



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
SCIENZA DEI MATERIALI**

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE IN ULTRA ALTO VUOTO DI
POLI-PARA-FENILENE SU SUPERFICI DI FERRO OSSIDO**

Relatrice/Relatore

Prof. Francesco Sedona

Contro-relatore

Prof. Christian Durante

Laureando: Gianni Conti

Matricola: 2021831

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

INDICE

CAPITOLO 1 STATO DELL'ARTE SINTESI BOTTOM-UP O TRAMITE ON SURFACE-SINTHESYS DI PPP SU SUPERFICIE INERTE	06
1.1 INTRODUZIONE.....	06
1.2 ON SURFACE SYNTHESIS	07
1.3 ON SURFACE SYNTHESIS DI PPP SU SUPERFICI INERTI	15
1.4 APPLICAZIONI	20
CAPITOLO 2 TECNICHE SPERIMENTALI E CARATTERIZZAZIONI.....	22
2.1 SISTEMI DA VUOTO	22
2.2 POMPE DA VUOTO	26
2.3 SPUTTER-GUN E SPETTROMETRO DI MASSA.....	30
2.4 STM.....	31
2.5 LEED	34
2.6 TECNICHE DI FOTO-EMISSIONE	40
CAPITOLO 3 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI UNA SUPERFICIE DI FEO/AU(111).....	47
3.1 SUPERFICI DI MONOSSIDO DI FERRO SU ORO(111).....	47
3.2 PULIZIA SUBSTRATO ORO (111).....	50
3.3 DEPOSIZIONE CONTROLLATA FERRO SU ORO(111).....	52
3.4 OSSIDAZIONE FERRO SU ORO(111)	53
3.5 CONFRONTO CAMPIONI CON RICOPRIMENTO> 1ML	56

CAPITOLO 4 DEPOSIZIONE DEL PRECURSORE DBTP E SINTESI TERMO-

INDOTTA PPP	58
4.1 DEPOSIZIONE 1ML DI DBTP SU $\text{FeO}/\text{Au}(111)$	58
4.2 SINTESI TERMO-INDOTTA DI PPP SU 1ML $\text{FeO}/\text{Au}(111)$	62
4.3 SINTESI TERMO-INDOTTA DI PPP SU CAMPIONE A BASSO RICOPRIMENTO DI FeO E DBTP	65

CAPITOLO 5 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE PPP SU SUPERFICIE INERTE

FE P(1X1)O/MGO	68
5.1 STATO DELL'ARTE SUPERFICIE $\text{Fe}(1x1)\text{O}/\text{MgO}$	68
5.2 PREPARAZIONE SUPERFICIE $\text{Fe}(1x1)\text{O}/\text{MgO}$	70
5.3 CARATTERIZZAZIONE PPP SU $\text{Fe P}(1x1)\text{O}/\text{MgO}$	75

CAPITOLO 6 CONSIDERAZIONI FINALI

BIBLIOGRAFIA.....

ACRONIMI.....

CAPITOLO 1

“STATO DELL’ARTE SINTESI BOTTOM-UP O TRAMITE ON SURFACE-SINTHESESYS DI PPP SU SUPERFICIE INERTE”.

1.1 INTRODUZIONE

La scienza delle superfici o *surface science*, è una branca interdisciplinare della scienza dei materiali che si occupa dello studio delle proprietà fisiche e chimiche delle superfici e delle interfacce dei materiali. Questo campo di ricerca si concentra sullo studio delle interazioni tra i materiali e il loro ambiente esterno, nonché sulle reazioni chimiche e fisiche che si verificano sulla superficie dei materiali.

Essa coinvolge una varietà di tecniche sperimentali e approcci teorici per indagare la struttura, la composizione, la dinamica e le proprietà delle superfici. Tra le tecniche sperimentali comuni ci sono la microscopia a scansione di tunneling **STM** (Scanning Tunneling Microscopy), la spettroscopia di fotoemissione **XPS** (X-ray-Photoelectron spectroscopy), **UPS** (Ultra-violet Photoelectron spectroscopy), la diffrazione degli elettroni, **LEED** (Low Energy Electron Diffraction), la microscopia a forza atomica **AFM** (Atomic Force Microscopy) e molte altre.

La scienza delle superfici è una branca della scienza dei materiali fondamentale per lo sviluppo di nuovi materiali, la progettazione di dispositivi avanzati e la comprensione dei processi chimici e fisici alla scala atomica e molecolare. Nei nano-materiali la maggior parte delle reazioni e delle proprietà avvengono e dipendono dalla superficie, la funzionalizzazione e la strutturazione di essa influenza la prestazione dei materiali in numerose applicazioni. Queste applicazioni vanno dai transistor ai dispositivi fotovoltaici ed elettrochimici. Negli scorsi decenni la ricerca su questi dispositivi, si basava principalmente sullo studio di materiali inorganici; nell’ultima decade sono però in ascesa i materiali organici o metallo-organici , che invece, offrono una vasta gamma di

nuove possibilità come la flessibilità strutturale, la leggerezza, la versatilità ed un costo di produzione molto più basso.

Alcuni dispositivi a base di materiali organici si trovano già sul mercato, ad esempio, gli **OLED** (Organic Light Emitting Diode) **(1)**, i transistor a base organica, **OFET** (organic field effect transistor) **(2)**, **OBJT** (Organic bipolar junction transistor) **(3)** mentre molti altri sono ancora in fase di sviluppo. La sintesi controllata di strati organici con proprietà conduttive e semiconduttive diventa di interesse per gli sviluppi di nuove tecnologie in ambito energetico, elettronico e della sensoristica, diventando argomento caldo di studi nell'ambito della scienza dei materiali.

1.2 ON SURFACE SYNTHESIS

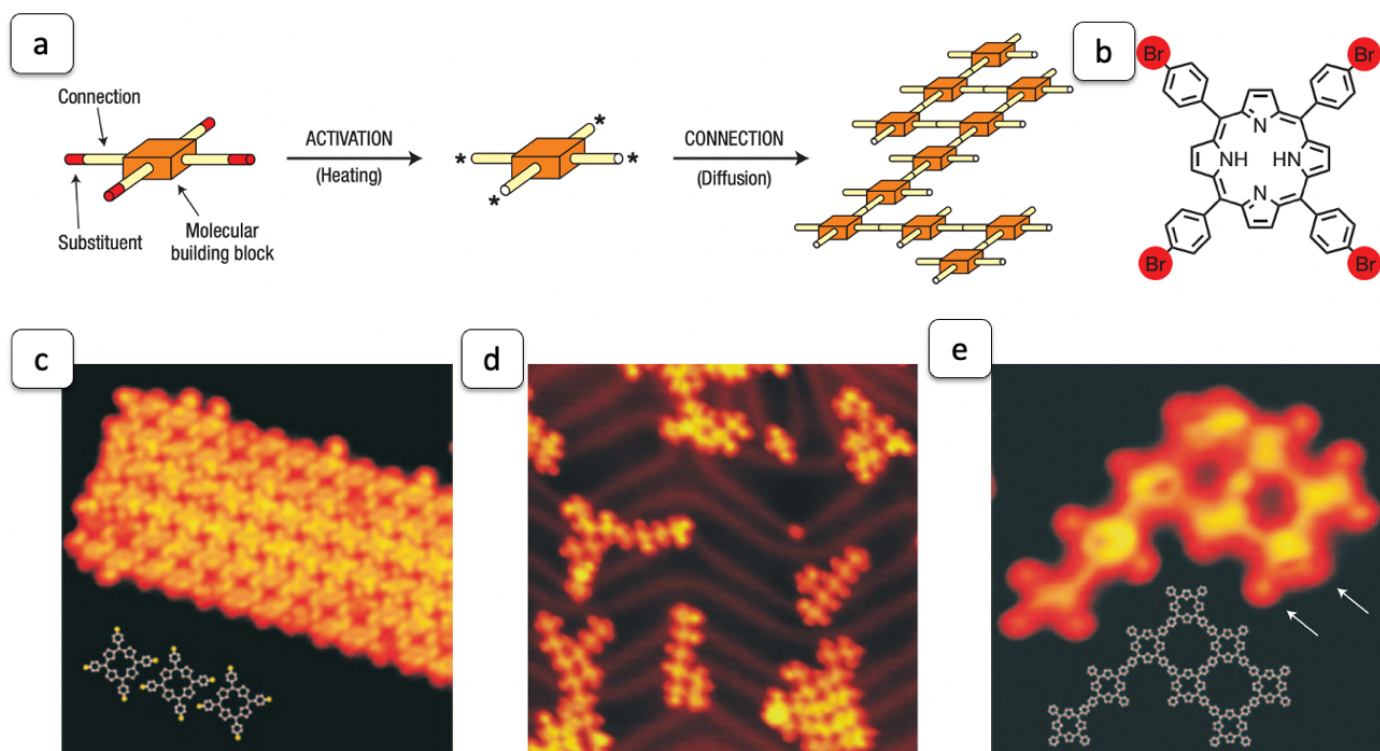


Figura 0.1 Sistema tetrafenil porfirine bromurate(TPP-Br)/Au(111):a) modello generale reazione di OSS;b) molecola di TPP-Br;c) immagine STM self-assembly TPP-Br;d)e) immagini STM dopo l'attivazione termica della reazione di Ulmann-Like Coupling(UC) (4)

La scienza delle superfici deve rispondere all'esigenza di materiali organici con caratteristiche e strutture ad elevato controllo dimensionale. Questo bisogno porta alla

nascita della OSS (surface synthesis), un approccio Bottom-Up alla sintesi di layer covalenti organici. La nascita è attribuita agli studi di Grill (4) e collaboratori, che nel 2007 dimostrarono come organizzare e sintetizzare in modo sistematico un insieme di tetrafenil-porfirine (Figura 1 c), variamente sostituite con atomi di bromo, attraverso lo sviluppo controllato di legami covalenti su substrato metallico di Au (111). In figura 1 a, è visibile uno schema generale dei meccanismi che stanno dietro alle reazioni di OSS (Self-assembly, attivazione, diffusione, reazione o accoppiamento).

I protagonisti della tecnica di sintesi sono il precursore e il substrato solido, che ha il duplice compito, di fungere sia da supporto che da catalizzatore per la reazione, ed il precursore. Gran parte della ricerca in questo campo è dedicata allo studio di monolayer organici (ML) (o meno di un ML) depositati su substrati conduttivi e cerca di comprendere il funzionamento delle reazioni sulle superfici in modo da ottenere strutture covalenti a lungo raggio e con proprietà controllate

Gli over-layer molecolari (ML), su superficie metallica e no, spesso si organizzano in pattern ordinati, guidati da ciò che viene chiamato self-assembly (Fig.1 c), che è la prima fase del processo di OSS. In tali sistemi, l'equilibrio tra le interazioni molecola-molecola e molecola-substrato determina la struttura finale dell'OV organico (over-layer). Nello specifico le interazioni che si vanno a instaurare sono di due tipi:

- Interazioni verticali: che sono le interazioni tra le molecole dell'over-layer e il substrato, possono essere più o meno intense, dipendono dalla composizione chimica di molecola e superficie e dalla specificità cristallografica di quest'ultima. Generalmente su superfici metalliche si tratta di fisiosorbimento se coinvolge interazioni deboli (tipicamente Van der Waals) o di chemiosorbimento se implica la formazione di un legame chimico
- Interazioni laterali: si tratta di interazioni tra molecole dell'adsorbato stesso. Esse sono, quindi, interazioni inter-molecolari che dipendono dall'interazione che ogni singola molecola ha con molecole identiche e anche dal grado di ricoprimiento. Le interazioni tra 2 molecole depositate su una superficie possono essere principalmente di 2 tipi: 1) deboli e direzionali (interazioni di Van der Waals, legami a idrogeno, legami alogeni...) 2) deboli e non direzionali (interazioni di Keesom, London...).

La driving force del fenomeno di Self-Assembly è quindi l'ottimizzazione delle interazioni deboli e non covalenti tra i componenti del sistema che causa la formazione di strati sovrapposti ordinati in sistemi composti da molecole depositate su superficie metallica atomica piana. L'incredibile varietà di molecole disponibili e la possibilità di funzionalizzarle in modo specifico ha permesso lo studio dettagliato delle interazioni che guidano il loro auto-assemblaggio. L'auto-assemblaggio genera quindi legami reversibili che possono cambiare in base alle condizioni in cui si trova il sistema, queste strutture sono quindi poco stabili in molti casi in condizioni standard, per renderle stabili si induce quindi la formazione di un nuovo legame tramite le fasi successive.

La seconda fase del processo di OSS è l'attivazione del precursore che può avvenire principalmente tramite riscaldamento (Fig.1 a, d, e) o interazione con una sorgente luminosa (fotochimica) (5), il precursore deve modificare il suo stato di partenza per formare nuovi legami. In questa fase la superficie del substrato gioca un ruolo fondamentale influenzando le condizioni (temperatura e tempo di riscaldamento nel caso di processo termo-indotto o intensità e lunghezza d'onda nel caso di processi fotochimici) di reazione che nel caso dell'Ullmann coupling sono quelle di rottura omolitica del legame carbonio-alogeno, fungendo da catalizzatore solido.

La terza fase, che in molti casi può avvenire in contemporanea alla seconda, è quella di diffusione del precursore attivato che deve avere la mobilità necessaria per diffondere ed entrare in contatto con altri precursori attivati. Questa fase dipende dalla temperatura del sistema e dal tipo di substrato, poiché il precursore per muoversi deve superare le barriere di attivazione del processo di diffusione per saltare da un sito reticolare all'altro, alcuni substrati mostrano anisotropie che indirizzano la diffusione lungo precise direzioni.

La quarta fase è quella di formazione di un nuovo legame, come ad esempio legame C-C che in Fig.1 avviene per Ullmann coupling (UC), tra le reazioni più utilizzate nell'ambito dell'OSS, che prevede l'accoppiamento di 2 sistemi aromatici de-alogenati. Questa classe di reazioni prende il nome dal noto chimico *Fritz Ullmann* (1875- 1939), che nel 1901 descrisse la produzione di varie strutture bi-feniliche facendo reagire diversi aril-alogenuri in soluzioni di acido solforico miscelate a polvere di rame finemente dispersa. Il risultato finale è una struttura altamente ordinata e selettiva (variando il numero di legami carbonio bromo posso ottenere materiali 1D o 2D), ma con strutture non estese

(Fig.1 e) poiché questi processi di UC sono governati dalla cinetica e questo rende più complesso l'ottenimento di strutture molto estese.

Lo studio sempre più approfondito delle superfici e la versatilità delle reazioni di OSS sta portando negli anni alla ribalta quest' approccio. Uno dei vantaggi principali è la possibilità di utilizzare vari tipi di precursori e reazioni che in UHV e su determinati substrati trovano spazio per interessanti applicazioni; infatti, un altro dei vantaggi è quello

Table 1
Summarize and classify on-surface reaction types.

Category	Reaction name	Chemical equation	Category	Reaction name	Chemical equation
SP ² -C	N-heterocyclic carbenes formation and dimerization		SP ¹ -C	Dehalogenative homocoupling of terminal alkynyl bromides	
				Diels-Alder reaction	
				Wurtz coupling	
				Linear alkane polymerization	
SP ¹ -C	Glaser coupling		Carboxylic acid/ester/ether/acetyls (C=O, C=O)	Decarboxylative polymerization	
	Alkyne cyclotrimerization			Dehydrogenative coupling	
	Metalated carbyne			Dimerization and cyclotrimerization of acetyls	
	Bergman reaction			Dealkylation of ethers to alcohols	
SP ² -C	Azide-alkyne cycloaddition		Others	Reduction	
	Sonogashira coupling			Schiff base reaction (imine formation)	
	Dehalogenative homocoupling of terminal alkynyl bromides			Boronic acid condensation	
	Ullmann coupling			Surface confined Metal-organic coordination	
	Aryl-aryl dehydrogenation coupling				
	Dehydrogenative homocoupling of terminal alkene				

Figura 0.2 Principali reazioni e precursori di OSS organizzate per ibridazione del carbonio terminale che partecipa al legame (6)

di poter “imitare” (Fig.1.2) reazioni di chimica organica in liquido con un controllo dimensionale e chimico molto elevato.

In figura 2 sono presenti una serie di reazioni di chimica organica già riprodotte in UHV tramite OSS, è quindi innegabile la varietà di prodotti e precursori che si possono utilizzare ed il tipo di ingegnerizzazione che si può dare al prodotto finale, per fargli esprimere al meglio alcune particolari proprietà.

Uno dei processi di OSS più studiati è la sintesi di catene di poli-para-fenilene PPP tramite Ulmann coupling(UC). Il PPP è un polimero π -coniugato a largo band gap con interessanti caratteristiche ottiche, (7), ed interessanti caratteristiche elettroniche (8) che possono essere implementate tramite drogaggio quindi per definizione può essere definito un polimero conduttivo . Il PPP può essere considerato la forma più semplice di nanonastri di grafene Armchair (A-GNR) con $N = 3$. Tuttavia, il suo studio diretto e le applicazioni pratiche sono stati limitati a causa della sua mancanza di lavorabilità in liquido. Gli oligomeri più lunghi di sei anelli fenilici sono insolubili e infusibili e sia le forme bulk che sottili presentano un'elevata difettosità. Di conseguenza, le proprietà elettroniche dei fili di PPP "infiniti" sono state dedotte dalle proprietà di oligomeri più brevi, solubili o supportati dalla superficie, piuttosto che essere testate direttamente (9). In questo scenario l'OSS si propone come soluzione allo studio delle proprietà elettriche di questi sistemi, in modo tale da dedurre le proprietà anche in base alle dimensioni.

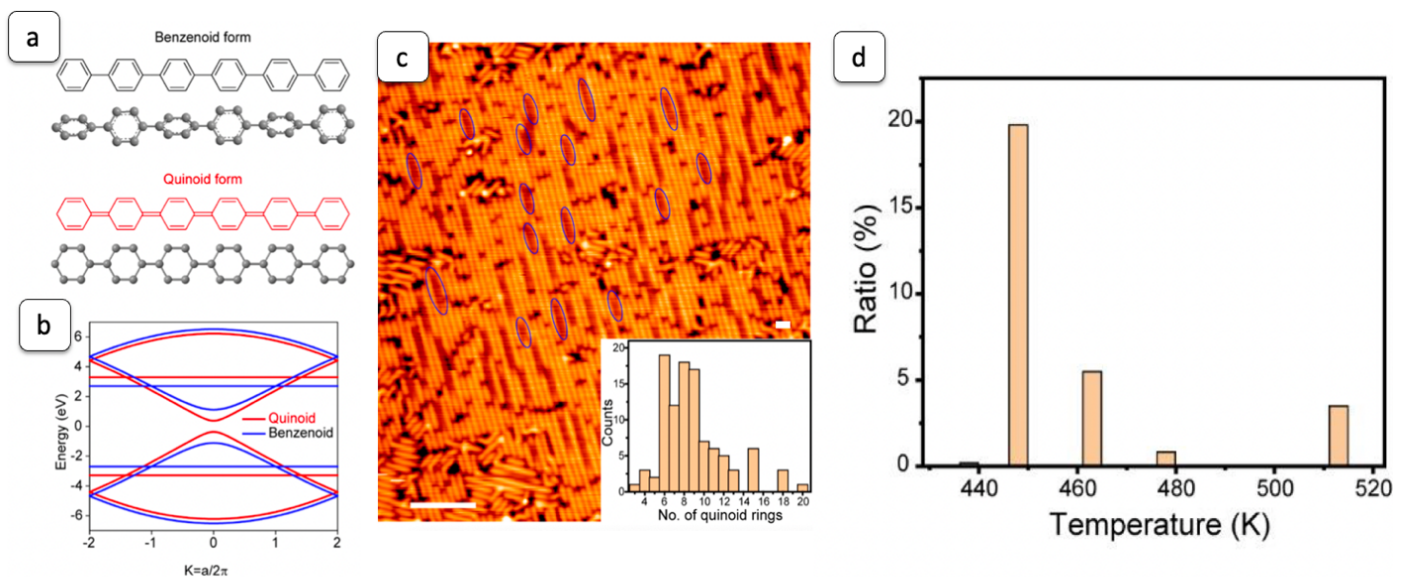


Figura 0.3 PPP su Cu(111):a)struttura PPP in forma benzoide e chinoide;b)struttura a bande forma benzoide e chinoide;c)immagine STM PPP/Cu(111) dopo UC a 200°C, le zone cerchiato rappresentano i domini chinoidi;d) tasso di domini chinoidi al variare di T (10)

Di particolare interesse è il lavoro di Wang S. e collaboratori (10) in figura 1.4, che mostra lo studio tramite STM, (Scanning Tunneling Microscopy) calcoli DFT, di un OV di PPP su Cu (111) in UHV. Il trasporto di carica in polimeri conduttivi dipende dai

polaroni (quasi-particelle che formate da un elettrone e un campo di polarizzazione) che sono associabili ad una struttura diversa di PPP chiamata chinoide (Fig 1.4 a), quindi ben visibili tramite STM (1.4 c), la forma della banda calcolata tramite simulazione, presenta una forma simile ma differenza tra HOMO (Highest occupied molecular orbital) e LUMO (Lowest unoccupied molecular) più bassa in energia. In questo caso la creazione di essi dipende sia dalla temperatura del sistema sia dall'interazione con il substrato metallico che ne condiziona la formazione, in figura 1.4 c, è visibile un'immagine a larga scala che mette in evidenza la formazione di PPP e della sua forma chinoide. In fig. 1.4 d il grafico mostra un massimo di numero di anelli chinoidi intorno ai 200°C che corrisponde circa alla temperatura di formazione del PPP e del desorbimento del bromo, e iniziano a diminuire gradualmente a temperature vicine a quelle di de-idrogenazione delle catene. Quindi modulando temperatura e substrato si possono modulare le proprietà di trasporto

di un OV di PPP. Risulta quindi molto interessante nell'ambito dei nano-dispositivi conduttivi lo studio di questo polimero tramite microscopia a effetto tunnel.

Un altro aspetto molto interessante, come citato prima, degli OV di PPP è che possono fungere da precursori per la sintesi di nano-ribbons di grafene (GNR). I GNRs sono definiti come nastri di grafene che presentano una larghezza generalmente inferiore ai 10 nm: le caratteristiche elettroniche di queste nanostrutture monodimensionali (1D) sono fortemente dipendenti dalla morfologia di bordo e dall'ampiezza delle strisce (11) ciò comporta il bisogno di dover controllare con precisione atomica la forma e le dimensioni del prodotto realizzato. I GNRs rappresentano un sentiero percorribile per aprire una banda proibita all'interno del grafene e sfruttare di conseguenza le proprietà da semiconduttore organico del grafene.

Diventa cruciale per la ricerca di nano-sistemi organici il controllo delle reazioni UC e la

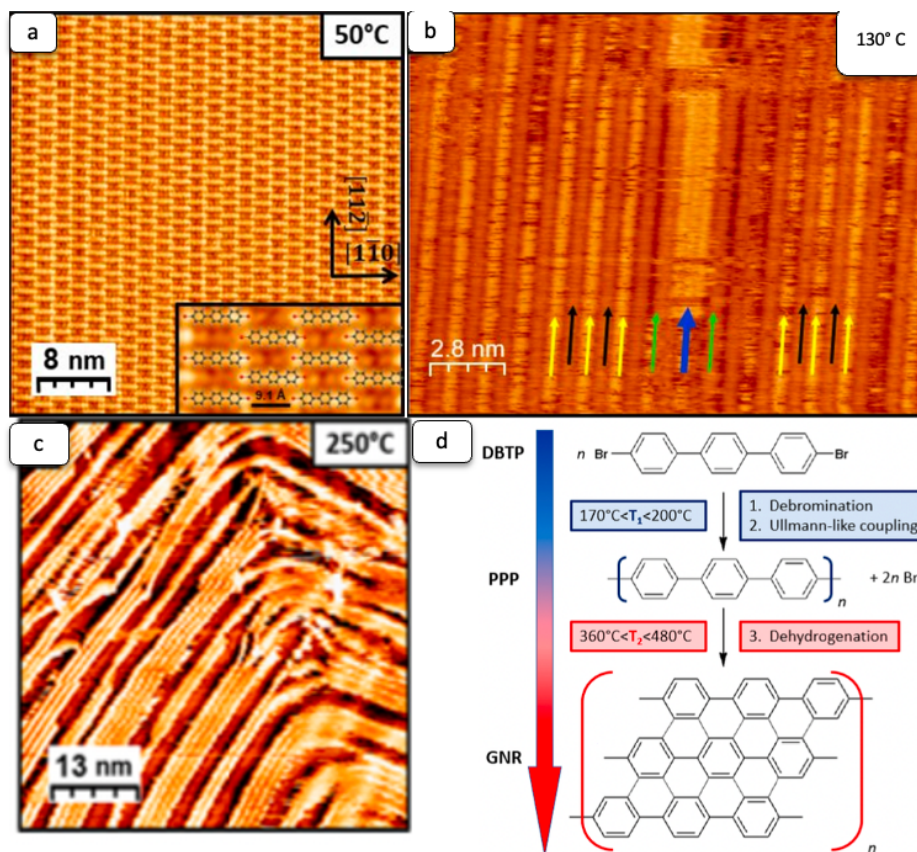


Figura 0.4 sintesi termo-indotta di PPP a partire da DBTP su Au(111) (12): a) immagine STM larga scala dopo la deposizione di molecole di DBTP su Au(111); b) immagine STM alta risoluzione dopo una fase di annealing a 130°C; c) immagine STM larga scala formazione di PPP a 250°C; d) schema di sintesi termo-indotta di PPP e GNRs. Adattata da (12)

preparazione di PPP su specifiche superfici. In generale l'approccio OSS si è dimostrato particolarmente efficace nell'ottenere GNRs con dimensioni controllate e con diverse

morfologie di bordo e drogaggio. Nei laboratori dell'Università degli studi di Padova si è studiato in modo approfondito come ottenere **GNRs** a partire da fili di **PPP** studiandone le caratteristiche elettroniche al variare del drogaggio e della larghezza dei nano-ribbons (9).

Un esempio è il lavoro di De Boni (12) (Figura 3) e del professor Sedona (13) nella sintesi di **PPP** e **GNRs** su diverse superfici Au (111), Au (100), Ag (111), Cu (111). La figura 1.5 a mostra il self assembly di un OV di **DBTP** su Au (111) che mostra una struttura a scacchiera molto ordinata e le molecole sono circa distanti l'uno dell'altro circa 9.1 Å alla temperatura di 50°C, a questa temperatura su Au (111) il precursore di **DBTP**, ottimizza le interazioni laterali in questa configurazione a scacchiera omogenea. Aumentando la temperatura già a 130°C si cominciano ad attivare i processi di **UC** e de-alogenazione (Fig 1.5b), le molecole si accoppiano in filari dopo che gli atomi di bromo si sono staccati dal precursore. A questa temperatura sono ancora visibili atomi di bromo (freccette gialle e blu Fig.1.5 b) chemiosorbiti sulla superficie d'oro, che distanziano i vari fili di **PPP**, l'uno dall'altro. A 250°C abbiamo la formazione di lunghe catene di **PPP** molto ravvicinate tra di loro che stanno iniziando la reazione di de-idrogenazione e conseguente formazione di **GNRs**. A questa temperatura le immagini **STM** non mostrano più la presenza di atomi di

bromo, che si sono staccati dalla superficie. L'analisi chimica fatta tramite XPS ci da ulteriori informazioni sul processo.

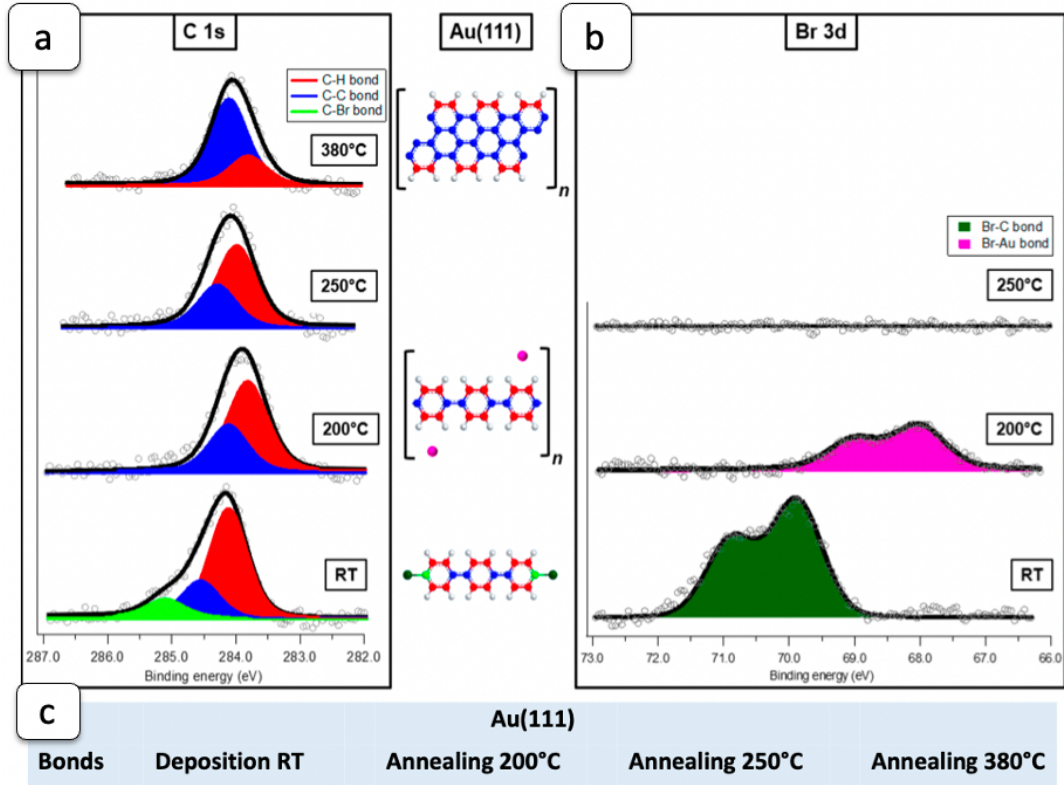


Figura 0.5 confronto picchi XPS C1s e Br3d a diversa temperatura;a) deconvoluzione picchi XPS C1s a diversa temperatura;b)deconvoluzione picchi Br3d a diversa temperatura;c)Tabella componenti della deconvoluzione picchi C1s a diversa temperatura (12)

In figura 1.6 sono stati riportati i confronti delle deconvoluzioni degli spettri XPS per carbonio e bromo, questo ci da importanti informazioni diagnostiche per capire di avanzamento della reazione riportata in figura 1.5 d. Dopo l'annealing a 200°C, la rottura del legame C-Br provoca uno shift a BE (Binding energy) più bassi del picco C1s, segno del cambiamento chimico dei livelli di core del campione (Fig.1.6 a). Il cambiamento del picco del bromo è ancora più evidente a 200°C, e risulta spostato a BE molto minori con uno spostamento di 2eV, chiaro segnale del fatto che ancora presente in superficie adsorbito all'oro tra catene di PPP (Fig. 1.6 b, Fig. 1.5 b).

L'adsorbimento del bromo su superfici metalliche gioca quindi un ruolo limitante nel processo di formazione di layer organici omogenei, poiché desorbe solo a temperature tra i 250°C/300°. Temperature che portano ad un deterioramento dell'OV organico. Nel caso del PPP su Au (111). Scaldando il campione si ottiene il completo desorbimento del bromo, associato un ulteriore chemical shift del picco C1s del carbonio a 380°C, mentre si attiva la reazione di ciclodeidrogenazione fra PPP adiacenti. Stavolta lo shift ottenuto è a BE maggiori dovuto all'aumento dei legami C-C

I meccanismi di OSS e UC citati fino a questo momento per la sintesi di PPP prevedono tutti un substrato metallico che ha una buona interazione con molecole piccole π -coniugate, interazione che influenza anche il prodotto finale e le sue caratteristiche elettroniche; infatti, il legame tra l'OV organico e il metallo è spesso molto intenso e non permette la caratterizzazione precisa di proprietà elettroniche come il band gap (14). Una delle idee più in voga negli ultimi anni nell'ambito dell'OSS è proprio la ricerca e lo studio dei medesimi meccanismi su superfici inerti che disaccoppiano l'interazione tra il substrato metallico e la molecola studiata, nel caso di superfici isolanti trovano applicazioni negli organic field effect transistor (OFET). Grande incentivo per utilizzare supporti isolanti nelle applicazioni delle nanostrutture. Questi supporti sono cruciali per regolare i bandgap elettronici nei transistor, dove le correnti elettroniche attraverso le nanostrutture devono essere isolate dai metalli sottostanti. Nelle applicazioni come la (foto)catalisi, dove il flusso di corrente non è necessario, il distacco dalle superfici metalliche potrebbe essere sufficiente. Questo distacco viene ottenuto aumentando lo spazio tra le nanostrutture e le superfici metalliche mediante strati inerti. La sintesi su superfici inerti aiuta ad evitare interferenze elettroniche e riduce le barriere energetiche per i processi di accoppiamento in superficie, come la diffusione dei monomeri e l'aggregazione, che possono essere limitati sulle superfici metalliche a causa di barriere considerevoli.

1.3 ON SURFACE SYNTHESIS DI PPP SU SUPERFICI INERTI

Da questo problema scaturisce l'idea di realizzare OSS direttamente su superfici inerti, per ora in letteratura riporta pochi pionieristici lavori. Il termine superficie inerte è stato coniato da Lackinger nel 2021 con la pubblicazione "Synthesis on inert surface" (15), nonostante la ricerca su queste superfici risalgia a prima del 2021. La grande maggioranza

degli studi di OSS condotti fino ad oggi è su superficie metallica, questo costituisce un limite per le applicazioni in microelettronica un tipico esempio sono i GNRs precedentemente citati, che dopo essere stati sintetizzati su Au (111) devono essere trasferiti su un dielettrico per testare le proprietà elettroniche, procedura di transfer che tende a degradare le strutture covalenti ottenuti per OSS e quindi le proprietà del materiale (16). L'obiettivo stesso di questa tesi si basa sullo studio sull'applicabilità dell'approccio Bottom-Up dell'OSS, su superfici inerti. Una superficie inerte è quindi, una superficie di un ossido di un metallo di transizione (FeO , TiO_2 , Al_2O_3) o di un non metallo (calcite, HOPG, Iodio) che disaccoppia l'interazione tra il substrato metallico e l'over-layer organico corrispondente, e lo separa fisicamente da esso, rendendo possibile lo studio delle proprietà elettroniche dell'OV organico. L'uso di superfici inerti ha interessanti vantaggi (17):

- versatilità e costo
- caratterizzazione delle proprietà elettroniche imperturbate dell'OV organico
- progettazione di architetture molecolari più complesse (18)
- mobilità più alta dei monomeri organici sul substrato (15)
- possibilità di progettare anche dispositivi bio-compatibili
- catalisi specifica della superficie inerte sulla reazione in studio (19).

Questi vantaggi però sono associati ad un limite delle superfici inerti il “desorption problem” (15) (problema del desorbimento) ; riducendo l'interazione tra la superficie e l'OV organico , si è migliorata sia la diffusione dei monomeri sulla superficie , sia il disaccoppiamento del substrato metallico dall'OV, ma si è anche aumentata la probabilità di desorbimento, verso il vuoto, di monomeri attivati prima che essi reagiscano con altri monomeri tramite reazioni di formazione di un legame C-C. Questo è ben visibile in figura 1.7 in cui è presente l'evoluzione del sistema $\text{TiO}_2(110)$ rutilo, essa è un interessante superficie inerte per le proprietà da semiconduttore. Caratterizzato il sistema pulito (Fig.1.6 a) che presenta all'STM una struttura omogenea con particolari vacanze di ossigeno (frecche verdi) (20). Le immagini in Figura 1.7 b ci da indicazioni sull'auto-assemblaggio delle molecole di DBTP su questa superficie, il modello ball-stick in figura 1.7 b mostra una riproduzione della situazione la superficie, mostra un effetto templante, le molecole di DBTP si dispongono lungo precise direzioni del substrato tra i filari formati

dagli atomi di ossigeno. Lo step interessante diventa quello di formazione di PPP a circa 300°C (Fig.1.7 c) visibile tramite STM.

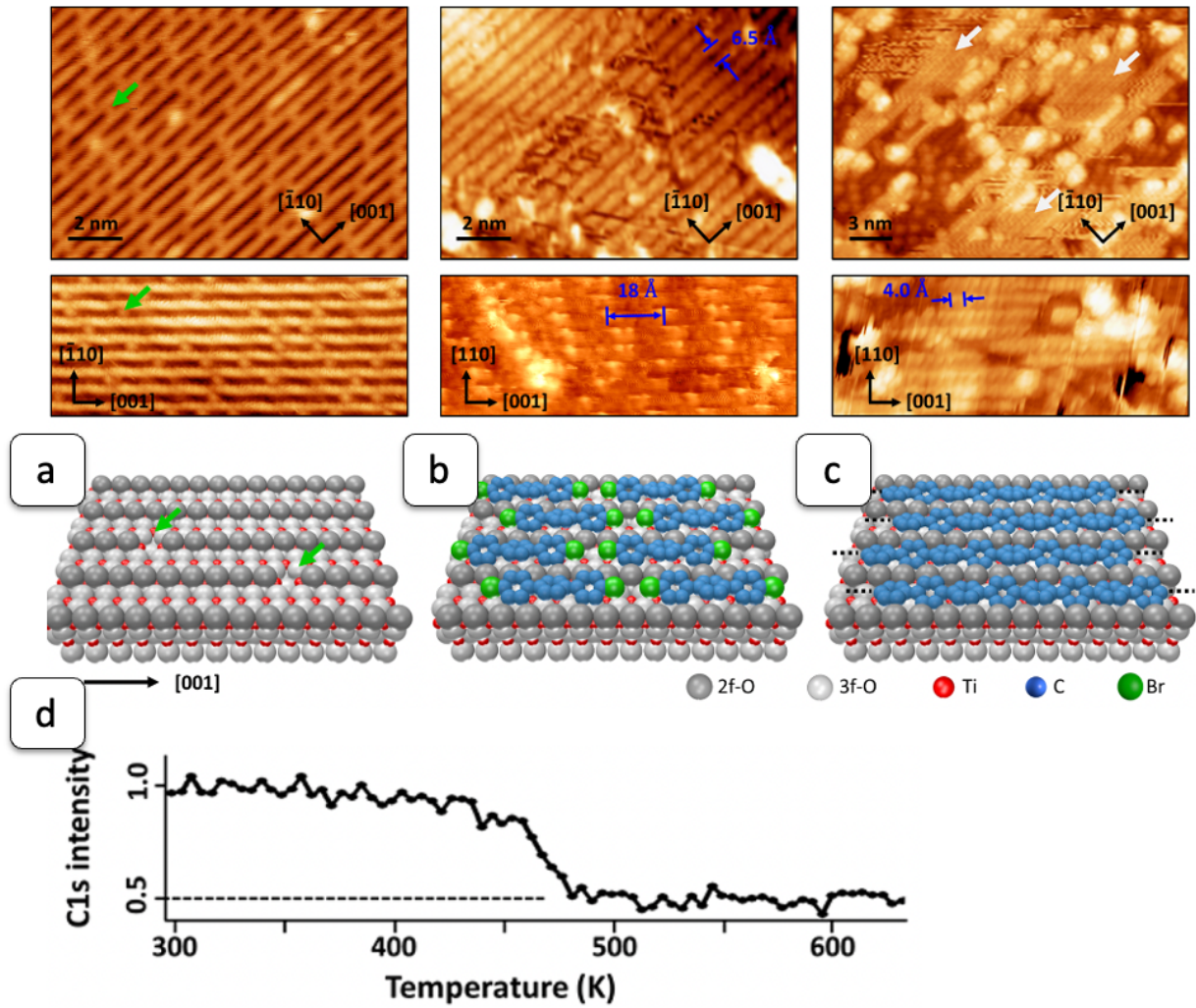


Figura 0.6 Caratterizzazione strutturale superficiale inerte TiO₂ prima e dopo la formazione di un OV organico di PPP: a) immagini STM a risoluzione atomica TiO₂ pulito e modello ball-stick superficie; b) immagini STM alta risoluzione e modello ball sticks DBTP/TiO₂; c) immagine STM alta risoluzione e modello ball sticks superficie PPP/TiO₂ post-annealing a 300°C (20)

È anche chiaro che un campione prima ben ricoperto di DBTP, ora mostri zone scoperte. Nella figura 1.7 d è stata messa in relazione l'intensità dei picchi e la temperatura a cui sono stati acquisiti. A temperature vicine ai 170°C si può constatare un drastico calo dell'intensità del picco, che è proporzionale alla concentrazione relativa di monomeri in superficie; vi è quindi una temperatura oltre la quale l'eccitazione termica dei monomeri vince sull'interazione verticale superficie inerte-monomero, prima che essi formino polimeri ad alti PM (pesi molecolari). Questa pubblicazione mette in luce, come detto in precedenza, un problema tipico di queste superfici, cercando di caratterizzare la temperatura di desorbimento tramite XPS ed STM. In questo caso la superficie ha anche un effetto templante sulla molecola organizzandola lungo precise direzioni, ma la scarsa interazione verticale non permette alle molecole di accoppiarsi prima di desorbire.

Per ovviare a questo problema le soluzioni sono principalmente:

- Prevenire il desorbimento funzionalizzando chimicamente il precursore (21)
- Utilizzo di radiazione luminosa per attivare i monomeri (22)
- Attivazione del monomero su una superficie metallica prima della deposizione su superficie inerte (15)

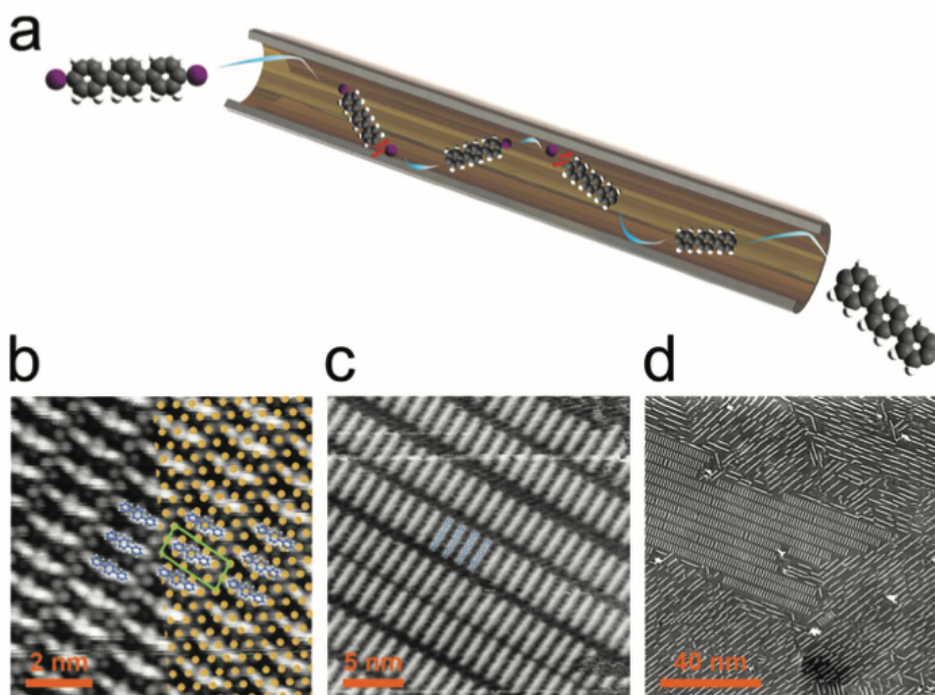


Figura 0.7 sintesi di PPP su superficie inerte di Au(111)passivata con I:a) modello Radical deposition source;b),c)immagini STM alta risoluzione evoluzione temporale della sintesi di PPP a T costante;d) immagine STM larga scala dopo una fase di annealing (15)

la soluzione trovata in questo studio apre nuove prospettive alla sintesi di PPP, la condizione di pre-generazione dei radicali (RDS) viene ottenuta facendo evaporare il precursore lungo un tubo caldo di acciaio su cui è depositato uno strato d'oro (Fig.1.8 a), quello che si ottiene è un'evaporazione indiretta del precursore, che arriva alla superficie già de-alogenato. Arrivato sulla superficie inerte il monomero attivato ha la mobilità necessaria, già a RT per legarsi ad alti monomeri attivati (Fig 1.8 c) con conseguente formazione di una struttura ordinata e con distribuzione dei pesi molecolari molto stretta. Scaldando ancora il campione si attivano più efficacemente i processi di accoppiamento (Fig 1.8 d).

La sintesi su superficie inerte rappresenta una strada percorribile ma piena di insidie e apre anche le porte all'ottimizzazione delle reazioni di OSS a temperature più blande e vicine RT. Le superfici inerti più interessanti da studiare, da un punto di vista tecnologico sono le superfici di ossidi, l'obiettivo della mia tesi è la sintesi di PPP, polimero molto studiato in letteratura, su una superficie inerte di FeO con coordinazione 1:1 tra atomi di

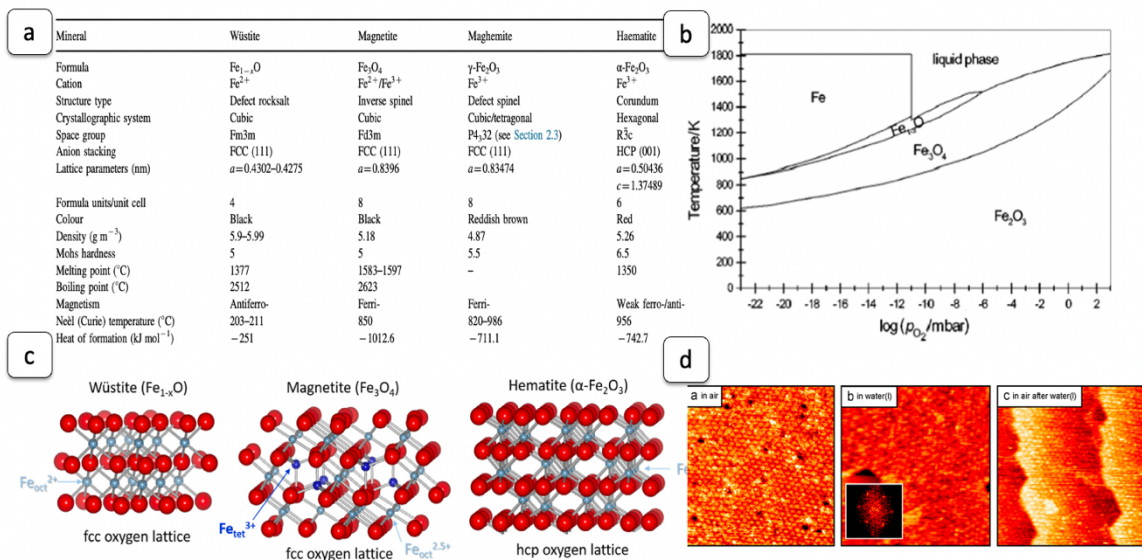


Figura 0.8 Caratteristiche ossidi di ferro: a) Proprietà generali ossidi di ferro a diverse coordinazioni; b) diagramma di fase ferro; c) struttura cristallina diversi tipi di ossidi di ferro; d) Immagini STM ottenute in configurazione EC-STM 60x60nm a diverse condizioni (24). adattati da (58)

ferro e ossigeno. Essi sono tra i 4 elementi più comuni nella crosta terrestre. Il ferro metallico può formare in natura diversi tipi di ossidi stabili (fig 1.7 a b c) con caratteristiche “bulk” molto diverse. Questi materiali presentano basse tossicità e sono molto utilizzati in nano-particelle per applicazioni nel campo della bio-medica (23).

La produzione di FeO bulk come si vede dal diagramma di fase richiede pressioni e temperature molto specifiche; quindi, risulta poco comune in natura rispetto alle altre 2 forme. Le caratteristiche catalitiche (Fig 1.7 d) (24) e magnetiche (25) di questa forma di ossido di ferro, quando forma uno strato ultrasottile, lo rendono un ottimo materiale in molti campi di ricerca. Lo studio delle proprietà di questa superficie negli ultimi anni ha ampliato il raggio di azione anche nell'ambito del self-assembly di molecole organiche (26). Essendo molto promettenti in quest'ambito questa tesi si propone come obiettivo lo studio di superfici ultrasottili di FeO (1:1), e delle sue caratteristiche nell'ambito dell'OSS, su diversi 2 substrati metallici Au (111), MgO (001) con il fine ultimo di sintetizzare PPP su di essi per applicazioni in micro-elettronica. Ed aprire la strada alla sintesi di grafene su strati isolanti. Le applicazioni di questa ricerca sono innumerevoli ma tra le più utili ed interessanti riguardano gli OFET che presentano come prerequisito la presenza di materiale organico su uno strato isolante.

1.4 APPLICAZIONI

L'integrazione di materiali organici in apparecchiature elettroniche ha alle spalle una storia lunga decenni, ma ancora rimane un campo di studi estremamente vivo, tra le categorie di dispositivi più promettenti si annoverano gli OFET.

In generale un transistor è composto da un materiale semiconduttore al quale sono applicati tre terminali che lo collegano al circuito esterno.

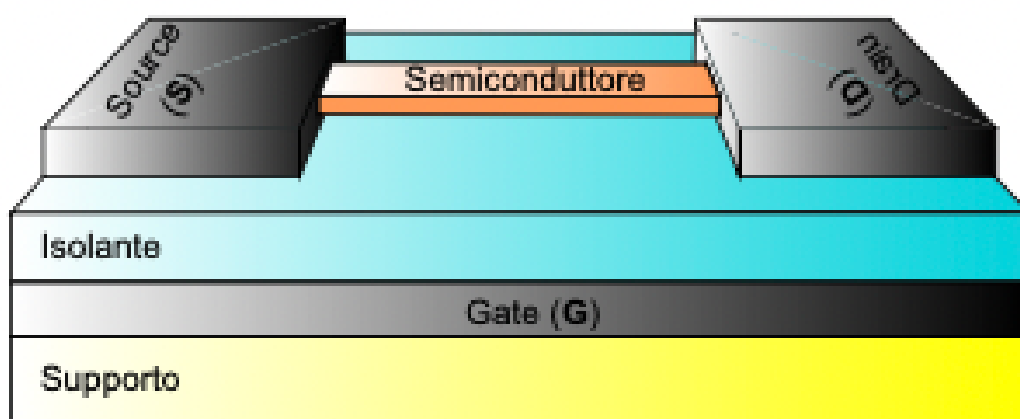


Figura 0.9 modello generale FET in configurazione MOSFET (Metal oxide semiconductor field emission transistor)

L'applicazione di una tensione elettrica o di una corrente elettrica a due terminali permette di regolare il flusso di corrente che attraversa il dispositivo. In figura 1.9 è rappresentato l'esempio di un **FET** che è costituito da 3 terminali:

- Source(sorgente)
- Drain(scarico)
- Gate

Source e drain nei **MOSFET** vengono elettricamente isolati dal terzo tramite uno strato di ossido. Il contatto di source viene generalmente messo a terra e viene variata la differenza di potenziale tra gate e source e tra drain e source l'una indipendente dall'altra. Source e drain vengono collegati tramite il semiconduttore che è a sua volta collegato allo strato isolante(ossido) ha la funzione di indurre la polarizzazione interna al semiconduttore per aprire i channel (p-buche, n-elettroni)di conduzione, e come tale produrre l'effetto transistor di questi dispositivi, pilotare con piccoli potenziali di gate la corrente che scorre tra source e drain. Applicando un potenziale tra source e drain si può fare scorrere corrente nel semiconduttore e applicando un potenziale al gate, che superi una certa soglia, posso favorire la creazione di un canale di cariche libere sulla superficie del semiconduttore amplificando la corrente o annullandola . Nel contesto degli **OFETs** il semiconduttore è costituito da materiale organico quindi la formazione del canale avverrà su di esso, il contatto di source inietta cariche all'interno del canale e il drain le riceve, essendo i semiconduttori dotati di due diversi tipi di portatori di carica, il canale che si formerà sarà di tipo p (buche) o n (elettroni) e dipenderà dal tipo di drogaggio del semiconduttore organico e dal potenziale tra source e drain, il ponte elettrico così creato può ricevere elettroni al **LUMO** o buche all'**HOMO** (27). L'interesse deriva dallo spessore estremamente ridotto dei polimeri conduttivi che si prevede consentiranno di fabbricare **FET** con canali molto corti, e dalla possibilità di ingegnerizzare il band gap. Ciò dovrebbe aumentare significativamente la velocità del dispositivo, evitando allo stesso tempo gli effetti sfavorevoli delle tecnologie **CMOS** standard a canale corto (28). L'elevata precisione dell'approccio **OSS** e l'implementazione su superfici inerti di ossidi consente lo sviluppo di canali sensibilmente più prestanti di altre vie sintetiche.

CAPITOLO 2

“TECNICHE SPERIMENTALI E CARATTERIZZAZIONI”

2.1 SISTEMI DA VUOTO

Dal punto di vista fisico, matematico, una superficie viene definita come la regione di demarcazione che separa un sistema in fase condensata dall'ambiente esterno, e può anche essere visto, dal punto di vista della scienza dei materiali, come un difetto macroscopico, che porta alla riorganizzazione degli atomi in quella specifica zona per minimizzare le energie in eccesso generate con la creazione di una nuova interfaccia. La superficie è dotata di uno spessore proprio, che ricade nella scala dimensionale degli Å. Il fatto di dover gestire materiali spessi non più di pochi strati atomici fa sì che lo studio di strutture 2D non sia solo problematico sotto l'aspetto della fabbricazione ma anche in termini di caratterizzazione. Tutte le tecniche adatte all'indagine di superficie sottostanno a due principali requisiti:

- **L'analita rappresenta una porzione di materia estremamente ristretta rispetto al campione complessivo:** questo fa sì che le tecniche di analisi debbano essere in grado di discriminare in modo netto gli atomi di superficie dalla fase *bulk* del solido considerato.
- **Le particelle atmosferiche contaminano l'analita:** la deposizione di sostanze estranee può comportare un'importante interferenza nella registrazione di segnali utili per la caratterizzazione del materiale tramite.

Nella pratica, sia le sintesi che le analisi vengono condotte in ambienti mantenuti a pressione estremamente bassa, nello specifico dentro l'intervallo dell'*ultra-alto vuoto* UHV (1×10^{-9} mbar). Per contestualizzare quantitativamente la necessità dell'UHV definiamo F ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) il flusso di contaminazione di una superficie che presenta un'area A (m^2), esposta ad N collisioni di agenti atmosferici. Nell'intervallo temporale t (s), assumendo che tutte le N collisioni causino l'inquinamento del substrato:

$$F = \frac{N}{A \cdot \Delta t}$$

(2.1)

F può essere a sua volta messo in relazione con la pressione dell'ambiente esterno p ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$) tramite la *teoria cinetica dei gas ideali*

$$F = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot k_B \cdot T}}$$

(2.2)

Dove T e k_B sono rispettivamente la temperatura, espressa in gradi Kelvin, e la costante di Boltzmann. Nell'ambito della scienza delle superfici al flusso F viene preferito esprimere l'entità di contaminazione sotto forma di grado di esposizione della superficie E ai gas esterni:

$$E = \frac{p}{\Delta t}$$

(2.3)

Questa grandezza viene espressa in *Langmuir* $1\text{L} = 10^{-6}$ torr s, che generalmente comporta già la formazione di un monostrato di gas adsorbito in superficie, nell'ipotesi che ogni molecola che arriva in superficie si adsorba.

Le equazioni appena espone comunicano chiaramente l'esistenza di una relazione diretta tra la velocità di contaminazione e la pressione dell'ambiente di lavoro; dunque, per ottimizzare l'inibizione dell'evento di contaminazione del campione, e quindi garantire riproducibilità ed estremo controllo dei processi, è imprescindibile garantire un ambiente contraddistinto da un vuoto estremamente spinto, per l'appunto l'**UHV**.

E complicazioni date dalla creazione dell'**UHV** comportano l'implementazione di svariati strumenti sperimentali. La maggior parte delle operazioni vengono perlopiù eseguite all'interno di una *camera da vuoto* (Fig 2.2) essa è composta da varie parti in acciaio, unite tra loro da delle flange. La tenuta di ogni raccordo viene garantita da guarnizioni metalliche, tipicamente in rame, che consentono di evitare le fughe di gas verso l'interno della camera. Il corpo dello spazio di lavoro possiede anche numerosi vetri, utili all'operatore che deve interfacciarsi con l'attrezzatura di inserimento e trasporto degli analiti. I substrati metallici avvalsi per l'OSS sono immobilizzati (tramite lamelle di tantalio) su sostegni metallici a geometria rettangolare. I campioni vengono inseriti per mezzo di un vano accessorio, *fast entry (FE)*, che viene separato dal vuoto dello spazio

principale attraverso delle valvole a saracinesca (*gate valve*). Una volta caricati i campioni sono movimentati per mezzo di tre diversi manipolatori:

- Manipolatore centrale che è collegato al traslatore (Fig.2.2) la cui posizione e orientazione nello spazio vengono regolate esternamente agendo su un insieme di manopole(x,y,z,θ).
- Manipolatore di fast-entry che è collegato ad un tipo di movimentazione magnetica, che permette la movimentazione del campione dalla camera centrale alla fast-entry (Fig.2.1 e), è formato da due barre metalliche che si incastrano sul manipolatore centrale, innescando un meccanismo chiave-serratura che permette l'aggancio controllato del campione.
- Pinza da vuoto (Fig.2.1 d), è utile per piccoli movimenti in vuoto e permette di effettuare velocemente i passaggi del campione dall'[STM](#) al manipolatore centrale

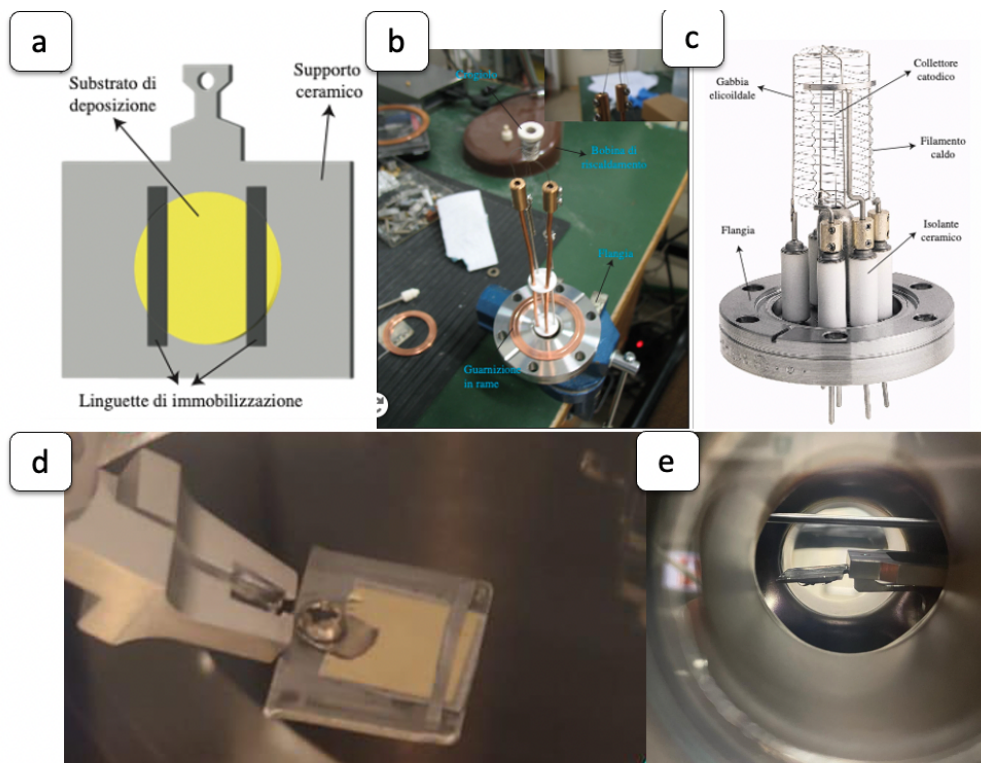


Figura 0.1 dispositivi camera UHV: a) rappresentazione grafica campione; b) evaporatore molecolare; c) misuratore di pressione da UHV Hot filament ionization gauges; d) foto campione durante spostamento tramite pinza; e) foto campione su manipolatore fast entry, il campione in questo caso è rivolto verso il basso pronto per la fase di deposizione di molecole

Lo spazio di lavoro può accogliere al suo interno anche degli evaporatori addetti alla deposizione di molecole sul substrato (Figura 2.1 b): i composti vengono caricati all'interno di crogioli ceramici in PBN (nitruro di boro pirolitico, materiale ceramico che ha un'elevata resistenza elettrica e buona conducibilità termica) che fungono da cella effusiva di Knusden. Il riscaldamento del crogiolo avviene per mezzo di una corrente elettrica che attraversa una bobina metallica, avvolta attorno al contenitore. La configurazione appena descritta consente una gestione fine della temperatura (tramite termocoppia) assunta dalla cella effusiva, per cui anche del flusso di sublimazione del materiale in essa contenuto.

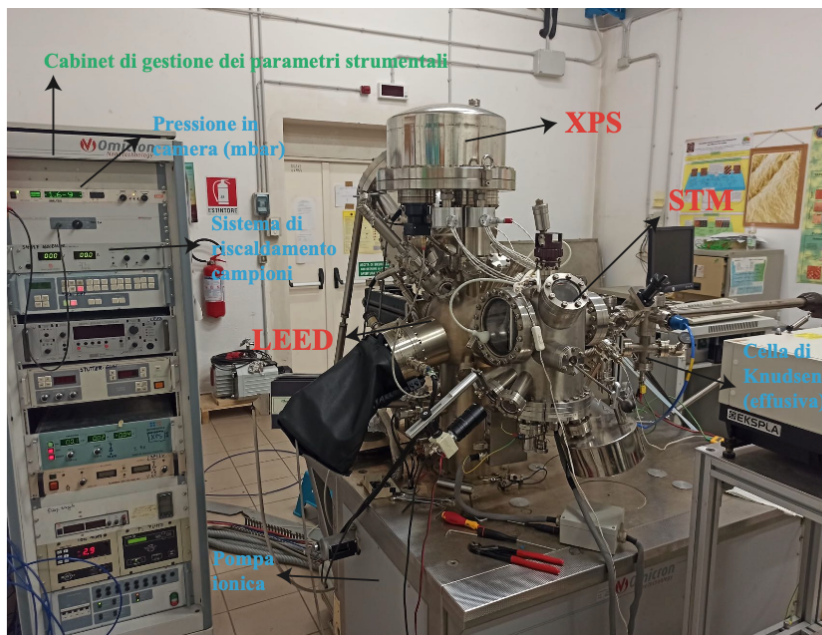
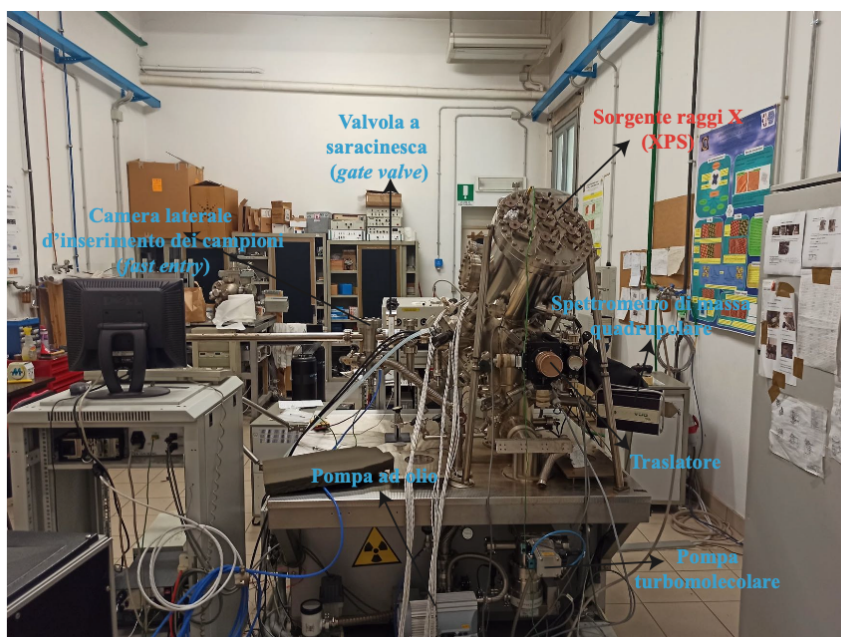


Figura 0.2 foto fronte e retro di una camera da vuoto. L'insieme di frecce indica la posizione delle principali parti che compongono lo spazio di lavoro, in particolare si evidenziano in rosso le strumentazioni dedicate alla caratterizzazione del campione



Le pressioni in camera sono continuamente registrate da un apparato associabile alla classe degli *hot-filament ionization gauges*: in particolare, nel contesto dell'**UHV**, viene avvalsa la configurazione di *Bayard-Alpert*. Un tipico misuratore viene illustrato all'interno della Figura 2.1 c: esso è dotato di una griglia elicoidale, a cui viene applicata una d.d.p. (Differenza di potenziale) (+150 V solitamente) rispetto ad un filamento caldo, posto esternamente alla gabbia. Il materiale ad alta temperatura espelle elettroni per effetto termoionico, dando vita ad una corrente di diversi mA: nel passaggio dalla sorgente alla griglia, il flusso elettronico intercetta le particelle residue di gas presenti. Dalle collisioni si generano dei cationi, che transitano verso un collettore catodico centrale, posto a -30 V circa rispetto alla sorgente elettrica calda. L'assetto elettrodico delineato consente al rivelatore di *Bayard-Alpert* una linearità di risposta strumentale per pressioni prossime a 10⁻¹⁰ mbar, grazie a una soppressione dei fenomeni paralleli di emissione fotoelettrica.

2.2 POMPE DA VUOTO

Per contrastare i fenomeni di contaminazione dei campioni, lo spazio di lavoro deve possedere un efficace sistema di asportazione dei gas presenti in camera. Il fatto di dover spingere l'ambiente sperimentale verso l'**UHV** comporta inevitabilmente l'impiego di una "linea da vuoto", ossia un insieme di due o più pompe poste in serie, che operano dentro intervalli pressori progressivamente decrescenti.

Dal punto di vista della classificazione, le diverse tipologie di pompe sono inseribili all'interno di due principali famiglie, vale a dire le "pompe statiche" e le "pompe dinamiche". I sistemi statici riducono la pressione catturando il gas e sono sprovvisti di parti in movimento. Le pompe dinamiche, al contrario, allontanano le molecole presenti sfruttando i moti di vari organi.

Nel contesto del lavoro di tesi, il vuoto è prodotto con l'impiego di una linea principale costituita da una pompa rotativa a olio (dinamica), seguita da una pompa turbomolecolare (dinamica); tale coppia è affiancata da una pompa ionica (statica) e una a sublimazione di titanio (**TSP**) (statica), a queste si aggiunge una pompa turbo-molecolare utilizzata per la purificazione di ossigeno e argon prima di essere introdotti in camera.

All'interno della figura 2.3 a è schematizzata la struttura di una pompa rotativa ad olio essa è composta principalmente da una camera che contiene un rotore eccentrico forato.

All'interno di queste sedi vengono intercalate delle pale mobili, capaci di espandersi e comprimersi radialmente per azione di un congegno a molle. Il moto dell'eccentrico è pensato in modo tale da far sì che le pale si allunghino nelle vicinanze del condotto di entrata del flusso gassoso, allo stesso momento queste appendici si restringono in prossimità del canale di espulsione del fluido. Sulla parete interna del corpo principale della pompa, a contatto con le pale mobili, è presente un olio minerale: esso viene aggiunto per garantire una tenuta soddisfacente della macchina. La geometria delle pale e della camera di asporto, assieme al numero di stadi presenti, rappresentano fattori determinanti per la pressione finale raggiunta dalle pompe rotative. In ogni caso questa classe di apparecchiature porta la camera di lavoro dalla pressione ambientale a valori che si aggirano nel vuoto medio-alto ($10^{-2} - 10^{-4}$ mbar).

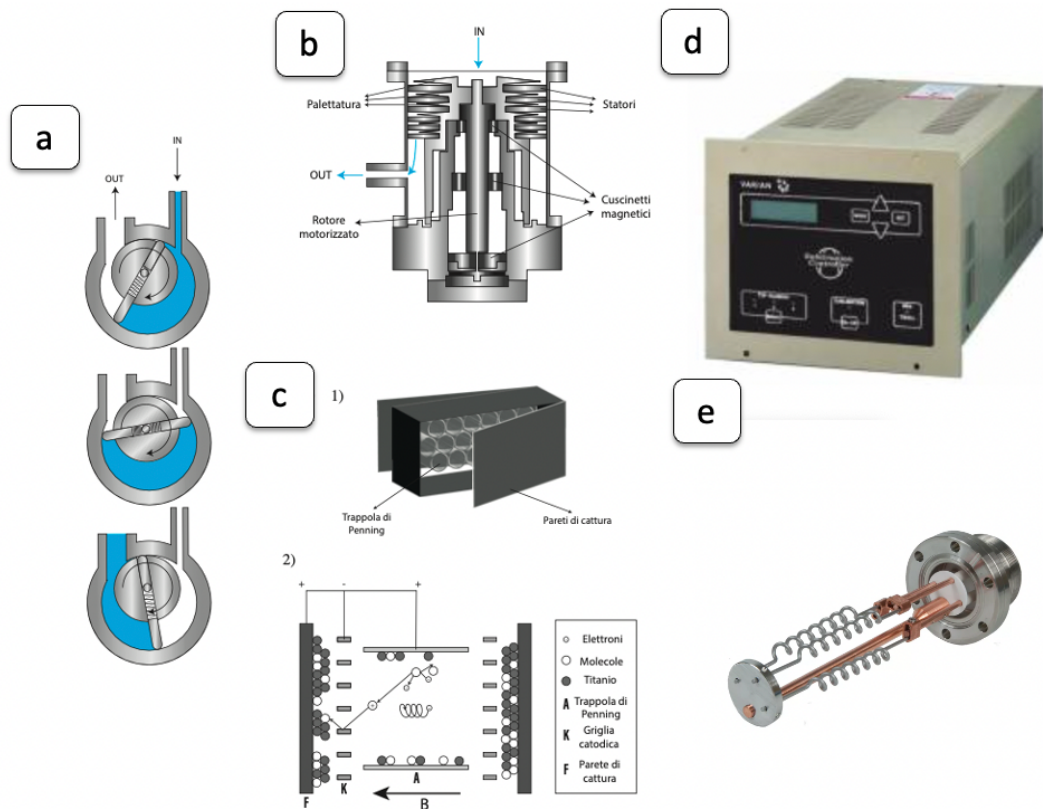


Figura 2.3 Sistemi di pompaggio da UHV: a) schema pompa rotativa ad olio; b) schema pompa turbomolecolare; c) 1) pompa ionica a diodo, 2) schema di funzionamento pompa ionica a triodo; d) centro di controllo pompa a sublimazione di titanio; e) interno pompa a sublimazione di titanio

Il ruolo dei sistemi rotativi all'interno delle linee da vuoto è quello di permettere l'adescamento da parte di altre pompe, non in grado di operare direttamente a pressione ambientale.

Tra le molteplici soluzioni volte all'ottenimento dell'UHV, le pompe turbomolecolari (Figura 2.3 b) risultano molto usate: esse sono composte da un corpo fisso e un rotore centrale, dotato di pale sagomate analoghe a quelle presenti nei motori a turbina. Quando l'albero ruota a elevate velocità, le alette laterali imprimono un'elevata quantità di moto alle molecole di gas presenti, lungo la direzione di espulsione. Solitamente il rotore viene sospeso da cuscinetti magnetici, che evitano fenomeni indesiderati di attrito e usura tra la parte mobile e il corpo fisso della macchina. L'alta velocità di movimento delle pale rappresenta un'importante prerogativa per l'esercizio delle pompe turbo molecolari, in quanto tale grandezza dev'essere comparabile a quella relativa al moto termico delle molecole da espellere. Denominando \bar{v} (m s⁻¹) la velocità media delle varie particelle gassose, valutata con la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, è possibile esprimere la seguente relazione:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$$

(2.4)

N cui R e T sono rispettivamente la costante universale dei gas ($R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e la temperatura (K), mentre M rappresenta la massa molare ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) di ciascuna molecola. Anche la pompa turbomolecolare possa espellere i gas bisogna che la velocità delle pale $v_p > \bar{v}$; questo comporta una maggiore difficoltà a del dispositivo nel rimuovere particelle a basso peso molecolare. Applicando la relazione 2.4 a molecole di H_2 e N_2 si stimano valori di rispettivamente uguali a $\bar{v} \geq 1090$ e 290 m s^{-1} ; questo implica che il meccanismo di azione delle pompe turbomolecolari fa in modo che il vuoto prodotto tenda ad arricchirsi di specie leggere, come H_2 ed He.

Un ulteriore parametro di prestanza delle pompe turbomolecolari sono le dimensioni della girante, in particolare il diametro: al crescere di questa grandezza, infatti, aumenta anche la velocità periferica delle alette, consentendo così il raggiungimento di vuoti più spinti. In assenza di gas leggeri all'interno della camera da vuoto, la pompa turbomolecolare può mantenere valori di pressione fino a 10^{-11} mbar (29).

Il problema delle pompe dinamiche sono le vibrazioni da esse provocate sul sistema: questo aspetto può inficiare pesantemente la qualità delle acquisizioni effettuate, ad esempio, durante microscopia a scansione di sonda (*Scanning probe microscopy*, SPM) quali l'STM. Per poter condurre analisi STM con immagini di ottima qualità è di fondamentale importanza l'arresto delle parti in movimento, per cui in questo quadro intervengono le pompe statiche, capaci di preservare il vuoto generato dalla linea principale.

Nella Figura 9 c vengono rappresentate l'aspetto e il funzionamento delle pompe ioniche: l'assetto tradizionale di queste macchine, chiamato "a diodo" (1), è costituito da un insieme di anodi cilindrici cavi (*trappole di Penning*), racchiusi da pannelli catodici in titanio. In questo lavoro si è impiegata una configurazione più moderna del sistema ionico, ovvero quella a "triode": l'assetto in questo caso prevede un catodo a griglia in titanio, mentre le pareti di cattura, tipicamente in acciaio, sono mantenute al medesimo potenziale delle trappole di Penning.

Il funzionamento delle pompe ioniche si basa sulla formazione di elettroni all'interno degli anodi cavi, attraverso l'applicazione di scariche elettriche. Grazie alla combinazione di un campo elettrico e uno magnetico permanente impresso all'esterno della pompa, gli elettroni assumono un moto spiraliforme che aumenta sensibilmente la loro sezione d'urto con le molecole di gas da pompare.

Gli scontri che si instaurano inducono alla formazione di cationi, che vengono prima accelerati e fatti collidere con inclinazione radente sulle griglie catodiche, per poi essere intercettati dalle pareti laterali. L'impatto degli ioni con la griglia in titanio induce, tra l'altro, l'espulsione di atomi metallici dalla superficie catodica: questi ultimi possono reagire con varie molecole, tra cui O₂, N₂ e CO, dando vita a composti non volatili. La geometria elettrodica delle configurazioni a triode, oltre a consentire il rilascio di una maggior quantità di gas metallico, risulta anche molto più efficiente nel trattare i gas nobili, che rimangono seppelliti dentro le pareti di cattura senza la possibilità di poter riemergere nuovamente (*effetto memoria*)

L'ultima categoria di pompe utilizzate nella linea principale del sistema di UHV, è quella delle pompe a sublimazione di titanio (Fig.9 d e). Le pompe a sublimazione di titanio funzionano mediante il riscaldamento di un filamento di titanio e la sublimazione (conversione da fase solida a fase gassosa) di molecole di titanio su una superficie.

Le molecole di titanio sublimato diventano quindi disponibili a reagire chimicamente con gas reattivi, come ossigeno e azoto, e a dissociare e diffondere idrogeno. Il funzionamento di essa non è continuo poiché esaurirebbe in fretta le barre di titanio mostrate in figura 9 e, però sono molto performanti ed hanno velocità di pompaggio altissime.

2.3 SPUTTER-GUN E SPETTROMETRO DI MASSA

Il processo di pulizia del substrato rappresenta un passaggio preliminare all'OSS: esso consiste nel bombardare la superficie di deposizione con un flusso focalizzato di ioni Ar^+ (sputtering). La corrente cationica viene generata facendo collidere l'argon con un flusso di elettroni, prodotti a loro volta per effetto termoionico da un filamento metallico.

Con l'ausilio di lenti elettrostatiche gli ioni Ar^+ vengono in seguito accelerati ad un'energia cinetica di 0.5-5 keV. L'iniezione in camera del gas inerte viene dosata con una specifica valvola (leak valve) (Fig.9 a), arrivando a valori elevati come 5×10^{-6} e per ottenere correnti di sputtering apprezzabili. La purezza del flusso entrante può essere continuamente monitorata tramite un analizzatore di massa quadrupolare (Fig.2.3 b,c). Questo aspetto ci permette di controllare perfettamente anche il processo di pulizia dei substrati metallici ed evitare di ottenere campioni con un numero notevole di impurezze.

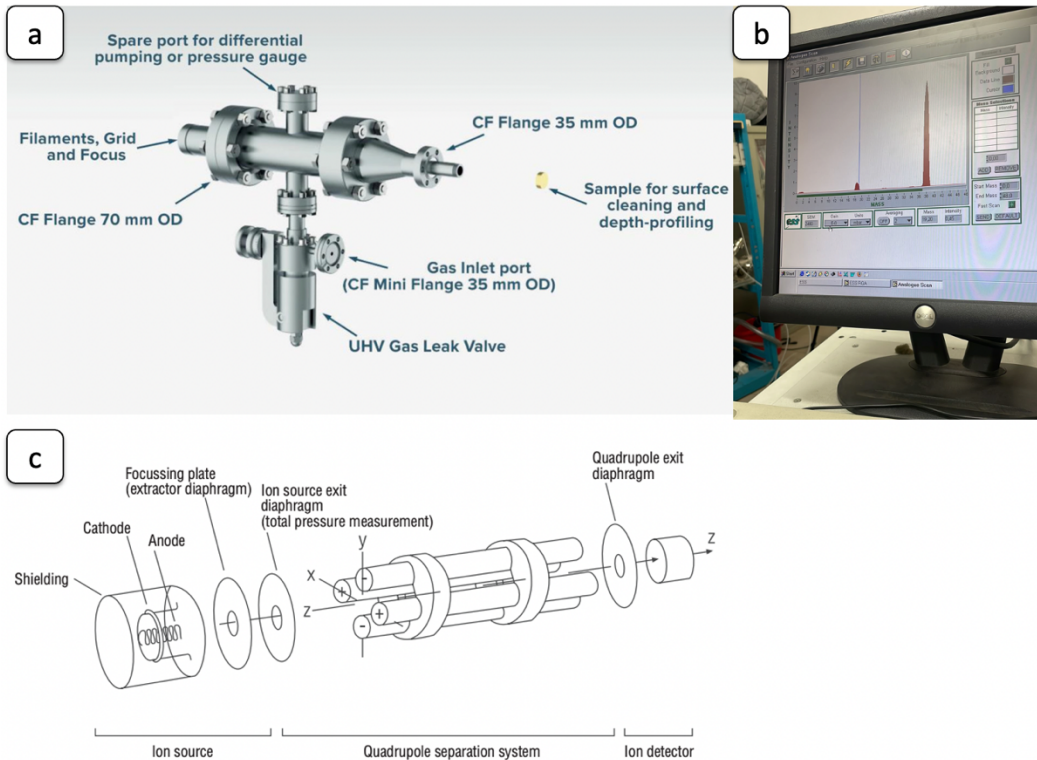


Figura 0.3 a) Sputter-gun Vacuum Microengineering inc b) picchi rilevati tramite spettrometria di massa di argon pulito durante processo di sputtering;c) schema completo spettrometro di massa (29)

2.4 STM (SCANNING TUNNELING MICROSCOPY)

STM, insieme alla *Microscopia a forza atomica (AFM)*, è di fatto il principale esponente delle tecniche SPM. Lo studio delle superfici basato sull'effetto di tunnel si è rivelato nel tempo di un'importanza tale da garantire agli ideatori dell'STM, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, l'assegnazione del *Premio Nobel per la Fisica* nel 1986.

In Figura 2.4 A è delineato uno strumento STM nelle sue essenzialità: una punta metallica a base di tungsteno oppure in lega di Pt/Ir, con un apice largo idealmente quanto un singolo atomo, approccia in direzione verticale il campione, anch'esso conduttore, ad una distanza molto ristretta, nell'ordine degli Å.

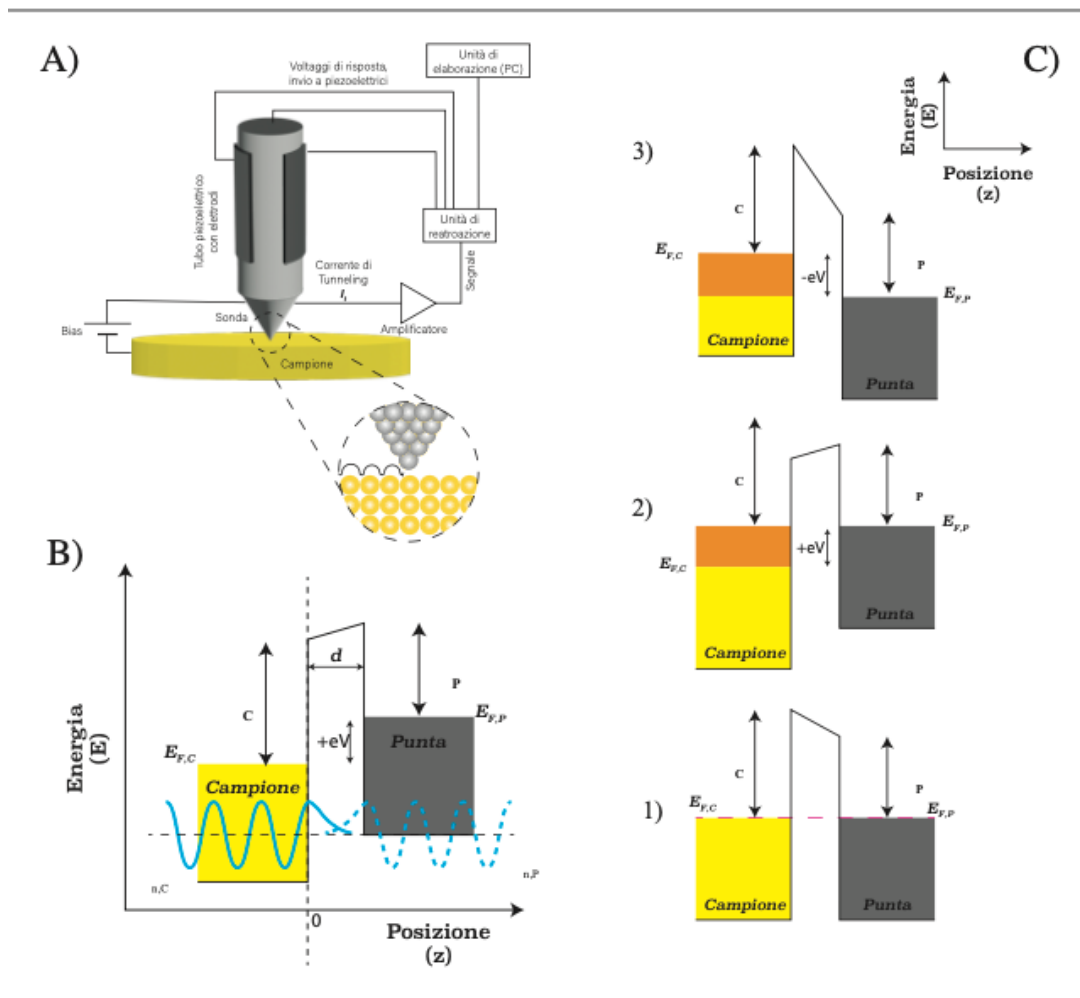


Figura 0.4 schema strumentazione STM: A) Rappresentazione di un'apparecchiatura STM. Nell'insero circolare viene mostrata in maniera stilizzata una scansione a corrente costante. B) Giunzione di tunneling mono-dimensionale. In azzurro sono indicate le funzioni d'onda della sonda e del campione metallico. C) L'applicazione di una *d.d.p.* tra campione e punta comporta un reciproco spostamento dei livelli di Fermi. Sono mostrati tre diversi casi: bias nullo 1), bias positivo 2), bias negativo 3). In arancione sono evidenziati gli stati elettronici del campione sondati dalla punta

Tra punta e superficie viene imposta una **d.d.p.**, da cui scaturisce una corrente I_t la cui intensità ($\geq pA$) è correlata esponenzialmente alla distanza verticale che separa la punta dal campione d (m) (30; 30):

$$I_t \propto \exp(-2kd)$$

(2.5)

Dove k è chiamato fattore di attenuazione, esso dipende altresì dalla funzione lavoro locale Φ_C (J) del campione, dalla massa di un elettrone m_e (e dalla Costante di Planck h):

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e \Phi_C}$$

(2.6)

La corrente di tunneling opportunamente amplificata è utilizzata come segnale di retroazione per aggiustare la quota della punta rispetto alla superficie, cosicché I_t rimanga costante durante l'intera scansione. Gli spostamenti verticali (asse z) e paralleli al campione (assi x, y) della sonda vengono gestiti da materiali piezoelettrici, in genere perovskiti: questi, infatti, presentano una sensibilità di deformazione elettrica (f nm/V) tale da permettere movimenti estremamente precisi. Esistono anche modalità di scansione STM che non prevedono l'intervento di alcun sistema di risposta attiva volto a mantenere costante I_t , dove la punta lavora ad altezza invariata. Queste forme d'indagine risultano, tuttavia, meno sfruttate rispetto alle analisi che presuppongono un I_t costante, perché esiste il rischio di far collidere indesideratamente la punta **STM** con la superficie sondata. L fenomeno fisico su cui si basa l'**STM** è il tunneling che è un fenomeno puramente quantistico e non ha controparte classica: dal punto di vista quantistico gli elettroni che fluiscono dalla sonda al campione e viceversa sono assimilabili a "particelle nella scatola", per le quali la barriera di potenziale è rappresentata dallo spazio vuoto che separa campione e sonda. Quando l'altezza della barriera possiede un valore finito la probabilità di trovare la particella al di fuori della scatola non è nulla per le condizioni di continuità e derivabilità che la funzione d'onda associata deve possedere in tutto lo spazio. Questa probabilità sarà data dall'equazione 2.7

$$\text{probabilità} = |\psi(0)|_n^{\text{campione}^2} \cdot |\psi(0)|_n^{\text{punta}^2} \cdot \exp(-2kd)$$

(2.7)

I primi due fattori dipendono dalle densità elettroniche dei materiali, e che quindi diventano trascurabili nel caso di due metalli, o di metalli ricoperti da strati ultra sottili di ossido, quindi ritroviamo una dipendenza esponenziale tra la distanza punta-campione e gli elettroni che vado a trovare. Quindi variazioni verticali di qualche Å provocano variazioni di corrente di tunneling rilevabili. Dall'espressione 2.7 si può ricavare una stima della risoluzione verticale, che è dell'ordine di 0.1 Å, e la risoluzione orizzontale che invece è correlata alle distanze atomiche ed è circa di 1 Å (31). Questo tipo di microscopia ci permette quindi di caratterizzare oggetti molto piccoli di dimensioni atomiche andando a sondare lo spazio diretto.

La prima modellizzazione quantitativa esauriente degli eventi alla base dell'**STM** venne mostrata Tersoff e Hamann (32), (33) , che assunsero una geometria analoga a quella di un orbitale atomico di tipo *s* per la funzione d'onda della punta. Chiamando E_F il livello di Fermi comune a due metalli in contatto elettrico (Figura 2.4 1), e V_b come **d.d.p.** applicata tra superficie e punta, per valori di V_b contenuti si può ricavare la relazione:

$$I_t = (\text{costante}) \int_{E_F}^{E_F+eV_b} \rho_c(\vec{r}, E) dE$$

(2.8)

in cui e rappresenta la carica elettrica di un elettrone, \vec{r} è un vettore di posizione che indica il punto di superficie sondato, mentre $\rho_c(\vec{r}, E)$ può essere definito come la funzione di distribuzione degli stati elettronici locali (LDOS) associati al campione. L'espressione 2.8, inoltre, evidenzia il verso assunto dal flusso di elettroni quando viene applicato un determinato bias V_b se la superficie si trova ad un potenziale superiore della punta ($V_b > 0$) gli elettroni fluiscono dalla sonda al campione, di conseguenza il sistema sta mappando gli stati elettronici vuoti dell'analita (Figura 2.4, **C2**); si può applicare il ragionamento esattamente opposto a polarità invertite ($V_b < 0$), di fatto in questa circostanza gli elettroni passano dalla superficie alla punta, che starà sondando gli stati pieni del campione (Figura 2.4, **C3**).

Confrontando le espressioni 2.8 e 2.5 si può chiaramente dedurre una forte dipendenza della distanza punta campione dalla LDOS di superficie, nella realtà dei fatti associare un'immagine STM ad una perfetta mappatura topografica di una superficie è in gran parte dei casi non perfettamente corretto, affinché la punta riproduca perfettamente l'andamento della superficie è necessario che LDOS di quest'ultima siano omogenei lungo lo spazio di scansione in modo da visualizzare il contrasto topografico delle nanostrutture. Invece il caso opposto è il contrasto elettronico, termine riferito a tutti i casi in cui la punta non ricalca esattamente la corrugazione fisica del campione ma da una disomogeneità della LDOS della superficie. Lo strumento impiegato in questo lavoro di tesi è un Omicron® VT-STM (77- 1500K): si tratta di una macchina che può operare a temperatura variabile in UHV, con punta polarizzabile e campione messo a terra. L'apparecchio è dotato di un piatto di scansione sospeso da quattro molle, il cui fine è quello di neutralizzare le vibrazioni ambientali. L'apparecchio raccoglie immagini in un intervallo massimo di $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ e consente una risoluzione verticale fino a 0.01 nm mentre, in base alla qualità della punta, la risoluzione laterale può arrivare fino a 0.1 nm. L'ottenimento delle immagini STM è stato gestito dal software Omicron® *Scala Pro*. Mentre l'elaborazione dati è stata eseguita tramite l'ausilio del programma WSxM5.0.

2.5 LEED (Low energy electron diffraction)

Il LEED (Low energy electron diffraction) è una tecnica di diffrazione da elettroni nata nel 1927 da due scienziati dei laboratori di Bell, Davisson e Germer che riportarono le loro brillanti ricerche su *Nature* (34). I due studiosi osservarono che parte degli elettroni a bassa energia, incidenti su un bersaglio cristallino di Nichel, subivano uno scattering elastico dando vita a pattern di diffrazione. I risultati ricavati furono la prima conferma della teoria del dualismo onda-particella di De Broglie, nonché valsero il Nobel a Davisson nel 1937. Questa tecnica di diffrazione diventerà poi negli anni una tecnica principe delle tecniche di superficie.

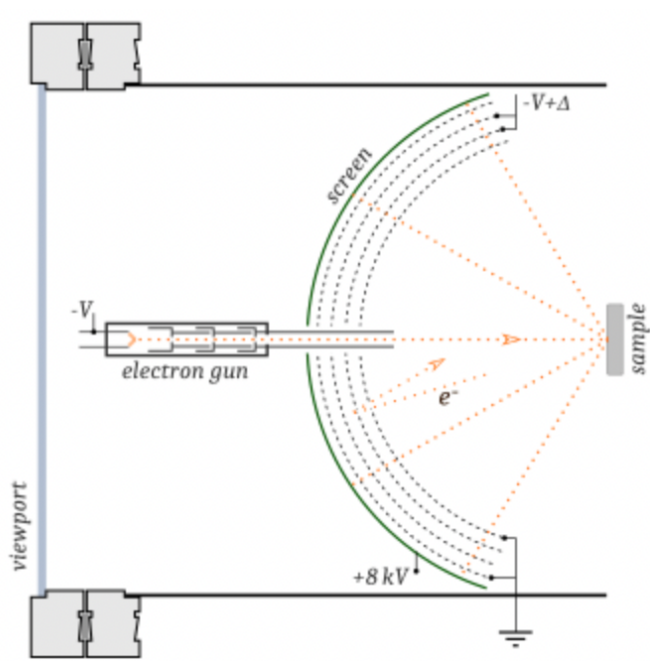


Figura 0.5 Setup generale strumentazione LEED

Nella Figura 2.5 vengono mostrate le principali parti della strumentazione LEED: un filamento metallico funge da sorgente di elettroni, che vengono accelerati e indirizzati verso il campione. Gli elettroni riflessi dal bersaglio vengono intercettati da un insieme di griglie in W ricoperte d'oro. Queste lasciano passare solo gli elettroni provenienti da backscattering elastico, che possiedono un'energia cinetica superiore rispetto alle cariche riflesse in maniera anelastica.

La discriminazione del segnale avviene applicando sulle griglie una tensione tale da sopprimere il moto di tutti gli elettroni, in arrivo allo schermo, con un'energia inferiore a quella delle cariche incidenti. Una volta attraversata la regione di selezione gli elettroni rimanenti vengono accelerati e spediti ad uno schermo fosforescente, sul quale si forma un'immagine di diffrazione.

Il **LEED** opera in un intervallo energetico circoscritto, compreso approssimativamente tra i 20 e i 200 eV, per tre principali motivazioni. La prima ragione sottostà ad un prerequisito fondamentale per i fenomeni di diffrazione; ovvero che la lunghezza d'onda dev'essere comparabile con le dimensioni della struttura ordinata che induce la diffrazione. Nel contesto di materiali cristallini, la lunghezza d'onda dev'essere quindi comparabile con le distanze interatomiche ($\geq 2.5 \text{ \AA}$). La legge di De Broglie associa una lunghezza d'onda λ ad un corpo di massa m attraverso la velocità v :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

(2.9)

Ricaviamo che elettroni con energia cinetica pari a 20 eV hanno valore $\lambda=2.7 \text{ \AA}$, comparabile con le distanze interatomiche; quindi, 20 eV sarà in media il valore minimo a cui vedo un'immagine di diffrazione. Il secondo fattore che tiene conto delle energie utilizzate nella caratterizzazione concerne il *cammino libero medio* (*Mean Free Path*, MFP) degli elettroni incidenti nel materiale, vale a dire la distanza percorsa dalle cariche all'interno del bersaglio prima di subire un urto anelastico è descritto dalla curva universale (Fig.2.6).

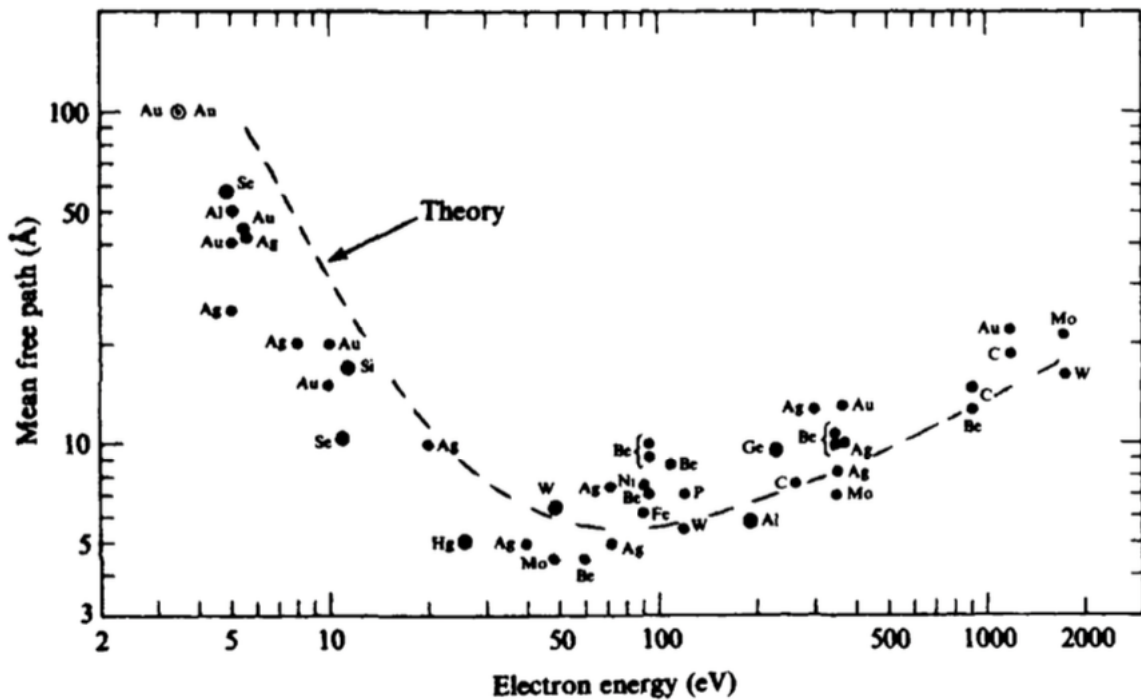


Figura 0.6 Curva universale cammino libero medio elettroni in diversi materiali solidi

Che ci da un'indicazione cruciale, il cammino libero medio degli elettroni è sensibile all'energia cinetica di essi mentre è influenzata poco dalla diversa natura chimica del materiale studiato. Quindi aumentando l'energia cinetica degli elettroni posso visualizzare più ordini di diffrazione ma gli elettroni retro-diffusi interagiranno

principalmente con i primi mono-strati, se mi trovo vicino al minimo della curva universale in termini di energia.

Il terzo fattore tiene conto della dipendenza angolare della probabilità di scattering elastico, quantificata dal fattore di scattering elettronico $f(\theta)$ (Fig.2.7); quest'ultimo varia anch'esso con l'energia dei fotoni incidenti, oltre i 500 eV il fenomeno che domina è il *Forward scattering*, per cui gli elettroni proseguono la loro traiettoria lungo la direzione di impatto sulla superficie e vengono perduti nel bulk (35). La conseguenza è che gli elettroni rivelati durante l'analisi hanno attraversato una distanza massima di circa $\frac{3}{4}$ strati atomici; quindi, la tecnica ha un'ottima sensibilità verso la superficie dei solidi.

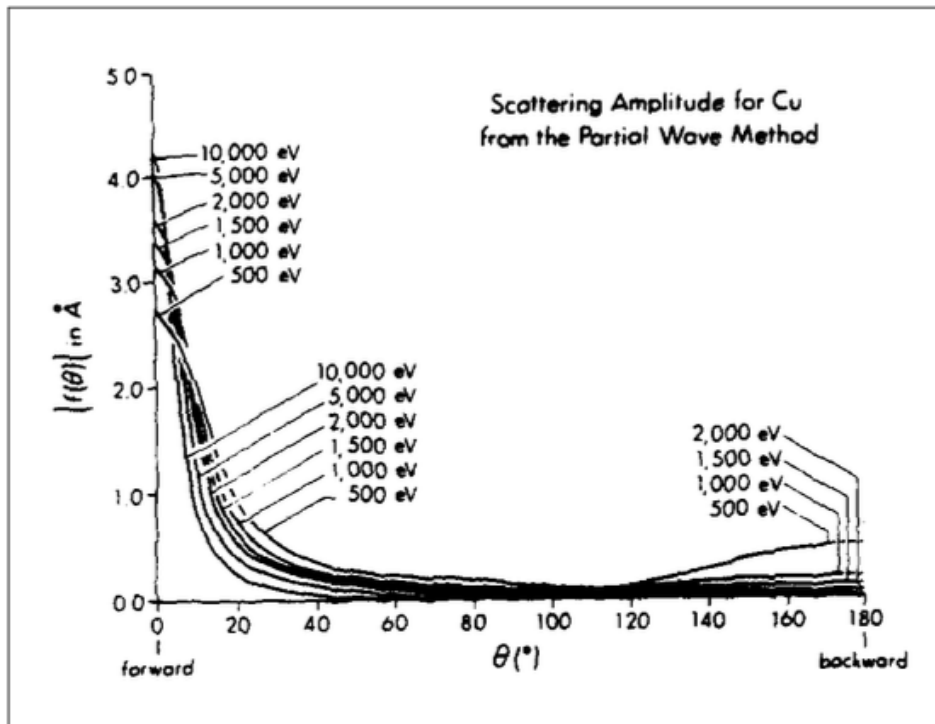


Figura 0.7 Andamento del fattore di scattering elettronico in funzione dell'angolo di scattering per un Campione di rame, valutato a diverse energie

Nell'ambito dello studio dell'OSS, la tecnica LEED restituisce informazioni complementari ai responsi forniti dalle scansioni STM. La diffrazione di elettroni, infatti, permette di determinare in modo preciso e riproducibile, oltre ai parametri reticolari del substrato, anche quelli delle eventuali strutture ordinate formate dalle molecole depositate sopra alla superficie. D'altro canto, l'STM fornisce dati sul motivo molecolare o atomico

associato alle celle, senza però garantire un grado di accuratezza comparabile per quanto riguarda la geometria reticolare.

Per definire i parametri di cella del film depositato in relazione a quelli del substrato si chiamano a_1 e a_2 i vettori che delineano la cella elementare 2D del substrato nel reticolo diretto, analogamente vengono denominati invece b_1 e b_2 i vettori associati alla cella elementare del deposito (*supercella di sovrapposizione*). Ai vettori del reticolo diretto corrisponderanno degli omologhi nello spazio reciproco, contrassegnati dal segno “*”. Per esprimere i rapporti che intercorrono tra i vettori di cella del substrato e quelli appartenenti alla cella del deposito è utile impiegare la *notazione matriciale*, essa prevede:

$$\vec{b} = \bar{M} \cdot \vec{a} \rightarrow \begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}$$

(2.10)

Che diventa nello spazio reciproco

$$\vec{b}^* = \bar{M}^* \cdot \vec{a}^* \rightarrow \begin{pmatrix} \vec{b}_1^* \\ \vec{b}_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \end{pmatrix}$$

(2.11)

in Figura 2.8 viene mostrata l'applicazione della notazione matriciale ad un semplice caso di supercella quadrata, sovrapposta ad una cella del substrato con la medesima

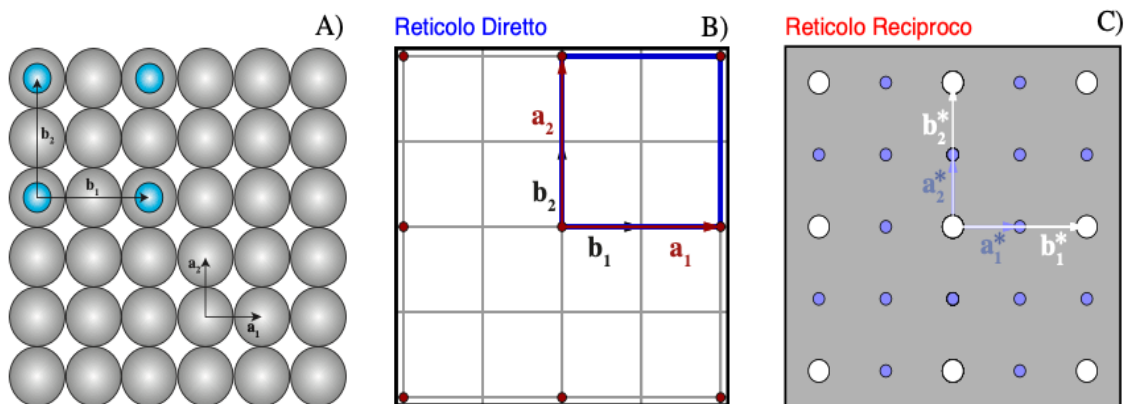


Figura 0.8 A) esempio di supercella di sovrapposizione (2,0,0,2) su un substrato a geometria quadrata, in grigio gli atomi del substrato ed in azzurro gli atomi dell'over-layer; B), C) rappresentazione dello spazio diretto e reciproco della struttura reticolare e dei vettori di base

Dal punto di vista sperimentale il [LEED](#) fornisce un insieme di punti luminosi, contenenti informazioni riguardanti sia il reticolo del substrato che la cella del deposito. L'interpretazione dei pattern di diffrazione consiste nella corretta assegnazione dei punti relativi al deposito rispetto alla superficie. A partire dalla figura di diffrazione sperimentale si ricavano i coefficienti che descrivono M^{-1} . In seguito, mediante le operazioni di trasposizione e inversione, è possibile estrapolare la matrice nello spazio diretto:

$$\bar{M} = (\bar{M}^*)^{-1} \quad (2.12)$$

Se gli elementi della matrice \bar{M} sono numeri interi la supercella di sovrapposizione è coerente con il reticolo del substrato: ogni unità adsorbita sulla superficie occupa un sito uguale a tutte le altre unità presenti, pertanto tutti i siti di adsorbimento sono equivalenti. Nel caso in cui gli elementi della matrice \bar{M} fossero numeri razionali sussiste la condizione di *coincidenza*, nella quale la periodicità del sistema deposito-substrato viene descritta da una terza cella i cui vettori, ζ_1 e ζ_2 , detti *vettori di coincidenza*, esprimono la periodicità simultanea dell'overlayer e del substrato. Quando invece gli elementi di M^{-1} sono dei numeri irrazionali si ricade nella casistica d'*incoerenza*, dove non sussiste alcuna periodicità comune tra cella del substrato e supercella di sovrapposizione

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi è un'ottica [LEED OCI® LPS075D](#), composta da uno schermo semisferico di silice ricoperta da ossido di indio-stagno e fosforo-31 accompagnato da un cannone elettronico montato coassialmente. L'electron gun è formato da un filamento che emette un fascio di elettroni con energia variabile tra 20 e 200 eV. Le figure di diffrazione vengono visualizzate grazie a una telecamera posta dietro lo schermo. Per ciascun pattern LEED riportato nel seguito viene indicato il valore di energia del fascio di elettroni utilizzato. Il lavoro d'interpretazione dei pattern viene agevolato mediante le simulazioni fornite dall'applicativo [LEEDpat](#).

2.6 TECNICHE DI FOTO-EMISSIONE

L'origine e lo sviluppo dell'**XPS** ebbero due principali protagonisti, entrambi insigniti del premio *Nobel* per il loro enorme contributo. Il primo apporto venne fornito da Albert Einstein, che fu in grado di descrivere *l'effetto fotoelettrico* sul quale si fonda l'**XPS**. Successivamente Kai M. Siegbahn, dopo un lavoro durato più di dieci anni, pubblicò tra il 1967 e il 1969 una serie di testi nella quale metteva in risalto tutte le potenzialità di una tecnica a raggi X da lui messa a punto, la *spettroscopia elettronica per analisi chimiche* (ESCA) (36).

L'**XPS** è una tecnica d'analisi di superficie volta ad ispezionare la composizione e lo stato chimico di tutti gli elementi presenti, attraverso l'esposizione dell'analita a raggi X molli. Quando un fotone di energia $h\nu$ penetra nel campione e interagisce con un elettrone l'intera energia dell'onda è ceduta alla carica, che viene espulsa per effetto fotoelettrico (Figura 2.9 A). L'energia cinetica $K_{E,c}$ dell'elettrone uscente viene quantificata dalla seguente relazione

$$K_{E,c} = h\nu - BE - \Phi_c$$

(2.13)

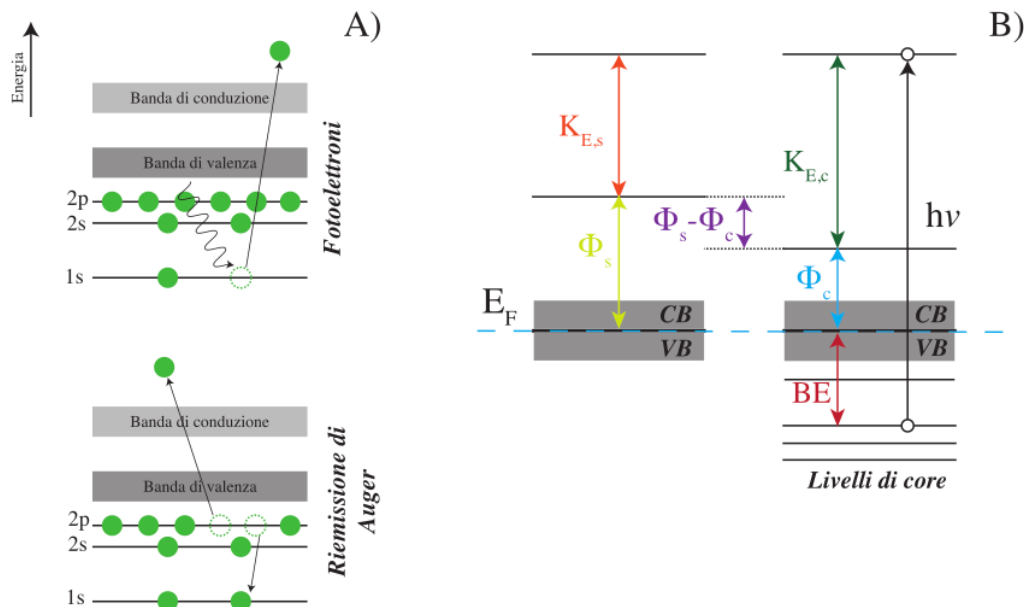


Figura 0.9 fenomeni di emissione di elettroni indotti dall'interazione con i raggi X; B) diagramma energetico di un campione messo a terra rispetto allo spettrometro in modo tale da allineare i livelli di Fermi del campione e dell'analizzatore

Dove c è la funzione lavoro del materiale esaminato e BE (*Binding Energy*) rappresenta l'energia di legame dell'elettrone nell'atomo. Assieme alle cariche estratte dall'irraggiamento fuoriescono anche *elettroni Auger* (Figura 2.9 A). I raggi X infatti presentano un'energia abbastanza alta da strappare ad un atomo gli elettroni di core: questo comporta un rilassamento del sistema eccitato, che tende a colmare le vacanze degli orbitali più interni spostando elettroni di gusci più periferici. L'evento di rilassamento è associato dall'allontanamento di un ulteriore elettrone.

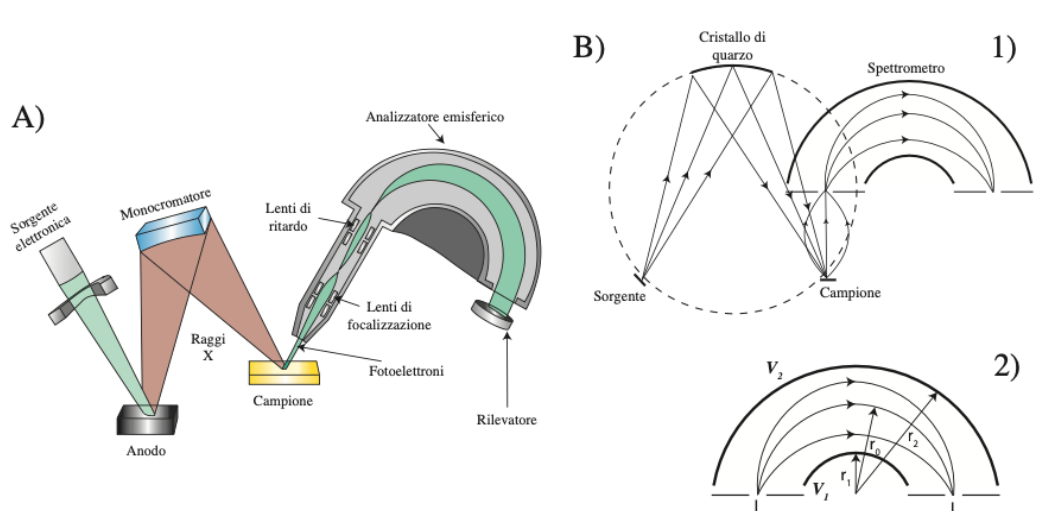


Figura 0.10 A) Rappresentazione di un sistema XPS; B) schema di un cerchio di Rowland per la monocromatizzazione; 1), 2) Schema analizzatori

Le varie parti che compongono un analizzatore XPS sono rappresentate in Figura 2.10 A: i raggi X vengono generati facendo collidere su un anodo in Mg o Al un flusso di elettroni, prodotti a loro volta tramite il riscaldamento resistivo di un filamento catodico. Dato che la risoluzione di uno spettro XPS è fortemente soggetta alla dispersione energetica della sorgente, risulta fondamentale contenere il più possibile tale grandezza. Dal punto di vista pratico, per ottenere uno spettro XPS sufficientemente risoluto da permettere l'analisi dello stato chimico di un elemento, l'ampiezza energetica della sorgente non dovrebbe superare 1 eV. Per concretare il requisito appena descritto è utile impiegare un monocromatore in grado di isolare le linee di emissione $K_{\alpha_{1,2}}$ di Al ed Mg dal fondo di *Bremsstrahlung* (radiazione di frenamento) e dai *picchi satellite*, emessi durante il bombardamento elettronico. La soluzione di monocromatizzazione più sfruttata prevede un assetto denominato "cerchio di Rowland" (Figura 2.10 1), in cui la sorgente, il sistema di emissione dei raggi X e il campione vengono disposti lungo una circonferenza (37)

I foto-elettroni in uscita dal campione sono raccolti ad un determinato angolo da parte di un analizzatore contenente due calotte emisferiche (Figura 2.10 2), tra le quali si applica una tensione tale per cui V_1 nella parte interna è superiore a V_2 nella parte esterna in modo tale da controllare la traiettoria. L' analizzatore non valuta però la BE misurando direttamente i parametri espressi all'interno dell'equazione 2.13 bensì, quando lo spettrometro viene messo a massa assieme al campione (Figura 2.10 B)

$$BE = h\nu - K_{E,S} - \Phi_s$$

(2.14)

in cui Φ_s è la funzione lavoro dello spettrometro, sperimentalmente ricavabile attraverso procedure di calibrazione (38), $K_{E,S}$ mentre è l'energia cinetica misurata dall'analizzatore. Il fatto che l'XPS sia una tecnica di superficie deriva proprio dal presupposto secondo il quale ad essere ispezionata è la corrente di fotoelettroni espulsi dal campione: infatti, seppur la radiazione X percorra il materiale per diversi micrometri, altrettanto vero che, per via dello scarso MFP (Figura 2.6) degli elettroni, soltanto la frazione di cariche prossima alla superficie riesce a sfuggire all'analisi. Considerando che le energie cinetiche in gioco all'interno dell'XPS sono comprese nell'intervallo 200-1500 eV, gli elettroni analizzati provengono da un massimo di circa una decina di strati atomici. Al fine di migliorare l'acquisizione dei dati generalmente eseguita in modalità *multicanale*, per cui i potenziali delle armature emisferiche vengono impostati in modo tale da consentire il passaggio di elettroni con BE comprese all'interno di un intervallo, piuttosto che una scansione puntuale di BE in sequenza. Gli elettroni in uscita dallo spettrometro vengono indirizzati a un amplificatore MCP, dal quale fuoriesce un corrente che impatta su uno schermo fosforescente. Il segnale elettrico viene trasdotto in uno luminoso, la cui intensità verrà infine quantificata da un rivelatore CCD.

Al termine della scansione si ottiene uno spettro che esprime la BE in funzione di un'intensità legata al numero di conteggi del segnale. In Figura 2.11 viene mostrata la *survey* dell'oro con un monostrato di FeO, vale a dire una scansione nella quale è stato misurato un ampio intervallo di BE. A causa del fenomeno di *accoppiamento spin-orbita*

alcuni segnali sono ulteriormente suddivisi dal numero $j = l \pm s$, dove s è il *numero quantico di spin*.

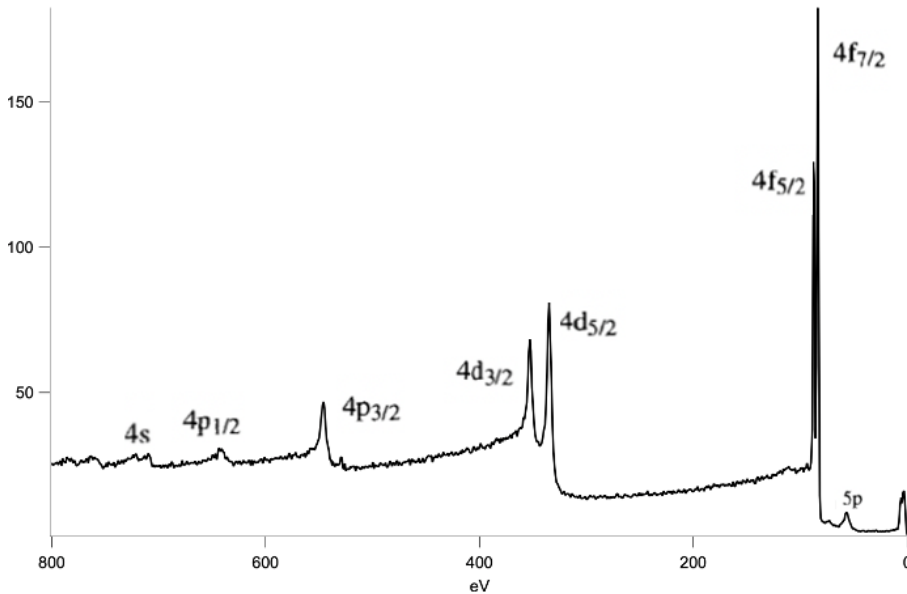


Figura 0.11 Survey campione oro e FeO

La posizione dei picchi di un elemento all'interno di uno spettro XPS dipende dallo stato chimico della specie stessa: quando un atomo si combina con altri elementi avviene un'alterazione della densità elettronica di valenza, che influenza anche i potenziali elettrostatici degli elettroni di core. Lo spostamento di posizione del segnale (chemical shift) può avvenire sia verso BE maggiori che minori, a seconda del fatto che l'elemento rispettivamente tenda a donare oppure ricevere carica nelle interazioni con l'intorno chimico. Esistono oramai numerose librerie contenenti le survey di tutti gli elementi, per cui è possibile interpretare lo stato chimico di un elemento partendo dal paragone del segnale sperimentale con i picchi della stessa sostanza non legata un esempio può essere (39). La risoluzione dei segnali nell'analisi ESCA non dipende soltanto dal grado di dispersione energetica della sorgente ma anche dalle specifiche geometriche dello spettrometro. Facendo riferimento alle grandezze mostrate in Figura 2.10 2 e assegnando il simbolo $\delta\alpha$ all'angolo di apertura del fascio elettronico percorrente le armature vale la seguente equazione:

$$\frac{\Delta E}{K_{E,s}} = \frac{(l_e + l_u)}{4r_0} + (\delta\alpha)^2 \quad (2.15)$$

$\frac{\Delta E}{K_{E,S}}$ viene chiamata “Risoluzione relativa” e rappresenta il rapporto tra l’ampiezza a mezza altezza (**FWHM**) del segnale **XPS** e l’energia cinetica associata a tale picco. La relazione 2.15 mostra un evidente limite nella costruzione degli analizzatori emisferici: se, ad esempio, si volesse ottenere una risoluzione assoluta $\Delta E = 1\text{eV}$ per un segnale con $K_{E,S} = 1500\text{eV}$, supponendo che $\delta\alpha = 0$ e $l_e = l_u = 2\text{mm}$ lo spettrometro dovrebbe possedere $r_0 = 300\text{ cm}$. Questa soluzione risulta impraticabile dal punto di vista costruttivo.

Per sopperire al limite tecnico appena descritto vengono poste a monte dello spettrometro delle lenti elettrostatiche di ritardo (Figura 2.11), il cui scopo è quello di rallentare gli elettroni entranti ad un valore fisso di energia (pass energy).

Sotto il profilo sperimentale, la sorgente a raggi X sfruttata (VG SCIENTA® SAX 100) è composta da un catodo di W accoppiato ad un anodo di Al. Il monocromatore di quarzo impiegato (VG® SCIENTA XM 780) fornisce una radiazione K- centrata a 1486.7 eV, con una **FWHM** di emissione pari a 0.2 eV. Le due calotte che compongono lo spettrometro di scansione dei fotoelettroni possiedono $r_1 = 40\text{ mm}$ e $r_2 = 100\text{ mm}$. L’analizzatore utilizzato è un SCIENTA® SES 100. Il rivelatore è costituito da un **MCP** seguito da un conteggiatore **CCD**. L’acquisizione viene performata tramite il software SCIENTA SES, mentre le ulteriori elaborazioni grafiche e matematiche vengono attuate per mezzo degli applicativi XPSPEAK 4.1 e IgorPro 8.04.

L’**XPS** ci da informazioni sulla struttura chimica e sullo stato di ossidazione del materiale ma non ci da nessun’informazione sugli stati di valenza del materiale, quest’informazione complementare ci viene data dall’**UPS** (Ultra-violet-Photoelectron-Spectroscopy)

Questo è cruciale per comprendere l’interazione di un adsorbato con una superficie o per valutare la struttura a bande di un semiconduttore inorganico o organico. È altresì utile per misurare la funzione lavoro (Φ) di una superficie metallica o semiconduttiva. Tuttavia, a differenza dell’**XPS**, l’**UPS** non è adatto per superfici isolanti a causa dell’accumulo di carica che interferisce con le misurazioni.

La Figura 2.12 a illustra il processo UPS in tre fasi, definendo le variabili pertinenti. Nella prima fase, i fotoni incidenti (con energia $h\nu$) eccitano gli elettroni dalla banda di valenza al di sopra del livello di vuoto. Poiché gli elettroni eccitati possono provenire da qualsiasi punto della banda di valenza, viene creata un’approssimazione della banda di valenza al di sopra del livello di vuoto, come mostrato nella Figura 2.12°. Prima di poter sfuggire, tuttavia, questi elettroni devono essere trasportati fino alla superficie (seconda fase).

Una frazione di questi arriva elasticamente e mantiene la relativa posizione iniziale all'interno della banda di valenza, alcuni elettroni perdono energia cinetica durante il loro percorso verso la superficie, dando origine alla formazione di elettroni secondari. Questi ultimi si estendono dal livello di Fermi al di sopra del livello del vuoto. È importante notare che il livello di Fermi del campione in analisi potrebbe non coincidere con quello dello spettrometro, a meno che non ci sia equilibrio elettrico tra di essi. Successivamente, gli elettroni sfuggono nel vuoto, dove vengono rilevati dallo spettrometro insieme agli elettroni della banda di valenza. Lo spettro risultante mostra i contributi di entrambi gli elettroni, con quelli secondari che predominano nella porzione che si estende fino al livello del vuoto. L'energia di taglio degli elettroni secondari (SECO) può essere determinata rispetto al livello di Fermi e fornisce la funzione lavoro della superficie tramite l'equazione:

$$\Phi = h\nu - \text{SECO}$$

(2.16).

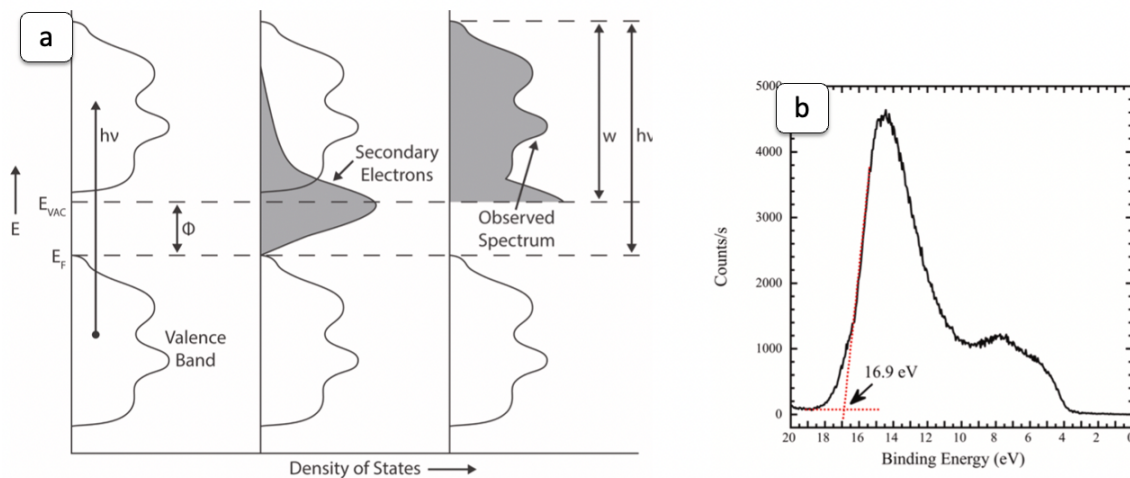


Figura 0.12:a) illustrazione processi che stanno dietro la formazione di un segnale UPS;b) spettro UPS TiO₂(110) (40)

Quello che otteniamo Fig 2.12 b sono quindi le “impronte digitali” della superficie da cui possiamo trarre importanti informazioni sulla deposizione di adsorbiti.

In questo caso la sorgente è una lampada a scarica in elio con emissione intorno ai 21.2 eV(I) e 40.8eV (II)

2.7 EVAPORATORI METALLICO

Il materiale da evaporare è presente nella cella sotto forma di barretta ad alta purezza: essa viene riscaldata tramite bombardamento elettronico con elettroni emessi per effetto termoelettrico da un filamento di tungsteno in cui viene fatta scorrere corrente (figura 2.13 a). Per attirare gli elettroni verso la barretta, questa viene in genere polarizzata a 1kV; dato che la tensione viene fornita da un alimentatore pilotato in potenza, questa rimane costante durante tutta la deposizione permettendo di controllare il tasso di crescita nonostante le fluttuazioni nella corrente emessa dal filamento.

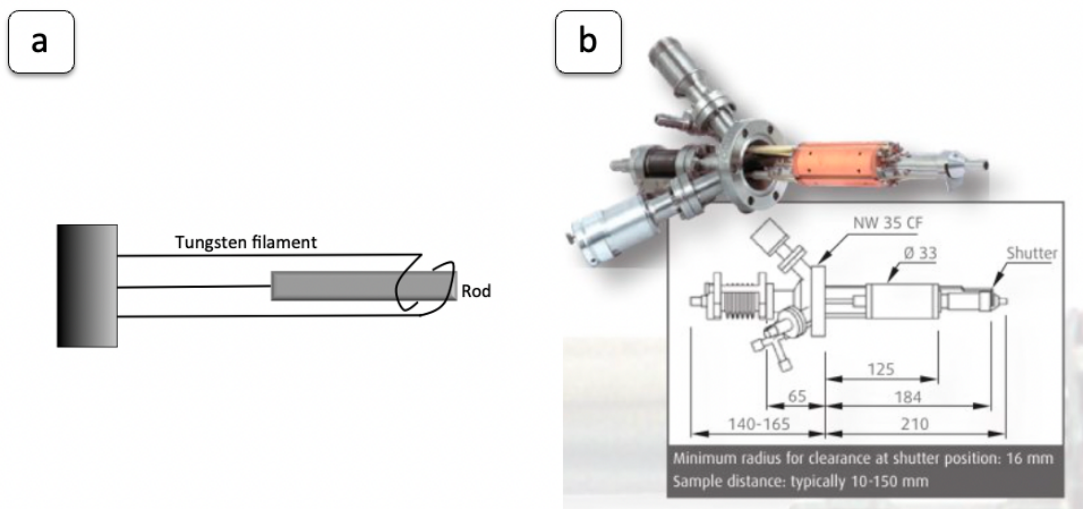


Figura 0.13: schema semplificato evaporatore metallico; b) evaporatore metallico reale EFM 3 omicron

CAPITOLO 3

“PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI UNA SUPERFICIE DI FeO/Au (111)”

3.1 SUPERFICI DI MONOSSIDO DI FERRO SU ORO (111)

La famiglia dei monossidi dei metalli di transizione generalmente forma su substrati metallici una struttura bi-layer, costituita da uno strato metallico a contatto con il substrato e sopra uno strato con atomi di ossigeno. (Yixuan Jiang, 2021) La crescita è generalmente di tipo epitassiale e quindi con una precisa relazione tra le dimensioni e l'orientazione della cella unitaria del substrato metallico e dell'ossido. Nello specifico il FeO su Au (111) mostra nelle immagini [STM](#) (figura 3.1 a,b) un pattern di Moirè esagonale, infatti le 2 strutture presentano entrambe una cella unitaria esagonale con dimensioni simili che sovrapponendosi formano una cella esagonale commensurata primitiva (11x11) con un parametro di cella di circa 3.18 nm. Un modello del sistema è riportato in figura 3.1 c,d e si può vedere che 10 celle unitarie del layer di FeO con parametro cella di 0.32 nm vanno in coincidenza con 11 celle unitarie del Au(111) con parametro di cella 0.29 nm. Nelle immagini ottenute tramite microscopia [STM](#) è visibile una variazione del contrasto del moiré al variare del modulo e del segno del bias che mette in rilievo una forte componente elettronica del contrasto (figura 1 a,b).

Secondo la letteratura (40) la differenza in contrasto è dovuto alla presenza di un accoppiamento diverso tra gli atomi dell'overlayer e del substrato, infatti, come evidenziato in figura 1 a e d gli atomi di ferro e ossigeno si possono trovare principalmente in 3 situazioni, quindi, generano 3 tipi di domini:

- dominio TOP: l'atomo di ferro si trova perfettamente sopra un atomo di oro e l'ossigeno occupa un sito vuoto
- dominio [HCP](#): l'atomo di ferro si trova in un sito vuoto e l'ossigeno si trova sull'oro
- Dominio [FCC](#) entrambi gli atomi si trovano su siti [FCC](#)

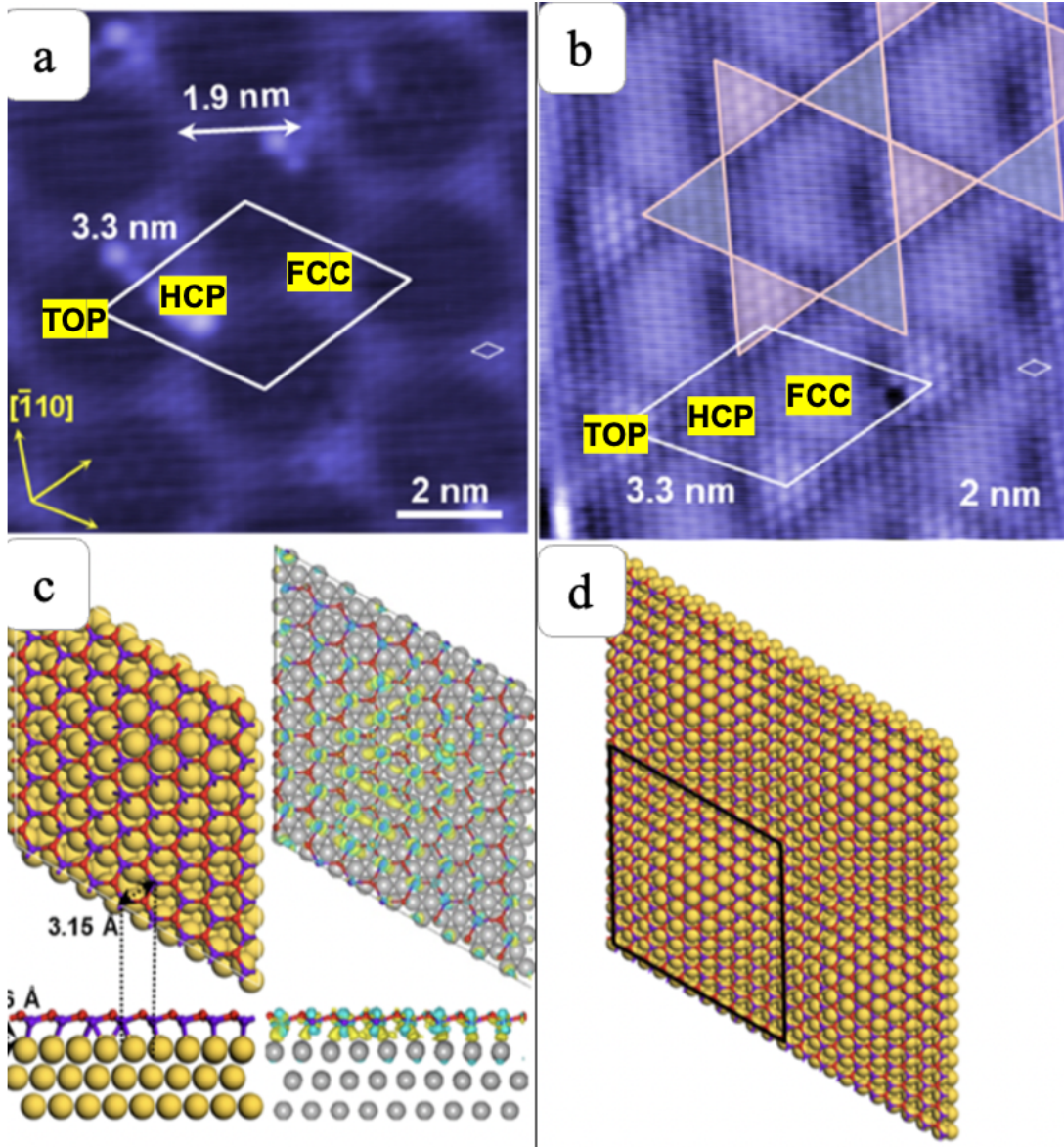


Figura 0.1a) Immagine STM a risoluzione atomica di Feo mono-layer su Au(111) ($-0,8V$, $0,5mA$); b) Immagine STM a risoluzione atomica di Feo mono-layer su Au(111) ($1V$, $0,1mA$); c), d) calcolo DFT di Feo monolayer su Au(111); (40)

Quest effetto è conosciuto come Field emission Resonance(FER) ed è meglio visibile su un campione di FeO/Pt(111)(Fig.3.2) (41) . Il fenomeno visto sperimentalmente può essere attribuito a cambiamenti nella conduttanza dovuti alla presenza di risonanze di emissione di campo (FER) nella giunzione punta-campione che crea dei nuovi quasi-livelli energetici. Questi livelli agiscono come canali di trasferimento degli elettroni,

altamente efficienti e particolarmente sensibili al potenziale superficiale locale (Fig.3.2b). Quando la tensione supera la funzione di lavoro del campione, una parte della giunzione di tunneling si trova tra la superficie del campione da un lato e la barriera inclinata del vuoto dall'altro lato, facilitando il trasporto degli elettroni (Fig.3.2c). La formazione di questo canale avviene efficacemente nelle zone in cui gli atomi di ferro si trovano perfettamente sopra gli atomi di Pt (o Au). Questa spiegazione è anche applicabile al campione di FeO/Au (111) essendo le superfici metalliche e l'ossido costruito sopra molto simili. Quindi come ipotizzato non c'è un vero cambiamento morfologico ma è un fenomeno di contrasto elettronico.

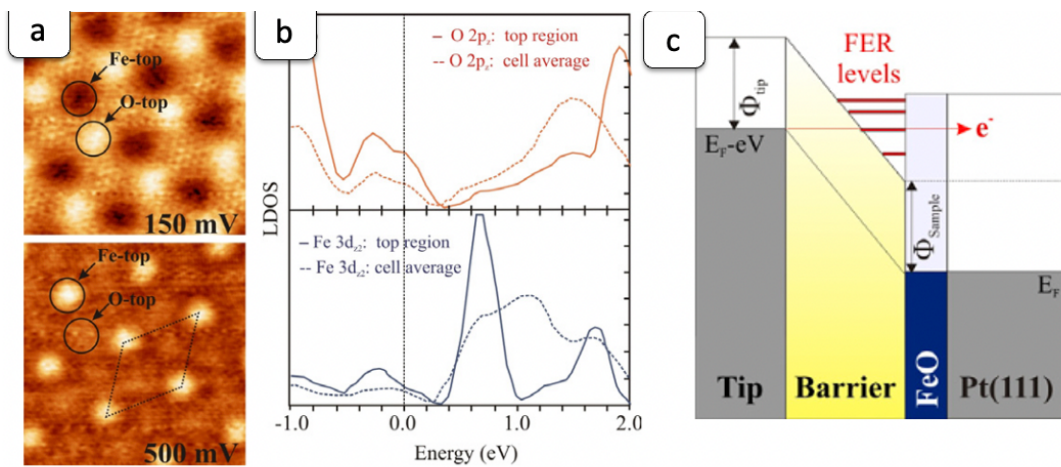


Figura 0.2 FeO/Pt(111):a) immagini STM a risoluzione atomica a diversi potenziali;b)LDOS calcolate su particolari regioni del campione tramite STS;c) diagramma dei potenziali ad alto voltaggio di bias. Adattato da (41)

Questo effetto può essere utilizzato come parametro diagnostico per individuare la buona qualità e la veridicità del deposito di FeO.

Per ottenere la superficie di FeO su Au (111) abbiamo proceduto alla pulizia del substrato di oro, alla deposizione del ferro metallico e alla sua ossidazione, ognuna di queste fasi è descritta in modo dettagliato nel resto del capitolo.

3.2 PULIZIA SUBSTRATO ORO

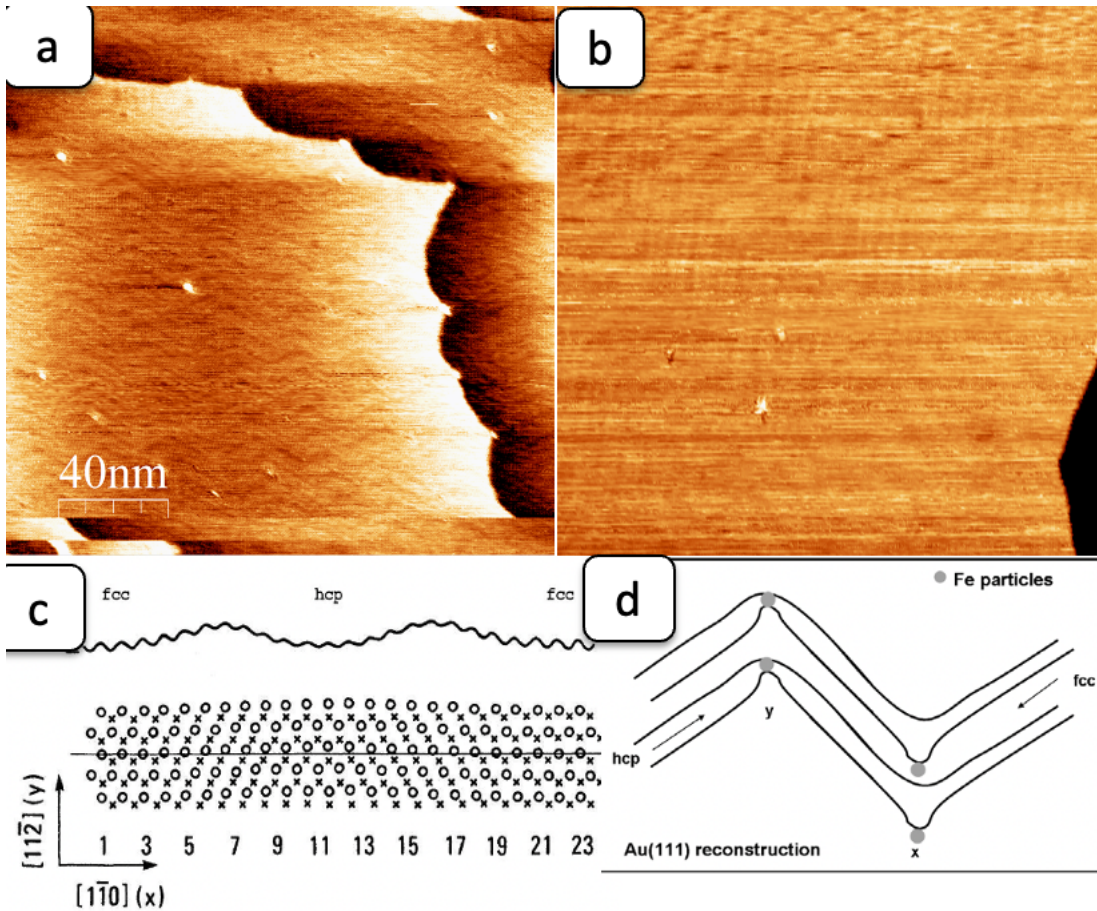


Figura 0.3 Au(111)ricostruzione herringbone:a) immagine STM larga scala(200x200nm,0.7V,1,1nA);b)immagine STM larga scala(140x140nm,1V,0.9nA);c)modello della struttura atomica di un profilo della ricostruzione herringbone Au(111)(pallini atomi superficie croci atomi strato sottostante);d)modello profilo herringbone dopo la deposizione di atomi di ferro (43) (43)

Il primo passo è la rimozione delle impurità dalla superficie d'oro, che viene fatto tramite sputtering di Ar^+ , seguito da un annealing a $500^\circ C$ per 1h circa per ricostruire l'ordine della superficie dopo lo sputtering.

Il risultato è riportato in figura 3.2 a,b in cui le immagini STM rivelano una superficie con la tipica ricostruzione a "lisca di pesce" ($22 \times \sqrt{3}$) (herringbone reconstruction) tipica dell' $Au(111)$ dovuto alla differenza tra la cella unitaria dell'oro bulk e quella del layer che forma l'interfaccia con il vuoto, un modello schematico della ricostruzione è riportato in figura 3.2 c.. Questa ricostruzione ($22 \times \sqrt{3}$), unica dell' $Au(111)$, e la regione di transizione sono denominate rispettivamente struttura herringbone ed herringbone ridge. Inoltre, la struttura herringbone curva ad un angolo di 120° compatibile con la letteratura (42).

Le superfici di Au (111) sono spesso utilizzate come modelli per l'adsorbimento dei metalli o per le molecole auto-organizzate perché presentano strutture superficiali molto interessanti. Il piano Au (111) è **HCP** (hexagonal closed pack) con la più alta densità superficiale tra le superfici a basso indice di Miller e una delle più basse reattività superficiali. Questa superficie ricostruisce per produrre una maggiore densità di atomi superficiale rispetto alle sezioni trasversali cristallografiche con terminazione di bulk **(42)**.

Questo tipo di ricostruzione superficiale genera degli atomi sotto-coordinati “ai gomiti” (Fig.3.3 d) che presentano un'elevata energia superficiale e possono fungere da centri di nucleazione quando si deposita una sostanza sulla superficie (figura 3.3 d) tale comportamento è stato riportato per la crescita di Fe metallico a temperatura ambiente (RT) con la nucleazione di cluster ordinati sui gomiti della ricostruzione **(43)**.

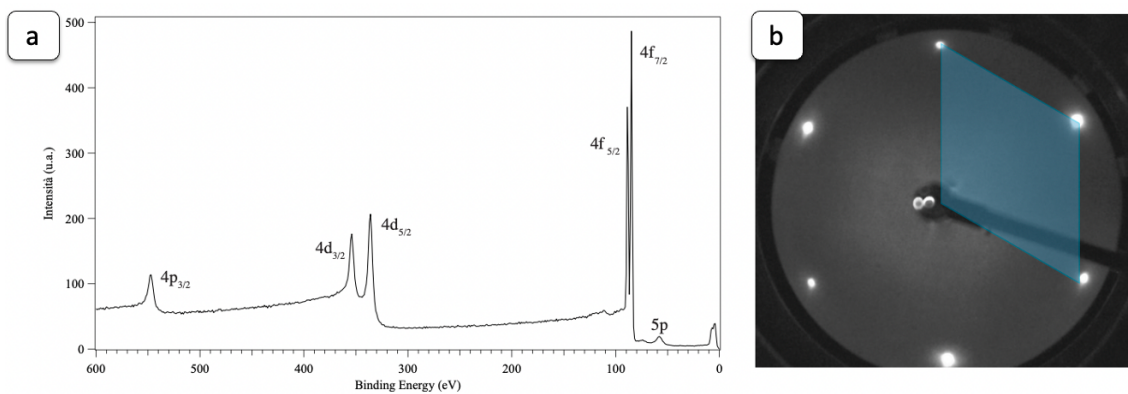


Figura 0.5 Campione Au (111); a, spettro XPS survey Au(111); b) LEED Au(111) a 73eV

In figura 3.5 sono riportati lo spettro **XPS** di un campione d'oro pulito e il relativo **LEED**, l'**XPS** mostra le bande tipiche dell'oro e non mostra picchi anomali e impurità. Il **LEED** in figura 3.5 b in questo caso, oltre a dare ulteriore conferma sulla pulizia del substrato, fornisce informazioni aggiuntive sullo stato del campione. Esiste infatti una correlazione tra l'intensità dei punti di diffrazione nel **LEED** e il grado di terrazzamento della superficie: un numero importante di gradini atomici induce a fenomeni d'interferenza distruttiva degli elettroni diffratti, che implica a sua volta una riduzione di luminosità del segnale.

3.3 DEPOSIZIONE CONTROLLATA FERRO SU ORO (111)

Dopo la procedura di pulizia del substrato sono stati depositati atomi di ferro su di esso tramite un evaporatore in UHV, durante l'evaporazione la pressione si mantiene al di sotto di 1×10^{-9} mbar, garantendo la pulizia del campione.

Inizialmente è stato fatto un deposito di circa meno di un ML per studiare le caratteristiche degli atomi di ferro su questa superficie.

Dalle analisi dell'immagine STM a larga scala (fig 3.6 a) è chiaro che gli atomi di ferro a RT formano dei cluster lungo precise direzioni del substrato evidenziate dalle frecce che formano angoli di 120° in accordo con la simmetria del substrato. Questo comportamento è in accordo con l'effetto templante della ricostruzione a lisca di pesce prima descritta; infatti la distanza tra le linee di cluster è in accordo con la cella unitaria della ricostruzione.

Dall'immagine STM in figura 3 a a larga scala si nota la presenza di un cluster di atomi di ferro ancora in accrescimento che presenta una forma pseudo-esagonale.

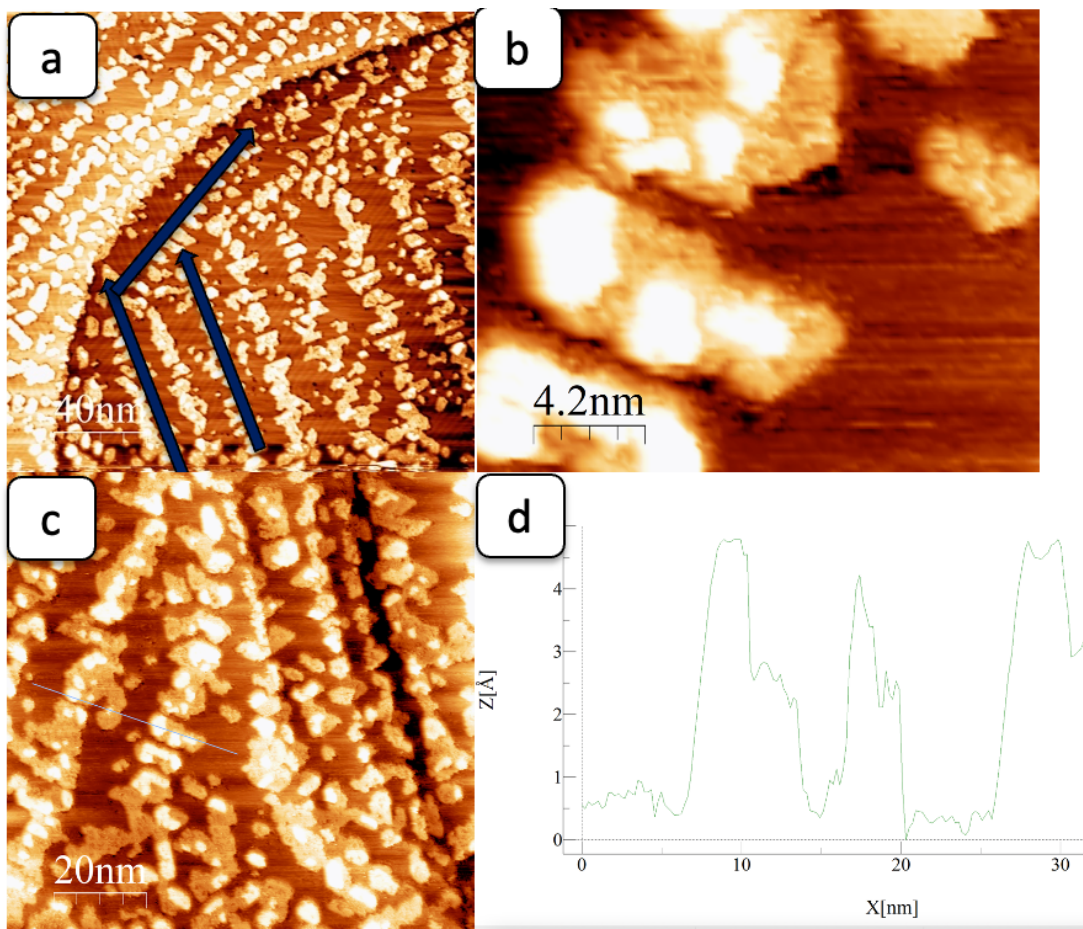


Figura 0.6 immagini STM campione Fe/Au(111): a) larga scala (200x200nm, 1V, 0,7nA); b) alta risoluzione (20x20nm, 1v, 1,1nA); c) larga scala (100x100nm, 1V, 1nA); d) profilo altezza tracciato lungo l'immagine

Dall'immagine in alta risoluzione si può notare in modo molto più chiaro la forma dei cluster che presentano in questo caso una crescita a isole a RT, la dimensione delle isole è molto variabile ma la forma è riconducibile a isole di ferro (43). Per avere un'ulteriore conferma si è tracciato un profilo di altezze (Fig.3 d) lungo l'immagine a larga scala in Fig.3c, da esso si può ricavare un'altezza media di 2.6 Å tra il substrato e il livello più basso delle isole.

3.4 OSSIDAZIONE FERRO SU ORO (111)

Dopo la deposizione il ferro viene ossidato per 20' ad una temperatura di 540°C e una pressione parziale di ossigeno $P_{O_2} = 5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ per un totale di circa 450 Langmuir, seguito da un annealing a 500°C di 10'. Variando il ricoprimento iniziale di ferro sono stati preparati campioni a diverso grado di ricoprimento di FeO (>1ML, 1ML, <1ML)

Dopo lo step di Ossidazione/Annealing la superficie è stata fatta raffreddare per circa 1h a RT in UHV e poi viene caratterizzata tramite STM, LEED, XPS.

Nel caso di campioni con ricoprimento minore o uguale a 1 ML le immagini STM riportano un layer totalmente coprente caratterizzato da un forte contrasto di moiré. In figura 3.9 b e c si può notare sia la risoluzione atomica del monolayer di FeO sia il moiré e come il contrasto elettronico cambi radicalmente al variare del segno del voltaggio in accordo con quanto riportato nel paragrafo 3.1. La cella unitaria del moiré è evidenziata in figura 3.9c la sua grandezza è stata stimata mediando il valore ricavato da 20 profili ed è uguale a $3,1 \pm 0,3 \text{ nm}$ quindi compatibile con i dati trovati in letteratura. Il diametro delle "holes" è di $2,1 \pm 0,2 \text{ nm}$ anche questo compatibile entro gli errori con i dati in letteratura.

Dalle immagini LEED(3.9d) si può stimare la dimensione della supercella di coincidenza in questo caso l'immagine di diffrazione da elettroni riportata nella figura è compatibile con una supercella 1x1 come messo in rilievo dalla ottima sovrapposizione del pattern di diffrazione simulato e di quello sperimentale riportato nella parte destra della figura che corrisponde a dimensioni di 3,18 nm compatibile con quello visto tramite microscopia a effetto tunnel.

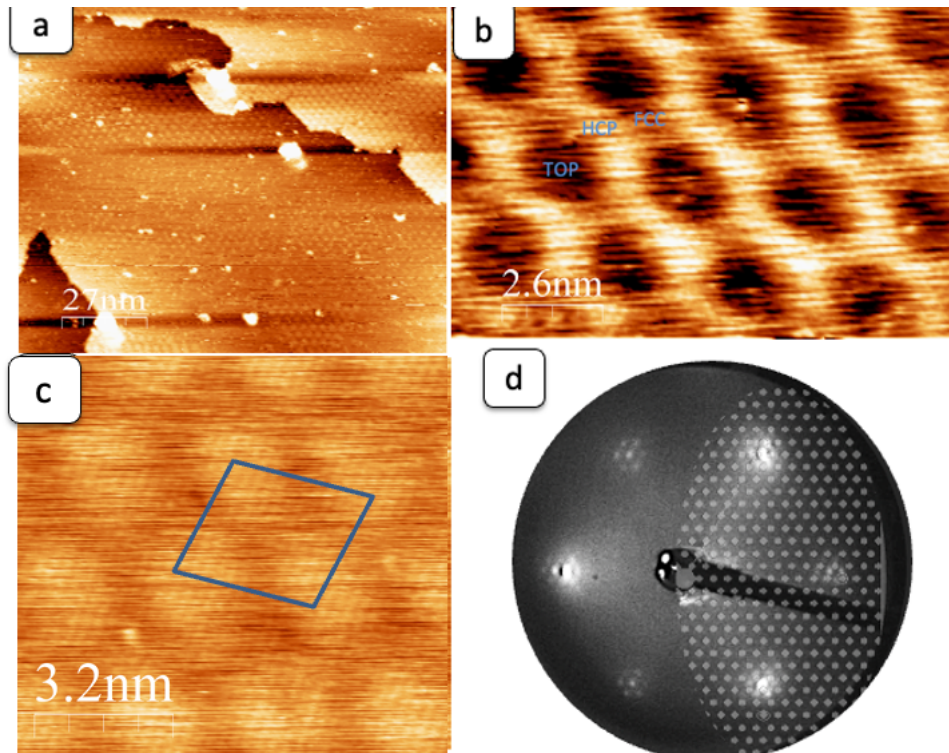


Figura 0.8 Campione FeO/Au(111) :a)Immagine STM larga scala (120x120nm,0.8V,1nA);b) Immagine STM a risoluzione atomica(15x15nm,-0.7V,1.7nA);c)immagine STM risoluzione atomica(20x20nm,1.2V,0.7nA);d)immagine LEED a 50eV

Per ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione si devono analizzare gli spettri XPS (Fig 3.9). La survey in figura 3.9 a mostra tutti i picchi tipici dell'oro, e ad ogni picco può essere associata uno specifico orbitale da cui provengono i fotoelettroni estratti, eccetto il picco vicino allo 0 che è un segnale non risolto attribuibile al guscio di valenza dell'oro. Dalla survey otteniamo informazioni sulla qualità e pulizia del substrato che non presenta picchi anomali, rispetto a quella ottenuta per l'Au (111) pulito vediamo la presenza di un piccolo picco vicino al picco $4p_{3/2}$ dell'oro, dovuto all'ossigeno. In figura 3.9 b,c sono presenti i picchi del ferro e dell'ossigeno che confermano la buona qualità del substrato, i picchi sono rispettivamente centrati a 709.8 e 530 eV, confermano la presenza di Fe con stato di ossidazione +2 (44). Il rapporto tra le aree dei picchi invece ci dà una conferma sulla stechiometria del film (43) ed è di circa

1:1 in linea con quello che si voleva ottenere controllando il processo di ossidazione e deposizione

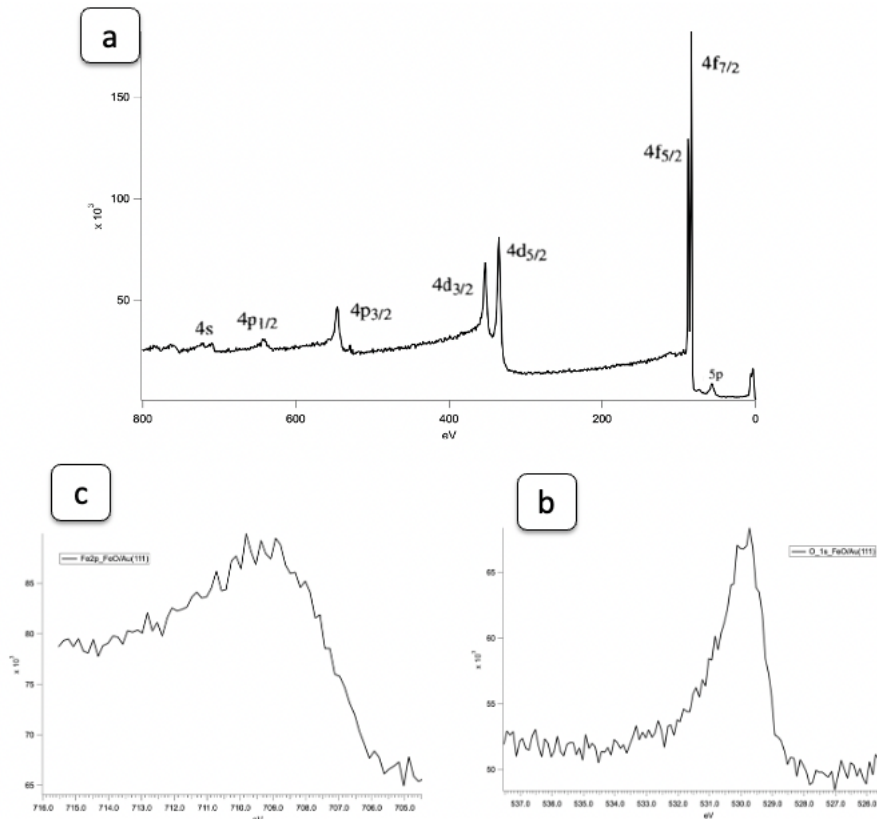


Figura 3.9 Campione FeO/Au(111) caratterizzazione XPS:a) survey campione;b)spettro O1s;spettro Fe2p3/2

3.5 CONFRONTO CAMPIONI CON RICOPRIMENTO > 1ML

Dal confronto degli spettri XPS di campioni di FeO a diverso ricoprimento di ferro si possono ottenere importanti informazioni diagnostiche sulla posizione e la forma del picco, all'aumentare del ricoprimento. Le condizioni di ossidazioni sono state mantenute costanti per i tre diversi campioni (sezione 3.4). Nelle immagini STM di campioni ottenuti ossidando un ricoprimento iniziale di Fe maggiore di 1ML (può notare la presenza di isole triangolari ed esagonali piuttosto piatte, che crescono su zone in cui lo strato sottostante è il layer coprente di moiré FeO.

L'altezza delle isole, rispetto allo strato sottostante, è di circa 2.23nm, si tratta quindi di strutture multilayer già riportate in letteratura che si distinguono nettamente dal monolayer di FeO. La crescita della superficie a ricoprimento maggiore al ML è quindi una crescita Stransky-Krastanov cioè una crescita che inizia layer per layer per i primi strati (in questo caso il primo) e poi continuare formando cluster 3D, infatti l'altezza del cluster 3D triangolare in Figura 3.10 c è di molto superiore a quella precedentemente calcolata per il ML di FeO. Questo dato ci permette di confermare il tipo di crescita oltre il ML che attua questa superficie, che è una caratteristica intrinseca di ogni coppia superficie substrato e dipende dalla differenza di energia superficiale di esse.

Dal confronto degli spettri XPS di campioni di FeO a diversi ricoprimenti si possono ottenere informazioni sulla natura chimica dei clusters. In figura 3.10 a,b è riportato il confronto tra i picchi normalizzati del Fe2p_{3/2} per campioni a differente ricoprimento, è evidente che la forma del picco con ricoprimento superiore al ML presenta una coda, a binding energy superiori a 710 ev, che si discosta da quelle dei campioni a ricoprimento uguale al ML. Questo indica che i cluster evidenziati nelle immagini STM hanno uno stato di ossidazione maggiore di +2 compatibili con stechiometrie del tipo Fe_2O_3 , Fe_3O_4

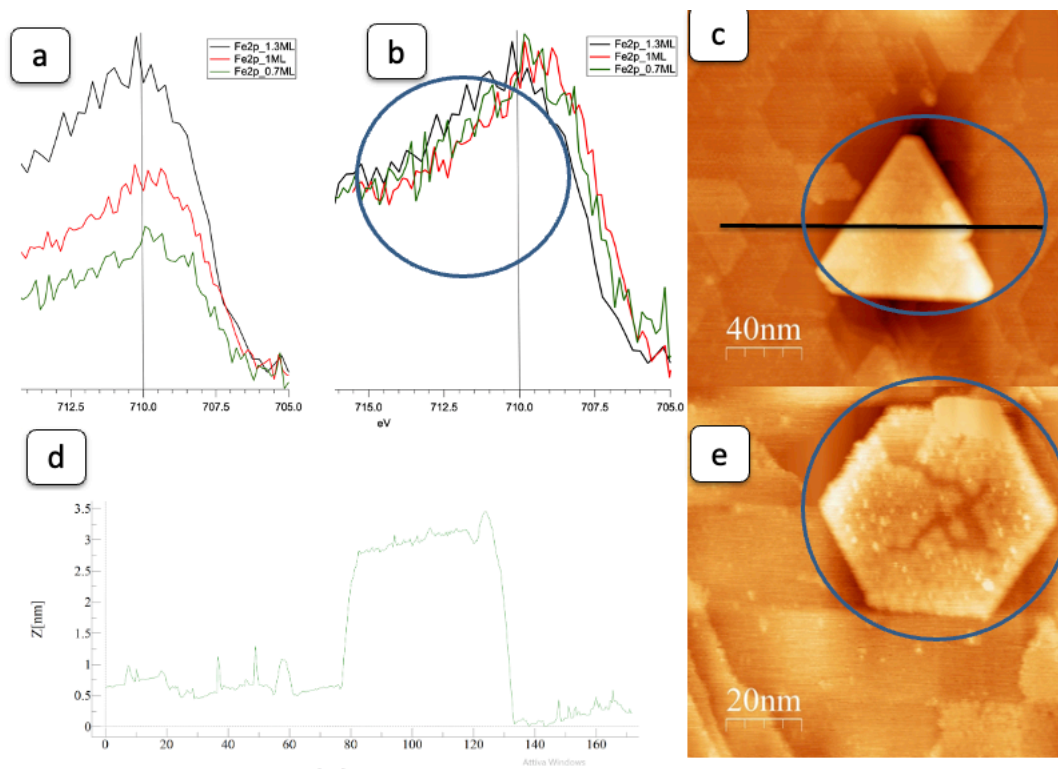


Figura 0.10 Spettri XPS campioni a diverso ricoprimento: a) confronto aree b) confronto forma e posizione; d) profilo altezza immagine larga scala c ; c), e) immagini STM larga scala campione 1,3ML FeO 200x200nm 0,7V 1,1nA, 120x120nm 0,8V 1,1nA,

CAPITOLO 4

“DEPOSIZIONE DEL PRECURSORE DBTP E SINTESI TERMO-INDOTTA PPP”

4.1 DEPOSIZIONE 1ML DI DBTP SU FeO/Au (111)

Una volta ottenuta e caratterizzata la superficie di FeO su Au (111), lo step successivo diventa la sintesi del Poli-Para-fenilene (PPP) sulla superficie in questione, il PPP è un polimero π -coniugato a largo band gap (13), la sintesi di esso è stata molto studiata su superfici metalliche (Ag,Au,Pt), l’obbiettivo della tesi è studiare la sintesi termo-indotta di quest’interessante polimero su superficie inerte ultra sottile di FeO. Il precursore molecolare del PPP è il 4,4’-dibromo-p-terfenile (DBTP) che tramite una reazione di debrominazione e un accoppiamento di tipo Ulmann forma il PPP ad una certa temperatura (12).

Il precursore solido viene caricato nella cella di effusione composta da un crogiolo in nitruro di boro pirolitico avvolto in un filamento metallico, esso viene installato direttamente nel sistema da UHV. Prima della deposizione viene il precursore viene sottoposto ad una procedura di “degasaggio” tramite riscaldamento in modo da espellere umidità ed impurezze presenti nel crogiolo, la temperatura di degasaggio sarà più alta di quella a cui poi verrà fatta la deposizione. In questo caso le molecole di DBTP evaporano ad una temperatura di circa 125°C quindi la fase di degasaggio viene fatta a circa 140°C. La quantità di materia depositata viene poi valutata e quantificata tramite STM e XPS. Dalle immagine STM a larga scala (Fig.4.1a) la presenza di un strato ricoprente omogeneo di molecole lungo tutto il substrato di FeO, quindi si può dedurre che si è a circa 1 ML di ricoprimento. Dalla seconda immagine a scala media (Fig.4.1b) si può notare la presenza di diversi domini contigui a temperatura ambiente, in accordo con la simmetria del substrato, in questo caso si può già notare il self-assembly (SA) delle molecole organiche che come citato nel capitolo 1 dipende dalle interazioni verticali con il substrato e interazioni laterali tra le molecole.

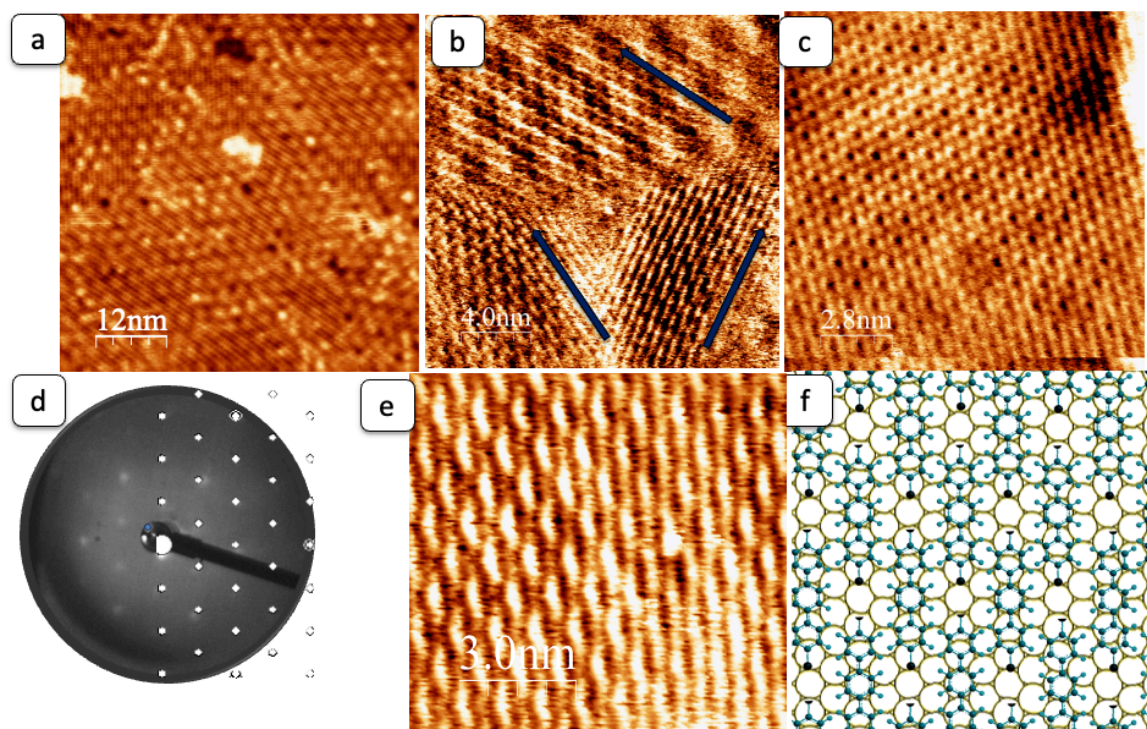


Figura 4.1 campione 1ML DBTP/FeO(111) a RT: a) Immagine STM larga scala (70x70nm, 0.4V, 0.2nA); b) immagine STM media scala (24x24nm, -1.1V, 0.2nA); c) immagine STM alta risoluzione (14x14nm, -0.82V, 0.21nA); d) spettro LEED 30ev e simulazione pattern; e) immagine STM a risoluzione

Dall'immagine STM ad alta risoluzione (Fig.4.1c) si può identificare sia il Pattern di Moiré del FeO/Au (111) e la struttura molecolare delle molecole di DBTP composta da due lobi ai lati molto chiari (atomi di bromo) e un lobo chiaro tra di essi molto sfumato dovuto alla densità elettronica delocalizzata degli atomi di carbonio facenti parte dello scheletro della molecola. Le dimensioni medie di questi oggetti della suddetta immagine topografica del campione in studio risultano essere $1,56\text{nm} \pm 0,4\text{nm}$ compatibili con i dati in letteratura (12), quindi possiamo confermare la presenza di molecole di DBTP. intatte sulla superficie inerte di FeO(111). Per ottenere informazioni sulle dimensioni e la cella unitaria è stata fatta una caratterizzazione LEED (Fig.4.1d) ed è stato simulato il pattern sperimentale, esso corrisponde ad una cella commensurata [4,2,24] che in notazione di Wood risulta essere $\sqrt{12} \times \sqrt{12}$ R30° con distanza tra una molecola di DBTP e l'altra di circa 1nm compatibile con quello misurato tramite microscopia. In Fig.4.1f è stato creato un modello in scala dell'over-layer organico su un substrato di FeO(111), tramite le informazioni ottenute dalle analisi delle immagini LEED, esso risulta molto veritiero confrontato con l'immagine STM ad alta risoluzione in Fig.4.1e e riproduce bene il

pattern a scacchiera omogeneo su tutto il campione. Questo pattern a scacchiera è frutto ai meccanismi di auto-assemblaggio che le molecole di **DBTP** formano sul substrato; infatti, la cella unitaria dell'OV dalle analisi del **LEED** risulta avere parametro di cella di 11 Å compatibile con quanto visto tramite microscopia.

Un primo confronto con la superficie d'oro (111) può essere fatto, calcolando la densità di molecole sulla superficie rispetto al substrato corrispondente.

$$frequenza\ molecole_{FeO} = 1/(\det \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}) \times area\ cella\ FeO = 1/99.9\text{Å}^2$$

(4.1)

Quindi sul mio substrato di FeO c'è una molecola ogni 99.9Å² mentre sull'Au (111) **(12)** una molecola ogni 142.2Å². Questo risultato ci dà un'importante informazione sulle interazioni che gestiscono il self-assembly delle molecole di **DBTP**, sull'oro la distanza tra di loro è superiore poiché le interazioni verticali sono intense, al contrario sulla superficie di FeO le molecole si stabilizzano ottimizzando le interazioni laterali, pur mantenendo il pattern a scacchiera visto per entrambe le superfici.

Dalle caratterizzazioni **XPS** (Fig.4.2) possiamo ottenere informazioni qualitative sulla composizione chimica e lo stato di ossidazione dell'over-layer. Dalla posizione del picco del bromo, confrontando con i dati in letteratura, possiamo affermare che esso è legato ad atomi di carbonio e non adsorbito su ferro o ossigeno. La particolare forma del picco **XPS** del bromo è dovuta alla presenza in questo caso di un fenomeno di splitting spin-orbita poco intenso che genererà due picchi convoluti l'uno sull'altro. Dal picco dell'orbitale 1s del carbonio (Fig.4.2b) possiamo valutare lo stato di valenza del carbonio, il picco è centrato a **BE** di 284,3ev valore compatibile con le strutture di self-assembly di **DBTP** su Au (111) a temperatura ambiente **(12)**. Per ottenere informazioni quantitative si è seguita la procedura effettuata da De Boni e collaboratori per il fitting del picco del carbonio 1s.

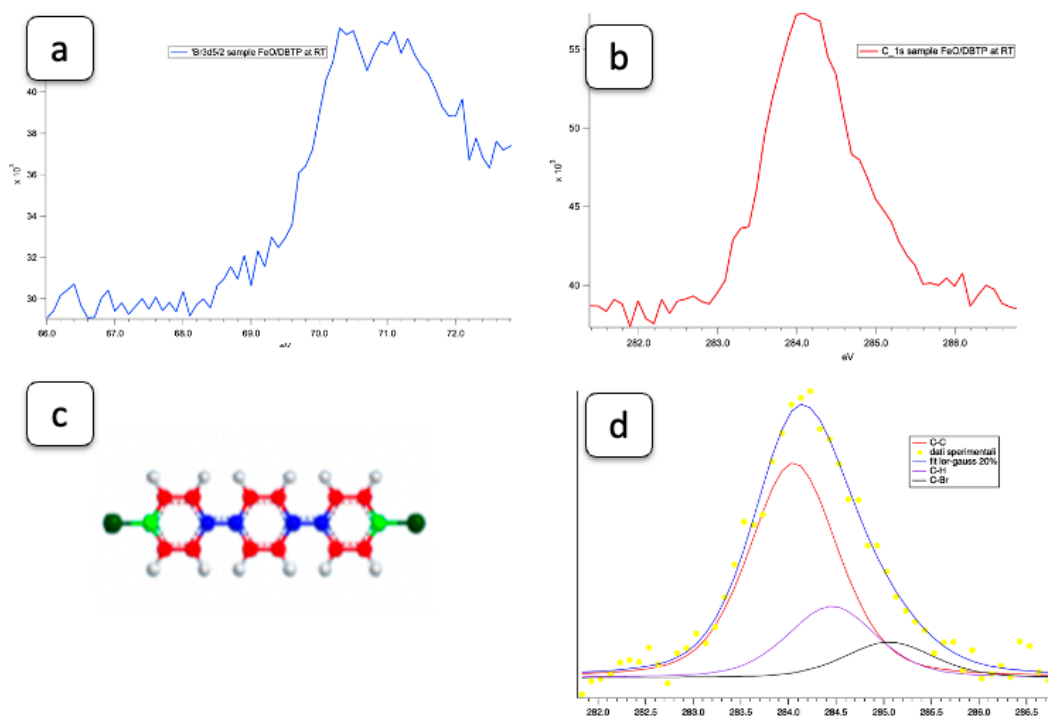


Figura 4.2 Campione DBTP/FeO(111) a RT: a) spettro XPS picco Br3d5/2; b) spettro XPS picco C1s c) modello stick and balls molecole DBTP in cui sono evidenziati i diversi tipi di legami (C-Br (verde) C-H (rosso) C-C (blu)); b) immagine; d) deconvoluzione spettro XPS C1s fig. b

Il grafico Fig. 9d è la deconvoluzione dello spettro XPS dell'orbitale 1s del carbonio. E presenta 3 componenti diverse, dovute a 3 diversi ambienti chimici del carbonio. Le molecole di DBTP (Fig. 4.2c) presentano 12 atomi di carbonio legati ad atomi di idrogeno, 4 atomi di carbonio legati a soli atomi di carbonio (punti blu) che fanno da ponte tra un gruppo fenilico e l'altro e 2 atomi di carbonio legati ad atomi di bromo (punti verdi), che una volta staccatosi dal bromo formerà lui stesso il legame con un'altra molecola di DBTP. Questi 3 tipi di legami hanno *chemical shift* in termini di binding energy diversi e avranno rapporti d'area che dipendono dallo stato chimico della molecola. In questo caso un buon fitting è stato ottenuto tenendo i rapporti d'area 12:4:2 (C-H, C-C, C-Br), le posizioni delle 3 componenti sono state fissate rispettivamente a (284,2 eV, 284,7 eV, 285,2 eV). Questo risultato quantitativo ci permette di poter affermare che la molecola a temperatura ambiente è intatta.

4.2 SINTESI TERMO-INDOTTA DI PPP SU 1ML FeO/Au (111)

Sappiamo da letteratura che la superficie gioca un ruolo attivo nella sintesi del PPP, fungendo sia da supporto che da catalizzatore per la reazione, ed ogni superficie ha una temperatura specifica alla quale il processo di de-brominazione risulta attivato. Un esempio possono essere le superfici di Ag (111) (13) e Au (111) (12) che hanno temperature di attivazione del processo molto diverse, in argento il processo è già attivo a temperatura ambiente mentre sull'oro bisogna arrivare a temperature vicino ai 170°C, quindi un parametro importante da determinare è la temperatura di attivazione.

Viene depositato un alto ricoprimento di over-layer organico di DBTP su un substrato di circa 1 ML di FeO, il campione in UHV è stato sottoposto ad una fase di riscaldamento (annealing) a temperatura via via maggiore nella speranza di ottenere la de-brominazione della molecola e il conseguente accoppiamento di Ulmann su di essa. Il campione quindi è stato sottoposto a diverse fasi di riscaldamento in cui è stato mantenuto a T costante per circa 20 minuti e poi fatto raffreddare a RT per un tempo di circa 30 min. questa procedura è stata applicata per tutti i campioni in figura 4.3. Un problema già citato nel capitolo 1 è il problema del desorbimento delle molecole dalla superficie prima che esse polimerizzino, quindi uno altro obiettivo è individuare la temperatura di desorbimento, cioè la temperatura alla quale le interazioni verticali vengono rotte e le molecole sfuggono alla superficie diffondendosi nel vuoto. La temperatura di reazione e formazione di PPP partendo da DBTP su superfici metalliche di Au (111) è compresa tra i 170-200°C, temperatura limite quindi oltre il quale la superficie di FeO è un catalizzatore peggiore del substrato stesso

L'analisi delle immagini STM e il LEED ci danno importanti informazioni sullo stato d'ordine del campione e sull'evoluzione delle strutture molecolari. In figura 4.3 si riportano STM e LEED per i vari step di riscaldamento (RT, 70, 80, 90, 110°C), per campioni tra RT-80°C si ritrova sempre la stessa struttura già descritta in precedenza anche se si nota una progressiva perdita di ordine tramite STM. Un'interessante variazione si ha a 90°C si nota la formazione di lunghi fili probabilmente dovuta all'allineamento delle molecole lungo precise direzioni, non si riescono a distinguere 2 molecole contigue, questo fa presagire la presenza di un polimero o di un oligomero. Il LEED a 90°C (Fig. 4.3 i) non mostra più spot dell'over-layer, ma solo gli spot corrispondenti al substrato, questo può essere dovuto ad una perdita globale di ordine del OV organico o alla

polimerizzazione in diverse direzioni delle molecole. Aumentando ancora di più la temperatura ed andando a 110°C otteniamo un drastico desorbimento delle molecole (Fig.4.3e) ed il LEED (Fig.4.3 l) riporta solo gli spot del substrato. Quindi possiamo fissare come temperatura limite, oltre il quale il desorbimento delle molecole è il meccanismo preponderante, per questa coppia superficie inerte-DBTP $T_{\text{desorbimento}} = 110^{\circ}\text{C}$.

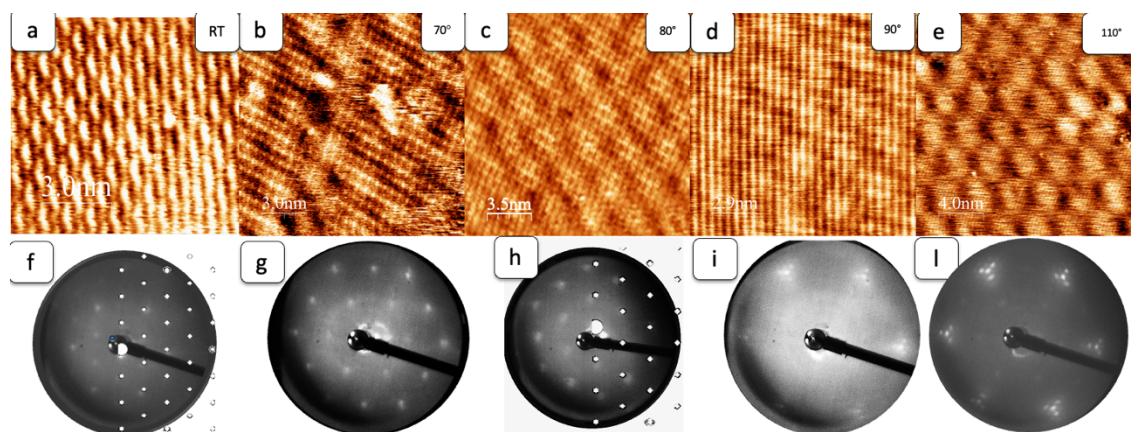


Figura 4.3 Campione DBTP/FeO/Au(111) a diverse temperature: a) immagine STM alta risoluzione; b) 15x15nm, 0,9V, 0,28nA; c) 13x13nm, 1,2V, 0,4nA; d) 15x15nm, 0,65V, 0,29nA; e) 20x20nm, 0,21V, 1,82nA; f) immagini LEED 49eV a RT; g) 66eV, 70°C; h) 43eV, 80°C; i) 62eV, 90°C; l) 68eV, 110°C

Interessante è quindi quello che succede a 90°C, nella figura 4.4 a si riporta un'immagine a scala più grande che fa anch'essa pensare alla formazione di filari atomici polimerici o oligomerici molto ordinati lungo precise direzioni. Questi però aumentando ancora la temperatura desorbono, segnale che non hanno formato una struttura polimerica ad alti pesi molecolari.

L'analisi degli spettri XPS (Fig.4.3c,d) non conferma la presenza di catene di PPP poiché la posizione del picco del carbonio non presenta un decisivo discostamento a binding energy più bassi, rispetto al campione a temperatura ambiente, il picco del Br3d5/2 mostra una leggera discrepanza rispetto al picco a temperatura ambiente segno che una piccola parte del bromo sia desorbita dalla superficie, poiché a 90°C esso inizia a staccarsi dalle molecole di DBTP ma non c'è spostamento del picco a BE più bassi (dovuto alla perdita della componente C-Br), come ci si aspetta nel caso di formazione di PPP.

Si è quindi incappati in un problema già citato nel capitolo 1 è il problema del desorbimento, le molecole si staccano dalla superficie prima che esse polimerizzino, l'incremento della temperatura ha aumentato la diffusione delle molecole di DBTP su

questa superficie, tale da portare le molecole molto vicine tra di loro, ma non ha attivato il processo di desorbimento del bromo in modo efficace e il conseguente accoppiamento di Ulmann.

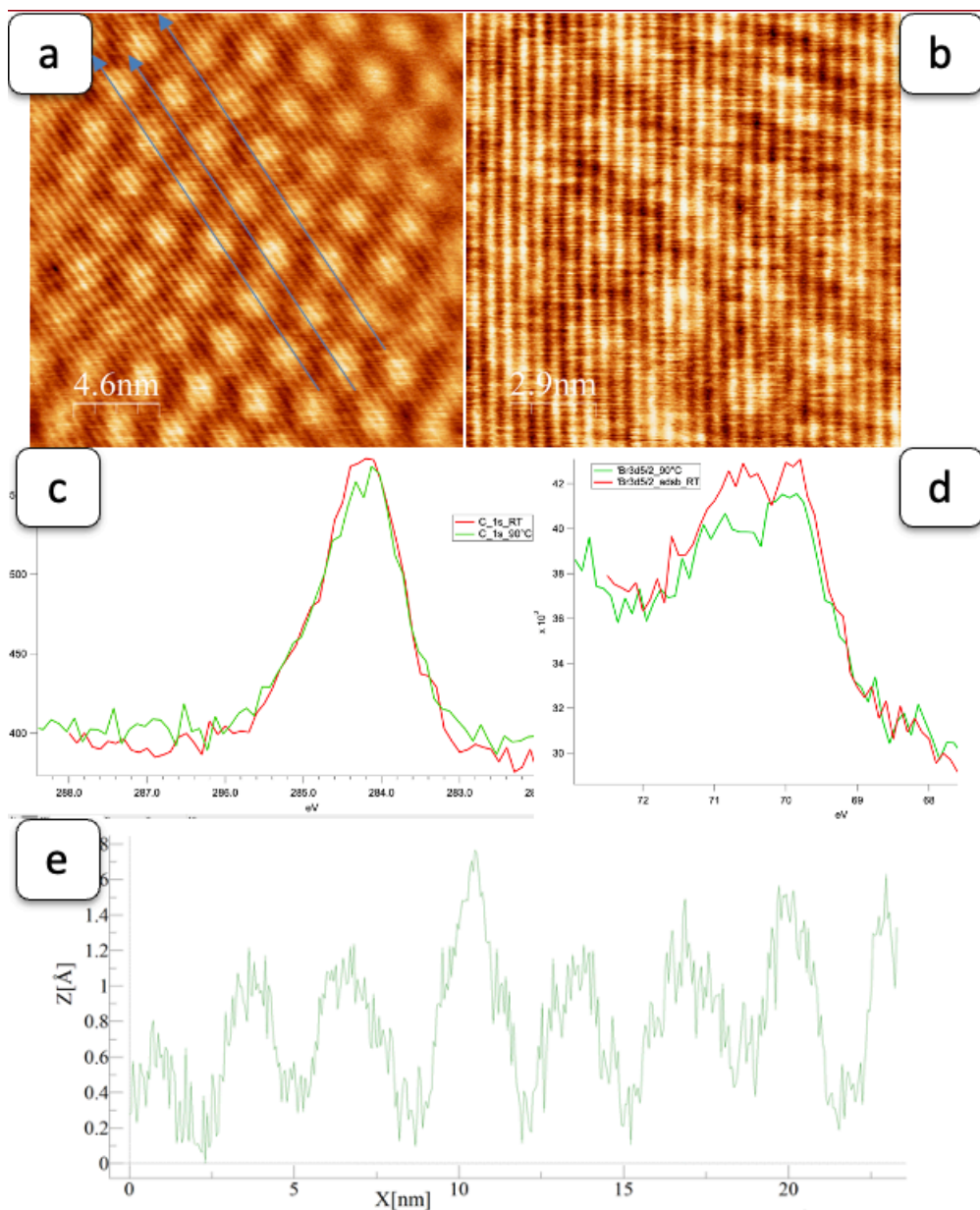


Figura 4.4 a)immagini stm alta risoluzione DBTP/FeO a 90°C(25x25nm,-0.43V,0.2nA);b)Immagine STM Fig 4.3 d;c) confronto picchi C1s a diversa T;d) confronto picchi Br3d a diversa T

In figura 4.4 è presente un profilo di altezze calcolato lungo l'immagine a (freccie blu) che mostrano altezza comparabili con le molecole di **DBTP** ma lunghezza di molto superiore. Su questa superficie quindi le molecole mostrano un'eccellente mobilità e capacità di ordinarsi lungo precise direzioni, ma una bassa reattività alla reazione di de-brominazione.

4.3 SINTESI TERMO-INDOTTA DI PPP SU CAMPIONE A BASSO RICOPRIMENTO DI FeO E DBTP

Nel paragrafo precedente si è studiata l'attività catalitica di una superficie di 1 **ML** di FeO sulla reazione di **UC**, il limite è stato la reazione di de-brominazione, che non risulta ben catalizzata a basse T da questa superficie. Per ovviare a questo problema è stato preparato un campione misto Au(111)/FeO in modo da sfruttare l'attività catalitica del metallo per la reazione di de-brominazione.

In questo caso sia il deposito di Fe sia il deposito di DBTP sono stati fatti per un tempo minore rispetto al campione precedente. Dalle analisi delle immagini **STM** a larga scala in figura 4.5 a,b si possono notare gli strati di FeO alti circa 0.2nm rispetto al substrato di oro messo in evidenza, risultato comparabile con un singolo monostrato atomico di FeO (**43**); nell'immagine b si può riconoscere anche il pattern di Moirè e la direzionalità della crescita precisa dell'FeO sullo strato d'oro, che come verificato nel paragrafo 3.3 parte dai gomiti della ricostruzione herringbone del oro. Andando a risoluzioni più alte e a correnti di tunneling meno intense, si mette in luce il pattern dell'**OV** organico, che presenta un'architettura molto diversa a bassi ricoprimenti. Nell'immagine in figura 4.5 c si nota sull'FeO un pattern trilobato uniforme su tutto lo strato. Zoomando ancora di più in quella specifica zona si può caratterizzare la dimensione e la forma di questi lobi, che è di circa 1,55 nm compatibile con la dimensione delle molecole di **DBTP**. Queste strutture trilobate sono quindi composte da 3 molecole di **DBTP** che puntano verso il centro del Pattern di Moirè definite prima come zone **TOP**, comportamento simile a quello che succede alle molecole di H su questa superficie (**45**). A **RT** queste strutture tri-lobate e tetra-lobate sono stabilizzate da un "Halogen bond" (**46**) un legame intermolecolare che coinvolge un alogeno e un altro alogeno o un atomo di idrogeno (Fig.4.3 e), l'alogeno funge da donatore di elettroni e l'altra da accettore, questo legame si può instaurare tra tre o più molecole

è l'entità di quest'interazione diventa rilevante a bassi ricoprimenti, quando gli altri tipi di interazioni laterali sono meno intense, il controllo di questo processo può portare alla formazione di strutture porose.

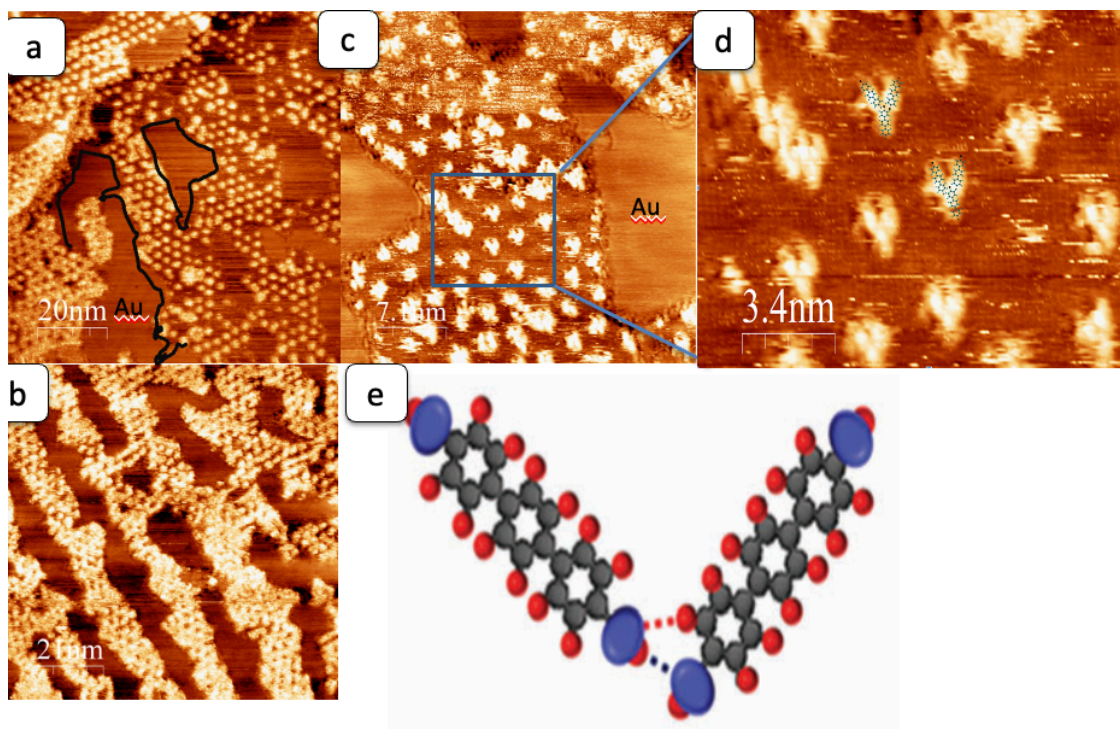


Figura 4.5 Campione a basso ricoprimento di DBTP su 0,7 ML di FeO/Au(111) a RT: immagini STM a) larga scala (100x100nm, 0,95V, 1,2nA); b) largascale (120x120nm, 1V, 0.9nA) c) alta risoluzione (35x35nm, 0,76V, 0,2nA); d) alta risoluzione (10x10nm, 0,76V, 0,2nA); e) Modello Halogen bond (46)

Un pattern simile si può riscontrare a bassi ricoprimenti anche su metalli di Ag(111) e Au(111) (47), con la differenza che la superficie di FeO mostra un chiaro comportamento templante, che invece le superfici metalliche non hanno.

Scaldando ancora di più lo stesso campione a temperature vicine a quelle di polimerizzazione, si può notare la formazione di catene di PPP principalmente sulle zone non coperte dal FeO (Fig 4.6 a). L'immagine 4.6b mostra chiaramente la formazione di lunghe catene di PPP "raggomitolate" tra i domini del FeO, di cui può notare il classico pattern di Moirè; un dettaglio è ancora la presenza di singoli lobi sulla superficie di FeO anche se si è superati la temperatura di desorbimento. L'immagine ad alta risoluzione in figura 4.6 c mostra ancora più chiaramente la forma e la dimensione di questi filari atomici che risulta mediamente di 1nm quindi composti da 1 o 2 catene di PPP affiancate.

L'analisi del picco XPS del carbonio mostra molto chiaramente uno shift del picco a BE più bassi, come previsto dai dati in letteratura per la formazione di catene di PPP. Il picco del bromo è completamente assente al contrario di quanto avviene su oro esso non resta adsorbito in superficie ma a 180°C desorbe completamente.

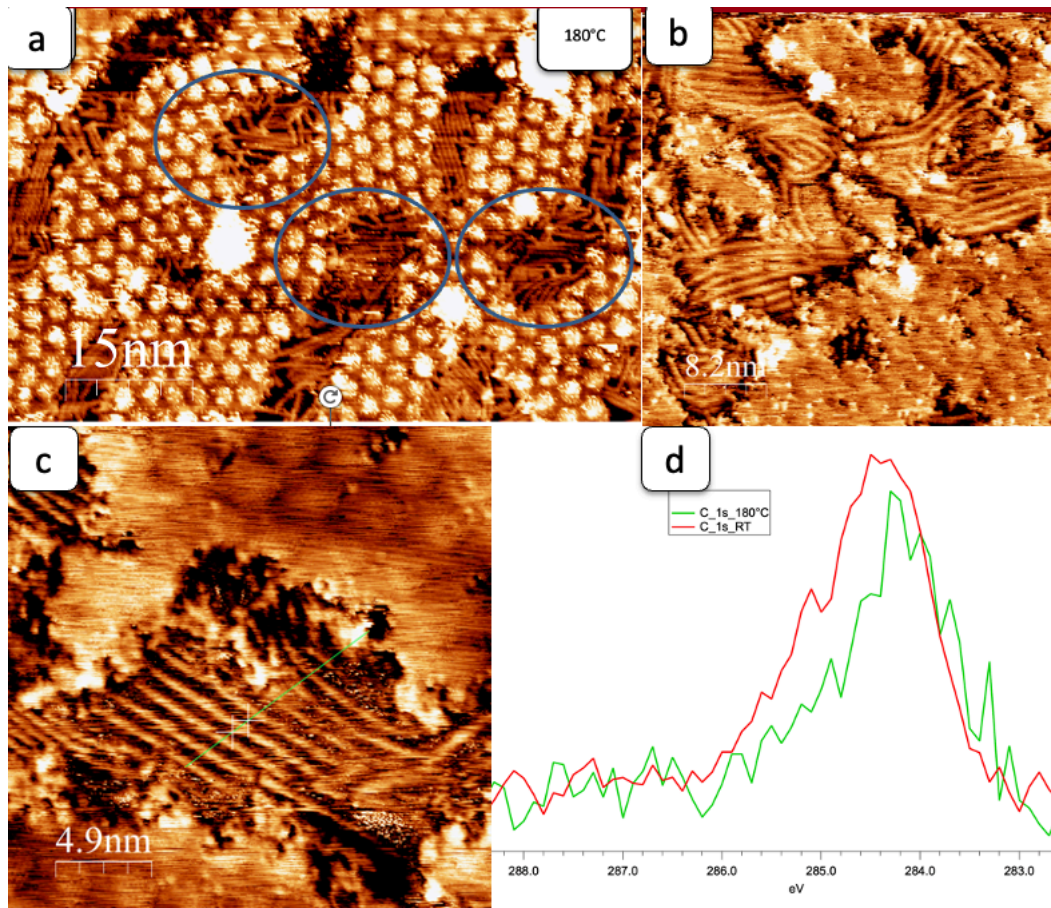


Figura 4.6 campione a basso ricoprimento di DBTP su 0,7ML di FeO/Au(111) a 180°C:a)immagine larga scala STM a 180°C(80x80nm,1V,0.12nA);b) immagine STM media scala (41x41nm,-0.41V,0.19nA);c)immagine STM alta risoluzione(19x19nm,-0.47V,1.9nA)d)confronto spettri xps C1s a diversa temperatura

La superficie mista, quindi, presenta promettenti caratteristiche nello stabilizzare bassi ricoprimenti di molecole, e aiutare la superficie d'oro nell'espellere Br ingombrando siti nei quali esso può adsorbirsi e permettendo la formazione di lunghe catene di PPP.

CAPITOLO 5

“SINTESI E CARATTERIZZAZIONE PPP SU SUPERFICIE INERTE Fe p (1x1) O/MgO”

Nei capitoli precedenti sono state analizzate le caratteristiche e le proprietà della superficie di FeO (111), ottenuta come film ultra-sottile su un substrato di Au (111). L'obiettivo di questo capitolo è studiare una superficie con la stessa composizione chimica superficiale ma cella unitaria e quindi distanze Fe-O diverse, si analizzerà la superficie e le sue proprietà usando lo stesso precursore di [DBTP](#) e la stessa procedura di sintesi termo-indotta di [PPP](#).

5.1 STATO DELL'ARTE SUPERFICIE Fe(1x1) O/MgO

Nel laboratorio del gruppo di Surface Supramolecular Chemistry (gruppo guidato dal Professor Sedona F. e Sambì M.) dell'università degli studi di Padova si utilizzano per la quasi totalità dei casi superfici metalliche a cristallo singolo, o superfici d'oro cresciute su Mica. Per studiare la superficie descritta in questo capitolo si è collaborato con il Professor Bussetti G. e Calloni A. presso il Vesi lab del Politecnico di Milano per comprendere al meglio le caratteristiche e le modalità di preparazione di questa superficie.

Il substrato di studio è un composto da 3 parti diverse (fig 5.1 a):

- Un substrato fatto da un cristallo singolo di MgO tagliato in modo da esporre [001], il magnesio ossido è un cristallo [FCC](#) e lungo la direzione [001] forma una cella unitaria quadrata di grandezza 4.1 Å (Fig. 5.1 b). MgO è un materiale isolante elettrico e a bassa energia interfacciale ([25](#)), esso quindi impedisce che all'interfaccia i materiali depositati diffondano nel substrato
- La seconda parte è uno strato di circa 500nm di ferro, cresciuto epitassialmente sul MgO, il substrato orienta la crescita del cristallo di ferro facendogli esporre la faccia (001) verso l'alto, con una crescita di tipo Frank van der Worm ([48](#)) con mismatch tra il parametro di cella dell'ossigeno e del ferro del 3.7%, poiché gli atomi di ferro si andranno a

depositare principalmente su gli atomi di ossigeno dell'MgO che hanno parametro di cella di 2.89 Å Fig 5.1.

- La terza parte è l'ossido di ferro preparato tramite ossidazione controllata del campione che in questo caso forma con il ferro una cella primitiva 1x1(Fig.5.1 c), che avrà lo spessore controllato di un singolo strato monoatomico

La superficie in questione presenta interessanti caratteristiche morfologiche, la presenza di grandi terrazze e di una struttura molto regolare (Fig 5.1 d). Dalle immagini **STM** in **UHV** in Fig 5.1 b (simulata) e d(sperimentale)sono state ricavate importanti informazioni sulla grandezza della cella unitaria che risulta essere una cella quadrata con parametro di cella di 2.87 Å e sulla disposizione spaziale degli atomi di ossigeno rispetto a quelli di ferro. Come nel caso della superficie di FeO/Au (111) gli atomi di ossigeno si trovano ad un'altezza maggiore rispetto agli atomi di ferro in modo tale da minimizzare l'energia dell'interfaccia superficie-vuoto. Non c'è la formazione di un pattern di Moirè poiché l'ossigeno va ad occupare i siti bridge tra due atomi di ferro lasciando praticamente inalterato lo strato superficiale rispetto al bulk, provocando solo un leggero rilassamento della cella unitaria dell'ultimo strato **(26)** e la conseguente formazione di una cella unitaria primitiva 1x1.

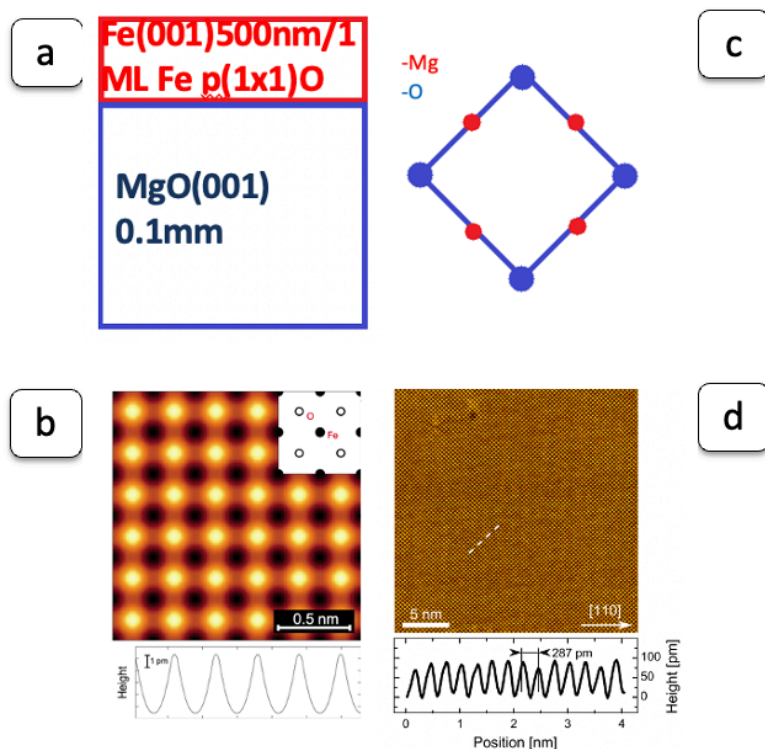


Figura 5.1 campione $Fe\ p(1 \times 1)O/Fe(001)/MgO(001)$: a) schema verticale superficie; b) simulazione immagine STM a risoluzione atomica (25); c) schema faccia (001) esposta dall'MgO; d) immagine STM a risoluzione atomica (48)

Le applicazioni di questa superficie si basano principalmente sulle proprietà magnetiche di essa, nello specifico in applicazioni in Magnetic tunneling junction (MJT) (49), ma nell'ultimo decennio si è studiata questa superficie anche come substrato per la creazione di network 2D-3D (50), (51) tramite lo studio dei meccanismi di Self-Assembly di molecole organiche che migliorano le proprietà di questa superficie.

5.2 PREPARAZIONE SUPERFICIE $Fe(1 \times 1) O/MgO$

La preparazione e quindi la pulizia di questa superficie segue un percorso ben diverso da quella precedentemente citata di $FeO/Au(111)$. Il processo si divide in 2 parti, approfondite nei paragrafi seguenti

5.2.1 PULIZIA $MgO(001)$ e CRESCITA EPITASSIALE $Fe(001)$

La prima parte che porterà alla formazione di un substrato di ferro, su cui poi far crescere l'ossido è divisa in passaggi:

- Il primo passaggio consiste nella pulizia del substrato cristallino di MgO (001) tramite Sputtering di Ar⁺ a 1kV, con una corrente di sputtering di 1,5μA a RT per 1h, e una conseguente fase di riscaldamento a 300°C, in modo da ottenere una superficie pulita e ben ricostruita.
- Il secondo step è la crescita epitassiale di uno strato di 500nm di Fe. Per ottenere la superficie finale di FeO sarebbe sufficiente uno strato molto più sottile di ferro, ma in questo specifico caso esso deve garantire il carattere elettrico (essenziale per le caratterizzazioni) del contatto campione-porta campione. Per quest'ultima motivazione la deposizione è stata eseguita in 2 fasi; nella prima fase si depositano i primi 250nm di ferro, tramite evaporatore metallico, in UHV, il campione viene poi estratto dal sistema di UHV e ruotato di 90°C, si creano due contatti elettrici (linguette di immobilizzazione figura 2.1 a) alle estremità. Viene poi reintrodotta il campione in vuoto ed eseguita una nuova fase di pulizia tramite Sputtering e annealing. Nella seconda fase vengono depositati i restanti 250nm di ferro, ed infine un annealing a 300°C per ricostruire la superficie. Le principali impurezze introdotte tramite questo processo in UHV, che possono inficiare sulla qualità della superficie, sono impurezze di carbonio e azoto che si legano facilmente con gli atomi di ferro e tendono a segregare in superficie (52). Esse possono essere facilmente individuate tramite LEED ed XPS (Fig 5.2).

Il substrato così preparato ha uno spessore di ferro tale da renderlo conduttivo, e può sopportare molti processi di sputtering (che erode il campione) prima di perdere le caratteristiche elettriche.

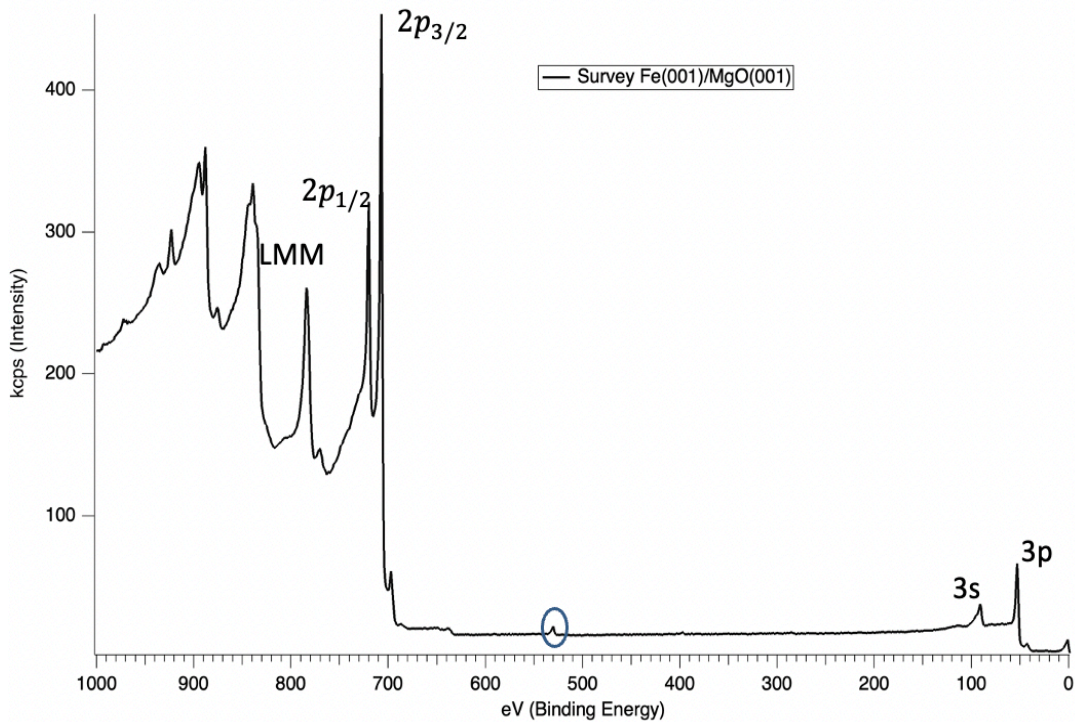


Figura 5.0.2 Survey campione di Fe (001) /MgO(001); il cerchio in blu un'impurezza di ossigeno

5.2.2 PULIZIA DA IMPUREZZE E FASE OSSIDAZIONE

La seconda parte del processo è utile per ottenere un campione di FeO pulito e omogeneo, è stato ottimizzato un processo di pulizia/ossidazione ciclico sul substrato di MgO/Fe (001) diviso in 4 step (Fig.5.3).

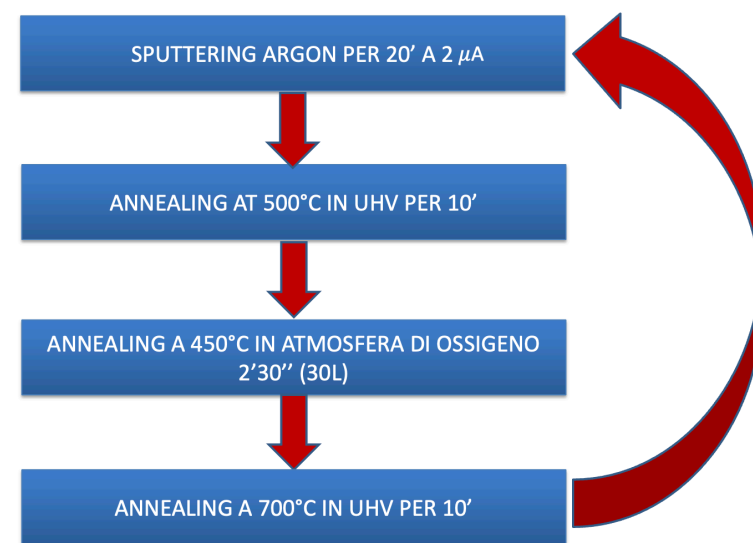


Figura5.0.3 Schema rappresentativo del ciclo di pulizia/ossidazione della superficie di Fe p(1x1)O/MgO

Il primo step serve a rimuovere le impurezze presenti g in superficie, il secondo step è utile invece a riportare in superficie le impurezze segregate sotto i primi strati. Il passo successivo (3 step) ha invece duplice compito, ossidare e fare desorbire eventuali impurezze di superficie segregate nello step precedente, e creare il mono-strato di ossido in superficie. Il terzo step è quindi il più critico dei 4 ed è fondamentale un buon dosaggio di ossigeno 30 Langmuir ottenuti in $P_{O_2} = 2.7 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ per ottenere un singolo mono-strato di ossido omogeneo (48).. Il quarto è ultimo step causa il desorbimento di ossigeno adsorbito in eccesso in superficie (53). Il ciclo (Fig.20) viene ripetuto fintanto che le caratterizzazioni STM, LEED, XPS non confermano l'assenza di impurezze superficiali e la presenza di uno strato ricoprente di ossido in superficie.

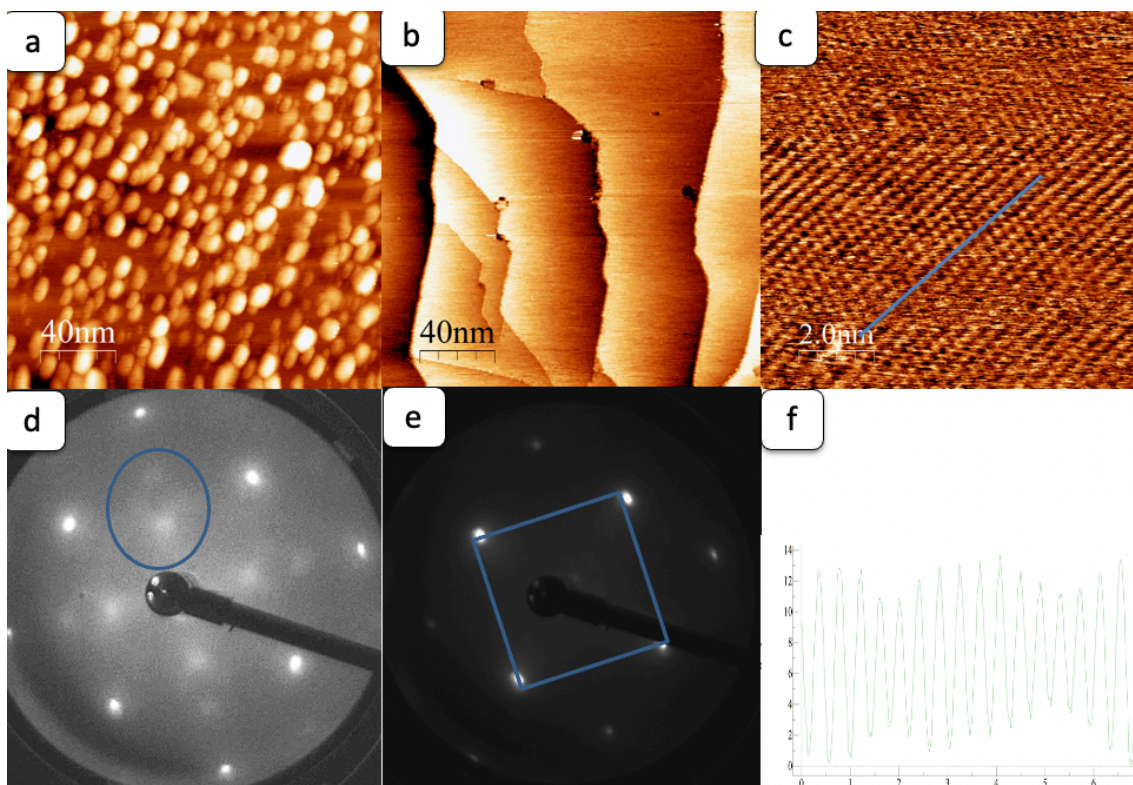


Figura 5.4a) Immagine STM larga scala (200x200nm, 1V, 1nA) campione di Fe p(1x1)O/MgO a RT con impurezze b) immagine STM larga scala (200x200nm, 0.87V, 0.82nA) campione Fe p(1x1)O/MgO a RT; c) immagine STM a risoluzione atomica (10x10nm, 0.87V, 1.7nA) campione Fe p(1x1)O/MgO; d) immagine LEED 73 eV Fe p(1x1)O/MgO a RT con impurezze; e) immagine LEED 80eV campione Fe p(1x1)O/MgO a RT; f) profilo morfologico immagine c.

Sono state raccolte immagini STM e LEED (Fig. 5.4 a,d) per un campione Fe p(1x1)O/MgO sporco dopo essere stato esposto in atmosfera per qualche ora, si può dedurre dalle caratterizzazioni, che le impurezze su questa superficie formano strutture ordinate,

dato confermato anche dalla letteratura (52). Dopo 2 cicli di pulizia in UHV la situazione cambia drasticamente infatti l'immagine in Fig.5.4 b mostra una superficie pulita caratterizzata da una serie di terrazze divise da scalini con altezza media 3.35 \AA , che si estendono per circa 200 nm . Dal'immagine STM in Fig.5.4 c a risoluzione atomica possiamo ottenere informazioni cruciali sulla grandezza della cella unitaria quadrata con parametro di cella che risulta essere mediamente $2,85 \pm 0.3 \text{ \AA}$ compatibile con i dati in letteratura (48), in Fig.5.4f è mostrato un esempio di profilo in altezza utilizzato per la stima del parametro di cella. Il LEED riportato in figura 5.4 e mostra una cella quadrata primitiva 1×1 in accordo con quanto visto tramite microscopia.

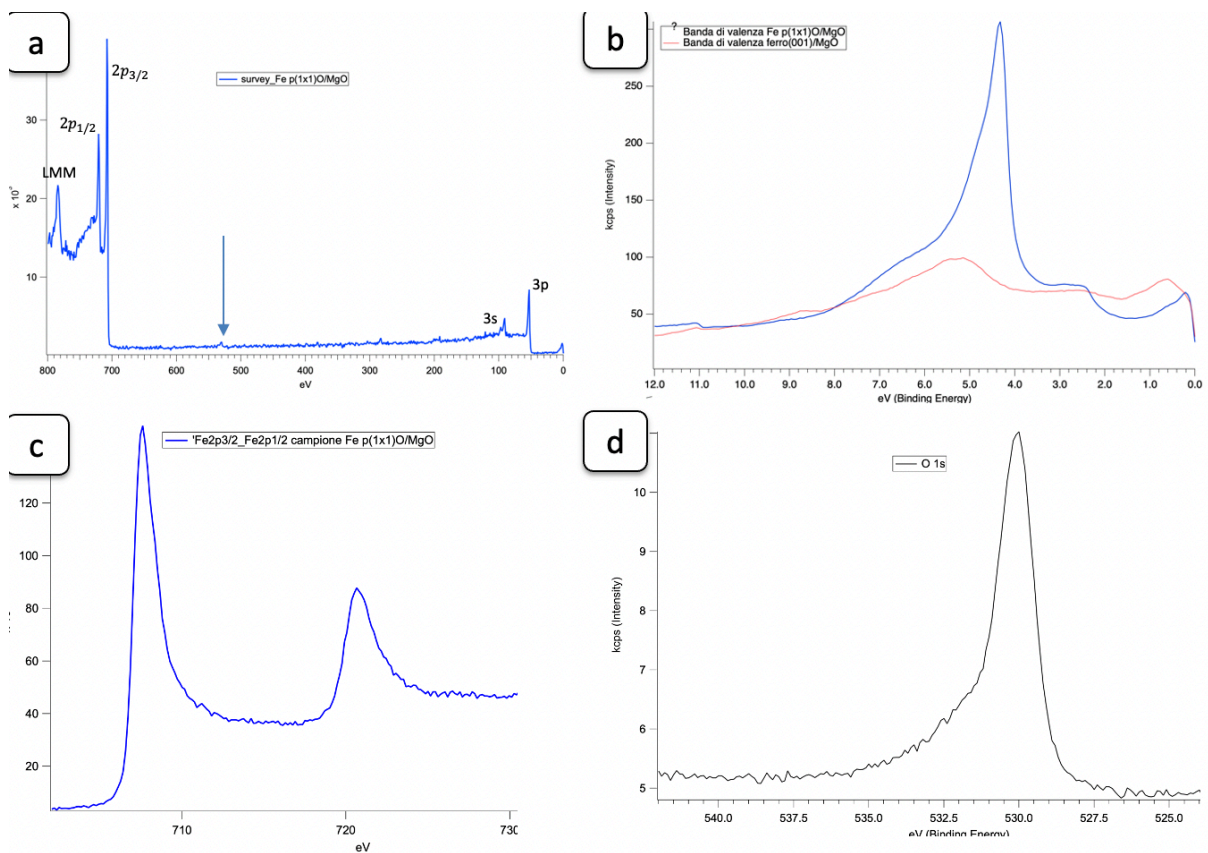


Figura 5.5 Spettri foto-emissione campione $Fe p(1 \times 1) O/MgO$: a) Spettro XPS survey ; b) Spettro UPS $Fe(001)$ vs $Fe p(1 \times 1)O$; c) spettro XPS alta risoluzione bande Fe; d) Spettro XPS $O 1s$

Dalle analisi degli spettri di fotoemissione si ottengono informazioni sulla composizione chimica del campione. In Fig.5.5 a è presente la survey del substrato in questione che mostra chiaramente i picchi del ferro, compatibili con i dati in letteratura, ed un appena visibile picco dell'ossigeno in accordo con la presenza di un solo layer chemioadsorbito di ossigeno. I picchi del ferro in figura 5.5 c sono centrati rispettivamente a 707.6 eV e

720,6 eV quindi rispetto al ferro metallico (54) hanno un chemical shift di 0.6 eV, a BE più alti, dovuto alla presenza dell'ossigeno nell'ultimo layer, compatibile con i dati in letteratura di questo tipo di superficie (50). Lo strato di ossido generato è quindi di circa 1 ML. In figura 5.5 b invece è presente uno spettro UPS (Ultra-violet photo-electron spectroscopy) che ci dà le impronte digitali della superficie, dandoci informazioni sulla banda di valenza del materiale (come spiegato nel capitolo 1). Il confronto dello spettro UPS del substrato senza ossigeno e dopo la ricostruzione 1x1, è ben visibile in questo caso il ruolo dell'ossigeno nella determinazione della banda di valenza del materiale; infatti, si passa da una banda di valenza relativamente piatta, ad una con picco ben pronunciato centrato su 4.5 eV (50).

5.3 CARATTERIZZAZIONE PPP SU Fe p (1x1) O/MgO

Dopo la preparazione e la caratterizzazione della superficie si procede al deposito della molecola target (DBTP) sulla superficie, come nel caso della superficie di FeO (111)/Au (111) verrà fatto un ramping di temperatura, finché non si otterrà il polimero o il completo desorbimento della molecola dalla superficie inerte.

5.3.1 DEPOSIZIONE MOLECOLE DI DBTP SU Fe p(1x1) O/MgO

La deposizione sulla superficie inerte viene fatta con la stessa procedura del capitolo 4.1, tramite evaporatore molecolare per 20 min. Il campione è stato caratterizzato tramite STM e LEED a temperatura ambiente. In figura 5.6 l'immagine STM a larga scala, mostra un cambio deciso della rugosità della superficie rispetto ad essa prima del deposito (Fig.5.4 b) e anche la presenza di cluster ad alto contrasto probabilmente legati ad impurezze o ad un deposito sopra il ML. Dall'immagine ad alta risoluzione (Fig.5.6b) mostra una struttura ordinata in cui si notano linee verticali a loro volta formate da strutture di forma allungata che hanno lunghezza media di $1,41\text{nm} \pm 0,4\text{n}$ valore compatibile con la dimensione delle molecole di DBTP. La struttura della cella unitaria viene definita tramite il LEED in Fig.5.6 c, gli spot dell'immagine risultano compatibili con una cella unitaria quadrata commensurata 5x5 con parametro di cella di 1.42nm compatibile con quello visto dalle immagini STM. In figura 5.6 d è stato creato un modello dello strato superficiale visto dall'alto. La cella unitaria non presenta il pattern a scacchiera visto per la superficie di FeO (111)/Au(111), ma una cella unitaria quadrata, la superficie è chimicamente simile alla precedente ma con struttura superficiale diversa, la particolare

posizione dell'ossigeno e del ferro nell'ultimo strato superficiale influenzano il SA delle molecole anche ad ricoprimenti vicini ad 1ML. Utilizzando l'equazione 4.1 si può stimare anche qui la frequenza con cui si trova una molecola è risulta di 196 \AA^2 superiore al valore trovato per la stessa molecola su FeO (111) e su Au (111), in questo substrato le molecole ottimizzano le interazioni laterali a distanza maggiori.

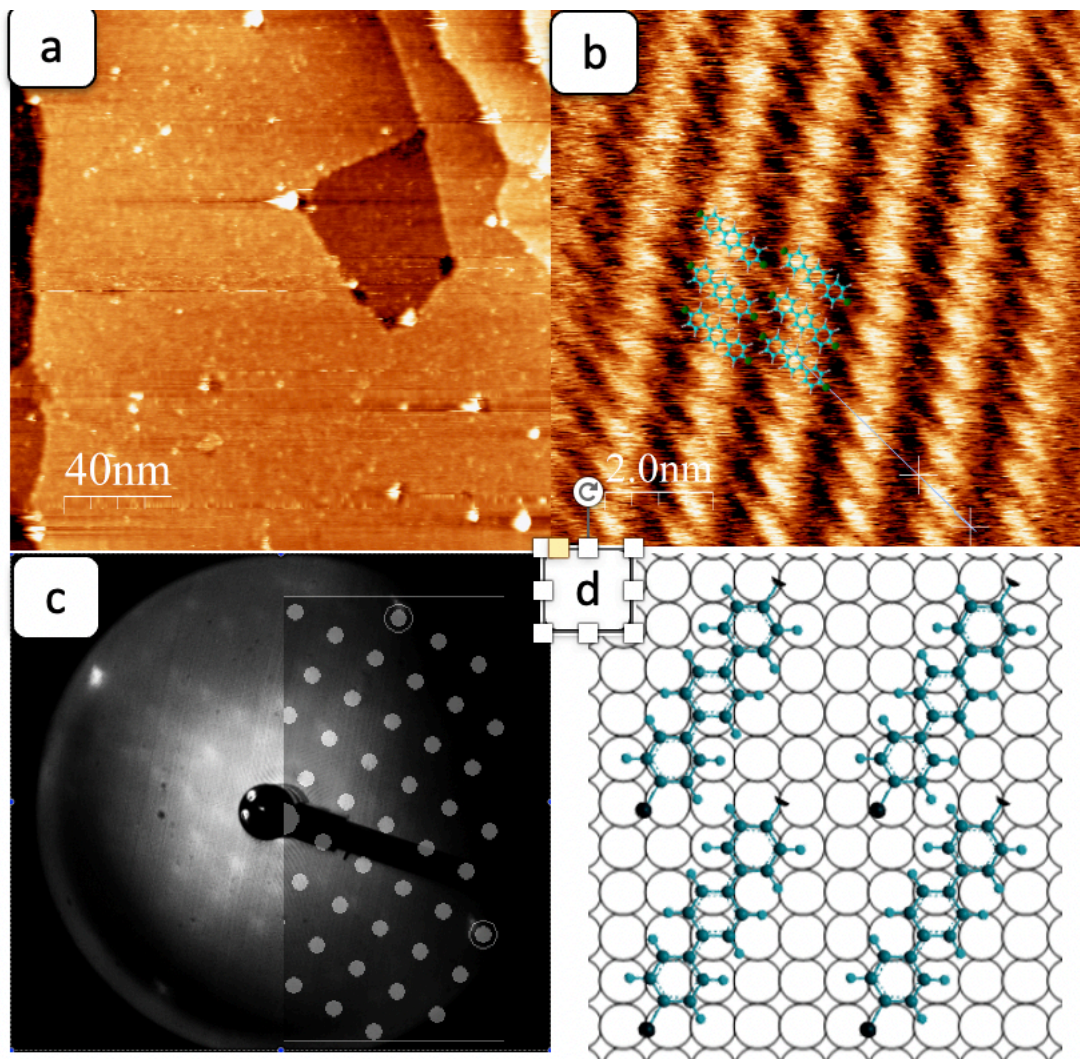


Figura 5.6 Campione DBTP/Fe p(1x1)O/MgO a RT: a) Immagine STM larga scala (200x200nm, 0.8V, 1nA); b) immagine stm a risoluzione atomica (10x10nm, -1.1V, 0,2nA); immagine LEED 50 eV e pattern simulato 5x5; d) modello cella unitaria 5x5 molecole DBTP

5.3.2 SINTESI TERMO-INDOTTA PPP

Lo step finale per la sintesi del PPP è l'innescò della reazione di de-brominazione, degli, e conseguente accoppiamento di Ulmann tra le molecole. Come nel caso del campione FeO (111)/Au (111) sono stati fatti una serie di annealing a temperatura crescente, è determinare tramite STM e LEED i cambiamenti morfologici; è trovare, se esiste, la temperatura di reazione a cui le molecole di DBTP reagiscono, senza però superare la temperatura limite di desorbimento delle molecole dalla superficie (nel caso di superficie inerte FeO (111) di circa 110°C). Mentre si sono utilizzate le caratterizzazioni XPS per determinare lo stato chimico dello strato superficiale e la presenza di chemical shift dei picchi dovuti all'avvenuta reazione.

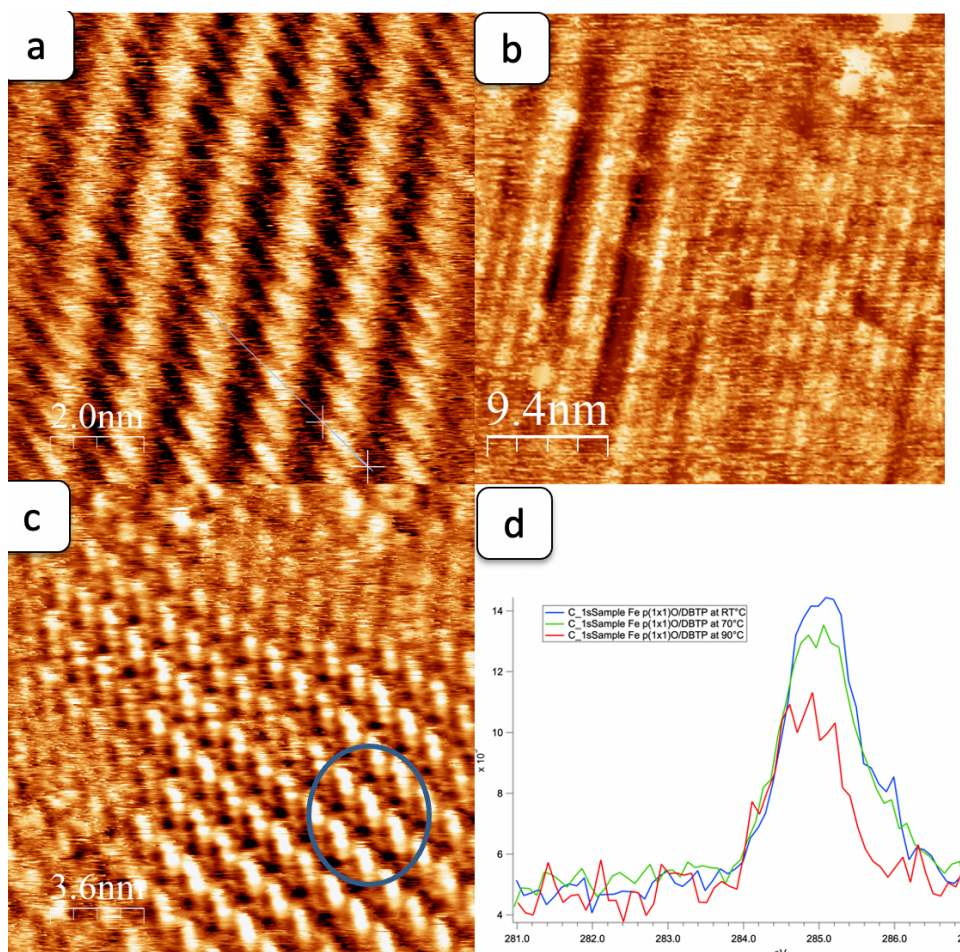
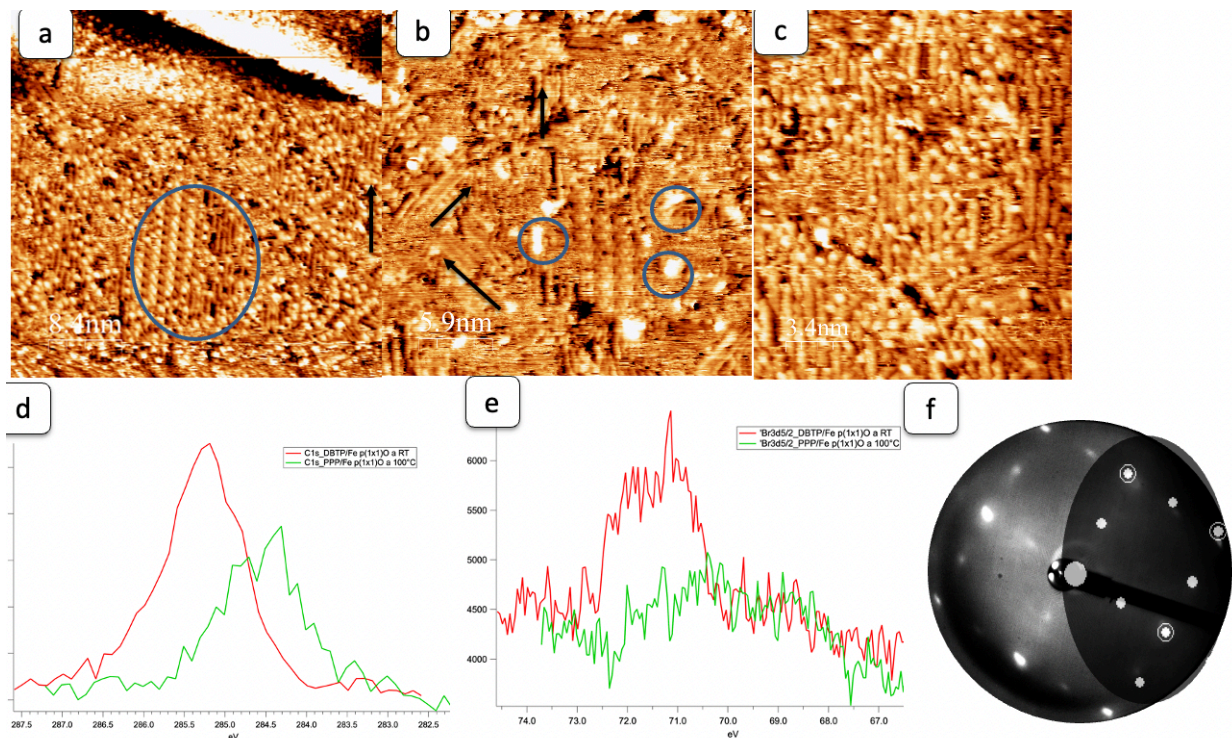


Figura 5.7 Immagini STM a diversa temperatura campione DBTP/Fe p (1x1) O/MgO: a) Immagine stm a risoluzione atomica; b) immagine STM larga scala 50x50nm, -1V, 1nA, 70°C; c) Immagine STM alta risoluzione 18x18nm, 0.53V, 0.17nA, 90°C; d) Confronto picchi XPS C1s a diversa temperatura.

L'evoluzione del campione da RT a 90°C (Fig.5.7 a,b,c), valutato tramite STM, rispetto alla temperatura, mostra sempre la stessa struttura ma con risoluzioni e scale diverse la dimensione delle molecole è di circa $1.42\text{nm} \pm 0.4\text{nm}$ (cerchio blu Fig 5.7 c) compatibile entro gli errori con molecole di DBTP in cui è ancora presente il bromo attaccato alla molecola, caso simile a quello del capitolo 4 su campione di FeO (111). In figura 5.7 d è messo a confronto il picco del carbonio, che mostra un graduale desorbimento delle molecole all'aumentare della T, e nel campione a 90°C anche uno shift a BE minori. È stato quindi effettuato un altro tentativo ad una temperatura di 100°C aumentando il tempo di riscaldamento da 20 min a 1h.

In queste condizioni si ha la formazione di un over-layer polimerico omogeneo che ricopre in buona parte lo strato di ossido, situazione ben visibile dall'immagine in Fig.5.8 a, che mostra anche la presenza di alcune zone in cui le molecole sembrano non aver polimerizzato (cerchio blu), che presentano un motivo simile a quello presente in Fig.5.7 c.

Dall'immagine ad alta risoluzione (Fig.5.8 b) possiamo notare la comparsa di strutture lineari disposte in parallelo e che assomigliano per morfologia e ad oligomeri di PPP; tra di essi la presenza di spot luminosi, che possono essere ricondotti alla presenza di atomi



di bromo che staccatasi dal precursore (DBTP) e restano ancorati alla superficie tra catene ancora in accrescimento, come visto anche per la formazione di PPP su Au (111) o Ag (13).

Queste strutture lineari, se confrontate con quelle riportate a capitolo 1 su superfici metalliche, risultano essere molto corte facendo pensare che siano composte da poche unità monomeriche. Per valutare la natura chimica e quindi confermare la veridicità dell'ipotesi fatte sulla formazione di oligomeri di PPP, il campione è stato caratterizzato tramite XPS e sono stati confrontati i picchi di carbonio (Fig.5.8 d) e bromo (Fig.5.8 e) a RT e a 100°C. Lo spettro XPS mostra chiaramente uno shift di 0.8eV a BE più bassi coerente con la formazione di oligomeri di PPP poiché si è ottenuto un cambiamento dello stato chimico del over-layer che ha perso la componente C-Br del picco ed ha aumentato la componente C-C creando 2 nuovi legami C-C per molecola (12).

Lo shift calcolato però è molto grande rispetto a quello valutato su superfici metalliche, indicazione che il meccanismo è molto più complesso e questo shift non è solo dovuto alla perdita della componente C-Br, ma ad un adsorbimento della molecola direttamente su atomi di Fe. L'area dei due picchi risulta però molto diversa poiché nella fase di riscaldamento c'è stata una perdita di precursore e quindi una diminuzione dell'area complessiva del picco. I picchi del bromo invece confermano il quasi completo desorbimento degli atomi dalla superficie, dall'immagine in Fig.5.8 e è ben visibile la drastica diminuzione dell'area del picco dal passaggio da temperatura ambiente a 100°C e si può notare anche lo spostamento del picco del bromo a BE più basse compatibile con la formazione di un legame con gli atomi di ferro scoperti in superficie. È stato caratterizzato anche il campione tramite LEED (Fig.5.8 f) e il pattern sperimentale è compatibile con una cella commensurata p(2x1) riferibile all'organizzazione delle molecole che non hanno ancora reagito. I risultati ottenuti sono però risultati preliminari ma molto promettenti, poiché sono state trovate le condizioni di riscaldamento in cui la reazione di UC è attivata ma non si è ottenuto un campione con polimero ad alto peso molecolare. Un'ulteriore caratterizzazione UPS ci darebbe l'informazione sul tipo di composto organico che si è formato lungo la superficie e sulle sue caratteristiche elettroniche.

6 CONSIDERAZIONI FINALI

Con questo lavoro di tesi si è voluto studiare un metodo di sintesi Bottom-Up su superfici inerti di FeO non ancora riportato in letteratura.

Sono state studiate due diverse superfici di FeO per la sintesi dello stesso polimero.

La superficie di FeO (111) /Au (111) è stata studiata per le sue interessanti caratteristiche catalitiche, ed è stata preparata a partire dai dati in letteratura.

La deposizione di DBTP su FeO (111) /Au (111) ha portato alla formazione di supercelle di over-layer organico diverse in base al grado di ricoprimento, ma non ha portato alla formazione di PPP dopo i trattamenti termici. Il desorbimento di molecole in questo caso ha prevalso sulla catalisi della reazione di UC.

Le possibili soluzioni in questo caso sono principalmente tre:

- L'uso di un precursore diverso o diversamente alogenato (I al posto di Br); per uso di un precursore diverso si intende un precursore che abbia un peso molecolare maggiore in modo tale che la temperatura di desorbimento della molecola completa sia più alta o un precursore che abbia un'interazione debole specifica con questo substrato (per esempio, un legame a idrogeno). Un composto diversamente alogenato con I al posto del bromo avrebbe come vantaggio una temperatura di de-alogenazione più bassa così da attivare il processo di UC a T minori, lontane dalla temperatura di desorbimento dell'intera
- Utilizzo radiazione laser UV che attivi il processo di de-alogenazione (56) la luce può indurre la scissione omolitica del legame C-Br, il precursore a quel punto avrebbe già a RT, la mobilità necessaria per diffondere e legarsi con altre molecole
- Utilizzo di tecniche di pre-generazione del radicale (RDS) (15) tramite l'uso di superfici metalliche prima della deposizione o durante essa.

Lo studio di questa superficie ha comunque portato importanti informazioni sul SA delle molecole di DBTP sulla superficie.

La seconda superficie studiata e caratterizzata è quella di Fe p(1x1) O/MgO, superficie nota per le caratteristiche magnetiche, su cui sono state seguite le informazioni del Professor G. Bussetti e del Professor A. Calloni per la preparazione di essa. Su di essa sono state depositate molecole di DBTP ed è stato studiato l'auto assemblaggio di esse. Rispetto al campione di FeO (111) la supercella organica di DBTP formatasi su questo

campione ha dimensioni molto maggiori e densità delle molecole molto minori 1 ogni 196 \AA^2 vs 99 \AA^2 , ed un auto assemblaggio molto diverso. Nel secondo caso la sintesi termo-indotta è andata a buon fine portando alla formazione di oligomeri di PPP a 100°C . Il risultato ottenuto è un risultato importante nell'ottica dell'OSS tramite UC su superficie inerte, questo tipo di superficie catalizza efficacemente questa reazione a temperature più basse rispetto a quelle ottenute su superfici cristalline Au e più alte rispetto alle superfici di Ag, Cu senza però creare un legame forte tra le molecole e il substrato, dato molto interessante nell'ambito della sintesi di materiali con un approccio Bottom-up. Questi risultati sono tuttavia preliminari e l'applicabilità di queste tecniche per dispositivi è ancora da implementare ma fanno ben sperare per sviluppi futuri.

7 Bibliografia

1. *Stable Poly(Para-Phenylene)s and their Application in Organic Light Emitting Devices*. **G.Grem, V.Martin,F.Meghdadi, C.Paar, J.Stampfl, J.Sturm, S.Tasch, G.Leising**. 1995, Elsevier.
2. *Polythiophene hybrid film with zirconium–porphyrin metal–organic framework for improved charge carrier transport and NO₂ gas sensing*. **Jeong Ik Lee , Miyeon Kim , Kyoung Chul Park , Chang Yeon Lee , Yeong Don Park** . 2021, Elsevier.
3. *Organic bipolar transistors*. **hu-Jen Wang, Michael Sawatzki ,Ghader Darbandy, Felix Talnack, Jörn Vahland¹, Marc Malfois, Alexander Kloes², Stefan Mannsfeld, Hans Kleemann¹& Karl Leo,**. 2022, Nature.
4. *Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks*. **LEONHARD GRILL , MATTHEW DYER , LEIF LAFFERENTZ , MATS PERSSON , MAIKE V. PETERS AND STEFAN HECHT**. 2007, Nature.
5. *Micrometre-long covalent organic fibres by photoinitiated chain-growth radical polymerization on an alkali-halide surface*. **Franck Para¹, Franck Bocquet, Laurent Nony, Christian Loppacher , Michel Féron, Frédéric Cherioux , David Z. Gao, Filippo Federici Canova and Matthew B. Watkins** . Nature Chemistry.
6. *Frontiers of on-surface synthesis: From principles to applications*. **Qian Shena, Hong-Ying Gaoa, Harald Fuchsa**. 2017, Elsevier.
7. *Stable Poly(Para-Phenylene)s and their Application in Organic Light Emitting Devices*. **G.Grem, V.Martin,F.Meghdadi, C.Paar, J.Stampfl, J.Sturm, S.Tasch, G.Leising**. 1995, Elsevier.

8. *Electron transfer in poly(*p*-phenylene oligomers: effect of external electric field and application of Koopmans theorem.* **Xiang-Yuan Li , Xing-Shuo Tang, Fu-Cheng He.** 1999, Elsevier .

9. *Tunable Band Alignment with Unperturbed Carrier Mobility of On-Surface Synthesized Organic Semiconducting Wires.* **Andrea Basagni, Guillaume Vasseur, Carlo A. Pignedoli, Manuel Vilas-Varela, Diego Peña, Louis Nicolas, Lucia Vitali, Jorge Lobo-Checa, Dimas G. de Oteyza, Francesco Sedona, Maurizio Casarin, J. Enrique Ortega, and Mauro S.** : American Chemical society, 2016.

10. *Resolving Quinoid Structure in Poly(*para*-phenylene) Chains.* **Bingkai Yuan, Can Li, Yan Zhao, Oliver Gröning, Xieyu Zhou, Pengfei Zhang, DanDan Guan, Yaoyi Li, Hao Zheng, Canhua Liu, Yiyong Mai, Peinian Liu, Wei Ji, Jinfeng Jia, and Shiyong Wang.** 2020, Journal of American Society.

11. *Novel properties of graphene nanoribbons: a review.* **Pati, Sudipta Dutta and Swapan K.** 2010, Royal Society of Chemistry.

12. *Templating Effect of Different Low-Miller-Index Gold Surfaces on the Bottom-Up Growth of Graphene Nanoribbons.* **Francesco De Boni, Gabriel Merlin, Francesco Sedona, Stefano Casalini, Mir Masoud Seyyed Fakhrabadi, and Mauro Sambi.** 2021, ACS Applied Nano Material.

13. *On-Surface Synthesis and Evolution of Self-Assembled Poly(*p*-phenylene) Chains on Ag(111): A Joint Experimental and Theoretical Study.* **Francesco Sedona, Viktoria V. Ivanovskaya, Alberto Zobelli, Andrea Basagni, Stefano Casalini, Luciano Colazzo, Francesco De Boni, Mauro Sambi.** 2023, The Journal of Physical Chemistry, p. 392-402.

14. *On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology.* **Pascal Ruffieux, Shiyong Wang, Bo Yang, Carlos Sánchez-Sánchez¹, Jia Liu,**

Thomas Dienel , Leopold Talirz , Prashant Shinde¹ , Carlo A. Pignedoli, Daniele Passerone, Tim Dumslaff , Xinliang Feng, Klaus Müllen² & Roman Fasel. 2015, Nature Letters.

15. *Synthesis on inert surfaces.* **Lackinger, Markus.** 2021, Royal Society of Chemistry, p. 50,10020-100027.

16. *Bottom-up Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors.* **Patrick B. Bennett, Zahra Pedramrazi, Ali Madani , Yen-Chia Chen, Dimas G. de Oteyza, Chen Chen , Felix R. Fischer, Michael F. Crommie, Jeffrey Bokor** 2,6*. s.l. : Applied Physics , 2013.

17. *On-Surface Synthesis on Nonmetallic Substrates.* **Kewei Sun, Yuan Fang, and Lifeng Chi.** 2021, American Chemical Society.

18. *Soft 2D nanoarchitectonics.* **Katsuhiko Ariga, Shun Watanabe, Taizo Mori¹ and Jun Takeya.** 2018, NPG Asia Materials.

19. *On-Surface Covalent Linking of Organic Building Blocks on a Bulk Insulator.* **Markus Kittelmann, Philipp Rahe, Markus Nimmrich,[†] Christopher M. Hauke, Andre' Gourdon, and Angelika Kuhnle.** 2011, American Chemical Society.

20. *π-Band Dispersion along Conjugated Organic Nanowires Synthesized on a Metal Oxide Semiconductor.* **Guillaume Vasseur, Mikel Abadia, Luis A. Miccio, Jens BredeAran Garcia-Lekue, Dimas G. de Oteyza, Celia Rogero, Jorge Lobo-Checa, and J. Enrique Ortega.** 2016, JACS.

21. *Fluorine-programmed nanozipping to tailored nanographenes on rutile TiO₂ surfaces.* **M. Kolmer, R. Zuzak, A. K. Steiner, L. Zajac¹ , M. Engelund , S. Godlewski¹ , M. Szymonski¹ , K. Amsharov.** 2019, Science Nano material.

22. *photochemistry Highlights on On-Surface Synthesis*. **F. Palmino, C. Loppacher and F. Cherioux**. 2019, ChemPhysChem.
23. *Synthesis, surface modification, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*. **Wenhui Ling, Mingyu Wang** ., 2019, Journal of Material Research.
24. *Interaction of Water with FeO(111)/Pt(111): Environmental Effects and Influence of Oxygen*. **Franziska Ringleb, Yuichi Fujimori, Hui-Feng Wang, Hiroko Ariga, Esther Carrasco, Martin Sterrer, Hans-Joachim Freund,† Livia Giordano, Gianfranco Pacchioni, and Jacek Goniakowski**. 2011, JACS.
25. *Scanning tunneling spectroscopy of the Fe(001)-p(1 \times 1)O surface*. **F. Donati, P. Sessi, S. Achilli, A. Li Bassi, M. Passoni, C. S. Casari, C. E. Bottani, A. Brambilla, A. Picone, M. Finazzi, L. Duò, M. I. Trioni, and F. Ciccacci**. 2009, The American Physical Society.
26. *Room temperature magnetism of ordered porphyrin layers on Fe*. **M. S. Jagadeesh, A. Calloni, A. Brambilla, A. Picone, A. Lodesani, L. Duo, F. Ciccacci, M. Finazzi, and G. Bussetti**. 2019, Applied Physics Letters.
27. *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*. **Hisao Ishii, Kiyoshi Sugiyama, Eisuke Ito, and Kazuhiko Seki**. s.l. : Advanced Material , 1999.
28. *Advancing CMOS with Carbon Electronics* . **Kreupl, Franz**. 2014.
29. *Fundamental of Vacuum Technology*. **Umrath, Walter e Dr. Hermann Adam †, Alfred Bolz, Hermann Boy, Heinz Dohmen, Karl Gogol, Dr. Wolfgang Jorisch, Walter Mönning, Dr. Hans-Jürgen Mundinger, Hans-Dieter Otten, Willi Scheer, Helmut Seiger, Dr. Wolfgang Schwarz, Klaus Stepputat, Dieter Urban, Hei**. 2016, Leybold.

30. "Scanning tunneling microscopy". **Tersoff, J. Hansma, P.K.** 1987, Journal of Applied Physics.
31. *Observation of Atomic Corrugation on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy.* **Hallmark, V.M., Chiang, S. e Rabolt.** 1985, Physical review.
32. "Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. **Tersoff, J. Hamann D.R.** 1983, Physical review Letter.
33. "Theory of the scanning tunneling microscope". **Tersoff, J e Hamann, D.R.** 1985, Physical Review.
34. *The Scattering of electron by single cristal.* **Germer, L.H. e Davisson, C.** 1927, Nature.
35. *Low energy electron diffraction: theory and its application to determination of surface structure.* **Pendry, J.B.** 1974, Academic press.
36. *The 1981 Nobel Prize in Physics".* **Hollander, J.M e D.A., Shirley.** 1981, Science.
37. *Surface and Thin Film Analysis - A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications, Second Edition.* **Friedbacher, G. e Bubert, H.** 2011, Wiley.
38. *Surface Analysis – The Principal Techniques, Second Edition;.* **Vickerman, J.C e Gilmore, I.S.** 2009, Wiley.
39. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* **Moulder, J.F., et al.**

40. *Two-Dimensional Iron Oxide on Au(111): Growth Mechanism and Interfacial Properties*. **Yixuan Jiang, Saiyu Bu, Dechun Zhou, Xiaoguang Shi, Feng Pan, Qingmin Ji, and Tianchao Niu**. 2021, The Journal of Physical Chemistry.
41. *Properties of oxide thin films and their adsorption behavior studied by scanning tunneling microscopy and conductance spectroscopy*. **Nilius, Niklas**. 2009, Elsevier.
42. *Scanning Tunneling Microscopy Observations on the Reconstructed Au(111) Surface: Atomic Structure, Long-Range Superstructure, Rotational Domains, and Surface Defects*. **Barth, J. V., et al.** 1990, Phys. Rev. B.
43. *Nucleation and growth of Fe and FeO nanoparticles and films on Au(1 1 1)*. **Neetha a.Khan, Christofer Matragna**. 2007, Elsevier.
44. *Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds*. **A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger and N. S. McIntyre**. 2004, Wiley Inter Science.
45. *An Atomic-Scale View of the Oxidation and Reduction of Supported Ultrathin FeO Islands*. **Yijia Li, Kræn C. Adamsen, Lutz Lammich, Jeppe V. Lauritsen, and Stefan Wendt**. 2019, Acs.
46. *Polymorphic porous supramolecular networks mediated by halogen bonds on Ag(111)_w*. **Kyung-Hoon Chung, a Jihun Park, a Kye Yeop Kim, b Jong Keon Yoon, a Howon Kim, a Seungwu Han, b and Se-Jong Kahng**. 2011, Chem Comm, p. 47 11492-11494.
47. *Halogen Bonding in Two-Dimensional Crystal Engineering*. **Joan Teyssandier, Kunal S. Mali, and Steven De Feyte**. 2020, Wiley.

48. *Reactive metal–oxide interfaces: A microscopic view*. **A. Piconen, M. Riva, A. Brambilla, A. Calloni, G. Bussetti, M. Finazzi, F. Ciccacci, L. Duòn**. 2016, Surface science report.

49. *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*. **SHINJI YUASA¹, TARO NAGAHAMA, AKIO FUKUSHIMA, YOSHISHIGE SUZUKI¹ AND KOJI ANDO¹**. 2004, Nature Material.

50. *Structure and electronic properties of Zn-tetra-phenyl-porphyrin single- and multi-layers films grown on Fe(001)-p(1 × 1)O*. **Gianlorenzo Bussetti, Alberto Calloni, Matteo Celeri, Rossella Yivlialin, Marco Finazzi, Federico Bottegoni, Lamberto Duò, Franco Ciccacci**. 2016, Elsevier.

51. *Out-Of-Plane Metal Coordination for a True Solvent-Free Building with Molecular Bricks: Dodging the Surface Ligand Effect for On-Surface Vacuum Self-Assembly*. **Alessio Orbelli Biroli, Alberto Calloni, Alberto Bossi,* Madan S. Jagadeesh, Guglielmo Albani, Lamberto Duò, Franco Ciccacci, Andrea Goldoni, Alberto Verdini, Luca Schio, Luca Floreano, and Gianlorenzo Bussetti**. 2021, Advanced Functional Material.

52. *Local and long-range order of carbon impurities on Fe(100): Analysis of self-organization at a nanometer scale*. **G. Panaccione, J. Fujii, and I. Vobornik G. Trimarchi and N. Binggeli A. Goldoni and R. Larciprete G. Rossi**. 2006, The American Physical Society.

53. *Fe/MgO (001) single-crystal films for electron polarimetry*. **R. Bertacco, F. Ciccacci**. 1999, Elsevier.

54. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spettroscopy*. **Bomben, ohn F. Moulder William F. Stickle Peter E. Sobol Kenneth D**. 1992, Perkin-Helmer.

55. *Ultraviolet photoelectron spectroscopy: Practical aspects and best practices*. **Whitten, James E.** 2023, Elsevier.

56. *On-Surface Synthesis on Nonmetallic Substrates*. **Kewei Sun, Yuan Fang, and Lifeng Chi.** 2021, ACS materials letters, p. 56-63.

57. *Exchange bias of the interface spin system at the Fe/MgO interface*. **Y. Fan, K. J. Smith, G. Lupke¹, A. T. Hanbicki, R. Goswami, C. H. Li, H. B. Zhao³ and B. T. Jonker.** 2013, Nature Nanotechnology.

58. *Iron oxide surfaces*. **Parkinson, Gareth S.** 2016, Elsevier.

ACRONIMI

STM: Scanning Tunnelling Microscope

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

UPS: Uninterruptible Power Systems

LEED: Low Energy Electron Diffraction

AFM: Atomic Force Microscope

OLED: Organic Light-Emitting Diode

OBJT: Organic Bipolar Junction Transistor

OFET: Organic Field-Effect Transistor

OSS: On Surface Synthesis

TPP: Thiamine Pyrophosphate ?

ML: Mono Layer

UC: Ulman Coupling

PPP: Purchasing Power Parity

DFT: Density Functional Theory

STS: Scanning tunneling spectroscopy

OV: Over Layer

GNR: Graphen Nano Ribbons

BE: Binding Energy

DBTP: Di Bromo Ter Phenilyn

RT: Room Temperature

L: Langumuir

UHV: Ultra High Vacuum

TSP: Titanium Sublimation Pump

SPM: Scanning Probe Microscopy

DDP: Differenza Di Potenziale

MFP: Mean Free Path

ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

CCD: Charge-Coupled Device ?

HCP: Hexagonal Close Pack

FCC: Face centered cubic

FER: Field Emission Resonances

SA: Self Assembly

