

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria dei Sistemi

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Fisica



STUDIO DELLA CRESCITA DI COBALTO
SU FERRO(001) E FERRO(001)-p(1×1)O
TRAMITE MICROSCOPIA A EFFETTO TUNNEL

Relatore: Prof. Alberto BRAMBILLA

Candidato:

Dario GIANNOTTI Matr. 798313

Anno accademico 2013-2014

Contents

1	Stato dell'arte	1
1.1	Crescita di film sottili	1
1.1.1	Introduzione	1
1.1.2	Condensazione	4
1.1.3	Diffusione	5
1.1.4	Nucleazione	6
1.2	Fase Metastabile	8
1.2.1	Strain Elastico	9
1.2.2	Instabilità elastica del cobalto bcc	11
1.2.3	Osservazione di Co metastabile bcc	14
2	Apparato Sperimentale	16
2.1	Introduzione	16
2.2	Sistema di Pompaggio	18
2.3	Preparazione del campione	21
2.4	Low Energy Electron Diffraction (LEED)	22
2.5	Auger Electron Spectroscopy (AES)	23
2.6	Scanning Tunneling Microscopy (STM)	24
3	Risultati Sperimentali	28
3.1	Substrato: Fe(001) e Fe(001)-p(1×1)O	28
3.2	Co/Fe(001)	31
3.2.1	0 – 6 ML Co/Fe(001)	32
3.2.2	7 – 25 ML Co/Fe(001)	37
3.3	Co/Fe(001)-p(1×1)O: l'effetto dell'ossigeno	39
3.3.1	0 – 15 ML Co/Fe(001)-p(1×1)O	41
3.3.2	16 – 18 ML Co/Fe(001)-p(1×1)O	43
3.3.3	19 – 36 ML Co/Fe(001)-p(1×1)O	44
4	Conclusioni	47

Abstract

In questo lavoro di tesi è stato studiato il meccanismo di crescita del Co, nella sua forma metastabile bct (body-centered tetragonal), su substrati cristallini di Fe(001) e Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O.

Tramite la microscopia a effetto tunnel (STM) è stata analizzata in maniera sistematica strato per strato la morfologia del film di Co.

In particolare è stato messo in luce come la crescita avvenga strato per strato. Inoltre è stato osservato che, durante il completamento di ciascun layer, la densità di isole di Co è diversa in funzione dello spessore totale dei film. In particolare, tale misura ha mostrato che per Co cresciuto su Fe(001), una diminuzione progressiva della densità a saturazione delle isole per spessori da 0 a 6 ML. Grazie a ulteriori esperimenti è stato possibile spiegare questo fenomeno come dovuto a una diminuzione, in funzione dello spessore del film, della barriera di diffusione degli atomi di Co causato dalla distorsione *in plane* del reticolo. Aumentando poi lo spessore del film si assiste a una crescita di isole lungo due direzioni cristallografiche preferenziali, evidenziando una transizione di stato solido-solido coerente, in parte, con quanto già riportato dalla letteratura.

La crescita del Co sulla superficie passivata Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O, caratterizzata da un singolo strato di ossigeno adsorbito in maniera controllata sul ferro, ha mostrato invece come la presenza dell'ossigeno giochi un ruolo importante per quanto riguarda i meccanismi di rilassamento del sistema. Per bassi coverage la diffusione degli atomi non subisce variazioni a differenza del Fe non passivato. Per alti spessori di Co invece anche la morfologia del sistema subisce dei cambiamenti con la presenza di pattern di modulazione superficiale molto ordinati. Inoltre la stessa transizione di fase viene ritardata confermando come l'ossigeno aiuti a mantenere bloccata la struttura superficiale.

Capitolo 1

Stato dell'arte

Negli ultimi anni la comprensione dei meccanismi di crescita atomica di film sottili ha subito un importante aumento grazie all'invenzione dell'STM. Questo ha permesso la fabbricazione di elaborate strutture artificiali come ad esempio dispositivi magnetici. A differenza dello stato bulk, le caratteristiche elettriche e magnetiche di film sottili sono considerevolmente influenzate sia dall'interfaccia con il substrato sia dallo spessore del film stesso. Questo conferisce particolari proprietà fisiche ai film sottili, rendendoli versatili in differenti applicazioni.

Un importante meccanismo che avviene durante la fase di crescita è la diffusione degli atomi sulla superficie. Questo fenomeno gioca un importante ruolo in diversi campi sia per quanto riguarda i processi fisici che per reazioni di natura chimica. Ad esempio la diffusione atomica è molto rilevante nel campo della catalisi eterogenea [1] o nel *self-assembly* di cluster metallici [2, 3]

In questo capitolo verrà affrontata la crescita di film e i passi che intercorrono questa fase, verrà poi fornita una piccola panoramica sulle fasi metastabili con particolare riguardo allo stato dell'arte del Co bcc.

1.1 Crescita di film sottili

1.1.1 Introduzione

La crescita di film sottili in considerazione si può descrivere come epitassiale. Il termine *epitaxy* fu coniato per la prima volta da L. Royer [4] nel 1928 e si riferisce al fatto che la struttura cristallina del substrato impone un ordine alla orientazione del layer depositato. Questa è data in modo da minimizzare l'energia di interfaccia tra i due materiali dovuta al possibile mismatch tra il substrato e la struttura cristallina del film depositato.

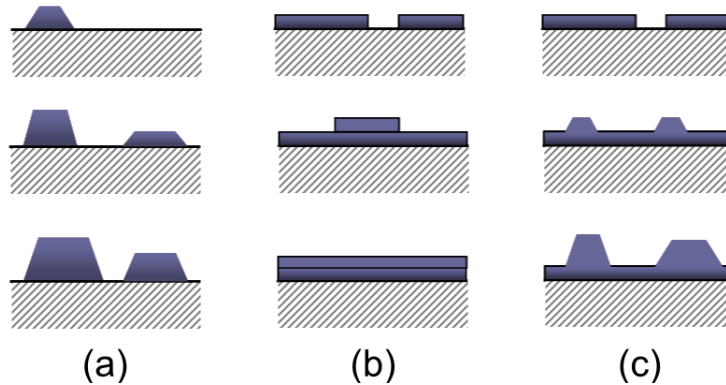


Figure 1.1: Sono qui riportati i tre diversi modi di crescita discussi da Bauer: **(a)** Frank-van der-Merwe (layer-by-layer), **(b)** Volmer-Weber (isole 3D), **(c)** Stranksy-Krastanov (isole più layer)

A seconda che il materiale deposto sia uguale o diverso da quello del substrato si parla di eteroepitassia o omoepitassia. Nel caso di omoepitassia abbiamo una naturale estensione della struttura cristallina del substrato, dove tutte le simmetrie rimangono invariate.

La crescita epitassiale può essere classificata in diversi modi in base a considerazioni termodinamiche. Questa classificazione fu introdotta da E. Bauer nel 1958 [5]: differenti modi di crescita possono essere distinti considerando il bilanciamento energetico tra l'energia libera del substrato γ_S ,¹ l'energia libera del materiale deposto γ_D e l'energia libera di interfaccia tra film e substrato γ_{int} . Possiamo quindi distinguere tre diverse situazioni.

Il caso

$$\gamma_S = \gamma_D + \gamma_{int} \quad (1.1)$$

può essere soddisfatto per omoepitassia, in cui si considera $\gamma_{int} = 0$. Questo modo di crescita è chiamata *Frank-van-der-Merwe* ed è caratteristico di una crescita layer-by-layer (Figura 1.1a). Ogni nuovo strato cresce solamente quando il precedente è completamente terminato. Se infatti il materiale deposto non seguisse questo andamento aumenterebbe l'area superficiale causando un incremento di energia libera totale, non giustificato dai requisiti termodinamici. Se invece

$$\gamma_S < \gamma_D + \gamma_{int} \quad (1.2)$$

¹Energia libera per unità di area.

il sistema, per portarsi al livello energetico più basso, deve minimizzare l'area coperta dal materiale depositato favorendo così una crescita di isole tridimensionali sul substrato (Figura 1.1b). Questo modo è chiamato *Volmer-Weber*. Al contrario invece se

$$\gamma_S > \gamma_D + \gamma_{int} \quad (1.3)$$

il bilancio energetico richiede di massimizzare l'area coperta: il layer bagna il substrato. Se si procedesse con il ricoprimento la condizione (1.3) verrebbe a un certo punto a mancare in quanto, idealmente, γ_S tenderebbe a diventare uguale a γ_D riconducendosi così al modo *Frank-van-der-Merwe*. Questa situazione però non è solitamente verificata in quanto, in generale, il materiale depositato inizialmente è *strained* e immagazzina energia elastica. Questo fa sì che, arrivati al n -esimo layer, l'energia di interfaccia γ_{int} con il layer $n+1$ sia diversa da zero. Dunque (1.3) non è più soddisfatta ma si ritorna alle condizioni di (1.2) con la formazione di isole tridimensionali del layer $n+1$ sul layer n . Questo scenario è definito modo di crescita *Stranski-Krastanov* (Figura 1.1c).

La classificazione di Bauer funziona bene quando ci si trova vicino all'equilibrio termodinamico. In generale quando si ha una predominanza termodinamica la diffusione degli atomi sulla superficie è favorita, al contrario quando si ha un forte contributo cinetico è favorita la formazione di isole tridimensionali.

I principali passi che conseguono la fase di crescita sono: la condensazione, la diffusione e la nucleazione (Figura 1.2).

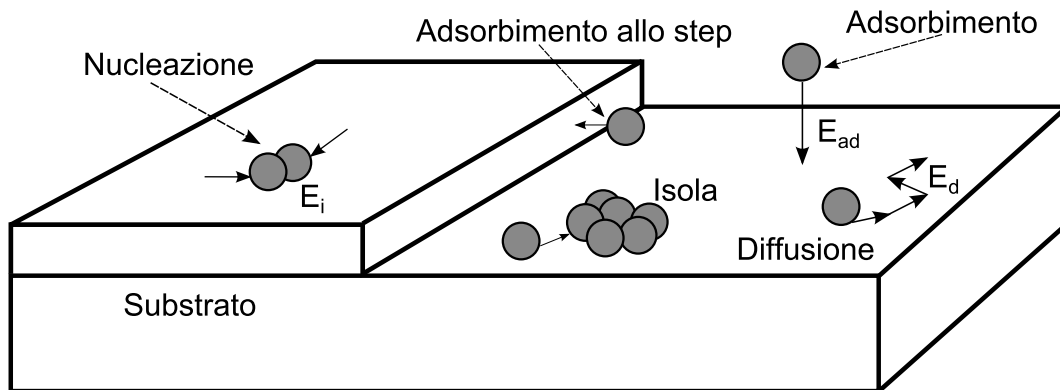


Figure 1.2: Rappresentazione schematica dei processi atomici di adsorbimento, diffusione e nucleazione durante la fase di crescita di film sopra substrati metallici.

1.1.2 Condensazione

Il primo step per la crescita di film sottili è quello della condensazione. L'atomo che arriva sulla superficie trasferisce la sua energia cinetica al substrato che la dissipa in vibrazioni reticolari. Si definisce energia di adsorbimento E_{ad} l'energia necessaria per rimuovere un adsorbato² dalla superficie e portarlo all'infinito.

Affinché l'atomo rimanga attaccato al substrato l'energia dissipata durante l'urto con la superficie deve essere sufficiente da portare l'energia totale al di sotto di E_{ad} . La probabilità con cui questo può verificarsi definisce il *coefficiente di sticking*.

In base alla teoria cinetica dei gas il flusso, per unità di area e di tempo, con cui una particella urta a contatto con la superficie è dato da

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (1.4)$$

dove m è la massa della particella adsorbita e p la pressione del gas. Di queste particelle una frazione rimarrà sulla superficie: il flusso di adsorbimento si può dunque scrivere così

$$u = S \frac{dQ}{dt} = S \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (1.5)$$

con S , definito *coefficiente di sticking*, che può variare da 1 (ogni volta che un atomo va a contatto con la superficie ci rimane attaccato) a 0 (nessun atomo si adsorbe). Se scriviamo il coverage, inteso come numero di adsorbati per unità di area, come:

$$\theta = \int u dt = \int S \frac{dN}{dt} dt \quad (1.6)$$

è possibile ricavare il *coefficiente di sticking* S dalla misura del coverage θ . Da (1.4) e (1.6) possiamo infine esprimere S come

$$S = \sqrt{2\pi mk_B T} \frac{u}{p} = \sqrt{2\pi mk_B T} \frac{1}{p} \frac{d\theta}{dt} \quad (1.7)$$

Una volta che l'atomo viene adsorbito diventa un adatomo, che può diffondere sulla superficie.

²Sostanza che si fissa sulla superficie di un solido e che può diffondere su di esso

1.1.3 Diffusione

Tramite il processo di diffusione gli adatomi trovano i "giusti" siti reticolari per la formazione della corretta struttura cristallina. In questa fase si fa marcata la dipendenza della morfologia di crescita dalla temperatura, in quanto il meccanismo di diffusione è attivato termicamente. Per queste ragioni, la determinazione dei parametri di diffusione è sempre stata al centro di molti lavori sperimentali e teorici. [6, 7, 8].

L'energia di diffusione E_D , solitamente dell'ordine di pochi decimi di eV, rappresenta l'ostacolo per l'atomo per muoversi sulla superficie. Un modello semplificato per descrivere la diffusione è quello del *random walk*. Se consideriamo il moto casuale di una particella su un piano possiamo calcolare il valore di aspettazione quadratico che avrà la posizione $\mathbf{r}(t)$ della particella all'istante t come:

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = \nu \ell^2 t = 4Dt \quad (1.8)$$

dove ν è la frequenza con la quale la particella compie uno spostamento (o salto), ℓ è lo spazio medio percorso in un singolo spostamento e D è chiamato *coefficiente di diffusione superficiale* che possiamo dunque scrivere come [9]

$$D = \frac{1}{4} \ell^2 \nu \quad (1.9)$$

Per temperature vicino a quella ambientale e per adatomi con grande numero atomico possiamo descrivere la diffusione in modo classico. L'adatomo che si muove lungo la superficie compiendo dei salti, con una certa frequenza ν per passare da un sito di adsorbimento all'altro.³ L'energia di diffusione E_D rappresenta la barriera che separa i due siti e che l'adatomo deve superare per compiere il salto.

Essendo questo un processo attivato termicamente, la frequenza di salto può essere scritta con la seguente legge universale di Arrhenius [10]

$$\nu = \nu_0 e^{-E_D/k_B T} \quad (1.10)$$

dove ν_0 è la *attempt frequency* che rappresenta la scala temporale della dinamica di adsorbimento. Una condizione necessaria per (1.10) è che la frequenza

³ La diffusione può avvenire anche per scambio con un atomo del substrato. Questo fenomeno può però essere comunque descritto nello stesso modo di una diffusione classica [9].

di salto sia molto più piccola della dinamica temporale in considerazione, ovvero $\nu \ll \nu_0$.

Questo modello funziona bene se consideriamo la diffusione di adatomi su terrazze piatte e prive di contaminanti. In realtà esistono diversi fattori che possono influenzare la diffusione degli adatomi sulla superficie. Per esempio se si considera la crescita eteroepitassiale, lo *strain* che si viene ad accumulare sui layer può avere un forte effetto sulla mobilità degli atomi: il salto che viene compiuto per passare da un sito di assorbimento all'altro è fortemente influenzato dalla distanza reticolare e siti più vicini tra loro vedranno una barriera di diffusione più bassa.

Altri fattori possono essere la presenza o meno di surfattanti adsorbiti sulla superficie prima della deposizione del film, o la presenza di specie chemisorbite sul campione come come H_2O o CO .

1.1.4 Nucleazione

Con l'avanzamento della crescita del film si assiste alla aggregazione degli adatomi in clusters stabili. Viene dunque definito il *nucleo critico*, indicato con il numero intero i , dove $i + 1$ rappresenta il numero di atomi necessari per formare la più piccola isola stabile⁴. Il *nucleo critico* contribuisce a determinare la barriera di energia necessaria per raggiungere la fase stabile. Lontano dall'equilibrio il nucleo critico può raggiungere le dimensioni atomiche, rendendo così sufficiente una applicazione dei concetti termodinamici della teoria cinetica di nucleazione [11].

Una volta che un cluster è formato si può considerare la sua diffusione sulla superficie trascurabile rispetto a quella degli adatomi. Ciò significa che l'aumento del numero di atomi che forma l'isola sarà dovuto al solo contributo dei singoli adatomi. Se indichiamo con n_s il numero di cluster per area superficiale composti da s atomi e con Γ_s il tasso di formazione, possiamo scrivere

$$\frac{dn_s}{dt} = \Gamma_{s-1} - \Gamma_s \quad (s \geq 2) \quad (1.11)$$

con

$$\Gamma_s = \sigma_s D n_1 n_s - \gamma_{s+1} n_{s+1} \quad (1.12)$$

dove γ_s è la frequenza con la quale un adatomo si stacca dal cluster s -esimo e σ_s la propensione invece di assorbire un adatomo.

⁴Ad esempio: un nucleo critico $i = 1$ indica che il dimero, formato da due atomi, è stabile.

Fin tanto che $s \leq i$ il cluster è instabile e decade rapidamente. Questo decadimento degli adatomi stabilisce l'equilibrio termodinamico tra le diverse dimensioni cluster. Quando $s \geq i+1$ il cluster è stabile e si assume nullo il suo decadimento, facendo riferimento a scale temporali del tempo di deposizione.

È importante notare che la dimensione del nucleo critico i contiene un elemento cinetico, ciò significa che dipenderà sia dal flusso che dalla temperatura di deposizione.

Consideriamo ora la densità totale dei cluster stabili, cioè di tutti i cluster con $s \geq i + 1$

$$N = \sum_{s=i+1}^{\infty} n_s \quad (1.13)$$

da (1.11) e (1.12) otteniamo

$$\frac{dN}{dt} = \gamma_i D n_1 n_i \quad (1.14)$$

L'assunzione di equilibrio termico induce una relazione di bilancio tra la concentrazione di cluster instabili e di adatom, nota come *Walton relation* [11]

$$\Omega n_s \approx (\Omega n_1)^s e^{E_s/k_B T} \quad (2 \geq s \geq i) \quad (1.15)$$

dove Ω è l'area di un sito di adsorbimento. Inserendo (1.15) in (1.14) e integrando per parti otteniamo infine il risultato centrale della teoria della nucleazione:

$$N = \eta \left(\frac{\Phi}{D} \right)^{i/i+2} e^{E_i/(i+2)k_B T} \quad (1.16)$$

Con Φ si indica il flusso di deposizione, inteso come numero di atomi depositati per unità di tempo e area. E_i rappresenta l'energia di formazione del nucleo critico e D è il coefficiente di diffusione che si può esprimere con la legge di Arrhenius

$$D = D_0 e^{-E_d/k_B T} \quad (1.17)$$

1.2 Fase Metastabile

A pressione atmosferica e temperatura ambiente le strutture cristalline dei materiali si presentano nella loro forma bulk. Per differenti condizioni è però possibile ricreare strutture che non si trovano in natura: queste fasi sono chiamate *metastabili*.

Una struttura metastabile rappresenta una fase del sistema situata in un minimo relativo di energia. Ciò significa che manterrà la sua condizione di equilibrio fin tanto che non verrà fornito un quantitativo di energia tale da portare il sistema o in un altro stato metastabile o in un minimo assoluto.

Le strutture metastabili sono importanti perché portano il sistema ad avere proprietà molto diverse da quelle di bulk. In una fase metastabile, essendo la struttura cristallina differente da quella stabile, la simmetria del sistema e le distanze reciproche tra primi vicini possono cambiare notevolmente. Questo può portare modifiche sia per quanto riguarda le proprietà elettroniche, sia per quanto riguarda le proprietà meccaniche del sistema.

Un modo per ottenere strutture metastabili è quello di crescere film sottili sopra substrati la cui struttura cristallina differisca da quella del materiale depositato. Quello che si può ottenere è una crescita pseudomorfica che induce il film a mantenere la stessa fase del substrato, di fatto diversa dalla sua forma bulk.

Il fatto che il sistema non sia nel suo minimo assoluto di energia fa sì che il film cresciuto in forma metastabile possa accumulare energia elastica, dovuta allo sforzo (*strain*). Arrivati a uno spessore limite l'energia immagazzinata può essere tale da consentire una transizione di fase solido-solido dove il film transisce nella sua fase stabile bulk o in un'altra fase metastabile a energia minore.

Il materiale preso in esame in questo lavoro è il cobalto. Il Co si presenta nella sua forma bulk come *hexagonal close-packed* (hcp) con parametri reticolari $a = 2.507 \text{ \AA}$ e $c = 4.069 \text{ \AA}$. Per temperature invece superiori a 722 K si può assistere a una transizione a *face-centered cubic* (fcc). Se cresciamo un film sottile di Co sul Fe(001) è possibile realizzare una struttura metastabile bcc del Co in quanto il ferro in condizioni ambientali ha una struttura *body-centered cubic* (bcc) con parametro reticolare $a_{Fe} = 2.866 \text{ \AA}$ (vedi Figura 1.3). Se si considera solamente la superficie 2D la struttura fcc e bcc si presentano uguali, tramite una rotazione della cella di 45° . Se consideriamo invece la cella 3D le due fasi sono distinguibili avendo le due strutture un differente passo reticolare.

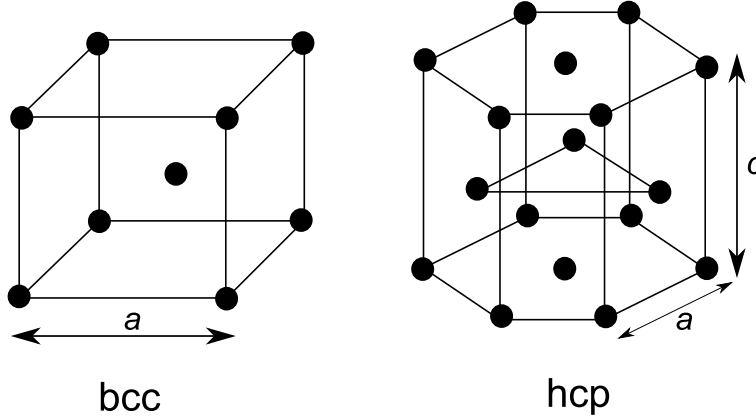


Figure 1.3: Rappresentazione schematica delle due strutture cristalline prese in considerazione: a sinistra *body-centered cubic* (bcc), a destra *hexagonal close-packed* (hcp)

1.2.1 Strain Elastico

Consideriamo un sistema di vettori unitari \mathbf{x} , \mathbf{y} e \mathbf{z} , perpendicolari fra loro, i quali vengono deformati tramite uno sforzo esterno nei vettori \mathbf{x}' , \mathbf{y}' e \mathbf{z}' . In generale possiamo scrivere che:

$$\begin{cases} \mathbf{x}' = (1 + \epsilon_{xx})\mathbf{x} + \epsilon_{xy}\mathbf{y} + \epsilon_{xz}\mathbf{z} \\ \mathbf{y}' = \epsilon_{yx}\mathbf{x} + (1 + \epsilon_{yy})\mathbf{y} + \epsilon_{yz}\mathbf{z} \\ \mathbf{z}' = \epsilon_{zx}\mathbf{x} + \epsilon_{zy}\mathbf{y} + (1 + \epsilon_{zz})\mathbf{z} \end{cases} \quad (1.18)$$

Se calcoliamo quanto vale ora il modulo di \mathbf{x}' otteniamo

$$|\mathbf{x}'| = (\mathbf{x}' \cdot \mathbf{x}')^{\frac{1}{2}} = ((1 + \epsilon_{xx})^2 + \epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xz}^2)^{\frac{1}{2}} \simeq (1 + 2\epsilon_{xx})^{\frac{1}{2}} \simeq 1 + \epsilon_{xx} \quad (1.19)$$

ovvero

$$\epsilon_{xx} = \frac{|\mathbf{x}'| - |\mathbf{x}|}{|\mathbf{x}|} \quad (1.20)$$

Ci siamo limitati a una approssimazione al primo ordine, considerando cioè le deformazioni molto più piccole rispetto alle dimensioni del sistema ($\epsilon_{ij} \ll 1$ nel nostro esempio). Le grandezze ϵ_{ii} rappresentano dunque il fattore di allungamento (o riduzione) lineare del versore i .

I termini misti danno informazione invece riguardo l'angolo di inclinazione. Consideriamo la Figura 1.4, possiamo scrivere:

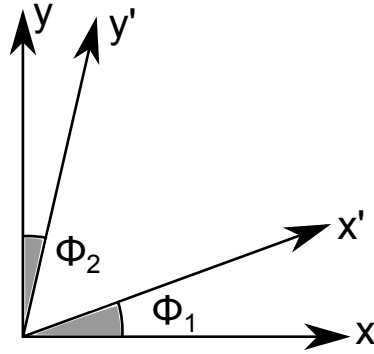


Figure 1.4: Compressione degli assi x e y in x' e y' che da luogo, in generale, a due angoli Φ diversi

$$\tan(\phi_1) = \frac{\epsilon_{xy}}{1 + \epsilon_{xx}} \simeq \epsilon_{xy} \simeq \phi_1 \quad (1.21)$$

Tramite una rotazione degli assi principali è sempre possibile portarsi in una configurazione dove gli angoli di deformazione opposti sono uguali, senza cambiare la fisica del problema. Posso dunque portarmi sempre in condizione tali da avere $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$. In questo modo si può definire una matrice \mathcal{E} composta da solo sei grandezze indipendenti

$$\mathcal{E} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.22)$$

Se si calcola la variazione del volume $V = \mathbf{x} \cdot (\mathbf{y} \wedge \mathbf{z})$ dovuta allo sforzo elastico e ne si trascura i termini del secondo ordine si può dimostrare che vale come la traccia della matrice \mathcal{E} .

Se si ha a che fare con deformazioni significa che sono presenti degli sforzi esterni. Possiamo cioè definire dei coefficienti σ_{ij} come delle forze agenti nella direzione i sulla faccia perpendicolare alla direzione j per unità di area (Vedi Figura 1.5).

Ogni forza agente sulla cella può sempre essere scomposta lungo gli assi principali. Imponendo l'equilibrio di tali forze e dei rispettivi momenti otteniamo:

$$\sum \mathbf{F} = 0 \quad \text{e} \quad \sum \mathbf{M} = 0 \quad \implies \quad \sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (1.23)$$

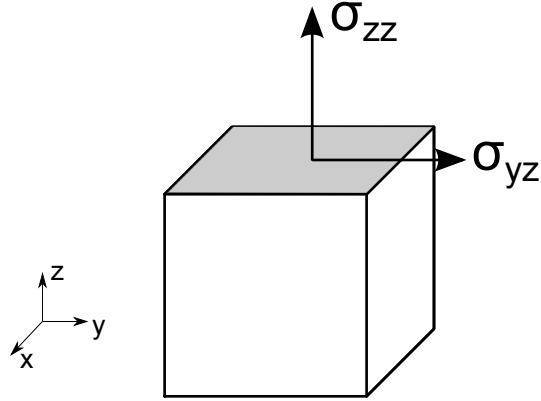


Figure 1.5: Un esempio di sforzo impresso sulla cella: σ_{zz} rappresenta la forza per unità di area lungo \mathbf{z} sulla faccia perpendicolare a \mathbf{z} , σ_{yz} invece è lungo \mathbf{y} sempre sulla faccia perpendicolare a \mathbf{z}

Anche il tensore degli sforzi \mathcal{S} sarà una matrice simmetrica a sei gradi di libertà

$$\mathcal{S} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.24)$$

In generale posso dunque scrivere una relazione che lega le deformazioni agli sforzi esercitati

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

Si può dimostrare che, per una cella cubica, ho solo tre costanti elastiche indipendenti: C_{11} , C_{12} e C_{44}

1.2.2 Instabilità elastica del cobalto bcc

Partendo da considerazioni di tipo magnetico e da difficoltà sperimentali nel crescere oltre un certo spessore film di Co bcc [12], A.Y. Liu e D.J.Singh hanno discusso se davvero il Co bcc fosse una fase metastabile del Co [13].

Se consideriamo le tre possibili fasi del Co, quella fcc, bcc e hcp, si può verificare che lo stato ferromagnetico è il più stabile in tutti e tre i casi [14, 15]. Se da un lato però il conto teorico, tramite *local-spin-density-approximation* (LSDA), del momento magnetico suggerisce un valore del momento del dipolo magnetico di circa $1.6 - 1.7 \mu_B$ per tutte e tre le fasi [16], solamente per il Co fcc e hcp questo è in buon accordo con i dati sperimentali. Per quanto riguarda invece il Co bcc il valore misurato è notevolmente più basso di quello teorico, andando a suggerire la presenza di molte imperfezioni reticolari all'interno del film [17, 18].

Il lavoro teorico presentato da Liu e Singh [13] va a investigare le proprietà elastiche della fase bcc del Co per verificare se essa giace in un minimo locale della energia superficiale. Se prendiamo un cristallo cubico si possono definire tre moduli elastici indipendenti: $(B, C_{11} - C_{12}, C_{44})$. La condizione di stabilità elastica impone che tutti e tre i moduli devono avere valore più grande di zero. Per calcolare i moduli si impone uno strain tetragonale che rompe la simmetria cubica e si calcola la variazione di energia per cella [19]. Per $C_{11} - C_{12}$ si usa la seguente trasformazione:

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 + e_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + e_1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+e_1)^2} \end{pmatrix} \vec{a}_0 \quad (1.26)$$

a cui è associata la seguente variazione di energia

$$\Delta E = 3V(C_{11} - C_{12})e_1^2 + O(e_1^3) \quad (1.27)$$

Mentre per C_{44}

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2}e_6 & 0 \\ \frac{1}{2}e_6 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{(4-e_6^2)} \end{pmatrix} \vec{a}_0 \quad (1.28)$$

con

$$\Delta E = \frac{1}{2}VC_{44}e_6^2 + O(e_6^4) \quad (1.29)$$

dove a_0 e a_1 rappresentano il vettore reticolare prima e dopo la trasformazione, e V è il volume della cella.

Come mostrato in Figura 1.6 il Co bcc giace in un massimo dell'energia ($e_1 = 0.03$) in funzione dello strain tetragonale. Il minimo invece di sinistra, corrispondente a $e_1 = -0.11$, coincide con la struttura fcc del Co. I

conti effettuati da Liu e Singh dunque mostrano che se la cella bcc viene sottoposto a strain di tipo isotropico e monoclinico⁵ la struttura è stabile. Se invece è soggetta a strain tetragonale il fit dell'energia totale vicino a $e_1 = 0$ restituisce, tramite (1.27), un valore di $C_{11} - C_{12} = -73$ GPa. La discesa monotona dal massimo in $e_1 = 0.03$ al minimo in $e_1 = -0.11$ di Figura 1.6 indica quindi che la fase bcc del Co è elasticamente instabile rispetto a una trasformazione continua e omogena della fase fcc.

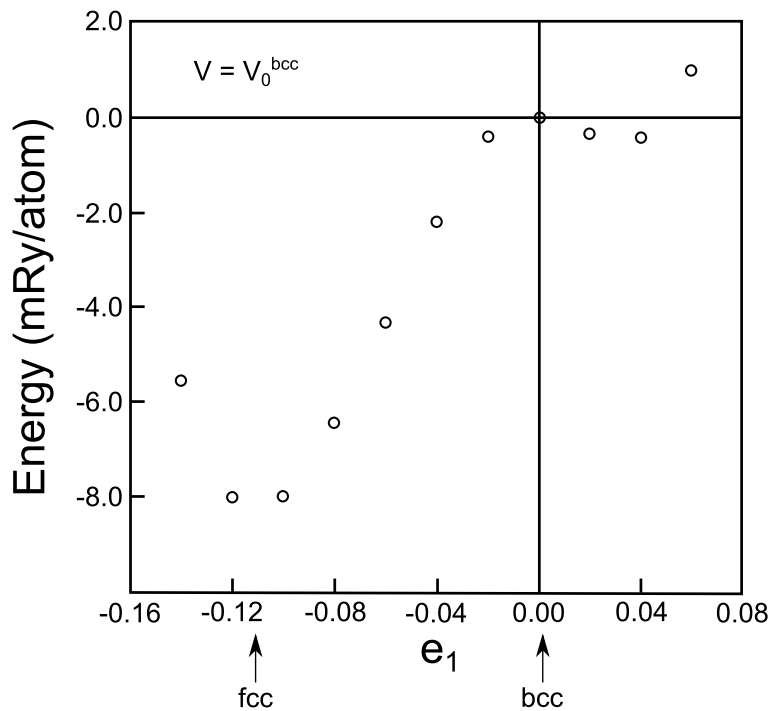


Figure 1.6: Grafico che mostra l'energia in funzione dello strain tetragonale per Co bcc. Il volume è fissato al valore di equilibrio misurato de Co bcc, l'energia è misurata rispetto all'energia totale del Co bcc.

Secondo Liu e Singh un fattore determinante che contribuisce alla instabilità del Co bcc è l'alta densità elettronica degli stati (DOS) al livello di Fermi (E_f). Il livello di Fermi giace sul lato di un ampio picco degli stati d degli spin minoritari. Quando avviene una deformazione monoclinica la DOS di questi stati non viene considerevolmente modificata, quando invece andiamo ad applicare uno strain tetragonale assistiamo a un cambiamento significativo e il picco della DOS degli spin minoritari si allarga e si appiattisce. Il risultato è una diminuzione della DOS vicino al livello di Fermi, che

⁵Sistema caratterizzato nell'avere un solo piano ed un solo asse di simmetria

contribuisce a destabilizzare la struttura bcc rispetto a questa deformazione.

1.2.3 Osservazione di Co metastabile bcc

Contrariamente alle previsioni teoriche, una prima osservazione sperimentale del Co metastabile bcc è dovuta a Jona *et al.* Il lavoro di Jona *et al.* ha lo scopo di andare a determinare sia la struttura che lo strain di films sottili di Co cresciuti su Fe(001) [20]. Le tecniche usate a questo fine sono la *quantitative low-energy electron diffraction* (QLEED) e la *Auger electron spectroscopy* (AES). I campioni sono cresciuti e puliti *in situ*. Oltre al QLEED viene effettuata anche una analisi quantitativa della struttura, chiamata curva $I(V)$, con un video-LEED [21].

Dopo aver depositato Co per spessori fino a circa 15 Å, Jona *et al.* osservano un pattern LEED 1×1 ad alto contrasto, del tutto simile a quello del Fe(001) pulito, con un lieve ma progressivo background. Quello che mostra la curva $I(V)$ del film di Co è del tutto simile a quella del substrato di Fe(001) ma con la presenza di un leggero spostamento. Questo viene interpretato come al fatto che il film di Co abbia la struttura del tutto simile rispetto al substrato ma con un minor distanza reticolare.

Quando invece lo spessore del film aumenta fino a 30 Å viene osservato al LEED un fondo molto intenso ma dove si può notare la presenza di un pattern $c(2 \times 2)$. La curva $I(V)$ differisce da quelle precedenti mostrando di fatto la presenza di una struttura diversa. La tesi sostenuta è che questa sia una struttura strained del $\text{Co}(11\bar{2}0)$ hcp.

L'analisi effettuata da Jona *et al.* sul film di Co (1×1) mostra che il Co cresce pseudomorfo al Fe(001), quindi con una costante reticolare in-plane di 2.866 Å, e con un interlayer spacing di 1.396 Å. Se si confrontano le misure sperimentali tramite QLEED e si conosce la costante elastica, si può calcolare la distanza reticolare d tramite

$$\frac{d}{d_{eq}} = \left(\frac{a}{a_{eq}} \right)^{-\gamma} \quad (1.30)$$

dove a_{eq} e d_{eq} rappresentano reciprocamente la costante reticolare in piano e la distanza reticolare all'equilibrio (non strained), mentre $\gamma = 2C_{12}/C_{11}$ con C_{ik} costante elastica. I conti di Jona *et al.* mostrano dunque che fino ai 15 Å il cobalto si presenta come bct con $a = 2.866$ Å e $c = 2 \times 1.396 = 2.792$ Å [22]. Essi escludono che la struttura del Co metastabile derivi da uno strained fcc perché il parametro reticolare d_{bulk} per un fcc sarebbe in disaccordo con i valori misurati sperimentalmente⁶.

⁶Un reticolo fcc può essere visto come uno bcc ruotato di 45°, ma con una distanza

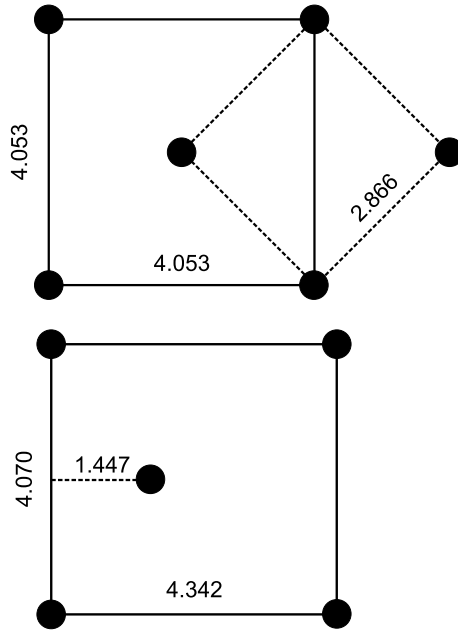


Figure 1.7: Alto: cella primitiva del Fe(001) (linea tratteggiata) che forma una struttura fcc ruotata di 45° . Basso: faccia $(11\bar{2}0)$ del Co hcp

Quando lo spessore del film arriva fino ai 30 \AA il Co tende a tornare alla sua fase bulk hcp. Assistiamo dunque a una transizione di fase solido-solido da bct a hcp. Il modello di Jona *et al.* prevede che il Co cresca in forma strained hcp, dove la faccia $(11\bar{2}0)$ è forzata a entrare nel quadrato del Co(001) pseudomorfo al Fe(001).

Se infatti pensiamo alla faccia rettangolare della struttura hcp (Figura 1.7 basso) e la ruotiamo di 45° questa si adatta al quadrato *face-centered* costruito lungo le diagonali del quadrato bcc (Figura 1.7 alto). Se calcoliamo il lato di questo quadrato abbiamo $a_{fc} = a_{bct} \cdot \sqrt{2} = 2.866 \cdot \sqrt{2} = 4.053 \text{ \AA}$.

Seguendo questo modello il mismatch reticolare nelle due direzioni (110) e $(1\bar{1}0)$ risulta essere molto diverso. Nella direzione del lato corto del rettangolo questa vale infatti $f_1 = (4.070 - 4.053)/4.053 = 0.42\%$ contro i $f_2 = (4.342 - 4.053)/4.053 = 7.13\%$ dell'altra. Questo dovrebbe portare dunque a dislocazioni con periodicità molto diverse

reticolare di proporzioni diverse rispetto al lato della cella considerata

Capitolo 2

Apparato Sperimentale

2.1 Introduzione

Il laboratorio STM (Figura 2.1) usato in questa attività sperimentale, situato nel Dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano, è dotato di due camere a ultra alto vuoto (UHV) collegate tra loro da una valvola a scatto. La prima camera è dedicata alla crescita dei campioni e alla caratterizzazione della chimica e della struttura cristallina degli stessi, tramite *Auger Electron Spectroscopy* (AES) e *Low Energy Electron Diffraction* (LEED). La seconda camera è invece dedicata al microscopio.

L'attività di ricerca volta allo studio della fisica delle superfici necessita di un apparato sperimentale in UHV. La superficie di un solido sottoposta alla pressione atmosferica infatti presenta una quantità non trascurabile di contaminanti le quali composizioni chimiche e strutture geometriche sono di difficile interpretazione. Inoltre se lo studio vuole andare ad indagare sulla superficie pulita del campione la presenza di altri composti nell'atmosfera, che vanno a adsorbirsi su di essa, rappresentano un reale ostacolo. Nonostante quindi i campioni vengano preparati partendo dalle barre di materiale puro, una superficie pulita è solitamente molto reattiva a atomi o particelle presenti nella camera.

La pressione all'interno delle camere gioca quindi un ruolo fondamentale. La misura di p infatti determina il numero di particelle residue che possono finire a contatto con la superficie del campione. Se indichiamo con z ($[cm^{-2}s^{-1}]$) il flusso con il quale viene a contatto il gas residuo con la superficie, possiamo scrivere che:

$$p = 2m\langle v \rangle z \quad (2.1)$$

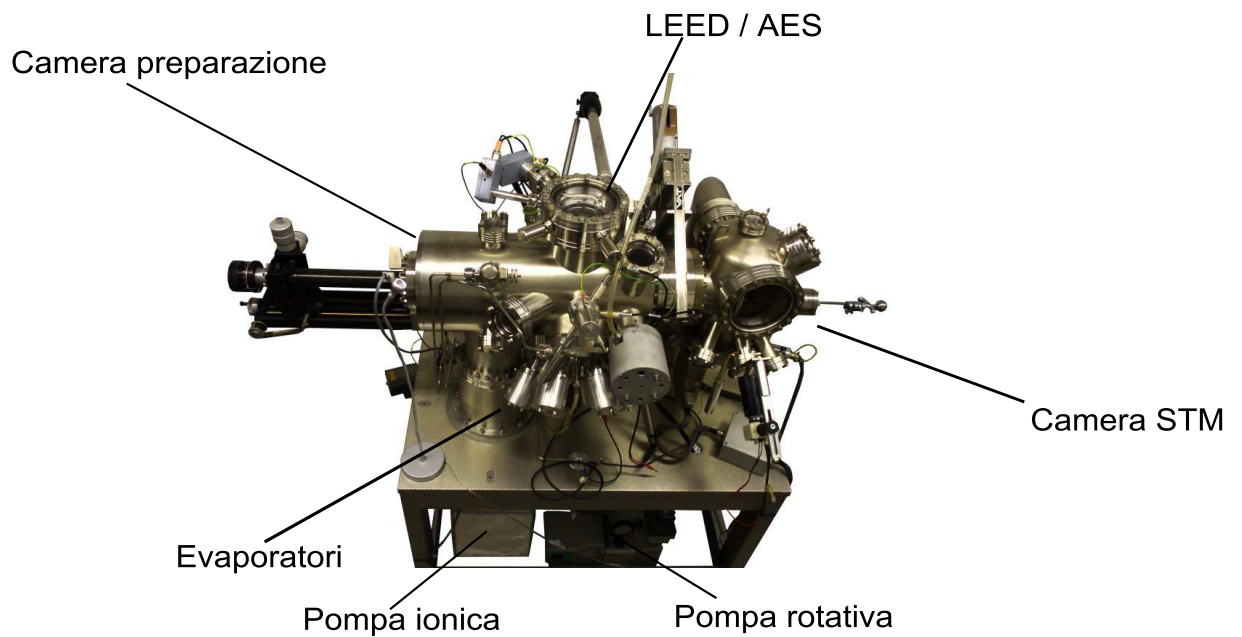


Figure 2.1: Apparato sperimentale: qui si possono vedere le due camere dedicate una alla preparazione dei campioni (con presenza di LEED e AES) e l'altra dedicata alla microscopia a effetto tunnel (STM)

Dove m rappresenta la massa e v la velocità media delle particelle, quest'ultima dovuta all'agitazione termica data da:

$$m\langle v \rangle^2/2 = m\langle v^2 \rangle/2 = 3kT/2 \quad (2.2)$$

Con T temperatura in Kelvin e k costante di Boltzman. Sostituendo dunque otteniamo:

$$p = 6kTz/\langle v \rangle \quad (2.3)$$

Se consideriamo il numero di atomi tale da ricoprire un singolo strato del campione di circa $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, la massa molecolare media di 28 e $T = 300 \text{ K}$, otteniamo che la pressione necessaria a mantenere pulita la superficie, per una durata media sperimentale di circa 10^3 s , deve valere meno di 10^{-9} mbar . Per questo motivo condizioni di UHV sono necessarie per lo studio di una superficie avente un numero di contaminanti trascurabile.

2.2 Sistema di Pompaggio

Al fine di mantenere la pressione nelle due camere al di sotto dei 10^{-9} mbar, in condizioni cioè di UHV, sono presenti diverse sistemi di pompe: una pompa turbo-molecolare con supporto di rotativa, due pompe ioniche e due pompe a sublimazione di titanio (TSP).

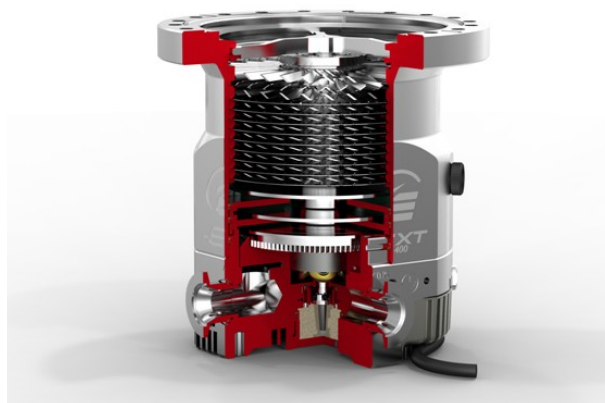


Figure 2.2: Sezione di una pompa turbo-molecolare. Nell'immagine si possono vedere le lamette inclinate che, durante la veloce rotazione, inducono le molecole del gas residuo a muoversi verso la pompa rotativa lontani dalla regione a UHV

La pompa rotativa è di sostegno alla turbo-molecolare e ha lo scopo di portare la pressione della camera nel regime di funzionamento di quest'ultima. Il funzionamento è possibile grazie a un rotore in rotazione eccentrica che cambia periodicamente il volume del gas, espandendolo all'ingresso e forzandolo a uscire tramite compressione. Grazie a questo sistema la pressione può scendere fino ai 10^{-2} mbar, togliendo di fatto la maggior parte di massa presente nell'atmosfera.

In questo regime di pressione la turbo-molecolare può lavorare (Figura 2.2). Tramite la veloce rotazione (15 000-30 000 rpm) di un rotore, le molecole del gas residuo vengono forzate verso l'uscita per poi essere pompate via dalla rotativa. Il rotore infatti è formato da numerose lamette, sfalsate e inclinate, in modo tale da avere una maggior probabilità che la molecola vada nella direzione della rotativa piuttosto che in quella a UHV.

I difetti di questo sistema sono la bassa efficacia nel pompaggio di composti leggeri (in particolare H_2) e la generazione di rumore vibrazionale, inadeguato durante l'uso dell'STM. Per raggiungere un regime UHV sono necessari altri sistemi di pompaggio che non si basano su "movimenti meccanici" come la pompa ionica e la TSP. Queste pompe sono dette a "intrap-

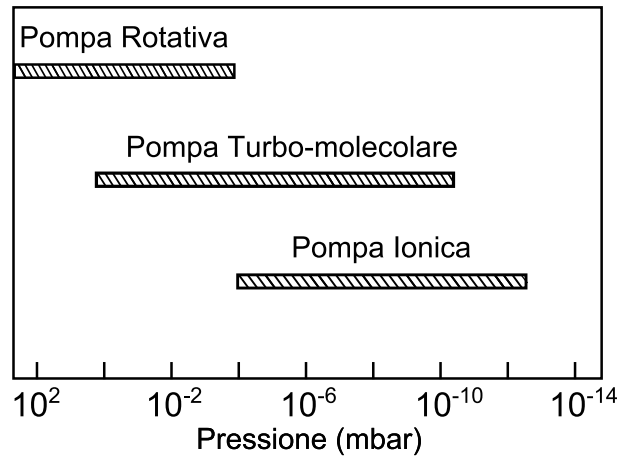


Figure 2.3: Intervallo di funzionamento delle tre tipologie di pompe usate in laboratorio

polamento” La ionica è costituita da due elettrodi: due catodi, tipicamente due piastre di Ti, in mezzo ai quali è presente un anodo formato da una serie di cilindri di acciaio inossidabile. è inoltre presente un magnete che genera un campo in direzione parallela all’asse tra anodo e catodo.

Gli elettroni emessi dal catodo grazie al forte campo elettrico imposto dall’alto voltaggio dell’anodo, dai 3 ai 7 kV, percorrono traiettorie elicoidali per la presenza del campo magnetico in modo da aumentare la probabilità di impatto con le molecole del gas residuo. Al momento dell’impatto le particelle vengono ionizzate e, accelerate dal campo elettrico, vanno a impattare sul catodo restando intrappolate su quest’ultimo.

Anche la TSP (Figura 2.4) è considerata una pompa a intrappolamento: lungo il filamento di una lega di titanio-molibdeno viene fatta scorrere una



Figure 2.4: Pompa a sublimazione di titanio (TSP)

elevata corrente (40-50 A), che ne provoca la sublimazione. La successiva condensazione sulle pareti della camera provoca l'imprigionamento delle molecole residue.

Un importante passo per raggiungere le condizioni di UHV consiste nell'operazione di cottura della camera, detta *bake-out*. Una volta che la camera entra in contatto con l'aria, per esempio durante una manutenzione, le pareti interne rimangono ricoperte da un singolo strato di H_2O . Quando poi il sistema viene messo in pompaggio il desorbimento di queste molecole avviene molto lentamente, e la pressione difficilmente scende sotto i 10^{-8} mbar . Per rientrare dunque nelle condizioni UHV è necessario un processo di cottura, dove tutta la camera viene ricoperta con dei pannelli e, tramite dei forni elettrici, tenuta a circa 150° C per 48h in modo tale da velocizzare il processo di desorbimento di H_2O .

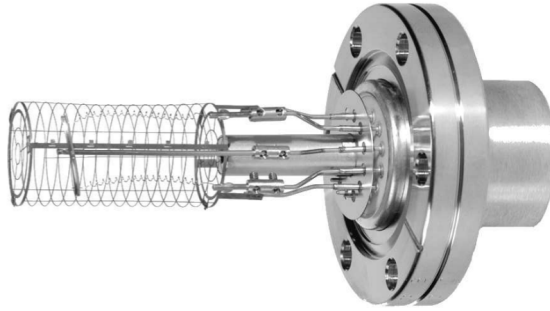


Figure 2.5: Esempio di ion-gauge usato nel laboratorio

Lo strumento utilizzato in laboratorio per la misura di pressioni che stanno al di sotto dei 10^{-4} mbar fino al range UHV è chiamato Bayard-Alpert (Figura 2.5) ovvero un vacuometro costituito da una struttura a griglia a simmetria cilindrica che funge da anodo, al quale interno passa un filamento di W (catodo). Gli elettroni emessi dal filamento vengono accelerate verso la griglia andando a impattare con gli atomi del gas residuo. Questo fascio elettronico ha una sufficiente energia cinetica tale da ionizzare gli atomi presenti: il tasso di ionizzazione, e la conseguente corrente generata, è in diretta funzione con la pressione del gas. Da questa si può dunque ricavare la pressione nelle due camere: sono infatti presenti due vacuometri, uno per camera.

2.3 Preparazione del campione

Al fine di ottenere una superficie pulita e ordinata prima di procedere con la crescita di film sottili sono necessari dei cicli di polverizzazione e riscaldamento, detti sputtering e annealing, con lo scopo di eliminare i contaminanti e di rendere la superficie sufficientemente piatta.

Il processo di sputtering avviene tramite il bombardamento sul campione di ioni di gas nobile, nel nostro caso Ar^+ . Dopo che l'Ar viene fatto entrare nella camera questo viene ionizzato tramite l'urto con elettroni. Sul cannone ionico viene inoltre adagiato un magnete dalla simmetria cilindrica in modo tale da far percorrere orbite circolari agli elettroni presenti e di aumentare dunque la probabilità di collisione con gli atomi di Ar.

All'uscita del cannone ionico viene applicato un alto potenziale, 1.5 kV nel nostro caso, in modo tale da indirizzare il fascio sul campione, tenuto a massa. Il processo di collisione tra gli ioni di Ar^+ e gli atomi del campione genera degli urti in cascata che vanno a trasferire l'energia del fascio primario agli atomi del campione vicino alla superficie. Se l'energia di collisione è sufficientemente grande gli atomi del campione vengono scalzati via con una certa efficienza, direttamente proporzionale al rapporto tra la massa degli atomi del raggio e del target. Il rate invece viene tenuto sotto controllo mantenendo costante la corrente che si viene a generare tra la superficie del campione e la massa ($\sim 10 \mu\text{A}$).

Quando il processo di sputtering è portato a termine, la superficie del campione risulta disordinata e con molti difetti reticolari. Per questa ragione si procede ad un annealing del campione al fine di ripristinare la struttura cristallina.

Una volta che la superficie del campione è piatta e pulita da contaminanti, si procede con la crescita di film sottili. La tecnica usata in laboratorio è quella del Molecular Beam Epitaxy (MBE). Diverse celle di evaporazione sono presenti nella camera. Ogni cella contiene un cilindro di materiale puro vicino al quale viene fatto passare un filamento di tungsteno. Una volta che nel filamento viene fatta passare corrente ($\sim 4\text{-}5 \text{ A}$) questo emette elettroni per effetto termoionico. Questi elettroni vengono poi fatti impattare sul cilindro che è tenuto ad un alto potenziale ($\sim 2.5 \text{ kV}$). Questo processo porta alla sublimazione del materiale e alla formazione di un flusso di atomi che va a depositarsi sulla superficie del campione. La tecnica MBE può essere usata per molti metalli, grazie al fatto che la temperatura di sublimazione è minore a quella di fusione e dunque non avviene il passaggio di fase solido-liquido.

Quando il materiale depositato è lo stesso del substrato si parla di omoepitassia, quando invece sono diversi abbiamo una eteroepitassia. Nel caso di eteroepitassia è da tenere in considerazione il mismatch presente fra i diversi

passi reticolari dei due materiali.

Il flusso di deposizione viene valutato grazie a una microbilancia, presente nella camera, che viene posizionata davanti al flusso in posizione del campione. La bilancia è formata da un quarzo monocristallino che monitora la quantità di materiale arrivato su di esso grazie alla variazione della frequenza di risonanza piezoelettrica; quest'ultima infatti ha una dipendenza dalla massa che va come $f \propto m^{1/2}$. Grazie alla tecnica MBE è possibile avere un controllo al sub-monolayer per la crescita di film sottili.

2.4 Low Energy Electron Diffraction (LEED)

Il LEED è una tecnica che viene usata per investigare le simmetrie cristallografica della superficie e per verificare la presenza o meno di ricostruzioni superficiali.

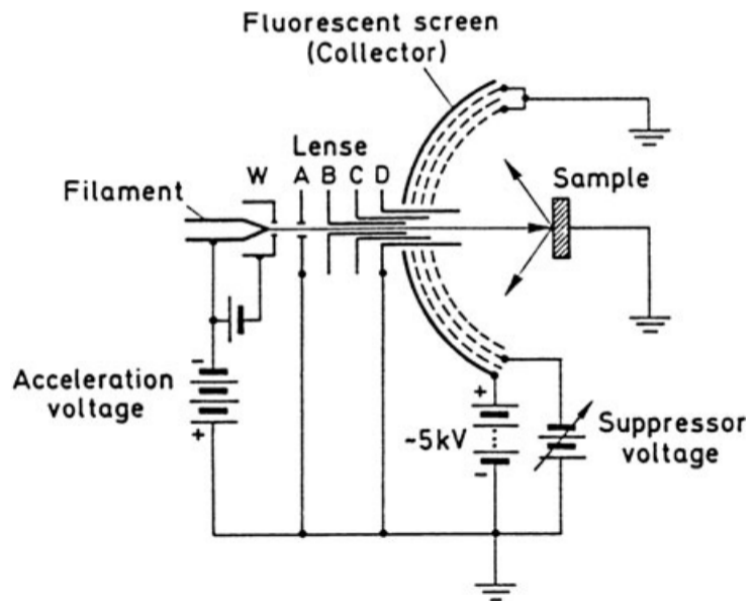


Figure 2.6: Schema del LEED usato in laboratorio. Si possono visualizzare il filamento che emette elettroni, le lenti che ne focalizzano il fascio, le griglie che permettono il passaggio ai solo elettroni diffratti elasticamente e lo schermo al fosforo dove vengono impressi gli elettroni che vi impattano

Un fascio di elettroni a bassa energia (dai 50 ai 200 eV) viene fatto incidere sulla superficie del campione: gli elettroni che subiscono un backscattering elastico danno luogo a spot di diffrazione, impressi su uno schermo di fosforo,

riconducibili alla periodicità superficiale del campione. L'uso di elettroni a bassa energia garantisce una sensibilità per quanto riguarda i soli primi strati atomici. Se consideriamo infatti la curva quasi-universale il mean free path (libero cammino medio) risulta variare dagli 1 ai 3 ML per i materiali considerati. Possiamo quindi considerare, in buona approssimazione, che la diffrazione degli elettroni sia dovuta solo alla simmetria 2D superficiale.

Dalla teoria cinetica dello scattering superficiale sappiamo che per avere uno spot di diffrazione la condizione è data da:

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (2.4)$$

Dove \mathbf{K} è la componente parallela del vettore di scattering di superficie, mentre \mathbf{G} è il vettore del reticolo reciproco 2D superficiale. Il vettore \mathbf{G} è così definito:

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (2.5)$$

Con \mathbf{R} vettore del reticolo 2D reale. Nessuna condizione è invece imposta per la componente perpendicolare del vettore \mathbf{K} .

Lo schema di un tipico sistema LEED è mostrato in Figura. E' presente una sorgente di elettroni, nel nostro caso un filamento di LaB_6 , e un sistema di lenti elettro-ottiche che serve per focalizzare e collimare il fascio. Il campione è posizionato al centro di uno schermo emisferico fluorescente e tenuto a massa per evitare effetti di caricamento.

Gli elettroni che vengono scatterati dal campione prima di arrivare allo schermo incontrano un sistema di tre griglie: la prima e l'ultima a massa, mentre quella intermedia a un potenziale negativo, in modo tale da selezionare solo gli elettroni che hanno avuto uno scattering elastico. Lo schermo al fosforo è invece tenuto a un potenziale di circa 5 kV, in modo tale che gli elettroni che hanno superato la seconda griglia vengono accelerati su di esso, provocando spot luminosi al loro impatto. Questi spot sono poi acquisiti tramite fotocamera CCD.

2.5 Auger Electron Spectroscopy (AES)

La spettroscopia Auger è una importante tecnica usata predominantemente per verificare la pulizia di film sottili cresciuti in condizioni di UHV nonché per verificare la stechiometria dello stesso.

Il setup sperimentale è lo stesso utilizzato per il LEED. Un raggio di elettroni a alta energia (3 keV nel nostro caso) viene fatto incidere sul materiale. Questi elettroni producono inizialmente una lacuna tramite ionizzazione di un livello di core (della shell K o L). La struttura elettronica si riordina andando a coprire la lacuna con un elettrone originario da un livello di core più alto. Questa transizione di solito avviene con l'emissione di un fotone X-ray o alternativamente con l'emissione non radiativa di un elettrone Auger. Questo elettrone tiene memoria della sua energia di legame all'interno dell'atomo. Andando quindi ad analizzare l'energia cinetica degli elettroni emessi dopo che il campione è stato bombardato si può risalire alle energie di legame degli elettroni di core degli atomi presenti sul campione.

Uno spettro Auger ci può dunque dare l'informazione sia sulle specie chimiche presenti sul campione sia sulla loro quantità relativa. Andando a sondare l'energia di core degli atomi, questi risultano sostanzialmente indipendenti dal loro legame chimico con altri elementi. A causa di elettroni secondari o di backscattering, il segnale AES è solitamente immerso in un uniforme rumore di fondo che ne limita quindi la sensibilità. Per ottenere in risalto i picchi Auger e separarli dal segnale di fondo viene effettuata una derivata del segnale $N(E)$ in modo da ottenere dN/dE . Il segnale acquisito dalla nostra strumentazione è in realtà:

$$i(E) = \int_E^{E_p} N(\epsilon) d(\epsilon) \quad (2.6)$$

Dove E_p è l'energia del fascio primario e $E=eV$, con V tensione applicata alle griglie. Tramite una doppia differenziazione si ottiene dN/dE . Il processo viene ottenuto tramite una modulazione e successiva demodulazione del segnale di tensione V con modulazione δV .

2.6 Scanning Tunneling Microscopy (STM)

La seconda camera è dedicata all'STM. Nonostante i fondamenti teorici erano già noti negli anni '30, la microscopia a effetto tunnel fu realizzata per la prima volta solo nel 1981 da G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber e E. Weibel nel Zurich Research Laboratory dell'IBM[23].

L'STM funziona grazie all'effetto tunnel che permette di osservare una corrente, tra punta e campione, classicamente impossibile. Il tunnel di una particella attraverso una barriera finita è infatti un effetto puramente quantistico. Se immaginiamo un elettrone, la sua funzione d'onda decadrà esponenzialmente all'interno della barriera e, se quest'ultima è sufficientemente

stretta, esisterà una probabilità non nulla che la particella la attraversi e finisca dall'altra parte.

Se vogliamo ottenere una risoluzione atomica è necessario avere una sonda di tali dimensioni. L'idea di Binning e Rohrer fu quella di usare come barriera di potenziale il vuoto tra la punta e il campione. In questo modo la dipendenza esponenziale della corrente è data dalla distanza tra i due mezzi. Questo garantisce di fatto che solo l'ultimo atomo della punta sia il responsabile della corrente di tunnel, rendendo la sonda e dunque la risoluzione massima consentita di dimensioni atomiche.

In prima approssimazione possiamo dire che la corrente di tunnel I_T è data da

$$I_T \propto \frac{V}{d} \exp\left(-Kd\sqrt{\bar{\phi}}\right) \quad (2.7)$$

dove d rappresenta la distanza e V il potenziale tra punta e campione, $\bar{\phi}$ la loro funzione lavoro media e K costante che dipende dai due materiali. Se dunque si procede con una scansione attraverso la superficie del campione, mantenendo tramite retroazione costante la corrente di tunnel, si può ricavare una immagine morfologica della superficie andando a misurare le differenze di altezze in funzione della posizione della punta.

Affinché esista una corrente di tunnel netta è necessario però portare uno sbilanciamento, dato dal potenziale V , tra le bande del campione e della punta. La dipendenza dalla struttura a banda è quindi molto marcata: zone morfologicamente piatte possono non risultare tali a causa di una differente struttura a bande. Se usiamo l'approssimazione semiclassica di Wentzel-Kramers-Brillouin[24] la corrente di tunnel si può calcolare considerando la corrente di elettroni tra due elettrodi planari a temperatura zero, integrando nel range di energia in cui sono disponibili coppie di stati pieni-iniziali vuoti-finali tra punta e campione. Si parla dunque di tunneling elastico. La misura di I_T è così data da

$$I_T \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(r, E) \rho_t(E - eV) T(d, E, V) dE \quad (2.8)$$

con ρ_s e ρ_t rispettivamente la densità degli stati di punta e campione, e con T probabilità di trasmissione degli elettroni attraverso una barriera trapezoidale(vedi Figura 2.7). La geometria della barriera è fissata dalla distanza punta-campione d , dal potenziale V e dalla funzione lavoro media $\bar{\phi}$, dunque

$$T(d, E, V) = \exp\left[-\frac{2z}{\hbar} \sqrt{2m(\bar{\phi} - E + 1/2eV)}\right] \quad (2.9)$$

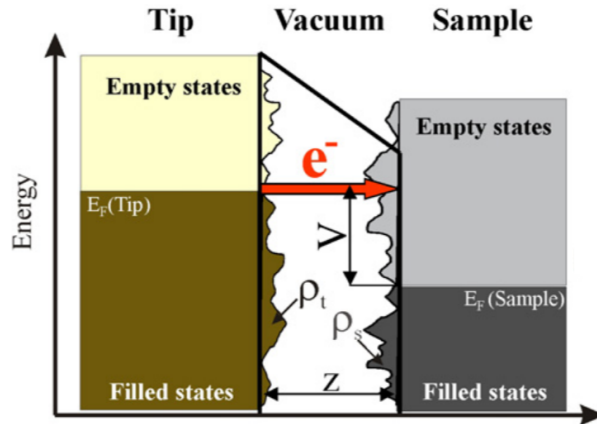


Figure 2.7: Schema della corrente di tunnel che si instaura tra campione (sample) e punta (tip). Dall'immagine si può notare come la corrente dipenda sia dagli stati del campione che da quelli della punta. Affinché ci sia una corrente netta ci deve essere uno sbilanciamento delle bande dato dal potenziale V

Sebbene l'integrale , per il calcolo di I_T , include tutti gli stati da E_F a $E_F + eV$, dato che la probabilità di tunnel dipende esponenzialmente dalla altezza della barriera, gli stati elettronici vicino al livello di Fermi daranno un contributo maggiore alla corrente di tunnel[25].

Per riuscire a ottenere immagini con risoluzione atomica è necessario un controllo del movimento della punta di $1-2 \text{ \AA}$ nel piano e di $0.05-0.1 \text{ \AA}$ sulla distanza d tra punta e campione. Queste esigenze impongono un setup sperimentale molto rigido al fine di ridurre al minimo le instabilità meccaniche. Per questa ragione il campione e la punta sono fissate a uno stage circolare attaccato a quattro molle, tali da garantire il filtraggio di basse frequenze dovute a vibrazioni meccaniche della camera. Inoltre sono presenti dei magneti permanenti nei quali campi generati sono immerse delle lastre di rame attaccate allo stage. Se lo stage entra in oscillazione, la variazione di flusso magnetico produce delle correnti parassite che generano a loro volta un campo opposto, smorzando l'oscillazione.

Per garantire invece la precisione spaziale la punta è mossa tramite dei piezoelettrici. L'approccio con il campione, lungo l'asse z avviene in maniera automatica attraverso l'uso combinato di un piezodrive lineare e l'allungamento del tubo piezoelettrico. Altri due piezoelettrici permettono il movimento lungo le direzioni parallele del campione x e y . Le aree di scansioni tipiche possono variare dai 100 nm^2 ai 1 \mu m^2

La preparazione della punta avviene tramite erosione elettrochimica di un filo di W policristallino. Una parte di filo (~ 5 mm) viene fatta passare attraverso un piccolo anello dorato sul quale è presente una membrana liquida di acqua con concentrazione 2 M di NaOH. Tenendo il W a massa e portando l'anello a 5 V si assiste alla reazione elettrochimica con conseguente strizione progressiva del filamento. Quando tutto il filamento è eroso la parte inferiore si stacca e viene inserita nel porta-punta.

Capitolo 3

Risultati Sperimentali

In questo capitolo sono illustrati i risultati sperimentali dell'attività svolta. Viene messa a confronto la crescita di Co su una superficie Fe priva di adsorbati con la medesima crescita realizzata su una superficie Fe passivata. Dai due casi si potrà vedere come la presenza o meno dell'ossigeno cambi il modo di diffondere e di crescere del Co, e come lo spessore di Co, e dunque il rilassamento del film, possa influire sulla diffusione degli atomi. Oltre alla diffusione vedremo come la presenza dell'ossigeno ritardi la transizione del cobalto metastabile *body-centered tetragonal* (bct) a *hexagonal close-packed* (hcp).

Prima di illustrare i risultati verrà mostrata la superficie di partenza, evidenziando le differenze tra Fe(001) e Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O.

3.1 Substrato: Fe(001) e Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O

Il campione di partenza è formato da un portacampione metallico (Ta) dove viene applicato un substrato, di 1 cm^2 , di MgO(001) single-crystal spesso $160 \mu\text{m}$ (Figura 3.1a). L'ossido di magnesio è spesso usato come substrato per la crescita di Fe grazie alla relazione che c'è tra il parametro reticolare MgO(110) e Fe(100). Il ferro depositato forma infatti una $c(2 \times 2)$ con MgO e rimane con gli assi cristallografici ruotati di 45° rispetto a questo.

Dopo aver depositato un primo film di Fe (circa 100 nm) il campione viene tirato fuori dalla camera per essere fissato in modo tale da avere contatto elettrico (Figura 3.1b). Quando poi il campione viene rimesso nella camera la superficie è sottoposta a cicli di sputtering e annealing per eliminare i contaminanti, e ne viene controllata la purezza tramite LEED e AES. Dopo di che un ulteriore film di Fe (400 nm) viene cresciuto. Esso rappresenta il substrato di partenza.

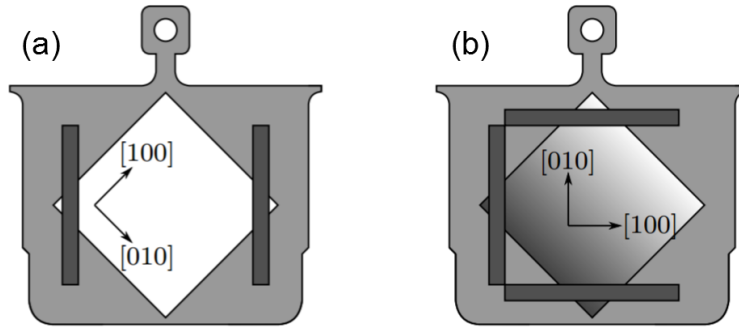


Figure 3.1: (a) Ossido di magnesio montato sul portacampione di Ta grazie all'ausilio di due strisce di fissaggio (b) Campione dopo la deposizione di ferro: una ulteriore striscia è stata aggiunta per garantire il contatto elettrico. In evidenza le direzioni reticolari delle due superfici

La superficie di Fe(001) viene ottenuta attraverso un ciclo di annealing a più passi per poi procedere ad una caratterizzazione con LEED e AES [26]. La superficie di Fe(001) risulta essere molto reattiva e i contaminanti tipici possono essere O_2 , CO, CO_2 etc.

La superficie di Fe(001)- $p(1 \times 1)O$ viene preparata invece esponendo la superficie di ferro a circa 30 L di O_2 puro alla temperatura di 700 K e pressione parziale 2×10^{-7} mbar. Dopo che la superficie di Fe è stata ossidata si procede con un ulteriore annealing fino a 900 K in modo tale da rimuovere tutto l'ossigeno in eccesso [27]. Quello che si viene a formare è una superficie ordinata con una ricostruzione $p(1 \times 1)O$ caratterizzata da un atomo di ossigeno per unità di cella superficiale.

I due substrati di Fe e Fe(001)- $p(1 \times 1)O$ si presentano al STM in maniera diversa. Come si può vedere dalla Figura 3.2a la superficie di Fe(001) è caratterizzata da tanti steps di altezza monoatomica (~ 140 pm) e terrazze molto strette. Al contrario invece sulla superficie di Fe(001)- $p(1 \times 1)O$ (Figura 3.2b) la densità degli steps diminuisce e la topografia è dominata da ampie terrazze piatte e step alti anche molti monolayer.

Nel caso di Fe pulito la separazione tra due terrazze adiacenti è sempre di un monolayer, mentre sul ferro ossidato solo circa il 5% degli steps è monoatomico. Nonostante questo se si paragona il prodotto tra la densità e l'altezza media degli steps nei due casi, il valore è molto simile. Questo significa che la differenza strutturale della superficie ossidata è dovuta a una coalescenza degli steps (detta *step bunching*) a causa della presenza dell'ossigeno.

Questa differenza morfologia può essere spiegata andando ad analizzare le diverse cause di *step bunching*, che intercorrono durante le fasi di crescita

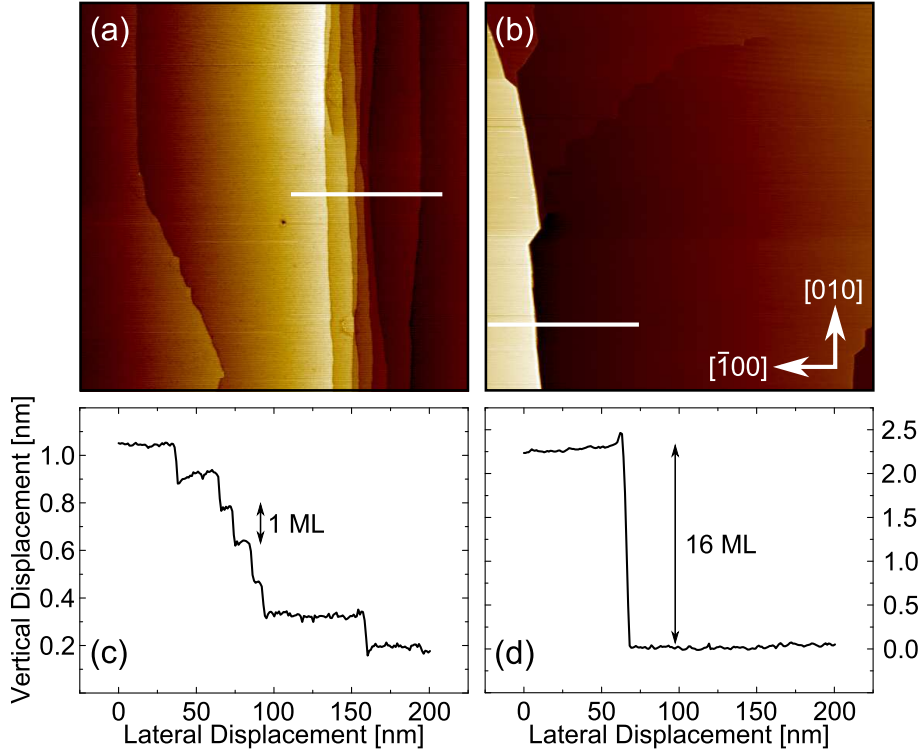


Figure 3.2: Comparazione tra: (a) substrato Fe(001) e (b) Fe(001)- $p(1 \times 1)\text{O}$. Sotto sono presentati i profili delle due superfici: si può notare come il Fe(001) sia caratterizzato da terrazze strette di altezza monoatomica a differenza del substrato con ossigeno

e annealing. Queste possono essere: flusso netto di atomi che lascia o si attacca alle terrazze tra due step durante la fase di crescita e sublimazione[28], elettromigrazione[29] o effetti elastici[30]. I primi due casi possono essere esclusi infatti non si ha nessun flusso netto che arriva o lascia il campione durante la preparazione del substrato, e non si hanno correnti forzate attraverso il campione. Analizzando dunque effetti elastici, secondo il modello di Schwoebel, abbiamo uno spostamento degli step in presenza di una interazione a lungo raggio tra gli stessi [31]. Questa interazione, di natura elastica, è formata da due parti: una di natura attrattiva a lungo raggio, l'altra a corto raggio repulsiva. Se consideriamo due step distanti x l'uno dall'altro il potenziale di interazione sarà della forma:

$$V(x) \propto a_1 \log(x) + \frac{a_2}{x^2} \quad (3.1)$$

con a_1 e a_2 parametri che dipendono dalle caratteristiche della superficie.

Il dato sperimentale porta dunque a pensare che lo step bunching sulla superficie ossidata sia dovuto a una forza attrattiva di natura elastica durante il processo di annealing¹. L'ossigeno infatti può indurre uno stress superficiale rendendo di fatto il processo di step bunching più rapido che non nel caso di Fe pulito. Se si va a vedere la distanza tra il primo e il secondo layer nel caso di Fe pulito si osserva una contrazione del 3% rispetto al bulk [32]. Al contrario invece abbiamo un rilassamento sulla superficie con ossigeno e se ne misura una distanza superiore.

La presenza dell'ossigeno gioca dunque un ruolo chiave durante il processo di annealing dove abbiamo lo step bunching. Questo perché le due diverse superfici hanno un differente *strain* che porta a una attrazione elastica degli step molto più elevata sulla superficie Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O rispetto alla superficie Fe(001)[33].

3.2 Co/Fe(001)

In questa sezione verranno illustrati i risultati sperimentali riguardanti la crescita di Co sul substrato di Fe(001). Il Co è stato cresciuto a temperatura ambiente (25° C) con un flusso di circa 0.21 Å/min a pressioni intorno ai 2×10^{-10} mbar. Tramite l'uso di un otturatore mobile, retratto a velocità costante, è stato realizzato un campione a spessore variabile (wedge) da 0 a 25 ML. Grazie a questa tecnica è stato possibile ottenere sullo stesso campione tutti gli spessori di interesse, mantenendo per ognuno le stesse condizioni fisiche di temperatura, flusso e pressione.

Le immagini STM sono state acquisite a temperatura ambiente a pressioni di circa 1×10^{-10} mbar. Partendo dallo spessore più alto, dopo ogni immagine l'area di scansione è stata cambiata, muovendosi con il trasduttore piezoelettrico, verso spessori via via più piccoli fino a raggiungere il substrato di Fe incontaminato. Questa strategia ha permesso di correlare con precisione il ricoprimento misurato con l'STM con quello assoluto depositato di Co. In Figura 3.3 è mostrata la percentuale di completamento dei layers in funzione del coverage totale. Tale percentuale è stata calcolata facendo una analisi del ricoprimento delle isole per ogni immagine STM acquisita. Fino a circa 6 ML la crescita del Co avviene in perfetto layer-by-layer: il layer successivo inizia a crescere solo quando il precedente è del tutto completato. Per ricoprimenti maggiori invece questa tendenza viene meno, segno del fatto che il Co si stia rilassando, fino ad arrivare ad avere quasi 6 layers scoperti ad immagine. Per coverage superiori a 16 ML è stato poi impossi-

¹In questo modello la velocità degli step dipende sensibilmente dalla temperatura.

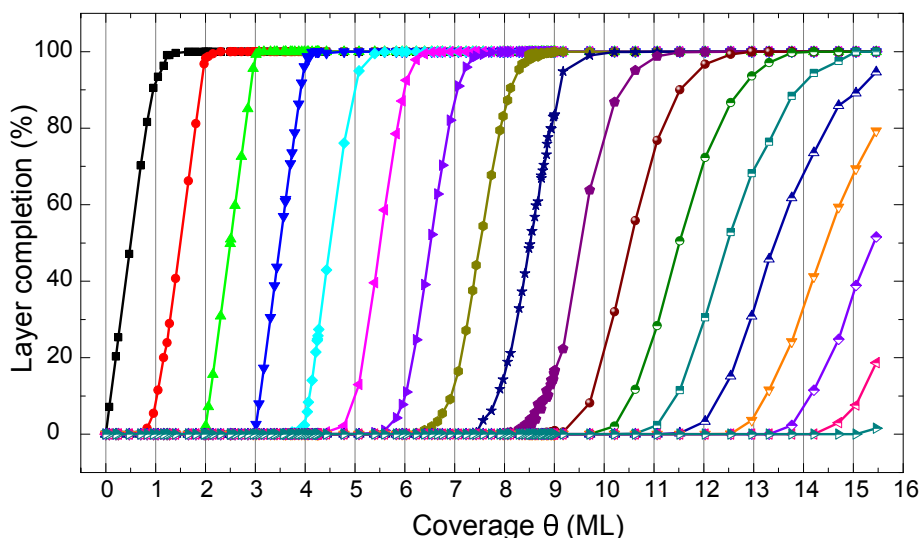


Figure 3.3: Grafico che mostra il completamento del layer in funzione del coverage misurato con l’STM. Si nota come fino a circa 6 ML la crescita avvenga in perfetto layer-by-layer. Questo comportamento però viene meno per coverage più alti dove abbiamo molti layers scoperti per un certo coverage.

bile determinare la percentuale di layer completato a causa di una morfologia irregolare.

3.2.1 0 – 6 ML Co/Fe(001)

La Figura 3.4a mostra la morfologia per un singolo strato di Co, pari a 0.25 ML. Le isole dell’ordine di 1–2 nm di larghezza sono disposte uniformemente su tutta la superficie. Dall’analisi dei profili si può dedurre che sono tutte da 1 ML; l’altezza infatti è dell’ordine dei 140 pm, in linea con distanza reticolare della cella bcc. Spostandosi su coverage più elevati il Co bagna completamente il substrato di Fe per poi nucleare sopra le isole del secondo layer. In Figura 3.5b assistiamo allo stesso scenario precedente per un coverage misurato di 1.28 ML. Anche per questo spessore si evince che le isole sono da 1 ML.

Le immagini LEED invece ci confermano una struttura (1×1) esattamente come il substrato, a conferma del fatto che il cobalto sta crescendo pseudomorfo al Fe.

Se si osserva ora cosa succede per coverage successivi (Figura 3.5[a-d]) si può vedere come la dimensione delle isole sia via via più grande. Questo è direttamente collegato alla densità delle isole: in Figura 3.6 possiamo vedere come essa varia in funzione del coverage. Come ci si aspetta da una crescita layer-by-layer per ogni layer assistiamo a una oscillazione della densità dove

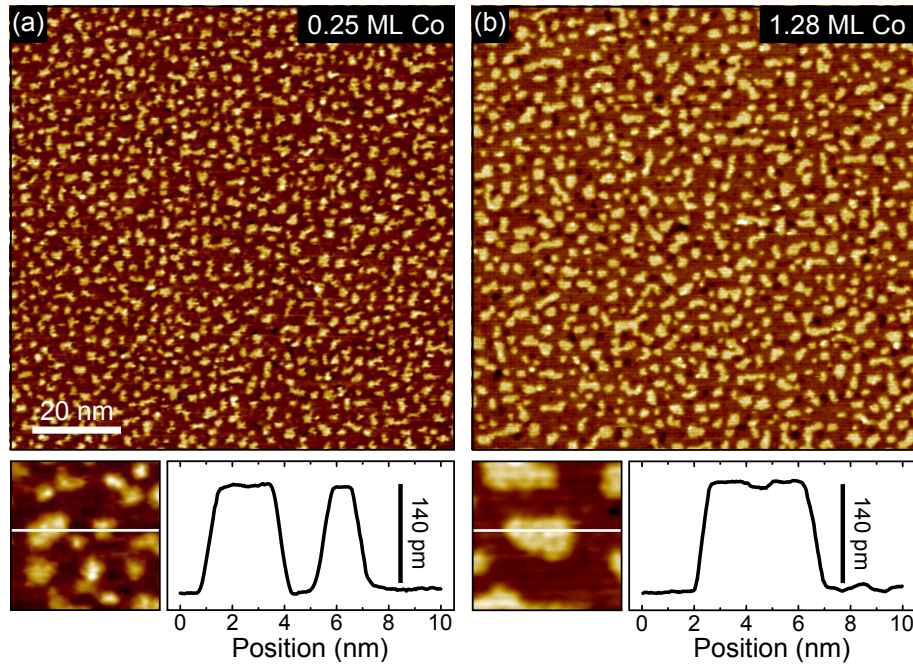


Figure 3.4: Immagini STM della superficie di Co/Fe(001) (a) per un coverage di 0.25 ML e (b) per 1.28 ML. In entrambe le immagini la morfologia è simile, e come si vede dai profili sotto tutto le isole sono formate da 1 ML. Le immagini sono state prese con parametri di tunnel: $I = 1$ nA, $V = 1$ V.

il valore massimo che si raggiunge (in rosso) corrisponde al livello di saturazione.

Durante il processo di nucleazione infatti si arriva a una densità di isole critica dove la probabilità che gli atomi di Co adsorbiti nucleino nuove isole è nettamente inferiore a quella di finire su isole già nucleate, contribuendo al loro accrescimento. Questa densità è detta di saturazione. Prima di allora il processo di nucleazione è molto probabile e la densità delle isole aumenta velocemente, per poi diminuire dopo la saturazione dove assistiamo a un processo di coalescenza.

Come si è visto nel paragrafo 1.1.4 è possibile ricavare informazioni sulla diffusione degli atomi di Co facendo una analisi sulla densità delle isole (1.16). Sempre osservando la Figura 3.6 si può notare come ci sia un calo di circa due ordini di grandezza della densità a saturazione, partendo da $1.17 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-2}$ per il primo layer fino ad arrivare a un minimo di $2 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ per le isole dell'ottavo layer. Per coverage successivi la densità massima resta circa costante in paragone con la precedente dinamica.

Usando (1.16) per $N = n_S$ si può ipotizzare che una variazione della den-

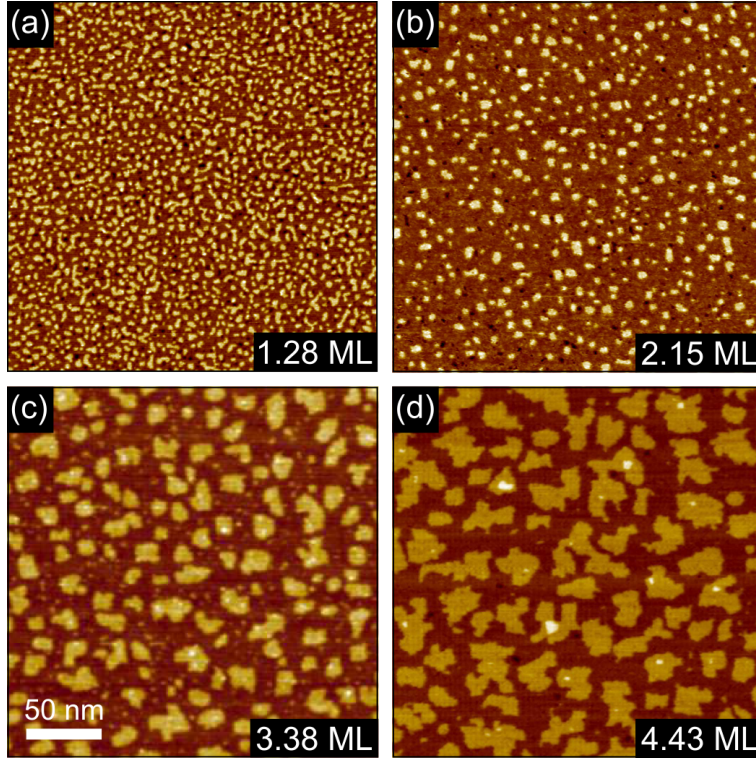


Figure 3.5: Immagini STM dove le isole hanno nucleato rispettivamente sul (a) primo, (b) secondo, (c) terzo e (d) quarto layer. È visibile la diversa dimensione, crescente, delle isole quando siamo alla densità di saturazione.

sità critica può essere attribuita ad un cambiamento diversi fattori, quali la temperatura di deposizione (T), il flusso (Φ), il nucleo critico (i) o la diffusione degli atomi, in particolare a un cambiamento dell'energia di diffusione E_d . Grazie alla tecnica wedge illustrata in precedenza è possibile restringere il campo al solo cambiamento del nucleo critico o della energia di diffusione in quanto, per ogni coverage, le altre grandezze risultano essere invariate.

Facendo una analisi sulla distribuzione della densità delle isole, per un certo coverage, è stato possibile ricavare un nucleo critico di $i = 1$ [34]. Per escluderne poi un cambiamento sono state effettuati altri campioni dove è stato cambiato il flusso di deposizione. È noto che per $i = 1$ si ha una $E_i = 0$, dunque se consideriamo due diverse deposizioni con flussi Φ_1 e Φ_2 e con densità, a parità di coverage, n_{S_1} e n_{S_2} e ne facciamo il rapporto otteniamo (da (1.16) e (1.17)):

$$\frac{n_{S_2}}{n_{S_1}} = \frac{\Phi_2^{i^*/i^*+2}}{\Phi_1^{i/i+2}} \quad (3.2)$$

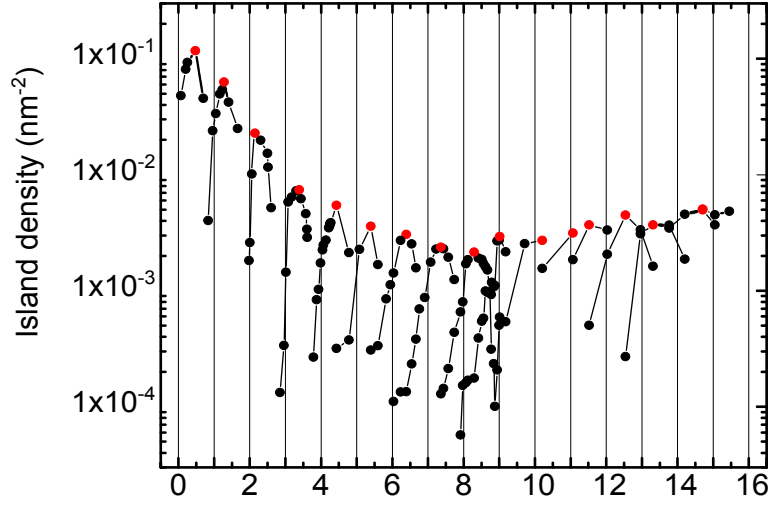


Figure 3.6: Densità delle isole di Co in funzione del coverage Θ . I punti rossi corrispondono ai massimi (densità di saturazione) raggiunto per ogni layer.

Con un flusso di $\Phi_2 \simeq 7\Phi_1$ stato possibile confermare che la variazione della densità delle isole a saturazione è dovuta solo a una variazione del coefficiente di diffusione D dato da:

$$D = D_0 e^{-E_d/k_B T} \quad (3.3)$$

dove D_0 abbiamo visto essere un prefattore che dipende dalla frequenza con cui l'adatomo cerca di oltrepassare la barriera di diffusione. Considerando dunque $i = 0$, inserendo (1.17) in (1.16) e facendone il logaritmo naturale si ottiene:

$$\ln n_S = \frac{E_d}{3k_B T} + \frac{1}{3} \ln \left(\frac{\Phi}{D_0} \right) + \ln \eta \quad (3.4)$$

Se dunque vengono preparati campioni a temperature diverse è possibile ricavare, facendo un plot di $\ln n_S$ in funzione di $1/T$, l'energia della barriera di diffusione per ogni layer. Sono stati dunque preparati altri due wedge cresciuti rispettivamente a temperature di 75 e 100° C. Per temperature superiori non è stato possibile effettuare una rigorosa analisi delle densità delle isole in quanto, soprattutto per gli spessori più grandi, si è assistito al fenomeno dello *step-flow* dove la diffusione degli atomi è così elevata che la probabilità di finire su uno step è molto più grande di quella di nucleazione.

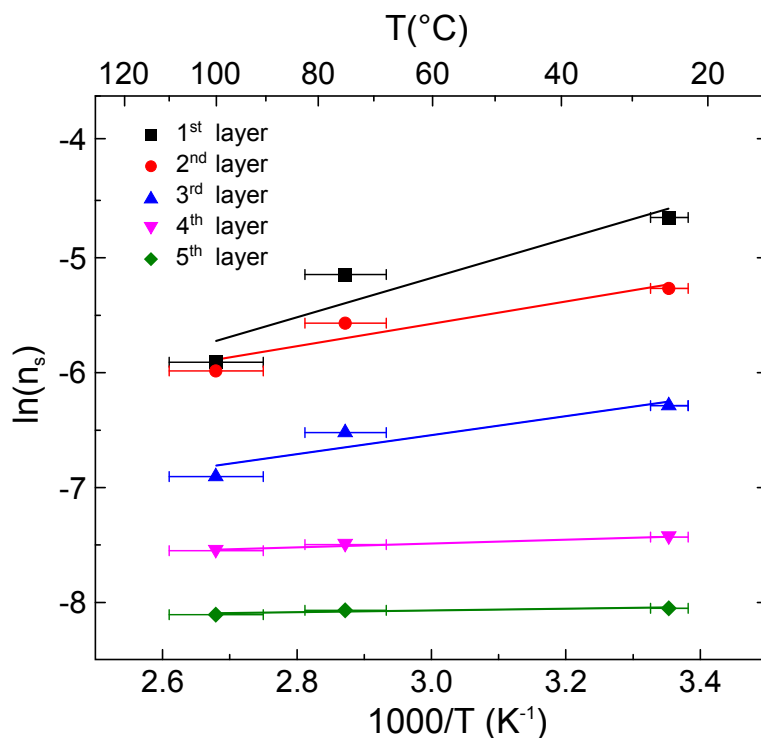


Figure 3.7: Arrhenius plot della densità delle isole a saturazione per il primo, secondo, terzo, quarto e quinto layer. La barra di errore verticale ($\pm 5\%$) è data dalla grandezza degli spot.

Il materiale depositato finisce dunque sugli step, e la crescita avviene senza la nucleazione di isole.

In Figura 3.7 possiamo vedere l'Arrhenius plot della densità di isole a saturazione in funzione di $1/T$ per i tre campioni analizzati a 25, 75 e 100° C. Per ogni layer si può notare come il coefficiente angolare della retta che meglio interpola i punti, funzione solamente di E_b , diminuisca gradualmente all'aumentare dello spessore, in pieno accordo con la diminuzione della densità delle isole a saturazione. Gli atomi che infatti diffondono sul 5° layer vedono una barriera molto più bassa rispetto a quelli sul 1°, riuscendo così a percorrere più strada prima di incontrare un altro atomo, nucleando di fatto meno isole. Inoltre la barriera di diffusione calcolata sul Fe(001) (primo layers) restituisce un valore in linea con i risultati sperimentali di Strocio *et al.* calcolato sulla crescita omoepitassiale del ferro [35].

Al fine di capire la dipendenza della diffusione dal layer sul quale avviene, è stata effettuata una analisi tramite DFT (*Density functional theory*). Questa ha mostrato che la diminuzione della barriera di diffusione è associata a un

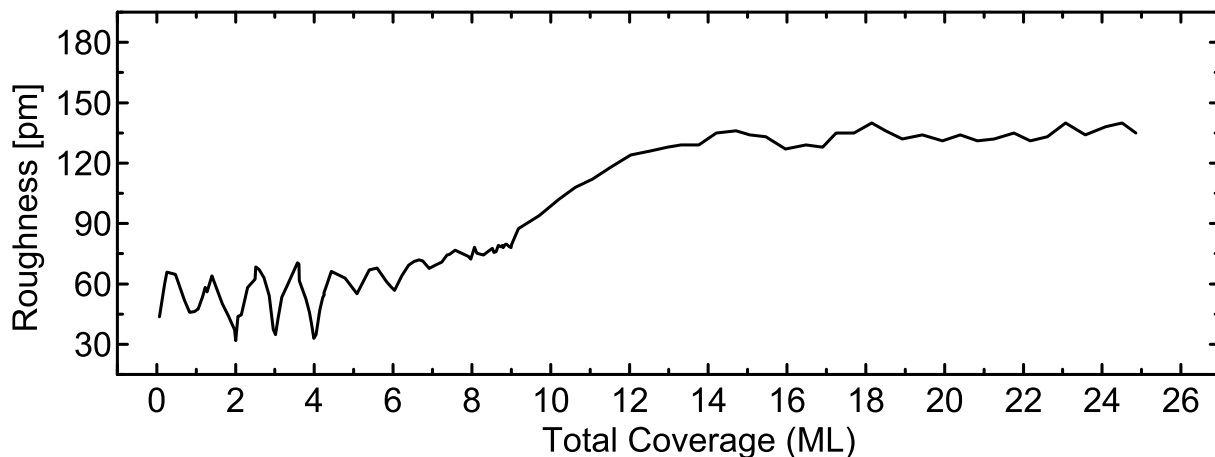


Figure 3.8: Roughness superficiale in funzione del coverage depositato.

softening meccanico del film metastabile [34].

3.2.2 7 – 25 ML Co/Fe(001)

Come abbiamo visto dalla Figura 3.6 per spessori successivi al 6° ML la densità delle isole a saturazione non scende ulteriormente ma si mantiene circa costante. Quello che si può notare dall'analisi del coverage (Figura 3.3) è una crescita non più layer-by-layer ma si arriva ad avere quasi 6 layers scoperti. Andando ad effettuare un'analisi sulla *roughness*, definita come la deviazione standard delle altezze rispetto alla media, in funzione della quantità di materiale depositato, si può vedere come ci sia una fase di transizione, dai circa 7 fino a 14 ML, dove la roughness aumenta fino a stabilirsi attorno ai 140 pm (vedi Figura 3.8).

In questo scenario possiamo vedere come la crescita del Co avvenga secondo una certa direzione preferenziale. Se prendiamo infatti l'immagine di Figura 3.9a che corrisponde a un coverage misurato di 11 ML, notiamo una direzione preferenziale delle isole verso le direzioni cristallografiche (110) e (1 $\bar{1}$ 0). Lo stress accumulato dal Co in fase bct viene in questa regione piano piano rilasciato per poter transire alla sua fase bulk hcp.

Dal profilo tracciato sull'immagine (Figura 3.9b) si può vedere come la morfologia dell'immagine sia cambiata rispetto ai primi layers (Figura 3.5). A seguire: ora l'altezza massima raggiunge quasi i 400 pm, rispetto ai 140 pm delle isole da un solo ML, a conferma del fatto che si sono molti più layers scoperti. Per coverage successivi si entra nella regione dove la *roughness* smette di crescere e si mantiene pressoché costante. Le immagini LEED

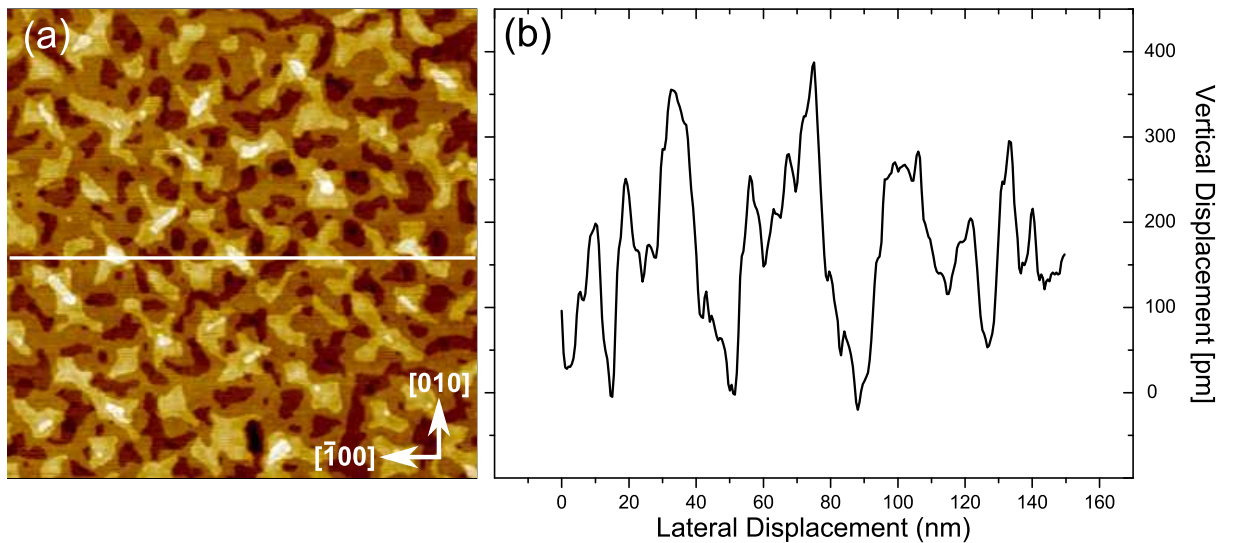


Figure 3.9: (a) Immagine STM per un coverage di Co pari a 11 ML. Le isole risultano essere allungate lungo le due direzioni (110) e $(\bar{1}\bar{1}0)$. (b) Il profilo ci mostra come la superficie non sia piatta ma sono presenti invece sei layers esposti

risultano qui essere meno nitide e la struttura (1×1) molto meno marcata lasciando spazio invece a una debole $c(2\times 2)$. Il fatto che il LEED non restituisca una immagine chiara è dovuto al fatto che la superficie ora è molto rugosa e la struttura cristallina non perfettamente periodica aumentando di fatto il rumore di fondo. Un LEED $c(2\times 2)$, per alti spessori di Co, conferma l'analisi fatta da Jona *et al.* (vedi paragrafo 1.2.3). Le immagini STM aggiungono però ulteriori informazioni.

Come si può vedere dalla Figura 3.10a, dove è stata fatta una derivata dell'immagine, per un coverage di circa 15 ML, si vedono due diversi domini nelle due direzioni cristallografiche (110) e $(\bar{1}\bar{1}0)$. Andando a vedere il riquadro di Figura 3.10a e tracciando due profili lungo queste due direzioni si nota una differenza di rugosità a seconda che il profilo sia lungo l'asse del dominio (profilo rosso) o a 90° rispetto a questo (profilo nero). Inoltre la periodicità atomica risulta essere superiore ai circa 0.29 nm misurati a bassi coverage (ancora nella fase bct). Gli 0.41 nm misurati con STM sono in accordo con le misure fatte da Jona *et al.*, corrispondenti alla faccia dell'esagono del Co hcp in direzione $(11\bar{2}0)$.

La presenza di due domini può essere spiegata tramite il modello di Jona *et al.* (Figura 1.7). Se infatti consideriamo la faccia $(11\bar{2}0)$ del Co hcp l'atomo interno al quadrato può giacere in due diverse posizioni non essendo esattamente centrale alla cella.

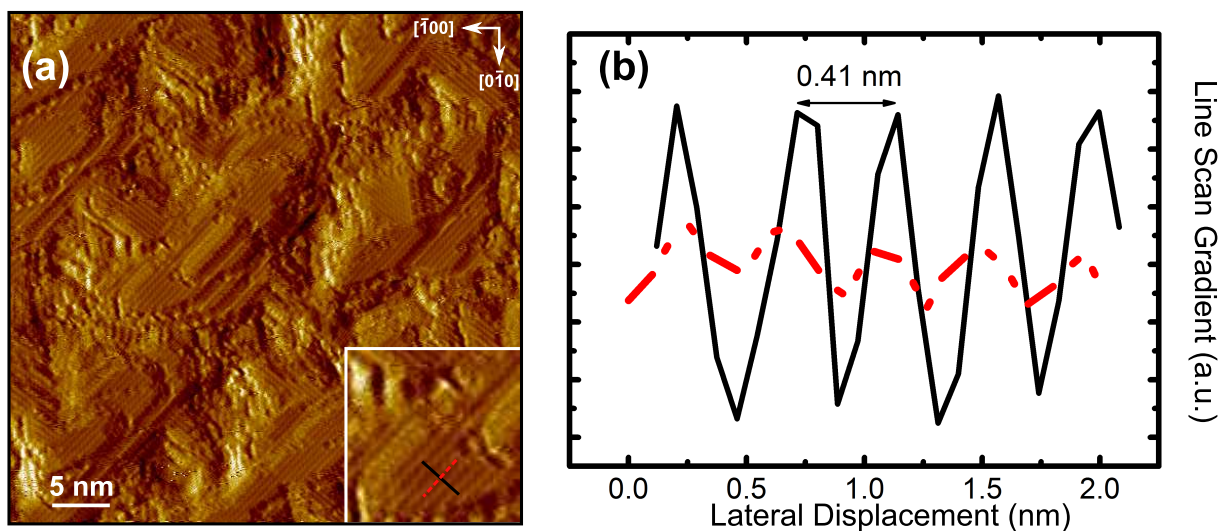


Figure 3.10: (a) Immagine differenziale per un coverage di 16 ML di Co. Si possono vedere due domini direzionali lungo le direzioni cristallografiche (110) e (1 $\bar{1}$ 0). (b) Profili presi su un dominio lungo le due direzioni parallele e perpendicolari.

3.3 Co/Fe(001)-p(1 \times 1)O: l'effetto dell'ossigeno

Dopo aver effettuato l'analisi sulla crescita di Co sul substrato di Fe abbiamo voluto indagare quale effetto poteva avere l'ossigeno. Come descritto nel

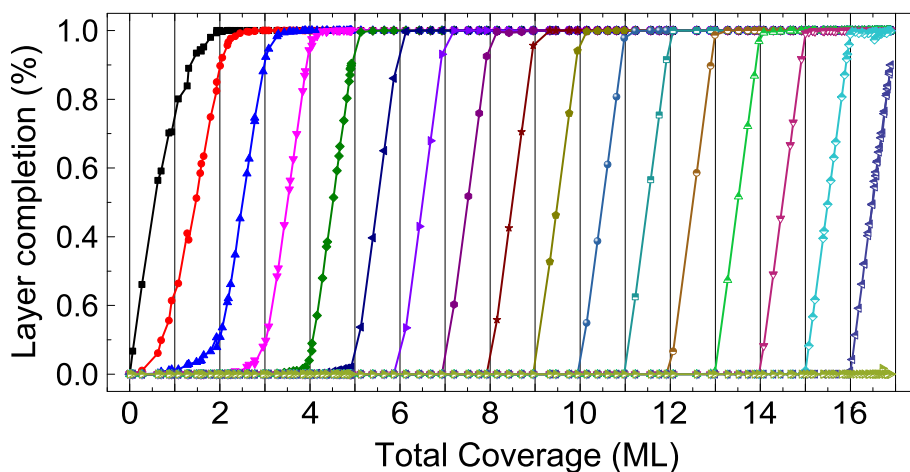


Figure 3.11: Grafico che mostra il completamento del layer in funzione del coverage misurato con l'STM. A differenza del Co su Fe pulito la crescita avviene layer-by-layer anche oltre il 6° layer fino al completamento del 17°.

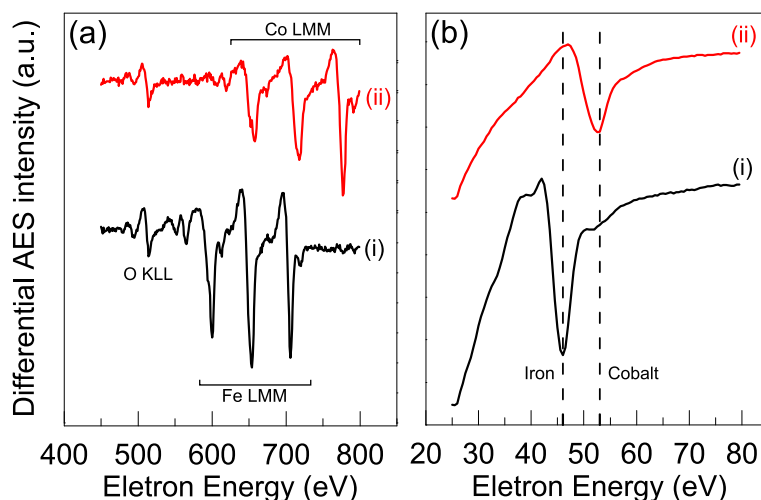


Figure 3.12: Spettri auger fatti ad alta (a) e bassa (b) energia. (i) per un campione di Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O, (ii) per 36 ML di Co cresciuti su Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O.

paragrafo 3.1 la superficie di Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O si presenta come uno solo strato atomico di ossigeno che forma una $p(1 \times 1)$ sopra il Fe, mantenendo la stessa periodicità del substrato.

Anche questi campioni sono stati cresciuti a temperatura ambiente e sono stati fatti più wedge, con la stessa tecnica enunciata precedentemente, per coprire un range da 0–36 ML. In questa maniera è stato possibile ancora avere una misura del completamento dei layers in funzione del coverage di Co depositato misurato con l’STM. Dopo la deposizione è stata effettuata una analisi AES per verificare la pulizia del campione. Dagli spettri auger (Figura 3.12 possiamo affermare che, anche per gli spessori più elevati, l’ossigeno rimane sempre in superficie flottando sopra il Co man mano che questo viene cresciuto. Il LEED ci mostra dunque un segnale $p(1 \times 1)$ anche sopra i 15 ML sostanzialmente dato dalla presenza dell’ossigeno.

Come si può vedere dalla Figura 3.11, a differenza del cobalto cresciuto su ferro non passivato, la crescita si mantiene layer-by-layer anche oltre il 7° ML fino al 17°. Dopo questo coverage, a causa di una morfologia particolare, non è stato più possibile analizzare il completamento dei vari layers.

La presenza dell’ossigeno sembra dunque ritardare il rilassamento del Co costringendolo a rimanere nella sua forma bct.

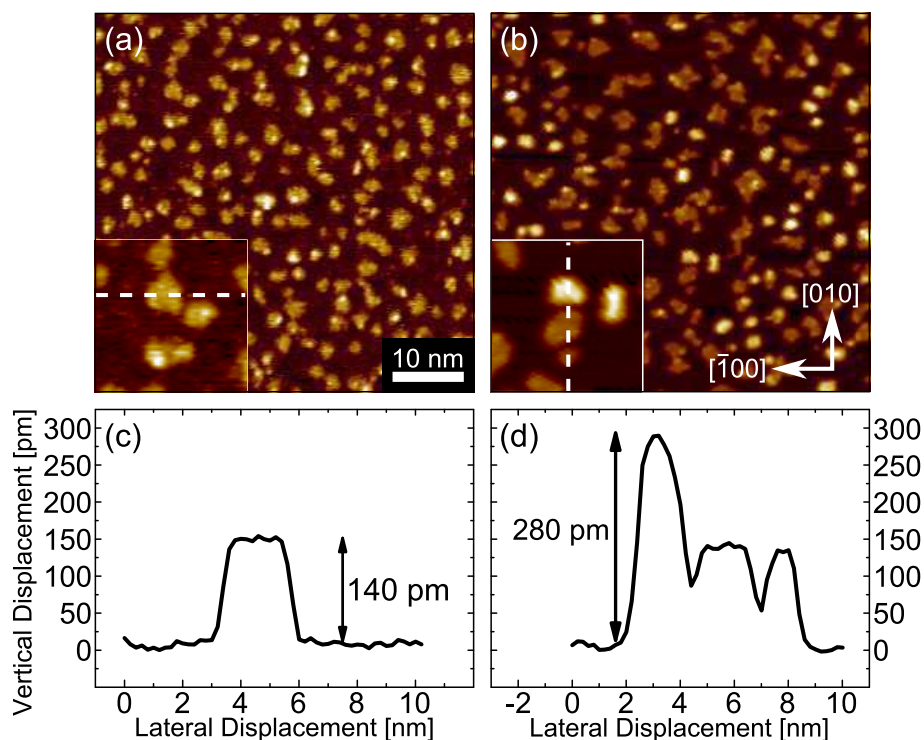


Figure 3.13: Paragone di crescita submonolayer tra (a) Co/Fe(001) e (b) Co/Fe- $p(1 \times 1)O$. Grazie ai profili (c) e (d) è possibile notare come sulla superficie ossidata vi sia la crescita di isole formate da 2 ML.

3.3.1 0 – 15 ML Co/Fe(001)- $p(1 \times 1)O$

In Figura 3.13 possiamo vedere la comparazione tra un submonolayer di Co cresciuto su ferro (a) e su ferro ossidato (b). Come si può vedere dai profili, a differenza della crescita su Fe(001), non tutte le isole di Co sono da un solo ML ma è presente anche una piccola percentuale di isole da 2 layers. Questa tendenza si è osservata dipendere dalla temperatura: la % di massa di isole da due layers presenta un massimo per una deposizione a temperature intorno ai $100^\circ C$ per poi crollare a temperature maggiori. Per coverage successivi al primo layer le isole si presentano invece tutte da un ML.

In Figura 3.14 possiamo osservare come la superficie di Co per uno spessore di 11 ML sia sostanzialmente piatta, a differenza della precedente Figura 3.9 dove il Co era cresciuto sul Fe pulito. Nel riquadro di Figura 3.14a è inoltre visibile la risoluzione atomica del campione, dove si può vedere facilmente la simmetria quadrata superficiale. Dalla linea di profilo è possibile ricavare la periodicità atomica, pari a circa 0.29 nm, che corrisponde al lato del quadrato della cella del Fe. La presenza dell'ossigeno mantiene dunque

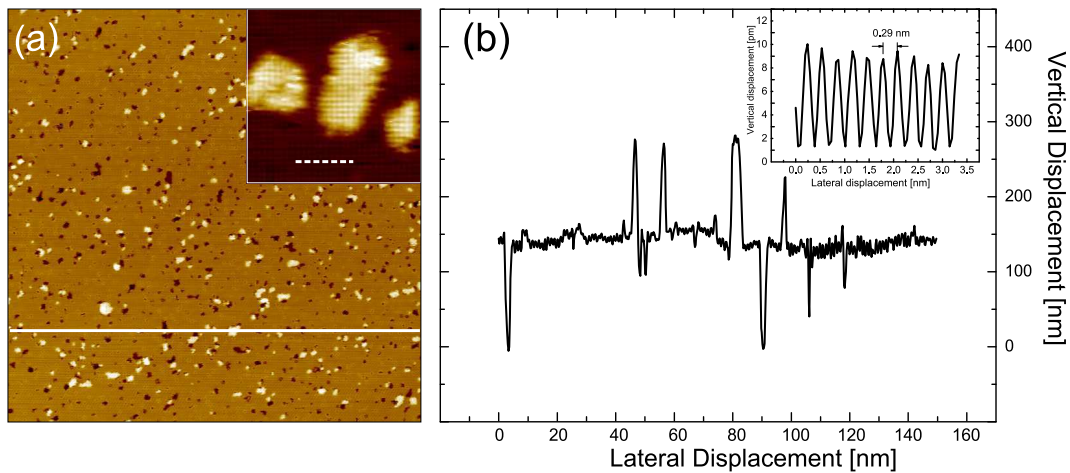


Figure 3.14: (a) Immagine STM per un covered di 11 ML di Co. Il profilo (b) mostra che la superficie è piatta a conferma di una crescita layer-by-layer. Nel riquadro è possibile vedere la risoluzione atomica superficiale che ci mostra una simmetria quadrata con passo atomico di 0.29 nm come la cella del Fe.

a simmetria quadrata la cella di Co impedendoli di rilassare come succedeva sul Fe pulito. In questo modo la transizione a hcp risulta ritardata.

Fino al 15° layer la crescita di Co resta sostanzialmente invariata. L'analisi della densità delle isole, in funzione del coverage depositato, mostra una reale differenza rispetto alla crescita su Fe pulito (vedi Figura 3.15). La densità a saturazione infatti risulta praticamente costante per ogni coverage, a dimostrazione del fatto che in questo caso la diffusione degli atomi sulla superficie non cambia con lo spessore. Inoltre una densità a saturazione media di circa $5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ rimane, a parte per i primi due layers, più elevata rispetto al precedente campione dove la densità critica arrivava fino a $2 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$. Un valore più alto significa che la diffusione del Co risulta ostacolata dalla presenza dell'ossigeno e che quindi la barriera di diffusione risulti essere più grande rispetto al substrato pulito.

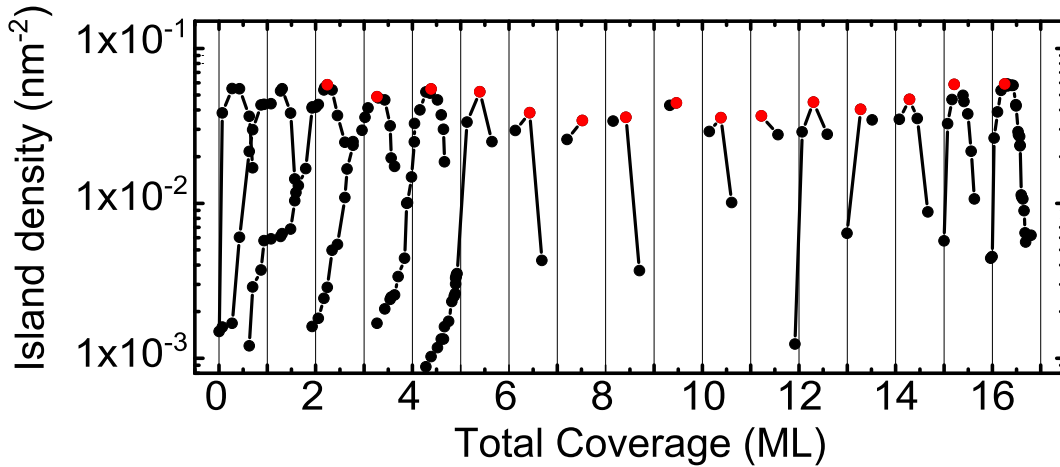


Figure 3.15: Densità delle isole di Co in funzione del coverage Θ . I punti rossi corrispondono ai massimi (densità di saturazione) raggiunto per ogni layer. A differenza del Co cresciuto su Fe pulito la densità a saturazione si mantiene costante per ogni layers preso in considerazione

3.3.2 16 – 18 ML Co/Fe(001)-p(1×1)O

Arrivati al 16° ML la superficie di Co inizia a subire delle variazioni. La di Figura 3.16 a ci mostra come sul campione, a un coverage di 16 ML, si sia formato un pattern periodico lungo le due direzioni cristallografiche (110) e (1 $\bar{1}$ 0). La periodicità delle modulazioni è visibile anche dalla trasformata di Fourier (FFT), inserita nel riquadro a sinistra, dove sono visibili quattro spot a simmetria quadrata. Il profilo tirato lungo la direzione (110) sulla FFT (visibile nel riquadro di destra) ci da una informazione sulla periodicità del pattern, pari a circa $1/f = 11.36$ nm.

Nella Figura 3.16 viene messo in evidenza come questo pattern non sia formato da isole di Co *self-assembly* ma da una vera e propria modulazione superficiale. Sul profilo tirato nel riquadro a sinistra, visibile nel pannello (d), è possibile notare la differenza tra uno step dato dall'isola, dove la salita della punta è rapida e vale circa 140 nm, e dalla modulazione ricreata sulla superficie dove la discesa è più morbida e il dislivello meno profondo. Le isole che nucleano infatti sopra questa superficie mantengono la modulazione sottostante a rimarcare il fatto che si tratta di una deformazione morfologica.

Questa deformazione può essere causata dal rilassamento del film con la presenza di dislocazioni all'interno del reticolo.

Tale pattern rimane invariato in forma e periodicità fino al 18° ML dove la morfologia superficiale subisce un ulteriore cambiamento

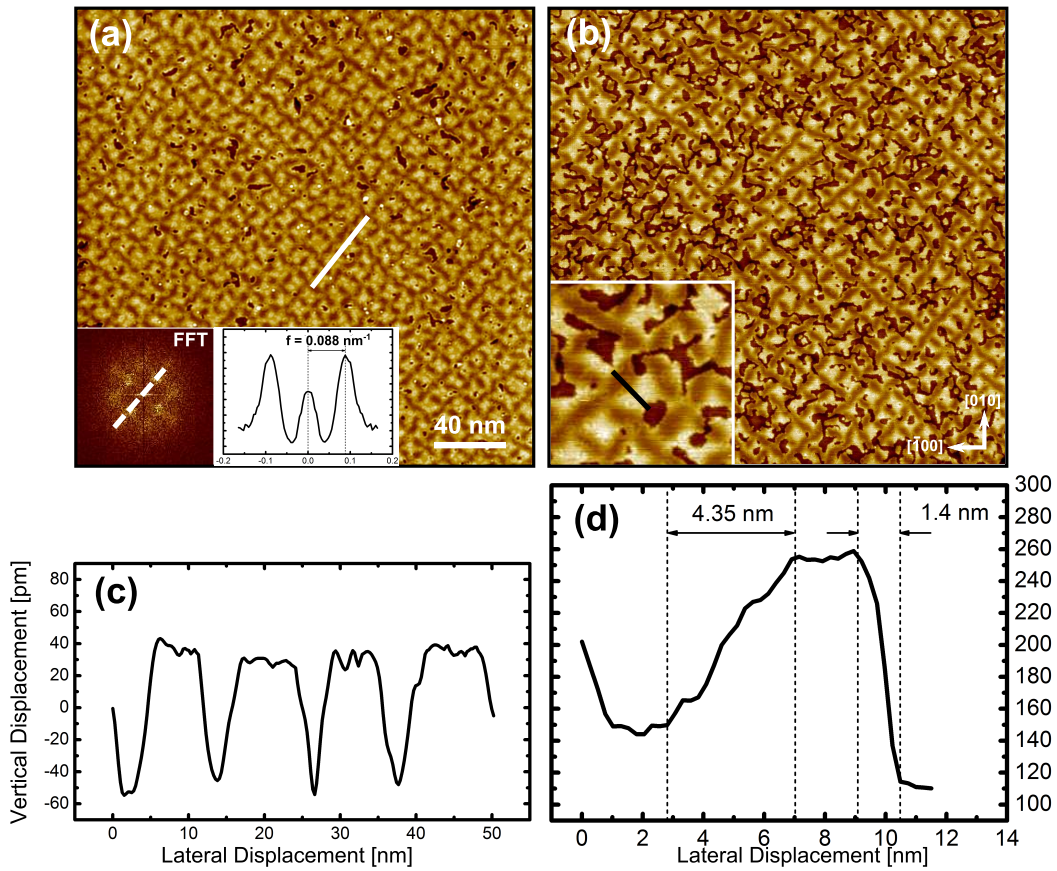


Figure 3.16: (a) (b) Immagini STM per un coverage di Co pari a 16 ML. (c) Profilo sulle modulazione dove si può osservare una periodicità di ~ 11 nm. (d) Profilo sul riquadro che va da una modulazione allo step dell'isola di Co.

3.3.3 19 – 36 ML Co/Fe(001)-p(1×1)O

Se si osserva la Figura 3.17 si può notare un incremento sostanziale della rugosità superficiale superato il 19° monolayer. La superficie presenta ancora con un pattern molto ordinato, diverso però da quello visto per i layer precedenti. In questo caso infatti non abbiamo più una modulazione della superficie ma la formazione di croci ben definite e alte ~ 200 pm (Figura 3.18a riquadro). Come già si era visto dalla Figura 3.11 la crescita non solo smette di essere layer-by-layer a questo spessore ma la stessa analisi del coverage risulta impossibile. A differenza dei layer precedenti non assistiamo più alla presenza di isole in quanto il nuovo materiale che viene evaporato sulla superficie non nuclea più ma si va ad adsorbire ai bordi delle croci. La Figura 3.18b mostra una risoluzione atomica superficiale vicino a una delle feature a

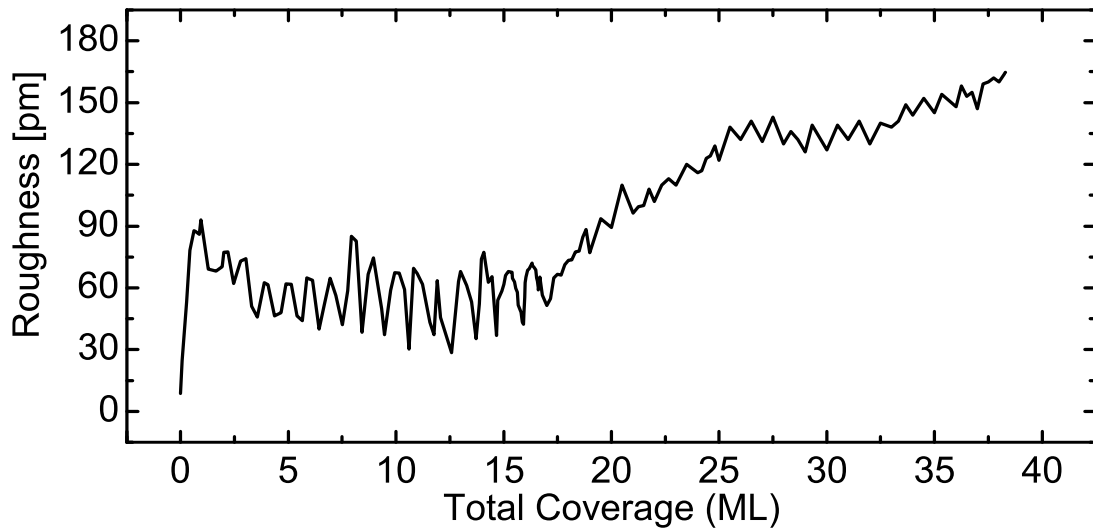


Figure 3.17: Roughness superficiale in funzione del coverage depositato.

croce. L'immagine è stata presa ruotata di 45° rispetto alla direzione (010). In questa figura si può vedere la presenza ancora di una simmetria (1×1) a dimostrazione del fatto che l'ossigeno in superficie blocca la cella evitando la transizione di fase.

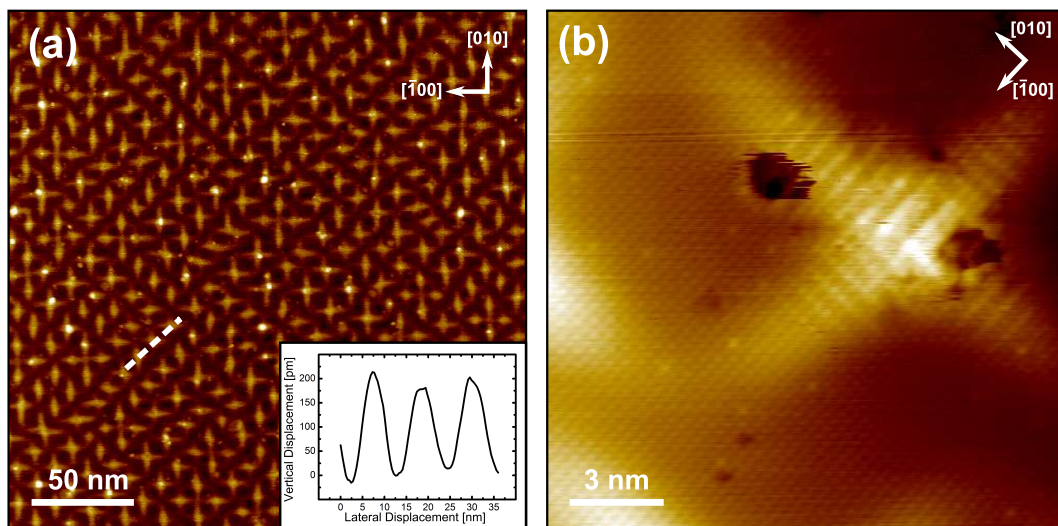


Figure 3.18: (a) Immagine STM per un coverage di Co pari a 20 ML. (b) Particolare della feature a croce con risoluzione atomica. L'immagine è ruotata di 45° rispetto alla direzione (010)

A mano a mano che il coverage aumenta la superficie si presenta sempre più rugosa e disordinata. Le croci aumentano la loro altezza e la loro forma e non si dispongono più in maniera ordinata. La roughness continua a salire, come mostrato in Figura 3.19 il profilo superficiale mostra elementi che superano i 400 pm.

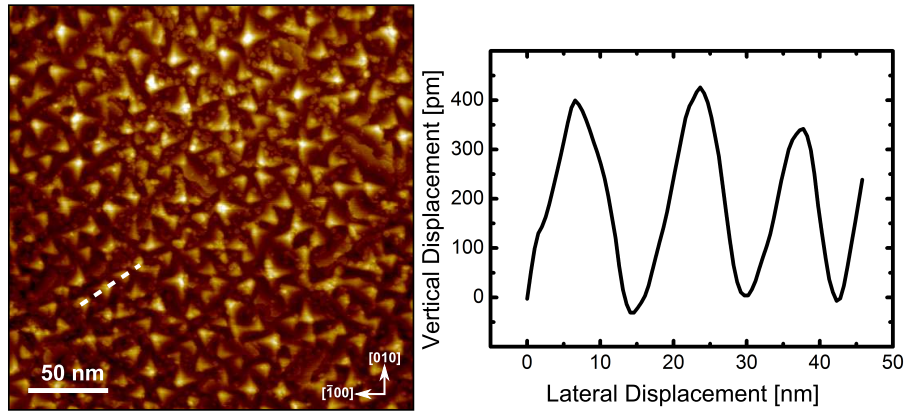


Figure 3.19: (a) Immagine STM per un coverage di Co pari a 28 ML.

Questo andamento continua fino ai 36 ML dove finisce il nostro range di indagine.

Capitolo 4

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato riportato un lavoro di indagine sulla crescita di Co metastabile su due differenti substrati: Fe(001) e Fe- $p(1 \times 1)$ O con l'utilizzo di un microscopio a effetto tunnel.

Grazie al particolare uso di una tecnica di crescita sono stati realizzati dei campioni con spessore variabile. Questo ha reso possibile una analisi rigorosa della morfologia per ogni strato depositato.

La crescita del Co su un substrato di Fe(001) ha mostrato un interessante effetto quale la dipendenza della diffusione dal layer. Tramite l'analisi della densità delle isole nucleate è stato possibile verificare che, per coverage dai 0 ai 6 ML, la densità a saturazione diminuisce di quasi due ordini di grandezza. Diminuzione dovuta ad un abbassamento graduale della barriera di diffusione causata da deformazioni meccaniche del Co metastabile[34]. Per spessori maggiori è stata osservata la transizione di fase solido-solido del Co da bct a hcp, confermando in parte lavori già noti [20].

La crescita di Co su Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O ha mostrato che la presenza dell'ossigeno durante la fase di crescita gioca un ruolo molto importante sia per quanto riguarda la transizione di fase, sia per la diffusione degli atomi. L'ossigeno infatti sembra mantenere bloccata la cella di Co metastabile superficiale, questo ha due conseguenze: per prima cosa non avvengono più deformazioni meccaniche durante la diffusione degli atomi e questo fa sì che essa si mantenga costante per ogni strato a differenza della crescita su Fe(001). Secondariamente la transizione di fase solido-solido viene ritardata e di fatto non osservata nel nostro intervallo di indagine (fino a 36 ML). L'ossigeno pare dunque tenere fissa la cella di Co nella sua fase bct.

Bibliography

- [1] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal., A* **212**, 17 (2001).
- [2] L. R. Merte, G. Peng, R. Bechstein, F. Rieboldt, C. A. Farberow, L. C. Grabow, W. Kudernatsch, S. Wendt, E. Lgsgaard, M. Mavrikakis, and F. Besenbacher, *Science* **336**, 889 (2012).
- [3] G. Kyriakou, M. B. Boucher, A. D. Jewell, E. A. Lewis, T. J. Lawton, A. E. Baber, H. L. Tierney, M. FlytzaniStephanopoulos, and E. C. H. Sykes, *Science* **335**, 1209 (2012).
- [4] L. Royer: *Bull. Soc. Fr. Min.* **51**, 7 (1928).
- [5] E. Bauer: *Z. Kristallogr.* **110**, **372** (1958).
- [6] R. Gomer: *Rep. Prog. Phys.* **53**, **917** (1990).
- [7] G. Kellogg: *Surf. Sci. Rep.* **21**, **1** (1994).
- [8] T. Ala-Nissila, R. Ferrando, S.C. Ying: *Adv. Phys.* **51**, **949** (2002).
- [9] T. Michely, J. Krug: *Islands, Mounds and Atoms* (Springer-Verlag, Berlin 2004).
- [10] K.J. Laidler: *Chemical Kinetics*, (McGraw-Hill, London 1965).
- [11] D. Walton: *J. Chem. Phys.* **37**, 2182 (1962).
- [12] P. C. Riedi T. Dumelow, M. Rubinstein, G. A. Prinz, and S. B. Qadri, *Phys. Rev. B* **6**, 4595 (1987).
- [13] A. Y. Liu and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **47**, 8515 (1993).
- [14] P. M. Marcus and V. L. Moruzzi, *Solid State Commun.* **55**, 971 (1985).
V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz, and P. Mohn, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 955 (1986).

- [15] B. I. Min, T. Oguehi, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **33**, 7852 (1986).
- [16] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **45**, 2258 (1992).
- [17] J. M. Karanikas, R. Soorykumar, G. A. Prinz, and B. T. Jonker, *J. Appl. Phys.* **69**, 6120 (1991).
- [18] J. A. C. Bland, R. D. Bateson, P. C. Riedi, R. G. Graham, H. J. Lauter, J. Penfold, and C Shaekleton, *J. Appl. Phys.* **69**, 4989 (1991).
- [19] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **41**, 10311 (1990).
- [20] S. K. Kim, C. Petersen, F. Jona, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **54**, 2184 (1996).
- [21] F. Jona, J. A. Strozier, Jr., and P. M. Marcus, in *The Structure of Surfaces*, edited by M. A. Van Hove and S. Y. Tong (Springer-Verlag, Berlin, 1985) p.92
- [22] C. P. Wang, S. C. Wu, F. Jona, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **49**, 17385 (1994).
- [23] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [24] R.J. Hamers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40** 531 (1989).
- [25] Niklas Nilius *Surf. Sci. Rep.* **64** 595659 (2009).
- [26] R. Bertacco, S. De Rossi, and F. Ciccacci, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2277 (1998).
- [27] R. Bertacco and F. Ciccacci, *Phys. Rev. B* **59**, 4207 (1999).
- [28] G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1957).
- [29] A.Latyshev, A.Aseey, A.Krasilnikov, andS.Stenin, *Surf. Sci.* **213**, 157 (1989).
- [30] C. Duport, P. Nozières, and J. Villain, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 134 (1995).
- [31] R. L. Schwoebel, *J. Appl. Phys.* **40**, 614 (1969).
- [32] P. Blonski, A. Kiejna, and J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 096011 (2007).

- [33] A. Picone, A. Brambilla, A. Calloni, L. Duò, M. Finazzi, and F. Ciccacci, *Phys. Rev. B* **83**, 235402 (2011).
- [34] A. Picone, M. Riva, G. Fratesi, A. Brambilla, G. Bussetti, M. Finazzi, L. Duò and F. Ciccacci, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 046102 (2014).
- [35] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, and R. A. Dragoset, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3615 (1993).