimentale delle superfici metalliche e semiconduttive. Tramite queste tecniche è, infatti, possibile caratterizzare morfologicamente la superficie del campione e studiarne le proprietà elettroniche locali con una risoluzione spaziale dell'ordine della distanza interatomica superficiale.

La tesi è suddivisa in quattro capitoli e un'appendice:

- **Capitolo 1 - Microscopia e spettroscopia a effetto tunnel:** vengono introdotte le tecniche STM e STS. Inizialmente, vengono trattati gli aspetti teorici dell'effetto tunnel. In seguito, vengono presentati alcuni modelli teorici applicabili all'interpretazione di misure STM e di misure STS. L'ultima parte del capitolo è dedicata alla descrizione del principio di funzionamento del microscopio STM e delle modalità operative con cui si effettuano i diversi tipi di misura.
- **Capitolo 2 - Film sottili di metalli e ossidi metallici su substrati metallici:** vengono discussi alcuni studi riportati in letteratura attinenti al lavoro

<sup>2</sup>Il *coverage* è la grandezza che rappresenta la quantità di materiale depositato sulla superficie del substrato.

presentato nella tesi, al fine di favorire la comprensione degli argomenti trattati e l'interpretazione dei risultati. Con maggior dettaglio, vengono discussi i risultati relativi al sistema studiato già presenti in letteratura. Infine, vengono delineati in modo più specifico gli obiettivi della tesi.

- **Capitolo 3 - Risultati sperimentali:** vengono presentati e discussi i risultati sperimentali ottenuti. La prima parte del capitolo è dedicata allo studio del sistema Ti/Au(111), mentre la seconda parte allo studio del sistema TiO<sub>x</sub>/Au(111).
- **Capitolo 4 - Conclusioni:** vengono riassunti i principali risultati ottenuti, in relazione agli obiettivi prefissati. Inoltre, si accenna ai possibili sviluppi futuri del lavoro presentato.
- **Appendice A - Apparato strumentale:** vengono descritte in modo approfondito le caratteristiche tecniche della strumentazione utilizzata nell'attività sperimentale.

Complessivamente, nel corso dell'attività sperimentale svolta sono state effettuate e, successivamente, analizzate le misure STM e le misure STS dei sistemi Ti/Au(111) e TiO<sub>x</sub>/Au(111). Inoltre, come supporto all'analisi sperimentale del sistema TiO<sub>x</sub>/Au(111), sono state effettuate e analizzate delle misurazioni di diffrazione elettronica a basse energie (LEED, *Low-Energy Electron Diffraction*) e di spettroscopia Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*). Tra queste, le attività a cui ho preso parte in prima persona sono state la realizzazione delle misurazioni STM sia sul sistema Ti/Au(111) sia sul TiO<sub>x</sub>/Au(111), l'analisi delle immagini STM acquisite, l'esecuzione e l'analisi delle misure LEED e AES sul sistema TiO<sub>x</sub>/Au(111). In modo parziale ho preso parte all'acquisizione delle misure STS del sistema Ti/Au(111). Non mi sono, invece, occupato, in maniera diretta, delle misure STS del TiO<sub>x</sub>/Au(111) e dell'analisi delle misure STS effettuate su entrambi i sistemi.

## Capitolo 1

# Microscopia e spettroscopia a effetto tunnel

Tra le tecniche sperimentali impiegate in fisica delle superfici, le tecniche di microscopia a scansione di sonda (SPM, *Scanning Probe Microscopy*) rivestono un ruolo di grande importanza. Esse consentono, infatti, di misurare e caratterizzare le proprietà fisiche superficiali su una scala dimensionale dell'ordine del nanometro. In generale, le tecniche SPM si basano sull'interazione tra una piccola punta (*probe*) e la superficie del campione. La scansione della punta lungo la superficie da analizzare fornisce, dunque, informazioni sulle proprietà locali della superficie. A seconda della natura dell'interazione tra punta e campione, si sono sviluppate diverse tecniche, tra cui, ad esempio, la microscopia a forza atomica (AFM, *Atomic Force Microscopy*), la microscopia a forza magnetica (MFM, *Magnetic Force Microscopy*), la microscopia a effetto tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) e la microscopia ottica a campo vicino (SNOM, *Scanning Near-field Optical Microscopy*).

La microscopia a effetto tunnel è una tecnica SPM ideata da Binnig *et al.* [6], in cui l'interazione tra punta e campione è rappresentata dal passaggio di corrente tra l'apice della punta e la superficie del campione. Tale corrente è dovuta al ben noto *effetto tunnel*: è infatti noto, dalla meccanica quantistica, che se due elettrodi, di materiale conduttivo o semiconduttivo, sono posti a una distanza sufficientemente piccola (generalmente nel range 0.1-1 nm), gli elettroni hanno una probabilità non nulla di transire da un elettrodo all'altro attraversando la barriera di potenziale della regione intermedia classicamente proibita, che, nel caso del sistema STM, è la regione di vuoto compresa tra punta e campione. L'origine di questo fenomeno risiede nella penetrazione e nella sovrapposizione delle funzioni d'onda elettroniche dei due elettrodi all'interno della regione della barriera. Nel caso in cui venga applicata una differenza di potenziale (o *bias*) tra i due elettrodi, attraverso la barriera si instaura una corrente netta non nulla, che dipende, in generale, sia dagli stati elettronici coinvolti nel processo, sia dalle caratteristiche della barriera, e in particolar modo dalla distanza tra i due elettrodi. Nelle misurazioni STM, la forte dipendenza della corrente di tunnel dalla distanza punta-campione ha due importanti conseguenze. Innanzitutto, misurando la corrente durante la scansione si possono ottenere informazioni sulla distanza punta-campione con una sensibilità verticale molto elevata (inferiore a 1 Å). Inoltre, il contributo principale alla corrente di tunnel proviene dall'atomo della punta (o, al più, da pochi atomi) più vicino alla superficie del campione. Questo fa sì che la punta si comporti come una

sonda di dimensioni atomiche, in grado di fornire un'immagine della superficie con una risoluzione spaziale dell'ordine della distanza interatomica superficiale.

Mediante il microscopio a scansione per effetto tunnel è possibile implementare, oltre alla tecnica di microscopia STM, anche la tecnica di spettroscopia a effetto tunnel (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*). Le due tecniche differiscono sia per la modalità con cui vengono effettuate le misure, sia per le informazioni che consentono di ottenere. La tecnica STM ha come obiettivo quello di acquisire un'immagine della superficie del campione. La tecnica STS, invece, è una tecnica di spettroscopia elettronica che si basa sulla dipendenza della corrente di tunnel dal bias applicato e dalle proprietà elettroniche della superficie, e consente di ottenere informazioni sulla densità locale degli stati elettronici del campione (LDOS, *Local Density Of States*).

Le tecniche STM e STS possono essere applicate anche allo studio delle proprietà magnetiche delle superfici investigate. In questo caso, vengono utilizzate solitamente punte antiferromagnetiche. Le tecniche STM e STS risolte in spin (SP-STM, *Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy* e SP-STs, *Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy*) sfruttano la dipendenza della corrente di tunnel dall'orientazione relativa tra la magnetizzazione della punta e quella del campione, e permettono sia di mappare i diversi domini magnetici della superficie studiata, sia di determinare le caratteristiche di polarizzazione in spin degli stati elettronici superficiali.

Nel seguito del capitolo verranno discussi, innanzitutto, gli aspetti teorici dell'effetto tunnel, con riferimento al sistema STM. Inoltre, verranno presentati alcuni modelli teorici applicabili all'interpretazione di misure STM e di misure STS. L'ultima sezione del capitolo è dedicata alla descrizione del principio di funzionamento del microscopio STM e delle modalità operative con cui si effettuano i diversi tipi di misura.

## 1.1 Teoria dell'effetto tunnel applicata a misure STM/STS

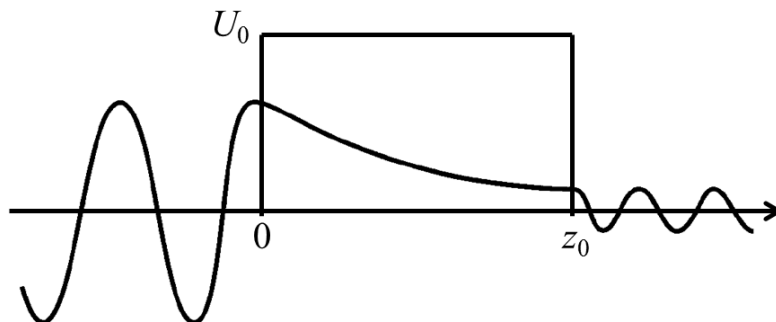
Da un punto di vista teorico, il problema della determinazione della corrente di tunnel può essere affrontato utilizzando diversi approcci. Alcuni di questi si basano su modelli stazionari a particella singola, in cui la barriera di potenziale è descritta da una certa funzione  $U(\mathbf{r})$ . La corrente di tunnel viene calcolata applicando l'operatore densità di corrente alle soluzioni dell'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari del sistema considerato. In questo ambito, uno dei modelli concettualmente più semplici è il modello monodimensionale con barriera di potenziale rettangolare, illustrato in Figura 1.1.

La barriera è descritta dalla funzione  $U(z)$  definita come:

$$U(z) = \begin{cases} U_0 & \text{se } z \in (0, z_0) \\ 0 & \text{altrove} \end{cases} \quad (1.1)$$

L'equazione di Schrödinger tempo-indipendente per la funzione d'onda  $\psi(z)$  è:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) \right] \psi(z) = E\psi(z) \quad (1.2)$$



**Figura 1.1:** Rappresentazione del modello monodimensionale con barriera di potenziale rettangolare. La funzione disegnata rappresenta la parte reale della funzione d'onda di un elettrone che incide sulla barriera da sinistra e la oltrepassa per effetto tunnel.

dove  $E$  è l'energia totale dell'elettrone. Considerando, da qui in avanti, il caso  $E < U_0$ , la soluzione generale si può esprimere come:

$$\psi(z) = \begin{cases} A_1 e^{ik_1 z} + B_1 e^{-ik_1 z} & \text{se } z < 0 \\ A_2 e^{-k_2 z} + B_2 e^{k_2 z} & \text{se } z \in (0, z_0) \\ A_3 e^{ik_1 z} + B_3 e^{-ik_1 z} & \text{se } z > 0 \end{cases} \quad (1.3)$$

dove:

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (1.4)$$

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (1.5)$$

Supponendo di considerare il caso di un elettrone incidente sulla barriera da sinistra, l'onda trasmessa nella regione  $z > z_0$  si propaga nel verso positivo dell'asse  $z$  e quindi si può porre  $B_3 = 0$ . Le condizioni al contorno del problema considerato sono espresse dalla condizione di continuità della funzione  $\psi(z)$  e della sua derivata prima nei punti  $z = 0$  e  $z = z_0$ . Applicandole, è possibile esprimere le costanti presenti in 1.3 in funzione dell'ampiezza  $A_1$  dell'onda incidente. Infine, applicando l'operatore densità di corrente alla funzione d'onda  $\psi(z)$ , la densità di corrente si può calcolare tramite l'espressione seguente:

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar e}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (1.6)$$

Quindi, si può ricavare il coefficiente di trasmissione  $T$ , ovvero il rapporto tra corrente incidente e quella trasmessa, il quale, se vale l'approssimazione  $k_2 z_0 \gg 1$ , risulta essere:

$$T \approx 16 \frac{k_1 k_2}{k_1^2 + k_2^2} e^{-2k_2 z_0} \quad (1.7)$$

L'andamento di  $T$  è dettato soprattutto dal termine esponenziale, che contiene l'energia dell'elettrone, l'altezza della barriera  $U_0$  e la distanza tra i due elettrodi  $z_0$ . In particolare, come già anticipato, la dipendenza esponenziale da  $z_0$  è la ragione principale dell'elevata risoluzione verticale delle misure STM.

Come è evidente dall'esempio trattato, questo approccio teorico descrive il fenomeno del tunneling utilizzando come stati elettronici gli autostati stazionari del sistema complessivo. Ciò costituisce un limite dei modelli stazionari a particella singola, in quanto non consentono di descrivere il fenomeno del tunneling in termini di transizioni tra stati elettronici della punta e stati elettronici del campione. Pertanto, utilizzando questo formalismo, non è possibile mettere in luce la dipendenza della corrente di tunnel dalle caratteristiche elettroniche del campione, che è invece uno degli obiettivi principali di un modello teorico per l'interpretazione di misure STM/STS.

La teoria di Bardeen [7] consente di descrivere l'effetto tunnel in termini di transizioni tra stati elettronici dei due elettrodi, utilizzando il formalismo dell' *Hamiltoniano di trasferimento* (TH, *Transfer Hamiltonian*), basato sulla teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo. Nel modello di Bardeen, l'interazione dovuta al tunneling tra i due sottosistemi, punta e campione, è rappresentata come una perturbazione del sistema imperturbato, costituito dai due sottosistemi isolati. In termini matematici, l'operatore Hamiltoniano del sistema imperturbato si può scrivere come la somma degli Hamiltoniani dei due sottosistemi isolati:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_s + \hat{H}_t \quad (1.8)$$

dove  $\hat{H}_s$  è l'operatore Hamiltoniano del campione e  $\hat{H}_t$  quello della punta. Avvicinando la punta al campione, si instaura l'effetto tunnel e l'operatore Hamiltoniano del sistema complessivo diventa:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (1.9)$$

dove  $\hat{H}'$  è l'Hamiltoniano perturbativo che rappresenta l'interazione tra i due sottosistemi. Nell'ipotesi che tale perturbazione sia "piccola", si può applicare la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo *al primo ordine*. In questo ambito, la probabilità di transizione per unità di tempo tra due autostati del sistema imperturbato è data dalla regola d'oro di Fermi:

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ab}|^2 \delta(E_a - E_b) \quad (1.10)$$

dove  $E_a$  e  $E_b$  sono le energie degli stati della punta e del campione coinvolti nella transizione, e  $M_{ab}$  è l'elemento di matrice definito come segue:

$$M_{ab} = \langle b | \hat{H}' | a \rangle \quad (1.11)$$

Sebbene sia possibile trattare il modello di Bardeen in maniera più generale, utilizzando stati a molte particelle, in questa trattazione si applicherà il formalismo TH al caso più semplice di stati a particella singola. Questa è la strada seguita anche in diversi lavori presenti in letteratura [8, 9, 10, 11]. L'ipotesi fondamentale che consente di descrivere il problema in termini di stati a particella singola è che gli elettroni possano essere considerati particelle indipendenti. Oltre a trascurare l'interazione elettrone-elettrone, nel seguito si trascurerà anche la coordinata di spin, ma è opportuno osservare che quest'ultima ipotesi non è valida nel caso in cui si voglia applicare il modello a misure SP-STM/SP-STs, in cui la configurazione dello spin degli stati elettronici coinvolti gioca un ruolo fondamentale. Inoltre, per ottenere un'espressione esplicita dell'elemento di matrice 1.11, viene introdotta la cosiddetta ipotesi di *esatta separabilità*: immaginando di dividere il sistema in due regioni spaziali  $\Omega_t$  e  $\Omega_s$ , contenenti rispettivamente

la punta e il campione, si assume che gli autostati del sistema complessivo coincidano con autostati di particella singola della punta isolata all'interno della regione  $\Omega_t$ , e con autostati di particella singola del campione isolato nella regione  $\Omega_s$ . Questa ipotesi permette di calcolare l'elemento di matrice evitando di definire esplicitamente l'operatore  $\hat{H}'$ . Il risultato ottenuto, nel caso di transizioni dal campione alla punta, è dato dalla seguente espressione:

$$M_{\nu\mu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} (\phi_{\mu}^* \nabla \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \nabla \phi_{\mu}^*) \cdot \mathbf{n} d\sigma \quad (1.12)$$

dove  $\psi_{\nu}$  è uno stato del campione,  $\phi_{\mu}$  è uno stato della punta, e  $\Sigma$  è una superficie all'interno della barriera che separa le due regioni di spazio  $\Omega_s$  e  $\Omega_t$ . Per transizioni dalla punta al campione, l'elemento di matrice  $M_{\mu\nu}$  si ottiene scambiando  $\phi_{\mu}$  con  $\psi_{\mu}$  nella 1.12. Sostituendo l'espressione 1.12 nella 1.10, si può calcolare la corrente di tunnel sommando su tutte le possibili transizioni tra stati elettronici della punta e del campione, tenendo conto della loro probabilità di occupazione, data dalla distribuzione di Fermi-Dirac. Se si applica, inoltre, una tensione  $V$  tra punta e campione<sup>1</sup> la corrente netta risulta essere non nulla ed è data dalla seguente espressione:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\nu} - E) \delta(E_{\mu} + eV - E) dE \quad (1.13)$$

Il risultato 1.13 vale nell'ipotesi che  $k_B T \ll eV$ , che implica che le funzioni di Fermi-Dirac siano approssimabili con funzioni di Heaviside. Si osservi che la corrente di tunnel dipende, tramite l'elemento di matrice  $M_{\mu\nu}$ , dagli stati elettronici coinvolti e che, per il principio di esclusione di Pauli, tali stati sono compresi in un intervallo di energia che va da 0 (scelto come valore del livello di Fermi del campione) a  $eV$ . La situazione descritta è illustrata schematicamente in Figura 1.2: il campione è polarizzato positivamente rispetto alla punta e gli elettroni transiscono dagli stati occupati della punta agli stati vuoti del campione all'interno dell'intervallo energetico  $(0, eV)$ . Se, invece, il bias applicato è negativo, gli elettroni transiscono dagli stati occupati del campione a quelli vuoti della punta.

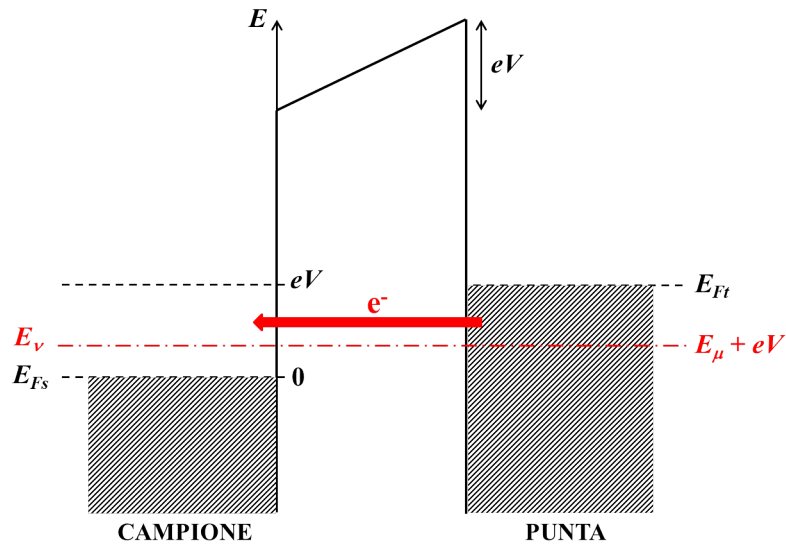
È opportuno osservare che lo schema in Figura 1.2 illustra il caso particolare in cui il campione sia un metallo. Tuttavia, la tecnica STM consente di studiare anche le superfici di materiali semiconduttori, come ad esempio il Si o alcuni ossidi semiconduttori. In questo caso, uno schema dei livelli energetici coinvolti deve tener conto del gap energetico presente tra la banda di valenza e la banda di conduzione. La Figura 1.3 mostra come viene modificato lo schema energetico nel caso in cui il campione sia semiconduttivo. È più evidente, vista la presenza di una regione priva di stati disponibili per il tunneling, l'importanza del ruolo giocato dal bias nel determinare il passaggio della corrente di tunnel tra punta e campione. Ciò suggerisce, in generale, la dipendenza dell'imaging STM dal bias applicato, il quale rappresenta, quindi, uno dei fattori da tenere più in considerazione nell'interpretazione delle misure STM.

### 1.1.1 Modelli teorici per STM

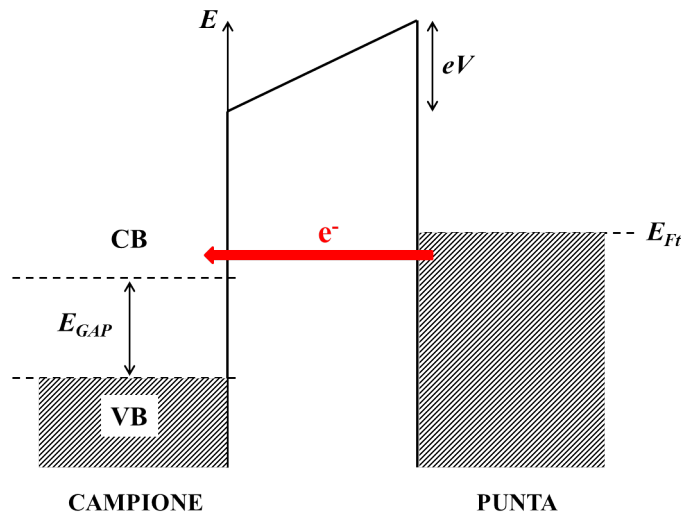
Il primo modello interpretativo per misure STM fu sviluppato da Tersoff e Hamann [8, 9] e utilizza l'approccio perturbativo del formalismo TH. Facendo riferimento alla

<sup>1</sup>Utilizzando la convenzione più seguita in letteratura,  $V > 0$  se il campione è polarizzato positivamente rispetto alla punta.





**Figura 1.2:** Schema dei livelli energetici coinvolti nel tunneling elettronico tra punta e campione. Nella situazione raffigurata, il campione è polarizzato positivamente rispetto alla punta e gli elettroni transiscono dagli stati occupati della punta agli stati vuoti del campione all'interno dell'intervallo energetico  $(0, eV)$ .



**Figura 1.3:** Schema dei livelli energetici nel caso di campione semiconduttivo. Nella situazione raffigurata, il bias applicato (positivo) è sufficientemente elevato da permettere il passaggio di elettroni dagli stati occupati della punta agli stati vuoti in banda di conduzione del campione.

Figura 1.4, il modello di Tersoff-Hamann assume che l'apice della punta possieda una geometria localmente sferica e che, pertanto, la simmetria degli stati della punta che contribuiscono al tunneling sia di tipo  $s$ , mentre vengono trascurati i possibili contributi relativi a funzioni d'onda prive di simmetria sferica. L'elemento di matrice 1.12 viene, quindi, calcolato per un generico stato del campione  $\psi_\nu$  utilizzando come stato della punta una funzione d'onda della forma:

$$\phi_\mu(\mathbf{r}) \propto \frac{e^{-k_t|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}}{k_t|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|} \quad (1.14)$$

dove  $\mathbf{r}_0$  è il centro di curvatura della punta e  $1/k_t$  è la lunghezza di decadimento della funzione d'onda. Nel limite di basse temperature e piccole tensioni applicate, l'espressione 1.13 della corrente di tunnel può essere approssimata dall'espressione seguente:

$$I \approx \frac{4\pi e^2 V}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (1.15)$$

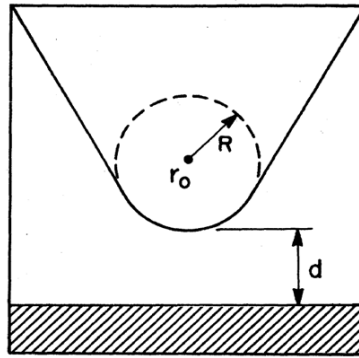
dove  $E_F$  è il livello di Fermi del campione, che, nell'ambito di questa approssimazione, può essere posto uguale a quello della punta. Sostituendo nella 1.15 l'elemento di matrice calcolato per funzioni di tipo  $s$ , si ottiene il risultato [8]:

$$I \propto V \rho_t(E_F) \sum_{\nu} |\psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (1.16)$$

dove  $\rho_t(E_F) = \sum_{\mu} \delta(E_\mu - E_F)$  è la densità degli stati della punta al livello di Fermi. La grandezza:

$$\rho_s(E_F, \mathbf{r}_0) = \sum_{\nu} |\psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (1.17)$$

è la densità degli stati *locale* del campione, valutata al livello di Fermi e in corrispondenza del centro di curvatura della punta. Pertanto, secondo il modello di Tersoff-Hamann, le immagini STM acquisite a basso bias e a corrente di tunnel costante rappresentano le superfici di livello della LDOS del campione al livello di Fermi.



**Figura 1.4:** Rappresentazione schematica della geometria considerata nel modello di Tersoff-Hamann. [8]

Tuttavia, il modello di Tersoff-Hamann non è in grado di giustificare la risoluzione atomica ( $2.5\text{-}3 \text{ \AA}$ ) ottenuta dalle osservazioni STM di superfici metalliche ad alto grado di impaccamento. Infatti, modellizzando la punta con una forma d'onda a simmetria

sferica di tipo  $s$ , la risoluzione spaziale prevista su superfici metalliche è maggiore di 6 Å [9].

Un passo avanti rispetto al modello di Tersoff-Hamann è rappresentato dal modello proposto da Chen [10, 11]. Il modello di Chen si basa sulla considerazione che le punte maggiormente utilizzate per le misure STM sono realizzate con metalli di transizione, la cui struttura elettronica vicino al livello di Fermi è prevalentemente composta da stati  $d$ . Pertanto, questo modello prende in considerazione anche il contributo al tunneling relativo a stati con momento angolare diverso da zero. In particolare, nel calcolo dell'elemento di matrice vengono utilizzati gli stati della punta aventi simmetria assiale:  $s$ ,  $p_z$  e  $d_{z^2}$ . Nel caso in cui lo stato considerato sia di tipo  $s$ , l'elemento di matrice risulta proporzionale alla funzione d'onda del campione e la situazione è analoga a quella descritta dal modello di Tersoff-Hamann. Invece, nel caso di stati  $p_z$  o  $d_{z^2}$  l'elemento di matrice è proporzionale alle derivate rispetto a  $z$  della funzione d'onda del campione (precisamente, alla derivata prima se lo stato della punta è di tipo  $p_z$  e alla derivata seconda se lo stato della punta è di tipo  $d_{z^2}$ ). Pertanto, se si considera il contributo al tunneling di stati localizzati della punta di tipo  $p_z$  o  $d_{z^2}$ , durante l'acquisizione di un'immagine STM a corrente costante, l'apice della punta segue un profilo legato alle derivate delle funzioni d'onda superficiale del campione, e questo comporta una maggiore corrugazione atomica rispetto a quella che presenta, generalmente, la LDOS al livello di Fermi [10]. La risoluzione spaziale calcolata sulla base di questo modello è in accordo con quella ottenuta sperimentalmente su superfici metalliche. Pertanto, il modello di Chen è in grado di spiegare l'origine della risoluzione atomica osservata su tali superfici.

### 1.1.2 Modelli teorici per STS

Nel paragrafo precedente sono state presentate due teorie per l'interpretazione di immagini STM a corrente costante. Tuttavia, entrambe le teorie sono valide nel regime di bassi bias e non sono, quindi, applicabili alla spettroscopia a effetto tunnel, in cui il bias applicato non è trascurabile, bensì può variare in un intervallo di alcuni Volt. Al fine di ottenere un'espressione per la corrente di tunnel che metta in luce in modo chiaro la sua dipendenza dalle proprietà elettroniche del campione e dal bias applicato, uno degli approcci più utilizzati in letteratura prevede di considerare il problema in una geometria monodimensionale e di applicare l'approssimazione di Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB), che è valida nell'ipotesi in cui il potenziale sia lentamente variabile su una scala dell'ordine della lunghezza d'onda di De Broglie degli elettroni. Nell'ambito di questa approssimazione, il modulo quadro dell'elemento di matrice si riduce al coefficiente di tunneling dato dalla seguente espressione:

$$T(E, V, z_0) = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_0^{z_0} \sqrt{2m[U(z) - E]} dz \right\} \quad (1.18)$$

dove, come prima, l'intervallo  $(0, z_0)$  delimita la regione della barriera e  $U(z)$  è la funzione potenziale. Per calcolare in modo semplice l'integrale nella 1.19, nello schema in Figura 1.5 l'andamento lineare del potenziale nella regione della barriera viene sostituito da un valore costante pari a  $\Phi + eV/2$ , dove  $\Phi$  è la funzione di lavoro media tra

quella del campione e quella della punta. Si ottiene quindi:

$$T(E, V, z_0) = \exp \left\{ -\frac{2z_0}{\hbar} \sqrt{2m \left( \Phi + \frac{eV}{2} - E \right)} \right\} \quad (1.19)$$

In definitiva, sostituendo all'elemento di matrice nella 1.13 il coefficiente di tunneling 1.19, è possibile esprimere la corrente di tunnel in funzione del bias applicato come:

$$I(V) = A \int_0^{eV} T(E, V, z_0) \rho_s(E) \rho_t(E - eV) dE \quad (1.20)$$

dove  $\rho_s$  e  $\rho_t$  sono rispettivamente la DOS del campione e quella della punta, mentre  $A$  è una costante dimensionale che include le costanti numeriche e l'area di interazione punta-campione. La relazione 1.20 esprime la corrente di tunnel in funzione del bias  $V$  come una convoluzione tra la DOS del campione e la DOS della punta, "pesata" dal coefficiente di tunneling  $T(E, V, z_0)$ .

Dalla 1.20 è possibile ricavare un'espressione per la *conduttività differenziale*  $dI/dV$ , che è la quantità più significativa nelle misure STS, in quanto legata in maniera più diretta alla LDOS del campione. Derivando la 1.20 si ottiene:

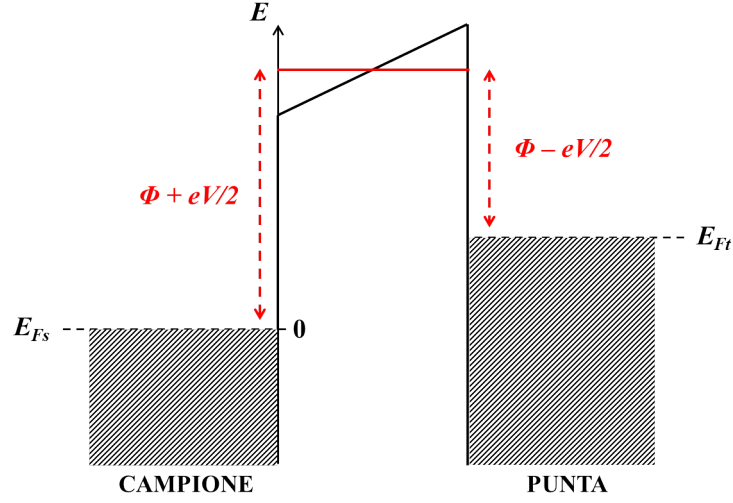
$$\frac{dI}{d(eV)} = A \left\{ T(eV, V, z_0) \rho_s(eV) \rho_t(0) + \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{d}{d(eV)} [T(E, V, z_0) \rho_t(E - eV)] dE \right\} \quad (1.21)$$

Come si vede, la conduttività differenziale è data dalla somma di due termini. Il primo contiene la grandezza d'interesse  $\rho_s(eV)$ , ovvero la DOS del campione all'energia selezionata dal bias applicato, il secondo è un termine integrale che ha origine dalla dipendenza dal bias del coefficiente di tunneling e da una DOS della punta non costante. In generale, il ruolo del secondo termine, soprattutto per intervalli di tensione maggiori di  $(-1V, +1V)$ , non è trascurabile. Pertanto, da un punto di vista teorico, il problema generale nelle misurazioni STS è quello di estrarre correttamente la DOS del campione contenuta nel segnale  $dI/dV$  acquisito sperimentalmente. A tal fine sono stati proposti in letteratura diversi metodi di *normalizzazione* della conduttività differenziale [12, 13, 14].

Storicamente il primo di questi metodi è stato proposto da Strosio *et al.* [12] e si basa sul tentativo di rimuovere l'effetto della dipendenza del coefficiente di tunneling dal bias applicato, normalizzando la conduttività differenziale  $dI/dV$  alla conduttività totale  $I/V$ . Nell'ambito del modello monodimensionale WKB, questa procedura di normalizzazione porta al seguente risultato:

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{T(eV, V, z_0) \rho_s(eV) \rho_t(0) + \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{d}{d(eV)} [T(E, V, z_0) \rho_t(E - eV)] dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} T(E, V, z_0) \rho_s(E) \rho_t(E - eV) dE} \quad (1.22)$$

Come si vede, la precedente espressione non è legata in modo chiaro alla LDOS del campione. Tuttavia, nonostante questo metodo non abbia un solido fondamento teorico, in alcune situazioni sperimentali, in particolare quando la LDOS non presenta dei picchi, come nel caso di superfici semiconduttive, esso fornisce risultati che sono qualitativamente in accordo con la LDOS simulata o ricavata mediante altre tecniche sperimentali. Ciò è giustificato dal fatto che il comportamento delle curve  $dI/dV$  e



**Figura 1.5:** Schema energetico nel quale l'andamento lineare del potenziale nella regione della barriera viene sostituito dal valore costante  $\Phi + eV/2$ , dove  $\Phi$  è la funzione di lavoro media tra quella del campione e quella della punta.

$I/V$ , al crescere del valore assoluto del bias, è dominato dall'andamento esponenziale dovuto al coefficiente di tunneling. Pertanto, dividendo la funzione  $dI/dV$  per la funzione  $I/V$ , si annulla la dipendenza esponenziale del coefficiente di tunneling dal bias applicato, contenuta in entrambe le funzioni.

Un secondo metodo di normalizzazione è dovuto a Ukraintsev [13] e si basa sulla possibilità di scrivere, a partire dalla 1.21, un'espressione approssimata della conduttività differenziale simmetrica rispetto alle LDOS della punta e del campione:

$$\frac{dI}{d(eV)} \approx A [T(eV, V, z_0)\rho_s(eV)\rho_t(0) + T(0, V, z_0)\rho_s(0)\rho_t(-eV)] \quad (1.23)$$

dove l'approssimazione vale se si trascurano i termini integrali di fondo. Dividendo la precedente espressione per un coefficiente di trasmissione simmetrico  $T_{sym} = A[T(eV, V, z_0) + T(0, V, z_0)]$ , si può ottenere una stima delle DOS della punta e del campione, alla luce dell'andamento di  $T_{sym}$  in funzione di  $V$ :

$$\begin{cases} \text{per } V > 0 & \frac{dI/dV}{T_{sym}} \propto \rho_s(eV) \\ \text{per } V < 0 & \frac{dI/dV}{T_{sym}} \propto \rho_t(-eV) \end{cases} \quad (1.24)$$

Questo metodo, quindi, fornisce informazioni sulla densità degli stati *non occupati* sia del campione sia della punta, mentre non consente di stimare la densità degli stati occupati.

Nel lavoro di Koslowski *et al.* [14] viene proposto un metodo di normalizzazione in cui il termine integrale della 1.21 non viene trascurato. Nell'ipotesi che la DOS della punta sia costante, utilizzando il teorema della media integrale, si può mettere in relazione il termine integrale con la corrente  $I(V)$ , nota sperimentalmente:

$$A \int_0^{eV} \rho_s(E)\rho_t(E - eV) \frac{d}{dV} [T(E, V, z_0)] dE = -f(z_0, V)I(V) \quad (1.25)$$

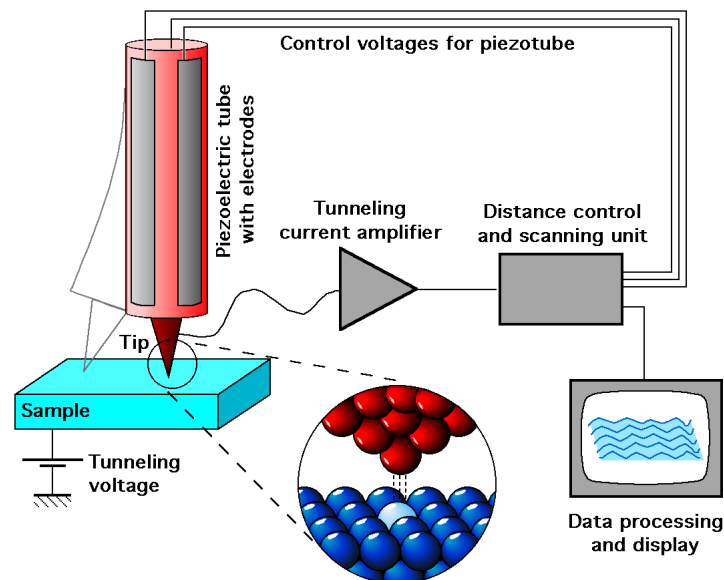
dove la funzione  $f(z_0, V)$  può essere calcolata per il particolare sistema considerato e dipende, in generale, oltre che da  $z_0$  e da  $V$ , anche dalla funzione lavoro media di punta e campione e dalla forma della barriera considerata. Quindi, dalla 1.21 è possibile estrarre la DOS del campione:

$$\rho_s(eV) = \frac{1}{AT(eV, V, z_0)\rho_t(0)} \left[ \frac{dI}{d(eV)} + \frac{1}{e}f(z_0, V)I(V) \right] \quad (1.26)$$

Il limite principale di questo metodo risiede nell'ipotesi che la DOS della punta sia costante. In generale, infatti, la DOS della punta non è nota *a priori* e non si possono escludere eventuali effetti sulle misure STS derivanti da una DOS della punta non costante. A tal proposito, in letteratura sono stati presentati metodi di normalizzazione più avanzati di quelli descritti in precedenza, che includono nella trattazione del problema anche gli effetti legati a una DOS della punta non costante (si veda, ad esempio, Passoni *et al.* [15]).

## 1.2 Modalità di funzionamento del microscopio STM

La Figura 1.6 mostra in maniera schematica il principio di funzionamento di un microscopio STM. Come già anticipato, una misura STM viene eseguita portando una punta metallica a distanza ravvicinata dalla superficie del campione (5-10 Å) ed effettuando una scansione sull'area da analizzare. Applicando una tensione tra punta e campione, tipicamente dell'ordine di 1 V, una corrente di tunnel dell'ordine di 1 nA scorre attraverso la barriera di vuoto tra punta e campione.

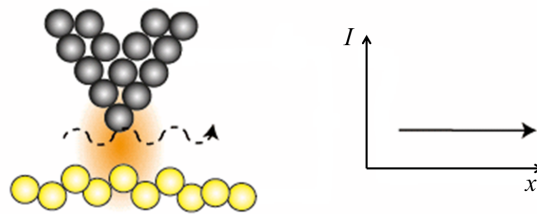


**Figura 1.6:** Schema di funzionamento del microscopio STM. [16]

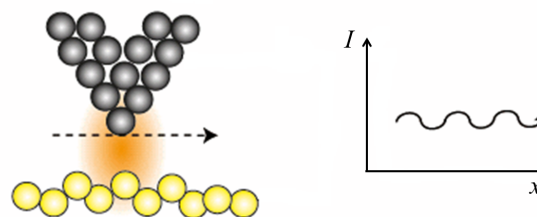
Il sistema di movimentazione della punta si basa su tre attuatori piezoelettrici mutualmente ortogonali che, sotto il comando di tre diversi segnali di tensione, consentono lo spostamento della punta lungo i tre assi cartesiani  $x, y, z$ . La scansione della superficie viene eseguita applicando un segnale a “dente di sega” al componente piezoelettrico

$x$  e un rampa di tensione al piezoelettrico  $y$ . Il segnale di tensione che guida il piezoelettrico  $z$  dipende, invece, dalla modalità operativa scelta per acquisire l'immagine STM. Esistono, infatti, due differenti modalità di acquisizione, in base alle quali le immagini vengono distinte in *immagini a corrente costante* e *immagini ad altezza costante*.

Solitamente la modalità operativa utilizzata è quella a corrente costante (Figura 1.7(a)), in cui la corrente di tunnel misurata viene comparata, tramite un circuito elettronico a retroazione negativa, ad un valore di corrente preimpostato, anche detto di *set point*. La differenza tra i due segnali viene convertita in tensione e amplificata, e il segnale ottenuto funge da segnale correttivo per il piezoelettrico  $z$ . Quindi, la coordinata  $z$  della punta varia durante la scansione in modo da mantenere la corrente di tunnel costante e pari al valore di set point. Acquisendo in funzione di  $(x, y)$  il segnale di feedback che determina la coordinata  $z$  della punta, è possibile visualizzare una mappa bidimensionale del profilo topografico seguito dalla punta nel corso della misura. È importante osservare che, dal momento che la corrente di tunnel dipende sia dalla distanza punta-campione sia dalle caratteristiche elettroniche superficiali, il profilo seguito dalla punta non ricalca esattamente il profilo topografico della superficie, ma è determinato anche dalle sue proprietà elettroniche locali.



(a) Modalità a corrente costante



(b) Modalità ad altezza costante

**Figura 1.7:** Illustrazione schematica delle due modalità di acquisizione di un'immagine STM: (a) nella modalità a corrente costante la corrente di tunnel viene mantenuta costante durante la scansione e viene acquisito e visualizzato il profilo topografico seguito dalla punta. (b) nella modalità ad altezza costante l'altezza della punta viene mantenuta costante e viene acquisita e visualizzata la corrente di tunnel.

Nella modalità di acquisizione ad altezza costante, invece, il circuito di feedback che controlla il valore della corrente è disattivato e la coordinata  $z$  della punta viene mantenuta costante durante la scansione. In questo caso, viene acquisito e visualizzato il segnale della corrente di tunnel in funzione della posizione  $(x, y)$  della punta. L'immagine STM ad altezza costante rappresenta, quindi, l'andamento della funzione

$I(x, y)$  sulla superficie analizzata, per un certo valore di bias applicato. Si tratta di una modalità di acquisizione più veloce, ma le immagini acquisite si prestano meno ad un'analisi di tipo quantitativo delle caratteristiche morfologiche del campione.

Per quanto riguarda la tecnica STS, come già accennato in precedenza, l'obiettivo della misura è l'acquisizione della conduttività differenziale  $dI/dV$ , da cui è possibile ricavare informazioni sulla LDOS superficiale del campione. La misura della conduttività differenziale avviene generalmente tramite un filtraggio elettronico di tipo lock-in. Esistono due modalità di acquisizione del segnale: la *spettroscopia puntuale* e l'acquisizione delle cosiddette *mappe di conduttività*.

La spettroscopia puntuale viene effettuata posizionando la punta al di sopra del punto della superficie in corrispondenza del quale si vuole acquisire la misura. Quindi, viene disattivato il feedback sulla corrente e viene applicata, tra punta e campione, una rampa di tensione i cui estremi sono prefissati dall'utente (solitamente il range è simmetrico rispetto allo 0, ad esempio  $(-2 \text{ V}, +2 \text{ V})$ ). Contemporaneamente, il sistema acquisisce sia la corrente di tunnel  $I(V)$  sia, tramite l'amplificatore lock-in, il segnale  $dI/dV$  al variare del bias nell'intervallo di valori prefissato. Più precisamente, l'amplificatore lock-in applica al segnale di tensione una modulazione di ampiezza dell'ordine di qualche decina di mV e di una frequenza dell'ordine di qualche kHz. Tramite il filtraggio, la grandezza che si misura è in realtà il rapporto  $\Delta I/\Delta V$ , dove  $\Delta V$  è l'ampiezza della modulazione di tensione e  $\Delta I$  è l'ampiezza del segnale di corrente avente la stessa frequenza della modulazione.

Come discusso in precedenza, il grafico della conduttività differenziale in funzione del bias (chiamato anche *spettro STS*) contiene informazioni sulla LDOS superficiale del campione, la quale può essere estratta applicando i metodi di normalizzazione cui si è accennato nella Sezione 1.1.2.

Le mappe di conduttività, invece, vengono acquisite solitamente durante la scansione a corrente costante della superficie e rappresentano l'andamento della conduttività differenziale in funzione delle coordinate  $(x, y)$ , per un certo valore di bias applicato. Il contrasto mostrato dalle mappe di conduttività è legato alle variazioni della conduttività differenziale lungo la superficie del campione, dovute principalmente alle variazioni locali delle caratteristiche elettroniche dell'area analizzata.



## Capitolo 2

# Film sottili di metalli e ossidi metallici su substrati metallici

La crescita di film sottili su substrati solidi riveste un ruolo di grande importanza nelle tecnologie moderne e, in particolare, nelle nanotecnologie. Con il termine *film sottile* solitamente si intende uno strato di materiale il cui spessore è in un intervallo compreso tra frazioni di nanometro e alcuni micron. Nell'ambito di questa categoria, si è soliti fare riferimento con il termine *film ultrasottile* ai film sottili il cui spessore è dell'ordine al più di qualche nanometro. La capacità di realizzare e caratterizzare sistemi nanostrutturati è di grande interesse sia dal punto di vista scientifico che applicativo, ad esempio per quanto riguarda lo sviluppo di nuovi materiali per la catalisi, la magnetoelettronica, l'optoelettronica.

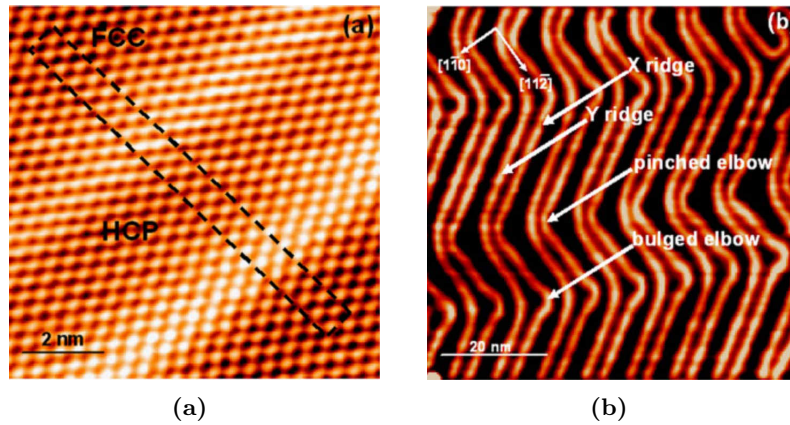
La superficie (111) dell'oro rappresenta un substrato dalle caratteristiche molto interessanti ai fini della crescita di film nanostrutturati. Infatti, nel caso di vari metalli, quali Pd, Ni, Co, Pt, Fe, Mo, Ti, le prime fasi di crescita sono caratterizzate dalla nucleazione di cluster disposti in maniera ben ordinata sulla superficie. Ciò è dovuto alla particolare ricostruzione di questa superficie, nota come *herringbone reconstruction*, che fornisce una matrice ordinata di siti di nucleazione preferenziale.

Tecniche di imaging come l'STM consentono di analizzare le varie fasi della crescita e le proprietà morfologiche del film metallico. Sistemi di questo tipo possono anche essere sottoposti a un processo di ossidazione al fine di ottenere un film ultrasottile di ossido metallico, che in generale presenterà, a causa del confinamento dimensionale e dell'interazione con il substrato, strutture diverse da quelle che lo stesso ossido assume nella sua fase *bulk*.

### 2.1 Struttura dell'Au(111)

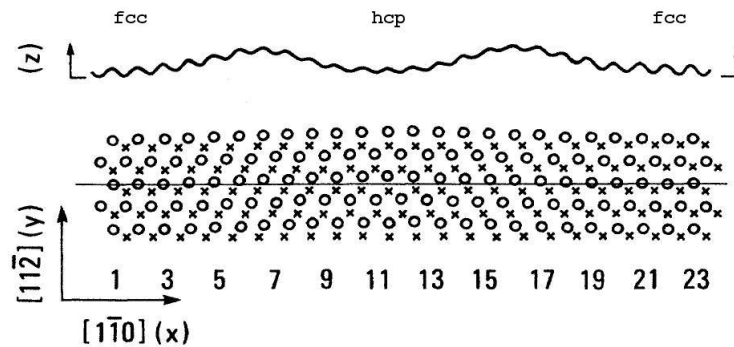
L'oro è l'unico metallo con struttura cristallina fcc la cui superficie (111) mostra una ricostruzione. Esistono in letteratura diversi lavori dedicati allo studio dell'Au(111) [17][18][19][20].

La Figura 2.1(a) rappresenta un'immagine STM ad alta risoluzione che evidenzia la cella primitiva della superficie ricostruita. Come indicato in figura, la cella è costituita da regioni che differiscono tra loro in base alle posizioni occupate dagli atomi superficiali rispetto ai siti atomici dello strato sottostante: in particolare, la zona centrale della cella è caratterizzata da un impilamento (o *stacking*) hcp, mentre le due zone laterali



**Figura 2.1:** Immagini STM della superficie Au(111) pulita e ricostruita. (a) Immagine STM a risoluzione atomica ( $V=-0.4$  V,  $I=0.6$  nA) che mostra la cella unitaria ( $22 \times \sqrt{3}$ ) (indicata dal rettangolo tratteggiato). (b) Immagine STM a larga scala ( $V=-1$  V,  $I=1$  nA) della *herringbone reconstruction*. [26]

corrispondono a uno stacking fcc. Le diverse regioni sono separate da due zone di transizione dette *discommensuration lines* la cui direzione è parallela alla  $\langle 11\bar{2} \rangle$ . Le immagini STM 2.1(a) e 2.1(b) mostrano che le *discommensuration lines* hanno l'aspetto di "creste" più chiare rispetto alle regioni adiacenti, pertanto il profilo topografico lungo la direzione  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  appare corrugato (di circa  $0.2$  Å). Sia tale corrugazione sia l'alternanza di regioni con diverso stacking hanno origine da una compressione uniassiale lungo la direzione  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  che consente di allocare 23 atomi in 22 siti atomici di bulk, dando luogo a una ricostruzione ( $22 \times \sqrt{3}$ ). Allo stesso tempo alcuni atomi subiscono una dislocazione in direzione  $\langle 11\bar{2} \rangle$  che li porta ad occupare siti hcp anziché fcc, forzando così gli atomi delle zone di transizione ad occupare posizioni di tipo *bridge*, più alte rispetto al piano superficiale (Figura 2.2).



**Figura 2.2:** Modello della cella ricostruita ( $22 \times \sqrt{3}$ ). In alto, il profilo topografico lungo la direzione  $[1\bar{1}0]$ . In basso, la rappresentazione schematica dei siti atomici nella cella: i cerchi indicano i siti atomici del layer superficiale, le croci indicano i siti atomici del layer sottostante. [18]

In Figura 2.1(b) si osserva il caratteristico disegno a zig-zag formato dalle *discommensuration lines* sulla superficie (111) dell'oro. Questa superstruttura, chiamata *herringbone reconstruction*, ha origine dal fatto che per ragioni di simmetria esistono tre

direzioni equivalenti alla  $[1\bar{1}0]$ , quindi il sistema ha la possibilità di rilassare lo stress uniassiale formando un pattern regolare di diversi domini che formano un angolo di  $\pm 120^\circ$  tra loro. Si possono distinguere due tipi di creste in base al modo in cui queste curvano nel cambio di orientazione del dominio cristallografico: le creste X curvano sporgendosi verso l'esterno del lato convesso, mentre le creste Y seguono una curva più regolare. I punti in cui le creste curvano vengono chiamati “gomiti”. Come già anticipato, i gomiti della superstruttura sono dei siti preferenziali per la nucleazione di alcuni metalli depositati su Au(111). Si possono distinguere due tipi di gomiti: se la cresta X sporge verso la regione fcc si ha un gomito sporgente (*bulged*), se sporge verso la regione hcp si ha un gomito rientrante (*pinched*). *Discommensuration lines*, gomiti, regioni fcc e hcp presentano diversi gradi di compressione e dunque diversi valori del parametro reticolare superficiale (2.86 Å per le regioni fcc e hcp, 2.72-2.75 Å per le creste, 2.65-2.68 Å per i gomiti [20]) e pertanto rappresentano siti non equivalenti dal punto di vista energetico.

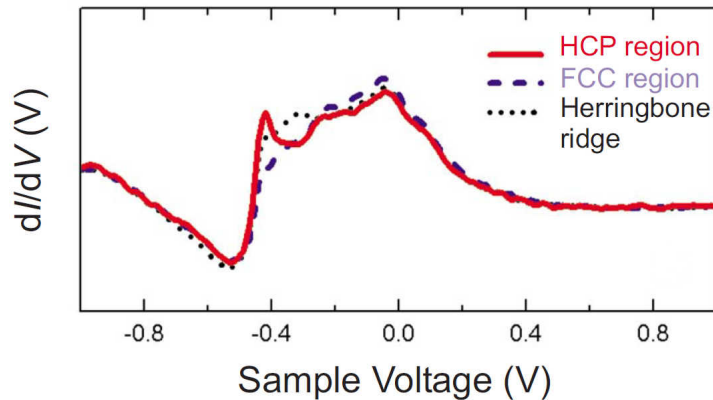
In realtà, sulla superficie pulita e ricostruita, è possibile osservare anche dei difetti, come riportato esaustivamente da Barth *et al.* [17]. I difetti sono principalmente connessioni a U tra creste adiacenti, che racchiudono in genere domini hcp e più raramente domini fcc. Distorsioni della superstruttura sono frequenti nelle zone in cui si incontrano domini con diverse orientazioni o nelle vicinanze degli step. In molti casi, i difetti rappresentano siti in cui la nucleazione è favorita.

Per quanto riguarda la struttura elettronica superficiale, essa è caratterizzata dalla presenza di uno stato superficiale di *Shockley*<sup>1</sup>. Questo stato elettronico è popolato da elettroni delocalizzati che sono confinati negli strati atomici più superficiali: da un lato, il confinamento è dovuto alla barriera presente all'interfaccia solido-vuoto, dall'altro lato, dal band gap *sp* negli stati bulk di valenza. Pertanto, gli elettroni di questo stato superficiale possono essere considerati come un gas quasi-bidimensionale di elettroni liberi. In realtà, è stato osservato sperimentalmente che la relazione di dispersione è parabolica in un intervallo di diverse centinaia di meV intorno al livello di Fermi, mentre gli stati liberi ad energie più elevate seguono una dispersione non parabolica a causa dell'influenza del potenziale cristallino [21]. La presenza di questo stato di Shockley è una proprietà tipica di varie superfici metalliche (111), tra cui Cu(111) e Ag(111) [22]. Tramite la tecnica STS è possibile osservare sperimentalmente lo stato di Shockley e, grazie all'elevata risoluzione spaziale di questa tecnica, è possibile anche mettere in luce le differenze nella LDOS presenti tra i diversi siti atomici della cella ( $22 \times \sqrt{3}$ ). La Figura 2.3 mostra, appunto, gli spettri STS acquisiti sulla regione hcp, su quella fcc e sulle creste: si osserva un rapido incremento nella densità degli stati intorno a  $-0.46$  eV. Inoltre, la regione hcp contiene una maggiore densità di elettroni a bassa energia, mentre la regione fcc ha una maggiore densità di elettroni a energia più elevata.

## 2.2 Struttura dell'ossido di titanio monocristallino

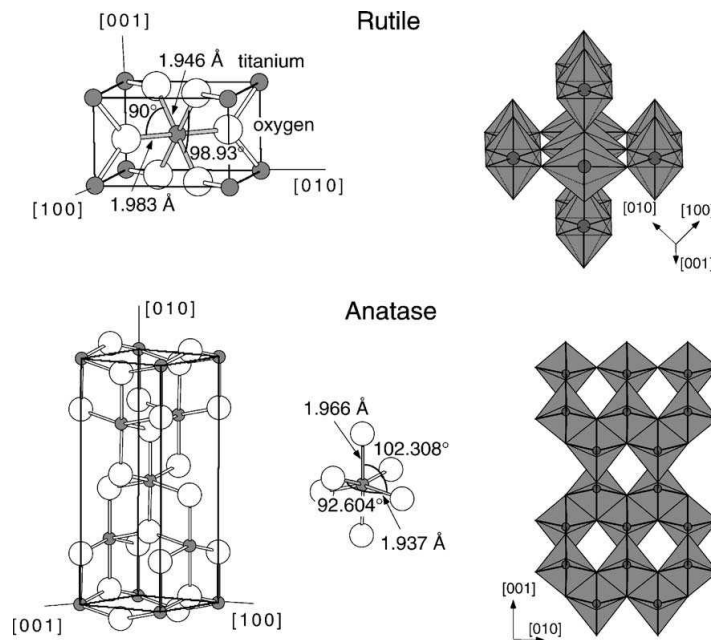
L'ossido di titanio è uno dei sistemi monocristallini più studiati nella scienza delle superfici degli ossidi metallici e sono molti i settori tecnologici in cui trova impiego. Esso

<sup>1</sup>Gli stati elettronici superficiali vengono denominati *stati di Shockley* se la loro descrizione matematica utilizza il formalismo del modello ad elettroni quasi-liberi, mentre vengono denominati *stati di Tamm* se il formalismo matematico utilizzato è quello del metodo *tight-binding*.



**Figura 2.3:** Spettri STS acquisiti su diversi siti della cella ( $22 \times \sqrt{3}$ ) della superficie Au(111). Lo stato di Shockley ha inizio intorno a  $-0.46$  eV ( $T=4.5$  K). [21]

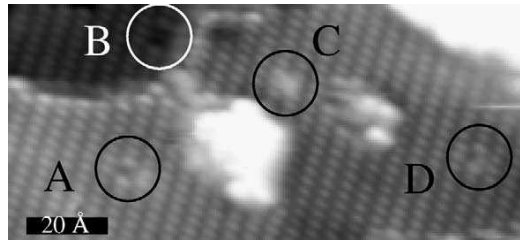
crystallizza in tre differenti strutture: rutilo (sistema tetragonale), anatasio (sistema tetragonale), brookite (sistema romboedrico), ma solo la fase rutilo e quella anatasio sono importanti nelle applicazioni del  $\text{TiO}_2$ . La Figura 2.4 illustra la struttura bulk del rutilo e dell'anatasio: in entrambe le fasi, l'unità strutturale di base è costituita da un atomo di titanio legato a sei atomi di ossigeno in una configurazione ottaedrica più o meno distorta.



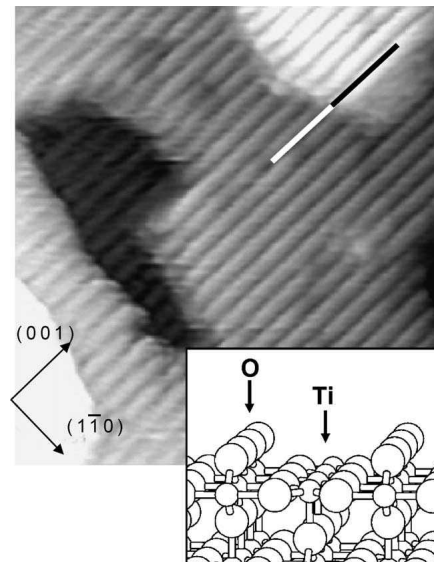
**Figura 2.4:** Cella unitaria e struttura bulk del rutilo (in alto) e dell'anatasio (in basso). [23]

Le superfici del rutilo sono state ampiamente studiate tramite tecniche microscopiche e spettroscopiche impiegate in scienza delle superfici. In particolare, molti studi sono stati dedicati alla superficie (110), che è quella più stabile da un punto di vista termodinamico. La ricerca scientifica sull'anatasio è invece più recente e ha portato all'analisi sperimentale delle superfici stabili (101) e (001) [23]. A titolo esemplificativo,

le Figure 2.5 e 2.6 mostrano due immagini STM rispettivamente della superficie (101) dell'anatasio e della (110) del rutilo.



**Figura 2.5:** Immagine STM dell'anatasio (101) ( $13 \times 6 \text{ nm}^2$ ,  $V=1.22 \text{ V}$ ,  $I=1.23 \text{ nA}$ ). I cerchi evidenziano quattro tipi di difetti puntiformi. [23]

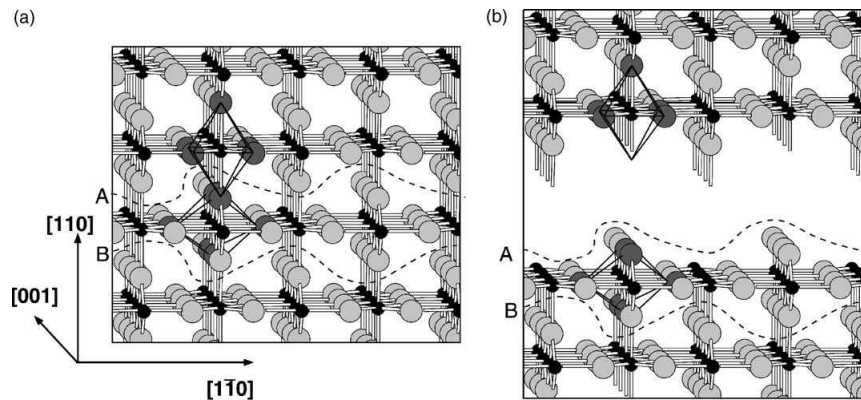


**Figura 2.6:** Immagine STM del rutilo (110)-(1x1) ( $14 \times 14 \text{ nm}^2$ ,  $V=1.6 \text{ V}$ ,  $I=0.38 \text{ nA}$ ). Nel riquadro, la rappresentazione schematica della superficie. [23]

La superficie (110)-(1x1) del rutilo, come già detto, è stata oggetto di molti studi sia di carattere sperimentale che teorico. La Figura 2.7 illustra schematicamente la struttura di tale superficie, trascurando gli effetti di rilassamento.

L'interpretazione del contrasto nelle immagini STM, come quella in Figura 2.6, è stata in passato oggetto di dibattito. Esiste, infatti, un'incertezza nello stabilire se il contrasto STM è dominato dal profilo topografico della superficie o dagli effetti elettronici. Facendo riferimento alla Figura 2.7 o al riquadro in Figura 2.6, è lecito supporre che le file di atomi di ossigeno che sporgono dal piano superficiale diano luogo a un contrasto di natura topografica. Tuttavia, per meglio comprendere il contributo elettronico all'imaging STM è opportuno fare alcune considerazioni sulla struttura elettronica del  $\text{TiO}_2$ . Un cristallo di  $\text{TiO}_2$  ridotto<sup>2</sup> è un semiconduttore di tipo  $n$  con un band gap

<sup>2</sup>In un cristallo di  $\text{TiO}_2$  ridotto sono presenti delle vacanze di ossigeno che rendono il rapporto stechiometrico O:Ti leggermente inferiore a 2. Si ottiene solitamente tramite un trattamento di annealing in UHV. Da un punto di vista elettronico, è un semiconduttore di tipo  $n$  a causa della presenza di ioni  $\text{Ti}^{3+}$  che si comportano da donori:  $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + e^-$ .



**Figura 2.7:** (a) Struttura cristallina del rutile. (b) Il cristallo viene tagliato lungo la linea A e la superficie risultante è la (110)-(1×1). [23]

di circa 3 eV. Il livello di Fermi è vicino al minimo della banda di conduzione e, applicando un bias positivo tra punta e campione, gli elettroni passano dalla punta agli stati di conduzione del campione. Per bias positivi minori di 2 V, gli stati di conduzione del campione che contribuiscono al tunneling sono vicini al minimo della banda di conduzione e hanno origine principalmente dagli stati  $3d$  dei cationi di titanio (mentre la banda di valenza ha un carattere  $2p$  legato agli stati degli atomi di ossigeno). Per tale motivo, ci si aspetta che gli atomi di Ti risultino brillanti nelle immagini STM a corrente costante come quelle mostrate, essendo siti ad elevata conduttività. Da queste considerazioni, quindi, non è ovvio stabilire se le righe chiare nell'immagine in Figura 2.6 siano da attribuire alle righe di atomi di titanio, per ragioni di natura elettronica, o alle righe di atomi di ossigeno, per ragioni di natura topografica. L'opinione attualmente più accettata, e avvalorata da simulazioni teoriche ed evidenze sperimentali, ritiene che, a bias positivi e non troppo elevati, il contributo dominante al tunneling elettronico provenga dagli stati localizzati vuoti degli atomi di titanio superficiali [23].

## 2.3 Film ultrasottili di metalli e ossidi metallici

Esistono diverse tecniche di deposizione di film sottili. In generale, possono essere classificate in due categorie principali, a seconda che il processo di deposizione sia essenzialmente fisico o chimico.

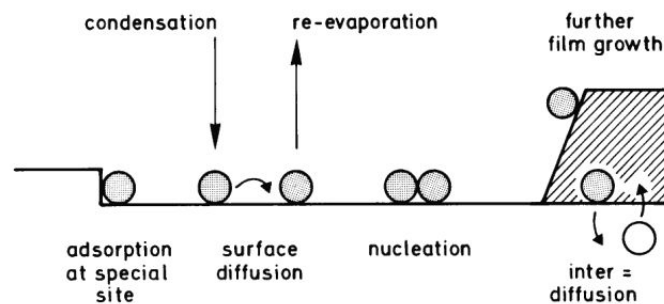
Nel caso della deposizione chimica, un gas o un liquido precursore subisce una trasformazione chimica sulla superficie del substrato, lasciando uno strato di materiale solido depositato.

Le tecniche di deposizione fisica, invece, sfruttano processi di natura termica o meccanica. In questo ambito, una delle tecniche principali è l'evaporazione termica, che consiste nel riscaldare il materiale da depositare fino a raggiungere una pressione di vapor saturo sufficientemente elevata da generare un flusso di materiale evaporato che si deposita sulla superficie del substrato. La tecnica di deposizione utilizzata nell'attività sperimentale presentata in questa tesi è l'evaporazione termica tramite fascio elettronico, in cui il riscaldamento del materiale da depositare è causato dall'impatto di un fascio elettronico prodotto, per effetto termoionico, da un filamento percorso da

corrente. Si rimanda all'Appendice A per una descrizione delle caratteristiche tecniche del sistema di evaporazione.

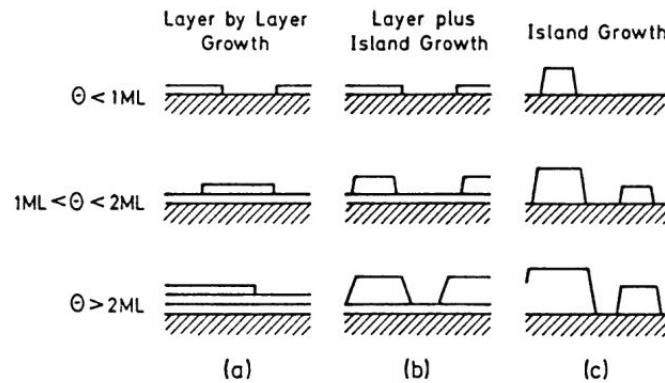
### 2.3.1 Nucleazione e crescita

I singoli processi atomici che determinano la crescita del film nei suoi stadi iniziali sono illustrati in Figura 2.8. L'atomo, inizialmente in fase vapore, condensa sulla superficie. A questo punto può immediatamente ri-evaporare oppure può diffondere lungo la superficie. Durante la diffusione superficiale l'atomo può essere adsorbito o può ri-evaporare. Oltre la diffusione e l'adsorbimento, può avvenire la nucleazione di due o più atomi adsorbiti, o può aver luogo il legame di un atomo a un'isola già formata. Un altro processo che può avvenire durante la crescita del film è l'*intermixing* o interdiffusione, ovvero lo scambio di posto tra un atomo del film e uno del substrato. Il verificarsi o meno di questi processi dipende dalle caratteristiche della superficie, dalla sua temperatura e dall'energia delle particelle in rapporto alle energie di attivazione caratteristiche dei singoli processi. È importante inoltre osservare che la crescita di un film è un processo cinetico di non-equilibrio, quindi un modello teorico in grado di simulare la dinamica della crescita e di determinare lo stato macroscopico finale dovrebbe fornire una descrizione in termini di *rate equations* per ciascun processo raffigurato in Figura 2.8.



**Figura 2.8:** Rappresentazione schematica dei processi atomici che determinano la crescita di un film su un substrato solido. Gli atomi del film sono raffigurati con cerchi scuri, quelli del substrato con cerchi bianchi. [24]

Seguendo un approccio più fenomenologico, la Figura 2.9 illustra schematicamente i tre principali modi di crescita di un film. La crescita *layer-by-layer* (o di Franck-van der Merve) avviene se l'interazione tra il substrato e gli atomi del film è molto maggiore dell'interazione tra atomi vicini nel film. Ogni nuovo layer comincia a crescere solo quando il layer sottostante è completo, ovvero ricopre interamente la superficie. Il caso opposto è la crescita di Vollmer-Weber (*island growth*), in cui l'interazione tra atomi vicini del film prevale sull'interazione film-substrato. In questo caso si ha la formazione di isole con struttura tridimensionale. Il caso intermedio è la crescita di Stranski-Krastanov (*layer-plus-island*), in cui dopo la formazione di uno o più monolayer la crescita prosegue tramite la formazione di isole tridimensionali [24].



**Figura 2.9:** Rappresentazione schematica dei principali modi di crescita di un film al variare del coverage ( $\Theta$ ) espresso in ML (monolayer). (a) Crescita di Franck-van der Merve. (b) Crescita di Stranski-Krastanov. (c) Crescita di Vollmer-Weber. [24]

### 2.3.2 Film ultrasottili metallici su Au(111)

Per ragioni cui si è già accennato nei precedenti paragrafi, la superficie (111) dell'oro è un substrato dalle caratteristiche molto particolari: la cosiddetta *herringbone reconstruction* determina un pattern periodico sulla superficie che rappresenta una matrice regolare di siti preferenziali di nucleazione per gli atomi depositati. Infatti, nel caso di vari metalli, fra i quali Pd [26], Ni [27], Co [33], Pt [28], Fe [32], Mo [29], Ti [53][54], è stato osservato che le prime fasi della crescita avvengono tramite la nucleazione di isole in corrispondenza dei gomiti della superstruttura. Questo è stato inizialmente spiegato in termini di un incremento locale dell'energia di legame adatomo-substrato in corrispondenza dei gomiti e di una conseguente riduzione della diffusione degli adatomi che ne favorisce la nucleazione preferenziale. Tuttavia, per altri metalli, come Ag [36], Au [37] e Al [35], la nucleazione preferenziale non è stata osservata. Pertanto il solo meccanismo di *trapping* degli adatomi che diffondono sulla superficie può non essere adeguato a spiegare il fenomeno.

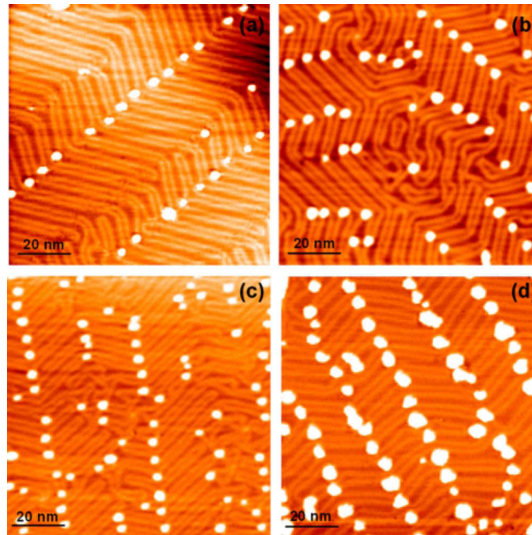
Un secondo processo fu proposto da Meyer *et al.* [25] alla luce delle osservazioni sulla crescita di Ni su Au(111). Si tratta di un processo a due step: nel primo step un atomo superficiale di oro viene sostituito da un adatomo (meccanismo noto con il nome di *place exchange*), il quale, nel secondo step, agisce come sito di nucleazione preferenziale intrappolando con maggiore efficienza gli adatomi che diffondono sulla superficie. Secondo questo modello, i gomiti non necessariamente rallentano la diffusione degli adatomi, piuttosto essi sono i siti in cui è più probabile che avvenga il *place exchange*. Questo perché nella regione del gomito gli atomi superficiali sono legati più debolmente, dal momento che la superficie è altamente deformata e alcuni atomi hanno una ridotta coordinazione, ed è quindi più probabile che si verifichino meccanismi di rilassamento dello stress superficiale.

Visto che il *place exchange* fa sì che aumenti la coordinazione dell'adato al substrato, determinare se esso è energeticamente favorevole o meno è un problema che può essere affrontato, in prima approssimazione, confrontando l'energia libera di superficie e il calore di sublimazione del substrato con quelli del metallo depositato. Risulta che i metalli che nucleano sui gomiti hanno energia libera superficiale e calore di sublimazione più elevati di quelli dell'oro, mentre entram-



be queste grandezze sono minori rispetto all'oro nel caso dei metalli che non mostrano nucleazione preferenziale. Il fatto che i primi abbiano un calore di sublimazione maggiore di quello del substrato suggerisce che il legame adatomo-adatomo sia più forte di quello adatomo-substrato. Pertanto, un adatomo che diffonde sulla superficie ha una maggiore probabilità di essere intrappolato sul sito di place exchange.

Quanto detto si applica, per esempio, al caso del palladio [26]. La Figura 2.10



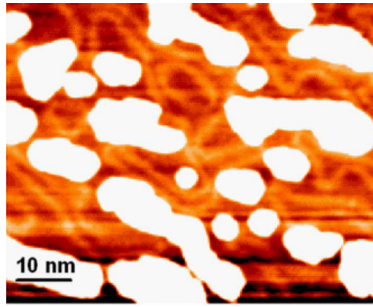
**Figura 2.10:** Immagini STM a diversi coverage della deposizione di Pd su Au(111) a 300 K. (a) 0.012 ML,  $V=-2$  V,  $I=0.1$  nA; (b) 0.026 ML,  $V=-1.4$  V,  $I=0.1$  nA; (c) 0.035 ML,  $V=-0.6$  V,  $I=2$  nA; (d) 0.14 ML,  $V=-2$  V,  $I=1$  nA. [26]

mostra che la nucleazione avviene sia sui gomiti che sui difetti della superstruttura. Nell'articolo di Casari *et al.* [26] vengono riportate delle immagini STM a risoluzione atomica che consentono di osservare direttamente il meccanismo di place exchange, responsabile della nucleazione preferenziale.

Le osservazioni STM, come quelle in Figura 2.10, dimostrano che al crescere del coverage, i siti preferenziali vengono occupati secondo un ordine preciso: prima i gomiti sporgenti, poi i gomiti rientranti, e infine i difetti, finché la densità di isole (numero di isole per unità di area) non raggiunge la densità di trappole (regime di saturazione). Le isole crescono in maniera pseudomorfa<sup>3</sup> rispetto al substrato e sono caratterizzate da una distanza interatomica maggiore rispetto a quella del palladio bulk. Lo stress tensile accumulato con il crescere dell'isola induce la distorsione della superstruttura e, per coverage maggiori di 0.25 ML, le isole coalescono e giacciono interamente su domini fcc o hcp (Figura 2.11).

Un tale comportamento non è comune a tutti i metalli che nucleano in modo preferenziale, infatti nel caso del ferro [31][32] e del cobalto [33][34], per esempio, la crescita delle isole non altera significativamente la geometria periodica della superstruttura dell' Au(111).

<sup>3</sup>Nella crescita *pseudomorfa* o *coerente* la struttura reticolare del film depositato presenta la stessa geometria e la stessa periodicità del reticolo superficiale del substrato.

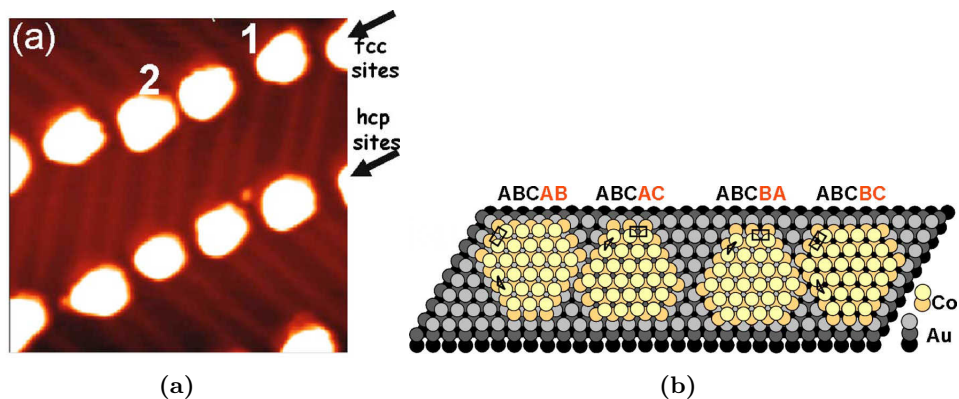


**Figura 2.11:** Immagine STM di 0.5 ML di Pd su Au(111) ( $70 \times 55 \text{ nm}^2$ ). [26]

Nel caso del cobalto depositato su Au(111) [33][34] si osserva la nucleazione preferenziale sui gomiti della superstruttura. Inoltre si osserva la nucleazione di isole anche sui bordi degli step della superficie, mediantemente di dimensioni più piccole rispetto a quelle che crescono sui gomiti.

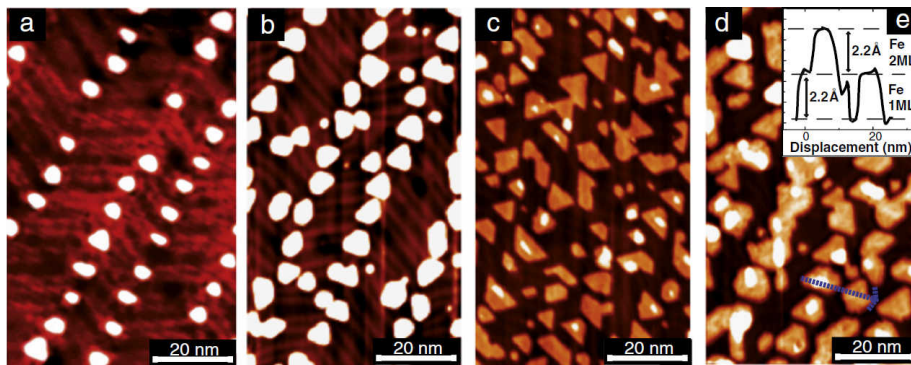
Le isole, fin dai primi stadi della crescita, sono costituite da due strati atomici. Questo viene attribuito al grande *mismatch* reticolare (14%) tra oro e cobalto, il quale induce una deformazione considerevole. Tuttavia, la deformazione si riduce fino a circa l'8% nel secondo layer, pertanto complessivamente la struttura a doppio layer è in grado di ridurre l'energia totale di deformazione [33].

Le isole sono di forma pressoché triangolare e, come mostra la Figura 2.12(a), giacciono sui domini fcc o hcp. Nella stessa figura vengono inoltre indicate due isole che sono orientate in direzioni opposte. Un'analisi STS, effettuata su queste due isole, mette in luce differenze nella densità degli stati elettronici, che possono essere attribuite a un differente stacking dei due layer del cluster. Infatti, per un cluster bilayer che giace su una superficie fcc sono possibili quattro diversi tipi di stacking (Figura 2.12(b)) [34].



**Figura 2.12:** (a) Immagine STM di cluster di Co su Au(111) ( $32 \times 32 \text{ nm}^2$ ). (b) I quattro possibili tipi di stacking per un cluster bilayer su una superficie fcc (i triangoli neri mostrano le facce (111), mentre i rettangoli neri mostrano le facce (100)). [34]

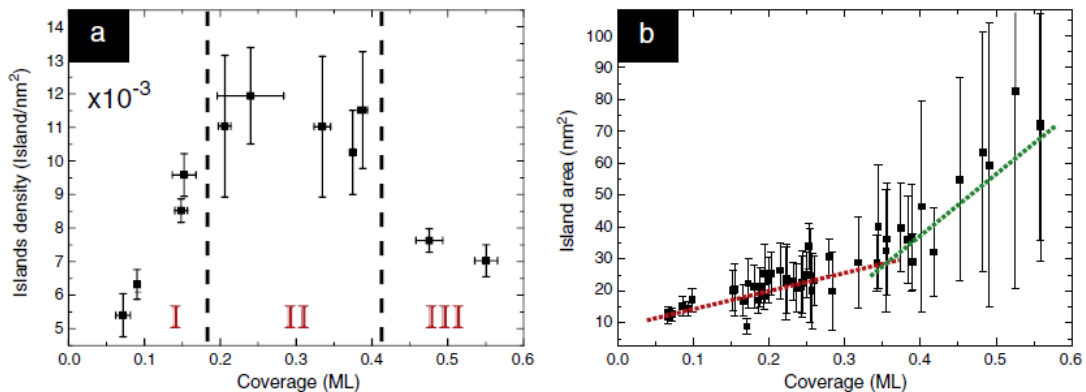
La Figura 2.13 mostra alcune immagini STM relative alla crescita di isole di Fe su Au(111) per coverage inferiori al monolayer. Le isole crescono in una fase fcc epitassiale e, per coverage inferiori a 0.4 ML, hanno lo spessore di uno strato atomico. La forma è generalmente triangolare o poligonale, con i lati orientati lungo le direzioni  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  del



**Figura 2.13:** Immagini STM di (a) 0.1 ML, (b) 0.2 ML, (c) 0.4 ML, (d) 0.6 ML di Fe su Au(111). (e) Profilo lungo la freccia mostrata in (d). [31]

substrato [32]. Per coverage maggiori di 0.4 ML, hanno inizio sia la coalescenza delle isole che la crescita del secondo layer.

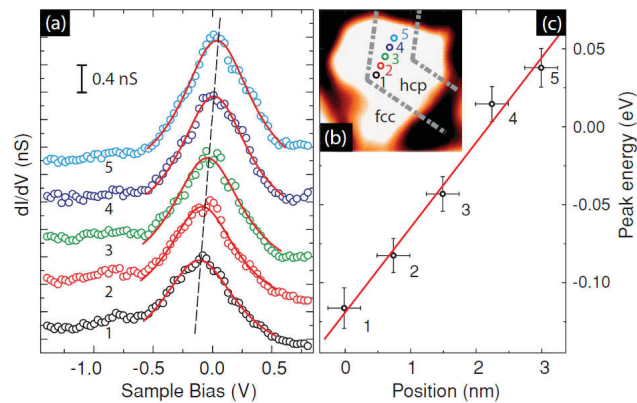
Da queste osservazioni è possibile identificare due regimi di crescita: il primo è quello in cui le isole aumentano sia in numero (per unità di area) che in dimensione, il secondo è quello in cui il numero di isole è costante o decresce e le dimensioni aumentano più rapidamente al crescere del coverage. I due regimi sono separati dalla soglia di coalescenza a circa 0.35 ML (Figura 2.14).



**Figura 2.14:** (a) Densità superficiale di isole in funzione del coverage di Fe. Il grafico è diviso in regione I (nucleazione di nuove isole), regione II (crescita delle isole), regione III (coalescenza). (b) Area media delle isole in funzione del coverage di Fe. I fit lineari (linee tratteggiate) identificano i due regimi di crescita. [31]

Al crescere del coverage, le isole coalescono ulteriormente facendo sì che si formino delle “strisce” di Fe lungo la direzione  $\langle 11\bar{2} \rangle$ . A circa 3 ML la morfologia del film di ferro è molto differente: si osservano cristalliti larghi circa 40 Å e lunghi circa 90-120 Å orientati lungo le direzioni  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  del substrato. Questo cambiamento morfologico è dovuto alla rottura della crescita coerente che porta alla transizione dalla fase fcc alla fase bcc. In termini termodinamici, la transizione è pilotata dall’energia di deformazione: la crescita coerente contribuisce all’accumulo di energia di deformazione nel film, finché, raggiunto un coverage critico di circa 3 ML, il sistema si riorganizza in una struttura bcc simile a quella della fase bulk [32].

Nel regime di crescita coerente, la ricostruzione della superficie Au(111) gioca un ruolo significativo nel determinare le proprietà elettroniche delle isole di Fe. Infatti, la distanza interatomica Fe-Fe all'interno di un'isola, che influenza la LDOS, varia localmente in funzione della deformazione locale della superficie ricostruita sottostante. Gli spettri STS in Figura 2.15(a) [30] mostrano un picco vicino al livello di Fermi che si sposta dagli stati occupati agli stati vuoti al variare della posizione dal centro al bordo dell'isola, ovvero lungo un percorso che porta idealmente dal gomito alla regione hcp (Figura 2.15(b)). Calcoli teorici nell'ambito della Teoria del Funzionale Densità (DFT, *Density Functional Theory*) permettono di assegnare questo picco agli stati minoritari  $d_{z^2}$  del Fe [30].



**Figura 2.15:** (a) Spettri STS acquisiti in corrispondenza dei siti indicati in (b). (c) Energia di picco in funzione della posizione all'interno dell'isola. [30]

La letteratura sulla crescita di nanostrutture di Ti su Au(111) verrà discussa in modo più approfondito nella Sezione 2.4.1.

### 2.3.3 Ossidazione e crescita di ossidi metallici

Esistono diversi metodi di deposizione di film di ossidi su substrati metallici. Alcuni dei più utilizzati sono il bombardamento ionico o l'ablazione laser di un target di ossido, la deposizione reattiva in un'atmosfera ossidante controllata, l'esposizione ad un agente ossidante di un film metallico precedentemente depositato. Altri metodi sono basati sulla reazione chimica di ossidazione mediata da un precursore liquido o gassoso, come nel caso della deposizione *reactive-layer-assisted* (RLAD, *Reactive-Layer-Assisted Deposition*). Il metodo di preparazione influisce fortemente sulle proprietà morfologiche del film di ossido, in quanto i meccanismi fisici legati alla crescita e i fattori cinetici che la caratterizzano variano in base al metodo di ossidazione impiegato. Inoltre, la crescita e la morfologia del film sono influenzate dai parametri sperimentali della procedura di preparazione utilizzata, quali, ad esempio, la temperatura del substrato, la velocità di deposizione, la pressione parziale degli agenti ossidanti, la temperatura e la durata dei trattamenti termici previsti dalla particolare procedura adottata.

Da un punto di vista chimico, un elemento subisce una reazione di *ossidazione* quando subisce una sottrazione di elettroni ad opera di un altro elemento, il quale subisce il complementare processo di *riduzione*. A causa della sua elevata elettronegatività, l'ossigeno è in grado di ossidare molti elementi metallici formando un legame chimico di

carattere prevalentemente ionico che dà luogo al corrispondente ossido. Fanno eccezione i cosiddetti metalli “nobili”, tra cui Au e Ag, che sono molto resistenti all’ossidazione.

La struttura dei film ultrasottili di ossido dipende, oltre che dal metodo di preparazione, anche dalle caratteristiche del substrato metallico. Infatti, la bassa dimensionalità del sistema e l’interazione con il substrato fanno sì che le nanostrutture di ossido presentino proprietà strutturali ed elettroniche ben diverse da quelle che lo stesso ossido presenta nella sua fase bulk. Ad esempio, il *mismatch* reticolare e la conseguente deformazione elastica indotta nel layer di ossido determinano la geometria e la periodicità della struttura cristallina delle fasi osservate. Inoltre, le proprietà chimiche del substrato, in particolare la sua affinità verso l’ossigeno e la tendenza a formare una lega con il metallo depositato, sono importanti nel determinare la struttura dell’interfaccia ossido-substrato e la stabilità delle diverse fasi.

### 2.3.4 Film ultrasottili di ossidi metallici su superfici metalliche (111)

L’ossido di titanio è uno dei sistemi modello meglio caratterizzati nella scienza delle superfici. Tuttavia, la maggior parte degli studi presenti in letteratura riguarda le superfici di  $\text{TiO}_2$  monocristallino e solo pochi lavori sono dedicati allo studio dei film ultrasottili.

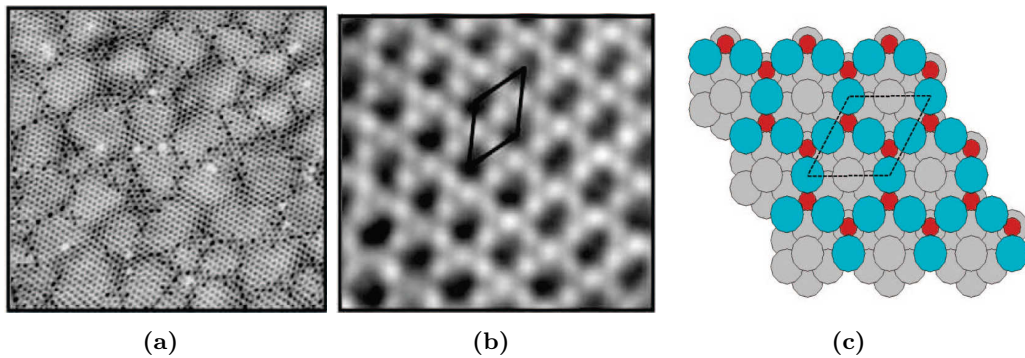
Fra questi, il lavoro di Sedona *et al.* [38] riporta un’analisi sperimentale del sistema  $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ . In questo lavoro, la deposizione del Ti avviene in presenza di ossigeno (deposizione reattiva) e a temperatura ambiente, e le condizioni sperimentali dell’annealing successivo, ovvero temperatura (673-973 K) e pressione di ossigeno, vengono variate con lo scopo di crescere singole fasi di  $\text{TiO}_x$  su  $\text{Pt}(111)$ .

In generale, le fasi osservate presentano una struttura periodica avente geometria esagonale (Figure 2.16 e 2.18) o rettangolare (Figura 2.17). Gli autori, inoltre, ipotizzano, sulla base sia di misure STM dell’altezza del film rispetto al substrato sia di misure di spettroscopia di fotoemissione a raggi X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e di diffrazione fotoelettronica a raggi X (XPD, *X-Ray Photoelectron Diffraction*), che le fasi ottenute siano costituite da un bilayer O-Ti con il Ti all’interfaccia film-substrato [38].

La fase in Figura 2.16 viene osservata ad un coverage di 0.4 MLE<sup>4</sup> ed è caratterizzata da una struttura esagonale “a nido d’ape” (anche chiamata *honeycomb*), la cui cella unitaria è disegnata in Figura 2.16(b). Sulla base di simulazioni teoriche [40], viene proposto per questa fase il modello strutturale in Figura 2.16(c), in cui gli atomi di Ti, localizzati in siti di tipo *hollow* del reticolo superficiale del substrato, formano un reticolo a nido d’ape sopra il quale si dispongono gli atomi di O in posizioni di tipo *bridge*. Pertanto, la stechiometria di questa fase è  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

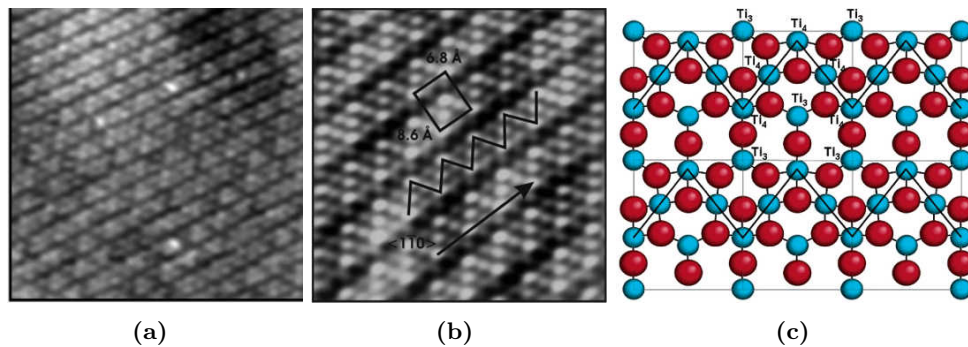
La fase mostrata in Figura 2.17 viene osservata ad un coverage di 0.8 MLE e viene chiamata *zig-zag* per via del suo aspetto morfologico (Figura 2.17(b)). Questa è caratterizzata da una cella unitaria rettangolare (disegnata in Figura 2.17(b)) e, in base al modello proposto (Figura 2.17(c)), la sua stechiometria è  $\text{TiO}_{1.33}$  [39]. Dal momento che l’immagine STM in Figura 2.17(b) è stata acquisita a bias positivo, ci si aspetta che il tunneling abbia luogo soprattutto negli stati *d* vuoti degli atomi di Ti, che quindi appariranno nell’immagine come spot luminosi. In particolare, si può notare la

<sup>4</sup>Il coverage di un film di ossido si esprime solitamente in MLE (monolayer equivalenti): 1 MLE rappresenta il coverage del film di ossido ottenuto tramite ossidazione di 1 ML di film metallico.



**Figura 2.16:** Immagini STM e modello strutturale della fase honeycomb di  $\text{TiO}_x$  su  $\text{Pt}(111)$  (0.4 MLE). (a)  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ,  $V=1 \text{ V}$ ,  $I=1 \text{ nA}$ . (b)  $3 \times 3 \text{ nm}^2$ ,  $V=-0.4 \text{ V}$ ,  $I=1.06 \text{ nA}$ . (c) Modello strutturale: grigio = Pt, rosso = Ti, blu = O. [40]

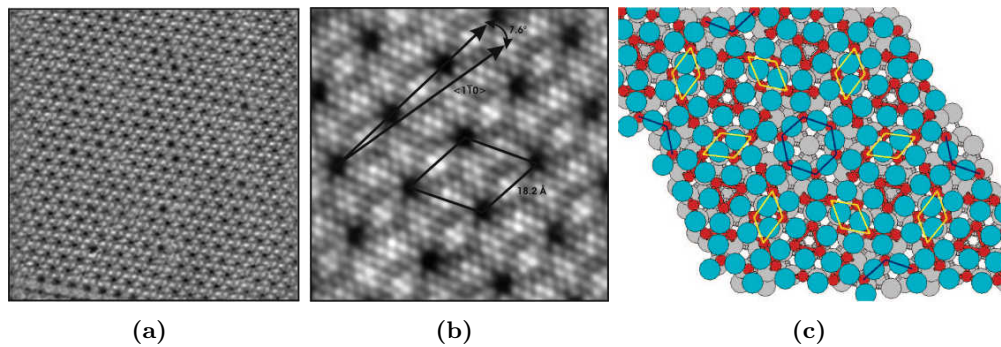
presenza di due tipi di atomi di Ti: alcuni, infatti, sono più luminosi degli altri. In base al modello proposto, verificato tramite simulazioni teoriche, questo effetto è di natura elettronica: gli atomi di Ti più luminosi sono coordinati 4 volte (cioè ciascuno lega con 4 atomi di O), mentre quelli meno luminosi sono coordinati 3 volte. Quindi, la densità degli stati vuoti dei primi è maggiore rispetto a quella dei secondi, e dunque appaiono più luminosi. Una simile interpretazione del contrasto STM viene adottata



**Figura 2.17:** Immagini STM e modello strutturale della fase zig-zag di  $\text{TiO}_x$  su  $\text{Pt}(111)$  (0.8 MLE). (a)  $35 \times 35 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.9 \text{ V}$ ,  $I=1.4 \text{ nA}$ . (b)  $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.1 \text{ V}$ ,  $I=1.5 \text{ nA}$ . (c) Modello strutturale: rosso = O, blu = Ti. [39]

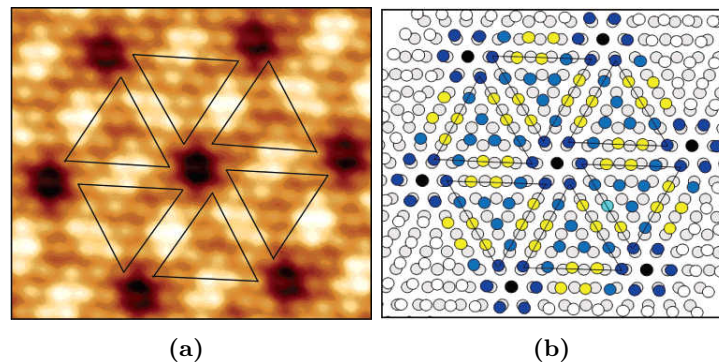
anche nel caso della fase mostrata in Figura 2.18, chiamata *wagon-wheel* (o, da altri autori, *pinwheel*). Questa fase, che viene osservata ad un coverage di 1.2 MLE, presenta una geometria esagonale e la cella unitaria è disegnata in Figura 2.18(b). Il modello proposto [40] è illustrato in Figura 2.18(c), dove gli atomi di Ti coordinati 4 volte sono collegati dai segmenti gialli.

Inizialmente [38], il contrasto STM mostrato dalla fase wagon-wheel era stato interpretato qualitativamente utilizzando un modello basato sulla formazione di una *figura di Moiré* generata dalla sovrapposizione del reticolo del film al reticolo del substrato. La figura di Moiré è un pattern d'interferenza che, in questo caso, viene prodotto dalla coincidenza a lungo raggio che si instaura tra il sottoreticolo esagonale degli atomi di Ti (che nel modello in Figura 2.19(b) ha distanza interatomica di  $3.26 \text{ \AA}$  ed è ruotato di  $1.36^\circ$  rispetto al substrato) e il reticolo esagonale della superficie fcc-(111) del sub-



**Figura 2.18:** Immagini STM e modello strutturale della fase wagon-wheel di  $\text{TiO}_x$  su  $\text{Pt}(111)$  (1.2 MLE). (a)  $35 \times 35 \text{ nm}^2$ ,  $V=1 \text{ V}$ ,  $I=0.6 \text{ nA}$ . (b)  $7.5 \times 7.5 \text{ nm}^2$ ,  $V=1.3 \text{ V}$ ,  $I=1.9 \text{ nA}$ . (c) Modello strutturale: grigio = Pt, rosso = Ti, blu = O. [38][40]

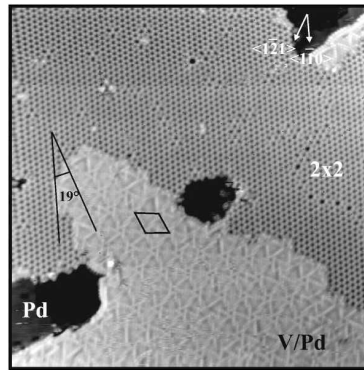
strato (che nel modello in Figura 2.19(b) ha distanza interatomica di  $2.77 \text{ \AA}$ ). I siti di coincidenza che si vengono a creare corrispondono ai buchi neri ai vertici della struttura esagonale (Figura 2.19(a)). Tuttavia, questo modello, che interpreta il contrasto in senso esclusivamente topografico, non fornisce alcuna spiegazione circa la natura dei buchi neri osservati nei siti di coincidenza e, inoltre, non fornisce indicazioni circa la posizione occupata dagli atomi di O sul layer di Ti.



**Figura 2.19:** (a) Immagine STM a risoluzione atomica della cella esagonale della pinwheel. (b) Modello della figura di Moiré che ha origine dalla sovrapposizione del reticolo esagonale del layer di Ti al reticolo esagonale del substrato (giallo = quasi-bridge, azzurro = quasi-hollow, blu = quasi-top, nero = on-top). [38]

Strutture come quelle discusse sono state osservate anche in altri sistemi analoghi, come, ad esempio, nel caso del  $\text{VO}_x$  su  $\text{Pd}(111)$  [41][42] e nel caso del  $\text{VO}_x$  su  $\text{Rh}(111)$  [44][45]. A titolo esemplificativo, l'immagine STM in Figura 2.20 mostra la coesistenza della fase honeycomb con la fase pinwheel nel sistema  $\text{VO}_x/\text{Pd}(111)$  [42].

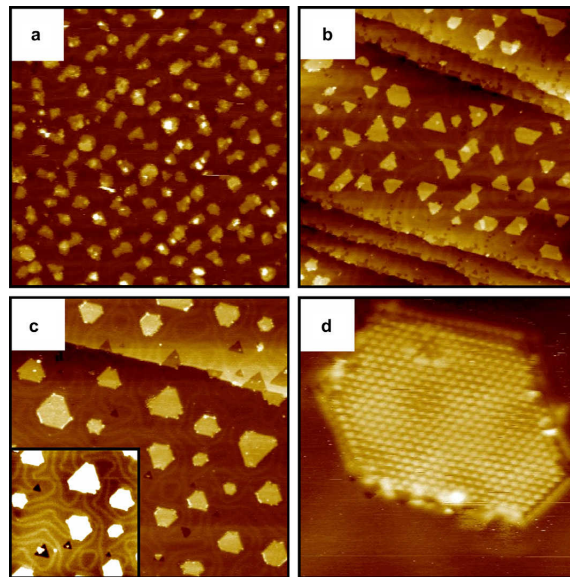
È opportuno osservare che, per quanto riguarda la fase pinwheel, nel lavoro di Surnev *et al.* [42] viene suggerita un'interpretazione diversa dai modelli citati precedentemente nel caso del sistema  $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ . Questa interpretazione è basata su un modello originariamente proposto da Zhang *et al.* [46][47] per spiegare la struttura della pinwheel nel sistema  $\text{Cr}/\text{Pt}(111)$ . Secondo tale modello, i bordi dei triangoli che costituiscono la cella esagonale della pinwheel sono linee di dislocazione della superficie



**Figura 2.20:** Immagine STM di 0.25 MLE di  $\text{VO}_x$  su Pd(111) ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.1 \text{ V}$ ,  $I=1 \text{ nA}$ ). [42]

del substrato indotte dalla formazione di una lega superficiale Cr-Pt.

Come esempio di crescita di un film di ossido metallico su Au(111), si consideri il caso del sistema  $\text{FeO}_x/\text{Au}(111)$  [48]. Come già notato in precedenza, essendo l'oro un elemento poco reattivo, la formazione di ossido di oro sulla superficie è altamente improbabile e solo forme altamente instabili di ossido di oro sono state riportate [52].

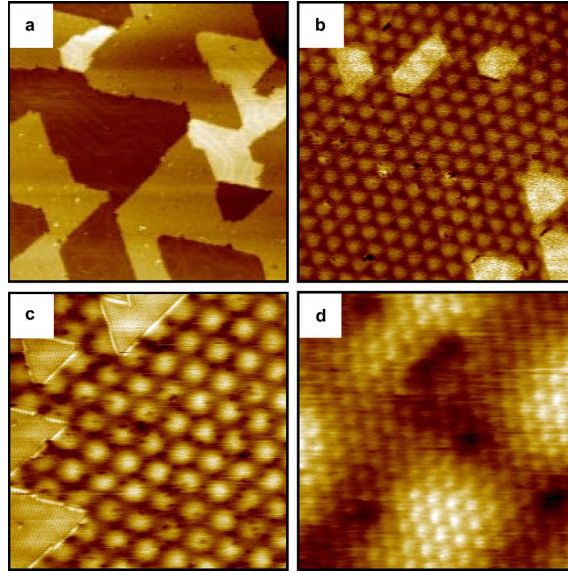


**Figura 2.21:** Immagini STM di 0.3 MLE di  $\text{FeO}_x$  su Au(111), ossidati a (a) 323 K ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.8 \text{ V}$ ,  $I=0.8 \text{ nA}$ ), e dopo l'annealing a (b) 500 K ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.8 \text{ V}$ ,  $I=1.2 \text{ nA}$ ), (c) 700 K ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V=1 \text{ V}$ ,  $I=1 \text{ nA}$ ). (d) Immagine a risoluzione atomica di un'isola in (b) ( $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.2 \text{ V}$ ,  $I=1.2 \text{ nA}$ ). [48]

La Figura 2.21 consente di comprendere l'effetto dell'annealing sul sistema ossidato. In Figura 2.21(a), si osservano i cluster subito dopo l'ossidazione a 323 K: essi appaiono poco nitidi e sono ordinati in modo simile ai cluster di Fe depositati sulla superficie prima dell'ossidazione. Dopo un annealing di 10 minuti a 500 K (Figura 2.21(b)), i cluster coalescono formando isole dalle dimensioni maggiori e dalla forma più regolare, ma non si osserva un ordine nella disposizione delle isole sulla superficie. Il riscalda-



mento finale a 700 K produce strutture ancora più regolari (Figura 2.21(c)). La forma di un'isola è quella di un esagono irregolare, avente un'area media di  $60 \text{ nm}^2$  e un'altezza di circa  $1.7 \text{ \AA}$ . Si osservano, inoltre, delle buche di forma generalmente triangolare ai bordi degli step, che si possono attribuire a isole di  $\text{FeO}_x$  "incorporate" nello step della superficie. Si noti come il processo di annealing, sia quello a 500 K che quello a 700 K, induca una modifica della ricostruzione superficiale dell'Au(111): le creste della superstruttura non mostrano più il regolare pattern a zig-zag, ma sembrano seguire un percorso disordinato che le porta a circondare le isole di ossido.



**Figura 2.22:** Immagini STM di  $\text{FeO}_x$  su Au(111) a coverage più elevati. (a) 0.9 MLE ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.5 \text{ V}$ ,  $I=1.5 \text{ nA}$ ). (b)  $\sim 1.8 \text{ MLE}$  ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.5 \text{ V}$ ,  $I=0.8 \text{ nA}$ ). (c)  $\sim 3 \text{ MLE}$  ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ,  $V=-0.4 \text{ V}$ ,  $I=0.8 \text{ nA}$ ). (d) Immagine ad alta risoluzione di  $\sim 3 \text{ MLE}$  ( $5 \times 5 \text{ nm}^2$ ,  $V=-0.4 \text{ V}$ ,  $I=0.8 \text{ nA}$ ). [48]

Aumentando il coverage, aumenta la dimensione delle isole, fino a che la coalescenza non dà luogo a un film quasi uniforme (Figura 2.22(a)). Nella Figure 2.22(b) e (c), relative a 1.8 e 3 MLE, si osserva una superstruttura esagonale sulla superficie del film e la formazione di isole di secondo layer. La superstruttura viene interpretata in termini di figura di Moiré, analogamente a quelle osservate nei sistemi  $\text{FeO}_x/\text{Pt}(111)$  [49][50] e  $\text{FeO}_x/\text{Ru}(0001)$  [51].

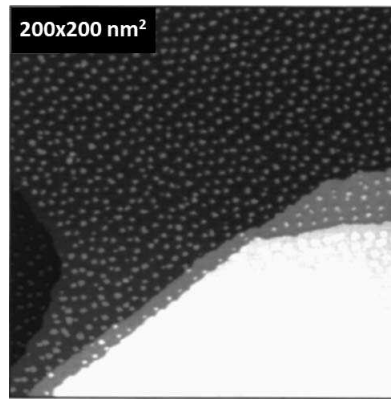
La letteratura sulla crescita di nanostrutture di  $\text{TiO}_x$  su Au(111) verrà discussa in modo più approfondito nella Sezione 2.4.2.

## 2.4 Crescita di Ti e $\text{TiO}_x$ su Au(111)

### 2.4.1 Ti/Au(111)

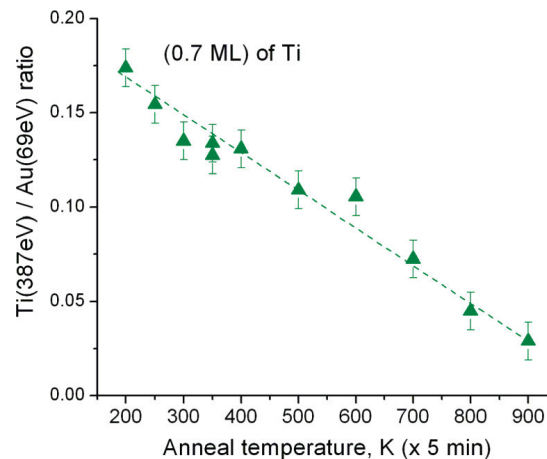
Uno dei primi lavori in cui viene mostrata, tramite microscopia STM, la nucleazione preferenziale del titanio sulla superficie Au(111) è quello di Biener *et al.* [53]. La tecnica di deposizione impiegata è l'evaporazione tramite fascio elettronico, e la Figura 2.23 mostra un'immagine STM di un campione ottenuto depositando 0.1 ML di Ti

sul substrato alla temperatura di 300 K. Si può osservare la distribuzione ordinata dei cluster che nucleano preferenzialmente sui gomiti della superstruttura. Le osservazioni sperimentali riportate da Biener *et al.* mostrano che nel range di coverage compreso tra 0.05 ML e 0.25 ML, le isole sono costituite da un solo layer e hanno un'altezza di circa 0.2 nm. La dimensione media delle isole e la densità superficiale crescono al crescere del coverage. Quando il coverage raggiunge valori prossimi a 0.5 ML, si osserva l'inizio della crescita di strutture di secondo layer. Le isole di titanio restano ben distinte tra loro fino al coverage di 1 ML. Infine, si osserva che nella zona prossima al bordo di uno step la popolazione di cluster è minore rispetto a quella che si osserva su una terrazza.



**Figura 2.23:** Immagine STM di 0.1 ML di Ti su Au(111), depositato a 300 K. [53]

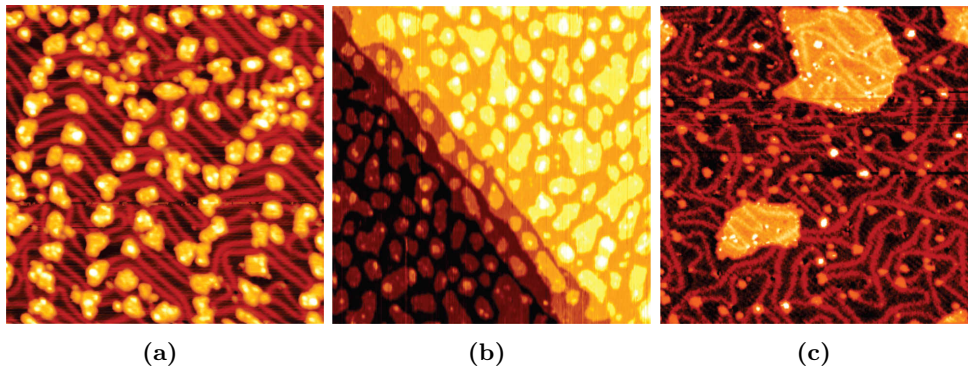
Nel lavoro di Potapenko *et al.* [54] la deposizione avviene tramite evaporazione termica e vengono studiati gli aspetti morfologici della deposizione di Ti sulla superficie ricostruita Au(111), con particolare riguardo alla formazione di una lega superficiale Ti-Au, dipendente dalle condizioni di annealing del campione.



**Figura 2.24:** Variazione del rapporto dei segnali AES Ti-387 eV e Au-69 eV in funzione della temperatura di annealing del sistema. [54]

La Figura 2.24 mostra, appunto, la variazione di concentrazione superficiale di Ti in funzione della temperatura di annealing. Le misure sono effettuate su un campione preparato depositando 0.7 ML di Ti sulla superficie alla temperatura di 200 K, ed

eseguendo un annealing di 5 minuti a una determinata temperatura di interesse. Dopo ogni annealing, il campione viene raffreddato a temperatura ambiente (o a 200 K per i primi tre punti del grafico) e viene effettuata una misura di spettroscopia Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*). Il valore del rapporto tra il segnale AES a 387 eV, relativo al Ti, e il segnale AES a 69 eV, relativo all'Au, viene riportato sul grafico in funzione delle diverse temperature di annealing. Come si vede in figura, la concentrazione superficiale decresce al crescere della temperatura di annealing. Infatti, è lecito aspettarsi che una parte della concentrazione superficiale di Ti si dissolva nel bulk del substrato una volta raggiunte temperature sufficientemente elevate da attivare la diffusione degli atomi di Ti nel reticolo cristallino dell'oro<sup>5</sup>. Le osservazioni AES, riportate da Potapenko *et al.*, dimostrano che anche dopo un annealing a 900 K il segnale AES relativo al Ti è ancora rilevabile e quindi il titanio non si è completamente dissolto nel bulk. Ciò suggerisce l'esistenza di una causa di natura termodinamica che favorisce la localizzazione superficiale o sotto-superficiale del titanio.

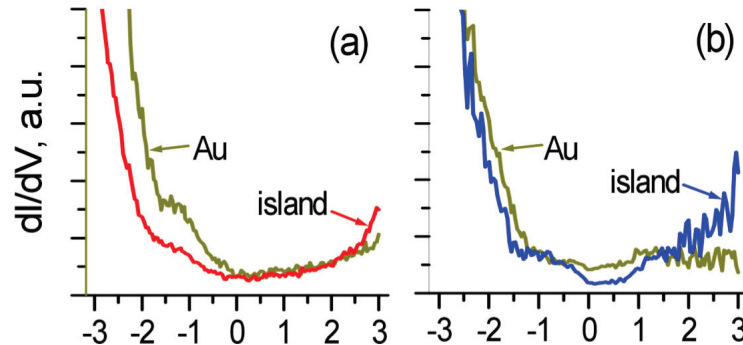


**Figura 2.25:** Immagini STM di Ti su Au(111). (a) 0.2 ML depositati a 250 K e sottoposti ad annealing a 350 K ( $80 \times 80 \text{ nm}^2$ ). (b) 0.4 ML depositati a temperatura ambiente e sottoposti ad annealing a 600 K ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ). (c) 0.4 ML depositati a temperatura ambiente e sottoposti ad annealing a 870 K ( $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ). [54]

La Figura 2.25(a) mostra un'immagine STM, acquisita a temperatura ambiente, di 0.2 ML di Ti su Au(111). La deposizione è stata effettuata a 250 K e l'annealing successivo a 350 K. I cluster di titanio tendono a nucleare sui gomiti e sui difetti della superstruttura, e hanno un'altezza apparente di 0.24 nm. La Figura 2.25(b) mostra un'immagine STM di 0.4 ML di Ti, depositati a temperatura ambiente e successivamente sottoposti ad annealing a 600 K. Un effetto dell'annealing è quello di favorire la coalescenza delle isole. Inoltre, calcolando la percentuale di superficie ricoperta da isole prima dell'annealing e dopo l'annealing, è possibile affermare che questa non varia in modo significativo. Infine, l'immagine STM in Figura 2.25(c) è relativa sempre a un coverage di 0.4 ML depositati a temperatura ambiente, ma l'annealing viene eseguito a 870 K. La temperatura più elevata porta le isole a coalescere in modo più evidente. Infatti, si possono osservare grandi isole di diametro superiore a 50 nm. La ricostruzione superficiale appare fortemente distorta e gli autori ipotizzano che la distorsione sia causata dalla presenza di cluster di impurezze, visibili in Figura 2.25(c). Anche in questo

<sup>5</sup>Secondo il diagramma di fase Au-Ti, il titanio lega facilmente con l'oro formando diverse fasi binarie, tra cui  $\text{TiAu}_4$ ,  $\text{TiAu}_2$  e  $\text{TiAu}$  [55].

caso, la percentuale di superficie ricoperta da isole non varia in maniera significativa in seguito all'annealing.



**Figura 2.26:** Spettri STS, ottenuti per differenziazione numerica, acquisiti su (a) un campione ottenuto depositando Ti a temperatura ambiente e (b) lo stesso campione sottoposto ad annealing a 600 K. [54]

La Figura 2.26 mostra i risultati ottenuti da Potapenko *et al.* [54] delle misure STS effettuate su un campione ottenuto da una deposizione di Ti a temperatura ambiente: in Figura 2.26(a) il campione non viene sottoposto ad annealing, mentre in Figura 2.26(b) il campione subisce 5 minuti di annealing a 600K. Gli spettri sono stati ricavati tramite differenziazione numerica del segnale  $I(V)$ , acquisito al variare della tensione da  $-3$  V a  $+3$  V. Entrambe le figure mettono a confronto la spettroscopia STS effettuata sulla superficie del substrato e quella effettuata sulla superficie di un'isola. La Figura 2.26(a) mostra che substrato e isole presentano spettri significativamente differenti, mentre in Figura 2.26(b) i due spettri sono praticamente indistinguibili. Questa osservazione suggerisce che, dopo l'annealing a 600 K, la composizione delle isole e del substrato può essere considerata identica, tenendo conto dei margini d'incertezza del metodo sperimentale. Tale risultato è coerente con la formazione di una lega superficiale tramite intermixing Ti-Au. Tuttavia, è opportuno far notare che gli spettri STS relativi alla superficie del substrato (Au) riportati da Potapenko *et al.* differiscono in modo significativo dallo spettro tipico della superficie Au(111) riportato in Figura 2.3. Gli autori non forniscono commenti circa questa discrepanza.

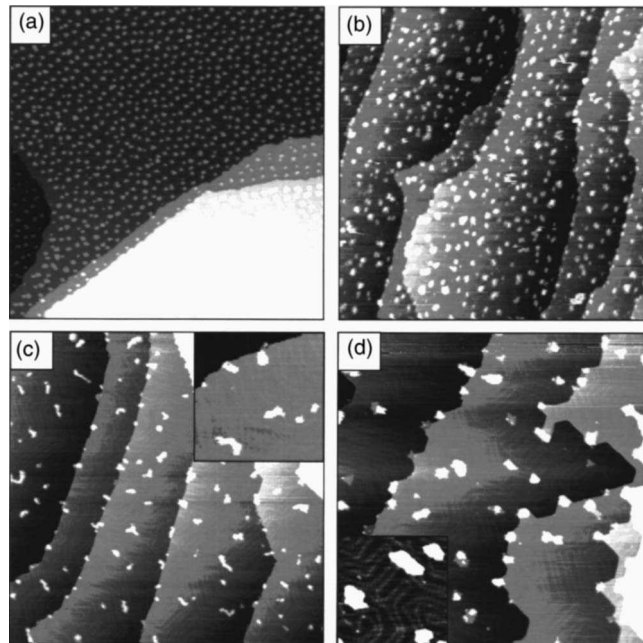
### 2.4.2 $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$

In questa sezione verranno discussi tre lavori presenti in letteratura che riportano uno studio STM del sistema  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$  e che possono essere considerati analoghi al lavoro riportato in questa tesi dal punto di vista dei metodi sperimentali utilizzati per la preparazione del campione (in particolare, il metodo di deposizione del Ti per evaporazione termica). Questi lavori sono, in ordine cronologico di pubblicazione, quello di Biener *et al.* [53], quello di Potapenko *et al.* [54] e quello di Wu *et al.* [56].

Il lavoro di Biener *et al.* [53], già citato nel paragrafo precedente, ha come obiettivo quello di sintetizzare e caratterizzare nanostrutture di ossido di titanio sulla superficie Au(111) e di studiare la morfologia del sistema sia al variare della temperatura d'annealing, sia al variare del coverage. Il processo di ossidazione viene effettuato in due fasi: prima il campione, a temperatura ambiente, viene esposto ad ossigeno ( $5 \times 10^{-5}$  mbar

per 200 s,  $\sim 10000$  L di esposizione), successivamente viene sottoposto ad annealing per 10 minuti a diverse temperature d'interesse.

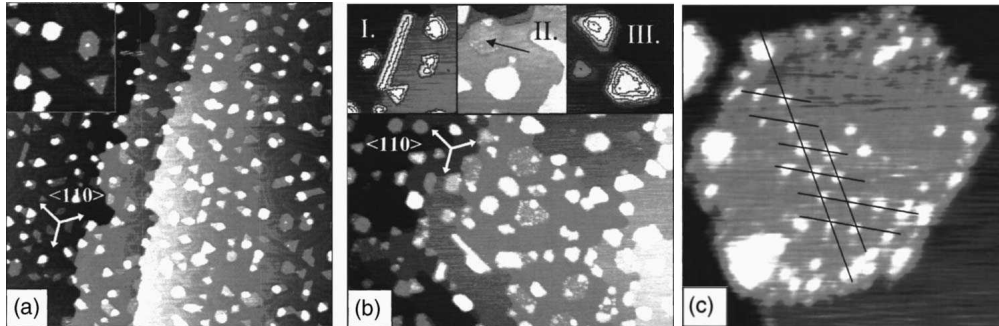
In Figura 2.27(a) viene mostrato il campione non ossidato ottenuto dalla deposizione a temperatura ambiente di 0.1 ML di Ti su Au(111). L'esposizione a ossigeno (Figura 2.27(b)) ha come conseguenze una disposizione più disordinata delle isole, un incremento della loro altezza (da  $\sim 0.2$  nm a  $\sim 0.28-0.38$  nm) e un allargamento della distribuzione della dimensione lineare media (da  $\sim 3$  nm a 1.8-8.5 nm). Dopo l'annealing a 600 K (Figura 2.27(c)), la densità di isole decresce e sia la loro altezza sia la loro dimensione lineare aumenta ulteriormente, rispettivamente a  $\sim 0.5$  nm e a  $\sim 5$  nm. Dopo l'annealing a 900 K (Figura 2.27(d)), si osservano, sia sui bordi degli step sia sulle terrazze, cristalliti tridimensionali aventi un'altezza apparente di  $\sim 0.6-1.2$  nm. Inoltre, la superstruttura appare perturbata nelle vicinanze delle isole.



**Figura 2.27:** Immagini STM di 0.1 MLE di  $\text{TiO}_x$  su Au(111). (a) Prima dell'esposizione a ossigeno ( $200 \times 200$  nm<sup>2</sup>). (b) Dopo l'esposizione a ossigeno ( $5 \times 10^{-5}$  mbar per 200 s) ( $200 \times 200$  nm<sup>2</sup>). (c) Dopo l'annealing a 600 K ( $200 \times 200$  nm<sup>2</sup>). (d) Dopo l'annealing a 900 K ( $160 \times 160$  nm<sup>2</sup>). [53]

La morfologia del campione dipende anche dal coverage iniziale di Ti. Le immagini in Figura 2.28 sono relative a (a) 0.25 MLE e (b) 0.5 MLE (in entrambi i casi la temperatura d'annealing è 900 K). In Figura 2.28(a) si osservano isole dalla struttura bidimensionale o tridimensionale, di forma triangolare o esagonale, e aventi dimensione lineare di  $\sim 5$  nm. Approssimativamente, alle isole 2D è attribuibile un coverage del 13% e alle isole 3D un coverage del 7%. L'altezza apparente delle isole 2D mostra una dipendenza dal bias applicato: varia da 0.15 nm con  $V = -1.5$  V, a 0.3 nm con  $V = 2.5$  V. Invece, l'altezza delle isole 3D è  $\sim 0.6-0.8$  nm e non presenta variazioni rispetto al bias. Sia le isole 2D sia quelle 3D hanno i lati allineati lungo le direzioni  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  del substrato. In Figura 2.28(b), relativa a 0.5 MLE, il coverage di isole 2D è di circa 15%, mentre quello di isole 3D è di circa 20%. Inoltre, si possono osservare strutture aghiformi sui bordi degli step (Figura 2.28(b), riquadro I) e isole esagonali che

appaiono incorporate nel substrato ( riquadro II). Rispetto a quanto osservato per 0.25 MLE, la dimensione lineare media delle isole è maggiore (dai 5 ai 20 nm) e l'altezza delle isole 3D raggiunge i 2.5 nm (riquadro III).



**Figura 2.28:** Immagini STM di di TiO<sub>x</sub> su Au(111). (a) 0.25 MLE (200×200 nm<sup>2</sup>). (b) 0.5 MLE (160×160 nm<sup>2</sup>). (c) Ingrandimento di un'isola esagonale in (b) (41×41 nm<sup>2</sup>). [53]

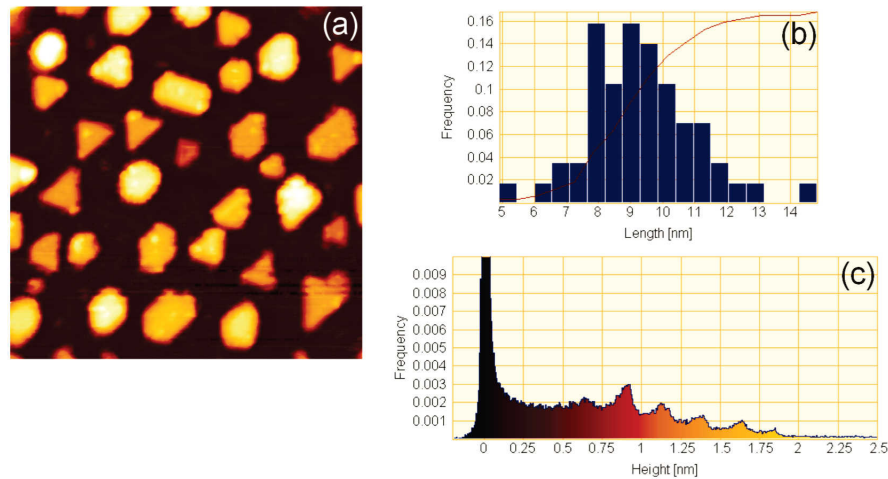
Sulla base di ingrandimenti come quello riportato in Figura 2.28(c), gli autori affermano che i cluster di secondo layer sembrano esibire una relazione  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  rispetto al primo layer.

Il lavoro di Potapenko *et al.* [54] ha come obiettivo quello di dimostrare che la sintesi di nanostrutture di TiO<sub>x</sub> ottenuta attraverso l'ossidazione di una lega superficiale Ti-Au porta a risultati migliori, in termini di maggior omogeneità strutturale e minor ampiezza della distribuzione della dimensione, rispetto ad altri metodi, quali, ad esempio, il metodo di post-ossidazione (impiegato da Biener *et al.* [53]), o il metodo di deposizione *reactive-layer-assisted* (RLAD, *Reactive-Layer-Assisted Deposition*)<sup>6</sup>.

Più precisamente, il metodo utilizzato per la preparazione del campione di TiO<sub>x</sub> su Au(111) è il seguente: dopo la deposizione di Ti a temperatura ambiente, il campione subisce un annealing di 5 minuti a 900 K, quindi, sempre alla temperatura di 900 K, viene esposto a ~500 L di ossigeno.

La Figura 2.29(a) mostra un'immagine STM relativa a un coverage di 0.7 MLE. Rispetto al coverage del campione non ossidato (0.7 ML), si misura una riduzione del ricoprimento pari a circa il 35%. Tutti i cristalliti osservati hanno forma esagonale o triangolare, con la faccia superiore parallela alla superficie. L'istogramma in Figura 2.29(b) rappresenta la distribuzione statistica della dimensione lineare: essa risulta relativamente stretta e centrata intorno a 9.5 nm. La distribuzione mostrata in Figura 2.29(c) si riferisce all'altezza delle isole: il picco in 0 corrisponde alle misurazioni della superficie del substrato, i picchi successivi hanno origine dalle diverse altezze dei cristalliti in Figura 2.29(a). Si osserva che il primo di questi picchi è a 0.6 nm e i picchi successivi si osservano a intervalli regolari di 0.23 nm. Pertanto, i cristalliti osservati sono costituiti da una base strutturale alta 0.6 nm e da un certo numero di layer (fino a un massimo di 5) che crescono sopra questa base, ciascun layer alto 0.23 nm. Questo dato è comparabile con la distanza interlayer del TiO<sub>2</sub>-rutilo lungo la direzione [100]. Pertanto, gli autori, anche sulla base di precedenti osservazioni sperimentali, ritengono

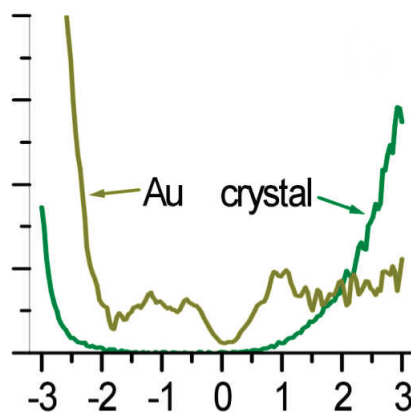
<sup>6</sup>Il metodo RLAD consiste nel depositare il Ti su uno strato adsorbito di un composto contenente ossigeno, come H<sub>2</sub>O o N<sub>2</sub>O. L'annealing successivo rimuove la parte non reattiva del composto facendo sì che si formino sulla superficie i cristalliti di TiO<sub>x</sub>.



**Figura 2.29:** (a) Immagine STM  $80 \times 80 \text{ nm}^2$  di 0.7 MLE di  $\text{TiO}_x$  su Au(111). (b) Istogramma della dimensione lineare dei singoli cristalliti in (a). (c) Istogramma delle altezze misurate in (a). [54]

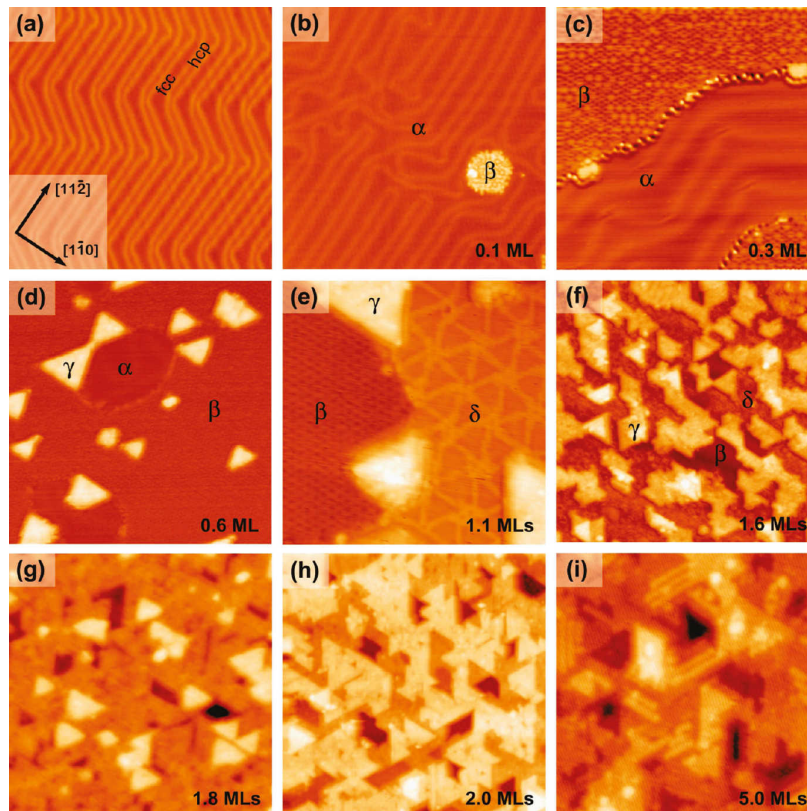
che i cristalliti esagonali o triangolari (presenti in una percentuale del 95%) siano nanostrutture di rutilo con il piano (100) parallelo alla superficie del substrato. Il restante 5% delle isole osservate appare avere una struttura tridimensionale che, sulla base di un lavoro precedente, viene considerata come una nanostruttura di rutilo con due piani di tipo (110) che formano le facce della struttura.

La Figura 2.30 mostra il risultato di un'analisi STS effettuata sulle isole di  $\text{TiO}_x$ . Dallo spettro si può dedurre la presenza di un band gap negli stati elettronici, di ampiezza comparabile con quella del band gap del  $\text{TiO}_2$  bulk ( $\sim 3 \text{ eV}$ ). Inoltre, il centro del gap è spostato verso tensioni negative, come accade in un semiconduttore di tipo  $n$ . È opportuno, tuttavia, far notare che lo spettro relativo alla superficie Au(111) non solo appare significativamente diverso dallo spettro tipico di questa superficie (riportato in Figura 2.3), ma mostra delle differenze anche rispetto agli spettri riportati nello stesso lavoro e qui illustrati in Figura 2.25(b)). Gli autori non forniscono spiegazioni a riguardo.



**Figura 2.30:** Spettri STS, ottenuti per differenziazione numerica, della superficie Au(111) e di un cristallite di  $\text{TiO}_x$ . [54]

Nel lavoro di Wu *et al.* [56] viene riportata un'analisi morfologica del sistema  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$  al variare del coverage. Il metodo impiegato per la preparazione del campione prevede la deposizione del Ti a temperatura ambiente tramite evaporazione e-beam e il successivo annealing a 900 K per 30 minuti in presenza di ossigeno alla pressione di  $10^{-8}$  mbar. Le immagini STM in Figura 2.31 mostrano la morfologia del film di  $\text{TiO}_x$  al crescere del coverage. In Figura 2.31(a) viene mostrata la superficie Au(111) pulita e ricostruita (indicata nelle immagini successive con la lettera  $\alpha$ ), mentre le altre immagini mostrano le diverse fasi di  $\text{TiO}_x$  osservate: con  $\beta$  viene indicata la cosiddetta fase *honeycomb*, con  $\gamma$  la fase *triangolare* e con  $\delta$  la fase *pinwheel*. Come si vede dalle immagini, in ordine crescente di coverage, la prima fase osservata è la honeycomb (Figure 2.31(b) e (c)). A 0.6 ML (Figura 2.31(d)) si osservano isole triangolari che si formano sul film di honeycomb, mentre in Figura 2.31(e) si osserva la coesistenza delle tre fasi. Al crescere del coverage, prosegue la crescita di isole triangolari sui film di pinwheel e honeycomb (Figura 2.31(f)). Le Figure 2.31(g) e (h) mostrano la coalescenza delle isole triangolari di primo layer e la crescita delle isole triangolari di secondo layer. Infine, l'immagine in Figura 2.31(i), relativa a un coverage di 5ML, mostra la formazione di strutture "a righe" sopra le isole triangolari.



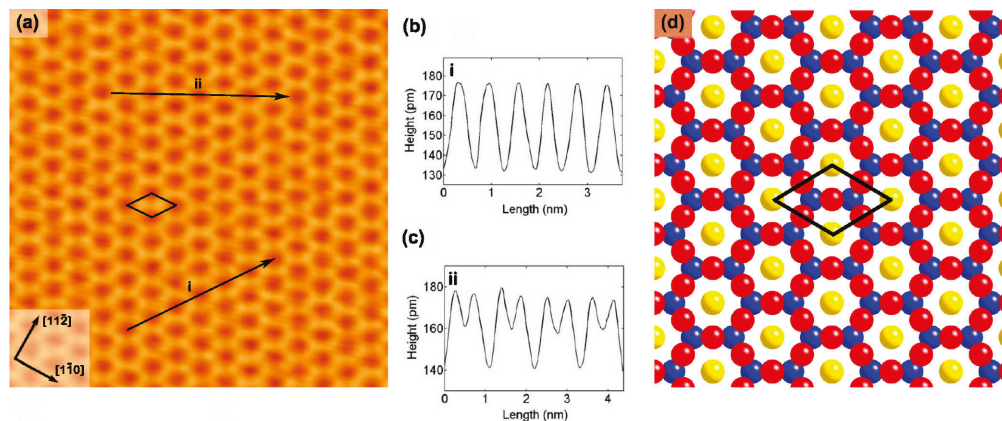
**Figura 2.31:** Immagini STM di  $\text{TiO}_x$  su Au(111). Il coverage è indicato in ciascuna immagine. [56]

Nel caso della fase honeycomb e della fase triangolare è stato possibile ricavare il rapporto stechiometrico O:Ti per mezzo di misurazioni AES. Per quanto riguarda la pinwheel, invece, dal momento che questa fase coesiste sempre con le altre due, non è stato possibile isolare il suo contributo al segnale AES al fine di ricavarne la



stechiometria. Anche la fase triangolare coesiste con le altre, ma se si effettua la misura AES a coverage elevati, lo spessore del film costituito da isole triangolare è tale da rendere trascurabile il contributo alla misura delle strutture honeycomb e pinwheel sottostanti. La stechiometria della fase honeycomb risulta essere  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , mentre  $\text{TiO}_{1.3}$  quella della fase triangolare.

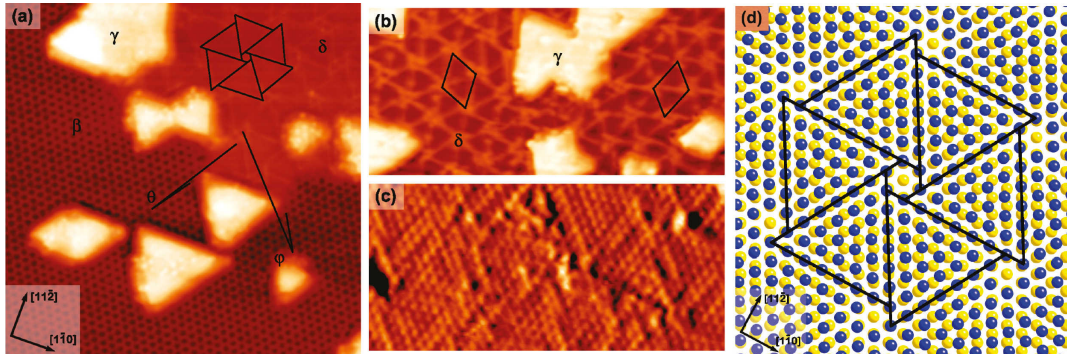
La Figura 2.32(a) mostra un'immagine STM ad alta risoluzione della struttura esagonale della fase honeycomb. Lungo la direzione Au[1 $\bar{1}$ 0] si misura una periodicità di  $5.9 \pm 0.3 \text{ \AA}$  (Figura 2.32(b)). La cella unitaria (indicata dal rombo disegnato in Figura 2.32(a)) è allineata alle direzioni cristallografiche del substrato e dà luogo a una ricostruzione  $(2 \times 2)$  del reticolo esagonale Au(111)- $(1 \times 1)$  (la periodicità del substrato lungo la direzione [1 $\bar{1}$ 0] è di  $2.89 \text{ \AA}$ ). La Figura 2.32(c) mostra il profilo topografico lungo la direzione [11 $\bar{2}$ ], che consente di misurare una distanza interatomica di  $\sim 3.3 \text{ \AA}$ . Dato che l'immagine è stata acquisita a bias positivo, la posizione degli spot più chiari viene considerata corrispondente ai siti atomici di Ti. La Figura 2.32(d) illustra un modello atomico per la struttura della fase honeycomb. Il layer di Ti è un reticolo a nido d'ape con distanza interatomica di  $3.33 \text{ \AA}$ , i cui atomi (sfere blu) occupano siti *hollow* del reticolo di Au sottostante (sfere gialle). In questo modello, gli atomi di O occupano i siti *bridge* del reticolo di Ti, e la stechiometria risultante è  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , in accordo con le misurazioni AES.



**Figura 2.32:** (a) Immagine STM a risoluzione atomica della fase honeycomb ( $8.5 \times 8.5 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.98 \text{ V}$ ,  $I=0.2 \text{ nA}$ ). (b) Profilo lungo la freccia i. (c) Profilo lungo la freccia ii. (d) Modello atomico (giallo = Au, blu = Ti, rosso = O). [56]

La Figura 2.33(a) mostra un'immagine STM in cui si osserva la coesistenza della fase honeycomb, della fase pinwheel e della fase triangolare. Come illustrato in Figura 2.33(b), la cella unitaria della fase pinwheel si ottiene unendo tra loro i centri delle forme esagonali (come quella disegnata in alto a destra in Figura 2.33(a)), e si possono osservare domini diversamente orientati sulla superficie. Dall'immagine a risoluzione atomica in Figura 2.33(c) (immagine STM ad altezza costante) viene misurata una distanza interatomica di  $3.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . La Figura 2.33(d) illustra un modello atomico per la struttura della fase pinwheel, basato sulla formazione di una figura di Moiré. In particolare, il reticolo di Ti ha una periodicità di  $3.27 \text{ \AA}$  ed è ruotato in senso antiorario di  $1.68^\circ$  rispetto al reticolo di Au avente periodicità di  $2.89 \text{ \AA}$  (l'altro dominio si può ottenere ruotando il reticolo di Ti in senso orario). La superstruttura risultante dal

pattern di Moiré rappresenta una ricostruzione  $(\sqrt{67} \times \sqrt{67})R12.2^\circ$ . In mancanza di simulazioni teoriche, non è possibile stabilire la posizione degli atomi di ossigeno.



**Figura 2.33:** (a) Immagine STM a 1.1 MLE che mostra la coesistenza delle tre fasi ( $24 \times 24 \text{ nm}^2$ ,  $V=0.98 \text{ V}$ ,  $I=0.2 \text{ nA}$ ). (b) Immagine STM che mostra due diversi domini della fase pinwheel ( $31 \times 14 \text{ nm}^2$ ,  $V=1.41 \text{ V}$ ,  $I=0.18 \text{ nA}$ ). (c) Immagine STM ad altezza costante che mostra la risoluzione atomica della pinwheel ( $11 \times 5 \text{ nm}^2$ ,  $V=-0.12 \text{ V}$ ,  $I=0.5 \text{ nA}$ ). (d) Modello atomico basato sul pattern di Moiré (giallo = Au, blu = Ti). [56]

Le osservazioni STM riportate mostrano che, al crescere del coverage, la fase honeycomb è la prima fase ad essere osservata e che la fase pinwheel coesiste con la honeycomb per coverage intorno a 1 ML. Secondo gli autori, questo comportamento si potrebbe spiegare ipotizzando che la fase honeycomb abbia una energia superficiale minore della pinwheel, e che, a coverage più alti, la struttura pinwheel venga favorita al fine di accomodare la maggior densità di atomi di Ti depositati. Questo è giustificato dal fatto che, sulla base dei modelli atomici sviluppati, la struttura della pinwheel ha una densità di circa 1.5 volte maggiore di quella della struttura honeycomb.

Per quanto riguarda le isole triangolari, le osservazioni STM effettuate non sono sufficienti a caratterizzarne la struttura atomica. Tuttavia, visto che dall'analisi AES la stechiometria risultante è  $\text{TiO}_{1.3}$  e non  $\text{TiO}_2$ , si può escludere che le isole triangolari siano forme nanostrutturate di  $\text{TiO}_2$ , a differenza di quanto viene sostenuto nel lavoro di Potapenko *et al.* [54].

## 2.5 Obiettivi della tesi

Alla luce della precedente discussione sui risultati riportati in letteratura, è possibile definire in maniera più dettagliata gli obiettivi del lavoro presentato in questa tesi.

Per quanto riguarda il sistema Ti/Au(111), non è presente in letteratura uno studio sistematico e approfondito della crescita delle nanostrutture e del film di titanio in funzione del coverage. Uno degli obiettivi dell'indagine sperimentale è, quindi, quello di analizzare la crescita del sistema considerato, in particolare fino a un coverage di 1.5 ML. Tale studio è stato effettuato tramite la caratterizzazione morfologica del campione per coverage crescenti e l'analisi dei risultati STM ottenuti, eseguita anche mediante opportuni modelli di crescita.

Manca, inoltre, in letteratura un'analisi STS del sistema a diversi coverage. Pertanto, gli obiettivi del lavoro sperimentale comprendono uno studio STS delle proprietà

elettroniche del sistema al crescere del coverage, in particolare fino a un coverage di 0.5 ML.

L'indagine sperimentale sul sistema  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$  ha come obiettivo quello di studiare da un punto di vista morfologico la crescita del film di  $\text{TiO}_x$ , fino a un coverage di 1.5 MLE, e di caratterizzare e interpretare la struttura delle diverse fasi presenti. In letteratura, l'unico lavoro simile presente è quello, precedentemente discusso, di Wu *et al.* [56], in cui si riporta l'osservazione, al variare del coverage, di tre differenti fasi di  $\text{TiO}_x$ . Tuttavia, nel nostro caso, si è utilizzato un metodo di ossidazione diverso che, in generale, porta all'osservazione di caratteristiche morfologiche differenti da quelle già riportate. L'obiettivo è, quindi, quello di analizzare le caratteristiche morfologiche e strutturali delle fasi osservate, mettendo in luce le differenze osservate rispetto a quanto già riportato in letteratura.

Nel complesso, le tecniche impiegate nello svolgimento dell'attività sperimentale sono state: la microscopia a effetto tunnel (STM), la spettroscopia a effetto tunnel (STS), la diffrazione elettronica a basse energie (LEED) e la spettroscopia Auger (AES).

## Capitolo 3

# Risultati sperimentali

Gli esperimenti sono stati condotti in una camera ad ultra-alto vuoto (UHV, *Ultra-High Vacuum*, pressione di base  $\sim 10^{-11}$  mbar), dotata di un sistema *Omicron VT-SPM*, della strumentazione per diffrazione elettronica a basse energie (LEED, *Low-Energy Electron Diffraction*) e spettroscopia Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*), e della strumentazione per la preparazione del campione.

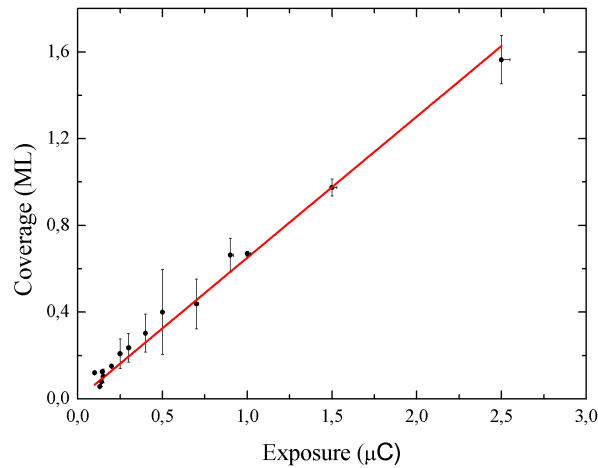
La superficie Au(111)<sup>1</sup> viene preparata portandola alla temperatura di  $\sim 800$  K ed effettuando 15-20 minuti di sputtering a ioni di Ar a 1 keV, seguiti da circa un'ora di annealing a 850 K. Al termine della preparazione, la superficie viene osservata tramite STM per escludere contaminazioni e per verificare la presenza della ricostruzione.

Il titanio viene depositato su Au(111) a temperatura ambiente per mezzo di un evaporatore e-beam. L'unità elettronica di controllo del sistema di evaporazione fornisce la velocità di deposizione in termini di corrente ionica, direttamente proporzionale al flusso di atomi di Ti depositati. Inoltre, il sistema fornisce il valore dell'*exposure* (espresso in  $\mu\text{C}$ ), ovvero l'integrale della corrente ionica nell'intervallo di tempo della deposizione. Il coverage totale viene stimato analizzando le immagini STM tramite un software di analisi (SPIP, *Scanning Probe Image Processor*). Esso viene calcolato come la frazione di superficie ricoperta da isole di Ti e si intende costituito dalla somma del coverage di primo layer e di secondo layer (e dei layer successivi, se presenti). Il grafico in Figura 3.1 mostra la relazione tra coverage ed exposure, ottenuta dai dati sperimentali. Come si vede, la relazione è ben approssimata dal fit lineare, che consente di ottenere l'equivalenza tra la quantità di Ti depositata, espressa in  $\mu\text{C}$ , e il coverage, espresso in ML. Da qui è possibile esprimere la velocità di deposizione in ML/min anziché in termini di corrente ionica. Le diverse deposizioni sono state tutte effettuate a una velocità costante pari a circa 0.2 ML/min (equivalenti a  $3.3 \times 10^{-3}$  ML/s).

Per ottenere un campione di  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$  viene eseguito un metodo di preparazione che prevede in tutto tre fasi. La prima fase, già descritta, consiste nella deposizione, per evaporazione e-beam, del Ti sulla superficie Au(111) pulita, ricostruita e mantenuta a temperatura ambiente. Nella seconda fase, attraverso una valvola ad alta precisione (*leak valve*), la camera di preparazione viene riempita di ossigeno fino alla pressione di  $10^{-6}$  mbar. L'esposizione ad ossigeno avviene a temperatura ambiente per circa 8 minuti ed equivale ad un'esposizione di  $\sim 500$  L. Nella terza fase, il campione viene sottoposto ad annealing in ultra-alto vuoto (UHV, *Ultra-High Vacuum*) alla temperatura

---

<sup>1</sup>Sono stati utilizzati sia un campione di Au monocristallino sia un film di Au depositato su mica



**Figura 3.1:** Relazione tra coverage (espresso in ML) e exposure (espresso in  $\mu\text{C}$ ). Le barre d'errore orizzontali sono dovute un offset negativo nella misura della corrente.

di 850 K. La durata dell'annealing è di circa 15 minuti per coverage inferiori a 1 MLE<sup>2</sup> e di 20-25 minuti per coverage superiori a 1 MLE.

Le misure STM sono state eseguite a corrente costante e a temperatura ambiente (se non diversamente specificato). Le misure STS sono state eseguite alla temperatura di  $\sim 100$  K, utilizzando un sistema di raffreddamento ad azoto liquido. Il segnale  $dI/dV$  viene acquisito tramite un amplificatore lock-in applicando una modulazione di 20 mV a una frequenza di 8 kHz. Sono state utilizzate sia punte in tungsteno sia punte in cromo, realizzate mediante un processo di etching elettrochimico. Per ulteriori dettagli sulla strumentazione impiegata o sulla preparazione delle punte si rimanda all'Appendice A.

Nel seguito verranno presentati e discussi i risultati sperimentali ottenuti. La prima parte del capitolo (Sezione 3.1) è dedicata allo studio della crescita del sistema Ti/Au(111) in funzione del coverage. Prima verranno presentati i risultati sperimentali delle misure STM e, successivamente, verranno discussi e verrà proposto un modello di crescita che simula la dinamica del sistema. In seguito, verranno presentati e discussi i risultati delle misure STS.

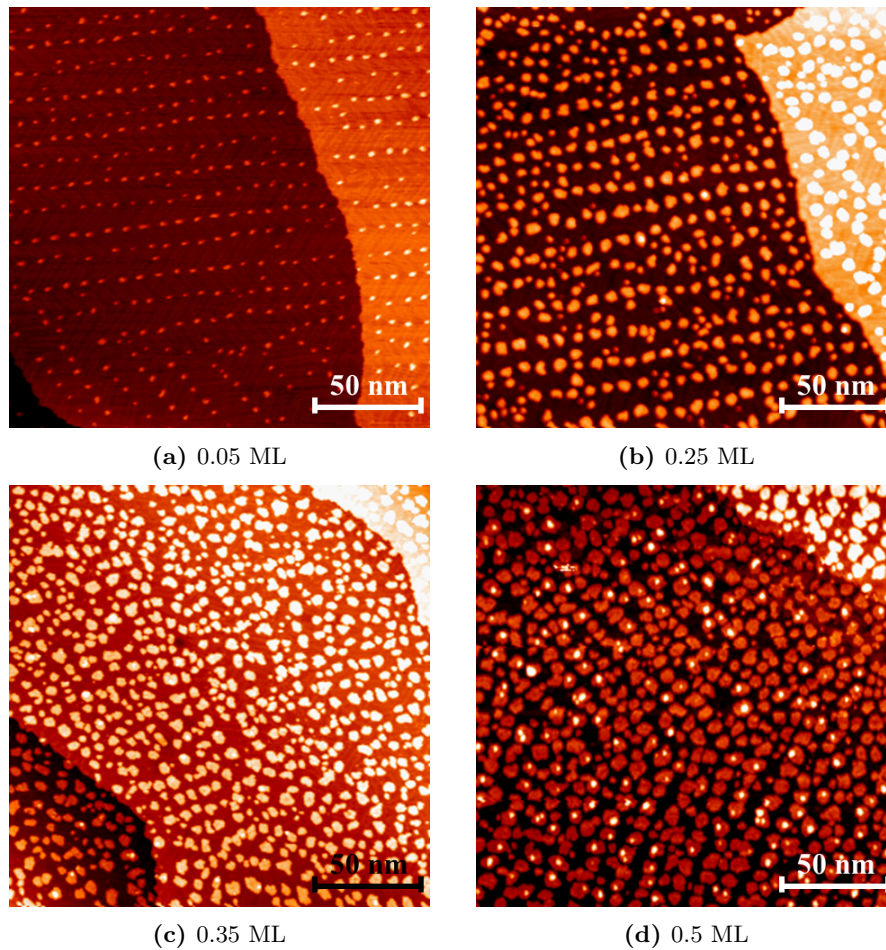
La seconda parte (Sezione 3.2) è dedicata allo studio del sistema  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ . Verranno, inizialmente, presentati i risultati sperimentali dell'analisi morfologica e strutturale al variare del coverage, effettuata tramite misure STM e misure LEED, e verranno descritte le caratteristiche della crescita del sistema e delle diverse fasi di  $\text{TiO}_x$  osservate. Successivamente, tali risultati verranno discussi alla luce dei risultati già presenti in letteratura. Infine, verranno presentati i risultati delle misure STS.

<sup>2</sup>Il coverage di un film di ossido si esprime solitamente in MLE (monolayer equivalenti): 1 MLE rappresenta il coverage del film di ossido ottenuto tramite ossidazione di 1 ML del corrispondente film metallico. In questo caso, quindi, 1 MLE di  $\text{TiO}_x$  su Au(111) è il coverage del film di ossido ottenuto tramite ossidazione di 1 ML di Ti su Au(111).

### 3.1 Caratterizzazione STM/STS del sistema Ti/Au(111)

#### 3.1.1 Risultati delle misure STM

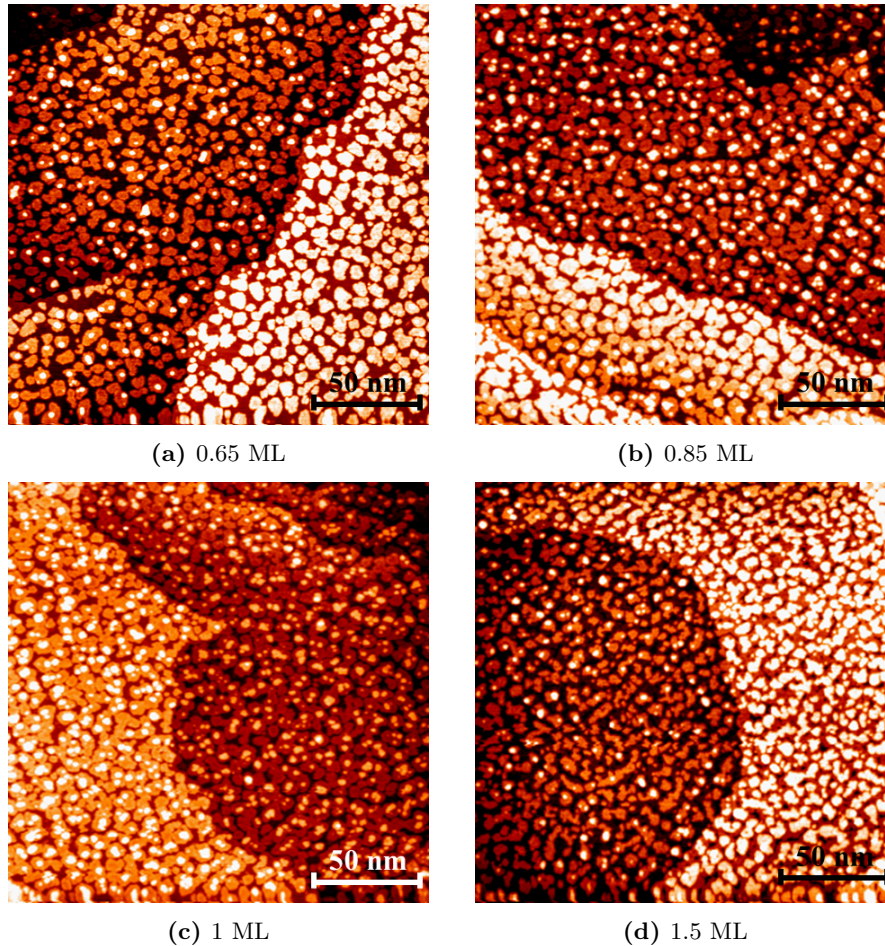
L'intervallo di coverage investigato va da 0.05 ML a 1.5 ML. Prima verrà mostrata una serie di immagini STM a larga scala in ordine crescente di coverage e verranno descritti gli aspetti principali della crescita del titanio su Au(111); successivamente verranno mostrate delle immagini STM a scala ridotta che evidenziano in maniera più dettagliata le caratteristiche morfologiche del sistema.



**Figura 3.2:** Immagini STM  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  di Ti su Au(111). (a) 0.05 ML ( $V=-0.4 \text{ V}$ ,  $I=1.2 \text{ nA}$ ). (b) 0.25 ML ( $V=-0.6 \text{ V}$ ,  $I=1.1 \text{ nA}$ ). (c) 0.35 ML ( $V=-0.5 \text{ V}$ ,  $I=0.7 \text{ nA}$ ). (d) 0.5 ML ( $V=-0.5 \text{ V}$ ,  $I=1.7 \text{ nA}$ )

La Figura 3.2 mostra quattro immagini STM relative a coverage compresi tra 0.05 ML e 0.5 ML. Come è possibile osservare in Figura 3.2(a) (0.05 ML), la distribuzione delle isole sulla superficie presenta un ordinamento dettato dalla nucleazione preferenziale sui gomiti della superstruttura. Sin dal più basso coverage investigato, tali siti appaiono tutti occupati e si osservano anche alcune isole che nucleano fuori dai gomiti. Non si osservano, invece, isole che nucleano sui bordi degli step della superficie. Al crescere del coverage (Figura 3.2(b)) si osserva un aumento della dimensione delle

isole e una maggior presenza di isole fuori dai gomiti. A 0.35 ML (Figura 3.2(c)) la distribuzione delle isole non presenta più l'ordine osservato a coverage più bassi. A 0.5 ML (Figura 3.2(d)) è possibile osservare la presenza di cluster di secondo layer, visibili come spot più chiari sulle isole di primo layer. Inoltre, l'aumento delle dimensioni delle isole fa sì che alcune isole vicine coalescano.

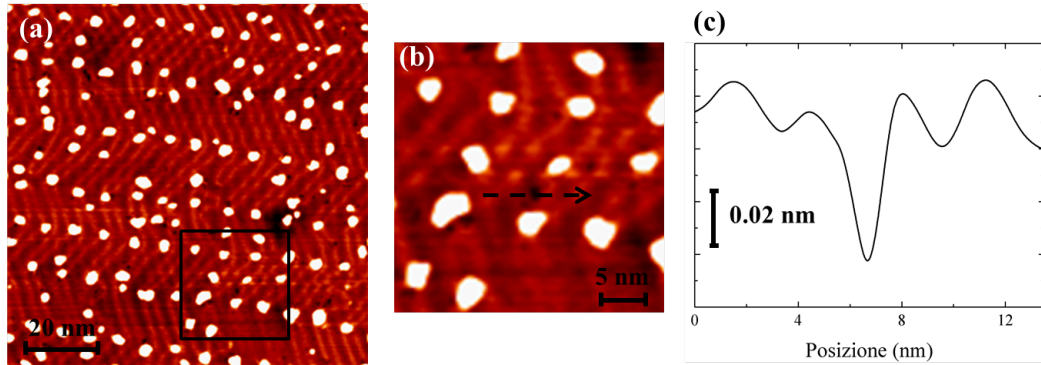


**Figura 3.3:** Immagini STM  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  di Ti su Au(111). (a) 0.65 ML ( $V=0.6 \text{ V}$ ,  $I=1.1 \text{ nA}$ ). (b) 0.85 ML ( $V=-0.4 \text{ V}$ ,  $I=0.7 \text{ nA}$ ). (c) 1 ML ( $V=-0.5 \text{ V}$ ,  $I=0.7 \text{ nA}$ ). (d) 1.5 ML ( $V=-0.4 \text{ V}$ ,  $I=0.8 \text{ nA}$ )

In Figura 3.3 sono mostrate quattro immagini STM relative a coverage compresi tra 0.65 ML e 1.5 ML. Nell'immagine in Figura 3.3(a), relativa a 0.65 ML, si osserva la coalescenza di alcune isole e un incremento del numero di isole di secondo layer. La tendenza alla coalescenza e la crescita del secondo layer proseguono al crescere del coverage (Figure 3.3(b) e 3.3(c)). A 1.5 ML (Figura 3.3(d)) la superficie del substrato è quasi interamente coperta dal primo layer di titanio e, oltre all'aumento del coverage di secondo layer, si osserva la crescita di isole di terzo layer.

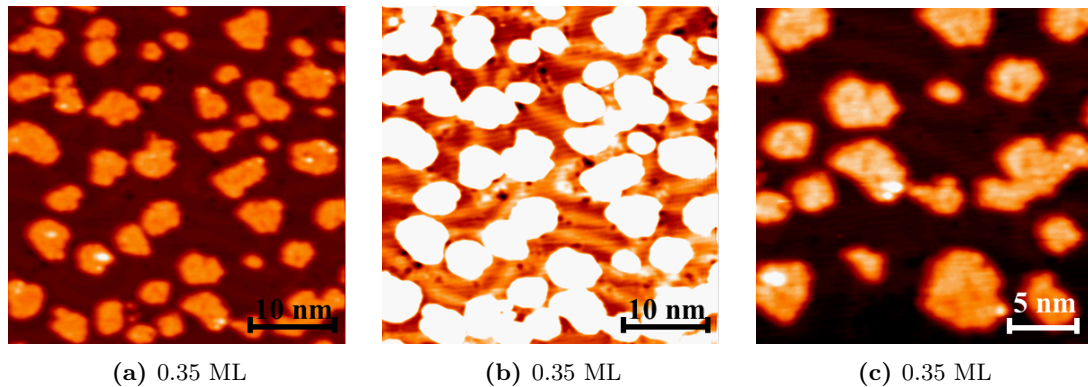
L'immagine STM in Figura 3.4(a) è relativa a 0.05 ML: i siti di nucleazione preferenziale sono tutti occupati e si osservano diverse isole che nucleano fuori dai gomiti. In particolare, si può osservare che le isole presenti sui gomiti tendono a nucleare sui

siti fcc all'esterno dei gomiti sporgenti o sui siti hcp all'interno dei gomiti rientranti. La forma delle isole è pressoché tondeggiante. Inoltre, si nota la presenza di “buche” del diametro di circa 2 nm (Figura 3.4(b)). Il profilo mostrato in Figura 3.4(c) consente



**Figura 3.4:** (a) Immagine STM  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  di 0.05 ML di Ti su Au(111) ( $V = -0.5 \text{ V}$ ,  $I = 1.2 \text{ nA}$ ). (b) Ingrandimento del riquadro in (a) ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ). (c) Profilo topografico lungo la freccia in (b).

di misurare una profondità della buca di  $\sim 0.4 \text{ \AA}$ . Buche simili sono state osservate anche in sistemi analoghi (ad esempio, Pd/Au(111) [26]) e sono state interpretate non in termini di contrasto topografico, ma di contrasto chimico tra gli atomi superficiali del substrato e adatomi coinvolti in eventi di place exchange. Seguendo questa interpretazione, le buche osservate potrebbero essere attribuite alla presenza di atomi di Ti che hanno sostituito atomi di Au superficiali. Tuttavia, non si hanno evidenze sperimentali che supportino questa interpretazione, e pertanto non è possibile stabilire, sulla base delle osservazioni effettuate, se la natura del contrasto sia elettronica o topografica.



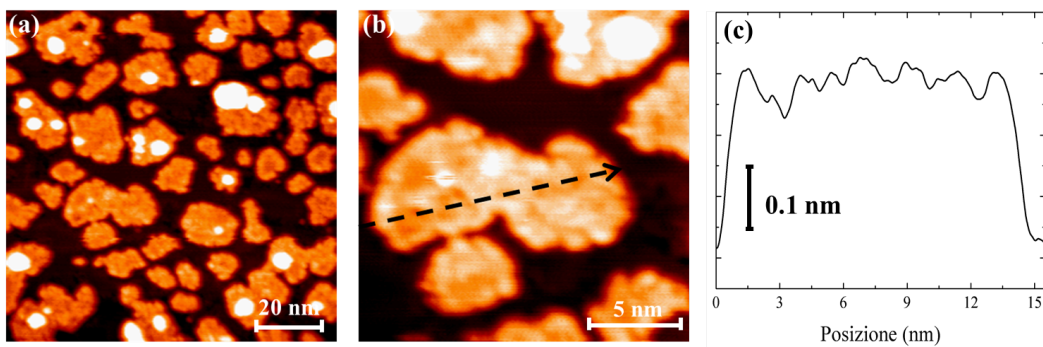
**Figura 3.5:** (a) Immagine STM  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  di 0.35 ML di Ti su Au(111) ( $V = -0.4 \text{ V}$ ,  $I = 1.2 \text{ nA}$ ). (b) Stessa immagine in (a) il cui contrasto è stato opportunamente aumentato per mettere in luce la distorsione della superstruttura. (c) Ingrandimento  $25 \times 25 \text{ nm}^2$  dell'immagine in (a).

L'immagine in Figura 3.5(a) è relativa a 0.35 ML: le isole sono di dimensioni mediamente maggiori rispetto a quelle osservate a coverage più bassi, la loro forma è più irregolare e, come già osservato in precedenza, la disposizione delle isole sulla superficie non segue più l'ordine dettato dalla superstruttura. Infatti, a questo coverage è



possibile osservare che la superstruttura è distorta e non forma più il caratteristico schema periodico della *herringbone reconstruction* (in Figura 3.5(b) il contrasto è stato opportunamente aumentato per mettere in luce la distorsione della superstruttura).

Sia nell'ingrandimento in Figura 3.5(c) (0.35 ML) sia nelle immagini in Figura 3.6 (0.65 ML), è possibile osservare che la superficie di un'isola non appare omogenea ma mostra un aspetto "granuloso". L'ingrandimento e il profilo topografico in Figura 3.6 evidenziano la corrugazione superficiale: l'isola sembra esser composta da "grani" aventi diametro di circa 1-1.5 nm. La granularità superficiale è una caratteristica morfologica che si osserva in modo chiaro per i vari coverage analizzati a partire da circa 0.2 ML. Per coverage inferiori, la minore dimensione delle isole rende più difficile osservare questa caratteristica e la definizione delle immagini acquisite non è sufficiente a risolvere la struttura granulare.

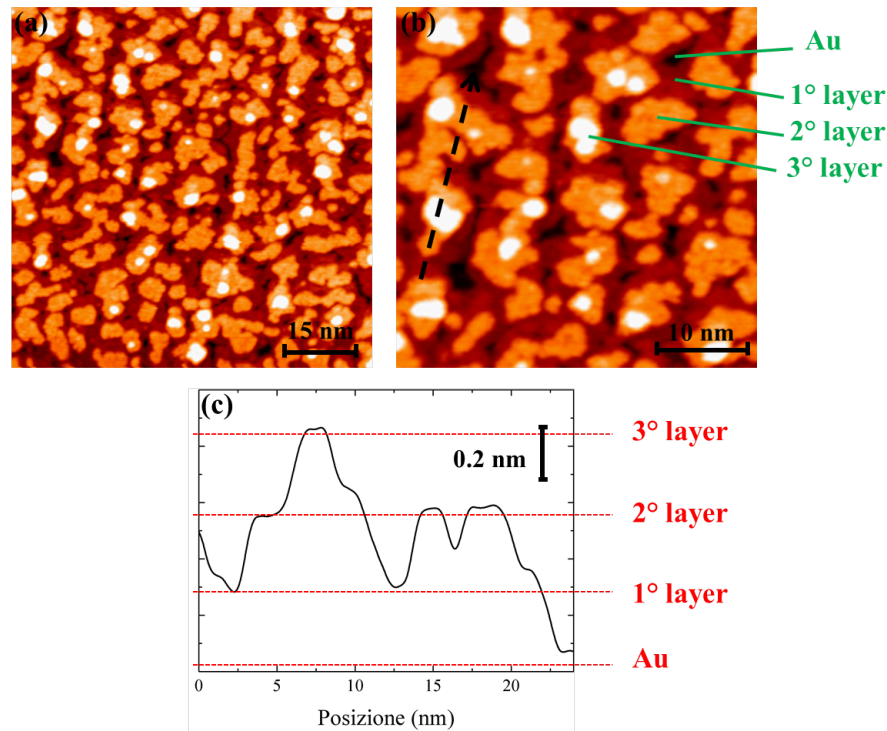


**Figura 3.6:** (a) Immagine STM  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  di 0.65 ML di Ti su Au(111) ( $V=0.4 \text{ V}$ ,  $I=1.3 \text{ nA}$ ). (b) Ingrandimento  $18 \times 18 \text{ nm}^2$  dell'immagine in (a). (c) Profilo topografico lungo la freccia in (b).

Le immagini in Figura 3.7 sono relative a 1.5 ML: come già osservato, la superficie del substrato appare quasi interamente coperta dal primo layer di titanio e si osserva la presenza di cluster di terzo layer. Si può osservare, inoltre, (Figura 3.7(b)) che la caratteristica di granularità superficiale si manifesta anche sulle isole di secondo layer. Il profilo topografico in Figura 3.7(c) evidenzia la presenza dei tre layer. Analizzando le immagini STM acquisite per i vari coverage investigati, è possibile ottenere le misure dell'altezza dei diversi layer presenti in ciascuna immagine. Tali misurazioni hanno dimostrato che l'altezza dei diversi layer non presenta variazioni né rispetto al coverage né rispetto ai parametri sperimentali (bias applicato e corrente di tunneling). Per il primo layer è stata misurata un'altezza di  $2.6 \text{ \AA} \pm 0.2 \text{ \AA}$ , il secondo layer ha un'altezza di  $2.8 \text{ \AA} \pm 0.2 \text{ \AA}$ , il terzo layer ha un'altezza di  $2.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$ .

### 3.1.2 Analisi e discussione

Sulla base delle immagini STM riportate in Figura 3.2, si può affermare che la crescita del film di titanio su Au(111) avviene tramite la formazione di isole di Ti che nucleano in modo preferenziale sui gomiti della superstruttura (Figura 3.2(a)). In accordo con quanto riportato da Biener *et al.* [53], non si osserva una nucleazione preferenziale sui bordi degli step della superficie, e le regioni prossime agli step presentano una densità di isole inferiore a quella che si osserva sulle terrazze (si veda, ad esempio, la Figura 3.2(b)). Inoltre, sempre in accordo con quanto riportato da Biener *et al.* [53], per



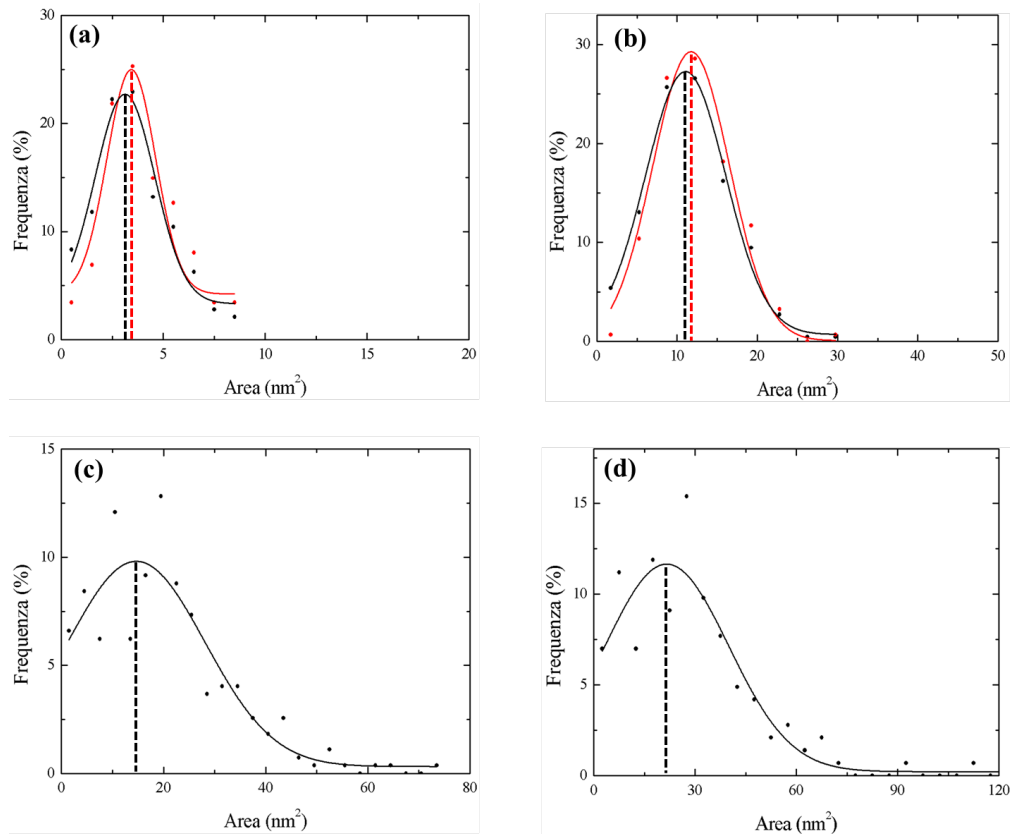
**Figura 3.7:** (a) Immagine STM  $75 \times 75 \text{ nm}^2$  di 1.5 ML di Ti su Au(111) ( $V = -0.6 \text{ V}$ ,  $I = 0.7 \text{ nA}$ ). (b) Ingrandimento  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  di (a). (c) Profilo topografico lungo la freccia in (b).

coverage inferiori a 0.5 ML le isole sono composte da un solo strato atomico, eccetto una percentuale trascurabile di cluster di secondo layer ( $< 0.5\%$ ). È stata misurata un'altezza del primo layer pari a  $2.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , in sostanziale accordo con il valore di  $\sim 2.4 \text{ \AA}$  riportato da Potapenko *et al.* [54].

Al fine di comprendere come varia la morfologia del film di titanio in funzione del coverage totale, si è studiato l'andamento della dimensione delle isole (Figura 3.9) e della densità di isole (Figura 3.10) in funzione del coverage.

La Figura 3.8 mostra la distribuzione dell'area delle isole per diversi coverage. La Figura 3.8(a) è relativa a 0.05 ML: la distribuzione in nero considera la totalità delle isole, mentre quella in rosso rappresenta solo le isole che nucleano sui gomiti. La distribuzione delle aree delle isole sui gomiti risulta essere più stretta rispetto alla distribuzione complessiva ed è centrata su un valore medio maggiore. Ciò suggerisce che la presenza di isole fuori gomito, mediamente di dimensioni più piccole rispetto alle isole sui gomiti, contribuisce ad allargare la distribuzione delle aree. Al crescere del coverage fino a 0.15 ML (Figura 3.8(b)) aumenta sia il valor medio (da  $\sim 3 \text{ nm}^2$  a  $\sim 11 \text{ nm}^2$ ) sia l'ampiezza della distribuzione. A coverage più elevati (Figura 3.8(c), 0.35 ML), la distribuzione diventa asimmetrica e sia la sua ampiezza sia il valor medio delle aree crescono ulteriormente. Tale comportamento si accentua nella distribuzione relativa a 0.4 ML (Figura 3.8(d)), che mette in luce la formazione di isole di grandi dimensioni ( $\sim 50\text{-}100 \text{ nm}^2$ ), le quali, come si dimostrerà in seguito, hanno origine dalla coalescenza di isole più piccole.

Il grafico in Figura 3.9 mostra la variazione dell'area media di un'isola in funzione



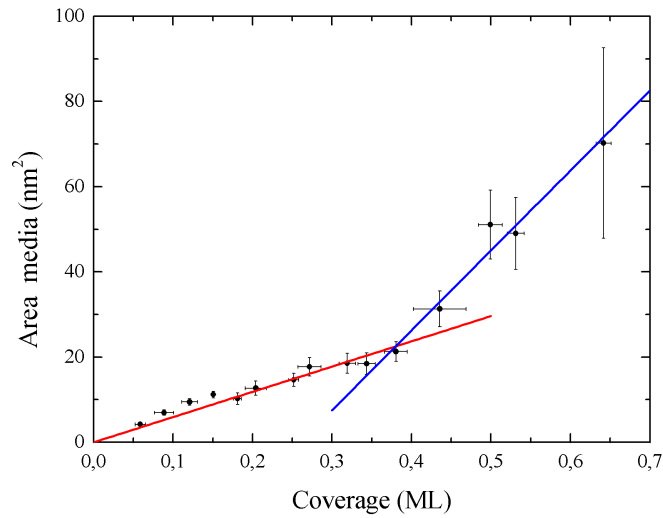
**Figura 3.8:** Distribuzione dell'area delle isole a diversi coverage. (a) 0.05 ML, in nero la distribuzione relativa a tutte le isole, in rosso quella relativa alle sole isole sui gomiti. (b) 0.15 ML, in nero la distribuzione relativa a tutte le isole, in rosso quella relativa alle sole isole sui gomiti. (c) 0.35 ML. (d) 0.4 ML.

del coverage. Per coverage superiori a 0.65 ML, l'effetto della coalescenza si fa più marcato e non è più possibile distinguere le singole isole per mezzo degli strumenti software di analisi delle immagini. Come si vede dal grafico, le dimensioni medie di un'isola crescono al crescere del coverage, ma si può anche notare che il tasso di crescita presenta un incremento intorno a 0.4 ML. È lecito supporre che questo aumento sia legato al fenomeno della coalescenza, che, come dimostrano le immagini STM, ha inizio proprio nell'intorno di 0.4-0.5 ML.

Il grafico in Figura 3.10 riporta, invece, l'andamento della densità di isole in funzione del coverage. Com'è naturale aspettarsi, si nota che in corrispondenza dell'inizio della coalescenza, e quindi dell'unione di più isole in un'unica isola di dimensioni maggiori, si ha una diminuzione della densità.

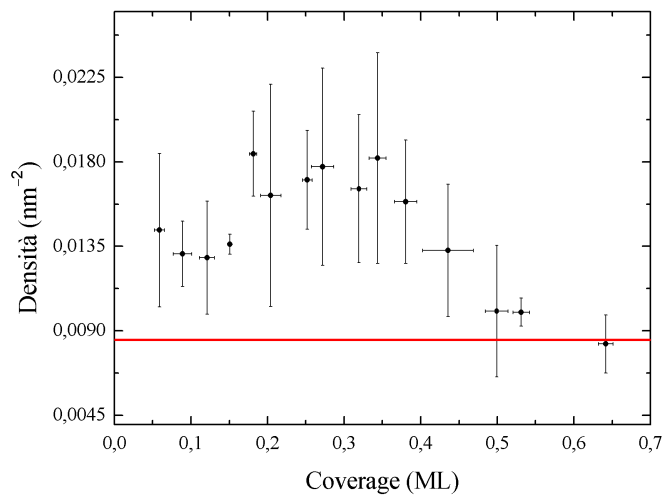
Pertanto, la soglia di coalescenza permette di individuare due diversi regimi di crescita nell'intervallo di coverage considerato: prima della coalescenza le isole crescono sia in dimensione che in numero; con l'inizio della coalescenza il numero di isole diminuisce e l'area media aumenta più rapidamente al crescere del coverage.

È interessante osservare che la densità di isole, almeno per quanto riguarda la fase di crescita precedente alla coalescenza, è sempre maggiore della densità dei gomiti (linea rossa tratteggiata in Figura 3.10: il valore della densità dei gomiti è di  $8.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ ,



**Figura 3.9:** Variazione dell'area media delle isole in funzione del coverage. La linea rossa indica l'andamento prima della coalescenza, la linea blu indica l'andamento dopo la coalescenza.

come riportato in [31], ed è stato verificato sperimentalmente). Questo trova conferma nel fatto che nelle immagini STM, sin dal coverage più basso esaminato (0,05 ML, Figura 3.2(a)), i gomiti appaiono tutti occupati e si osserva la presenza di isole fuori dai gomiti.



**Figura 3.10:** Variazione della densità di isole in funzione del coverage. La linea rossa tratteggiata indica il valore della densità dei gomiti, pari a  $8,5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ , come riportato in [31] e verificato sperimentalmente.

Le caratteristiche della crescita del titanio su Au(111) messe in luce finora presentano delle differenze rispetto ai sistemi analoghi di cui si è discusso nel Capitolo 2. Per evidenziare tali differenze, viene presentato in modo schematico un confronto tra la crescita del sistema Ti/Au(111) e i sistemi Fe/Au(111) [31] e Pd/Au(111) [26], in particolare, in merito alla nucleazione sui gomiti, alla coalescenza e alla distorsione della superstruttura.

- *Nucleazione preferenziale*: nel caso del Ti si è osservato che, sin dal coverage più basso esaminato (0.05 ML, Figura 3.2(a)), i gomiti appaiono tutti occupati e si osserva la presenza di isole fuori dai gomiti. Invece, nel caso sia del Fe sia del Pd, la densità di isole raggiunge il valore della densità di gomiti solo per coverage intorno a 0.15 ML (si vedano le Figure 2.10 e 2.14).
- *Coalescenza*: la coalescenza delle isole di Ti è ritardata rispetto a quella delle isole di Pd e di Fe. Infatti, nel caso del Pd la coalescenza avviene a 0.25 ML, nel caso del Fe a 0.35 ML e nel caso del Ti avviene a coverage non inferiori a 0.4 ML.
- *Distorsione della superstruttura*: come osservato (Figura 3.5(b)), la crescita del Ti induce la distorsione della superstruttura dell’Au(111) per coverage intorno a 0.35 ML. Nel caso del Pd questo effetto si verifica a 0.25 ML. Nel caso del Fe, invece, la crescita non influenza in modo significativo la geometria della superstruttura.

Per mettere in luce la dinamica della crescita del film di titanio nell’intero range di coverage investigato, la Figura 3.11 mostra l’andamento del coverage del primo, del secondo e del terzo layer in funzione del coverage totale<sup>3</sup>. Come si vede dai grafici, l’inizio della crescita del secondo layer avviene intorno a 0.5 ML e, corrispondentemente, la crescita del primo layer inizia a rallentare finché non è completo. Il terzo layer inizia a crescere intorno a 0.85 ML.

Al fine di realizzare un modello di crescita in grado di riprodurre con buona accuratezza l’andamento dei dati sperimentali, verranno applicati, in via preliminare, due differenti modelli che descrivono due casi “estremi” di dinamica della crescita.

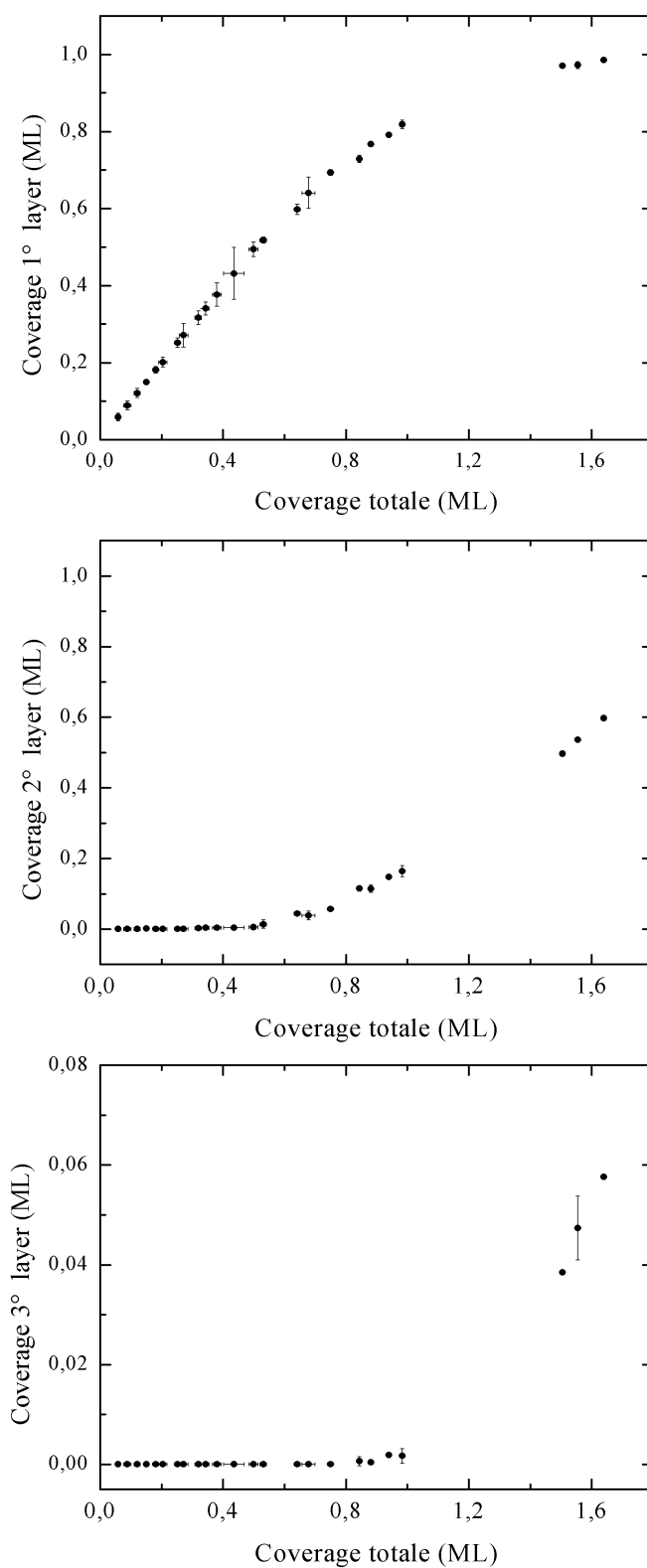
Il primo è il caso della *crescita layer-by-layer perfetta* [57], in cui si assume che ogni atomo depositato contribuisca alla crescita del layer più superficiale finché questo non risulti completo. Ciò equivale a supporre che gli atomi depositati siano dotati di elevata mobilità e che la frequenza di *diffusione interlayer*, ovvero quel fenomeno diffusivo che porta gli atomi dell’ $n$ -esimo layer a “scendere” nel layer  $(n - 1)$ , sia idealmente infinita. Di conseguenza, l’ $n$ -esimo layer non comincerà a crescere prima che l’ $(n - 1)$ -esimo layer non sia stato completato. Per esempio, indicando con  $F$  la velocità di deposizione (espressa in  $\text{ML} \cdot \text{s}^{-1}$  e supposta costante), l’andamento dei coverage dei vari layer nell’intervallo di tempo  $0 \leq t \leq 1/F$  è dato dalle seguenti funzioni:

$$\theta_0 = 1, \quad \theta_1 = Ft, \quad \theta_n = 0 \text{ per } n \geq 2 \quad (3.1)$$

dove  $\theta_0$  è il substrato e  $\theta_n$  è il coverage dell’ $n$ -esimo layer. Una volta completato il primo layer, ovvero quando  $\theta_1 = 1$ , ha inizio la crescita, lineare nel tempo, del secondo layer. Quando questo è stato completato, comincia a crescere, sempre linearmente nel tempo, il terzo layer, e così via.

Il secondo caso è quello della *crescita non diffusiva* [57], in cui si assume che una volta che un atomo si deposita su una porzione esposta di un certo layer, rimane confinato in quel layer. In altre parole, si esclude il verificarsi di eventi di diffusione interlayer. Da un punto di vista fenomenologico, la crescita indotta da questo modello

<sup>3</sup>Si ricorda che per *coverage totale* (o semplicemente *coverage*) si intende la somma del coverage di primo layer e di secondo layer (e dei layer successivi, se presenti). Nei casi in cui l’uso della sola parola *coverage* può portare a fare confusione tra quello totale, quello di primo layer e quello di secondo layer, si preferisce specificare per esteso a quale coverage ci si sta riferendo.



**Figura 3.11:** Grafici dell'andamento dei coverage dei tre diversi layer in funzione del coverage totale.

è di tipo Vollmer-Weber (*island growth*), ovvero procede tramite la formazione di isole con struttura tridimensionale (si veda la Figura 2.9, [24]). Il modello è descritto dalla seguente equazione:

$$\frac{d\theta_n}{dt} = F(\theta_{n-1} - \theta_n), \quad \theta_n(0) = 0 \quad (3.2)$$

dove  $\theta_{n-1} - \theta_n$  è la frazione di area esposta dell'( $n - 1$ )-esimo layer. Avendo supposta costante la velocità di deposizione  $F$ , è possibile effettuare il cambiamento di variabile  $x = Ft$ , dove  $x$  rappresenta il coverage totale all'istante  $t$ . L'equazione diventa:

$$\frac{d\theta_n}{dx} = \theta_{n-1} - \theta_n, \quad \theta_n(0) = 0 \quad (3.3)$$

La soluzione generale della 3.3 è [57]:

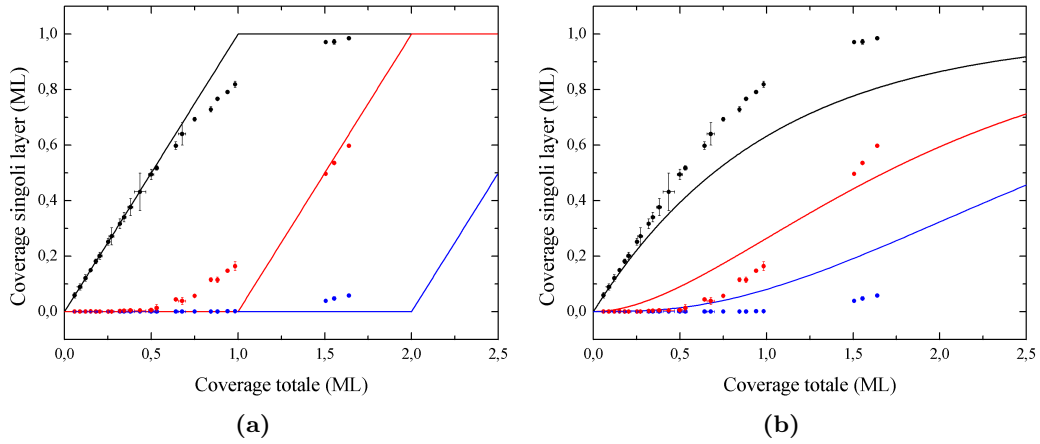
$$\theta_n(x) = 1 - e^{-x} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{x^j}{j!} \quad (3.4)$$

Ad esempio, per il primo e il secondo layer si ha:

$$\theta_1(x) = 1 - e^{-x} \quad (3.5)$$

$$\theta_2(x) = 1 - e^{-x} - xe^{-x} \quad (3.6)$$

Applicando questi due modelli al set di dati sperimentali, si ottengono i risultati mostrati in Figura 3.12. Come risulta evidente dai grafici riportati, in entrambi i casi



**Figura 3.12:** (a) Fit dei dati sperimentali con il modello di crescita layer-by-layer. (b) Fit dei dati sperimentali con il modello di crescita non diffusivo. Nero = primo layer, rosso = secondo layer, blu = terzo layer.

il fitting dei dati sperimentali non è soddisfacente.

Un modello intermedio tra i due casi estremi è il modello di *crescita diffusiva* [57], che prevede la possibilità che un atomo possa “saltare” dal layer in cui si trova al layer sottostante. Introducendo nel modello il fenomeno della diffusione interlayer, l'equazione della crescita si modifica come segue:

$$\frac{d\theta_n}{dt} = F(\theta_{n-1} - \theta_n) + J_{n+1 \rightarrow n} - J_{n \rightarrow n-1}, \quad \theta_n(0) = 0 \quad (3.7)$$

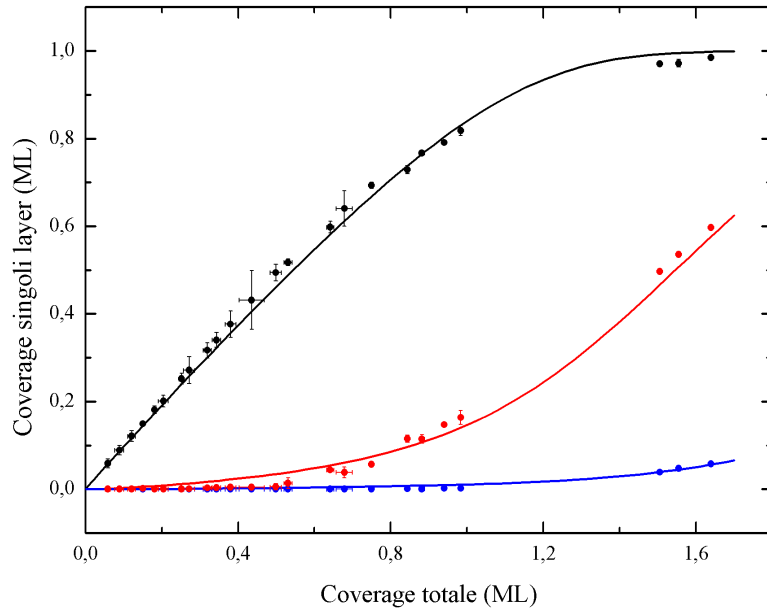
dove  $J_{n+1 \rightarrow n}$  è il flusso netto in termini di coverage dal layer  $n + 1$  al layer  $n$ . Diversi approcci possono essere utilizzati per ottenere un'espressione per il termine di diffusione interlayer  $J$ . Seguendo Cohen *et al.* [57], si può ipotizzare che la frequenza di salti dal livello  $n + 1$  al livello  $n$  sia proporzionale al prodotto tra lo spazio a disposizione nel livello  $n$  e la porzione di area scoperta del livello  $n + 1$ . Questo perché se un atomo è "coperto" dal layer superiore non è in grado di diffondere. Quindi l'equazione 3.7 diventa:

$$\frac{d\theta_n}{dt} = F(\theta_{n-1} - \theta_n) + K(\theta_{n+1} - \theta_{n+2})(\theta_{n-1} - \theta_n) - K(\theta_n - \theta_{n+1})(\theta_{n-2} - \theta_{n-1}) \quad (3.8)$$

dove  $K$  è la frequenza di diffusione interlayer ( $s^{-1}$ ). Al crescere di  $K$  il modello tende a quello della crescita layer-by-layer, mentre al decrescere di  $K$ , tende al modello non diffusivo. Supponendo ancora che la velocità di deposizione  $F$  sia costante, è possibile effettuare il cambiamento di variabile  $x = Ft$ , e l'equazione diventa:

$$\frac{d\theta_n}{dx} = \theta_{n-1} - \theta_n + k(\theta_{n+1} - \theta_{n+2})(\theta_{n-1} - \theta_n) - k(\theta_n - \theta_{n+1})(\theta_{n-2} - \theta_{n-1}) \quad (3.9)$$

dove si è posto  $k = \frac{K}{F}$ . Per effettuare il fitting dei dati sperimentali, è stata realizzata una funzione MATLAB che risolve numericamente il sistema non lineare di equazioni differenziali espresso dalla 3.9, e che ottimizza il risultato del fit in funzione del parametro adimensionale  $k$ . Nel nostro caso la velocità di deposizione vale  $F = 3.3 \times 10^{-3} \text{MLs}^{-1}$ , e la Figura 3.13 mostra le curve ottenute, per un valore della frequenza di diffusione interlayer di  $K = 6.42 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ . Le curve ottenute simulano



**Figura 3.13:** Fit dei dati sperimentali con il modello di crescita diffusivo. Il valore della frequenza di diffusione interlayer è  $K = 6.42 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$

in modo soddisfacente l'andamento dei dati sperimentali. Tuttavia, si può notare che la curva di crescita del primo layer sottostima lievemente i dati per coverage inferiori



a  $\sim 0.8$  ML e li sovrastima per coverage superiori. La situazione è opposta nel caso del secondo layer: la curva sovrastima i dati nella prima parte e li sottostima nella seconda parte.

È opportuno, a questo punto, fare alcune considerazioni circa i limiti di questo modello e l'incertezza sui risultati che fornisce. Una prima causa d'incertezza deriva dall'ipotesi che la velocità di deposizione  $F$  sia una costante. In prima approssimazione questa ipotesi risulta verificata. Tuttavia, la velocità di deposizione è una grandezza misurata sperimentalmente e, come tale, soggetta a errori di misura e a fluttuazioni statistiche. Pertanto, volendo ottenere dai risultati del modello una stima del valore della frequenza di diffusione, questa sarebbe comunque affetta dall'incertezza legata alle variazioni della velocità di deposizione  $F$ . Inoltre, da un punto di vista più teorico, un modello che suppone una frequenza di diffusione interlayer costante e per di più proporzionale alla velocità di deposizione ( $K = kF$ , con  $k$  costante) trascura ogni legame del fenomeno della diffusione interlayer dai meccanismi fisici fondamentali da cui ha origine. Una più accurata rappresentazione di questo processo dovrebbe tener conto sia della densità effettiva di adatomi liberi che partecipano al processo, sia della barriera di attivazione energetica del processo. Tale barriera è data dalla somma dell'energia di diffusione e della cosiddetta *energia di Ehrlich-Schwoebel*, ovvero la barriera energetica aggiuntiva legata al meccanismo di transizione da un layer a quello sottostante [58][59]. L'energia di Ehrlich-Schwoebel varia in modo complesso durante la crescita, in funzione dei coverage dei layer coinvolti, delle dimensioni delle isole e del loro perimetro [60].

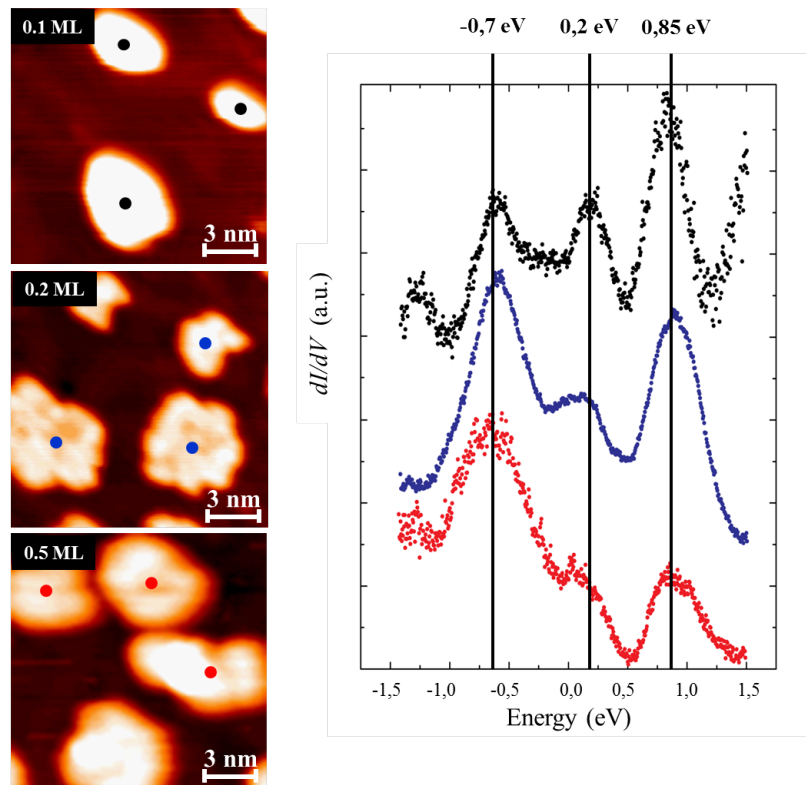
Concludendo, il modello applicato si rivela adeguato nel simulare, in prima approssimazione, la dinamica della crescita del sistema studiato. Tuttavia, i dati sperimentali presentano degli scostamenti dalle curve simulate che potrebbero derivare dall'aver approssimato il termine di diffusione interlayer per mezzo di una frequenza di diffusione costante. Alla luce, invece, di quanto discusso in precedenza, la frequenza di diffusione interlayer è una grandezza che varia durante la crescita. Pertanto, un miglioramento di questo modello dovrebbe avere come scopo quello di rappresentare in maniera più realistica l'evoluzione della diffusione interlayer durante la crescita, tenendo conto dei meccanismi fisici che sono alla base di questo fenomeno, come fatto, ad esempio, nel lavoro di Donati *et al.* [31].

### 3.1.3 Risultati e discussione delle misure STS

Le misure STS sono state eseguite alla temperatura di  $\sim 100$  K, utilizzando un sistema di raffreddamento ad azoto liquido. Il segnale  $dI/dV$  viene acquisito tramite un amplificatore lock-in, applicando una modulazione di 20 mV a una frequenza di 8 kHz. Per escludere eventuali influenze della densità degli stati della punta sugli spettri STS acquisiti, le misure sono state effettuate utilizzando sia punte in tungsteno sia punte in cromo, e i dati ottenuti non presentano significative differenze dipendenti dal tipo di punta utilizzato. Ogni spettro, tra quelli che verranno mostrati nel seguito, è il risultato della media di cinque misure di spettroscopia puntuale effettuate tutte in corrispondenza dello stesso punto e in rapida successione temporale.

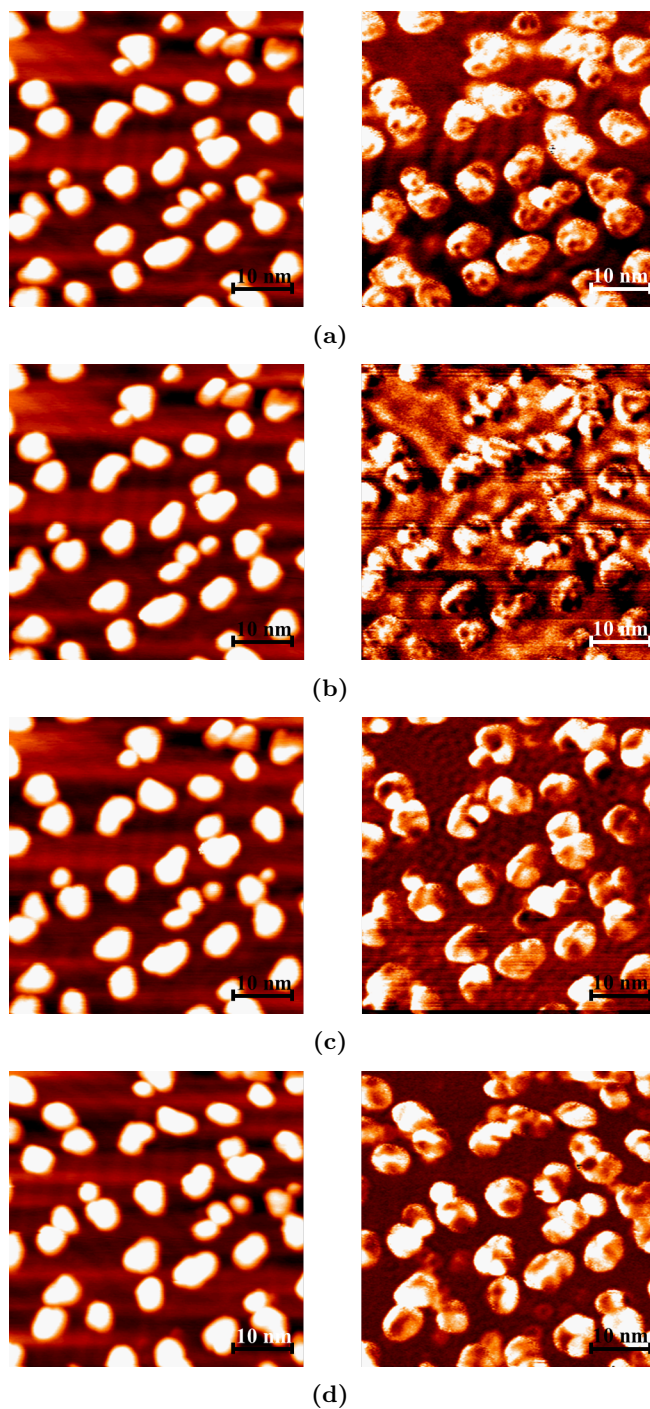
L'analisi STS del sistema Ti/Au(111) è stata effettuata su diverse isole e per diversi coverage fino a 0.5 ML e si focalizza sullo studio delle proprietà elettroniche delle isole di primo layer. Un'analisi dei coverage più elevati e la caratterizzazione elettronica dei layer successivi vanno considerati tra gli sviluppi futuri di questa indagine sperimentale.

La Figura 3.14 mostra dei risultati rappresentativi delle misure STS effettuate a 0.1 ML, 0.2 ML, 0.5 ML. Gli spettri  $dI/dV$  sono stati misurati in un intervallo di tensione compreso tra  $-1.5$  V e  $+1.5$  V. Le immagini STM di riferimento (a sinistra) mostrano i punti in cui sono state effettuate le misure. Dall'analisi degli spettri STS è risultato evidente che questi non presentano variazioni significative rispetto al sito in cui sono stati acquisiti, pertanto, nel grafico a destra, viene riportato un singolo spettro per ogni coverage investigato, che rappresenta la media degli spettri acquisiti su diverse isole, a quel determinato coverage. Tutti e tre gli spettri presentano tre picchi dominanti: uno è negli stati occupati a circa  $-0.7$  eV, gli altri due negli stati vuoti a circa  $0.2$  eV e  $0.85$  eV. Come mostrato dalle immagini STM di riferimento, i punti di misura sono relativi ad isole di dimensioni diverse e che crescono in siti di nucleazione differenti. Ciò suggerisce che la posizione energetica dei picchi non dipenda in modo significativo dalla dimensione e dalla posizione dell'isola. La sola variabilità osservata riguarda l'intensità relativa dei picchi. In particolare, al crescere del coverage, l'intensità relativa dei picchi negli stati vuoti decresce, mentre quella del picco negli stati occupati aumenta.



**Figura 3.14:** Spettri STS (curve  $dI/dV$ ) a diversi coverage di Ti su Au(111). Le immagini STM a sinistra sono relative (dall'alto verso il basso) a 0.1 ML, 0.2 ML e 0.5 ML. I punti colorati corrispondono ai siti in cui sono state effettuate le misure di spettroscopia puntuale. Gli spettri STS (grafico a destra) presentano tre picchi in corrispondenza dei valori di energia:  $-0.7$  eV,  $0.2$  eV,  $0.85$  eV.

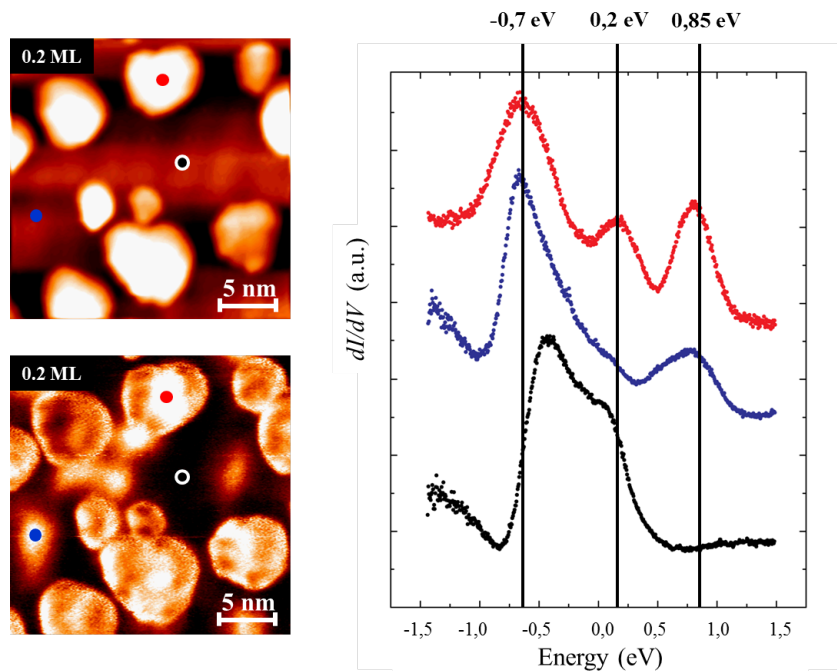
Al fine di ottenere maggiori informazioni sulle proprietà elettroniche superficiali del campione investigato, sono state analizzate le mappe di conduttività differenziale al variare del bias applicato. La Figura 3.15 mostra il risultato di tale analisi effettuata su un coverage di 0.2 ML.



**Figura 3.15:** Mappe di conduttività a diversi valori del bias applicato. Le immagini si riferiscono a un coverage di 0.2 ML e sono state acquisite con una corrente di set-point pari a 0.8 nA. A sinistra sono riportate le immagini STM, a destra le mappe di conduttività corrispondenti. (a)  $V=-0.7$  V. (b)  $V=-0.47$  V. (c)  $V=0.2$  V. (d)  $V=0.85$  V.

A sinistra vengono riportate le immagini STM di riferimento e a destra le corrispondenti mappe di conduttività acquisite a bias diversi. Come previsto sulla base delle misure di spettroscopia puntuale, a valori del bias di  $-0.7$  V,  $0.2$  V e  $0.85$  V, nelle mappe di conduttività, le isole di Ti appaiono più luminose rispetto alla superficie del substrato. Invece, con  $V = -0.47$  V tale contrasto non è così netto, in quanto lo stato di Shockley dell' Au(111), il cui *onset* è ad  $E = -0.46$  eV (si faccia riferimento alla Sezione 2.1 e alla Figura 2.3), contribuisce a rendere luminosa la superficie del substrato.

L'osservazione delle mappe di conduttività ha messo in luce alcune caratteristiche superficiali non rilevate dalle immagini STM a corrente costante. La Figura 3.16 mostra, a sinistra, un'immagine STM ( $0.2$  ML) e, in basso, la mappa di conduttività corrispondente, acquisita con  $V = -0.7$  V. Nella mappa si possono osservare delle zone aventi la stessa luminosità delle isole di Ti, che, tuttavia, non appaiono nell'immagine STM. Per studiare questa caratteristica, sono state effettuate misure di spettroscopia puntuale in siti differenti, al fine di confrontare le loro proprietà elettroniche. Gli spettri acquisiti sono mostrati in Figura 3.16 a destra. Come osservato in precedenza, lo spettro STS di un'isola di Ti (curva in rosso) presenta tre picchi dominanti. Lo spettro in blu, relativo a una zona del substrato che appare luminosa nella mappa di conduttività, presenta solo i picchi a  $\sim -0.7$  V e a  $\sim 0.85$  V, mentre il picco a  $\sim 0.2$  eV risulta soppresso. Lo spettro in nero, acquisito, invece, in una zona scura del substrato, mostra un picco di Shockley modificato, in cui compare una "spalla" nell'intorno di  $0.2$  eV.



**Figura 3.16:** A sinistra, confronto tra immagine STM e relativa mappa di conduttività: la mappa mostra caratteristiche non rivelate dall'immagine STM (come quella indicata dal cerchio blu). A destra, spettri STS acquisiti nei punti dai colori corrispondenti.

Al fine di interpretare questi risultati, possono essere invocate diverse ipotesi. Secondo una delle ipotesi formulate, le zone che nelle immagini STM appaiono indistinguibili dal substrato, ma che vengono rilevate nelle mappe di conduttività, potrebbero essere

delle “isole sommerse” di Ti. In base a questa ipotesi, tali isole possiedono caratteristiche elettroniche diverse rispetto alle isole che crescono al di sopra della superficie del substrato, in quanto si trovano in uno stato fisico caratterizzato da differenti condizioni al contorno. Per quanto riguarda la modifica dello spettro STS dell’Au(111) rispetto a quello della superficie pulita, essa potrebbe essere attribuita alla perturbazione rappresentata dalla presenza delle isole di Ti, che può indurre effetti di confinamento quantico che influenzano gli stati elettronici superficiali.

Un’interpretazione alternativa consiste, invece, nel supporre che le caratteristiche elettroniche della superficie del substrato rappresentino un mix tra gli stati elettronici dei cluster di Ti e quelli dell’Au(111). Tale effetto è legato alla formazione di una lega superficiale Ti-Au, già riportata in precedenti lavori (ad esempio, Potapenko *et al.* [54], brevemente discusso nella Sezione 2.4.1). Le zone brillanti del substrato rilevate nelle mappe di conduttività potrebbero, quindi, essere zone con maggiore concentrazione di Ti rispetto alle zone scure, aventi, invece, una maggiore concentrazione di Au.

Entrambe le ipotesi forniscono una valida interpretazione dei risultati sperimentali, che, in generale, dimostrano la presenza di una forte interazione tra il metallo depositato e la superficie del substrato. Tuttavia, solo tramite simulazioni teoriche sarà possibile stabilire l’origine delle caratteristiche elettroniche osservate.

## 3.2 Caratterizzazione del sistema $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$

Come accennato nell'introduzione di questo capitolo, il metodo di preparazione utilizzato per ottenere un campione di  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$  prevede complessivamente tre fasi successive. La prima fase consiste nella deposizione del Ti a temperatura ambiente sulla superficie  $\text{Au}(111)$  pulita e ricostruita. Nella seconda fase, attraverso una valvola ad alta precisione (*leak valve*), la camera di preparazione viene riempita di ossigeno fino alla pressione di  $10^{-6}$  mbar. L'esposizione ad ossigeno avviene a temperatura ambiente per circa 8 minuti ed equivale ad un'esposizione di  $\sim 500$  L. Nella terza fase, il campione viene sottoposto ad annealing in ultra-alto vuoto (UHV, *Ultra-High Vacuum*) alla temperatura di 850 K. La durata dell'annealing è di circa 15 minuti per coverage inferiori a 1 MLE<sup>4</sup> e di 20-25 minuti per coverage superiori a 1 MLE. Successivamente, il campione viene raffreddato fino a temperatura ambiente e trasferito nella camera di analisi dove vengono effettuate le misure STM/STS.

### 3.2.1 Caratterizzazione morfologica

In questa sezione vengono presentati i risultati delle misure STM effettuate sul sistema  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ . Le immagini STM che verranno mostrate sono state tutte acquisite a corrente costante e generalmente a temperatura ambiente (se non diversamente specificato). Inizialmente, con lo scopo di mettere in luce i principali effetti del processo di ossidazione e gli aspetti morfologici più generali ai diversi coverage, verranno riportate, in ordine crescente di coverage, alcune immagini STM a larga scala sia del campione di  $\text{TiO}_x$  investigato sia dell'equivalente ricoprimento di Ti da cui questo viene ottenuto.

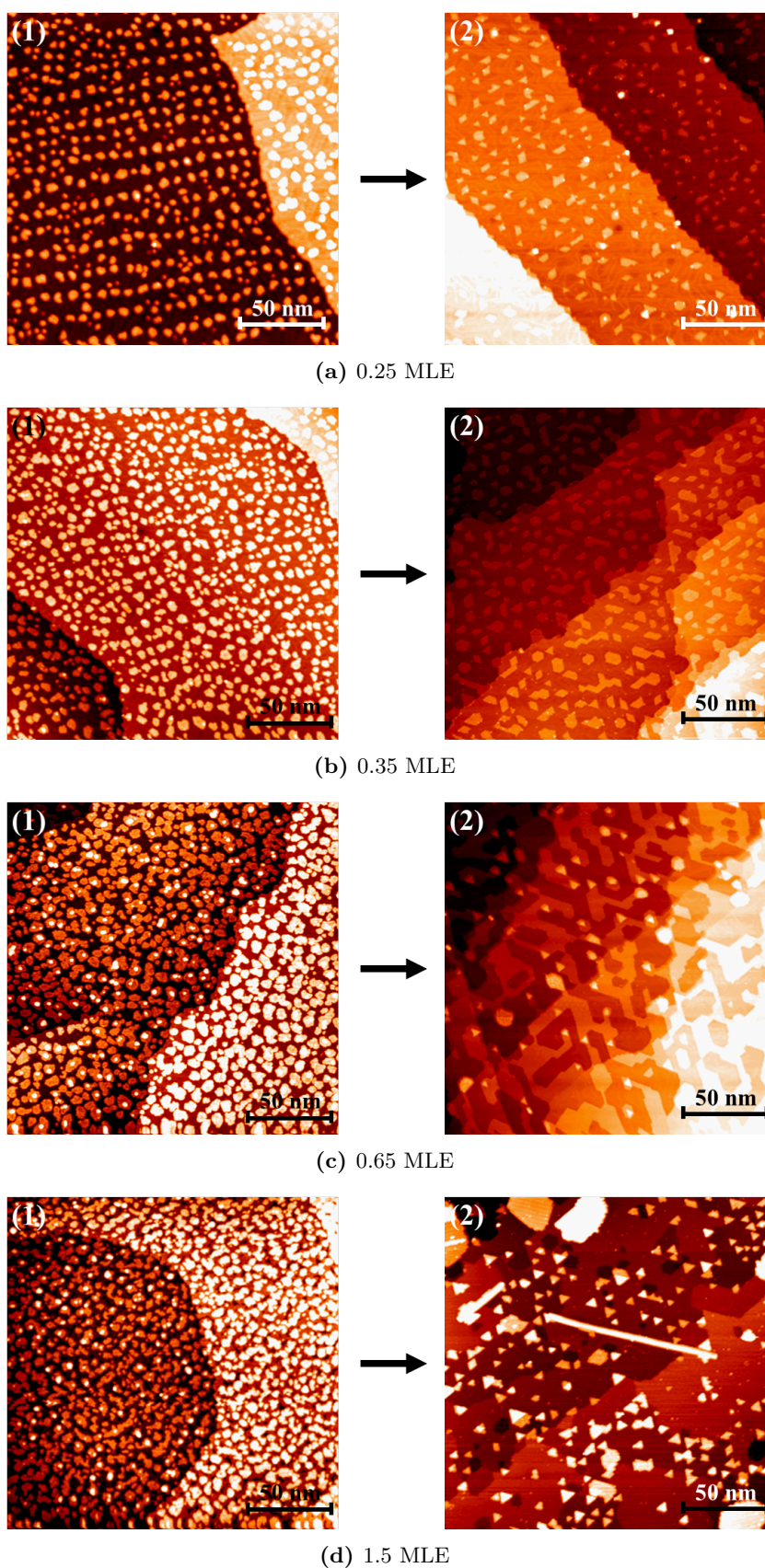
La Figura 3.17(a) illustra il passaggio da 0.25 ML di Ti su  $\text{Au}(111)$  (Figura 3.17(a).1) a 0.25 MLE di  $\text{TiO}_x$  su  $\text{Au}(111)$  (Figura 3.17(a).2), ottenuto tramite il procedimento di ossidazione precedentemente descritto. Si osserva la formazione di isole di  $\text{TiO}_x$  dalla forma triangolare o poligonale, disposte in maniera disordinata sulla superficie. I lati dei cristalliti sono allineati lungo direzioni che formano angoli di  $\pm 60^\circ$  tra loro. La frazione di area ricoperta dai cristalliti è minore di quella ricoperta dai cluster di Ti: dall'analisi del ricoprimento effettuata su diverse immagini, tale riduzione risulta compresa tra il 20% e il 30% del ricoprimento di Ti.

La Figura 3.17(b).2 mostra un'immagine STM relativa a 0.35 MLE. I cristalliti hanno dimensioni mediamente più grandi rispetto a quelli osservati in Figura 3.17(a).2 e alcuni di essi appaiono coalescere tra loro. Anche in questo caso è possibile osservare una riduzione del ricoprimento superficiale rispetto al ricoprimento del titanio non ossidato (Figura 3.17(b).1), la quale, come prima, viene stimata intorno al 20-30%.

L'immagine STM in Figura 3.17(c).2, relativa a 0.65 MLE, mostra che, al crescere del coverage, i cristalliti osservati in precedenza coalescono dando luogo ad isole più estese di  $\text{TiO}_x$  che tendono a ricoprire in maniera più uniforme la superficie del substrato. Si può notare che queste isole tendono a crescere in estensione indipendentemente dalla presenza di uno step nelle vicinanze: infatti, si possono osservare alcune isole che proseguono sulla terrazza sottostante seguendo il profilo topografico dello step e senza mostrare perturbazioni dovute alla sua presenza. Inoltre, al di sopra delle isole di primo layer, avviene la formazione di isole in gran parte dalla forma triangolare.

---

<sup>4</sup>Come già precisato, 1 MLE rappresenta il coverage di  $\text{TiO}_x$  che corrisponde all'ossidazione di 1 ML di Ti. In altri termini, il coverage espresso in MLE corrisponde al coverage "di partenza" relativo alla deposizione di Ti e non all'effettivo ricoprimento superficiale del film di  $\text{TiO}_x$ .

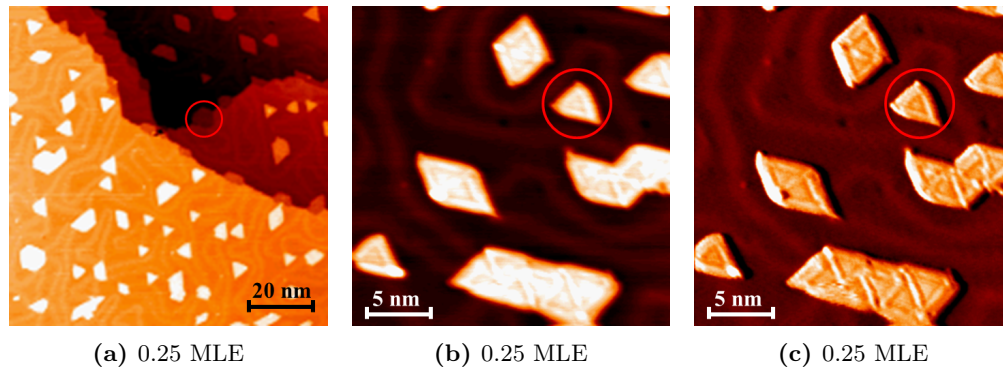


**Figura 3.17:** Immagini STM  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  che mettono a confronto il campione di  $\text{Ti}/\text{Au}(111)$  (immagini a sinistra) e il campione di  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$  (immagini a destra) al coverage corrispondente. (a) 0.25 MLE. (b) 0.35 MLE. (c) 0.65 MLE. (d) 1.5 MLE.

La Figura 3.17(d).2 mostra un'immagine STM relativa a 1.5 MLE. Come risulterà più chiaro da immagini a scala più piccola che verranno mostrate in seguito, la superficie  $\text{Au}(111)$  è quasi interamente ricoperta da un film di  $\text{TiO}_x$  sul quale crescono sia isole triangolari, sia isole più grandi dalla forma irregolare, sia strutture aghiformi come quella visualizzata al centro dell'immagine. Queste ultime sono state osservate molto meno frequentemente rispetto agli altri tipi di struttura e, pertanto, non è stato possibile caratterizzarne la morfologia in maniera più dettagliata.

Nel seguito verranno mostrate delle immagini STM a scala più piccola, con lo scopo di descrivere in modo più dettagliato le caratteristiche morfologiche del campione nelle varie fasi di crescita presentate.

La Figura 3.18(a) mostra un'immagine STM di  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  relativa a 0.25 MLE. A differenza di quanto si osserva nel caso delle isole di Ti, si può notare la presenza di cristalliti di  $\text{TiO}_x$  a contatto con lo step della superficie (come ad esempio quello cerchiato in rosso). Inoltre, in seguito all'ossidazione il bordo degli step tende ad assumere un profilo geometrico più regolare. È possibile osservare che la superstruttura dell' $\text{Au}(111)$  appare distorta. Nelle immagini in Figura 3.18(b) e 3.18(c) questo effetto appare più evidente. L'immagine in Figura 3.18(c) è stata ottenuta dalla 3.18(b) applicando un filtro grafico in grado di evidenziare la corrugazione superficiale. Si può osservare che le creste della superstruttura seguono un percorso disordinato e non più il regolare pattern a zig-zag della *herringbone reconstruction*. Inoltre, è possibile osservare la struttura dei cristalliti: questi hanno forma generalmente poligonale e appaiono costituiti dall'unione di diversi cristalliti triangolari, i cui bordi appaiono più luminosi della parte centrale. Nell'immagine si osservano anche dei cristalliti triangolari isolati (come ad esempio quello cerchiato in rosso), e da un'analisi quantitativa risulta che i lati del triangolo misurano all'incirca 3.5 nm.

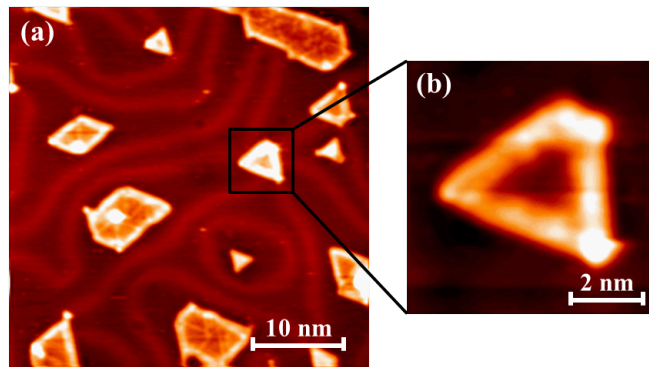


**Figura 3.18:** Immagini STM relative a 0.25 MLE. (a)  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  ( $V = -1.6 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ); il cerchio rosso indica un cristallite a contatto con il bordo di uno step. (b)  $25 \times 25 \text{ nm}^2$  ( $V = -2.1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ); il cerchio rosso indica un cristallite triangolare isolato. (c) Immagine (b) elaborata graficamente per mettere in risalto la corrugazione superficiale.

Tuttavia, è opportuno notare che si possono osservare singoli cristalliti triangolari di diverse dimensioni. Nell'immagine in Figura 3.19(a), ad esempio, si osservano cristalliti triangolari i cui lati misurano  $\sim 5 \text{ nm}$  (come quello nell'ingrandimento in Figura 3.19(b)) e altri più piccoli con lati di  $\sim 2.6 \text{ nm}$ . L'immagine, inoltre, mostra in modo più evidente la distorsione della superstruttura: la formazione delle isole di  $\text{TiO}_x$  per-



turba la ricostruzione superficiale dell' $\text{Au}(111)$  e le creste della superstruttura seguono percorsi che le portano ad evitare e talvolta circondare le isole di ossido. È necessario un commento sul contrasto mostrato da questa immagine: come già osservato, i bordi dei cristalliti triangolari che compongono le isole appaiono solitamente più luminosi rispetto alla zona centrale; tuttavia, tale contrasto appare fortemente accentuato nell'immagine 3.19(a), come si vede anche dall'ingrandimento 3.19(b). Un contrasto simile è stato osservato anche in altre immagini acquisite a bias negativo nell'intorno di  $-1$  V (la 3.19(a) è stata acquisita con  $V = -1.1$  V). A bias positivi, invece, questo tipo di contrasto non è stato mai osservato. Tuttavia, non tutte le immagini acquisite con un bias di circa  $-1$  V presentano questo tipo di contrasto. Quindi, non è possibile affermare con certezza che il manifestarsi di questo effetto sia imputabile esclusivamente al valore negativo del bias nell'intorno di  $-1$  V. L'insolito contrasto osservato potrebbe dipendere anche dallo stato della punta durante la misura. È, infatti, possibile che, durante la misura, l'apice della punta adsorba un atomo o un cluster di una differente specie chimica, come ad esempio un atomo di ossigeno o un cluster di ossido, e che tale cambiamento della struttura dell'apice possa influenzare il contrasto STM.



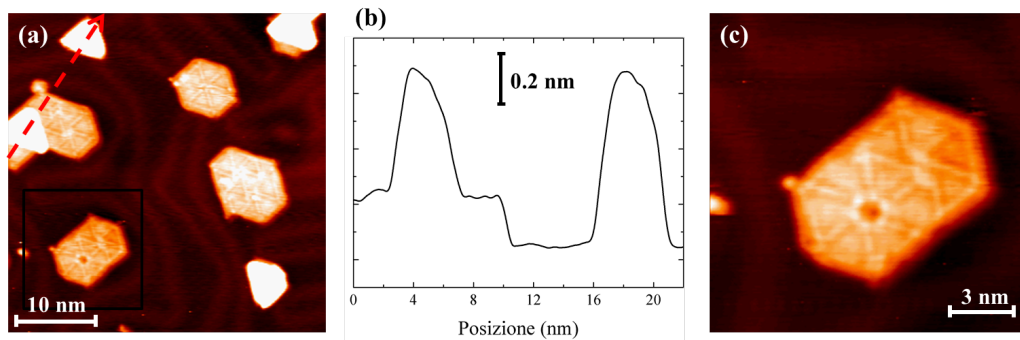
**Figura 3.19:** (a) Immagine STM relativa a 0.25 MLE,  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  ( $V = -1.1$  V,  $I = 0.4$  nA). (b) Ingrandimento,  $7 \times 7 \text{ nm}^2$  ( $V = -0.95$  V,  $I = 0.4$  nA).

A coverage un po' più elevati, intorno a 0.4 MLE, le isole di  $\text{TiO}_x$  assumono un aspetto come quello mostrato nell'immagine STM in Figura 3.20(a). I cristalliti hanno mediamente dimensioni più grandi rispetto a quelli osservati a coverage più bassi: l'area media di un cristallite, infatti, cresce da  $\sim 15 \text{ nm}^2$  a  $\sim 35 \text{ nm}^2$  al crescere del coverage da 0.25 a 0.5 MLE. Inoltre, i cristalliti tendono ad assumere una forma perlopiù esagonale. Come mostra l'immagine 3.20(a), avviene anche la formazione di isole triangolari. Le osservazioni sperimentali effettuate suggeriscono che tali isole non crescono mai direttamente sulla superficie del substrato. Qualche dubbio può sorgere, con riferimento all'immagine 3.20(a), circa l'isola triangolare in alto a sinistra e quella in basso a destra. Tuttavia, alla luce di misure dell'altezza delle varie isole, è lecito ipotizzare che le due isole triangolari in questione crescano ciascuna sopra un'isola di primo layer come nel caso delle altre due isole triangolari visualizzate nell'immagine. Infatti, sulla base di misure effettuate su diverse immagini, l'altezza media dei cristalliti poligonali, per valori di bias nell'intorno di 1 V, è di  $0.19 \pm 0.01$  nm, mentre l'altezza delle isole triangolari, misurata rispetto alle isole di primo layer su cui crescono e per bias intorno a 1 V, è di  $0.45 \pm 0.02$  nm. Pertanto, il profilo topografico in Figura 3.20(b) supporta l'ipotesi che l'isola triangolare in alto a sinistra cresca su un'isola di primo layer alta

poco meno di 0.2 nm.

È importante sottolineare che le isole triangolari di secondo layer osservate, ad esempio, nell'immagine 3.20(a) sono diverse dalle isole triangolari che si osservano nell'immagine 3.18(b) o 3.19(a). Le prime hanno dimensioni più grandi (i lati misurano mediamente 5 nm e l'altezza 0.45 nm) delle seconde, che, come già osservato, rappresentano le unità triangolari di cui sono costituiti i cristalliti poligonali in Figura 3.20(a). Pertanto, le isole triangolari di secondo layer rappresentano una fase diversa da quella rappresentata dai cristalliti poligonali. Più avanti, con l'ausilio di ulteriori immagini, si tornerà a discutere della struttura delle isole della fase triangolare e di quella delle altre fasi che vengono osservate per i diversi coverage analizzati.

Per quanto riguarda i cristalliti poligonali, la Figura 3.20(c) mostra un ingrandimento dell'immagine 3.20(a) che permette di osservare con maggior dettaglio la struttura di un cristallite: le unità triangolari si uniscono in modo da formare una struttura esagonale simile a una girandola (nel caso raffigurato si osservano due di questi esagoni che condividono alcuni cristalliti triangolari). Da un punto di vista qualitativo, tale struttura è comune a diversi ossidi nanostrutturati supportati da substrati metallici fcc-(111) ed è stata riportata in vari lavori di letteratura [38, 40, 42, 56]. Essa viene solitamente chiamata *pinwheel* o *wagon-wheel*<sup>5</sup>.

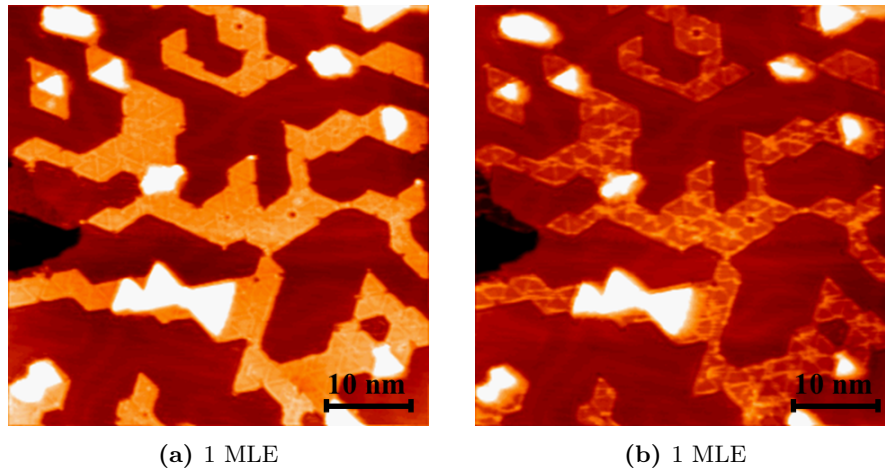


**Figura 3.20:** (a) Immagine STM relativa a 0.4 MLE,  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  ( $V=0.7 \text{ V}$ ,  $I=0.4 \text{ nA}$ ). (b) Profilo topografico lungo la freccia in (a). (c) Ingrandimento,  $15 \times 15 \text{ nm}^2$  ( $V=0.7 \text{ V}$ ,  $I=0.4 \text{ nA}$ .)

Al crescere del coverage i cristalliti poligonali, ovvero le isole della fase pinwheel, coalescono e tendono a formare uno strato continuo di  $\text{TiO}_x$ .

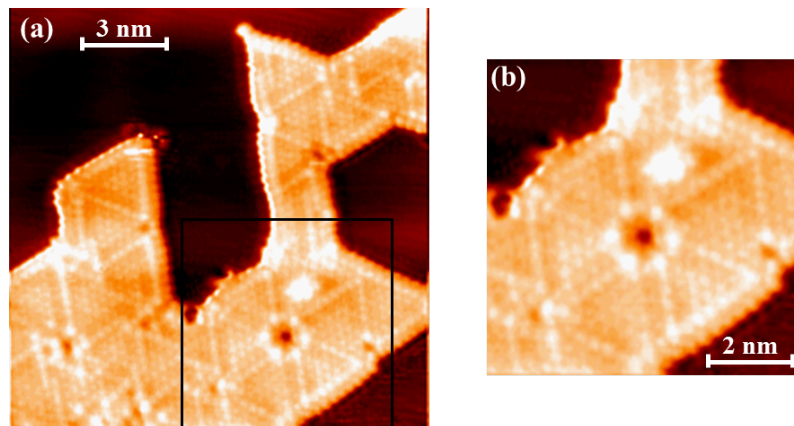
L'immagine STM in Figura 3.21(a), relativa a 1 MLE, mostra tale coalescenza. Al di sopra del layer di pinwheel si osserva la formazione di isole della fase triangolare e di alcuni cluster dall'aspetto amorfo. Questa immagine è stata acquisita con un bias pari a 0.9 V. La Figura 3.21(b) mostra, invece, la stessa porzione di superficie acquisita a bias opposto ( $-0.9 \text{ V}$ ). L'immagine presenta un contrasto simile a quello mostrato dall'immagine 3.19(a): i bordi dei cristalliti triangolari che compongono la pinwheel appaiono luminosi, mentre la loro parte centrale risulta depressa. La differenza d'altezza è di circa  $0.9 \text{ \AA}$ . Come osservato in precedenza, non si ha sufficiente evidenza sperimentale per sostenere che la differenza di contrasto tra l'immagine 3.21(a) e la 3.21(b) sia dovuta al cambio di bias e non è possibile escludere che questo effetto non sia correlato allo stato della punta durante la misura.

<sup>5</sup>Si faccia riferimento alle Sezioni 2.3.4 per approfondimenti



**Figura 3.21:** Immagini STM relative a 1 MLE. (a)  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  ( $V=0.9 \text{ V}$ ,  $I=0.5 \text{ nA}$ ). (b)  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  ( $V=-0.9 \text{ V}$ ,  $I=0.5 \text{ nA}$ )

La Figura 3.22(a) rappresenta un ingrandimento dell'immagine 3.21(a) che mostra, a risoluzione atomica, una porzione del film di pinwheel. In Figura 3.22(b) viene messa in evidenza la caratteristica forma esagonale che contraddistingue questa fase. Come risulterà più chiaro in seguito, a coverage più elevati il film di pinwheel si estende in modo più uniforme sulla superficie del substrato e la struttura esagonale raffigurata si ripete lungo il film con una certa periodicità.

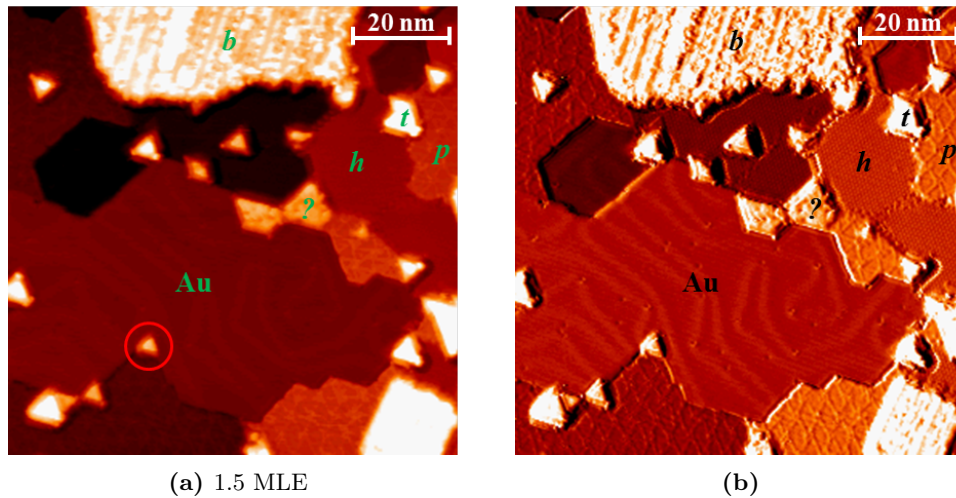


**Figura 3.22:** (a) Immagine STM a risoluzione atomica della fase pinwheel, 1 MLE,  $15 \times 15 \text{ nm}^2$  ( $V=1.5 \text{ V}$ ,  $I=0.4 \text{ nA}$ ). (b) Ingrandimento del riquadro in (a) in cui viene mostrata la caratteristica struttura esagonale a “girandola” della pinwheel.

Al crescere del coverage si osserva la formazione di nuove fasi di  $\text{TiO}_x$ . La Figura 3.23(a) mostra un'immagine STM relativa a 1.5 MLE che permette di identificare tutte le fasi che è stato possibile osservare e caratterizzare. La superficie del substrato viene indicata in figura con il simbolo Au e le fasi di  $\text{TiO}_x$  osservate sono quattro<sup>6</sup>: la fase pinwheel (lettera *p*), la fase triangolare (*t*), la fase honeycomb (*h*), la fase “a binari” (*b*). La stessa immagine STM è stata elaborata graficamente (Figura 3.23(b)) al fine di

<sup>6</sup>Si faccia riferimento alle Sezioni 2.3.4 e 2.4.2 per una descrizione di alcune di queste fasi.

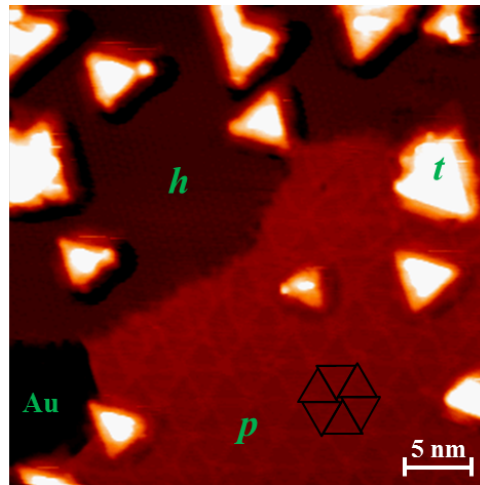
mettere in risalto la corrugazione superficiale delle diverse fasi e di identificare anche le zone che il contrasto dell'immagine 3.23(a) non consente di osservare. In Figura 3.23(b) si possono osservare due isole a binari (in alto e in basso a destra) e diverse isole triangolari, che crescono sia sullo strato di pinwheel, sia su quello di honeycomb, sia nelle zone di confine con la superficie di Au (cerchio rosso in Figura 3.23(a)). Si osserva, inoltre, la formazione sulla pinwheel di una struttura non bene identificata (indicata con un punto interrogativo) che potrebbe rappresentare le prime fasi di crescita di un'isola triangolare o di un'isola a binari. Nel seguito le singole fasi verranno analizzate in maniera più approfondita, anche con l'ausilio di immagini a risoluzione atomica.



**Figura 3.23:** (a) Immagine STM relativa a 1.5 MLE,  $70 \times 70 \text{ nm}^2$  ( $V=0.8 \text{ V}$ ,  $I=0.4 \text{ nA}$ ). Au = oro,  $p$  = pinwheel,  $t$  = triangolare,  $h$  = honeycomb,  $b$  = binari,  $?$  = struttura non identificata. (b) Immagine (a) elaborata graficamente per mettere in risalto la corrugazione superficiale e la morfologia delle diverse fasi.

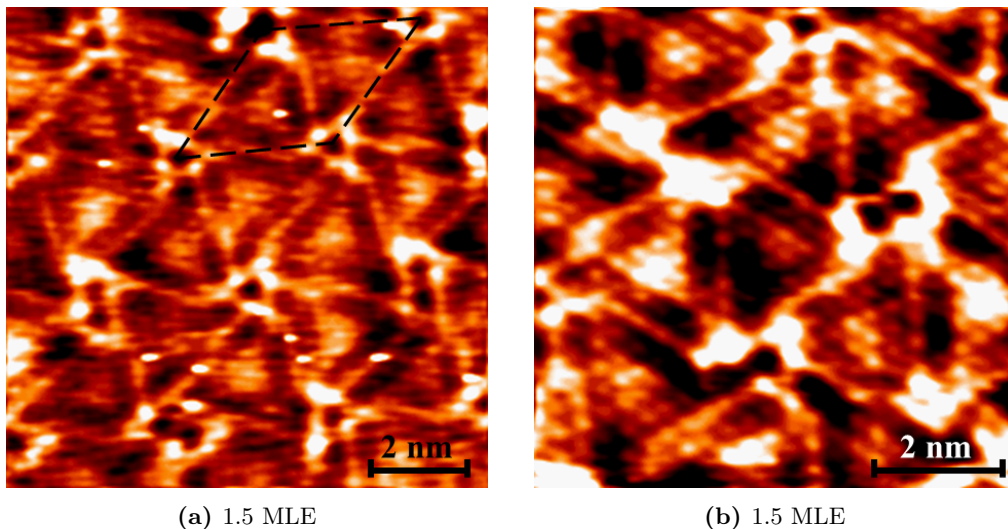
L'immagine STM in Figura 3.24 mostra la coesistenza delle fasi pinwheel, honeycomb e triangolare. Nella figura è stata disegnata (in nero) la caratteristica forma esagonale “a girandola” che contraddistingue la pinwheel.

Come anticipato, la fase pinwheel, per coverage intorno a 1.5 MLE, si presenta come un film che si estende in modo piuttosto regolare sulla superficie del substrato. Dalle immagini analizzate, l'altezza del film rispetto al substrato risulta essere di  $0.2 \pm 0.01 \text{ nm}$  ed è, quindi, comparabile con l'altezza delle isole di pinwheel ( $0.19 \pm 0.01 \text{ nm}$ ) descritte in precedenza. La Figura 3.25(a) mostra un'immagine a risoluzione atomica di un'area di dimensioni  $15 \times 15 \text{ nm}^2$  del film di pinwheel. La struttura geometrica di questa fase fa sì che i centri delle strutture esagonali di cui è composta si distribuiscano sulla superficie con una determinata periodicità. In altri termini, il reticolo costituito da tali siti rappresenta una superstruttura periodica avente simmetria esagonale, la cui cella unitaria è disegnata in figura (linea tratteggiata). La periodicità misurata dalle immagini STM risulta essere di  $3.2 \pm 0.15 \text{ nm}$ . La distanza interatomica, invece, risulta essere di  $3.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , e non presenta variazioni rispetto al fatto che la misura sia effettuata sui bordi dei triangoli o sulla loro parte interna. Dal momento che l'immagine è stata acquisita a bias positivo ( $0.1 \text{ V}$ ) si ritiene, seguendo l'interpretazione comunemente più accettata [23], che il contributo dominante alla corrente di tunnel



**Figura 3.24:** Immagine STM relativa a 1.5 MLE,  $35 \times 35 \text{ nm}^2$  ( $V=0.8 \text{ V}$ ,  $I=0.4 \text{ nA}$ ).

sia dovuto al tunneling elettronico dagli stati occupati della punta agli stati vuoti  $3d$  degli atomi di Ti. Pertanto, la corrugazione atomica visibile nell'immagine è legata alla LDOS degli stati  $3d$  localizzati sui siti atomici di Ti. Secondo questa interpretazione, a bias positivo non è possibile ottenere informazioni circa la posizione dei siti atomici occupati dagli atomi di ossigeno. Le immagini della pinwheel che sono state acquisite a bias negativo, tuttavia, non presentano una risoluzione tale da consentire di fare ipotesi sulla posizione degli atomi di ossigeno. In seguito verrà discussa la struttura della pinwheel, facendo riferimento alle diverse interpretazioni proposte in letteratura e, in particolare, al modello strutturale basato sulla formazione di una figura di Moiré.



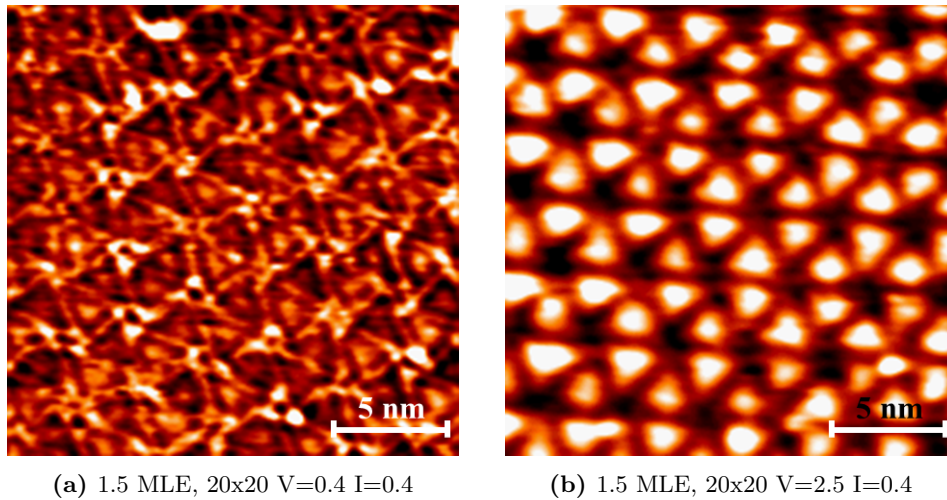
(a) 1.5 MLE

(b) 1.5 MLE

**Figura 3.25:** Immagini a risoluzione atomica della pinwheel. (a) 1.5 MLE,  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  ( $V=0.1 \text{ V}$ ,  $I=1.5 \text{ nA}$ ). (b) 1.5 MLE,  $7.5 \times 7.5 \text{ nm}^2$  ( $V=0.1 \text{ V}$ ,  $I=1.6 \text{ nA}$ ).

Un interessante effetto si manifesta per valori di bias positivi e piuttosto elevati ( $\sim 2.5 \text{ V}$ ). La Figura 3.26 mostra il confronto tra un'immagine STM del film di pinwheel acquisita con  $V = 0.4 \text{ V}$  (Figura 3.26(a)) e un'immagine della pinwheel acquisita

con  $V = 2.5 \text{ V}$  (Figura 3.26(b)). Come è evidente, le due immagini, pur raffigurando la stessa fase, presentano un aspetto molto differente. L'immagine 3.26(b), infatti, mostra un contrasto insolito: si può riconoscere la simmetria esagonale che caratterizza la pinwheel, ma in questo caso i bordi dei triangoli e il centro della cella esagonale appaiono molto scuri, mentre la parte interna dei triangoli appare molto luminosa e omogenea. Non è chiaro per quale ragione di natura elettronica si manifesti questo tipo di dipendenza del contrasto della pinwheel dal bias applicato. È opportuno notare che questo effetto è stato osservato anche nel caso della fase pinwheel di  $\text{VO}_x$  su  $\text{Pd}(111)$  [42].

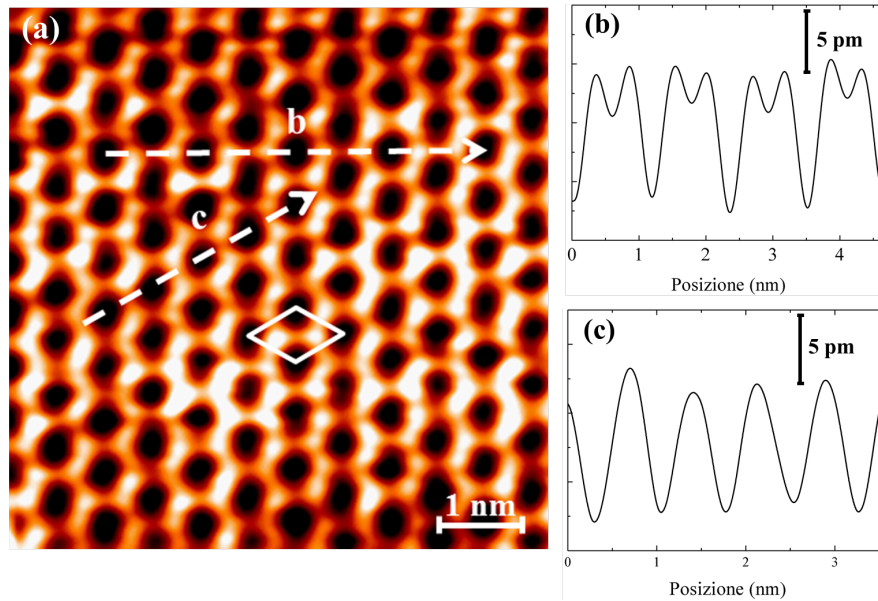


**Figura 3.26:** Immagini STM della pinwheel, 1.5 MLE. (a)  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  ( $V=0.4 \text{ V}$ ,  $I=0.4 \text{ nA}$ ). (b)  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  ( $V=2.5 \text{ V}$ ,  $I=0.4 \text{ nA}$ ).

La Figura 3.27(a) mostra un'immagine a risoluzione atomica della fase honeycomb. Così come la pinwheel, anche la honeycomb è una nanostruttura comune a diversi film di ossidi supportati da substrati metallici fcc-(111) ed è stata riportata e discussa in vari lavori presenti in letteratura<sup>7</sup> [38, 40, 42, 43, 56]. Da un punto di vista morfologico, questa fase si presenta come un film avente altezza, rispetto al substrato, di  $0.09 \pm 0.01 \text{ nm}$ . Come si osserva in Figura 3.27(a), il film di honeycomb presenta una struttura reticolare “a nido d’ape” avente simmetria esagonale. La cella unitaria della superstruttura è disegnata in figura e la periodicità misurata dalle immagini STM è di  $6.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Tale periodicità è mostrata dal profilo in Figura 3.27(b), che consente inoltre di misurare una corrugazione di  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ . Il profilo in Figura 3.27(c), invece, è stato acquisito lungo la linea tratteggiata “b” in Figura 3.27(a) e consente di misurare la distanza interatomica: si ottiene il valore di  $4.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Come nel caso precedente riguardante la pinwheel, si suppone che a bias positivo tale misura rappresenti la distanza tra due atomi di Ti.

In Figura 3.28(a) l'immagine STM 3.24 è stata elaborata al fine di mettere in risalto la corrugazione superficiale. In questo modo è più agevole osservare la differenza di orientazione tra la honeycomb e la superstruttura della pinwheel. L'angolo  $\phi$  illustrato in figura, che rappresenta l'orientazione relativa tra i due super-reticoli, risulta

<sup>7</sup>Alcuni dei quali sono discussi brevemente nel Capitolo 2.

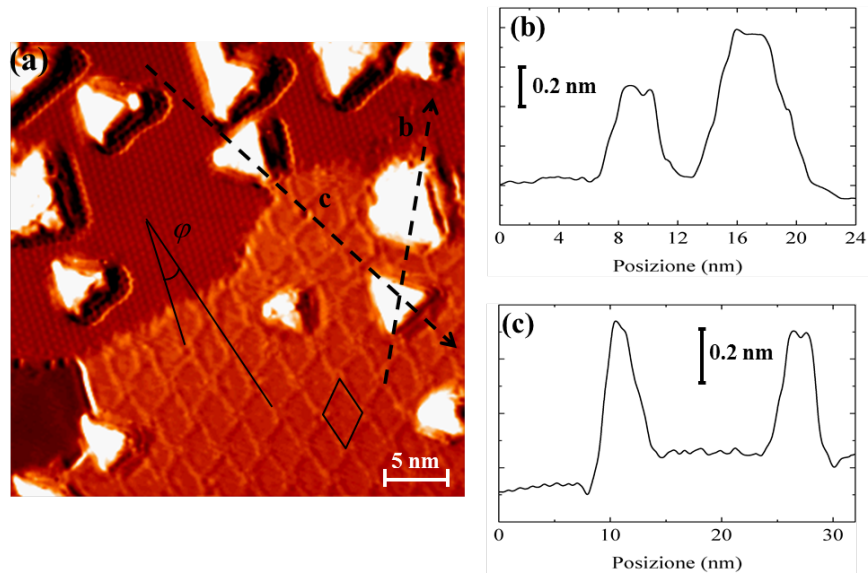


**Figura 3.27:** (a) Immagine a risoluzione atomica della honeycomb, 1.5 MLE,  $7 \times 7 \text{ nm}^2$  ( $V=0.6 \text{ V}$ ,  $I=0.2 \text{ nA}$ ). (b) Profilo topografico lungo la freccia “b”. (c) Profilo topografico lungo la freccia “c”.

essere di  $19^\circ \pm 1^\circ$ . Si osservi, inoltre, che la Figura 3.28(a) mette in luce il fatto che la honeycomb viene visualizzata in quest’immagine con un contrasto inverso rispetto a quello che presenta solitamente a bias positivi (ovvero quello in Figura 3.27(a)). Questo effetto è stato osservato solo nell’immagine in questione, quindi, sebbene non sia chiaro a cosa sia dovuto, potrebbe essere attribuito allo stato dell’apice della punta durante la scansione.

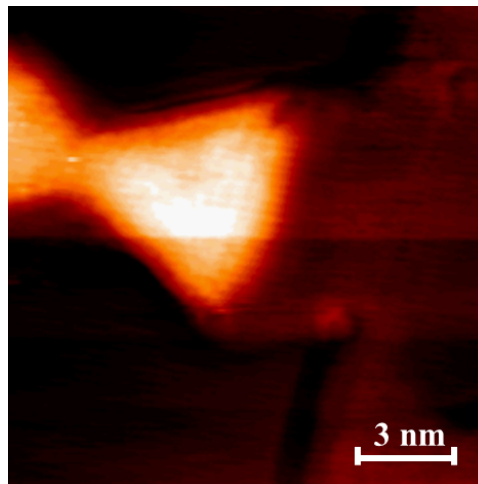
Per quanto riguarda la fase triangolare, è stato osservato in precedenza, con riferimento a coverage inferiori a 1 MLE, che l’altezza di un’isola è generalmente di circa 0.45 nm e i suoi lati misurano circa 5 nm. Tuttavia, al crescere del coverage, si possono osservare isole dalle dimensioni maggiori. Un esempio è fornito dalle immagini in Figura 3.24 e 3.28(a). Il profilo in Figura 3.28(b) è relativo alla corrispondente freccia tratteggiata in Figura 3.28(a) e mostra l’altezza di due isole della fase triangolare che crescono sulla pinwheel. Dalle misure risulta che l’isola di dimensioni maggiori è alta circa 0.75 nm, mentre l’altra è alta circa 0.45 nm (entrambi i dati sono ottenuti rispetto al film di pinwheel). Inoltre, osservando la Figura 3.28(a), che, come già precisato, è stata ottenuta dall’immagine 3.24 accentuando la corrugazione, si nota che le isole della fase triangolare sembrano essere costituite da diversi strati. Ciò suggerisce l’ipotesi che le isole di dimensioni maggiori (di altezza  $\sim 0.7\text{-}0.75 \text{ nm}$ ) siano composte da un strato in più (alto  $\sim 0.25\text{-}0.3 \text{ nm}$ ) rispetto alle isole di altezza pari a circa 0.45 nm.

Misurando l’altezza delle isole triangolari che crescono sulla honeycomb, si ottengono, tuttavia, dei risultati diversi. Infatti, da diverse immagini analizzate, risulta che le isole che crescono sulla honeycomb hanno un’altezza, rispetto al film di honeycomb, di circa 0.6 nm (si veda il profilo in Figura 3.28(c)). Non è chiaro come giustificare questa discrepanza e, in generale, in mancanza di immagini ad elevata risoluzione, non è possibile ipotizzare un modello strutturale per la fase triangolare che giustifichi i risultati



**Figura 3.28:** (a) Immagine in Figura 3.24 elaborata graficamente per mettere in risalto la corrugazione superficiale. La cella unitaria della superstruttura della pinwheel è disegnata in nero.  $\phi$  è l'angolo compreso tra la direzione di periodicità della honeycomb e la direzione di periodicità della superstruttura della pinwheel. (b) Profilo topografico lungo la freccia “b”. (c) Profilo topografico lungo la freccia “c”.

sperimentali ottenuti. Un ingrandimento di un'isola della fase triangolare è riportato in Figura 3.29. La superficie dell'isola mostra una certa corrugazione che, in base a un'analisi della rugosità, risulta essere in media di  $0.2 \text{ \AA}$ .

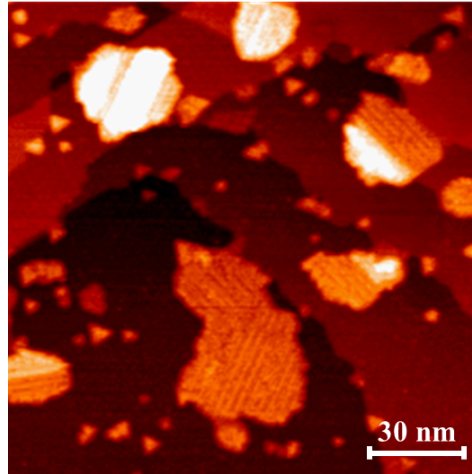


**Figura 3.29:** Immagine STM di un'isola triangolare, 1 MLE,  $15 \times 15 \text{ nm}^2$  ( $V=0.2 \text{ V}$ ,  $I=0.1 \text{ nA}$ ).

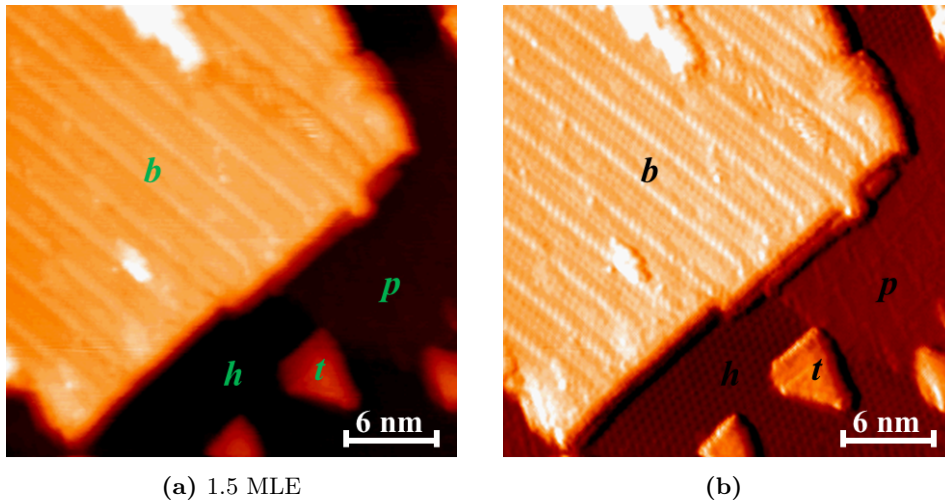
Come si osserva nell'immagine in Figura 3.30 (1.5 MLE), generalmente la fase a binari si presenta sotto forma di isole di dimensioni relativamente grandi (20-40 nm in termini di dimensione lineare media) la cui struttura è costituita da diversi strati,



ciascuno dei quali ha un'altezza di circa 0.25 nm. Le righe parallele che si osservano sulla superficie delle isole possono seguire direzioni diverse, orientate tra loro in modo da formare angoli di  $\pm 60^\circ$ , e diversi domini di orientazione possono coesistere in una stessa isola. L'immagine STM in Figura 3.31(a), relativa a 1.5 MLE, mostra la coesistenza delle quattro fasi osservate. In Figura 3.31(b) la stessa immagine è stata elaborata graficamente per mettere meglio in luce la morfologia delle diverse fasi. Come si può osservare nell'immagine in Figura 3.31(b), la direzione delle righe della fase a binari è perpendicolare alla direzione di periodicità della fase honeycomb.

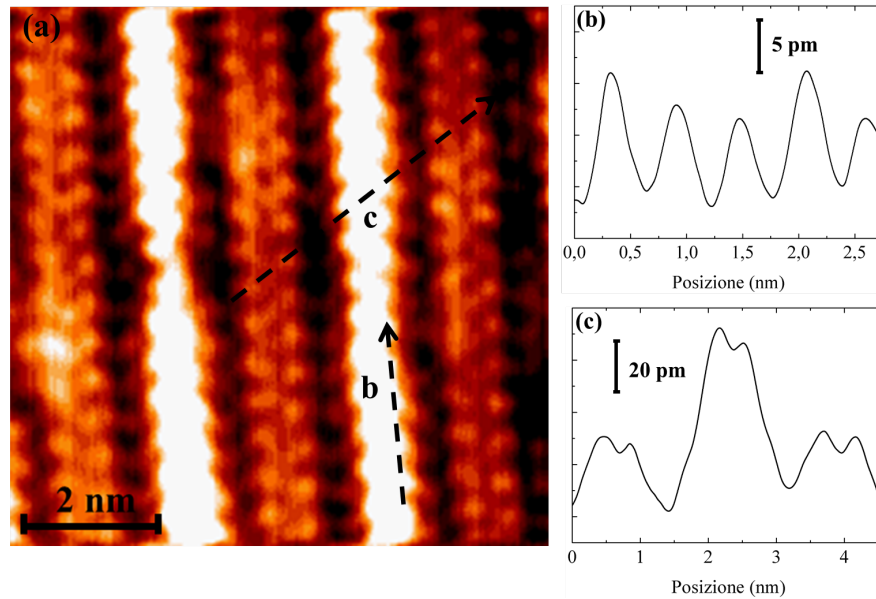


**Figura 3.30:** Immagine STM  $150 \times 150 \text{ nm}^2$  che mostra diverse isole della fase a binari. 1.5 MLE, ( $V = -0.4 \text{ V}$ ,  $I = 0.25 \text{ nA}$ ).



**Figura 3.31:** (a) Immagine STM che mostra le quattro fasi osservate. 1.5 MLE,  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  ( $V = 0.6 \text{ V}$ ,  $I = 0.7 \text{ nA}$ ). (b) Immagine (a) elaborata graficamente per mettere in risalto la corrugazione superficiale.

La Figura 3.32(a) mostra un'immagine a risoluzione atomica della fase a binari. Le "righe", sia quelle luminose sia quelle più scure, sono in realtà costituite da due file parallele di atomi. La distanza interatomica lungo ogni fila è di  $5.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$  (Figura



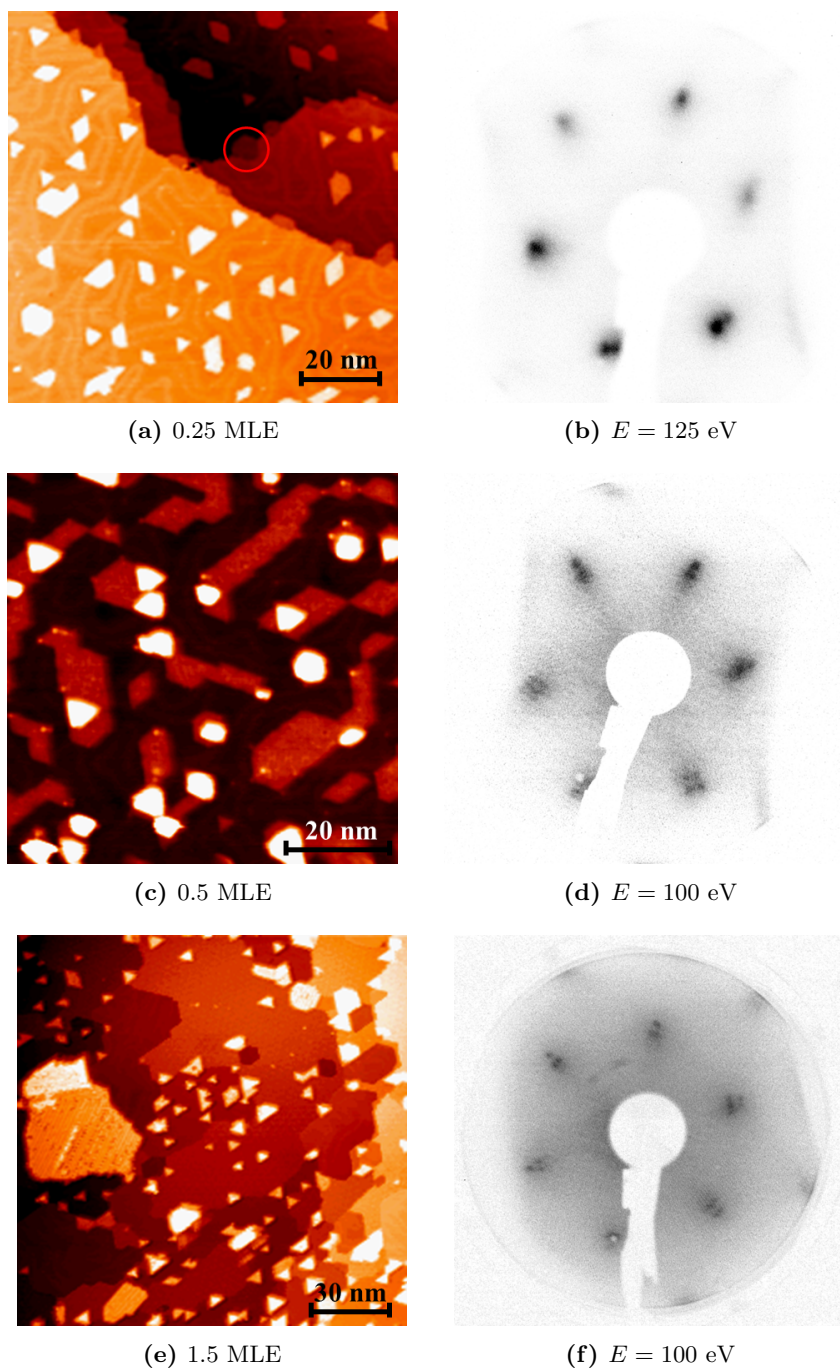
**Figura 3.32:** (a) Immagine a risoluzione atomica della fase a binari, 1.5 MLE,  $8 \times 8 \text{ nm}^2$  ( $V=0.7 \text{ V}$ ,  $I=0.5 \text{ nA}$ ). (b) Profilo topografico lungo la freccia “b”. (c) Profilo topografico lungo la freccia “c”.

3.32(b)).

Oltre alle misurazioni STM riportate, è stata eseguita un’analisi sperimentale del sistema tramite diffrazione elettronica a basse energie (LEED, *Low-Energy Electron Diffraction*). Tale tecnica impiega come sonda un fascio di elettroni incidente, ad una determinata energia, sulla superficie del campione e consiste nel rivelare, su uno schermo a fosfori, gli elettroni diffratti. Gli spot di diffrazione visualizzati nell’immagine LEED ottenuta rappresentano i punti del reticolo reciproco della superficie del campione. Pertanto, tramite questa tecnica è possibile ottenere informazioni sulla struttura cristallina della superficie. In Figura 3.33 vengono mostrate le immagini LEED ottenute a diversi coverage insieme ad un immagine STM di riferimento per il coverage corrispondente.

La Figura 3.33(b) mostra l’immagine LEED ottenuta per un coverage di 0.25 MLE. A questo coverage si osservano isole della fase pinwheel e una percentuale trascurabile di isole della fase triangolare. Il pattern LEED ottenuto non presenta differenze significative rispetto al pattern LEED della superficie  $\text{Au}(111)$  pulita, il quale presenta sei spot ai vertici di un esagono regolare. La Figura 3.33(d) mostra l’immagine LEED ottenuta per un coverage di 0.5 MLE. La dimensione delle isole di pinwheel cresce ulteriormente e alcune isole coalescono. In questo caso si può notare che alcuni spot sembrano essere duplici. Infine, nell’immagine LEED relativa a 1.5 MLE (Figura 3.33(f)), si può osservare, vicino agli spot ai vertici dell’esagono, attribuibili al substrato, la presenza di due punti “satellite”. A questo coverage, si osserva un elevato ricoprimento della superficie del substrato da parte del  $\text{TiO}_x$  e si osserva la coesistenza di quattro fasi differenti: la fase pinwheel, la fase triangolare, la fase honeycomb e la fase a binari.

In conclusione di questo paragrafo, va aggiunto il fatto che sono state effettuate



**Figura 3.33:** Immagini LEED a diversi coverage. A sinistra le immagini STM di riferimento per il coverage considerato.

anche delle misurazioni di spettroscopia Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*) per i diversi coverage investigati. Questa tecnica, che consiste nel rilevare gli elettroni emessi per effetto Auger in seguito all'eccitazione prodotta da un fascio elettronico incidente sulla superficie, consente, in linea di principio, di ottenere informazioni circa il rapporto stechiometrico tra O e Ti<sup>8</sup> delle diverse fasi osservate (come fatto da Wu *et al.* [56]). Tuttavia, negli spettri acquisiti, i picchi AES relativi al titanio (380 eV (LMM), 413 eV (LMV)) e all'ossigeno (492 eV (KLL), 510 eV (KLL)) sono distinguibili dal rumore di fondo solo per coverage elevati ( $\sim 1.5$  MLE). A questi coverage, però, si osserva la coesistenza di diverse fasi di TiO<sub>x</sub> che contribuiscono, in misura diversa, al segnale AES rilevato. Pertanto, non è stato possibile determinare la stechiometria delle singole fasi osservate.

### 3.2.2 Discussione

I risultati sperimentali riportati nel paragrafo precedente dimostrano che, per coverage non superiori a 1 MLE, la crescita del film di TiO<sub>x</sub> sulla superficie Au(111) porta alla formazione di due fasi: la fase pinwheel e la fase triangolare. Per coverage nell'intorno di 0.2 MLE si osserva solo la fase pinwheel, mentre a partire da circa 0.4 MLE si osserva anche la fase triangolare. La pinwheel si presenta, inizialmente, sotto forma di isole poligonali costituite dall'unione di cristalliti triangolari. La presenza di tali isole perturba la ricostruzione superficiale dell' Au(111) inducendo la distorsione della superstruttura. La dimensione dei cristalliti di pinwheel aumenta al crescere del coverage: l'area media di un cristallite, infatti, cresce da 15 nm<sup>2</sup> a 35 nm<sup>2</sup> al crescere del coverage da 0.25 a 0.5 MLE. L'altezza media dei cristalliti rispetto al substrato è, per bias nell'intorno di 1 V, di circa 0.2 nm e non subisce variazioni rispetto al coverage. È stato alcune volte osservato, a bias negativo, un tipo di contrasto che tende a deprimere la parte interna dei cristalliti triangolari che compongono la pinwheel rispetto ai loro bordi (Figure 3.19 e 3.21(b)). Tuttavia, come spiegato nel paragrafo precedente, non si ha sufficiente evidenza sperimentale per affermare che questo effetto sia direttamente correlato al valore del bias applicato. Per coverage di circa 0.4 MLE si osserva la formazione di isole triangolari sui cristalliti di pinwheel. Tali isole hanno generalmente un'altezza media, rispetto all'isola di pinwheel su cui crescono, di 0.45 nm e i loro lati misurano circa 5 nm.

Da un punto di vista qualitativo, gli aspetti morfologici descritti in questo range di coverage sono comparabili a quanto riportato da Biener *et al.* [53]. In quel lavoro, infatti, dopo aver esposto il campione a  $\sim 10000$  L di ossigeno e averlo sottoposto ad annealing alla temperatura di 900 K, viene riportata l'osservazione di isole di TiO<sub>x</sub> dalla forma esagonale o triangolare<sup>9</sup>. Come nel nostro caso, viene osservata la distorsione della superstruttura e la presenza di isole anche a contatto con il bordo degli step della superficie. Inoltre, si afferma che, al crescere del coverage, la dimensione lineare media delle isole aumenta. Tuttavia, da un punto di vista quantitativo, vanno evidenziate alcune differenze. Secondo Biener *et al.* l'altezza delle isole triangolari è di  $\sim 0.6$ - $0.8$  nm a 0.25 MLE e raggiunge i 2.4 nm a 0.5 MLE. L'altezza delle isole esagonali, invece, mostra una dipendenza dal bias: essa varia da 0.15 nm con  $V = -1.5$  V a 0.3 nm con  $V = 2.5$  V.

<sup>8</sup>Si intende il numero medio di atomi di O per atomo di Ti.

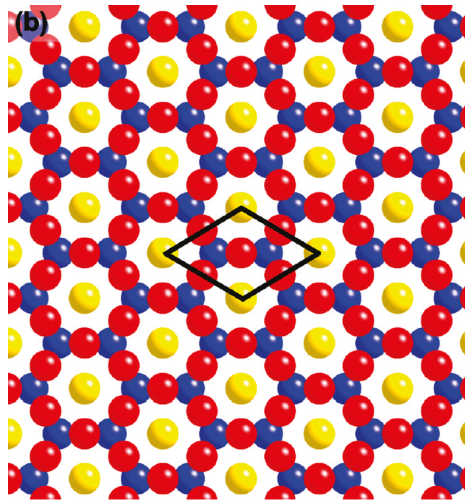
<sup>9</sup>Si veda la Sezione 2.4.2 per una descrizione più approfondita dei metodi di preparazione utilizzati e dei risultati ottenuti nei lavori di letteratura citati in questo paragrafo

È opportuno osservare che il metodo di preparazione del campione impiegato da Biener *et al.* è simile a quello impiegato nel nostro caso: il campione viene ottenuto depositando il titanio a temperatura ambiente, quindi, sempre a temperatura ambiente, viene esposto ad ossigeno e, infine, viene sottoposto ad annealing. Tuttavia, l'esposizione ad ossigeno è di circa 10000 L, mentre nel nostro caso è di circa 500 L. È lecito supporre che le differenze nel metodo di ossidazione possano giustificare l'osservazione di risultati sperimentali differenti. Infatti, in generale, il metodo di preparazione influisce fortemente sulle proprietà morfologiche del campione, in quanto i meccanismi fisici legati alla crescita e i fattori cinetici che la caratterizzano variano in base alla procedura di ossidazione impiegata. Inoltre, la crescita e la morfologia delle nanostrutture di ossido sono influenzate dai parametri sperimentali del particolare metodo adottato, quali, ad esempio, la temperatura del campione durante l'esposizione ad ossigeno, la pressione dell'ossigeno, la durata dell'esposizione, la temperatura e la durata dell'annealing, la velocità con cui vengono raggiunte tali temperature.

Questa osservazione vale anche nel caso in cui si vogliano confrontare i risultati sperimentali ottenuti con quelli riportati da Potapenko *et al.* [54]. In quel caso, il metodo di preparazione consiste nell'ossidazione di una lega superficiale Ti-Au in cui il campione, alla temperatura di 900 K, viene esposto a circa 500 L di ossigeno. In accordo con quanto ottenuto nel nostro caso, viene osservata, in seguito all'ossidazione, una riduzione del ricoprimento del 35%. La maggior parte dei cristalliti osservati è costituita da una base strutturale alta 0.6 nm sopra la quale crescono diversi strati, ciascuno dei quali alto circa 0.23 nm. Quest'ultimo dato porta gli autori ad identificare tali cristalliti come nanostrutture di rutile aventi il piano (100) parallelo alla superficie del substrato. Nel nostro caso, l'unica fase osservata che presenta delle analogie strutturali con i cristalliti osservati da Potapenko *et al.* è la fase triangolare, dal momento che le isole appaiono costituite da strati sovrapposti. Tuttavia, non si ha sufficiente evidenza sperimentale per stabilire una corrispondenza tra le isole della fase triangolare e i cristalliti osservati da Potapenko *et al.* e, in mancanza di immagini a risoluzione atomica della fase triangolare, non è possibile sviluppare un modello in grado di fornirne un'interpretazione strutturale.

Il metodo di preparazione impiegato nel nostro caso è diverso anche da quello utilizzato nel lavoro di Wu *et al.* [56], il quale consiste nel depositare il Ti a temperatura ambiente e sottoporre il campione ad annealing a 900 K per 30 minuti in presenza di ossigeno alla pressione di  $10^{-8}$  mbar (equivalente a un'esposizione di circa 20 L). Le osservazioni STM riportate da Wu *et al.* dimostrano che, in ordine crescente di coverage la prima fase osservata è la honeycomb, successivamente si osserva la formazione delle isole triangolari, e, per coverage intorno a 1 MLE, coesistono la fase honeycomb, la fase triangolare e la fase pinwheel. Per coverage ancora più elevati (1.5-2 MLE), le isole triangolari crescono ulteriormente fino a coalescere e ha inizio la formazione di isole triangolari di secondo layer. Nel nostro caso, invece, come già osservato, la prima fase osservata, in ordine crescente di coverage, è la pinwheel. Successivamente, si osserva la crescita di isole triangolari sulle isole di pinwheel. Al crescere del coverage le isole di pinwheel coalescono e tendono a formare un film uniforme sul quale crescono isole triangolari. A coverage di circa 1.5 MLE, si osserva la coesistenza di quattro fasi: la pinwheel, la triangolare, la honeycomb e la fase a binari. Quest'ultima non viene osservata in nessuno dei lavori di letteratura sopracitati.

Per quanto riguarda la fase honeycomb, nel lavoro di Wu *et al.* [56] viene proposto il

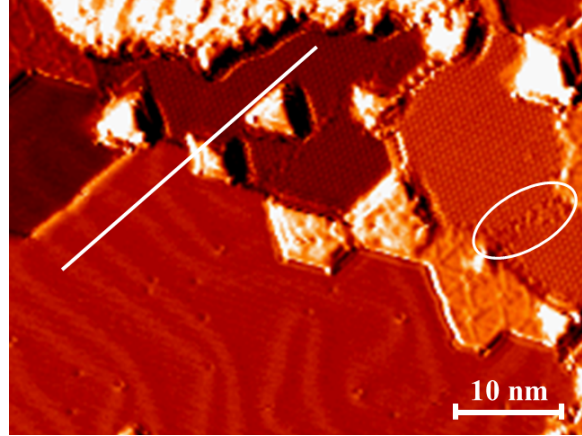


**Figura 3.34:** Modello atomico della honeycomb. Giallo = Au, blu = Ti, rosso = O. [56]

modello strutturale illustrato schematicamente in Figura 3.34. Sulla base del fatto che la misura della periodicità riportata in quel lavoro è di  $5.9 \pm 0.3 \text{ \AA}$  e che la periodicità del substrato lungo la direzione  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  è di  $2.88 \text{ \AA}$ , nel modello proposto la cella unitaria è allineata alle direzioni cristallografiche del substrato e la superstruttura cui dà luogo rappresenta un ricostruzione  $(2 \times 2)$  del reticolo esagonale  $\text{Au}(111)$ - $(1 \times 1)$ . La distanza interatomica tra due atomi di Ti adiacenti, lungo la direzione  $\langle 11\bar{2} \rangle$ , nel caso di Wu *et al.* risulta essere di circa  $3.3 \text{ \AA}$ . Nel nostro caso, invece, tale distanza, misurata dal profilo in Figura 3.27(b), risulta essere di  $4.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , mentre la periodicità della cella unitaria, misurata dal profilo in Figura 3.27(c), risulta essere di  $6.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Tuttavia, è opportuno considerare che questi dati sono molto probabilmente affetti da un'incertezza maggiore, legata alla presenza di un effetto di *drift* durante l'acquisizione dell'immagine in Figura 3.27(a) che può alterare la misura delle distanze effettuata sull'immagine stessa. Sulla base dei dati ricavati, e, in particolare, del dato sulla periodicità della cella unitaria, si può dedurre che la struttura reticolare della honeycomb non costituisce una esatta superstruttura  $(2 \times 2)$  del reticolo superficiale del substrato. Non è chiaro se tale differenza rispetto al risultato ottenuto da Wu *et al.* sia da attribuire esclusivamente a un errore di misura dovuto all'effetto del drift. Non è da escludere, infatti, la presenza di un *mismatch* tra il reticolo della honeycomb e quello del substrato. A tale mismatch reticolare potrebbe, ad esempio, essere attribuita l'origine di alcuni difetti che si osservano frequentemente nel film di honeycomb, come quello indicato nell'immagine in Figura 3.35, ottenuta da un ingrandimento dell'immagine in Figura 3.23(b). Sempre in Figura 3.35 si può osservare che la direzione  $[1\bar{1}0]$  dell' $\text{Au}(111)$ , individuabile come la direzione perpendicolare alle creste della superstruttura, appare allineata con la direzione di periodicità della honeycomb.

Per quanto riguarda la fase pinwheel<sup>10</sup>, il modello strutturale proposto da Wu *et al.* [56] è basato sulla formazione di una figura di Moiré generata dalla sovrapposizione del reticolo del film al reticolo del substrato. La figura di Moiré è un pattern d'interferenza

<sup>10</sup>Per una breve discussione su alcuni dei modelli atomici proposti in letteratura per l'interpretazione delle immagini STM relative a questa fase, si vedano le Sezioni 2.3.4 e 2.4.2



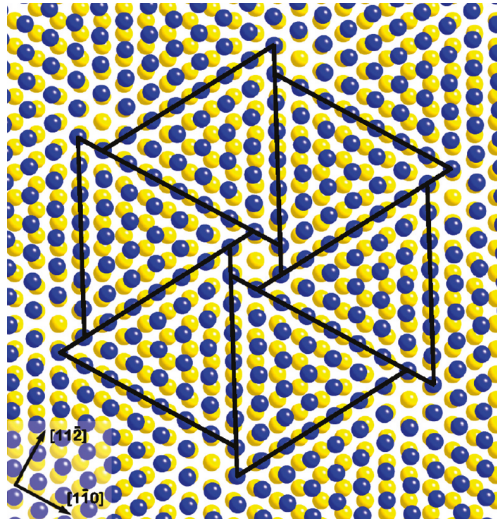
**Figura 3.35:** Ingrandimento  $55 \times 35 \text{ nm}^2$  della Figura 3.23(b). Viene cerchiato un tipo di difetto strutturale della fase honeycomb osservato di frequente. La linea continua indica l'allineamento tra la direzione  $[1\bar{1}0]$  dell' $\text{Au}(111)$  e la direzione di periodicità della honeycomb.

che, in questo caso, viene prodotto dalla coincidenza a lungo raggio che si instaura tra il sottoreticolo esagonale costituito dagli atomi di Ti e il reticolo esagonale della superficie del substrato. I siti di coincidenza che si vengono a creare corrispondono ai buchi neri ai vertici della cella unitaria della superstruttura della pinwheel. La Figura 3.36 illustra il modello proposto da Wu *et al.*: il reticolo esagonale di Ti avente periodicità di  $3.27 \text{ \AA}$  è sovrapposto al reticolo di Au e ruotato, rispetto a questo, in senso antiorario di  $1.68^\circ$ . La superstruttura risultante rappresenta una ricostruzione  $(\sqrt{67} \times \sqrt{67})R12.2^\circ$  del reticolo  $\text{Au}(111)-(1 \times 1)$ . È opportuno osservare che questo modello interpreta il contrasto STM in senso esclusivamente topografico e, in mancanza di simulazioni teoriche più accurate, non fornisce informazioni circa la posizione degli atomi di ossigeno.

In termini matematici la realizzazione di questo modello consiste nell'applicare la condizione geometrica di coincidenza tra due reticoli, in questo caso esagonali, sovrapposti e ruotati tra loro di un angolo  $\theta$  [61, 62]:

$$\begin{pmatrix} s & \frac{1}{2}s \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & \frac{1}{2}a \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m \\ n \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

dove  $s$  e  $a$  sono rispettivamente la periodicità del substrato ( $2.88 \text{ \AA}$  nel caso dell' $\text{Au}(111)-(1 \times 1)$ ) e del sottoreticolo di Ti, e i numeri interi  $h, k, m, n$  vanno determinati in modo da riprodurre i dati ottenuti sperimentalmente. Nel nostro caso, il modello deve riprodurre una periodicità della superstruttura di  $32 \pm 1.5 \text{ \AA}$  e una distanza interatomica Ti-Ti di  $3.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Inoltre, sulla base dell'allineamento tra il reticolo della honeycomb e la direzione  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  del substrato, si può supporre che l'angolo che la superstruttura della pinwheel forma con il reticolo della honeycomb (angolo  $\varphi$  in Figura 3.28(a)) sia uguale all'angolo di orientazione relativa rispetto al substrato. Pertanto, il valore, fornito dal modello, dell'angolo di orientazione relativa tra la superstruttura della pinwheel e il substrato deve approssimare il dato sperimentale di  $\sim 19^\circ$ . Infine, il pattern di Moiré generato va confrontato con un'immagine STM a risoluzione atomica della pinwheel



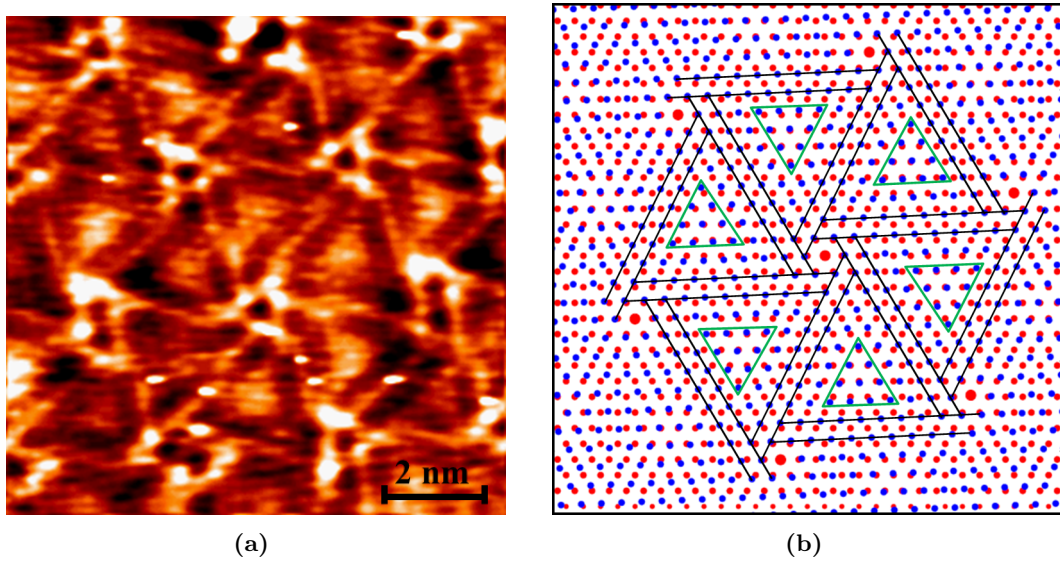
**Figura 3.36:** Modello atomico della pinwheel basato sulla figura di Moiré. Giallo = Au, blu = Ti. [56]

per verificare che l'interpretazione topografica del contrasto fornisca un buon accordo qualitativo con il contrasto mostrato dall'immagine.

Il modello ritenuto ottimale è illustrato in Figura 3.37(b). Esso rappresenta una ricostruzione  $(\sqrt{133} \times \sqrt{133})R17.5^\circ$  del reticolo  $\text{Au}(111)-(1 \times 1)$ . In base al modello, il parametro reticolare del reticolo di Ti è  $3.37 \text{ \AA}$ , la periodicità della superstruttura della pinwheel è di  $33.2 \text{ \AA}$ , e la sua direzione forma un angolo con la direzione  $[1\bar{1}0]$  del substrato di  $17.5^\circ$ . I dati ottenuti sono ritenuti in buon accordo con i dati sperimentali. Inoltre, da un confronto del contrasto mostrato dall'immagine a risoluzione atomica in Figura 3.37(a) (acquisita a bias positivo) con quello che deriva da un'interpretazione topografica del pattern di Moiré in Figura 3.37(b), risulta un discreto accordo qualitativo. A titolo di esempio, si può osservare nell'immagine STM che la parte interna dei triangoli che compongono la cella esagonale della superstruttura della pinwheel appare più luminosa. Qualitativamente, tali zone più luminose sembrano trovare corrispondenza, nel pattern di Moiré, alle aree triangolari con il contorno verde. In esse, infatti, i siti atomici occupati dagli atomi di Ti sono molto vicini (*quasi* coincidenti) ai siti atomici del reticolo sottostante e pertanto, sulla base di un'interpretazione topografica, appaiono più luminosi rispetto ad atomi che occupano siti atomici di tipo *hollow* o *quasi-hollow*.

Di dubbia interpretazione è la natura dei buchi che si osservano in corrispondenza dei siti di coincidenza: non è chiaro se essi siano dovuti ad effetti elettronici o a un'effettiva lacuna di Ti. Nell'ambito di un modello topografico, appare plausibile che i siti di coincidenza, essendo siti di tipo *on-top*, non siano favorevoli da un punto di vista energetico e che, pertanto, producano una lacuna nel reticolo della pinwheel. Tuttavia, va sottolineato, concludendo, che un modello strutturale basato sul pattern di Moiré rappresenta un primo approccio di tipo qualitativo all'interpretazione delle immagini STM e che simulazioni teoriche più avanzate sono necessarie al fine di realizzare un modello che includa gli effetti di natura elettronica e che consenta di determinare la posizione degli atomi di ossigeno.



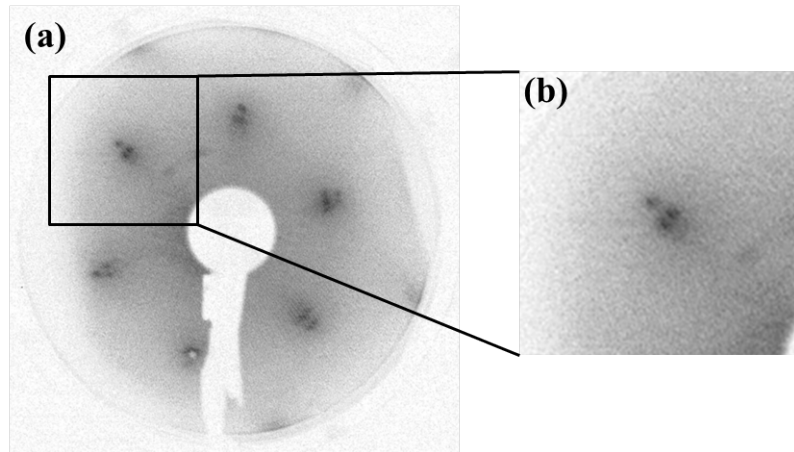


**Figura 3.37:** (a) Immagine STM a risoluzione atomica della pinwheel. 1.5 MLE,  $7.5 \times 7.5 \text{ nm}^2$  ( $V=0.1 \text{ V}$ ,  $I=1.6 \text{ nA}$ ). (b) Modello atomico della pinwheel basato sul pattern di Moiré. I cerchi rossi rappresentano gli atomi di Au, quelli blu gli atomi di Ti, quelli rossi più grandi rappresentano i siti di coincidenza tra i due reticoli. Nella figura viene evidenziata la geometria della pinwheel.

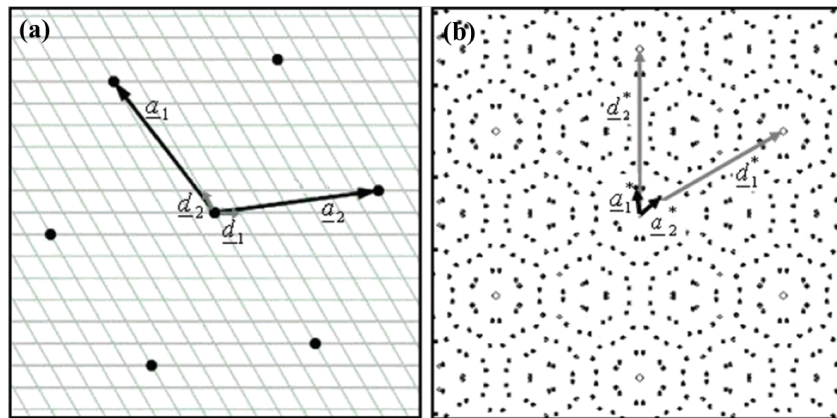
Come già anticipato, la fase a binari non è stata osservata in nessuno dei lavori di letteratura di riferimento per il sistema  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$ . Manca, quindi, un modello strutturale di riferimento in grado di interpretare la morfologia di questa fase. Pertanto, la caratterizzazione strutturale della fase a binari e la realizzazione di un modello atomico che permetta di interpretare le immagini STM a risoluzione atomica, come quella in Figura 3.32, sono da considerarsi tra i possibili sviluppi di questo lavoro.

Per quanto riguarda i risultati dell'analisi LEED, dalle immagini mostrate in Figura 3.33 è possibile osservare che il pattern LEED della superficie del campione presenta delle differenze significative rispetto a quello dell' $\text{Au}(111)$  solo per coverage non inferiori a 0.5 MLE. In particolare, l'immagine LEED acquisita a 1.5 MLE sembra mostrare la comparsa di due punti vicino agli spot relativi al substrato (Figura 3.38).

Una possibile interpretazione qualitativa di questo risultato si basa sul modello illustrato in Figura 3.39, realizzato da Sedona *et al.* [38] per interpretare il pattern LEED della fase pinwheel osservata nel sistema  $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ . La figura (a) mostra il reticolo del substrato (vettori  $\mathbf{d}_1$  e  $\mathbf{d}_2$ ) e il reticolo della superstruttura della pinwheel (vettori  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ ) nello spazio diretto, mentre la figura (b) rappresenta i due reticoli nello spazio reciproco. Si può osservare che, nello spazio reciproco, intorno ai punti del reticolo del substrato sono presenti dei punti "satellite" del reticolo della superstruttura della pinwheel. Pertanto, sulla base di questo schema, l'origine dei punti "satellite" osservati nel pattern LEED in Figura 3.38 potrebbe essere attribuita alla superstruttura della pinwheel. Tuttavia, va considerato che al coverage di 1.5 MLE si osservano diverse fasi aventi differenti strutture e che, pertanto, il film di  $\text{TiO}_x$  non presenta un ordinamento a lungo raggio. A tale disordine della superficie del campione può essere attribuita la scarsa nitidezza del pattern LEED acquisito. Ciò naturalmente rende incerta un'analisi



**Figura 3.38:** (a) Immagine LEED acquisita a 1.5 MLE con  $E = 100$  eV. (b) Ingrandimento del riquadro in (a).



**Figura 3.39:** (a) Reticoli del substrato (vettori  $\mathbf{d}_1$  e  $\mathbf{d}_2$ ) e della superstruttura della pinwheel (vettori  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ ) nello spazio diretto. (b) Reticoli nello spazio reciproco. [38]

quantitativa dell'immagine LEED in Figura 3.38. Tuttavia, nell'ipotesi che il contributo prevalente al pattern LEED considerato provenga dalla fase pinwheel, è possibile ottenere, sulla base del modello in Figura 3.39(b), una stima della periodicità della superstruttura, che risulta essere di 2.78 nm. Tale misura va confrontata con quella di  $3.2 \pm 0.15$  nm ottenuta dalle immagini STM e, tenendo conto della notevole incertezza del dato ricavato dal pattern LEED, i due valori non sono da ritenersi in disaccordo.

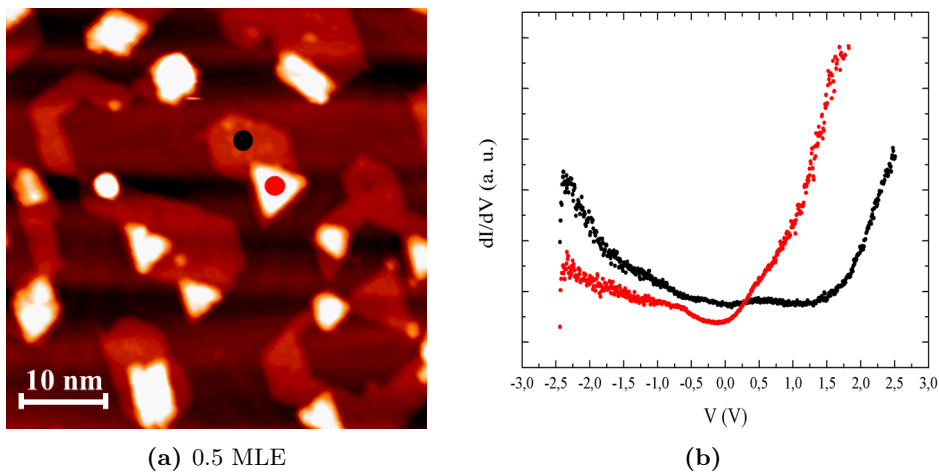
Tuttavia, nell'ambito del modello basato sulla figura di Moiré, precedentemente descritto, è possibile fornire un'interpretazione alternativa del pattern LEED osservato. Si può, cioè, supporre che i punti "satellite" siano attribuibili al sottoreticolo esagonale di atomi di Ti, che viene sovrapposto al reticolo del substrato e ruotato di un certo angolo, in modo da dar luogo alla figura d'interferenza di Moiré. La presenza dei due punti potrebbe, quindi, aver origine da due differenti domini di orientazione del sottoreticolo di Ti. Analogamente al caso precedente, si può ottenere una stima della periodicità del reticolo di atomi di Ti, ovvero della distanza interatomica Ti-Ti. Questa risulta essere  $3.2 \text{ \AA}$ , in sorprendente accordo con il dato ottenuto dalle misure STM di  $3.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Tuttavia, come già osservato, i dati sperimentali ricavati dal pattern

LEED in Figura 3.38 sono affetti da una notevole incertezza legata alla scarsa nitidezza degli spot visualizzati. Alla luce di tale incertezza, entrambe le interpretazioni sono in ragionevole accordo con i risultati sperimentali delle misure STM. Pertanto, l'analisi effettuata non risulta sufficiente a fornire un'interpretazione univoca del pattern LEED riportato in Figura 3.38.

### 3.2.3 Risultati delle misure STS

L'analisi STS del sistema  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$  è da considerarsi uno degli sviluppi futuri della caratterizzazione sperimentale di questo sistema. In questo paragrafo ci si limiterà a riportare, in Figura 3.40(b), una delle misure effettuate. Il metodo sperimentale impiegato per l'acquisizione degli spettri è lo stesso di quello descritto in relazione alle misure STS del sistema  $\text{Ti}/\text{Au}(111)$  e, pertanto, si rimanda alla Sezione 3.1.3 per eventuali chiarimenti.

L'immagine STM in Figura 3.40(a) è relativa a un coverage di 0.5 ML. Gli spettri STS in Figura 3.40(b) sono stati acquisiti su un'isola della fase pinwheel (nero) e su un'isola della fase triangolare (rosso). Entrambi gli spettri sembrano presentare un gap intorno al livello di Fermi ( $E = 0$  eV). Tuttavia, è importante considerare che tali spettri non sono stati normalizzati e non è, quindi, possibile ricavare informazioni sia quantitative sia qualitative sulla LDOS del campione. In questo caso, infatti, solo in seguito all'applicazione di un metodo di normalizzazione (si veda, ad esempio, Passoni *et al.* [15]) sarà possibile mettere in luce negli spettri eventuali picchi attribuibili alla LDOS del campione e sarà possibile ricavare informazioni quantitative sulle proprietà elettroniche delle diverse fasi investigate. Per lo stesso motivo, appare inopportuno un confronto con la misura STS riportata nel lavoro di Potapenko *et al.*, che, come è già stato discusso nella Sezione 2.4.2, mostra uno spettro non normalizzato relativo ai cristalliti di  $\text{TiO}_x$  osservati.



**Figura 3.40:** (a) Immagine STM di riferimento, 0.5 MLE,  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ . (b) Spettri STS acquisiti sui punti dai colori corrispondenti.

In conclusione, gli sviluppi futuri di questa indagine sperimentale comprendono un'analisi STS, a diversi coverage, del sistema considerato e la conseguente caratteriz-

---

zazione elettronica delle quattro fasi osservate, tramite la normalizzazione e l'analisi delle misure STS acquisite.

## Capitolo 4

# Conclusioni

In questa tesi viene riportato uno studio della crescita e delle proprietà morfologiche, strutturali ed elettroniche di nanostrutture e film ultrasottili di titanio e ossido di titanio sulla superficie Au(111), realizzato tramite caratterizzazione STM/STS di sistemi a diverso coverage.

È stato osservato che le prime fasi di crescita del titanio su Au(111) sono caratterizzate dalla nucleazione preferenziale di isole di Ti sui gomiti della superstruttura. Sin dal più basso coverage analizzato (0.05 ML), tali siti appaiono tutti occupati e si osserva anche la nucleazione di cluster fuori dai gomiti. L'aumento del numero di isole per unità di area e delle loro dimensioni porta alla distorsione della superstruttura e alla rottura del regime di crescita ordinata. La coalescenza delle isole di primo layer avviene intorno a 0.4 ML e risulta, pertanto, ritardata rispetto alla soglia di coalescenza osservata in sistemi analoghi (ad esempio, Fe/Au(111) [31] e Pd/Au(111) [26]). La dinamica della crescita dei primi tre layer, nel range di coverage investigato (fino a 1.5 ML), è stata analizzata tramite lo sviluppo di un modello di crescita diffusiva. Sebbene tale modello presupponga che la frequenza di diffusione interlayer sia costante durante la crescita, i risultati forniti sono in buon accordo con i dati sperimentali.

L'analisi STS, eseguita a diversi coverage fino a 0.5 ML, ha messo in luce la presenza di tre picchi dominanti negli spettri di conduttività differenziale e, quindi, nella LDOS delle isole di primo layer di titanio: uno si trova negli stati occupati a circa  $-0.7$  eV e gli altri due negli stati vuoti a circa  $0.2$  eV e  $0.85$  eV. La posizione energetica di questi picchi non risulta dipendere dalla dimensione dell'isola né dalla tipologia del suo sito di nucleazione. L'analisi delle mappe di conduttività e degli spettri puntuali ha evidenziato variazioni nelle caratteristiche elettroniche locali della superficie del substrato, di cui si possono fornire diverse interpretazioni. Una di queste ipotizza la presenza sottosuperficiale di isole "sommerse" di Ti, e attribuisce alla perturbazione superficiale indotta dalle isole di Ti la modifica degli stati elettronici dell'Au(111). Un'altra possibile interpretazione ipotizza la formazione di una lega superficiale Ti-Au le cui proprietà elettroniche presentano caratteristiche sia degli stati elettronici del Ti sia di quelli dell'Au(111). Al fine di stabilire l'origine di tali proprietà elettroniche è necessario il supporto di simulazioni teoriche, la cui realizzazione costituisce uno degli sviluppi futuri di questa indagine sperimentale.

È stata studiata la crescita del  $\text{TiO}_x$  su Au(111) al crescere del coverage fino a 1.5 MLE. I campioni a diverso coverage sono stati ottenuti utilizzando un metodo di preparazione costituito, nel complesso, da tre fasi successive: la deposizione del Ti a temperatura ambiente sulla superficie Au(111) ricostruita, l'esposizione a ossigeno a temperatura ambiente ( $\sim 500$  L), e l'annealing del campione a 850 K per un intervallo di tempo compreso tra 15 e 25 minuti a seconda del coverage (si faccia riferimento al Capitolo 3 per maggiori dettagli). Le misure STM hanno dimostrato che le prime fasi di crescita osservate (0.2-0.5 ML) sono caratterizzate dalla formazione di isole poligonali della fase pinwheel sulle quali crescono isole della fase triangolare. Al crescere del coverage si osserva la coalescenza delle isole di pinwheel (0.65-1 ML). A coverage ancora più elevati (1.5 ML) si osserva la presenza di quattro fasi diverse di  $\text{TiO}_x$ : la fase pinwheel, la fase triangolare, la fase honeycomb, la fase a binari.

Uno dei principali punti di differenza con quanto riportato nel lavoro di Wu *et al.* riguarda l'ordine di osservazione delle diverse fasi. Nel lavoro di Wu *et al.* [56], infatti, viene riportata l'osservazione, in ordine di apparizione al crescere del coverage, della fase honeycomb, della fase triangolare e della fase pinwheel. Nel nostro caso, invece, al crescere del coverage, si osserva prima la fase pinwheel, poi la fase triangolare, e, successivamente, a un coverage di 1.5 MLE, si osserva anche la fase honeycomb.

Un secondo punto che costituisce elemento di originalità del lavoro svolto è l'osservazione della fase a binari, la cui osservazione non è stata riportata in nessuno dei lavori sul sistema considerato già presenti in letteratura. Una più approfondita caratterizzazione morfologica e strutturale e un'indagine sulle proprietà elettroniche di questa fase rappresentano, pertanto, un'interessante prospettiva nello studio delle nanostrutture di  $\text{TiO}_x$ . Gli sviluppi futuri di questo lavoro comprendono, quindi, un'ulteriore analisi sperimentale di questa fase e la realizzazione di modelli in grado di interpretarne la struttura.

Un altro punto che rappresenta uno sviluppo nello studio morfologico di questo sistema rispetto a quanto presente fino ad ora in letteratura è l'analisi STM della fase pinwheel che ha portato a proporre un modello interpretativo, per alcuni aspetti, diverso da quello proposto da Wu *et al.* [56]. È stato, infatti, sviluppato un modello strutturale per la fase pinwheel basato sulla formazione di un pattern di Moiré, generato dalla sovrapposizione del sottoreticolo esagonale di Ti al reticolo superficiale dell'Au(111). Un modello simile viene proposto nel lavoro di Wu *et al.*, ma non viene confrontato con immagini STM a risoluzione atomica. Nel nostro caso, invece, non solo il modello risulta in buon accordo con i dati sperimentali ottenuti dalle misure STM, ma il pattern di Moiré realizzato si rivela in sufficiente accordo qualitativo anche con il contrasto mostrato dalle immagini STM a risoluzione atomica, e ciò costituisce un ulteriore supporto alla validità del modello proposto. Va tenuto, tuttavia, presente che tale modello, basato su un'interpretazione topografica del contrasto STM, rappresenta un primo approccio di tipo qualitativo alla simulazione della struttura della fase pinwheel, e che la realizzazione di simulazioni teoriche più avanzate, in grado di considerare anche gli effetti elettronici e di fornire informazioni sulla presenza degli atomi di ossigeno, è da considerarsi tra gli sviluppi futuri del lavoro fin qui effettuato.

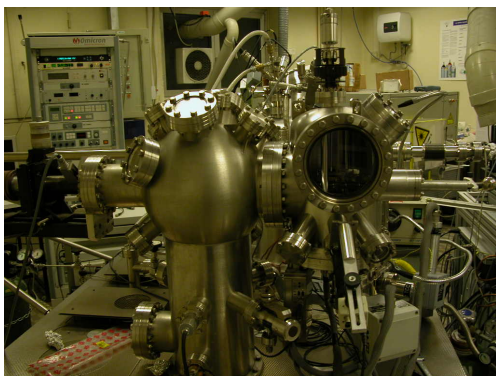
L'analisi STS del sistema  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$  al variare del coverage è stata solo parzialmente effettuata. La prosecuzione di tale indagine sperimentale e la caratterizzazione elettronica delle diverse fasi osservate rientrano, quindi, tra gli sviluppi futuri di questo

lavoro.

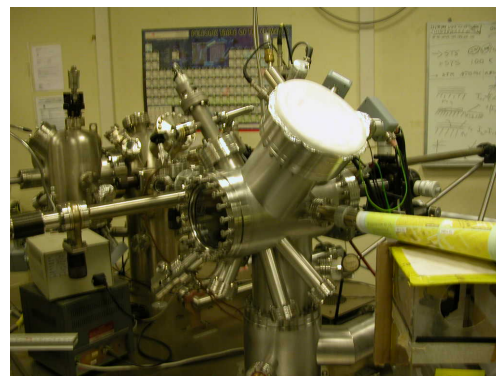
## Appendice A

# Apparato sperimentale

Le misure sperimentali riportate in questo lavoro sono state effettuate mediante un apparato *Omicron VT-SPM* a disposizione del Laboratorio Materiali Micro e Nanostrutturati presso il Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. L'intero apparato sperimentale è contenuto all'interno di una camera ad ultra-alto vuoto (UHV, *Ultra-High Vacuum*), ovvero a pressioni inferiori a  $10^{-9}$  mbar, e suddivisa in due parti comunicanti: la camera di analisi, nella quale si effettuano le misure STM/STS, e la camera di preparazione, nella quale vengono preparati i campioni e si effettuano le misure di diffrazione elettronica a basse energie (LEED, *Low-Energy Electron Diffraction*) e di spettroscopia Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*) (Figura A.1).



(a)



(b)

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

### A.1 Il sistema da vuoto

Per poter analizzare sperimentalmente le proprietà fisiche di una superficie senza che questa venga contaminata da agenti esterni è necessario operare in condizioni UHV. Il raggiungimento di tale condizione è possibile grazie al sistema da vuoto. Dalla teoria cinetica dei gas [63] è noto che il tempo necessario a ricoprire una superficie di  $1 \text{ cm}^2$



avente una densità atomica superficiale di  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  è dato da:

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

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

Il sistema da vuoto fa sì che entrambe le camere siano in UHV e fa uso di quattro tipi diversi di pompe, ognuna delle quali è funzionale al raggiungimento di un determinato range di pressioni. Esse sono la pompa rotativa o primaria, la pompa turbomolecolare, la pompa ionica e la pompa a sublimazione di titanio (TSP, *Titanium Sublimation Pump*).

Il primo livello di vuoto è raggiunto dalla pompa primaria, una pompa meccanica che attraverso un pistone comprime il gas in ingresso dalla camera verso una zona dalla quale viene poi espulso, portando la pressione a  $10^{-2}$  mbar. Questo comporta che lo stato del gas passi da un regime fluidodinamico a un regime molecolare. A questo punto, a monte della pompa primaria, entra in azione la pompa turbomolecolare: essa è costituita da una struttura di rotori e statori progettati per spingere le molecole di gas all'esterno della camera verso la pompa rotativa. Tale azione è possibile grazie all'elevatissima velocità di rotazione dei rotori, pari a circa 50000 giri al minuto. La cascata di pompa turbomolecolare e rotativa permette di raggiungere pressioni dell'ordine di  $10^{-9}$  mbar. Per abbassare ulteriormente la pressione e raggiungere il regime di UHV, entrano in azione le pompe ioniche e le pompe TSP. Queste pompe non possiedono parti meccaniche poste in movimento, quindi non introducono rumori meccanici durante il processo di misura. La pompa ionica è costituita da una coppia di elettrodi piatti affacciati, fra i quali è imposta una differenza di potenziale di alcuni kV; il forte campo elettrico presente tra le due piastre fa sì che gli elettroni vengano emessi dal catodo (*field emission*) e accelerati verso l'anodo. Durante il loro tragitto fra i due elettrodi, gli elettroni urtano le molecole di gas presenti, ionizzandole. Le molecole ionizzate risentono del campo elettrico e sono attratte verso il catodo. La pompa TSP appartiene alla classe delle cosiddette *pompe getter*; essa produce vapori di titanio attraverso la sublimazione di un filamento nel quale periodicamente viene fatta scorrere una corrente di 50 A: il titanio, molto reattivo, cattura le molecole residue del gas e le deposita su un supporto.

È opportuno considerare che per raggiungere livelli di vuoto dell'ordine dei  $10^{-11}$  mbar è necessario effettuare una procedura di *baking*, che consiste nel riscaldare le pareti interne della camera a una temperatura di  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  per qualche decina di ore: durante questo tempo, grazie all'elevata temperatura, le pareti rilasciano molecole contaminanti precedentemente adsorbite, e queste vengono rimosse dalla camera tramite l'azione delle pompe.

La misura della pressione è effettuata attraverso un vacuometro a ionizzazione (o vacuometro di *Bayard-Alpert*). Il suo funzionamento si basa sul principio per il quale la pressione è proporzionale al numero delle particelle presenti in camera. Ionizzandole e raccogliendo gli ioni sull'elettrodo è possibile misurare una corrente che risulta essere in qualche modo proporzionale alla pressione del gas. Le molecole sono ionizzate

dall'impatto con elettroni emessi da un filamento percorso da corrente e accelerati da una griglia polarizzata positivamente all'interno della quale è presente l'anodo, polarizzato negativamente. Questa configurazione produce un moto oscillatorio smorzato degli elettroni, i quali, durante il loro percorso, ionizzano le molecole che incontrano: queste, infine, vengono raccolte dall'anodo, generando una corrente dalla cui misura si determina la pressione della camera.

Un'ultima osservazione riguarda i materiali utilizzati per le pareti delle camere. Esse sono prodotte con speciali acciai che sopportano elevate temperature, hanno bassi tassi di desorbimento di particelle a temperature ambiente e non presentano caratteristiche magnetiche, in modo da non perturbare l'analisi di campioni magnetici.

## A.2 Apparato STM

Come già osservato più volte, portando una punta metallica e un campione conduttivo o semiconduttivo a distanza ravvicinata ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) e applicando tra loro un'opportuna differenza di potenziale, si genera una corrente di tunnel tra punta e campione. Nel sistema utilizzato, il campione è collegato a massa, mentre la tensione viene applicata alla punta e si può impostare in un range compreso tra  $-10 \text{ V}$  e  $10 \text{ V}$ .

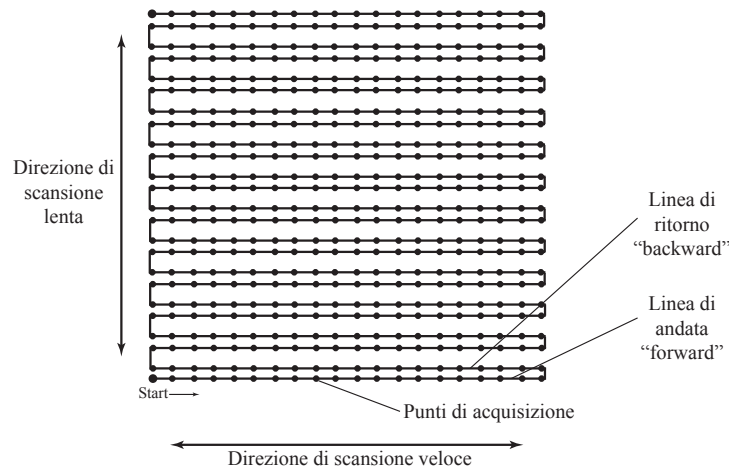
La punta metallica (Figura A.2), montata su un apposito supporto in oro, viene alloggiata all'interno dello scanner, costituito da un cilindro cavo di materiale ceramico che presenta caratteristiche piezoelettriche nelle tre direzioni spaziali  $x, y, z$ . Il sistema equivale dunque a tre attuatori piezoelettrici mutualmente ortogonali che, sotto il comando di tre diversi segnali di tensione, consentono lo spostamento della punta lungo i tre assi cartesiani



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

L'area di scansione della superficie in esame può variare da pochi nanometri quadri fino al micron quadro. La scansione della superficie viene eseguita applicando un segnale a "dente di sega" al componente piezoelettrico  $x$  e un "rampa" di tensione al piezoelettrico  $y$ . La digitalizzazione di questi segnali fa sì che la scansione proceda per punti di misura discreti, come illustrato in Figura A.3. Il numero di questi punti è definito dall'operatore (solitamente è pari a 300, ma può arrivare anche a 1000).

L'immagine è quindi costituita da una matrice di punti di misura molto vicini tra loro. Inoltre, è possibile far variare l'angolo di scansione in una qualsiasi direzione del piano  $x$ - $y$ . Il segnale di tensione che guida il piezoelettrico  $z$  dipende, invece, dalla modalità operativa scelta per acquisire l'immagine STM. Esistono, infatti, due differenti modalità di acquisizione: a corrente costante (CCM, *Constant Current Mode*) oppure ad altezza costante (CHM, *Constant Height Mode*).



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

Solitamente la modalità operativa utilizzata è quella a corrente costante (Figura 1.7(a)), in cui la corrente di tunnel misurata viene comparata, tramite un circuito elettronico a retroazione negativa, ad un valore di corrente preimpostato, anche detto di *set point*. La differenza tra i due segnali viene convertita in tensione e amplificata, e il segnale ottenuto funge da segnale correttivo per il piezoelettrico  $z$ . Quindi, la coordinata  $z$  della punta varia durante la scansione in modo da mantenere la corrente di tunnel costante e pari al valore di *set point*. Acquisendo in funzione di  $(x, y)$  il segnale di feedback che determina la coordinata  $z$  della punta, è possibile visualizzare una mappa bidimensionale del profilo seguito dalla punta nel corso della misura.

Nella modalità di acquisizione ad altezza costante, invece, il circuito di feedback che controlla il valore della corrente è disattivato e la coordinata  $z$  della punta viene mantenuta costante durante la scansione. In questo caso, viene acquisito e visualizzato il segnale della corrente di tunnel in funzione della posizione  $(x, y)$  della punta. L'immagine STM ad altezza costante rappresenta, quindi, l'andamento della funzione  $I(x, y)$  sulla superficie analizzata, per un certo valore di bias applicato. Si tratta di una modalità di acquisizione più veloce, ma le immagini acquisite si prestano meno ad un'analisi di tipo quantitativo delle caratteristiche morfologiche del campione.

Per iniziare il processo di misura vero e proprio, l'operatore, con l'aiuto di una telecamera che ingrandisce la zona di interesse, porta la punta in prossimità della superficie per mezzo di un controllo remoto. Dopodiché vengono impostati il valore del bias e della corrente di *set-point*. Quindi il sistema elettronico avvicina ulteriormente la punta alla superficie del campione, finché il valore della corrente di tunnel misurato non è uguale al valore di *set-point* prefissato. Solitamente l'*avvicinamento* viene effettuato

impostando come valore di bias 1 V e come corrente di set-point 1 nA.

L'estrema sensibilità dello strumento richiede la necessità di operare in un ambiente il più possibile privo di vibrazioni che possano perturbare la misura STM. Per ovviare a questo problema, il microscopio è montato all'interno di un dispositivo completamente disaccoppiato dalla camera di misura tramite un sistema antivibrante, costituito da quattro molle con una frequenza di oscillazione di 2 Hz che tengono appeso il sistema alle pareti interne della camera e hanno il compito di attenuare eventuali vibrazioni esterne. Per garantirne la stabilità anche sul piano orizzontale, il microscopio è, inoltre, circondato da un anello di alette in rame equispaziate, tra le quali sono interposti, senza che comunque vi sia contatto fisico, dei piccoli magneti fissati alla camera di misura. Un'eventuale vibrazione lungo il piano orizzontale causa un movimento relativo tra i magneti e le alette di rame, provocando in queste ultime la formazione di correnti indotte che, per la legge di Lenz, generano a loro volta dei campi magnetici opposti a quelli che hanno dato origine alle correnti. Questo sistema serve ad evitare che il piatto del microscopio, o *stage*, tocchi le pareti laterali della camera o subisca torsioni attorno al suo asse verticale e, nel caso il sistema sia perturbato da una vibrazione meccanica, permette di dissipare l'energia di vibrazione più efficientemente. Quando bisogna sostituire la punta o manipolare i campioni, oppure durante i periodi di inattività dello strumento, il meccanismo viene disattivato per evitare l'usura delle molle.

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

### A.2.1 Sistema di controllo

Durante la scansione è possibile modificare, attraverso un sistema di controllo comandato via software, i parametri di misura, quali corrente di tunnel, bias applicato, guadagno della retroazione ad anello chiuso, velocità dello scanner e area di scansione. Il range di valori in cui può essere impostata la corrente è compreso fra 2 pA e 333 nA, mentre la tensione può variare nell'intervallo compreso fra  $-10$  V e 10 V. La scala del guadagno è espressa invece in punti percentuali; maggiore è il guadagno, maggiore è la reattività del sistema retroazionato negli spostamenti verticali dello scanner. Operare a guadagni alti (maggiori del 10%) permette di risolvere piccoli particolari quando si lavora a grande scala, senza tagliare le frequenze spaziali più elevate delle strutture sotto osservazione; i guadagni più bassi, invece, hanno l'effetto di un filtro passa basso, e permettono di ottenere immagini generalmente migliori quando si lavora su scala ridotta, riducendo il rumore elettronico della misura. Un altro parametro fondamentale da determinare durante il processo di misura è la velocità di scansione. In alternativa, si può impostare la frequenza di scansione, ovvero il numero delle linee dell'immagine acquisite al secondo.

La scelta opportuna di questi parametri è di fondamentale importanza per la qualità dell'immagine acquisita, in quanto incidono sull'effettiva distanza punta-campione.

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

### A.2.2 Misure STS e amplificatore lock-in

Come già discusso nel Capitolo 1, per effettuare misure STS è necessario acquisire il segnale di conduttività differenziale  $dI/dV$ . Nell'apparato sperimentale utilizzato, tale acquisizione avviene tramite un amplificatore lock-in che applica una modulazione al bias applicato tra punta e campione. Nel caso delle misure STS riportate in questa tesi, l'ampiezza del segnale modulante è di 30 mV e la sua frequenza è di 8 kHz.

Esistono due modalità di acquisizione della conduttività differenziale: la *spettroscopia puntuale* e l'acquisizione delle cosiddette *mappe di conduttività*.

La spettroscopia puntuale viene effettuata posizionando la punta al di sopra del punto della superficie in corrispondenza del quale si vuole acquisire la misura. Quindi, viene disattivato il feedback sulla corrente e viene applicata, tra punta e campione, una rampa di tensione i cui estremi sono prefissati dall'utente (solitamente il range è simmetrico rispetto allo 0, ad esempio  $(-2V, +2V)$ ). La rampa non è continua poiché trattandosi di un segnale digitalizzato procede per passi discreti di uguale ampiezza. Ad ogni passo, dopo un intervallo di tempo  $T_{delay}$  necessario per stabilizzare il sistema, viene acquisito il valore della corrente di tunnel, il quale, per attenuare il rumore, è il risultato di una media integrale in un intervallo di tempo di acquisizione  $T_{acq}$ . Gli intervalli di tempo si possono impostare e, generalmente, i loro valori ideali sono il frutto di un compromesso tra la necessità di attenuare il rumore e la necessità di avere bassi tempi di misura in modo da minimizzare effetti di drift sia termico sia strumentale (valori tipici sono dell'ordine dei  $100\mu s$  per entrambi gli intervalli). In questo modo il sistema acquisisce il segnale  $I(V)$ . Il segnale  $dI/dV$  viene estratto tramite il filtro lock-in: si tratta di un filtro a correlazione che sovrappone un segnale modulato, di una certa ampiezza e frequenza, al bias applicato:

$$V_{tip} = V_{bias} + V_{mod}\sin(\omega t) \quad (A.2)$$

Questa tensione genera una corrente di tunnel pari a:

$$I_{tun} = I + I_{mod}\sin(\omega t + \phi) \quad (A.3)$$

dove  $\phi$  è lo sfasamento tra i due segnali. Il segnale  $I_{tun}$  viene inviato sia al sistema elettronico di acquisizione dell'STM sia all'amplificatore lock-in. Il sistema di acquisizione ha una frequenza di taglio inferiore alla frequenza  $\omega$  e pertanto rileva solo il segnale continuo  $I$  che rappresenta il valore della corrente di tunnel per il bias  $V_{bias}$ . L'amplificatore lock-in, invece, applica un filtro passa-banda centrato sulla frequenza  $\omega$ , che permette di acquisire il solo segnale modulato. Questo viene, quindi, demodulato in banda base e filtrato per ridurre il rumore. Si ottiene pertanto la grandezza  $I_{mod}$  che risulta proporzionale a  $dI/dV$ , in quanto si tratta della variazione di corrente in seguito a una piccola variazione di bias.

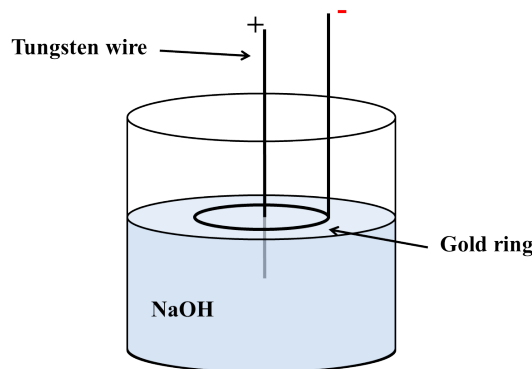
Nel nostro caso, è stato utilizzato un amplificatore lock-in Perkin-Elmer 5209. La modulazione applicata durante le misure STS effettuate ha un'ampiezza di 30 mV e una frequenza di 8 kHz. Tramite il lock-in è anche possibile acquisire il segnale  $dI/dV$  a un determinato bias durante la scansione a corrente costante. La mappa di tale segnale sull'area della scansione rappresenta la mappa di conduttività differenziale.

### A.3 Preparazione delle punte STM

Le caratteristiche geometriche ideali delle punte utilizzate per misure STM/STS devono soddisfare tre requisiti: basso rapporto *aspect ratio* fra lunghezza e diametro della sezione del corpo della punta, elevata simmetria e piccolo raggio di curvatura dell'apice (30-50 nm). Un basso aspect ratio permette alla punta di non andare incontro a fenomeni di vibrazione durante la scansione della superficie, l'alta simmetria è necessaria per non ottenere immagini falsate dalle diverse condizioni di tunneling della punta nelle tre direzioni spaziali, e infine un piccolo raggio di curvatura è necessario per ottenere un'elevata risoluzione.

Generalmente le punte STM sono fabbricate partendo da fili sottili di metallo, come tungsteno, iridio-palladio, oro o cromo, attraverso procedure di taglio, sputtering, evaporazione, etching elettrochimico ed altri metodi [64]. Per ottenere punte magnetiche generalmente viene applicato un film dello spessore di 50 ML di ferro o cromo su altri metalli, oppure, si utilizzano materiali magnetici bulk [65]. Per le misure STM/STS riportate in questa tesi sono state utilizzate punte in tungsteno e cromo.

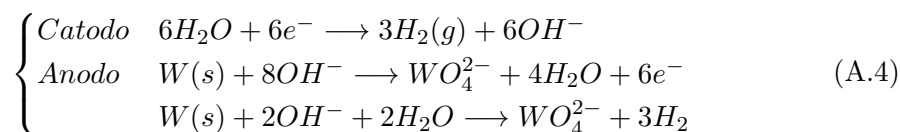
Per quanto riguarda la produzione delle punte in tungsteno, essa avviene mediante etching elettrochimico in una soluzione di NaOH 2 M nella quale è parzialmente immerso un filo sottile di tungsteno che funge da anodo, posizionato al centro di un anello d'oro che funge da catodo posto sul pelo libero della soluzione (Figura A.4).



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

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

la seguente reazione:



Tale processo produce un'erosione del filo di tungsteno nella zona in prossimità del pelo libero della soluzione e, dopo un tempo opportuno, il conseguente distaccamento della parte immersa (*drop off*). Il distaccamento della parte immersa del filo metallico provoca una variazione nella resistenza elettrica del circuito che interrompe la corrente, terminando così il processo di erosione.

Per quanto riguarda le punte in cromo, la preparazione ha inizio ricavando un filamento di cromo policristallino tagliando una lamina di cromo (purezza 99.99%). Il processo di *etching* della punta avviene in due fasi: nella prima fase, nota come *pre-etching*, tramite un sistema analogo a quello mostrato in Figura A.2, si applica una differenza di potenziale di circa 5-7 V, in modo tale da ridurre la sezione del filamento; nella seconda, applicando una differenza di potenziale di 3-4 V, si arriva fino al *drop-off*. Il procedimento può essere eseguito in una soluzione 1.5 M di NaOH o di KOH.

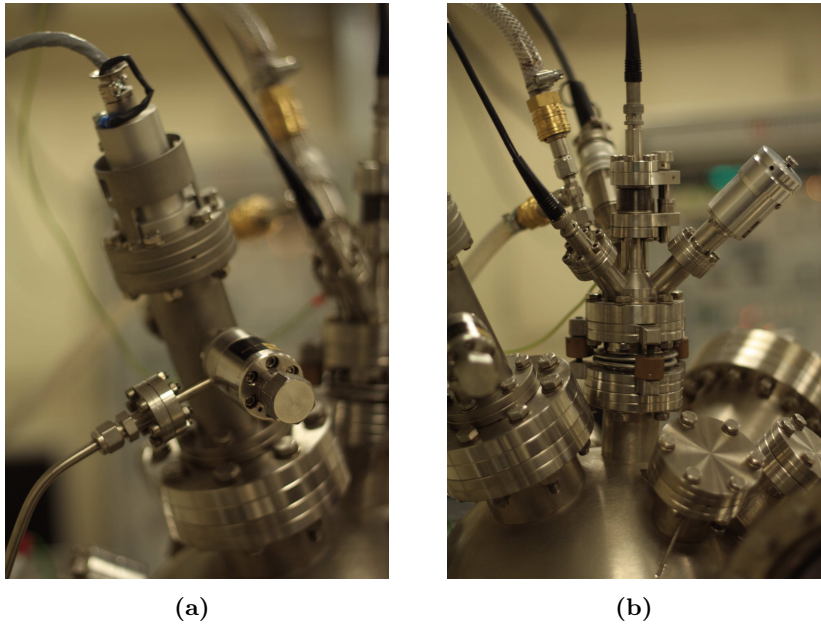
Al termine del processo di preparazione, entrambi i tipi di punta vengono infine puliti da impurità superficiali, quali cristalli di NaOH, KOH, o cluster ossidati, in un bagno ad ultrasuoni, prima in acqua distillata, poi in alcool isopropilico. Per verificare che la punta presenti caratteristiche geometriche opportune si può controllare la sua forma al microscopio elettronico a scansione. Tuttavia, non è da escludere che, durante la scansione, l'apice della punta non modifichi la sua struttura, ad esempio in seguito all'adsorbimento di un cluster di ossido. Per questo motivo, periodicamente durante la scansione, si applicano alcune tecniche standard per "pulire" la punta, quali l'applicazione di una rampa o di una serie di impulsi di potenziale, al fine di causare il distacco delle impurità presenti al suo apice.

## A.4 Strumentazione per la preparazione dei campioni

La preparazione dei campioni viene effettuata nella camera di preparazione, comunicante con la camera di analisi. Dalla camera di preparazione è possibile trasferire il campione nella camera di analisi, e viceversa, tramite un sistema completamente interno basato sul movimento di una *barra di trasferimento* (*transfer rod*) che si può manovrare manualmente dall'esterno per mezzo di un magnete.

Gli strumenti per la preparazione di cui è dotata la camera sono: il *riscaldatore* per aumentare la temperatura del campione, il *cannone ionico* (Figura A.5(a)) per effettuare lo sputtering della superficie, l'*evaporatore* (Figura A.5(b)) per la deposizione di materiale sulla superficie di un substrato. Durante le operazioni di preparazione il campione è supportato da un manipolatore, che ne permette anche la movimentazione nelle tre direzioni x, y, z e la rotazione azimutale.

Il riscaldatore, posizionato sul manipolatore, permette di portare i campioni ad elevate temperature per eseguire operazioni di *outgassing*, nelle quali essi rilasciano molecole contaminanti precedentemente adsorbite, e consente di effettuare trattamenti



**Figura A.5:** Strumentazione per la preparazione delle superfici, vista dall'esterno: (a) cannone ionico e (b) evaporatore termico.

termici di annealing. Il riscaldamento del campione avviene per impatto elettronico. Il riscaldatore è composto essenzialmente da un filamento, all'interno del quale scorre una corrente la cui intensità è regolata dall'operatore e che porta tale filamento a riscaldarsi. Applicando una differenza di potenziale, gli elettroni emessi per effetto termoionico dal filamento vengono accelerati verso la base del campione, che si scalda a causa dell'impatto. Grazie ad una termocoppia presente sul manipolatore è possibile rilevare la temperatura alla quale il campione viene portato. Generalmente, la tensione di accelerazione è stata impostata a 450 V; con una corrente di circa 1.80 A viene così generata un'emissione di circa 0.3 mA che porta la temperatura del campione a circa 900 K.

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

Per la deposizione di materiali sul substrato preparato è presente un evaporatore termico (Figura A.6): in questo dispositivo il materiale evaporante è alloggiato in



una camera cilindrica di rame, in cui è presente un filamento di tungsteno che viene percorso da una corrente il cui valore è impostato dall'operatore ed è dell'ordine di 1 A; il filamento, per effetto termoionico, emette elettroni che vengono accelerati verso il materiale da evaporare da una differenza di potenziale dell'ordine delle centinaia di V.



**Figura A.6:** Evaporatore termico.

L'impatto con gli elettroni provoca un forte innalzamento locale della temperatura e la sublimazione di specie neutre e di ioni. Il sistema elettronico fornisce la misura della corrente ionica, che rappresenta una stima del tasso di evaporazione. Il materiale evaporato fuoriesce mantenendo un angolo di divergenza non superiore ai  $3^\circ$ ; la dimensione dello spot circolare del fascio sul substrato può variare fra 4 e 15 mm a seconda della distanza campione-evaporatore. Per evitare che durante il bombardamento elettronico anche il rame della camera non sublimi, essa viene raffreddata mediante un flusso continuo di acqua che scorre in piccoli condotti ricavati all'interno delle pareti. L'evaporatore dà la possibilità di depositare molte tipologie di materiali come leghe, metalli a bassa tensione di vapore, isolanti, conduttori termici ed elettrici, composti ed elementi puri.

Nell'attività sperimentale presentata in questa tesi, è stato utilizzato come substrato la superficie Au(111) sia di un campione di Au monocristallino, sia di un film di Au depositato su Mica. La procedura di pulizia della superficie prevede una prima fase di *degas*, in cui la temperatura del campione viene portata a circa 800 K, per favorire il desorbimento di sostanze contaminanti. Quindi viene eseguito uno sputtering a ioni di Ar all'energia di 1 keV per 15-20 minuti, sempre mantenendo la temperatura del campione a 800 K. Infine, per favorire la ricostruzione superficiale, viene eseguito un annealing di circa un'ora a 850 K. Quando il campione, raffreddandosi, raggiunge nuovamente la temperatura ambiente, viene depositato il titanio tramite l'evaporatore fascio elettronico. La fonte di Ti è una barretta di 1 mm di diametro, pura al 99.8%. Durante l'evaporazione, la corrente ionica è stata mantenuta costante a circa 5 nA. Per ottenere un campione di  $\text{TiO}_x/\text{Au}(111)$  si procede all'esposizione ad ossigeno, che, nel nostro caso, avviene a temperatura ambiente. L'ossigeno viene fatto entrare in camera di preparazione tramite una valvola ad alta precisione e proviene da una fonte di ossigeno molecolare avente un grado di impurezza di  $1/10^6$ . La procedura di preparazione viene descritta più accuratamente nell'introduzione del Capitolo 3.

## A.5 Diffrazione elettronica a basse energie

La tecnica LEED impiega come sonda un fascio di elettroni incidente, ad una determinata energia, sulla superficie del campione e consiste nel rivelare, su uno schermo a fosfori, gli elettroni diffratti. Gli spot di diffrazione visualizzati nell'immagine LEED ottenuta rappresentano i punti del reticolo reciproco della superficie del campione. Pertanto, tramite questa tecnica è possibile ottenere informazioni sulla struttura cristallina della superficie. Nell'apparato LEED utilizzato, contenuto nella camera di preparazione, gli elettroni vengono emessi per effetto termoionico da un filamento in iridio toriato, e il fascio viene focalizzato tramite un sistema di lenti elettrostatiche. Durante le misure, un valore tipico della corrente del fascio è compreso tra 0.5 e 1  $\mu\text{A}$ . Il fascio elettronico incide sulla superficie del campione e gli elettroni retrodiffusi elasticamente vengono rilevati su uno schermo a fosfori. Su di esso si forma un pattern costituito dagli spot di diffrazione. Da tale pattern è possibile dedurre la struttura del reticolo reciproco della superficie e di conseguenza anche la struttura reticolare nello spazio reale. Il sistema di rilevazione fa anche uso di tre griglie anteposte allo schermo. La prima e la terza griglia sono allo stesso potenziale. Lo schermo è mantenuto a una tensione positiva di 6 kV. Oltre agli elettroni retrodiffusi elasticamente, è presente una luce di fondo costituita da elettroni diffusi anelasticamente. Gli elettroni diffusi anelasticamente vengono soppressi dando alla griglia centrale un opportuno potenziale negativo.

Il cannone elettronico è in grado di produrre un fascio di elettroni con energie primarie comprese tra 5 e 1000 eV. Nelle misure effettuate, l'energia primaria è dell'ordine di 100 eV. L'azione delle lenti può essere controllata variando la loro tensione (tra 0 e 1000 V) fino a raggiungere una focalizzazione ottimale dell'immagine di diffrazione sullo schermo. Le immagini ottenute sono state acquisite grazie all'utilizzo di una fotocamera.



**Figura A.7:** Vista della camera interna del LEED.

## A.6 Spettroscopia Auger

La spettroscopia Auger o AES (*Auger Electron Spectroscopy*) è una tecnica spettroscopica di analisi delle superfici in grado di fornirne la composizione elementare. Tale tecnica utilizza un fascio elettronico ad alta energia (dell'ordine dei keV) per sondare gli strati superficiali (circa 20-30 Å) del campione in analisi. Il principio si basa sull'effetto Auger. Quando un atomo viene eccitato dall'urto con un elettrone ad alta energia, un elettrone di core può venire espulso, creando una lacuna in un orbitale interno. La lacuna di core viene riempita da un elettrone degli orbitali esterni. In questa situazione l'atomo possiede energia in eccesso, che può essere ceduta ad un elettrone degli orbitali più esterni, il quale può raggiungere il livello di vuoto ed essere emesso dalla superficie. Gli elettroni Auger sono emessi con energie cinetiche che dipendono dai livelli energetici caratteristici degli elementi chimici presenti sulla superficie del campione.

Il cannone elettronico utilizzato per la spettroscopia AES coincide con quello utilizzato per la diffrazione LEED. Nel caso della spettroscopia AES, però, il fascio elettronico incidente può arrivare a energie più elevate (tipicamente 3 keV).

# Bibliografia

- [1] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 135 (1997).
- [2] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [3] G. Sheveglieri, *Gas Sensors*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).
- [4] M. Grätzel, *Nature* **414**, 339 (2001).
- [5] F. Sauvage, F. Di Fonzo, A. Li Bassi, C. S. Casari, V. Russo, G. Divitini, C. Ducati, C. E. Bottani, P. Comte, and M. Grätzel, *Nano Lett.* **10**, 2562–2567 (2010).
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [7] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [8] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [9] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [10] C. J. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448 (1990).
- [11] C. J. Chen, *Phys. Rev. B* **42**, 8841 (1990).
- [12] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1668 (1987).
- [13] V. A. Ukraintsev, *Phys. Rev. B* **53**, 11176 (1996).
- [14] B. Koslowski, C. Dietrich, A. Tschetschetkin, and P. Ziemann, *Phys. Rev. B* **75**, 035421 (2007).
- [15] M. Passoni, F. Donati, A. Li Bassi, C. S. Casari, and C. E. Bottani, *Phys. Rev. B* **79** 045404 (2009).
- [16] M. Schmid, Website (1998), <http://www.iap.tuwien.ac.at>.
- [17] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [18] C. Woll, S. Chiang, R. Wilson, and P. Lippe, *Phys. Rev. B* **39**, 7988 (1989).
- [19] N. Takeuchi, C. Chan, and K. Ho, *Phys. Rev. B* **43**, 1389 (1991).
- [20] H. Bulou and C. Goyhenex, *Phys. Rev. B* **65**, 045407 (2002).
- [21] K. Schouteden, P. Lievens, and C. Van Haesendonck, *Phys. Rev. B* **79**, 195409 (2009).

- [22] S. D. Kevan and R. H. Gaylord, Phys. Rev. B **36**, 5809 (1987).
- [23] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48**, 53 (2003).
- [24] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer Verlag, 4th edition, 2001.
- [25] J. A. Meyer, I. D. Baikie, E. Koptzki, and R. J. Behma, Surf. Sci. **365**, L647 (1996).
- [26] C. S. Casari, S. Foglio, F. Siviero, A. Li Bassi, M. Passoni, and C. E. Bottani, Phys. Rev. B **79**, 195402 (2009).
- [27] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, and S. Chiang, Phys. Rev. Lett. **66**, 1721 (1991).
- [28] M. Ø. Pedersen, S. Helveg, A. Ruban, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, J. K. Nørskov, and F. Besenbacher, Surf. Sci. **426**, 395 (1999).
- [29] M. M. Biener, J. Biener, R. Schalek, and C. M. Friend, Surf. Sci. **594**, 221 (2005).
- [30] F. Donati, G. Fratesi, M. Passoni, C. S. Casari, A. Mairov, C. E. Bottani, M. I. Trioni, and A. Li Bassi, Phys. Rev. B **83**, 153404 (2012).
- [31] F. Donati, A. Mairov, C. S. Casari, M. Passoni, A. Li Bassi, Surf. Sci. **606**, 702-710 (2012).
- [32] B. Voigtländer, G. Meyer, and N. M. Amer, Surf. Sci. **255**, L529 (1991).
- [33] B. Voigtländer, G. Meyer, and N. M. Amer, Phys. Rev. B **44**, 10354 (1991).
- [34] M. V. Rastei, J. P. Bucher, P. A. Ignatiev, V. S. Stepaniuk, and P. Bruno, Phys. Rev. B **75**, 045436 (2007).
- [35] B. Fischer, L. Nedelmann, H. Brune, J. V. Barth, and K. Kern, Surf. Sci. **389**, 366-374 (1997).
- [36] M. M. Dovek, C. A. Lang, J. Nogami, and C. F. Quate, Phys. Rev. B **40**, 11973 (1989).
- [37] C. A. Lang, M. Dovek, J. Nogami, and C. F. Quate, Surf. Sci. **224**, L947 (1989).
- [38] F. Sedona, G. A. Rizzi, S. Agnoli, F. X. Llabrés i Xamena, A. Papageorgiou, D. Ostermann, M. Sambì, P. Finetti, K. Schierbaum, and G. Granozzi, J. Phys. Chem. B **109**, 24411 (2005).
- [39] G. Barcaro, F. Sedona, A. Fortunelli, and G. Granozzi, J. Phys. Chem. B **111**, 6095-6102 (2007).
- [40] G. Barcaro, S. Agnoli, F. Sedona, G. A. Rizzi, A. Fortunelli, and G. Granozzi, J. Phys. Chem. B **113**, 5721-5729 (2009).
- [41] F. P. Leisenberger, S. Surnev, L. Vitali, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 1743 (1999).

- [42] S. Surnev, L. Vitali, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B **61**, 13945 (2000).
- [43] S. Surnev, G. Kresse, M. Sock, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, Surf. Sci. **495**, 91 (2001).
- [44] J. Schoiswohl, M. Sock, S. Eck, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, G. Kresse, Phys. Rev. B **69**, 155403 (2004).
- [45] J. Schoiswohl, G. Kresse, S. Surnev, M. Sock, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, Phys. Rev. Lett. **92**, 206103 (2004).
- [46] L. P. Zhang, J. van Ek, and U. Diebold, Phys. Rev. B **57**, R4285 (1998).
- [47] L. P. Zhang, J. van Ek, and U. Diebold, Phys. Rev. B **59**, 5837 (1999).
- [48] N. A. Khan, C. Matranga, Surf. Sci. **602**, 932-942 (2008).
- [49] H.C. Galloway, J.J. Benitez, M. Salmeron, Surf. Sci. **298**, 127 (1993).
- [50] W. Weiss, W. Ranke, Prog. Surf. Sci. **70**, 1 (2002).
- [51] G. Ketteler, W. Ranke, J. Phys. Chem. B **107**, 4320 (2003).
- [52] H. Tsai, E. Hu, K. Perng, M. Chen, J. Wu, Y. Chang, Surf. Sci. **537** L447 (2003).
- [53] J. Biener, E. Farfan-Arribas, M. Biener, C. M. Friend, R. J. Madix, J. Chem. Phys. **123**, 094705 (2005).
- [54] D. V. Potapenko, R. M. Osgood, Nano Lett. **9** 2378–2383 (2009).
- [55] J. L. Murray, J. Phase Equilib. **4**, 278 (1983).
- [56] C. Wu, M. S. J. Marshall, and M. R. Castell, J. Phys. Chem. C **115**, 8643–8652 (2011).
- [57] P.I. Cohen, G.S. Petrich, P.R. Pukite, G.J. Whaley, and A.S. Arrott, Surf. Sci. **216**, 222-248 (1989).
- [58] G. Ehrlich, F. G. Hudda, J. Chem. Phys. **44**, 1039 (1966).
- [59] R. L. Schwoebel, J. Appl. Phys. **40**, 614 (1969).
- [60] S. Y. Kim, I. H. Lee, S. Jun, Phys. Rev. B **76**, 245408 (2007).
- [61] J. Hommrich, S. Humann, K. Wandelt, Faraday Discuss. **121**, 129-138 (2002).
- [62] F. Silly, M. R. Castell, J. Phys. Chem. B **109**, 12316-12319 (2005).
- [63] M. Ohring, The materials science of thin films, Academic Press (1992).
- [64] A. J. Melmed, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 601 (1991).
- [65] A. Li Bassi et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 173120 (2007).