

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN FISICA



TESI DI LAUREA TRIENNALE

**Polimerizzazione mono- e bidimensionale di
precursori molecolari supportati su superficie studiata
mediante STM**

Relatore: *Mauro Sambi*

Laureanda: *Ludovica Ferrari*

Anno Accademico 2014/2015

Sommario

1	Introduzione	2
2	La strumentazione	4
2.1	STM	4
2.2	LEED	8
2.3	XPS	12
3	Misure e risultati sperimentali	18
3.1	DBTP su Au (111)	19
3.2	DBT su Au (111)	22
4	Conclusioni	27
5	Bibliografia	28

1 Introduzione

Nel lavoro svolto in questa tesi, si è studiato il meccanismo di formazione di strutture molecolari ordinate (*graphene nanoribbons*, GNRs) partendo da precursori semplici quali 4,4''-Dibromo-Para-Terfenile (DBTP) e 5,11-Dibromo-Tetracene (DBT) in ambiente di ultra alto vuoto (UHV).

Recenti esperimenti dimostrano che è possibile realizzare GNRs attraverso due metodologie principali: mediante *top down* e *bottom up*. Le prime sfruttano l'impiego di diverse tecniche, come per esempio l'incisione tramite STM (*Scanning Tunnelling Microscopy*) della superficie di grafene al fine di creare delle strisce di materiale, o la crescita epitassiale di alcuni strati di grafene. In generale questa tecnica fornisce una geometria irregolare del bordo del GNR. Il secondo metodo consiste nel connettere tra loro precursori molecolari per formare strutture più grandi attraverso reazioni di sintesi chimica. Con questa tecnica si possono ricavare *graphene nanoribbons* (GNRs) con totale controllo sulla geometria dei bordi, sulle dimensioni delle strutture e, soprattutto, queste si possono isolare in singoli strati, impiegabili poi in diversi ambiti tecnologici ¹. La metodologia *bottom up* è quella utilizzata in questo lavoro di tesi, in cui si sfrutta la reazione di Ullmann, ovvero il *coupling* tra due fenili alogenati ottenuto mediante l'effetto catalizzante del substrato, che in questo caso è un monocristallo d'oro. La reazione è attivata attraverso trattamenti termici per la molecola DBTP, mentre per il DBT si è studiata l'attivazione fotochimica. Nel primo caso si ottengono come intermedio della reazione estese catene di poli-para-fenilene (*poly-para-phenylene*, PPP), attraverso oligomeri di varia lunghezza, e infine giungendo alla formazione di GNR, con un graduale aumento della temperatura. Nel secondo caso si è per il momento arrivati alla formazione di soli dimeri, nonostante la superstruttura risulti comunque molto ordinata.

La formazione del legame C-C previsto dalla reazione di Ullmann è il metodo più importante per formare strutture complesse a partire da semplici precursori e per questo motivo è il più utilizzato e studiato per superfici in ultra-alto vuoto (*ultra-high vacuum*, UHV). Una dimostrazione *step-by-step* della reazione fu svolta nel 2000 da Meyer et al. utilizzando iodobenzene su superficie di Cu (111) a basse temperature. In questo esperimento si utilizzò un impulso dato dalla punta STM per rompere il legame C-I e di nuovo lo STM in modalità di nanomanipolazione per unire i radicali così formati. Sebbene fosse un risultato di grande impatto conoscitivo, la reazione non si riusciva ad estendere a molte molecole. Molti furono gli esperimenti a seguire con altri precursori e altri materiali a fare da substrato. Proprio la natura del substrato metallico si rivelò essere di estrema importanza per il numero di legami C-C che si riuscivano a creare. In particolare si notò che oro e argento permettono una migliore diffusione superficiale rispetto al rame². L'oro presenta inoltre il vantaggio di interagire più debolmente con gli atomi di alogeno una volta scissi dal precursore organico, facilitando così il suo desorbimento, quindi riducendo il suo effetto di disturbo alla libera diffusione superficiale dei radicali organici che devono incontrarsi per formare tra loro il legame diretto C-C.

La caratterizzazione della struttura superficiale è stata studiata mediante diverse tecniche.

Essenziale in questo campo è possedere la capacità di risoluzione molecolare e sub-molecolare. La tecnica di *Scanning Tunnelling Microscopy* (STM) consente di ottenere informazioni sull'ordine superficiale e monitorare in tempo reale le eventuali trasformazioni della nanostruttura, fornendo, di fatto, l'immagine della superficie su scale nanometriche. Per comprendere quale sia la periodicità reticolare del selvedge (con questo termine s'intende l'insieme di *overlayer* e primi strati atomici del substrato) si è adoperata la tecnica di *Low Electron Energy Diffraction* (LEED). Infine per verificare la natura degli elementi presenti sulla superficie del campione, per determinarne quantitativamente la composizione, nonché per individuare il tipo di legame tra di essi, si è ricorsi alla spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS).

Il lavoro di ricerca s'inserisce in un contesto più ampio: il tentativo di sviluppo dell'elettronica molecolare attraverso l'impiego di polimeri bidimensionali simil-grafenici estesi e ordinati a livello atomico. Quando, infatti, ci si rese conto che la tecnologia basata sul silicio cominciava a presentare dei limiti, si cercarono nuovi materiali candidati a rimpiazzarlo; fra questi il grafene sembrò essere una delle soluzioni migliori. Questo materiale presenta ottime caratteristiche come conduttore: se le impurità nella struttura sono limitate, la concentrazione di portatori di carica può raggiungere valori elevatissimi ($n > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) e la loro mobilità μ può superare il valore di $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente. È proprio a causa dell'elevata mobilità di carica che il grafene trova impiego per esempio nei *ballistic transistors* a temperatura ambiente, i quali arrivano ad operare alle frequenze dei THz³.

Un'altra caratteristica del grafene riguarda la natura particolare dei suoi portatori di carica: essi simulano il comportamento di particelle relativistiche e sono perciò meglio descritte dall'equazione di Dirac, piuttosto che di Schrödinger. Più precisamente questi sono fermioni di Dirac privi di massa, pensabili come elettroni che hanno perso la loro massa residua o come neutrini che hanno acquisito una carica e . Di conseguenza il grafene è anche molto interessante non solo per applicazioni ma per studi di scienza di base³.

Tuttavia, l'assenza di un band-gap nel grafene esteso, che è necessario alla sua implementazione in dispositivi di tipo FET (field effect transistor) e in catalisi, ha stimolato la ricerca sulla produzione per via chimica di strutture grafeniche difettuali, da cui l'interesse per la sintesi bottom-up di GNRs.

Questa tesi è così organizzata:

Nel Capitolo 2 vengono descritte le tecniche sperimentali utilizzate; nel Capitolo 3 vengono illustrati e commentati concisamente i risultati ottenuti; infine il Capitolo 4 riassume le principali conclusioni e accenna alle prospettive future.

2 La Strumentazione

2.1 STM

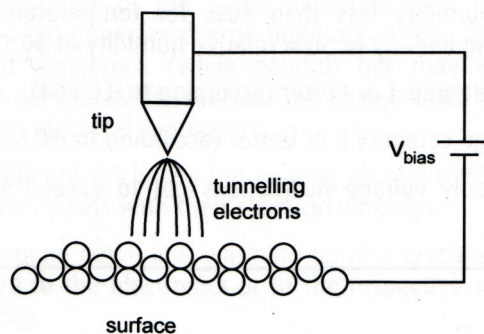
La famiglia di tecniche che permettono di mappare la superficie dei solidi con risoluzione atomica è costituita dalle SPM (*Scanning Probe Microscopies*); con esse è possibile osservare non solo la struttura cristallina della superficie ma anche difetti locali e adsorbati non ordinati a lungo raggio.

Il primo utilizzo di questa tecnica risale all'inizio degli anni Ottanta del secolo scorso, quando G. Binnig e H. Rohrer inventarono lo Scanning Tunneling Microscope (STM), un tipo di SPM basato sul fenomeno quantistico dell'effetto tunnel.⁴ Questa è la tecnica principale utilizzata nel lavoro di tesi.

Lo strumento è posizionato in UHV ed è composto essenzialmente da una punta metallica, idealmente terminante con un solo atomo, e da una superficie, metallica anch'essa, posizionata a meno di 1 nm dalla punta e scansionata da quest'ultima⁵ (figura 2.1.1).

Una differenza di potenziale tra questi due oggetti provoca un flusso di elettroni da un metallo all'altro attraverso la barriera isolante (vuoto); si instaura in questo modo una corrente di tunneling molto debole (dai pA ai nA)⁶.

La corrente scorre dall'ultimo atomo della punta ad ogni atomo della superficie, permettendo in questo modo una risoluzione atomica se la punta termina idealmente con un singolo atomo.

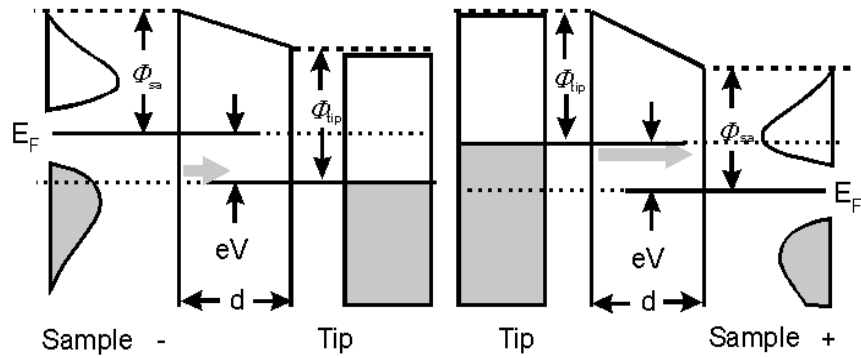


2.1.1 Schema semplificato dell' STM

La differenza di potenziale tra punta e campione può essere applicata in due modi diversi e cioè polarizzando negativamente o positivamente il campione rispetto alla punta (figura 2.1.2)⁷.

Nel primo caso alcuni stati occupati del campione sono portati ad un livello energetico superiore rispetto a quelli della punta. In questo caso gli elettroni che producono la corrente di tunneling fluiscono dal campione alla punta. Degli stati occupati, solo quelli con energia tra E_F e $V_{applicato}$ contribuiscono al fenomeno quantistico. Spostando la punta lungo la superficie si ottiene così una mappa degli *stati occupati* del sistema in tale intervallo di potenziale.

Nel secondo caso il bias applicato fa in modo che il campione sia polarizzato positivamente rispetto alla punta; in questo modo esistono stati pieni della punta che possiedono energia maggiore di stati vuoti del campione. Gli elettroni fluiscono dunque dalla punta al campione e si ottiene una mappatura spaziale degli *stati non occupati* del campione.



2.1.2 Corrente di tunneling schematizzata nei due casi in cui fluisce dal campione alla punta (con bias positivo applicato alla punta) a sinistra e dalla punta al campione (con bias negativo applicato alla punta) a destra.

2.1.1 La corrente di tunneling⁸

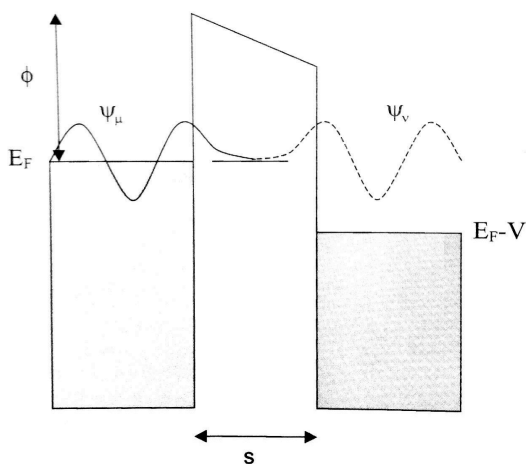
In accordo con la meccanica quantistica, una particella con energia E e massa m può oltrepassare una barriera di potenziale $\phi > E$ (figura 2.1.3). Nella regione classicamente proibita la sua funzione d'onda sarà $\psi(z) = \psi(0) \exp\left(-\frac{\sqrt{2m(\phi-E)}z}{\hbar}\right)$.

Da qui è possibile calcolare la corrente di tunneling⁹

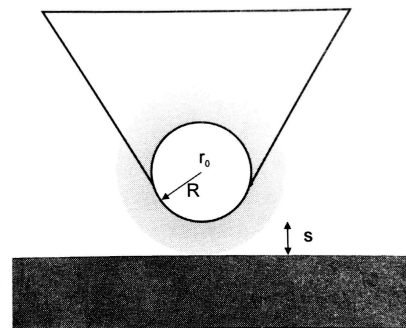
$$I_t \propto V \rho_s(E_F) \exp\left(-2 \frac{\sqrt{2m(\phi-E)}z}{\hbar}\right)$$

con $\rho_s(E_F)$ densità degli stati del campione al livello di Fermi.

Quanto appena detto è valido in una dimensione, ma in STM si è in presenza di una geometria tridimensionale. Si introduce dunque il modello di Tersoff e Hamann⁶, i quali mostrarono che l'equazione sopra per I_t è valida in tre dimensioni se si approssima la funzione d'onda della punta a quella di una sfera. $\rho_s(E_F)$ rappresenta a questo punto la densità locale di stati del campione ad una distanza $s+R$ (con s e R come in figura 2.1.4).



2.1.3 Barriera di potenziale tra punta e campione⁸



2.1.4 Approssimazione della punta di Tersoff e Hamann⁸

Usando queste assunzioni si ottiene

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eV + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \rho_s(E_F - eV + \epsilon) \rho_t(E_F + \epsilon) M^2 d\epsilon$$

dove $f(E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/k_B T}}$ è la funzione di Fermi, ρ_t e ρ_s sono le densità degli stati della punta e del campione, e è la carica dell'elettrone, ϵ è la variabile d'integrazione. L'elemento di matrice M è invece dato da

$$M = \frac{\hbar}{2m} \int_{\text{superficie tra gli elettrodi}} \left(\psi_s^* \frac{\partial \psi_t}{\partial z} - \psi_s \frac{\partial \psi_t^*}{\partial z} \right) dS$$

con ψ_s e ψ_t funzioni d'onda del campione e della punta. A bassi voltaggi l'equazione per la corrente si approssima:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_s(E_F - eV + \epsilon) \rho_t(E_F + \epsilon) M^2 d\epsilon$$

Infine, nel caso la densità degli stati superficiali della punta sia costante, si ottiene

$$I_t \propto V \rho_s(E_F - eV)$$

ovvero la corrente di tunneling dipende unicamente dalla densità degli stati del campione. Da questa relazione è possibile ottenere la corrente in funzione del bias applicato: la tecnica STM permette dunque di fare spettroscopia.

2.1.2 Modalità di utilizzo dell' STM ^{7,8}

I modi in cui si può impiegare questa tecnica sono molteplici.

Uno di questi è la *modalità a corrente costante* in cui la punta non si muove solo lateralmente, per scansionare vari punti della superficie, ma anche verticalmente per mantenere appunto costante la corrente. Come già detto nella trattazione sulla corrente di tunneling, I_t dipende esponenzialmente dalla distanza z tra punta e campione. Affinché I sia costante, occorre controllare z che può essere diversa nei vari punti scansionati (a causa per esempio della corrugazione superficiale). Ciò che controlla il valore di z è un piezoelettrico montato sulla base della punta che ne regola l'estensione in direzione verticale: questo materiale si allunga o accorcia in base alla tensione che gli si applica. Tale tensione è fornita da un circuito di feedback: il segnale in uscita di corrente di tunneling viene amplificato e va ad alimentare lo stesso z -piezo in modo che la corrente misurata resti sempre la stessa.

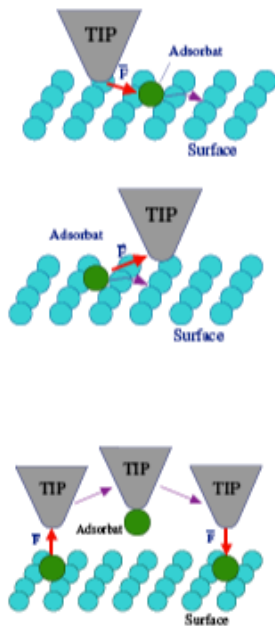
La *modalità ad altezza costante* mantiene il valore di z fisso e registra le variazioni di I_t mentre la punta si sposta lateralmente sul campione scansionandolo.

Questa modalità è più rapida della precedente perché non esiste il meccanismo di feedback, ma risulta avere una risoluzione minore e presenta il rischio di collisioni con la superficie.

La *modalità spettroscopica*, chiamata STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) consiste nel fare spettroscopia come già accennato nel paragrafo 2.3.1. Disattivando il circuito di feedback, si esegue una scansione del potenziale della punta da valori negativi a valori positivi in un intervallo di pochi eV centrato su E_F e si misura la corrente di tunneling risultante: si ottiene una curva $I(V)$, la cui derivata rispetto al potenziale è proporzionale alla densità locale degli stati pieni (range di potenziale negativo) e vuoti (range positivo) del campione nel punto di

misura.

Esiste infine un ultimo utilizzo: la *modalità di nanomanipolazione*¹⁰⁻¹² ovvero è possibile spostare fisicamente gli atomi uno ad uno da una posizione ad un'altra della superficie (figura 2.1.5).



2.1.5 STM in modalità di nanomanipolazione

Per farlo esistono due modi: di non contatto (spinta e trascinamento) e di contatto (verticale).

Con il primo si sceglie un potenziale negativo tale da spingere l'atomo in questione sulla superficie avvicinando la punta. È importante che la temperatura sia relativamente bassa (~7K) affinché l'atomo si fermi nella buca di potenziale finale voluta. Il secondo modo sfrutta la forza di attrazione tra atomo e punta (potenziale positivo): questa lo trascina fino alla posizione finale.

L'ultimo modo prevede il distacco netto dell'atomo dalla superficie. Questo si posiziona sulla punta che si sposta nel luogo d'interesse per poi rilasciarlo sulla superficie. Il tutto si ottiene agendo con impulsi di potenziale positivi o negativi a seconda che la punta voglia attrarre o respingere l'atomo.

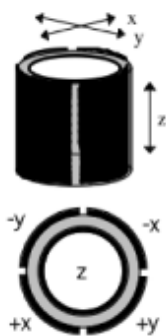
2.1.3 Aspetti strumentali

In questa tecnica è necessario che la distanza della punta dal campione e il movimento laterale della stessa sulla superficie siano controllati in modo accurato e preciso.

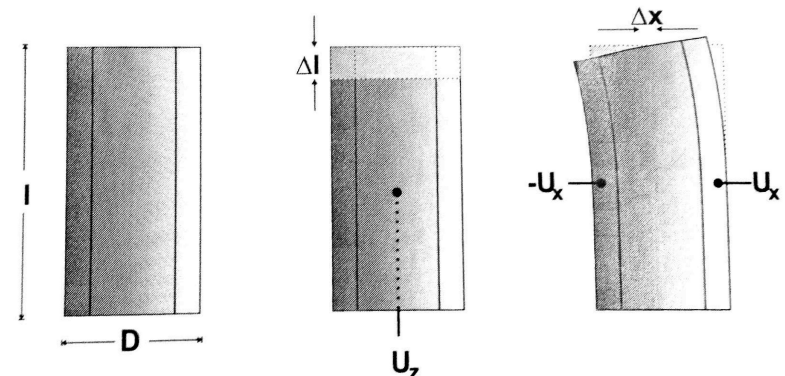
Per questo motivo la punta è collegata ad un cilindro di materiale piezoelettrico, che ne controlla il movimento nelle tre direzioni (figura 2.1.6). Come già accennato nel paragrafo precedente, i materiali piezoelettrici modificano la loro estensione in seguito alla presenza di un campo elettrico, secondo la seguente relazione:

$$\frac{\Delta l}{l} = d_{31}E$$

ove il termine a sinistra è la variazione relativa in lunghezza, d_{31} è il coefficiente piezoelettrico ed E è il campo applicato lungo la barra.



2.1.6 Tubo piezoelettrico a cilindri concentrici



2.1.7 Potenziali applicati a elettrodi diversi nel piezoelettrico provocano estensioni in direzioni diverse: a sinistra lo stato iniziale, al centro si ha un'estensione verticale, a destra un'estensione laterale.⁸

Applicando una differenza di potenziale uguale, ma opposta, ai due elettrodi opposti del tubo, si ottiene un'inclinazione laterale pari a $\Delta x = \frac{2\sqrt{2}d_{31}l^2U_x}{\pi Dh}$, dove D è il diametro medio del tubo, h

è il suo spessore, l è la sua lunghezza e Δx l'estensione in x dovuta alla differenza di potenziale U_x applicata¹³. Per ottenere un allungamento verticale è sufficiente utilizzare un singolo elettrodo posto al centro del tubo, (figura 2.1.7). In questo caso si avrà $\Delta l = \frac{d_{31}lU_z}{h}$.

Un altro aspetto da considerare allo scopo di fare misure precise è l'isolamento vibrazionale. Avendo una risoluzione di 0,1 Å lungo z e di 1 Å lungo x, y , occorre eliminare il problema di vibrazioni che possono peggiorare tale risoluzione. A questo fine tutto il sistema di scanning è sospeso con quattro molle e la testa di misura così sospesa è ulteriormente stabilizzata da un meccanismo di correnti di smorzamento. Questo sistema consiste in un anello di placche in rame alla base del sistema di scanning, tra le quali si interpongono magneti permanenti.

2.2 LEED¹⁴⁻¹⁶

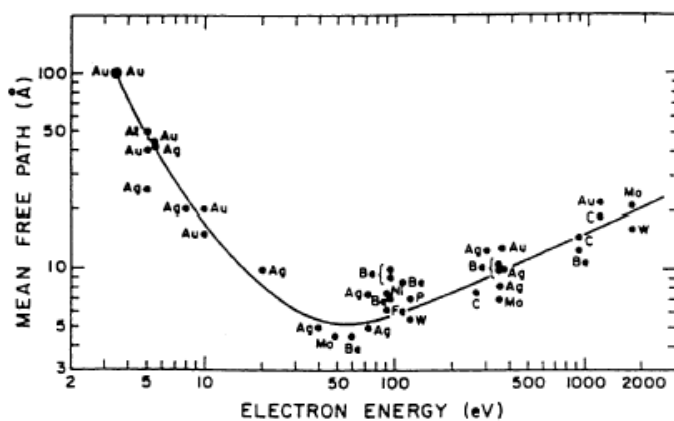
La diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED, *Low Electron Energy Diffraction*) è il metodo standard per determinare la struttura di superficie di un cristallo, sfruttando la diffrazione su di esso di elettroni a bassa energia.

Ideato nel 1927 da Davisson e Germer¹⁷, questo metodo fu uno dei primi esperimenti a dimostrare la natura ondulatoria dell'elettrone secondo quanto già formulato da De Broglie¹⁸. La scelta di usare elettroni piuttosto che fotoni, deriva dal fatto che i primi sono molto meno penetranti dei secondi. Gli elettroni, infatti, interagiscono molto di più con la materia e hanno quindi un cammino libero medio (λ) molto breve. In questo modo viene aumentata la sensibilità superficiale poiché si riescono a studiare solo i primi strati del cristallo. Esiste una curva universale mostrata in figura 2.2.1 nella quale viene riportato il cammino libero medio in funzione dell'energia elettronica per vari atomi. Per una maggiore sensibilità superficiale è opportuno usare gli elettroni con energia intorno a 50, 100 eV (in prossimità del minimo della curva).

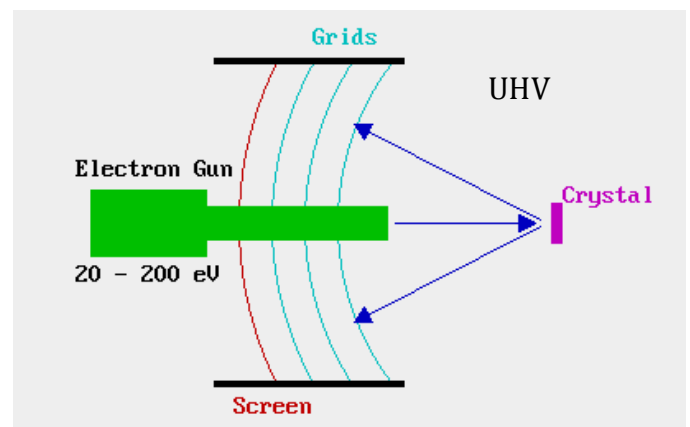
Un altro vantaggio nel non utilizzare fotoni deriva, come vedremo in seguito, dalla necessità di variare la lunghezza d'onda delle particelle incidenti: risulta molto più semplice gestire l'energia di un fascio elettronico piuttosto che quella di uno fotonico.

La scelta di utilizzare basse energie è legata invece alla necessità di ottenere lunghezze d'onda minori o uguali alla distanza interatomica. In base alla relazione di De Broglie¹⁸ questo comporta che, per avere $\lambda \sim 2,5 \text{ \AA}$, l'energia elettronica sia $E \sim 20 \text{ eV}$.

Per mettere in pratica la diffrazione si utilizza l'apparato mostrato in figura 2.2.2.



2.2.1 Curva universale $\lambda(E)$



2.2.2 Apparato sperimentale per LEED

La sorgente è costituita da un cannone elettronico (*ion gun*) che focalizza il fascio di elettroni di energia variabile (tra i 20 e 200 eV) sul campione, in direzione perpendicolare allo stesso. Solo gli elettroni che subiscono un urto elastico col campione sono d'interesse poiché forniscono informazioni sulla struttura ordinata del cristallo. Questi ultimi, in seguito al backscattering, arrivano ad uno schermo fluorescente sul quale formano un pattern periodico fatto di punti luminosi.

Gli elettroni che penetrano oltre i primi due, tre strati atomici subiscono urti anelastici e nel tornare verso lo schermo perdono parte della loro energia. Per questo motivo perdono la relazione di fase con gli elettroni retrodiffusi elasticamente e dunque non contengono informazione sulla struttura della superficie e vanno perciò fermati, riducendo in questo modo il rumore di fondo e aumentando la sensibilità 2D. Per far ciò una griglia, con potenziale negativo di poco inferiore all'energia cinetica degli elettroni elastici, è posizionata tra lo schermo e il cristallo. Le successive griglie, poste in progressione verso lo schermo, servono invece ad accelerare gli elettroni rimasti per produrre collisioni ad alta energia con lo schermo fluorescente.

L'intera strumentazione è posta in una camera ad ultra alto vuoto (*Ultra High Vacuum, UHV*) ($P \sim 10^{-10}$ mbar). Questa scelta è importante per due motivi: per prima cosa si evita che particelle di gas residuo presenti in camera si adsorbano sulla superficie, contaminandola. In secondo luogo si evita che il fascio elettronico venga attenuato.

2.2.2 Cenni di teoria della diffrazione

Il pattern di diffrazione che compare sullo schermo del LEED è determinato di fatto dalla dimensione e dalla forma della cella unitaria della superficie in analisi, considerata in prima approssimazione rigorosamente bidimensionale (*monolayer*). L'insieme dei punti luminosi rappresenta il reticolo reciproco associato alla superficie, dal quale è possibile risalire a quello reale grazie a semplici relazioni matematiche.

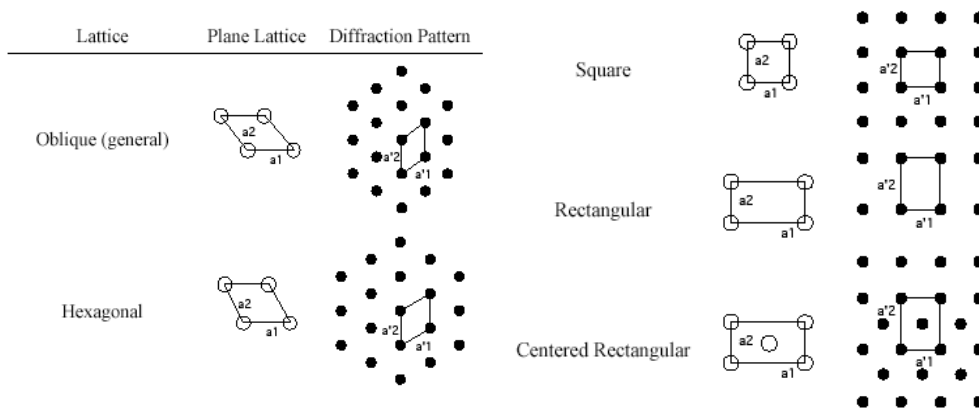
In generale, un reticolo in 2D può essere descritto da una cella unitaria definita da due vettori \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , detti vettori di base¹⁹. Tali vettori definiscono un parallelogramma dal quale, per traslazione mediante multipli interi dei vettori di base stessi, è possibile ricostruire l'intera superficie. Nello spazio reciproco esistono i corrispondenti vettori di base \mathbf{a}_1^* e \mathbf{a}_2^* legati agli altri dalle relazioni seguenti.

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{a}}_1^* &= 2\pi \frac{\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{n}}}{\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot (\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{n}})} \\ \bar{\mathbf{a}}_2^* &= 2\pi \frac{\bar{\mathbf{n}} \times \bar{\mathbf{a}}_1}{\bar{\mathbf{a}}_2 \cdot (\bar{\mathbf{n}} \times \bar{\mathbf{a}}_1)}\end{aligned}$$

dove $\bar{\mathbf{n}}$ è vettore normale alla superficie.
Inoltre deve sempre valere la relazione

$$\bar{\mathbf{a}}_i^* \cdot \bar{\mathbf{a}}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Con le equazioni appena scritte è possibile, partendo da un pattern di diffrazione (o reticolo reciproco), ottenere quello diretto, qualsiasi sia il reticolo di Bravais bidimensionale (immagine 2.2.3).

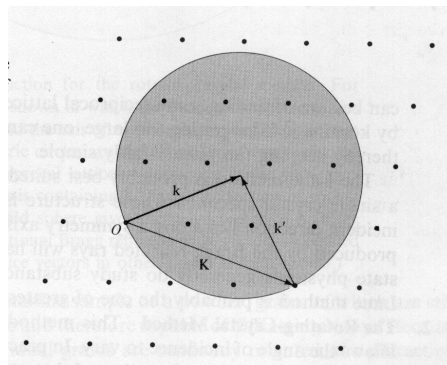


2.2.3 Reticoli di Bravais in 2D

2.2.3 La sfera di Ewald e la teoria cinematica dello scattering elettronico

La sfera di Ewald, nel caso generale di diffrazione fotonica su cristalli 3D, è una costruzione che consente di visualizzare spazialmente le direzioni in cui si verificano le condizioni di interferenza costruttiva in seguito a diffrazione^{20,21}.

Per costruirla è necessario scegliere un'origine e da essa orientare il vettore \mathbf{k} che rappresenta il vettore d'onda della radiazione incidente, nonché il raggio della sfera. Se il vettore \mathbf{k}' (vettore dell'onda diffusa) ha origine da un punto del reticolo reciproco che appartiene alla superficie della sfera, allora si ha interferenza costruttiva, cioè, in altre parole, quando la differenza tra \mathbf{k} e \mathbf{k}' è un vettore \mathbf{K} del reticolo reciproco (figura 2.2.4).



2.2.4 Sfera di Ewald con condizione di interferenza costruttiva

Le condizioni di diffrazione di Laue²² da cristalli 3D sono dunque:

$$\overline{k^2} = \overline{k'^2}$$

$$\overline{K} = \overline{k} - \overline{k'}$$

ed è facile verificare che tale condizione è realizzata da piani cristallografici per cui:

$$\overline{K}_{hkl} \perp (hkl)$$

Per ottenere queste condizioni si può per esempio variare il vettore \mathbf{k} (cioè il raggio della sfera) in modo da intercettare via via punti diversi del reticolo. Per farlo è necessario modificare la lunghezza d'onda della luce incidente con continuità servendosi per esempio di un sincrotrone.

Un altro modo è di ruotare il cristallo a direzione d'incidenza dei raggi X fissa, cercando di ottenere le condizioni sopra dette (metodo del cristallo rotante).

Infine si può utilizzare un campione policristallino (ad esempio polveri costituite da cristalliti di dimensioni grandi rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione) in modo da realizzare contemporaneamente le condizioni d'interferenza costruttiva relative a diverse orientazioni del cristallo.

Nel nostro caso il cristallo in esame è considerato bidimensionale, per cui la trattazione sulla sfera di Ewald va riadattata.

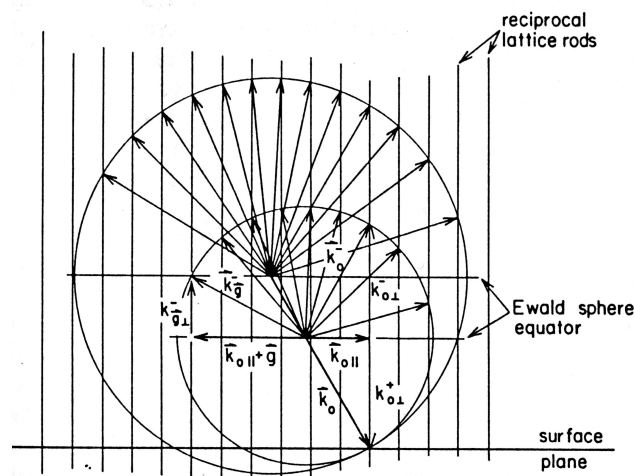
Se si assottiglia il cristallo in una direzione fino a ridurla a zero, il risultato è che gli spot di diffrazione diventano linee perpendicolari alla superficie (*reciprocal lattice rods*). Infatti, se con piani infiniti in 3D si ottenevano punti definiti, portando a zero una dimensione nel reticolo diretto, nel reticolo reciproco si avrà una linea continua¹⁴.

Le condizioni d'interferenza costruttiva sono

$$\overline{k}^2 = \overline{k'}^2$$

$$\overline{K}_{\parallel} = \overline{k'}_{\parallel} - \overline{k}_{\parallel} = \overline{g}_{hk}$$

Questo significa che \mathbf{K} può terminare su un qualsiasi punto dei rods, poiché la componente perpendicolare di \mathbf{K} non si conserva. La cosa interessante nel caso di diffrazione elettronica è che è sufficiente cambiare l'energia cinetica degli elettroni per ottenere una variazione di $|\mathbf{k}|$. In particolare, aumentando l'energia, il raggio della sfera aumenta, gli spot si avvicinano al centro dello schermo, la cella reciproca appare più piccola ed è possibile vedere ordini di diffrazione successivi (cioè altre intersezioni tra rods e sfera) come in figura 2.2.5.



2.2.5 Sfera di Ewald 2D nel caso di due diverse energie cinetiche dell'elettrone

2.2.4 Superstrutture di superficie^{14,15}

L'interesse maggiore di questa tecnica consiste nella possibilità di trarre informazioni sulle superstrutture dovute a ricostruzioni di superficie, causate anche dalla presenza di adsorbati molecolari ordinati a lungo raggio, che modificano la periodicità nel piano della superficie rispetto a quella di bulk. Tali superstrutture sono descritte dalla matrice $M_{2 \times 2}$ per cui

$$\overline{b} = M \overline{a}$$

ove \overline{b} rappresenta la coppia di vettori di base dell'overlay e \overline{a} quelli del substrato.

Si dimostra che una relazione formalmente identica è mantenuta per lo spazio reciproco e vale perciò

$$\overline{b^*} = M^* \overline{a^*}$$

Gli elementi della matrice M^* sono dedotti dal pattern LEED sperimentale; per passare alla matrice reale si utilizza la relazione

$$M = (\overline{M^*})^{-1}$$

Se tutti gli elementi della matrice M sono interi, si è in presenza di una struttura dell'overlay commensurata, ovvero ogni adsorbato occupa lo stesso sito locale sulla superficie del substrato. Se sono numeri razionali significa che l'overlay forma un reticolo di coincidenza, con una varietà di siti di adsorbimento locali dell'adsorbato, che tuttavia si ripetono con regolarità. Infine, se gli elementi di matrice sono irrazionali, non esiste periodicità comune tra overlay e struttura.

Il LEED è inoltre sensibile ai domini diversamente orientati sulla superficie; il pattern finale sarà la somma dei pattern di diffrazione di tutti i domini presenti.

2.3 XPS

La tecnica di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) si basa sull'effetto fotoelettrico utilizzando una sorgente di raggi X che provoca l'emissione di elettroni di cui si misura l'energia cinetica²³.

Il principio fisico di base è il seguente: un fotone con energia sufficiente viene assorbito da un atomo presente sul campione il quale può emettere un elettrone. Analizzando lo spettro energetico degli elettroni emessi si è in grado di comprendere il tipo di elemento presente sul substrato in esame e la quantità della specie stessa in percentuale.

L'elettrone emesso è chiamato fotoelettrone e la sua energia è ricavabile dalla legge di conservazione dell'energia come segue

$$E_k = h\nu - E_B$$

dove $h\nu$ è l'energia del fotone incidente, mentre E_B è l'energia di legame dell'elettrone fotoemesso. Se quest'ultimo è emesso da un solido l'espressione diventa

$$E_k = h\nu - E_B - \phi$$

con ϕ che rappresenta la funzione lavoro, ovvero la differenza tra l'energia di Fermi e l'energia del livello di vuoto, poiché le energie di legame sono riferite all'energia di Fermi.

La posizione dei picchi nello spettro ci suggerisce le shell da cui vengono emessi i fotoelettroni e da ciò si è in grado di risalire alle specie presenti tramite un confronto con i dati tabulati.

In seguito all'emissione di un fotoelettrone il sistema rilassa mediante due processi competitivi: l'emissione di fluorescenza e l'emissione Auger.

La fluorescenza è dovuta al rilassamento di un secondo elettrone da una shell più esterna a colmare la lacuna lasciata da quello espulso. Rilassando, il secondo elettrone libera energia sotto forma di fotone.

Anche nell'emissione Auger il secondo elettrone va a colmare la lacuna primaria, ma la sua energia di rilassamento viene ceduta a un terzo elettrone il quale viene espulso²⁴ (figura 2.3.1). L'energia cinetica dell'elettrone Auger è

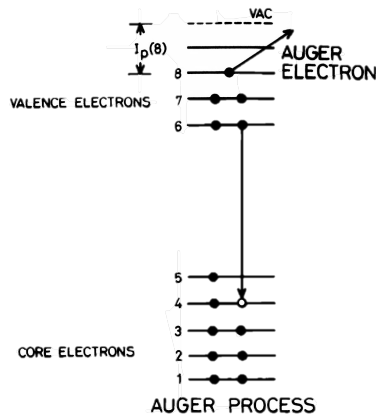
$$E_{k,Auger} = E(K) - E(L_2) - E(L_3)$$

dove $E(K)$ è l'energia di legame del primo livello dell'elettrone che è fotoemesso, $E(L_2)$ del secondo elettrone che rilassa, $E(L_3)$ del terzo elettrone che viene espulso. Come si può notare nella formula non compare l'energia cinetica del fotone iniziale: questo significa che $E_{k,Auger}$ è

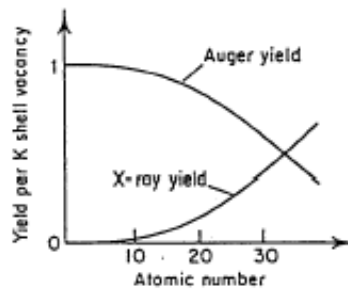
indipendente da questo parametro ed è legata unicamente alla struttura elettronica dell'atomo che viene eccitato.

Distinguere nello spettro i picchi Auger da quelli fotoelettrici diventa dunque importante, ed è per questo motivo che si utilizza una sorgente a doppio anodo: cambiando l'energia del fotone incidente si ottiene una variazione di E_k del fotoelettrone ma non dell' $E_{k,Auger}$. In questo modo i due tipi di emissione vengono facilmente distinti.

È utile inoltre ricordare che l'emissione Auger prevale sulla fluorescenza a bassi numeri atomici come mostrato in figura 2.3.2.



2.3.1 Emissione Auger



2.3.2 Dipendenza della resa Auger e di fluorescenza dal numero atomico ²³

2.3.1 Lo strumento e l'acquisizione di uno spettro

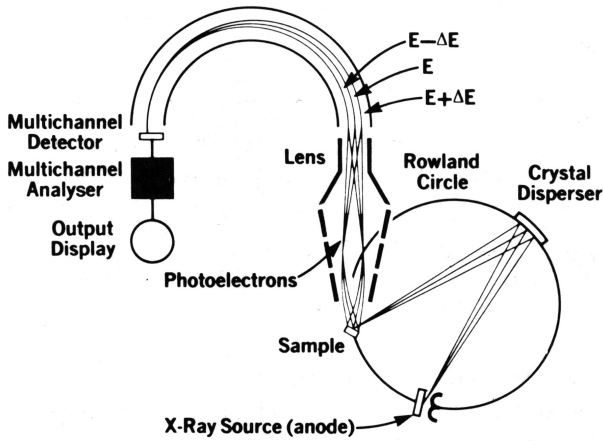
L'apparato strumentale, si trova in una camera UHV, dove sono posizionati la sorgente, il campione, il sistema di lenti elettrostatiche, l'analizzatore e il detector²⁵ (figura 2.3.3). La bassa pressione è necessaria per tener pulito il campione (evitando adsorbimenti non previsti), ed evitare l'attenuazione del segnale fotoelettronico per scattering col gas residuo.

La sorgente è usualmente un doppio anodo di Al e Mg, ingegnerizzato in modo da poter eccitare selettivamente l'emissione da uno solo di essi. A fianco agli anodi vi sono due filamenti incandescenti dai quali sono prodotti elettroni per effetto termoionico che vanno a collidere su uno dei due anodi (figura 2.3.4). I livelli del core eccitati sono:

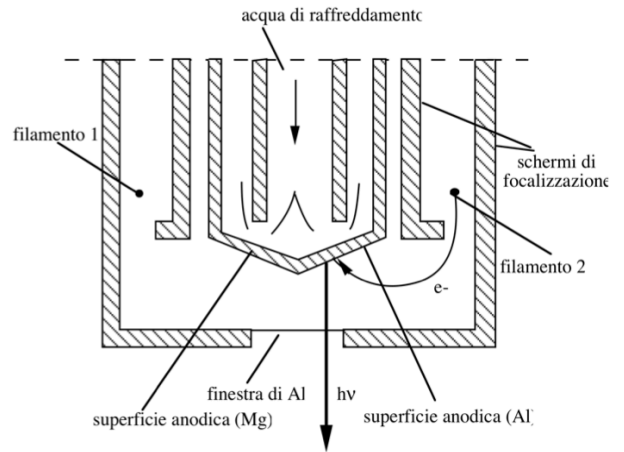
Al	$k\alpha$	1486,6 eV
Mg	$k\alpha$	1253,6 eV

Queste sono le righe a intensità maggiore, ma non sono le uniche risultanti da questa eccitazione anodica: per far sì che l'analisi sia quanto più accurata possibile, è necessario usare un monocromatore a cristallo che lasci emergere fotoni provenienti solamente dai livelli $k\alpha$.

Il sito della sorgente è infine raffreddato dall'azione dell'acqua che, scorrendo nel tubo vicino agli anodi, impedisce la fusione di questi ultimi.



2.3.3 Apparato strumentale per l' XPS²³

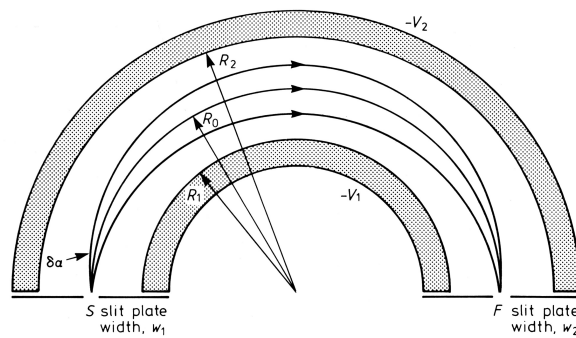


2.3.4 La sorgente ²³

Una volta prodotti, i raggi X vengono focalizzati verso il campione dove avvengono i processi fisici sopra descritti. Un analizzatore raccoglie gli elettroni prodotti separandoli per energia e li convoglia verso il detector, dove il segnale viene convertito in digitale.

La struttura dell'analizzatore è particolare (figura 2.3.5): si tratta di due emisferi concentrici posti a potenziale diverso, CHA (*Concentric Hemispherical Analyser*). All'emisfero interno (R_1) corrisponde $-V_1$, a quello esterno (R_2) corrisponde $-V_2$, con $V_2 > V_1$. In questo modo l'elettrone in ingresso risente di una forza che, per costruzione, lo costringe su un'orbita circolare con raggio dipendente dall'energia posseduta. Segue che solo gli elettroni con energia $E = eV_0$ (dove $V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0}$ e R_0 è il raggio medio) percorrono l'intero analizzatore arrivando al detector senza urtare sulle pareti.

In particolare, variando la differenza di potenziale tra i due emisferi, è possibile analizzare energie via via diverse, ottenendo in questo modo uno spettro Intensità vs Energia.



2.3.5 Analizzatore CHA²³

Nella situazione reale bisogna però tener conto della risoluzione strumentale, che in questo caso si manifesta nell'allargamento dei picchi spettrali e che dipende da alcuni fattori:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = 0,63 \frac{\omega_A}{R_0}$$

La formula esprime la larghezza del picco a metà altezza in relazione ad un'energia E_0 costante e, come si nota, essa dipende dalla larghezza del foro in entrata dell'analizzatore (ω_A)

e dal raggio di curvatura medio (R_0). Una volta fissati questi due parametri geometrici, il membro a destra dell'equazione risulta costante; abbassando l'energia degli elettroni, E_0 , si ottiene dunque una migliore risoluzione strumentale (picchi più stretti). Oltre alla risoluzione strumentale occorre valutare anche una risoluzione intrinseca derivante dal principio d'indeterminazione di Heisenberg per cui

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

La larghezza del picco è dunque correlata al tempo di vita medio dello stato; l'elettrone di un livello molto profondo, per esempio, impiega poco tempo a rilassare producendo così un picco relativo largo.

Ecco il motivo per cui, a parità di condizioni strumentali, lo spettro risulta composto da picchi a larghezza crescente in funzione dell'energia di legame.

La risoluzione intrinseca non si può modificare, quella strumentale è migliorabile per esempio abbassando l'energia cinetica con cui gli elettroni attraversano l'analizzatore. Essi vengono pertanto rallentati in ingresso fino alla Pass Energy (PE) grazie al piatto di Herzog, posto prima dell'elemento dispersivo, a potenziale negativo. La differenza di potenziale tra gli emisferi è mantenuta costante e bassa (~ 20 eV = PE) mentre il potenziale negativo al piatto viene modificato fino ad abbassare E_k dell'elettrone alla Pass Energy. Così facendo, si raccoglie solo il segnale degli elettroni ad una determinata energia (quelli che riescono a percorrere tutta la curva), che si ricalcola banalmente conoscendo il potenziale impostato e la PE. Ad ogni energia cinetica entrante corrisponde un valore diverso di potenziale negativo da applicare per rallentare gli elettroni a 20 eV; è proprio regolando questo potenziale negativo che è possibile fare spettroscopia, raccogliendo cioè i segnali in funzione alle diverse energie.

Come ultima osservazione occorre ricordare che misurare a Pass Energy molto bassa produce sì picchi ben risolti, ma il rapporto segnale-rumore è diminuito; questo comporta un tempo di acquisizione maggiore per acquisire e mediare più spettri allo scopo di migliorarlo. È necessario quindi trovare un compromesso nella scelta della PE.

Un altro fattore molto importante è la sensibilità superficiale, ovvero il campionamento riguardante i soli primi strati atomici della superficie in esame.

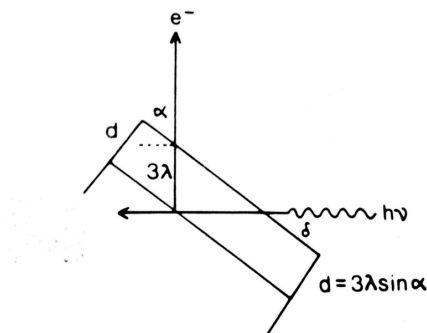
Gli elettroni espulsi dagli atomi del campione devono percorrere un tratto all'interno del solido per raggiungere il vuoto. In questo tragitto possono subire un'attenuazione anelastica che porta a un'intensità residua data da

$$I_s = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda}}$$

ove d è la profondità alla quale è avvenuta la fotoemissione e λ è la lunghezza di attenuazione anelastica.

Con un veloce calcolo si trova che quando $d=3\lambda$ arriva all'analizzatore il 5% del segnale iniziale. In pratica oltre spessori di 3λ gli elettroni emessi non portano un'informazione utile (l'energia con la quale sono stati emessi).

Per diminuire ulteriormente la profondità di campionamento si può inclinare il campione rispetto alla direzione di raccolta dei fotoelettroni. In questo modo, se si ispezionava una profondità di 3λ raccogliendo il segnale lungo la normale al campione, ora la profondità è pari a $3\lambda \sin\theta$, con θ angolo tra la superficie e la direzione di analisi - dunque è minore (figura 2.3.6).



2.3.6 Inclinando il campione si ottiene una migliore sensibilità superficiale²³.

2.3.2 L'analisi dello spettro²³

Lo spettro XPS fornisce le coppie di valori Intensità vs Binding Energy, e può presentare molti picchi caratteristici. Segnali a BE elevata corrispondono a elettroni provenienti da livelli profondi degli atomi in analisi, mentre il valore zero di BE è il livello di Fermi a cui è riferita la scala delle ascisse.

Uno spettro tipico è mostrato in figura 2.3.7, dove si notano subito due caratteristiche: il fondo è crescente man mano che la BE aumenta e tra i picchi osservati sono presenti sia doppietti che singoletti.

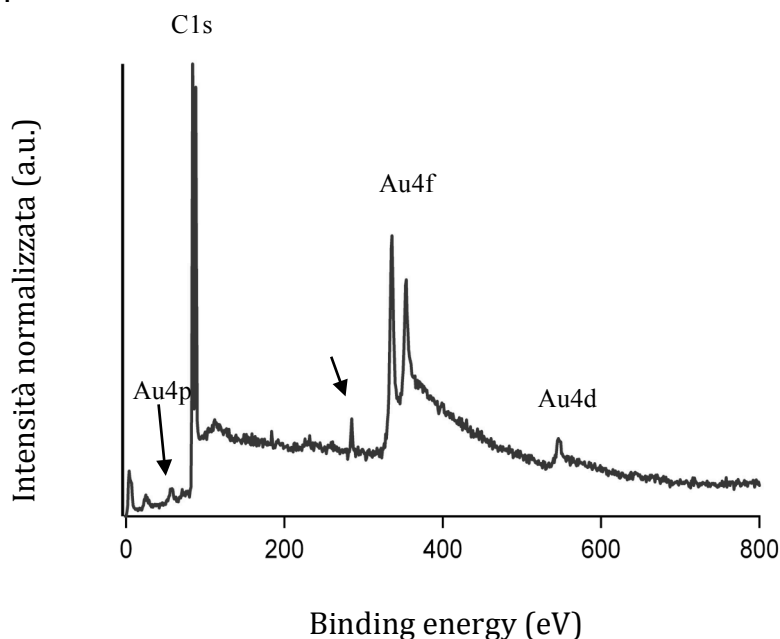


Figura 2.3.7 spettro XPS acquisito in laboratorio.

La prima caratteristica è dovuta ai fotoelettroni espulsi anelasticamente: questi perdono energia in modo continuo, contribuendo ad aumentare il fondo sotto i picchi e a BE più alta. Ai fini dell'analisi quantitativa tale fondo va dunque sottratto.

Per quanto riguarda la natura di singoletto o di doppietto del picco, occorre tener conto dell'accoppiamento spin-orbita: picchi associati a livelli con momento angolare diverso da zero portano ad uno splitting in energia che produce il doppietto nello spettro. Si ha infatti che l si può accoppiare in modo parallelo o antiparallelo ad s come segue

$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

dunque per ogni valore di l si avranno due livelli energetici: a BE più alta corrisponde l'accoppiamento più favorevole, quello antiparallelo.

Con uno spettro XPS, come già accennato, è possibile svolgere un'analisi sia qualitativa, che quantitativa degli elementi presenti in superficie.

Innanzitutto si possono confrontare le BE dei picchi con quelle tabulate per ciascun elemento, al fine di scoprire quali specie effettivamente siano presenti sul campione. A questo scopo si utilizzano dei software che, accedendo a librerie predefinite, consentono di effettuare l'analisi chimica qualitativa. Poiché le BE caratteristiche dei diversi picchi di fotoemissione subiscono piccole variazioni in dipendenza dell'intorno chimico della specie che fotoemette (il fenomeno prende il nome di *chemical shift*), l'analisi qualitativa non è solo di tipo elementare, ma è in grado di discriminare diversi stati chimici (ad esempio diversi stati di ossidazione) di un medesimo elemento.

L'analisi quantitativa si effettua tenendo presente che l'intensità di ogni picco è proporzionale alla quantità della specie che lo produce. Il problema principale è il confronto tra l'intensità di picchi diversi; il semplice paragone è infatti impossibile, in quanto a parità di energia del fotone incidente e di concentrazione delle due specie che fotoemettono, la probabilità di ionizzazione dei loro livelli caratteristici è in generale diversa. È dunque necessario normalizzare l'intensità di ciascun picco rispetto ad un *fattore di sensibilità* S_i . Si tiene conto proprio di quanto un determinato livello di una certa specie sia facilmente ionizzabile, ma anche di un altro problema: la dipendenza dallo spessore campionato. È ovvio, infatti, che fotoelettroni di diversa energia cinetica provengono da spessori diversi. In conclusione si ottiene

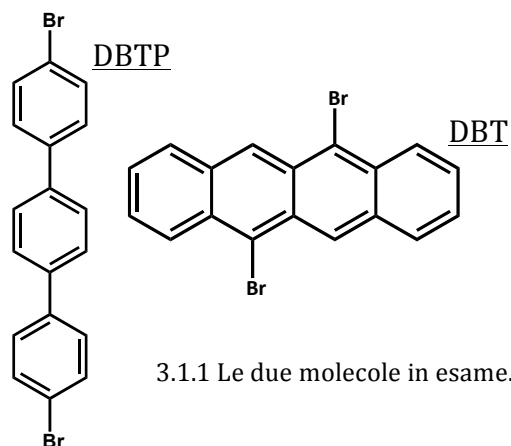
$$S_i = k \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i,E_k} \Lambda_{E_k}$$

dove k è costante dipendente dallo strumento, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ è la sezione d'urto differenziale di fotoemissione, mentre Λ è cammino libero medio del fotoelettrone all' E_k con cui sta viaggiando.

3

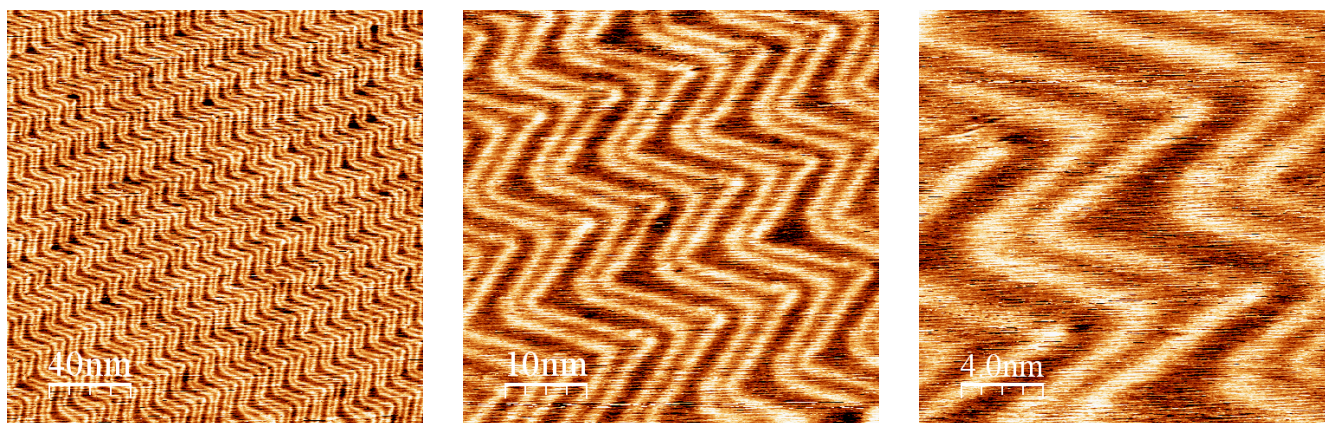
Misure e risultati sperimentali

In questo capitolo si prenderanno in considerazione due diversi campioni, entrambi costituiti da un substrato di Au (111) ma sul quale sono state depositate molecole diverse. Nel primo caso si è utilizzata la molecola 4, 4-Dibromo-Para-Terfenile (DBTP) mentre nel secondo è stato usato il 5, 11-Dibromo-Tetracene (DBT) (figura 3.1.1). Occorre inoltre sottolineare che con il primo campione si è svolto un lavoro antecedente all'attività di laboratorio per la tesi, che invece vede come protagonista il secondo campione.



Il substrato d'oro è stato inizialmente preparato con diversi cicli di bombardamento ionico (*sputtering*) e riscaldamento (*annealing*), due procedure finalizzate a pulire la superficie da eventuali contaminanti.

Lo *sputtering* consiste nel bombardare il campione con ioni Ar^+ accelerati all'energia di 1 keV e focalizzati sul bersaglio. In seguito a questa procedura l'ordine superficiale è degradato; per ristabilire la periodicità del cristallo si procede con l'*annealing*. Questo passaggio consente, attraverso il riscaldamento a 820 K, di eliminare gran parte dei difetti superficiali lasciando che gli atomi di superficie si riordinino. Le due procedure vengono ripetute finché le immagini STM non confermano una superficie pulita, ricostruita e con larghe terrazze (figura 3.1.2).



3.1.2 Immagini STM su diverse scale. La superficie dell'oro appare pulita e ricostruita correttamente in seguito all'*annealing*, e presenta il pattern caratteristico della ricostruzione *herringbone*.

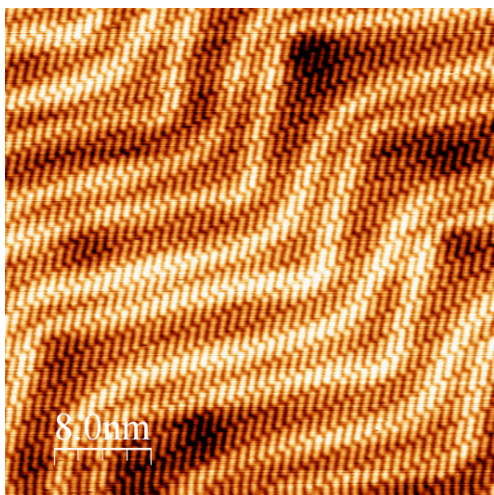
3.1 DBTP su Au (111)²⁶

Prendiamo ora in considerazione la prima molecola: DBTP.

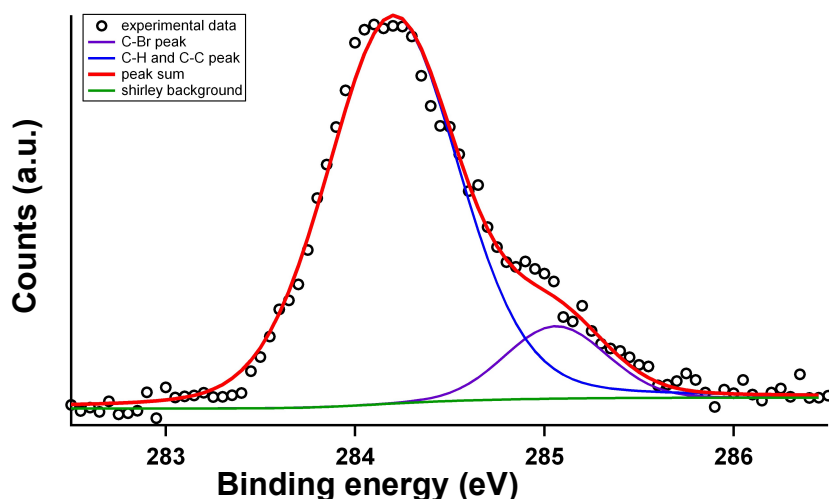
Il crogiolo utilizzato per contenerla è stato scaldato alla temperatura di circa 390 K al fine di farla sublimare e quindi depositare sulla superficie d'oro a temperatura ambiente (RT). Il campione si trovava alla distanza di cca 3 centimetri dal crogiolo e orientato perpendicolarmente alla direzione delle molecole evaporate, allo scopo di ottimizzare la deposizione.

La procedura di deposito è avvenuta *in situ*, ovvero in ambiente di UHV. Dopo circa una decina di minuti si osserva che si è depositato un *monolayer* (ML) e, monitorando lo spettro XPS C 1s non si notano incrementi della sua intensità al passare del tempo: non si formano quindi strati ulteriori al primo. La struttura molecolare sul substrato risulta ordinata e compatta, è visibile inoltre la ricostruzione tipica dell' Au(111): la ricostruzione *herringbone* (HB) (figura 3.1.3).

Sempre con l'ausilio della tecnica XPS, si osserva inoltre che la molecola resta intatta una volta depositata, come dimostra il picco C 1s (figura 3.1.4): esso è il risultato di una convoluzione di due componenti. Il contributo maggiore corrisponde al legame C-C e C-H (del fenile) (BE=284,2 eV), quello minore al legame C-Br (BE=285,1 eV)²⁷. Calcolando il rapporto tra le due aree si ottiene la stima di 8:1 – per ogni atomo di C impegnato in un legame con Br ce ne sono otto coinvolti esclusivamente in legami con C o con H, in accordo con le attese sperimentali.

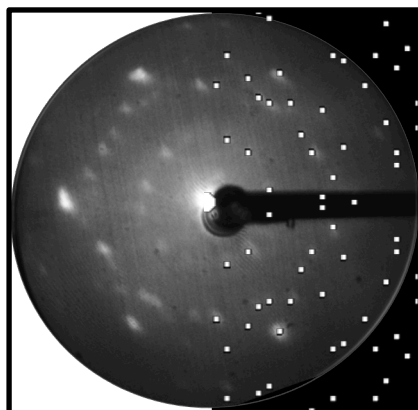


3.1.3 Immagine STM delle molecole depositate a RT. È ben visibile la HB del substrato.



3.1.4 Spettro XPS C1s deconvoluto.

Osservando l'immagine LEED (figura 3.1.5) si riscontra una struttura commensurata dell'*overlayer* con matrice $M = \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 2,5 & 5,5 \end{pmatrix}$.

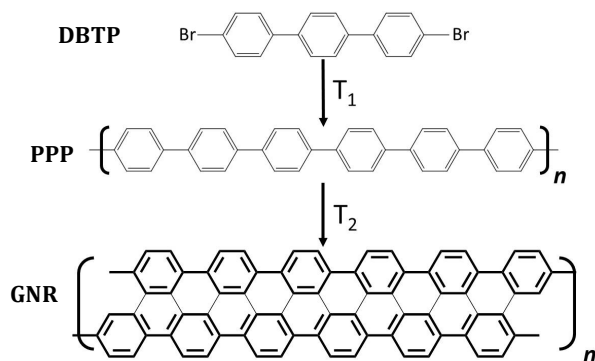


3.1.5 Immagine LEED del campione appena depositata la molecola alla temperatura di 290 K (RT)

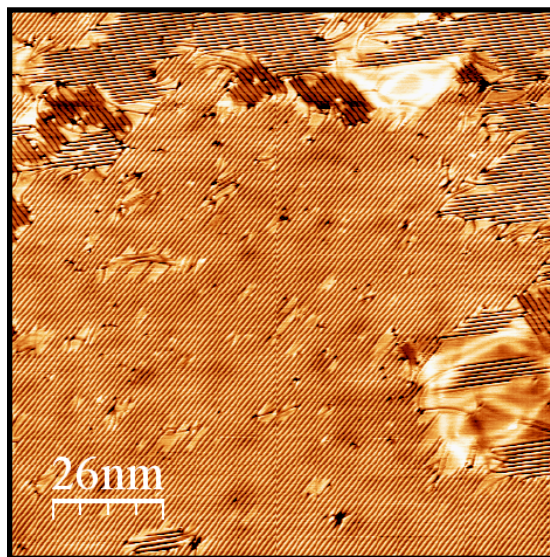
Lo scopo di questo lavoro di ricerca è ottenere *graphene nanoribbons* (GNR) da unità di DBTP attraverso cicli di *annealing* a temperature sempre più elevate.

Il primo passaggio è l'accoppiamento di Ullmann tra le unità di bromo a formare una catena di *poli-para-fenilene* (poly-para-phenylene, PPP), la quale è la base della formazione di GNR (figura 3.1.6).

Occorre sottolineare che in questo caso l'oro funge da catalizzatore della reazione^{28,29}.



3.1.6 Schema della sintesi del GNR.

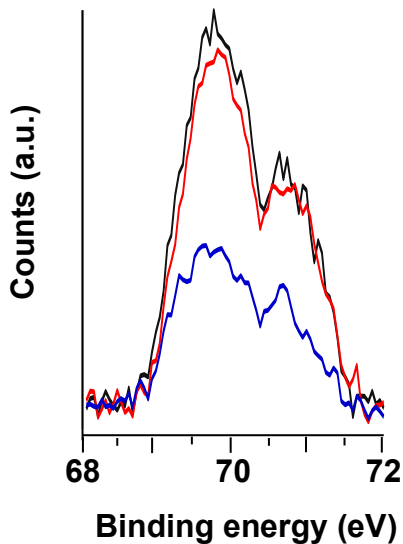


3.1.7 Immagine STM che mostra la disposizione molecolare dopo l'annealing a 400K.

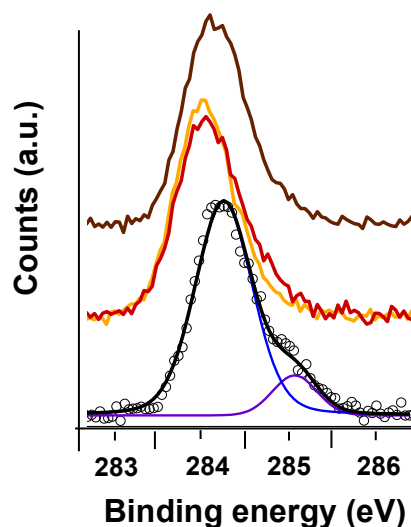
Per arrivare ai GNR si effettuano *annealing* a varie temperature, via via maggiori, e si osservano gli sviluppi della struttura.

Giunti alla temperatura di 400 K circa si è in presenza di lunghe catene di oligomeri (figura 3.1.7): le molecole di bromo sono desorbite e si sono formati legami C-C diretti tra le unità di terfenile (gli oligomeri appaiono infatti più corti rispetto a multipli interi del monomero). A conferma di ciò si valuta lo spettro XPS: il picco Br 3d diminuisce d'intensità all'aumentare della temperatura, (figura 3.1.8). Il picco C 1s (figura 3.1.9) mostra invece una forma più simmetrica (se confrontato con la figura 3.1.4) che evidenzia la scomparsa del legame C-Br e invece la presenza di quello C-C.

Un'ulteriore osservazione riguarda la rimozione della ricostruzione HB: questo fatto è dovuto ad una più forte interazione tra l'overlayer e il substrato dovuta a una riduzione dell'angolo di tilt tra il piano molecolare e la superficie del substrato, possibile grazie alla minore densità superficiale del polimero rispetto al monomero non reagito³⁰⁻³².

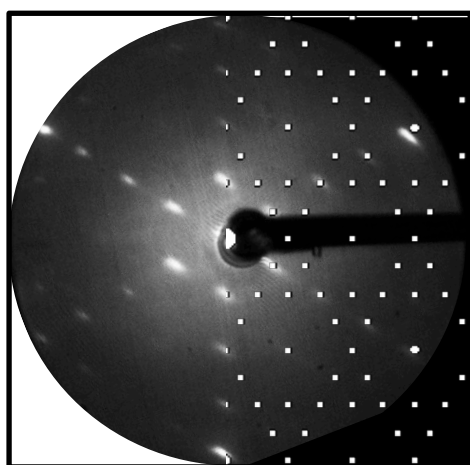


3.1.8 Spettri XPS Br 3d. I grafici in nero e rosso corrispondono a temperature prima che il Br desorbisse, quello in blu è indice della diminuzione di Br a 400 K.



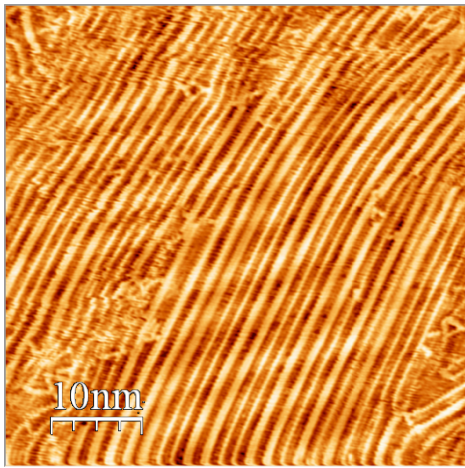
3.1.9 Spettri XPS C 1s. I grafici traslati in verticale corrispondono a temperature di *annealing* sempre più alte. Le curve in rosso e arancione si riferiscono a circa 400 K. È evidente la forma più simmetrica.

Le catene di oligomeri costituiscono una struttura commensurata: come dimostra il pattern LEED (figura 3.1.10) la cui matrice corrispondente è $M = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 2 & 6 \end{pmatrix}$.

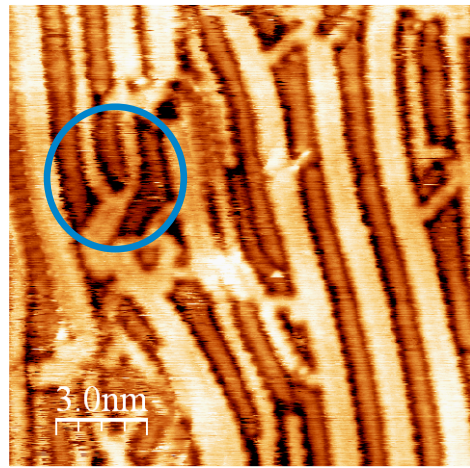


3.1.10 Immagine LEED a 400 K con *pattern* simulato a destra.

Portando ora la temperatura a 650 K si nota subito un importante cambiamento: l'immagine LEED scompare. Osservando l'immagine STM si vede inoltre la ricomparsa della ricostruzione HB e l'unione di due filari di PPP a formare GNR (figure 3.1.11 e 3.1.12).



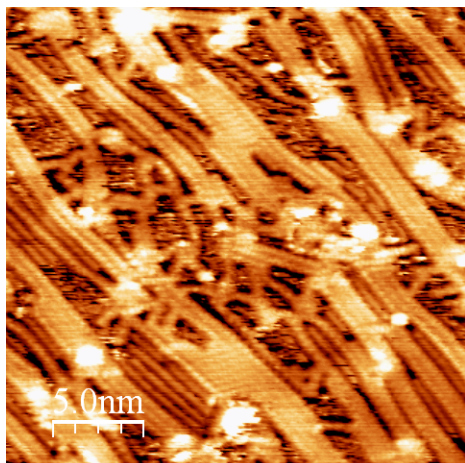
3.1.11 Dopo l'Annealing a 650 K si formano diverse GNR da file di PPP.



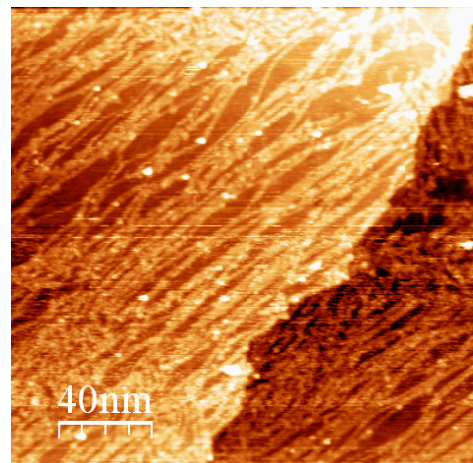
3.1.12 Due PPP si avvicinano a formare un GNR (T~650 K).

Salendo ancora di temperatura è possibile unire non solo due, ma più filari di PPP: si formano GNR più larghi.

Alte temperature (come 800 K) originano, infatti, eventi di diffusione casuale a lungo raggio. I filari di PPP che non hanno ancora reagito vengono attivati e vanno a legare tra loro i vari GNR formando strutture più larghe (figure 3.1.13 e 3.1.14).



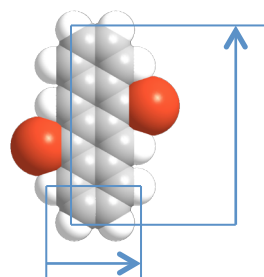
3.1.13 Immagine STM. Si vedono GNR dovuti all'unione di molti PPP.



3.1.14 Immagine STM a larga scala con vari GNR formati.

3.2 DBT su Au (111)

Passiamo ora alla molecola di 5,11-Dibromo-Tetracene (figura 3.2.1), la quale ha la particolarità di essere fotosensibile. Lo scopo di questa ricerca è far reagire i precursori molecolari non più grazie all'uso del calore, ma con impulsi luminosi.

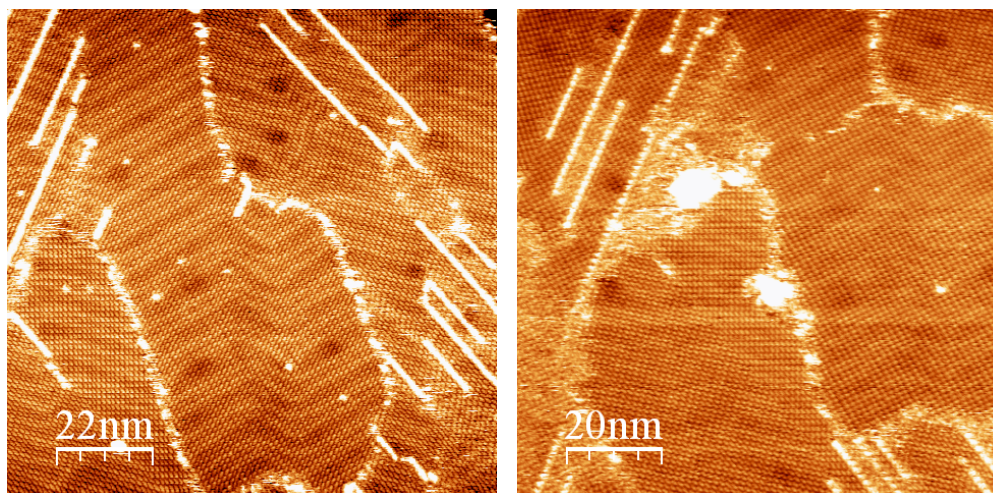


0.504 nm

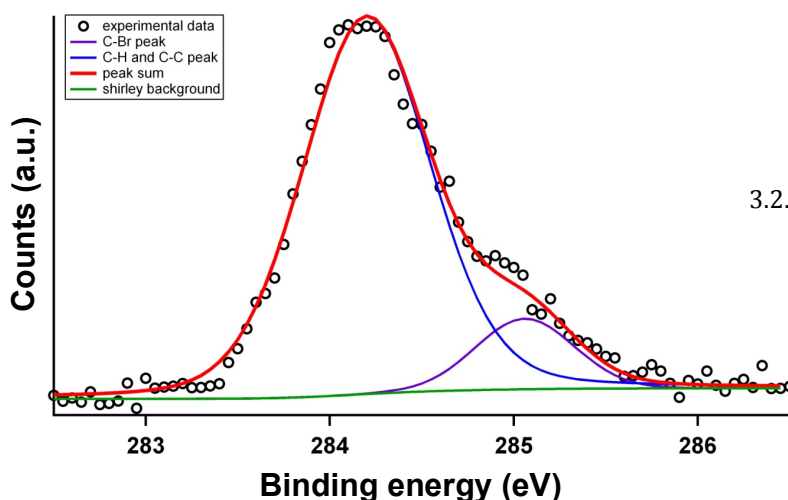
1.17 nm

3.2.1 Molecola Dibromo-Tetracene

La preparazione del campione è simile al caso precedente: si depositano le molecole tramite un crogiolo, posto a 3 cm dalla superficie d'oro, per sublimazione a 353 K per 45', allo scopo di formare un ML. In questo caso le interazioni intermolecolari sono più intense e consentono l'adsorbimento di un secondo monostrato su quello interfacciale. Osservando l'immagine STM si nota anche la ricostruzione HB (figura 3.2.2). Anche in questo caso lo spettro XPS C 1s evidenzia una convoluzione di picchi dovuti ai diversi tipi di legame in cui è coinvolto il carbonio presente nella molecola (figura 3.2.3).



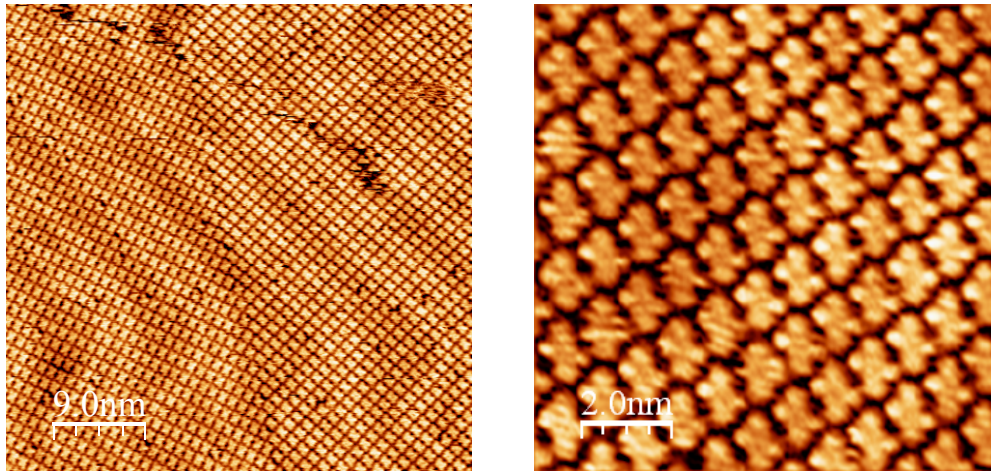
3.2.2 Immagini STM a 0,76 V e 2,58 nA. I filari di molecole del secondo strato sono quelli più luminosi. Nell'immagine a destra si notano in particolare le singole molecole del secondo strato. È evidente invece nell'immagine a sinistra la struttura HB.



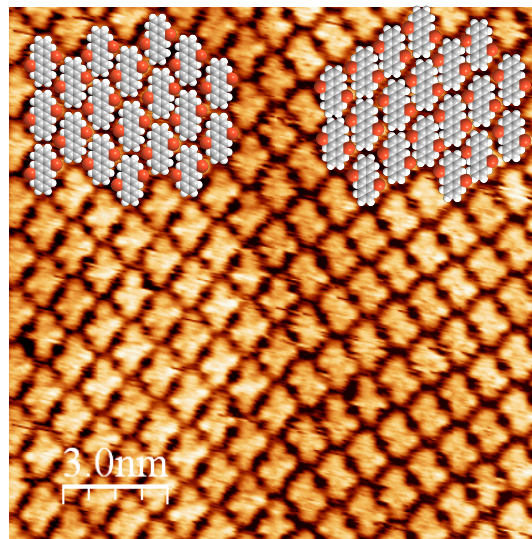
3.2.3 Spettro XPS C 1s.

Al fine di studiare la disposizione delle molecole con le tecniche LEED e STM è necessario eliminare il secondo strato e lasciare solo il ML adsorbito sulla superficie. A questo scopo si tratta il campione con un *annealing* a 333 K per 30' in modo che le molecole del secondo strato desorbano dalla superficie. Il desorbimento è confermato dalle immagini STM (figura 3.2.4): si è ottenuto il campione da trattare.

È interessante notare anche che la molecola, vincolata a uno spazio bidimensionale, è chirale (cioè non sovrapponibile alla sua immagine speculare) e per questo motivo sulla superficie si osservano domini chirali³³ (figura 3.2.5).



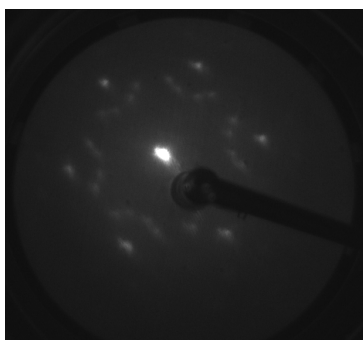
3.2.4 Immagini STM su scale diverse. Quella a sinistra è stata acquisita con 0,17 V e 1,5 nA mentre quella a destra con 0,67 V e 3,12 nA.



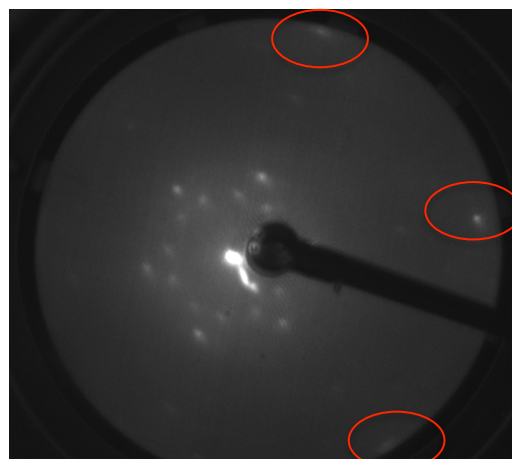
3.2.5 Immagine STM acquisita a 0,17 V e 1,5 nA con domini di chiralità opposta evidenziati attraverso la sovrapposizione di modelli molecolari.

Utilizzando la tecnica LEED è possibile valutare l'immagine di diffrazione dell'*overlayer* (figura 3.2.6).

Campionando a energie elettroniche maggiori si riescono ad osservare anche i punti del reticolo reciproco dell'oro (figura 3.2.7), il quale è descritto da una cella unitaria maggiore di quella della superstruttura dovuta alle molecole.



3.2.6 LEED che mostra la struttura reticolare dell'*overlayer*.



3.2.7 LEED in cui appare anche la struttura del substrato.

Attraverso il programma di simulazioni LEEDpat³⁴ è possibile, a partire dai parametri della superstruttura misurati col LEED nello spazio reciproco, determinare la matrice che esprime la periodicità dell'*overlayer* rispetto a quella del substrato nello spazio diretto. Allo stato attuale la matrice migliore risulta essere $M = \begin{pmatrix} 2,9995 & 3,7078 \\ 0,0000 & 5,0000 \end{pmatrix}$ ma non è definitiva: occorre svolgere altre misure. La difficoltà maggiore nel simularla è il fatto di avere una superstruttura incommensurata (alcuni elementi di matrice sono numeri irrazionali).

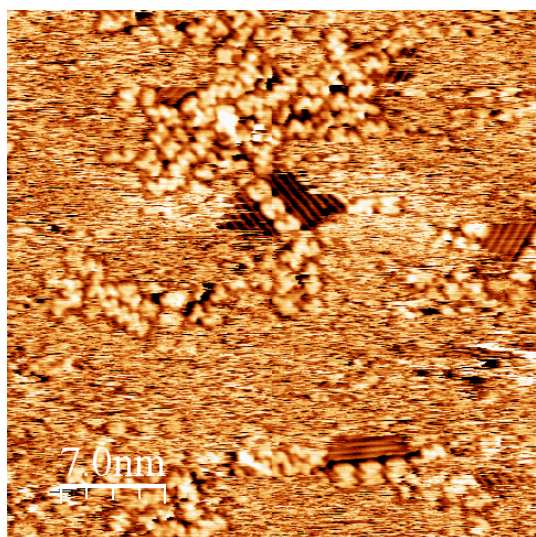
Si è provato quindi a scaldare il campione a 443 K, temperatura alla quale il legame C-Br si è sicuramente scisso³⁵. Osservando le immagini STM, si nota che l'ordine superficiale è scomparso e che solo in alcune zone sono presenti dimeri e oligomeri di varia lunghezza (figura 3.2.8). Facendo particolare attenzione a questi ultimi, si nota un punto brillante tra le due molecole legate: è un atomo di Au estratto dalla superficie del substrato che sale a fare da *ponte di coordinazione* tra due unità tetraceniche, una volta eliminato il bromo³⁶.

Nelle aree comprese tra le molecole distinguibili non c'è risoluzione atomica: questo fatto è dovuto alla decomposizione e/o desorbimento di molte molecole in seguito al trattamento termico.

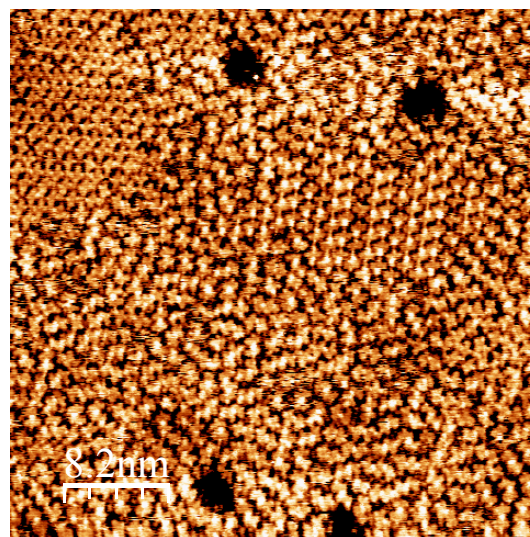
Si cerca allora un'altra via per stimolare la reattività dei monomeri, che consiste nell'utilizzo di impulsi luminosi.

Per questa operazione si è utilizzato un laser con le seguenti caratteristiche: lunghezza d'onda $\lambda = 405$ nm, fluenza=76 mW/cm², diametro del fascio ~3 mm.

Illuminando il campione per circa 12 ore a RT si osserva un'immagine STM come in figura 3.2.9. Il legame C-Br si scinde come nel caso precedente e vengono a formarsi i dimeri, ma questa volta la frazione di molecole degradate è molto minore. L'ordine traslazionale a lungo raggio è comunque assente e le aree ricoperte di dimeri sono caratterizzate dalla rimozione della ricostruzione HB. In effetti, la rimozione della HB comporta una diminuzione della densità atomica superficiale dell'oro³⁷, promossa dalla formazione dei ponti di coordinazione già menzionati.

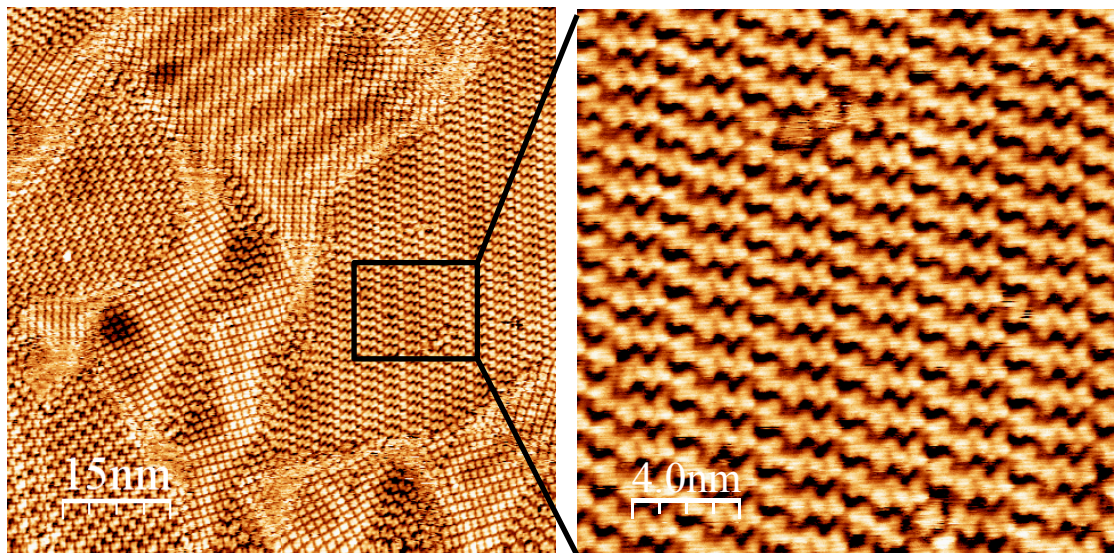


3.2.8 Immagine STM dopo *annealing* a 443K. Si possono osservare molti dimeri e alcuni oligomeri con i punti brillanti dovuti agli atomi d'oro estratti dalla superficie..



3.2.9 Immagine STM a RT dopo aver illuminato con il laser. Si osserva la presenza di dimeri (con punto brillante dell'oro) a formare una struttura disordinata.

A questo punto per riordinare la struttura è sufficiente riscaldare a 323 K per mezz'ora. Nell'immagine STM si trovano ora zone con dimeri ordinati delimitate dalla ricostruzione dell'oro, ancora presente, a causa di molecole che non hanno reagito e appaiono come appena depositate (figura 3.2.10).



3.2.10 Immagini STM a scale diverse. A sinistra sono presenti zone con ricostruzione dell'oro al di fuori delle quali si trovano i dimeri ordinati, osservabili meglio a destra.

È interessante notare che la reazione fotoindotta seguita da un *annealing*, a una temperatura non in grado di produrre la degradazione termica del ML, consente di ottenere una superstruttura molto più ordinata rispetto all'approccio puramente termico, che non è in grado di discriminare tra attivazione della reattività e pirolisi dei precursori (si confronti la figura 3.2.8, che mostra la situazione dopo un *annealing* dei precursori a 443 K, con la figura 3.2.10, che mostra il risultato ottenuto dopo illuminazione a RT seguita da *annealing* a 323 K). Va inoltre sottolineato che, allo stato attuale, non è stato possibile far decorrere la reazione fino ad ottenere polimeri di coordinazione – non si va oltre il dimero. Le ragioni di questa limitazione devono essere ancora indagate nel dettaglio e possono essere molteplici, tra le quali la limitata possibilità di estrazione di atomi d'oro dal substrato, la non favorevole orientazione mutua dei dimeri nella struttura densamente impaccata di Figura 3.2.10 per permettere l'allungamento della catena polimerica, eventuali interazioni repulsive tra i dimeri.

4 Conclusioni

Si è studiata la reazione delle molecole in esame in base alla temperatura di esposizione ed eventualmente a impulsi luminosi, tramite le tecniche STM, LEED e XPS.

Entrambi i precursori molecolari analizzati in questa tesi mostrano dare origine a strutture più complesse e sono quindi d'interesse per un'analisi più approfondita.

Nel caso della molecola DBTP la sintesi del GNR è ottimizzata attraverso una procedura sequenziale che prevede prima la rottura del legame C-Br, poi quella del legame C-H.

In particolare in seguito all'attivazione del coupling di Ullmann e la conseguente formazione dei PPP, i filari mostrano un ordine a lungo raggio, confermato anche dal LEED (figura 3.1.10). A differenza quindi di altre superfici utilizzate, come rame o argento³⁸, l'oro sembra essere il miglior substrato per la crescita di polimeri.

È interessante inoltre notare che nonostante l'attivazione dei legami C-H e la successiva formazione di legami C-C non siano *regioselettive*, si è visto che, attraverso la formazione di un intermedio unidimensionale, si possono ottenere strutture tridimensionali, traendo vantaggio dal fenomeno di *zipper*³⁹ (evidente in figura 3.1.12).

Le prospettive di studio future su questa molecola sono per esempio l'aumento di selettività dimensionale dei GNRs ricavabili. A questo scopo l'utilizzo di *stepping surface*, ovvero superfici con molti scalini equi spazati, permetterebbe la crescita di strutture controllate in dimensione. Interessante è anche l'introduzione di dopanti per ottenere *nanoribbons* drogati (utilizzando l'azoto per esempio). Questo permetterebbe un controllo maggiore della gap HOMO-LUMO, importante per applicazioni tecnologiche.

Con il DBT si è osservato come, con l'utilizzo d'impulsi laser, sia possibile attivare la dissociazione C-Br. Le condizioni di reazione a temperature più basse permettono, infatti, di ottenere specie chimiche altrimenti impossibili da realizzare per via termica; l'elevata temperatura provoca infatti la degradazione della sostanza stessa.

Un eventuale sviluppo applicativo consiste nell'utilizzare tale procedura fotochimica anche su molecole con meno impedimento sterico (più piccole) per differenziare il procedimento laser + *annealing* da quello solo *annealing*, nell'accoppiamento Ullmann.

5 Bibliografia

1. Dutta, S. & Pati, S. K. Novel properties of graphene nanoribbons: a review. *J. Mater. Chem.* **20**, 8207 (2010).
2. Franc, G. & Gourdon, A. Covalent networks through on-surface chemistry in ultra-high vacuum: state-of-the-art and recent developments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14283–92 (2011).
3. Geim, A. & Novoselov, K. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 183–191 (2007).
4. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57–61 (1982).
5. User's Guide. Omicron NanoTechnology GmbH.
6. Tersoff, J. & Hamann, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (1985).
7. Bonnell, D. *Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques, and applications*. (Wiley-vch, 2001).
8. Kruse, P. Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **135**, 83 (2004).
9. Frenkel, J. On the electrical resistance of contacts between solid conductors. *Phys. Rev.* **36**, 1604–1618 (1930).
10. Bartels, L., Meyer, G. & Rieder, K.-H. Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip. *Physical Review Letters* **79**, 697–700 (1997).
11. Bartels, L., Meyer, G. & Rieder, K. Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 213 (1997).
12. Eigler, D. M. & Schweizer, E. K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature* **344**, 524–526 (1990).
13. Chen, C. J. Introduction to scanning tunneling microscopy. *Monographs on the physics and chemistry of materials* 64 lxiii, 423 p. ill. 24 cm. (2008). at <<http://dx.doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001>>
14. Samorjai, G. A. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. (Wiley, 2010).

15. Kolasinski, K. W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience. Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience: Third Edition* (2012). doi:10.1002/9781119941798
16. D P Woodruff TA Delchar. *Modern techniques of surface science*. (Cambridge University Press, 1994).
17. Davisson, C. & Germer, L. H. Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Phys. Rev.* **30**, 705–740 (1927).
18. De Broglie, L. Recherches sur la théorie des quanta. *Ann. la Fond. Louis Broglie* **17**, (1992).
19. G Ertl J Küppers. *Low energy electrons and surface chemistry*. (VCH Verlagsgesellschaft, 1985).
20. Ewald, P. P. Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* **25**, 103–108 (1969).
21. C Housecroft A G Sharpe. *Inorganic Chemistry*. (Paperback, 2012).
22. M Von Laue et al. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Ann. Phys.* **38**, 507 (1913).
23. M P Seah D Briggs. *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (John Wiley & Sons, 1990).
24. Auger, P. Sur l'effet photoélectrique composé. *J. Phys. le Radium* **6**, 205–208 (1925).
25. User's Guide. VG Scienta.
26. Basagni et al. Molecules-oligomers-nanowires-graphene nanoribbons: a bottom-up stepwise on-surface covalent synthesis preserving long range order. *Nanoletters* (2014).
27. Kanuru, V. K. *et al.* Sonogashira coupling on an extended gold surface in vacuo: Reaction of phenylacetylene with iodobenzene on Au(111). *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8081–8086 (2010).
28. Blunt, M. O., Russell, J. C., Champness, N. R. & Beton, P. H. Templating molecular adsorption using a covalent organic framework. *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, 7157–7159 (2010).
29. Björk, J., Hanke, F. & Stafström, S. Mechanisms of halogen-based covalent self-assembly on metal surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5768–5775 (2013).
30. Maksymovych, P., Voznyy, O., Dougherty, D. B., Sorescu, D. C. & Yates, J. T. Gold adatom as a key structural component in self-assembled monolayers of organosulfur molecules on Au(1 1 1). *Progress in Surface Science* **85**, 206–240 (2010).

31. Sellam, F. *et al.* LEED and STM investigations of organic-organic heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Surf. Sci.* **478**, 113–121 (2001).
32. Iski, E. V., Jewell, A. D., Tierney, H. L., Kyriakou, G. & Sykes, E. C. H. Controllable restructuring of a metal substrate: Tuning the surface morphology of gold. *Surf. Sci.* **606**, 536–541 (2012).
33. Elemans, J. A. A. W., De Cat, I., Xu, H. & De Feyter, S. Two-dimensional chirality at liquid-solid interfaces. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 722–736 (2009).
34. FHI Berlin. LEEDpat. at <<http://www.fhi-berlin.mpg.de>>
35. Eichhorn, J. *et al.* On-Surface Ullmann Coupling: The Influence of Kinetic Reaction Parameters on the Morphology and Quality of Covalent Networks. *ACS Nano* (2014). doi:10.1021/nn501567p
36. A Saywell *et al.* Manipulating the conformation of single organometallic chains on Au (111).pdf. *J. Phys. Chem. C* **118**, 1719–1728 (2014).
37. Maksymovych, P., Sorescu, D. C. & Yates, J. T. Gold-atom-mediated bonding in self-assembled short-chain alkanethiolate species on the Au(111) surface. *Phys. Rev. Lett.* **97**, (2006).
38. Wang, W., Shi, X., Wang, S., Van Hove, M. A. & Lin, N. Single-molecule resolution of an organometallic intermediate in a surface-supported ullmann coupling reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13264–13267 (2011).
39. Lin, T., Shang, X. S., Adisoejoso, J., Liu, P. N. & Lin, N. Steering on-surface polymerization with metal-directed template. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3576–3582 (2013).