

# Università degli Studi di Padova

---

Dipartimento di Fisica e Astronomia  
“Galileo Galilei”

Dipartimento di Scienze Chimiche

Corso di Laurea Magistrale in Fisica

## Caratterizzazione strutturale e funzionale di magneti molecolari supportati su superficie

**Relatore:**

Prof. Mauro Sambi

**Laureando:**

Ludovica Ferrari

---

Anno Accademico: 2015/2016



## Sommario

Le proprietà magnetiche di complessi ciclici composti da ioni paramagnetici di metalli di transizione hanno riscosso un grande interesse negli ultimi anni. In particolare, alcuni di essi sono stati proposti come candidati a qbits. Per questo motivo, nel lavoro di tesi viene discusso un possibile nanomagnete molecolare, la ruota *Cr10piv*, sublimato in condizioni di UHV su substrati metallici. Tramite STM e XPS viene caratterizzato il deposito a livello chimico e strutturale su superfici di Ag(110), Cu(111) e Au(111). Dall'analisi si ricava che le molecole sono integre dopo il deposito e producono un self-assembly quasi-esagonale a lungo raggio. Con l'utilizzo delle tecniche di XAS & XMCD vengono invece studiate le sue proprietà magnetiche quali anisotropie magnetiche e momento magnetico su substrati diversi e a spessori diversi. Vengono mostrati i risultati per i diversi campioni: 1ML *Cr10/Au(I)*, 1ML *Cr10/Au(II)* (preparato per controllare la riproducibilità dell'esperimento), 1MultiL *Cr10/Au* e 1ML *Cr10/Cu*. Si ricavano quindi i valori per  $m_s$ ,  $m_L$  and  $m_{tot}$  nei vari casi applicando le regole di somma. Dall'analisi dati si evince inoltre che la molecola presenta un'anisotropia magnetica trascurabile e non mostra isteresi (entro la risoluzione sperimentale). Infine si deduce che le molecole di *Cr10piv* depositate possiedono uno stato fondamentale caratterizzato da  $S=15$ , diverso da  $S=9$  ottenuto per il complesso in fase bulk.



## Abstract

The magnetic properties of cyclic complexes of paramagnetic transition-metal ions have attracted great interest in the last few years. In particular, some of these have been proposed as qubits candidates. For this reason, a possible molecular nanomagnet is reported in this work, i.e. the UHV-sublimated  $Cr_{10}piv$  wheel on metallic substrates. The deposition on Ag(110), Cu(111) and Au(111) has been characterized by means of STM and XPS from a chemical and structural point of view. The analysis reveals that the molecules retain their structural integrity with a quasi-hexagonal self-assembly in a long-range-ordered array. Using the XAS & XMCD techniques we studied other properties, like magnetic anisotropies and magnetic moment as a function of the different substrates and layer thicknesses. Results for different samples are shown: 1ML  $Cr_{10}/Au(I)$ , 1ML  $Cr_{10}/Au(II)$  (prepared to check the experimental reproducibility), 1MultiL  $Cr_{10}/Au$  and 1ML  $Cr_{10}/Cu$ . The values for  $m_s$ ,  $m_L$  and  $m_{tot}$  were obtained by applying the sum rules to the different samples. The analysis demonstrates that the molecules show negligible anisotropy and do not manifest hysteresis (within experimental resolution). Finally, it was found that the deposited  $Cr_{10}piv$  molecules exhibit an  $S=15$  ground state, different from the  $S=9$  found in the bulk complex.



# INDICE

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Le tecniche utilizzate</b>	<b>7</b>
2.1	Scanning Tunneling Microscopy . . . . .	7
2.1.1	<i>La corrente di tunneling</i> . . . . .	10
2.2	Low Energy Electron Diffraction . . . . .	12
2.2.1	<i>Reticolo diretto e reciproco</i> . . . . .	13
2.2.2	<i>La teoria cinematica dello scattering elettronico e la sfera di Ewald</i> . . .	14
2.2.3	<i>Superstrutture di superficie</i> . . . . .	16
2.3	X-ray Photoelectron Spectroscopy . . . . .	17
2.3.1	<i>Lo strumento e l'acquisizione di uno spettro</i> . . . . .	19
2.4	X-ray Absorption Spectroscopy . . . . .	23
2.4.1	<i>Il Sincrotrone ALBA e la beamline 29</i> . . . . .	24
2.4.2	<i>Lo spettro XMCD e le regole di somma</i> . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Caratterizzazione morfologica, strutturale e chimica dei campioni</b>	<b>31</b>
3.1	Set-up sperimentale . . . . .	32
3.1.1	<i>Preparazione del vuoto</i> . . . . .	32
3.1.2	<i>Struttura e preparazione dei substrati</i> . . . . .	33
3.1.3	<i>La molecola utilizzata ed il suo deposito sulle superfici metalliche</i> . . .	36
3.2	Misure e Risultati sperimentali . . . . .	38
3.2.1	<i>Campione su Argento</i> . . . . .	38
3.2.2	<i>Campione su Rame</i> . . . . .	41
3.2.3	<i>Campione su Oro</i> . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Caratterizzazione magnetica dei campioni</b>	<b>55</b>
4.1	Preparazione dei campioni . . . . .	55
4.2	Misure e risultati sperimentali . . . . .	57
4.2.1	<i>Dettagli sperimentali</i> . . . . .	57

4.2.2	<i>Dipendenza angolare dei segnali XAS &amp; XMCD</i> . . . . .	59
4.2.3	<i>Applicazione delle regole di somma</i> . . . . .	63
4.2.4	<i>Analisi dello spettro XLPA</i> . . . . .	67
4.2.5	<i>XMCD in funzione del campo magnetico applicato</i> . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>75</b>

# CAPITOLO 1

## INTRODUZIONE

L'obiettivo di questa tesi è definire le proprietà strutturali, chimiche e magnetiche della molecola  $\{Cr_{10}(OMe)_{20}(O_2CCMe_3)_{10}\}$  (In breve *Cr<sub>10piv</sub>*), sublimata in ultra alto vuoto (*Ultra High Vacuum*, (UHV)) sulle superfici di *Ag*(110), *Cu*(111) e *Au*(111).

Trovare il modo di organizzare nanomagnetni molecolari (*molecular nanomagnets*, MNMs) su superfici è un passo molto importante per sfruttare appieno le loro proprietà, per esempio il loro utilizzo come unità elementari di memoria ed elaboratori d'informazione [1]. Ci sono però molti dubbi ancora da risolvere: come depositare in modo stabile complessi molecolari abbastanza grandi? Come controllare il loro assembly su superfici pulite o la loro orientazione magnetica? [2]

Il self assembly di molecole quali ftalocianine [3], porfirine [4] e complessi di terre rare [5] sono già stati ampiamente studiati, mentre ci sono soltanto pochi esempi in letteratura di cluster polimetallici su superfici. Tra quest'ultimi il *Mn<sub>12</sub>* è risultato non essere chimicamente stabile quando depositato su superfici, mentre altri complessi come *Fe<sub>4</sub>* [6], *Mn<sub>6</sub>* [7] e *Cr<sub>7</sub>Ni* [8] si sono dimostrati abbastanza robusti da sostenere una vasta gamma di processi ed esperimenti.

Data la fragilità che contraddistingue i complessi polimetallici, il deposito dalla fase liquida a temperatura ambiente è l'approccio più utilizzato in questo caso. Al contrario la sublimazione diretta in UHV per grandi MNMs è molto limitata e si è dimostrata valida soltanto in alcuni casi [8, 9]. Nonostante ciò, quest'ultima tecnica risulta ottimale, dato che consente una deposizione controllata e pulita di (sub-)monolayer, nonché un'analisi di superficie a livello atomico mediante strumenti quali STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) e XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Queste caratteristiche sono importanti dal momento che le proprietà magnetiche di un monolayer possono essere estremamente diverse dal bulk e per questo motivo è importante saper controllare il deposito.

Recentemente le ruote di formula  $\{Cr_{10}(OMe)_{20}(O_2CCMe_3)_{10}\}$  (In breve  $Cr_{10}piv$ ) sono state depositate con successo su Ag(110) in un lavoro di Rancan et al. [9] mediante sublimazione diretta in UHV. In questo lavoro si è verificata l'esistenza di un assembly ordinato quasi-esagonale, ottenuto grazie all'elevata simmetria strutturale e all'anisotropia di questa particolare molecola.

Negli ultimi anni le proprietà magnetiche di complessi polimetallici "a ruota" costituiti da ioni di metalli di transizione, come quello proposto da Rancan et al., hanno riscosso un grande interesse. Con l'obiettivo di trovare magneti a singola molecola (*Single Molecule Magnets* (SMMs)), un accoppiamento di tipo ferromagnetico tra i centri metallici è fortemente ricercato. Mentre sono molto comuni ruote polimetalliche con comportamento antiferromagnetico [10, 11], risultano molto rari gli esempi ferromagnetici.

A tal proposito Low et al. [12] concentrarono la loro attenzione sulla famiglia di ruote di Cr(III),  $\{Cr_{10}(OR)_{20}(O_2CR')_{10}\}$ , dove  $R$  e  $R'$  sono gruppi di diversa natura chimica. Essi trovarono che il comportamento magnetico delle varie molecole era fortemente legato alla natura di  $R$ . In particolare, nella maggior parte dei casi, ricavarono un accoppiamento antiferromagnetico tra gli ioni metallici, mentre solo un paio di complessi risultarono di natura ferromagnetica. Tra questi due il caso in cui  $R = Me$  e  $R' = CMe_3$  corrisponde proprio alla molecola  $Cr_{10}piv$ , già citata in precedenza e argomento di discussione in questa tesi.

Contemporaneamente le misure di EPR su polvere di  $Cr_{10}piv$  condotte da Sharmin et al. [13] verificarono che la molecola  $Cr_{10}piv$  si comporta come SMM e possiede uno splitting molto basso ( $D = -0,045 \pm 0,004K$ ) in condizioni di campo nullo, con asse di facile magnetizzazione allineato all'asse della ruota. Inoltre con questa ricerca si concluse che, nonostante l'analisi DFT avesse predetto il valore  $S=15$  per il ground state, i risultati trovati fossero più consistenti con un ground state di  $S=9$ . Questo implica che due atomi di Cr nella molecola giacciono antiparalleli agli altri otto.

Come è chiaro, risulta molto importante caratterizzare dal punto di vista magnetico le molecole candidate ad essere SMM anche in singolo strato molecolare. A questo scopo si utilizza un tipo di spettroscopia sensibile al submonolayer e dotata di selettività chimica: *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS). Inoltre, anche la tecnica *X-ray Magnetic Circular Dichroism* (XMCD) si è dimostrata essere uno strumento molto utile per ricavare da un campione molto sottile informazioni sulla singola molecola, quali momento magnetico di spin, orbitale e totale oltre a anisotropie di carica o magnetiche.

In questa tesi si è scelto di studiare la molecola di  $Cr_{10}piv$  sia per la possibilità di deposito tramite sublimazione in UHV, che per le sue proprietà magnetiche potenzialmente interessanti. Nel secondo capitolo di questo lavoro verranno introdotte tutte le tecniche essenziali per raggiungere gli obiettivi prefissati, STM, LEED, XPS e XAS. Inol-

tre, particolare attenzione verrà posta sull'utilizzo degli spettri di XMCD che, combinati alle regole di somma, permettono di ottenere quantitativamente i momenti magnetici di spin, orbitale e totale della molecola.

Nel terzo capitolo sarà descritta la procedura sperimentale utilizzata per caratterizzare la morfologia, la struttura e la chimica delle molecole. Per primi saranno presentati il modello molecolare e le tre superfici utilizzate per il deposito, quindi la sublimazione in UHV e le misure ottenute in termini di immagini STM e spettri XPS.

Nel quarto capitolo si illustreranno le misure di tipo magnetico svolte al sincrotrone ALBA di Barcellona. In particolare si parlerà dapprima degli spettri XAS e XMCD acquisiti a diversi angoli di incidenza del fascio con campo magnetico esterno, quindi si tratteranno le misure di assorbimento lineare (*X-ray Linear Polarization Absorption* (XLPA)). Successivamente verranno presentate le misure di tipo XMCD(H), interpolando i dati sperimentali con modelli teorici.

Infine, l'ultimo capitolo illustrerà le principali conclusioni.



# CAPITOLO 2

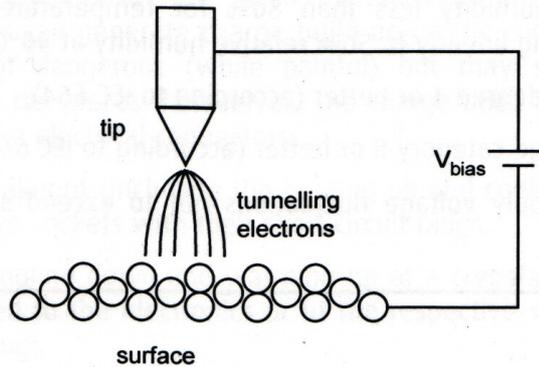
## LE TECNICHE UTILIZZATE

In questo capitolo è illustrato il funzionamento della strumentazione utilizzata nel lavoro di tesi. Al fine di caratterizzare la struttura del singolo layer di molecole adsorbite sulle superfici in esame si sono utilizzate tre tecniche: *Scanning Tunneling Microscopy* (STM), *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) e *Low Energy Electron Diffraction* (LEED). Questi tre strumenti sono posizionati in una camera di acciaio in condizione di ultra-alto vuoto (UHV), che corrisponde ad una pressione nel range di  $10^{-11}$ -  $10^{-7}$  mbar. Per caratterizzare la natura magnetica dei campioni si sono invece utilizzate le tecniche di *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS) e *X-ray Magnetic Circular Dichroism* (XMCD) per cui è necessaria la luce di Sincrotrone. In particolare durante il lavoro di tesi ci si è recati al Sincrotrone ALBA (Barcellona, Spagna).

### 2.1 SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

Era il 1982 quando presso i laboratori IBM di Zurigo G. Binnig e H. Rohrer inventarono il primo Scanning Tunneling Microscope (STM) [14]. Al giorno d'oggi questo strumento è largamente utilizzato per l'analisi di superfici con risoluzione atomica. È composto essenzialmente da una punta metallica, idealmente terminante con un solo atomo, che scansiona una superficie conduttrice posizionata a meno di 1 nm dalla punta, il tutto in condizioni di UHV [15]. Una differenza di potenziale (da 50 mV a 2 V) applicata 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) (Figura 2.1) [16].

La corrente di tunneling è spiegabile soltanto dal punto di vista quantistico, dal momento che l'elettrone si può descrivere tramite una funzione d'onda che decade esponenzialmente attraversando il vuoto. Essa è monitorata in funzione della posizione



**Figura 2.1:** Schema del set-up di un STM.

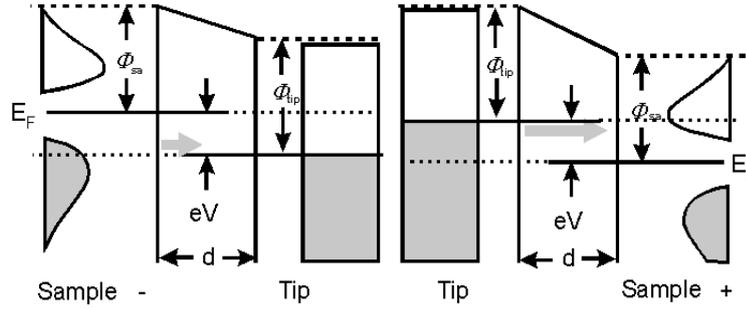
laterale della punta durante la scansione. Il segnale è quindi raccolto e tradotto in un'immagine tridimensionale dove le diverse altezze o intensità di correnti sono rappresentate attraverso una scala di colori. Un'immagine di questo tipo si può ottenere tramite due diverse modalità di misura: a corrente costante o ad altezza costante [17, 18]. Nella prima la punta scansiona la superficie e un sistema di feedback ne controlla l'altezza nella direzione  $z$  attraverso dei cilindri piezoelettrici. In questa maniera la corrente di tunneling rimane costante e l'immagine consiste in una mappa dell'altezza della punta in funzione della sua posizione laterale in una precisa area selezionata del campione.

Nella seconda modalità di misura la punta scansiona la superficie mantenendo questa volta l'altezza costante. In questo caso, quindi, si misurerà la corrente di tunneling in funzione del movimento laterale. Questo tipo di utilizzo è limitato a superfici molto piatte e prive di difetti, dal momento che contaminanti massivi potrebbero causare la rottura della punta. In questo lavoro di tesi si è applicata soltanto la prima modalità.

Un ulteriore utilizzo dell'apparato è quello che permette di fare *Scanning Tunneling Spectroscopy* (STS). Si esegue in questo caso una scansione del potenziale della punta da valori negativi a positivi in un intervallo di pochi  $eV$  centrato sul livello di Fermi ( $E_F$ ) e si misura quindi la corrente di tunneling risultante. Si ottiene in questo modo una curva  $I(V)$ , la cui derivata rispetto al potenziale è proporzionale alla densità locale degli stati pieni e vuoti del campione nel punto di misura.

La differenza di potenziale tra punta e campione può essere applicata polarizzando negativamente o positivamente il campione rispetto alla punta (Figura 2.2) [17].

Nel primo caso alcuni stati occupati del campione sono portati ad un livello energetico superiore rispetto a quelli della punta. In questo modo gli elettroni che producono la corrente di tunneling fluiscono dal campione alla punta e si ottiene così una mappa degli stati occupati del sistema. Nel secondo caso il bias applicato fa in modo che il campione



**Figura 2.2: 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.

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 quindi dalla punta al campione e si ottiene una mappatura spaziale degli stati non occupati del campione.

La risoluzione atomica con l' STM è ottenibile solo se la punta termina con un singolo o piccolo gruppo di atomi in modo che la corrente possa scorrere dall'ultimo atomo della punta ad ogni atomo della superficie. Inoltre è molto importante che la punta sia posizionata nello spazio con un'accuratezza di 1 pm. Per ottenere questa precisione, come già accennato, la punta è collegata ad un cilindro di materiale piezoelettrico, che ne controlla il movimento nelle tre direzioni spaziali. Questi particolari materiali con struttura cristallina anisotropa modificano la loro estensione in seguito alla presenza di un campo elettrico [19] secondo la seguente relazione

$$\frac{\Delta l}{l} = d_{31}E \quad (2.1)$$

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. Applicando una differenza di potenziale con due elettrodi ai capi del tubo, si ottiene un'inclinazione laterale pari a

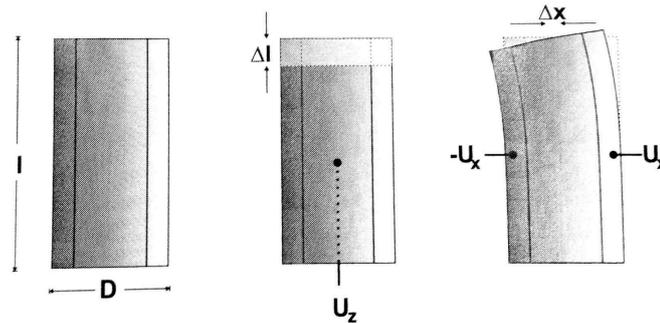
$$\Delta x = \frac{2\sqrt{2}d_{31}l^2U_x}{\pi Dh} \quad (2.2)$$

dove  $D$  è il diametro medio del tubo,  $h$  il suo spessore,  $l$  la sua lunghezza e  $\Delta x$  la sua estensione in  $x$  dovuta alla differenza di potenziale  $U_x$  applicata lungo questa direzione.

Per ottenere invece un allungamento verticale  $\Delta l$  è sufficiente un singolo elettrodo al centro del tubo ( $U_z$ ) e in questo caso si avrà

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{d_{31} l U_z}{h} \quad (2.3)$$

La Figura 2.3 schematizza il funzionamento appena descritto.



**Figura 2.3: Piezoelettrici:** potenziali applicati ad elettrodi diversi nel piezoelettrico provocano estensioni in direzioni diverse: a sinistra lo stato iniziale, al centro l'estensione verticale, a destra quella laterale.

La stabilità meccanica e l'isolamento vibrazionale sono anch'essi prerequisiti per un'immagine ad alta risoluzione. Per questo motivo 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. Con tutte queste accortezze si può facilmente ottenere una risoluzione verticale di 0,01 nm e laterale di 0,1 nm.

### 2.1.1 La corrente di tunneling

In accordo con la meccanica quantistica, una particella con energia  $E$  e massa  $m$  può oltrepassare la barriera di potenziale  $\phi > E$ . Nella regione classicamente proibita la funzione d'onda sarà

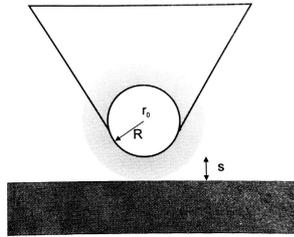
$$\psi(z) = \psi(0) \exp\left(-2 \frac{\sqrt{2m(\phi - E)z}}{\hbar}\right) \quad (2.4)$$

con  $z$  larghezza della barriera e  $\hbar$  costante di Planck. Nel caso dell'STM la barriera di potenziale  $\phi$  è data dal gradino di vuoto tra punta e campione. La corrente di tunneling

si può quindi calcolare tenendo conto della densità degli stati della superficie,  $\rho_S(E_F)$ , all'energia de Fermi [20]:

$$I_t \propto V \rho_S(E_F) \exp\left(-2 \frac{\sqrt{2m(\phi - E)z}}{\hbar}\right) \propto V \rho_S(E_F) e^{-1,025\sqrt{\phi z}} \quad (2.5)$$

Quanto appena detto è valido in una dimensione, ma in STM si è davanti ad una geometria tridimensionale. Per questo motivo si introduce il modello di Tersoff e Hamann [16] i quali per primi dimostrarono che l'equazione (2.5) è valida anche in tre dimensioni se si approssima la funzione d'onda della punta a quella di una sfera. Alla luce di questo,  $\rho_S(E_F)$  rappresenta ora la densità locale degli stati del campione ad una distanza  $s + R$ , con  $s$  distanza tra estremo della punta e superficie,  $R$  raggio della punta (Figura 2.4).



**Figura 2.4: Modello di Tersoff e Hamann:** approssimazione della punta ad una sfera.

Dal momento che, per la distanza punta-campione usuale, l'accoppiamento tra i due metalli è molto debole, la corrente può essere trattata attraverso una teoria perturbativa al primo ordine. In questo limite si avrà:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eV + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_t(E_F + \epsilon) M^2 d\epsilon \quad (2.6)$$

dove  $f(E)$  è la distribuzione di Fermi,  $V$  è il bias applicato,  $\rho_S$  e  $\rho_t$  sono le densità degli stati del campione e della punta. L'elemento di matrice  $M$  è invece dato da:

$$M = \frac{\hbar}{2m} \int_{superficie} \left( \psi_S^* \frac{\partial \psi_t}{\partial z} - \psi_S \frac{\partial \psi_t^*}{\partial z} \right) dS \quad (2.7)$$

con  $\psi_S$  e  $\psi_t$  funzioni d'onda del campione e della punta.

A bassi voltaggi l'equazione per la corrente si approssima così:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_t(E_F + \epsilon) M^2 d\epsilon \quad (2.8)$$

Infine, nel caso in cui la densità degli stati superficiali della punta sia costante, il termine della corrente di tunneling dipendente dall'energia è determinato unicamente dagli stati del campione nel seguente modo

$$I_t \propto V \rho_S(E_F - eV) \quad (2.9)$$

Da questa relazione è possibile ottenere la corrente in funzione del bias applicato: la tecnica STM permette dunque di fare spettroscopia.

Il modello appena descritto è utile per trarre conclusioni più che altro qualitative su un'analisi di superfici, ma non tiene conto dei costanti cambiamenti del sistema. Un chiaro esempio di questo problema è la punta, che cambia spesso poiché gli atomi al vertice si riaggiustano di continuo.

## 2.2 LOW ENERGY ELECTRON DIFFRACTION

Ideata nel 1927 da Davisson e Germer [21], questa tecnica fu uno dei primi esperimenti a dimostrare la natura ondulatoria dell'elettrone secondo quanto già teorizzato da De Broglie [22]. *Low Energy Electron Diffraction* (LEED) è una tecnica oggi spesso utilizzata per determinare la struttura superficiale di un cristallo, attraverso la diffrazione su di esso di elettroni a bassa energia (20 – 200eV) [23–25].

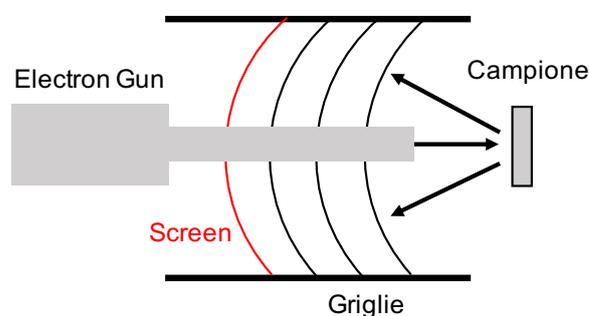
La sorgente è costituita da un cannone elettronico (*electron gun*) che focalizza il fascio di elettroni di energia variabile sul campione, in direzione perpendicolare allo stesso. Solo gli elettroni che subiscono un urto elastico con la superficie sono d'interesse poiché forniscono informazioni sulla struttura ordinata del cristallo. Quest'ultimi, in seguito al backscattering, giungono ad uno schermo fluorescente sul quale vengono accelerati e possono formare un pattern di punti luminosi. Gli elettroni backscatterati sono selezionati tramite una griglia di lenti elettrostatiche al fine di fermare quelli che, avendo subito un urto anelastico, hanno perso parte della loro energia e di conseguenza non trasportano più un'informazione utile per la diffrazione.

L'intera strumentazione è posta in una camera ad ultra alto vuoto (*Ultra High Vacuum*, UHV) per due motivi: si evita che il fascio elettronico venga deviato e che particelle di gas residuo presenti in camera adsorbano sulla superficie. Infatti, è noto che per esempio una superficie adsorbe un monolayer di gas in un secondo alla pressione di  $10^{-6}$  mbar, supponendo che ogni centro sia efficace ai fini dell'adsorbimento [26].

La scelta di utilizzare elettroni piuttosto che fotoni per la diffrazione deriva dal diverso potere penetrante dei due: i primi, infatti, interagiscono molto di più con la materia. Utilizzando gli elettroni, quindi, viene aumentata la sensibilità superficiale studiando solamente i primi strati del cristallo. Un'altra motivazione per l'utilizzo di elettroni è legata alla necessità di variare la lunghezza d'onda delle particelle incidenti cosa che risulta decisamente più difficile nel caso dei fotoni X.

Si utilizzano basse energie al fine di ottenere lunghezze d'onda minori o uguali alla distanza interatomica. In base alla relazione di De Broglie [22], 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 elettronica si utilizza l'apparato mostrato in Figura (2.5).



**Figura 2.5:** Apparato sperimentale per il LEED.

### 2.2.1 Reticolo diretto e reciproco

Il pattern di diffrazione che compare sullo schermo del LEED è determinato 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 infatti il reticolo reciproco associato al campione, da cui è possibile risalire a quello reale attraverso semplici relazioni matematiche (Figura 2.6).

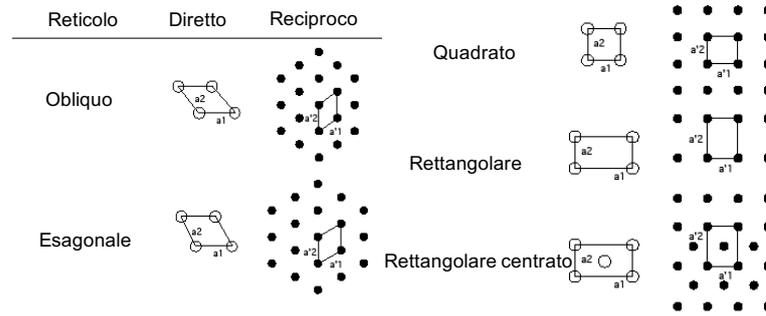
Un reticolo bidimensionale può essere descritto da una cella unitaria definita da due vettori,  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  detti vettori di base. L'intera superficie del cristallo è ricostruibile per traslazione della cella unitaria mediante multipli interi dei vettori di base. Nello spazio reciproco esistono i corrispondenti vettori di base  $\mathbf{a}_1^*$  e  $\mathbf{a}_2^*$  legati ai precedenti dalle seguenti relazioni

$$\mathbf{a}_1^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n})} \quad (2.10)$$

$$\mathbf{a}_2^* = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1)} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.12)$$

Dove  $\mathbf{n}$  è il vettore normale alla superficie [27].



**Figura 2.6:** Reticoli di Bravais bidimensionali diretti e reciproci.

## 2.2.2 La teoria cinematica dello scattering elettronico e la sfera di Ewald

Il fenomeno di diffrazione elettronica è descritto dalla teoria cinematica in termini di vettore d'onda incidente e diffuso da un atomo sulla superficie. La lunghezza d'onda degli elettroni, secondo l'equazione di De Broglie, è data da

$$\lambda = \frac{\hbar}{mv} \quad e \quad E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.13)$$

da cui

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e E_k}} \quad (2.14)$$

dove  $m_e$  è la massa dell'elettrone e  $E_k$  è la sua energia cinetica.

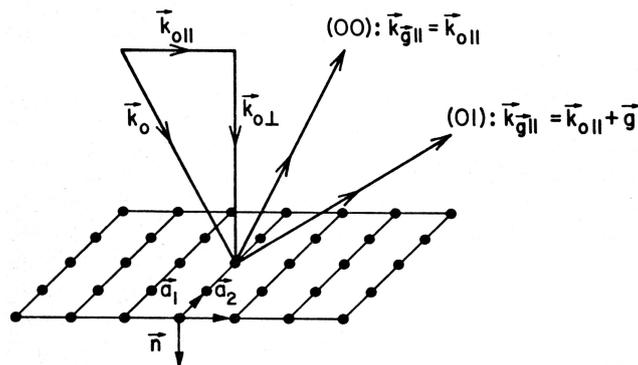
Definite le componenti parallele alla superficie dei vettori d'onda,  $\mathbf{k}_{\parallel}$  e  $\mathbf{k}'_{\parallel}$  (per l'elettrone incidente e diffuso), la condizione di diffrazione da cristalli è quella data da Von Laue [29], per cui

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}'_{\parallel} \quad (2.15)$$

o equivalentemente

$$\mathbf{k}'_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g} \quad (2.16)$$

con  $\mathbf{g}$  vettore del reticolo reciproco (Figura 2.7).



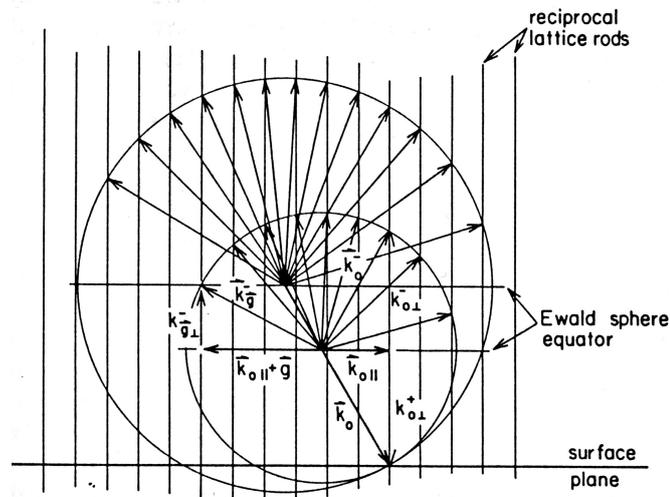
**Figura 2.7:** Diffrazione da superficie ordinata: sono rappresentati due diversi vettori d'onda diffratti.

Ogni vettore dello spazio reciproco si può scrivere come combinazione lineare di vettori di base  $\mathbf{a}^*$  attraverso

$$\mathbf{g} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* \quad (2.17)$$

dove  $h$  e  $k$  sono detti indici di Miller. Da quanto appena detto segue che ogni fascio di elettroni diffratti corrisponde ad un diverso vettore  $\mathbf{g}$  e, di conseguenza, è etichettato dai corrispondenti indici di Miller  $(h, k)$ . Quando la condizione data dalla formula 2.15 o dalla 2.16 è soddisfatta si parla di interferenza costruttiva e sullo schermo del LEED appare il pattern caratteristico del reticolo reciproco del campione in esame.

Una costruzione molto utile per visualizzare spazialmente le direzioni in cui si verificano le condizioni di interferenza costruttiva da diffrazione è la sfera di Ewald [27, 28]. Essa si utilizza solitamente per la diffrazione di raggi X tridimensionale, ma si può adattare ad una trattazione bidimensionale. Nel caso del LEED, infatti, il reticolo è in 2D e la terza dimensione è data da linee immaginarie (*rods*), perpendicolari alla superficie e centrate sui punti del reticolo. Secondo questa costruzione, il vettore d'onda incidente  $\mathbf{k}$  è il raggio della sfera.



**Figura 2.8:** La sfera di Ewald in due dimensioni: vettori d'onda con lunghezze diverse corrispondono a sfere di grandezza diversa.

Quando uno dei rods intercetta la sfera la condizione di diffrazione è soddisfatta. Il fatto interessante nella diffrazione elettronica è che è sufficiente modificare l'energia cinetica del fascio 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 (Figura 2.8).

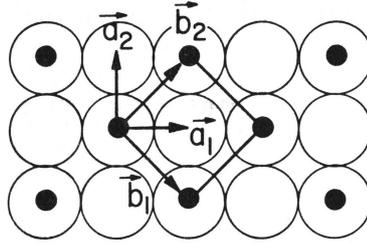
### 2.2.3 Superstrutture di superficie

Le specie adsorbite sulla superficie possono organizzarsi in un reticolo e con il LEED è possibile trarre informazioni anche sulla loro struttura ordinata a lungo raggio [23, 24]. La periodicità di queste superstrutture (*overlayer*) è diversa da quella della superficie che fa da substrato e la relazione tra le due si descrive come segue

$$\mathbf{b} = \mathbf{M} \mathbf{a} \quad (2.18)$$

dove  $\mathbf{b}$  rappresenta la coppia di vettori di base dell'*overlayer*, mentre  $\mathbf{a}$  quella del substrato. Si dimostra che una relazione formalmente identica è mantenuta per lo spazio reciproco e vale quindi

$$\mathbf{b}^* = \mathbf{M}^* \mathbf{a}^* \quad (2.19)$$



**Figura 2.9: Overlayer su substrato fcc (100):** la periodicità dell'adsorbato è maggiore di quella del substrato. In questo caso si avrà:  $\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ .

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

$$\mathbf{M} = (\tilde{\mathbf{M}}^*)^{-1} \quad (2.20)$$

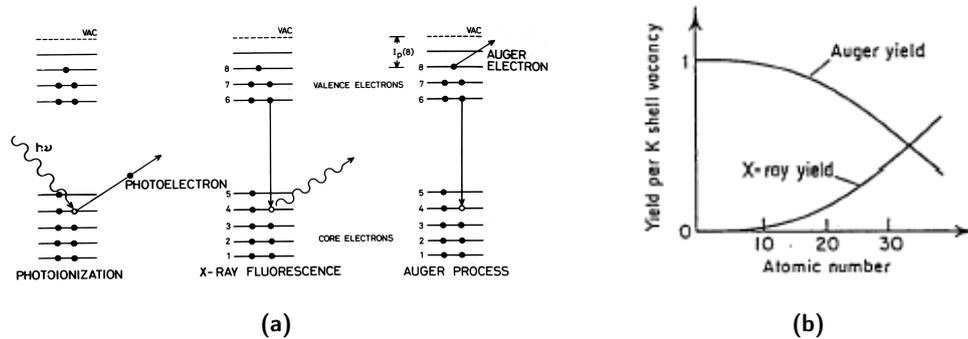
Questa matrice permette di classificare il tipo di periodicità presente tra substrato e superstruttura: esistono infatti tre casi:

- Tutti gli elementi di  $\mathbf{M}$  sono numeri interi. In questo caso ogni adsorbato occupa sulla superficie il medesimo sito locale del substrato. La struttura si dice *commensurata semplice*, (Figura 2.9).
- Tutti gli elementi di  $\mathbf{M}$  sono numeri razionali. In questo caso l'overlayer forma un reticolo di coincidenza, con una varietà di siti di adsorbimento locali, che tuttavia si ripetono con regolarità. La struttura si dice *commensurata*.
- Almeno un elemento di  $\mathbf{M}$  è irrazionale. In questo caso non esiste periodicità comune tra overlayer e substrato. La struttura si dice *incommensurata*.

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 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

La tecnica di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) ha origine nell'esperimento di Hertz (1887) sull'effetto fotoelettrico, dove i raggi X furono utilizzati come sorgente. Risale soltanto al 1954, però, il primo spettro XPS acquisito su un campione di *NaCl* [30]. Il principio fisico alla base della tecnica è il seguente: un fotone proveniente dalla sorgente con energia sufficiente viene assorbito



**Figura 2.10:** (a) Schemi di processi di emissione conseguenti alla fotoionizzazione; (b) Dipendenza dell'emissione Auger e di fluorescenza dal numero atomico Z.

da un atomo presente sul campione il quale può emettere un elettrone dai suoi livelli di core [31]. Analizzando quindi i vari elettroni fotoemessi dal campione (fotoelettroni) si possono comprendere i tipi di elementi presenti sulla superficie in esame e la quantità della specie stessa in percentuale.

L'energia del fotoelettrone, per conservazione dell'energia, sarà

$$E_k = h\nu - E_B \quad (2.21)$$

se emesso da un solido la sua equazione diventa

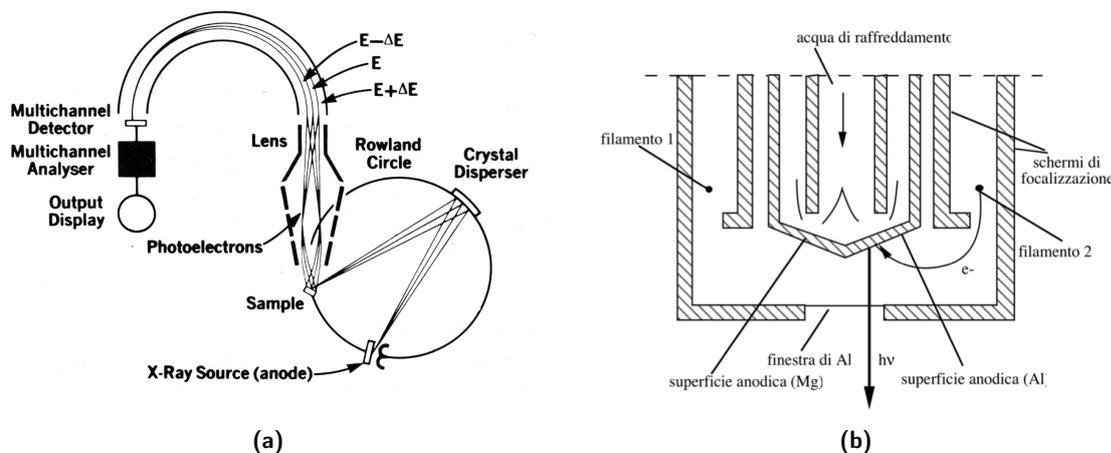
$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (2.22)$$

dove  $h\nu$  è l'energia del fotone incidente,  $E_B$  quella di legame dell'elettrone nell'atomo e  $\phi$  è la funzione lavoro ( $E_{vuoto} - E_F$ ). La posizione dei picchi nello spettro energetico sarà caratteristica di ciascuna specie atomica presente nel campione.

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 elettrone da una shell più esterna che va a colmare la lacuna lasciata dal fotoelettrone espulso. Rilassando, tale elettrone libera energia con un fotone. Anche nell'emissione Auger un secondo elettrone colma la lacuna primaria, ma la sua energia di rilassamento viene ceduta ad un terzo elettrone che viene espulso (Figura 2.10 (a)).

L'energia cinetica dell'elettrone Auger è data da

$$E_{k,Auger} = E(k) - E_2 - E_3 \quad (2.23)$$



**Figura 2.11:** (a) L'intero apparato per l' XPS; (b) La sorgente a doppio anodo di raggi X con sistema di raffreddamento.

dove  $E(k)$  è l'energia di legame del primo livello dell'elettrone che è fotoemesso,  $E_2$  del secondo che rilassa,  $E_3$  del terzo che viene espulso [32]. Come si può notare nella formula non compare l'energia del fotone iniziale: ciò significa che  $E_{k,Auger}$  è legata unicamente alla struttura elettronica dell'atomo che viene eccitato. Distinguere nello spettro i picchi Auger da quelli fotoelettrici diventa dunque importante, e per questo motivo si utilizza una struttura a doppio anodo (Al e Mg): cambiando l'energia del fotone incidente si varia  $E(k)$  ma non  $E_{k,Auger}$ . Così vengono distinti i due diversi tipi di emissione. L'emissione Auger prevale sulla fluorescenza a bassi numeri atomici ( $Z < 35$ ) come è mostrato in Figura 2.10 (b).

### 2.3.1 Lo strumento e l'acquisizione di uno spettro

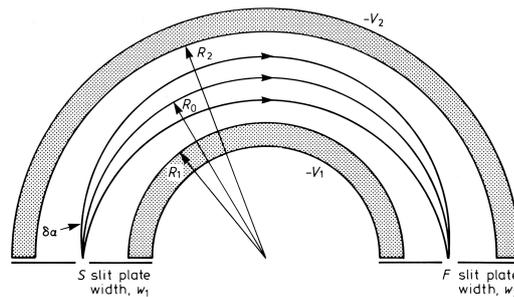
L'apparato strumentale si trova in una camera UHV, dove sono posizionati la sorgente, il campione, il sistema di lenti elettrostatiche, l'analizzatore e il detector come in Figura 2.11 (a) [33]. La bassa pressione è necessaria per tener pulito il campione (evitando adsorbimenti non voluti), ed evitare anche l'attenuazione del segnale fotoelettronico per scattering col gas residuo.

La sorgente è usualmente costituita da un doppio anodo di Al e Mg, come già accennato sopra, ingegnerizzato in modo da poter eccitare selettivamente l'emissione da uno solo di essi. A fianco agli anodi vi sono due filamenti incandescenti che emettono per effetto termoionico elettroni, i quali vanno a collidere su uno dei due anodi. I livelli di core eccitati sono:

$$\begin{aligned} Al \quad K\alpha & 1486,6 \text{ eV} \\ Mg \quad K\alpha & 1253,6 \text{ eV} \end{aligned}$$

Queste sono le righe ad intensità maggiore, ma non le uniche risultanti da questa eccitazione: per far sì che l'analisi sia accurata è necessario usare un monocromatore a cristallo di quarzo, che lasci emergere fotoni provenienti solo dai livelli  $K\alpha$ . Il sito della sorgente è infine raffreddato dall'azione dell'acqua che, scorrendo in prossimità degli anodi attraverso un tubo, ne impedisce la fusione come illustrato in Figura 2.11 (b).

Una volta che il fascio colpisce il campione avviene l'emissione di fotoelettroni, i quali vengono raccolti da un analizzatore che li separa in energia e li convoglia verso il detector. La struttura dell'analizzatore è particolare (Figura 2.12): si tratta di due emisferi concentrici, posti a potenziale diverso detti *Concentric Hemispherical Analyzer* (CHA). L'emisfero interno ed esterno hanno raggi  $R_1$  e  $R_2$  e il loro potenziale è rispettivamente  $-V_1$  e  $-V_2$ , con  $V_1 < V_2$ . In questa maniera gli elettroni in ingresso risentono di una forza elettrica che, per costruzione, li costringe a percorrere un'orbita circolare con raggio dipendente dall'energia posseduta.



**Figura 2.12:** Analizzatore CHA.

Definito il raggio medio  $R_0$  e la corrispondente curva equipotenziale  $V_0 = (V_1 R_1 + V_2 R_2) / (2R_0)$ , soltanto gli elettroni con energia  $E = eV_0$  percorrono l'intero analizzatore senza urtare sulle pareti. In particolare, variando la differenza di potenziale tra i due emisferi, è possibile analizzare energie diverse, ottenendo in questo modo una spettro di Intensità contro Energia. 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. Essa risulta essere

$$\frac{\Delta E}{E_0} = 0,63 \frac{\omega_A}{R_0} \quad (2.24)$$

La formula esprime la larghezza a metà altezza del picco in relazione ad un'energia  $E_0$

costante. Come si nota, essa dipende dall'angolo solido in entrata dell'analizzatore  $\omega_A$  e dal raggio di curvatura medio  $R_0$ . Una volta fissati questi due valori la parte destra dell'equazione 2.24 è costante, abbassando perciò l'energia  $E_0$  degli elettroni si migliora la risoluzione strumentale (i picchi risultano più stretti). Oltre alla risoluzione strumentale, occorre valutare anche quella intrinseca, derivante dal principio d'indeterminazione di Heisenberg per cui

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.25)$$

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 relativamente largo. Ecco perché, a parità di condizioni strumentali, lo spettro risulta composto da picchi di larghezza crescente in funzione dell'energia di legame.

Mentre la risoluzione intrinseca non si può controllare, 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) tramite un piatto di Herzog a potenziale negativo, posto prima dell'elemento dispersivo. La differenza di potenziale tra gli emisferi è mantenuta bassa e costante ( $PE \sim 20 \text{ eV}$ ), mentre il potenziale del piatto viene modificato fino ad abbassare l' $E_k$  dell'elettrone alla Pass Energy. Per ogni energia cinetica entrante, esiste un valore di potenziale diverso da applicare all'elettrone per rallentarlo fino a 20 eV; regolandolo in questo modo è possibile fare spettroscopia (raccogliere cioè segnali a diverse energie).

Come ultima osservazione, è bene sottolineare che misurare a PE molto bassa produce sì picchi ben risolti, ma il rapporto segnale - rumore sarà minore. Questo comporta che per avere un buon segnale, il tempo di acquisizione sia necessariamente più lungo. Diventa quindi necessario trovare un compromesso nella scelta della PE.

Quando uno spettro XPS è misurato con un range di binding energy da 0 eV a 1000 eV e oltre, si osservano una serie di picchi. Questa modalità di scansione è chiamata *survey* e lo spettro appare formato da picchi sovrapposti a gradini. Dopo che un atomo assorbe un fotone ed emette un fotoelettrone, una parte della sua energia si può perdere nel cammino verso la superficie. I risultanti fotoelettroni "anelastici" contribuiscono in maniera continua al background. Mediamente gli elettroni vicini alla superficie tendono ed essere emessi direttamente nel vuoto senza perdere energia, mentre quelli qualche strato sotto la superficie devono attraversare il mezzo prima di raggiungere il vuoto e possono rallentare per questo motivo. L'intensità in quest'ultimo caso sarà ridotta secondo la formula

$$I_S = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (2.26)$$

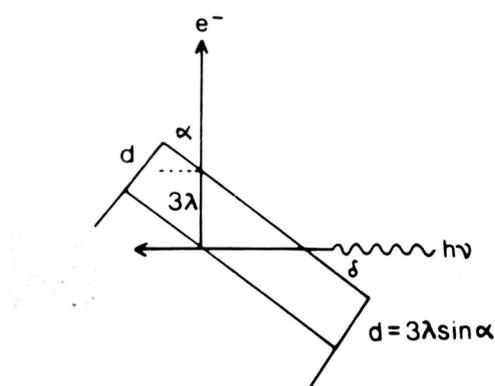
con  $d$  la profondità alla quale è avvenuta la fotoemissione,  $\lambda$  la lunghezza di attenuazione anelastica. Si trova quindi che quando  $d = 3\lambda$  arriva all'analizzatore soltanto il 5% del segnale iniziale. In pratica oltre spessori di  $3\lambda$  i fotoelettroni non portano un'informazione utile allo spettro. Come appare chiaro da quanto appena detto, gli spettri XPS sono fortemente dipendenti dalla profondità di campionamento. Per ridurre quest'ultima al minimo e ottenere sensibilità superficiale occorre inclinare il campione rispetto alla direzione di raccolta dei fotoelettroni. Così facendo l'intensità risulta maggiore

$$I_S = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda \sin \theta}} \quad (2.27)$$

dove  $\theta$  è l'angolo tra la superficie e la direzione di analisi (come in Figura 2.13).

Sperimentalmente, al fine di ottenere un campionamento superficiale, occorre che  $\theta < 30^\circ$ . In questo modo il 95% dell'intensità del segnale arriverà da una distanza  $d = 3\lambda \sin \theta$  che corrisponde a circa 3-10 nm.

Uno spettro XPS è come già detto costituito da coppie di valori Intensità contro Binding Energy (BE). Segnali a BE più alta corrispondono ad elettroni provenienti da livelli profondi degli atomi in analisi. Picchi che hanno origine da un livello elettronico con un momento angolare diverso da zero sono splittati in due componenti a causa dell'accoppiamento spin-orbita. Si dimostra infatti che il momento  $\mathbf{l}$  si può accoppiare in modo parallelo o antiparallelo con il momento  $\mathbf{s}$  secondo



**Figura 2.13:** Inclinando il campione si ottiene una migliore sensibilità superficiale.

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad (2.28)$$

A BE più alta si troverà l'accoppiamento energeticamente più favorevole, quello antiparallelo.

Con uno spettro XPS è possibile svolgere un'analisi sia qualitativa che quantitativa degli elementi presenti sulla superficie. Prima di tutto si possono confrontare le posizioni dei picchi con i valori tabulati ed identificare le specie presenti nel campione. Per farlo occorre comunque tenere presente che l'XPS è sensibile alle piccole variazioni di BE dovute al particolare intorno chimico della specie che fotoemette (fenomeno chiamato *chemical shift*). L'analisi qualitativa non è perciò elementare, ma in grado di discriminare diversi stati chimici, come per esempio diversi stati di ossidazione, di un medesimo elemento.

L'analisi qualitativa si può fare guardando all'intensità di ciascun picco dal momento che è proporzionale alla quantità della specie chimica che lo produce. La difficoltà principale consiste nel confrontare l'intensità di picchi differenti; il semplice paragone non si può fare in quanto la probabilità di ionizzazione dei livelli caratteristici di ciascun atomo è in genere diversa. Per risolvere questo problema si definisce un fattore di sensibilità  $S$ , che tiene conto anche dello spessore campionato, ed è definito come

$$S = k \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{E_k} \Lambda_{E_k} \quad (2.29)$$

con  $k$  costante dipendente dallo strumento,  $d\sigma/d\Omega$  sezione d'urto differenziale di fotoemissione,  $\Lambda$  cammino libero medio del fotoelettrone alla sua energia  $E_k$ .

## 2.4 X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY

Esistono varie tecniche per misurare le proprietà magnetiche dei materiali, ma molte di queste prevedono soltanto una misura macroscopica. In particolare esse sono sensibili solo alla magnetizzazione totale del sistema considerato e non possono discriminare i vari contributi provenienti da diversi atomi o multilayer. Molti campioni di interesse tecnologico, però, necessitano di un metodo di misura molto più sensibile che si può ottenere usando la tecnica *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS). Il principio fisico di base è semplice: l'atomo assorbe il fotone incidente, dando origine alla transizione di un elettrone da una shell di core a uno stato libero sopra l'energia di Fermi. Per le regole di selezione, che dipendono dalla polarizzazione della luce, gli stati finali permessi sono sensibili alla simmetria dello stato iniziale. La differenza in assorbimento di un materiale

a seconda della diversa polarizzazione della luce incidente è detto *dicroismo*; questo può dare informazioni sul momento magnetico molecolare di spin e orbitale, nonché sulla loro anisotropia nello spazio [34].

Nel lavoro di tesi gli spettri XAS si sono ottenuti con luce polarizzata sia linearmente che circolarmente. Nel primo caso la tecnica prende il nome di *X-ray Linear Polarized Absorption* (XLPA). Il metodo più efficace, però, che si basa sullo XAS con luce polarizzata circolarmente, è senza dubbio l'XMCD (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*). Esso consiste nella sottrazione di due spettri di assorbimento acquisiti uno con luce polarizzata in senso orario (C+) e l'altro anti-orario (C-), in un campo magnetico esterno applicato. Dall'analisi dell'XMCD, attraverso le *regole di somma*, si può giungere fino ad un valore quantitativo del momento magnetico della molecola in esame.

Nel caso particolare dello studio di metalli di transizione di tipo *3d*, le proprietà magnetiche sono determinate soprattutto dagli elettroni di valenza della shell *d* [35] e per questo motivo gli spettri di assorbimento sono acquisiti alla linea *L*. In questo lavoro verranno perciò considerate soltanto le linee di assorbimento denominate *L<sub>2</sub>* e *L<sub>3</sub>* (dette *white lines* per la loro elevata intensità), che fanno riferimento alle transizioni dagli stati  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  rispettivamente.

La necessità di variare la polarizzazione della luce, la sua energia e altri importanti parametri del fascio incidente comporta che la sorgente di raggi X utilizzata sia quella di sincrotrone. Nel particolare caso di questa tesi, tutte le misure di magnetismo si sono svolte al sincrotrone ALBA di Barcellona.

#### 2.4.1 Il Sincrotrone ALBA e la beamline 29

ALBA, raffigurato in Figura 2.14 (a), è un Sincrotrone di terza generazione composto da tre diversi acceleratori di elettroni che raggiungono un'energia fino a 3 GeV. Esso opera in modalità *top-up*, ovvero con iniezioni continue di elettroni nell'anello più esterno, al fine di mantenere costante la corrente all'interno di questo. Le tre parti acceleranti sono [36]:

- LINAC, un acceleratore che genera bunches di elettroni a 90 keV tramite un cannone elettronico per effetto termoionico. Solitamente vengono generati 32 bunches con una frequenza di 3 Hz. L'insieme dei bunch di elettroni passa, a questo punto, la ragione di bunching dove viene accelerato sopra i 100 MeV per poi essere iniettato nel secondo acceleratore.
- BOOSTER, un sincrotrone di circonferenza pari a 249,6 m che accelera gli elettroni da 100 MeV fino a 3 GeV.

- STORAGE RING, anello di circonferenza di 270 m dove circolano gli elettroni a 3 GeV, i quali emettono la radiazione elettromagnetica che viene utilizzata dalle 17 beamlines disposte lungo il perimetro.

I magneti impiegati nelle fasi di accelerazione e focalizzazione degli elettroni sono molteplici e utilizzati sia singolarmente che in maniera combinata. Questi sono di tre tipi: magneti dipolari (detti magneti curvanti), magneti quadrupolari e magneti esapolari [36].

Il campo magnetico determina la curvatura delle particelle e, poiché gli elettroni sono confinati sempre in camere da vuoto, una volta costruito l'acceleratore il loro cammino non può essere modificato. Per questo motivo il campo magnetico dei magneti curvanti è fisso così come le caratteristiche della luce emessa dagli elettroni, una volta fissata la loro energia nell'anello di accumulazione. Come è noto però, molti esperimenti necessitano di una radiazione con determinate caratteristiche e per questo motivo si utilizzano sistemi chiamati *ondulatori*. Un onduttore è costituito da una serie di dipoli magnetici disposti in maniera da generare un campo magnetico alternato e perpendicolare al piano dell'orbita degli elettroni che lo attraversano come mostrato in Figura 2.14 (b). Le particelle cariche sono così forzate ad oscillare e quindi ad emettere radiazione che risulta nettamente più luminosa rispetto a quella ottenuta mediante i magneti curvanti. Tali sistemi sono installati nelle beamlines che ne necessitano la presenza come quella dedicata all'XMCD, BOREAS (*Beamline Of REsonant Absorption and Scattering*) [36].

Nel caso particolare di BOREAS [37], la beamline numero 29 utilizzata in questo lavoro di tesi, l'onduttore è in grado di fornire luce polarizzata linearmente in tutte le direzioni, nonché luce polarizzata circolarmente in un verso e nell'altro (con tempo di cambio verso pari a 31 s) (Figura 2.15).

La beamline è pensata per fornire raggi-x molli nel range di 90-4000 eV anche se la componente ottica è ottimizzata per lavorare tra i 400 e i 1500 eV. La struttura si può



**Figura 2.14:** (a) La struttura esterna del Sincrotrone ALBA; (b) Onduttore: struttura con campo magnetico periodico creato da poli alternati.

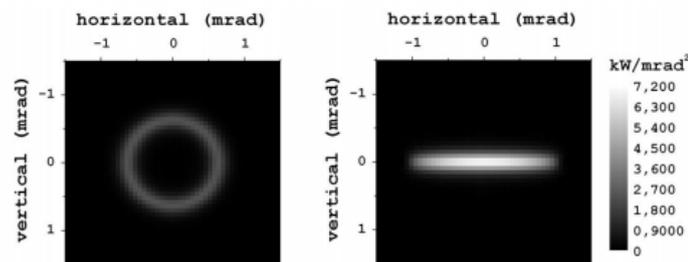
suddividere in tre parti: sezione pre-ottica, monocromatore e sezione sperimentale come in Figura 2.16 (a).

La sezione pre-ottica include lo specchio piano e quello toroidale. Il primo rimuove la maggior parte della radiazione indesiderata, il secondo focalizza il fascio verso l'*entrance slit*.

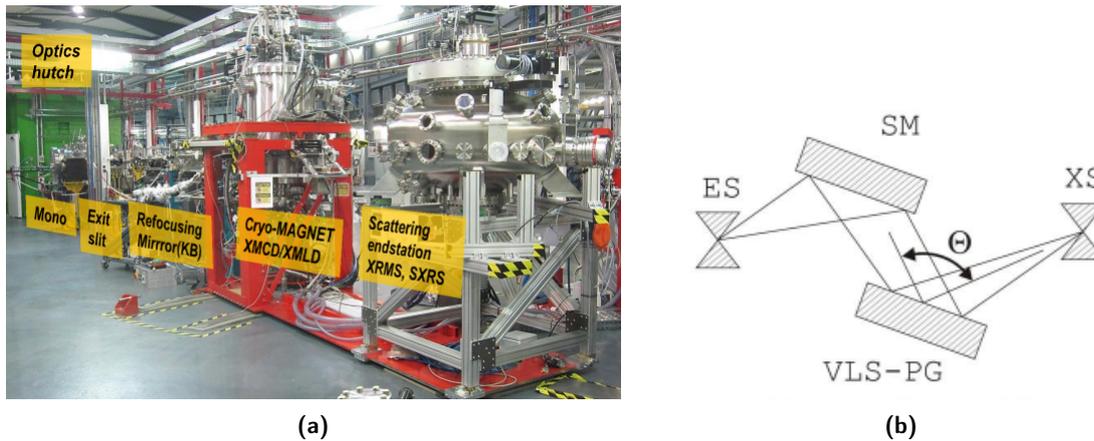
Il monocromatore è costituito dall'*entrance slit* (ES), due specchi sferici intercambiabili (SM1 e SM2), tre griglie piane intercambiabili (PG) e una *exit slit* (XS) fissa, come in Figura 2.16 (b). Semplicemente ruotando le griglie si ottiene una scansione veloce dell'energia del fotone al campione (50 eV/min). Il monocromatore provvede anche ad avere un flusso di fotoni elevato e una buona risoluzione spettrale ( $E/\Delta E = 500 - 1000$ ). Dopo il monocromatore c'è una zona di refocusing costituita da due specchi con geometria *Kirkpatrick-Baez* di cui uno focalizza il fascio verticalmente, l'altro orizzontalmente verso il campione. Questo sistema consente anche di collimare il fascio in modo da abbassare la densità del flusso in presenza di campioni sensibili alla radiazione, come quelli utilizzati nel lavoro di tesi.

La sezione sperimentale comprende due stazioni in UHV: una camera per gli esperimenti di assorbimento (*Hector*), un'altra per esperimenti di scattering (*MaReS*). In questo lavoro si è utilizzata solo la prima. Essa si trova ad una pressione di circa  $10^{-10}$  mbar e comprende un magnete superconduttore per campi magnetici fino a  $\sim 6T$  e la possibilità di operare con temperature nel range di 2 – 300 K. I campioni montati sui portacampioni vengono preparati in un'altra camera UHV adiacente (attrezzata con STM) e trasportati tramite l'utilizzo di manipolatori fino a *Hector*, per le misure di XAS.

Il metodo utilizzato per la raccolta del segnale di assorbimento è il *Total Electric Yield* (TEY) descritto dalla Figura 2.17. Quando si creano buche nei livelli di core in seguito all'assorbimento di raggi X soft, il canale di decadimento più probabile è quello Auger [34]. Gli elettroni Auger, viaggiando verso la superficie, danno origine ad una cascata di elettroni secondari a causa di urti anelastici con altri atomi. Il numero di elettroni

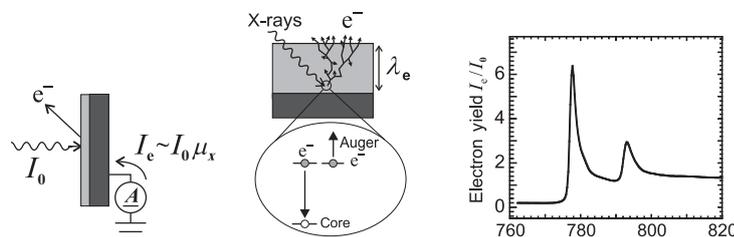


**Figura 2.15: Profili di potenza emessa dalla sorgente:** a sinistra nel caso di polarizzazione circolare, a destra lineare.



**Figura 2.16:** (a) Un'immagine della beamline 29, BOREAS; (b) Uno schema del monocromatore utilizzato.

emessi è proporzionale al numero di buche create nel campione, che sono proporzionali al numero di fotoni assorbiti. Dal momento che il libero cammino medio degli elettroni è dell'ordine di qualche decina di angstroms [38], la tecnica TEY ha sensibilità superficiale. Gli elettroni raggiungono la superficie con energia sufficiente a superare la funzione lavoro e uscire dal campione. Misurando la corrente con un picoamperometro è possibile ottenere la misura dell' assorbimento.



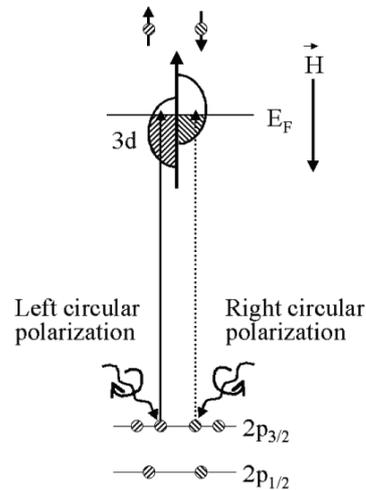
**Figura 2.17: Total Electron Yield:** la cascata di elettroni viene misurata da un picoamperometro. A destra un esempio di spettro ricavato con questa tecnica nel caso del Co, dove è rappresentata la corrente trasmessa  $I_t/I_0$ .

### 2.4.2 Lo spettro XMCD e le regole di somma

La spettroscopia di Dicroismo magnetico Circolare di Raggi X (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*, XMCD) fu proposta per la prima volta da Erskine e Stern e successivamente sviluppata da Schütz et al. [39]. Essa ha molte proprietà non riscontrabili nelle tradizionali tecniche di magnetismo [40] come la specificità elementale e offre la possibilità di

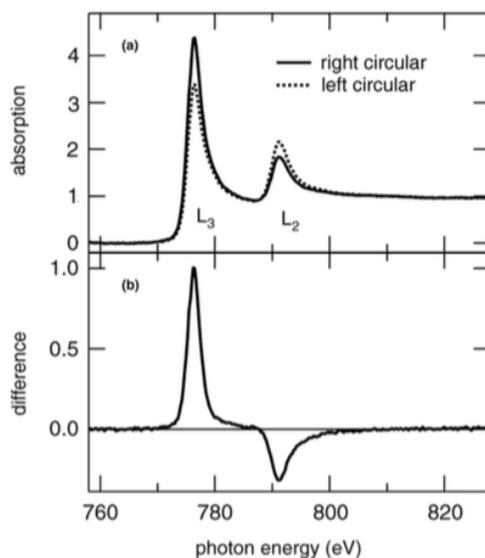
calcolare quantitativamente i momenti magnetici orbitali e di spin con le loro anisotropie. Inoltre possiede sensibilità al legame chimico e al sub-monolayer.

Come sostennero Stöhr e Wu [41], l'origine dell' XMCD si può spiegare fisicamente attraverso un semplice modello a due stadi osservabile in Figura 2.18. Si assume che la



**Figura 2.18: Modello a due stadi:** nel primo stadio, gli elettroni vengono eccitati dal livello 2p con polarizzazione che dipende dal tipo di linea in questione ( $L_3$  o  $L_2$ ) e dalla polarizzazione della luce incidente. Nel secondo stadio, il livello d funge da "detector" per il momento di spin in relazione al numero di stati vuoti disponibili per un dato valore di spin.

magnetizzazione del sistema sia in direzione negativa  $-z$ . Se il vettore d'onda  $\mathbf{k}$  dei raggi X è allineato lungo  $+z$ , lo spin del fotone sarà "up" con valore  $+\hbar$  ("down" con valore  $-\hbar$ ) per polarizzazione circolare destra (sinistra). Nel primo stadio, i fotoni con le due diverse polarizzazioni trasferiscono il loro momento angolare al fotoelettrone eccitandolo. Il fotoelettrone porta il momento angolare sia come momento di spin che come momento orbitale. Poiché lo spin non interagisce con il campo elettrico direttamente, in assenza di accoppiamento spin-orbita si avrà che il momento  $\hbar$  è trasferito solo alla parte orbitale. Questo è il caso dell'eccitazione dal livello di core s. Se invece il livello di core è splittato (come nel caso dei livelli p), il momento angolare del fotone è trasferito ad entrambe le componenti di spin e orbitale. Per lo stato iniziale  $p_{3/2}$  (picco  $L_3$ ), per esempio,  $\mathbf{l}$  e  $\mathbf{s}$  sono paralleli, e per questo motivo il trasferimento di un momento angolare  $+\hbar$  comporta l'eccitazione maggioritaria di fotoelettroni a spin up (62,5%) rispetto agli spin down (37,5%). Si otterrà il comportamento opposto se il momento del fotone incidente fosse  $-\hbar$ . Per quanto riguarda lo stato  $p_{1/2}$  (picco  $L_2$ ),  $\mathbf{l}$  e  $\mathbf{s}$  sono invece antiparalleli, dunque si avrà un'eccitazione prevalentemente di fotoelettroni a spin down. Fin qui con i termini

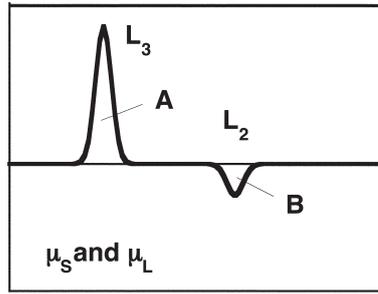


**Figura 2.19: Esempio di spettro XMCD di un sottile strato di Co su Cu(001): (a)** XAS alle linee  $L_2$  e  $L_3$  per polarizzazione circolare dei raggi X destra (linea continua) e sinistra (linea tratteggiata); **(b)** Differenza tra i due spettri in (a), ovvero XMCD.

spin up e down si è fatto riferimento alla direzione di spin del fotone incidente senza considerare le proprietà magnetiche del campione, che rientrano nel secondo stadio.

In questa seconda parte i gusci di valenza fungono da "detector" per i momenti di spin e orbitale del fotoelettrone eccitato. L'asse di quantizzazione del detector è data dalla direzione di magnetizzazione che, per avere massimo effetto di dicroismo, deve essere allineata con la direzione dello spin del fotone. Se il metallo è ferromagnetico esiste uno sbilanciamento di stati pieni up e down, perciò la shell di valenza può fungere da "detector di spin". Allo stesso modo se esiste uno squilibrio di stati con diverso numero quantico  $m_l$ , la shell di valenza funge da "detector di momento orbitale". Per questo motivo calcolando lo spettro XMCD come sottrazione tra assorbimento con luce polarizzata destra e sinistra si noterà una differenza (dicroismo) diversa da zero (Figura 2.19). Se il metallo è invece paramagnetico non si riscontrerà un cambiamento nell'intensità di assorbimento dato che il numero di stati liberi è uguale per entrambe le direzioni di spin.

Lo spettro XMCD di un campione contiene intrinsecamente il contributo al momento magnetico sia di spin che orbitale. Ogni spettro di questo tipo può essere decomposto nella base determinata dalle due componenti; questo è quantitativamente descritto dalle regole di somma. Se denotiamo le aree dei picchi  $L_3$  e  $L_2$  con A e B (Figura 2.20), il momento orbitale  $m_L$  e il momento di spin  $m_S^{eff}$  possono essere ottenuti con le seguenti



**Figura 2.20:** Esempio illustrativo di spettro XMCD.

formule [42]:

$$m_L = -\frac{2}{3C}(A + B)\mu_B \quad (2.30)$$

$$m_S^{eff} = -\frac{1}{C}(A - 2B)\mu_B \quad (2.31)$$

dove  $\mu_B$  è il magnetone di Bohr e  $C$  è una costante che può essere determinata da una misura di calibrazione su campioni con momento noto. Queste equazioni sono note come la prima e la seconda regola di somma. Per applicare queste regole è importante che la polarizzazione del fotone incidente sia completamente circolare e che ci sia un allineamento perfetto tra vettore elicità e magnetizzazione del campione. È necessario precisare che il momento di spin estratto dalle regole di somma è un momento di spin efficace [43] cioè, oltre al momento magnetico di spin, è incluso anche il contributo proporzionale al dipolo magnetico  $T_Z$ ,  $m_S^{eff} = m_S + m_D$ . Questo nuovo contributo è nullo nel caso di un cristallo bulk, ma può essere dello stesso ordine di  $m_L$  con film ultrasottili [44].

## CAPITOLO 3

# CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA, STRUTTURALE E CHIMICA DEI CAMPIONI

In questo capitolo verrà illustrata la caratterizzazione dal punto di vista morfologico, strutturale e chimico. Prima verrà descritto brevemente come è stato ottenuto l'UHV nella camera e la procedura sperimentale di pulizia delle superfici di  $Ag(110)$ ,  $Cu(111)$  e  $Au(111)$  utilizzate durante il lavoro. In seguito verrà presentato il modello della molecola in esame, denominata in breve *Cr10piv*, e il suo deposito sulle superfici mediante la tecnica di sublimazione in UHV che ne garantisce, come si vedrà in seguito, l'integrità durante il processo. Infine si riporteranno nei dettagli le varie misure effettuate sui diversi campioni tramite l'utilizzo delle tre tecniche di STM, LEED e XPS e i risultati ottenuti.

Il deposito di *Cr10piv* su  $Ag(110)$  mediante sublimazione in UHV era stato già precedentemente analizzato in un lavoro del 2011 3.3 in cui si era osservato un self assembly quasi-esagonale. In questa tesi si riprodurrà quindi quell' esperimento, estendendo la trattazione alle superfici di  $Cu(111)$  e  $Au(111)$ . Con i campioni così caratterizzati a livello strutturale, si passerà poi alla caratterizzazione delle proprietà magnetiche nel capitolo 4.

## 3.1 SET-UP SPERIMENTALE

### 3.1.1 Preparazione del vuoto

Come già accennato nel capitolo precedente, le tecniche di STM, LEED e XPS necessitano di una condizione di vuoto spinto ( $10^{-7}$  -  $10^{-11}$  mbar) per operare al meglio. Un ambiente di questo tipo garantisce che sul campione in analisi non adsorbano molecole indesiderate e fa in modo che non avvengano urti tra le molecole di gas e gli elettroni da raccogliere per l'analisi. Non esiste una pompa specifica che raggiunga con un unico stadio le condizioni di UHV, ma ne servono diverse da utilizzare in serie o in parallelo. Solitamente ne vengono utilizzati quattro tipi sia per creare che per mantenere un tale vuoto [31]: pompa rotativa, pompa turbomolecolare, pompa a sublimazione di titanio e pompa ionica. Queste sono le pompe utilizzate anche nel corso del lavoro di tesi.

Un primo livello di vuoto (pressione di  $\sim 10^{-2}$  mbar) viene raggiunto per mezzo di pompe rotative a secco o a bagno d'olio. Queste consistono in un rotore provvisto di palette mobili che ruota eccentricamente in uno statore. Le palette si muovono a contatto con la superficie interna dello statore e spingono il gas fuori dalla camera tramite le fasi di aspirazione, compressione e scarico. La pompa rotativa è quindi collegata alla turbomolecolare che consiste in uno statore ed un rotore fatto di lamelle. Il rotore può arrivare ad una velocità di 50'000 r.p.m. Ogni volta che le molecole del gas urtano una lamella esse vengono spinte in basso alla lamella successiva dove il processo si ripete. Alla fine le molecole raggiungono la base della turbomolecolare dove entrano nella pompa rotativa descritta in precedenza. L'efficienza delle lamelle nel trasmettere energia cinetica alle molecole di gas è proporzionale alla massa delle particelle: molecole più leggere sono difficili da pompare fuori dalla camera. A questo scopo si utilizza la pompa a sublimazione di titanio che consiste in un filamento di *Ti* percorso da corrente la quale lo riscalda finché non è raggiunta la temperatura di sublimazione. Il titanio sublimato aderisce alla superficie della camera formando un film sottile che intrappola per reazione chimica le molecole più reattive rimaste nel gas. Il maggior contributo fornito è l'eliminazione dell'idrogeno, mentre non vengono così eliminati i gas nobili.

Il livello più alto di vuoto è raggiunto dalla pompa ionica che viene attivata quando si è già in condizioni di alto vuoto. L'aspetto più importante è che, non possedendo parti in movimento, questa pompa è ideale per essere utilizzata durante l' STM in cui l'isolamento da vibrazioni è importante. Essa può inoltre raggiungere la pressione di  $10^{-11}$  mbar. In questo lavoro di tesi, in particolare, si disponeva di una pompa ionica composta da due catodi a terra (uno in titanio, l'altro in tantalio) e un anodo al quale è applicato un voltaggio positivo. Gli elettroni ad alta energia, che viaggiano spiraleggiando da anodo a catodo grazie alla presenza di un campo magnetico, ionizzano le molecole

di gas nella camera urtandole. Gli ioni così formati vengono accelerati fino a collidere sul catodo in titanio dove avviene lo sputtering di quest'ultimo. Il titanio sputterato opera nello stesso modo descritto per la pompa a sublimazione. Alternativamente gli ioni possono essere imprigionati nella collisione con il catodo di tantalio.

La misura della pressione si è effettuata attraverso un vacuometro a ionizzazione composto da catodo incandescente che emette elettroni per effetto termoionico i quali vengono accelerati verso un anodo. Nel percorso, urtando, ionizzano le molecole di gas residuo che vengono raccolte: la carica misurata è legata al numero di molecole ancora presenti e quindi alla pressione nella camera.

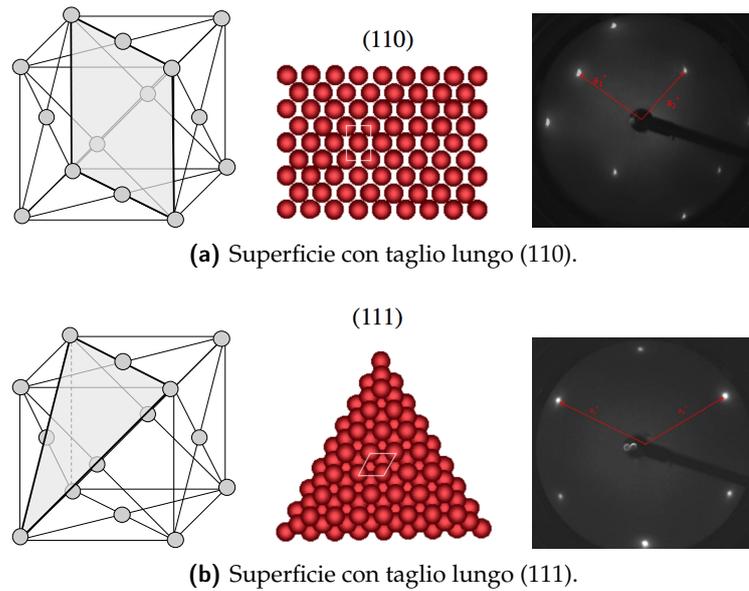
Infine la camera utilizzata è fornita di uno spettrometro di massa per comprendere il tipo di elementi eventualmente ancora presenti.

### 3.1.2 *Struttura e preparazione dei substrati*

La superficie di un cristallo rappresenta la discontinuità nel reticolo di Bravais che interrompe la sua simmetria traslazionale nella direzione normale al piano della superficie stessa, ma la preserva nella direzione complanare. Ogni superficie può essere ottenuta da un cristallo singolo tagliando il bulk lungo un piano cristallografico definito da indici di Miller. Essi indicano come il piano di taglio intercetta i parametri della cella unitaria del cristallo. Il taglio di un cristallo è un procedimento che introduce stress meccanico nel solido, dal momento che vengono rotti alcuni legami. Gli atomi alla superficie non sono più completamente coordinati e si trovano ad una situazione di energia più alta dovuta ai legami insaturi. Le superfici possono quindi minimizzare la loro energia tramite rilassamento e/o ricostruzione; in entrambi i casi si sono provocati difetti superficiali osservabili talvolta all' STM.

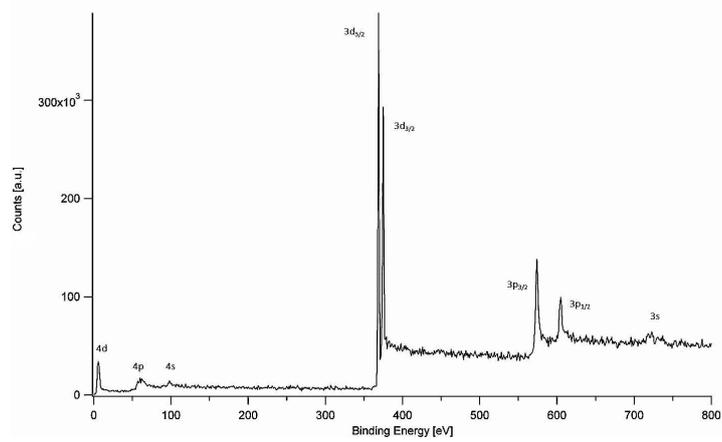
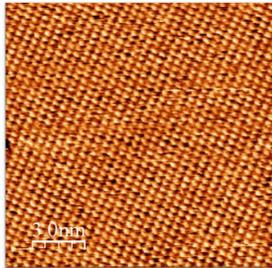
In questo lavoro di tesi si sono utilizzati i monocristalli di *Ag*, *Cu* e *Au* i quali possiedono una struttura reticolare di base di tipo cubico a facce centrate (fcc). In particolare le superfici di questi cristalli, utilizzate per il deposito come substrati, sono *Ag*(110), *Cu*(111) e *Au*(111) le cui superfici, ottenute dal bulk mediante angoli di taglio diversi, sono descritte dalle Figure 3.1 (a)-(d).

Il punto di partenza per la preparazione dei campioni da studiare è la pulizia dei substrati tramite procedura standard in UHV mediante cicli di sputtering e annealing. In questo caso particolare lo sputtering avviene tramite l'utilizzo di ioni di  $Ar^+$  accelerati verso la superficie con angolo di  $30^\circ$  all'energia di  $1\ keV$ , mentre la pressione in camera è di  $4,5 \times 10^{-6}\ mbar$ . In seguito al trattamento di sputtering, che in questo lavoro dura sempre circa un'ora, la superficie appare degradata e priva di ordine. Per questo motivo si procede portando in questo caso il campione alla temperatura di  $523\ ^\circ C$  per circa 20 minuti con la pressione riportata a  $10^{-10}\ mbar$ , allo scopo di restituire un ordine

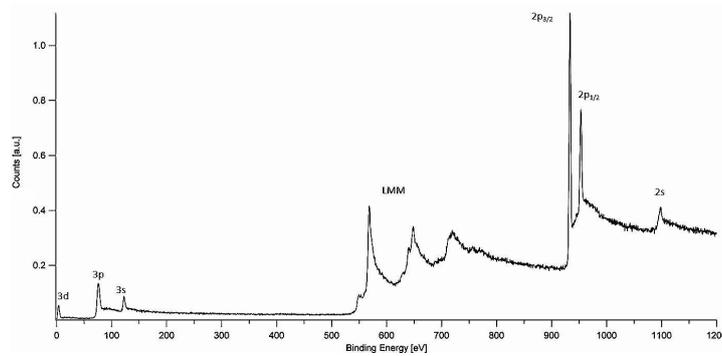
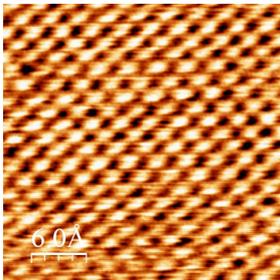


**Figura 3.1:** Rappresentazione schematica del reticolo fcc con il piano grigio giacente in una direzione specifica del piano cristallografico (a sinistra). Si può osservare anche la struttura della superficie con cella di base disegnata (al centro) e l'immagine LEED ricavata in laboratorio con relativi vettori di base (a destra).

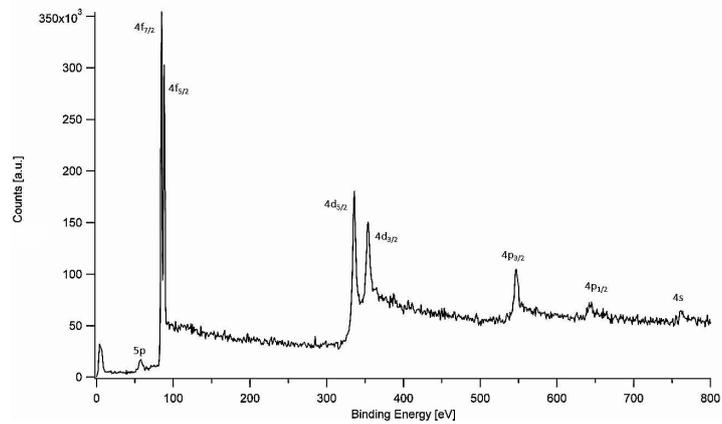
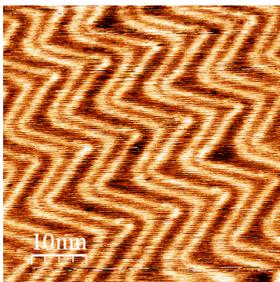
superficiale. Al termine dell'annealing si è potuto controllare la pulizia e l'ordine delle superfici attraverso STM e XPS, centrando lo spettro di quest'ultimo nel range energetico del livello C 1s del carbonio, elemento solitamente più difficile da eliminare. Quando necessario, durante questo lavoro è stato ripetuto l'intero ciclo di sputtering e annealing. L'immagine STM con risoluzione atomica e lo spettro XPS in modalità *survey* con i picchi caratteristici delle tre superfici sono mostrati nelle Figure 3.2 (a)-(c). Si noti che, nel caso di Au(111) la superficie presenta la caratteristica ricostruzione *herringbone* [51].



(a) Superficie Ag(110).



(b) Superficie Cu(111).

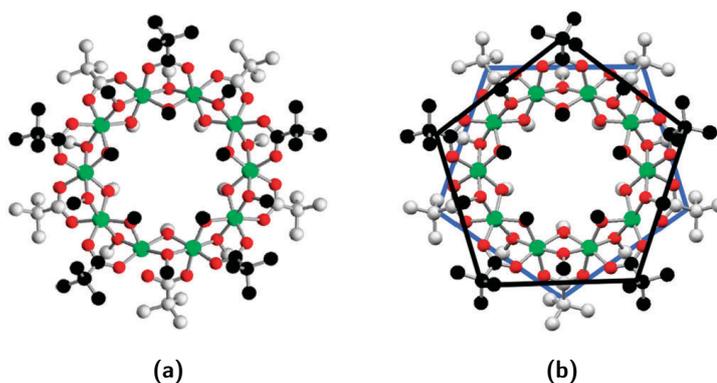


(c) Superficie Au(111).

**Figura 3.2:** Immagini STM ad alta risoluzione dei substrati (a sinistra) e spettri XPS in modalità survey con i picchi caratteristici dei tre elementi (a destra).

### 3.1.3 La molecola utilizzata ed il suo deposito sulle superfici metalliche

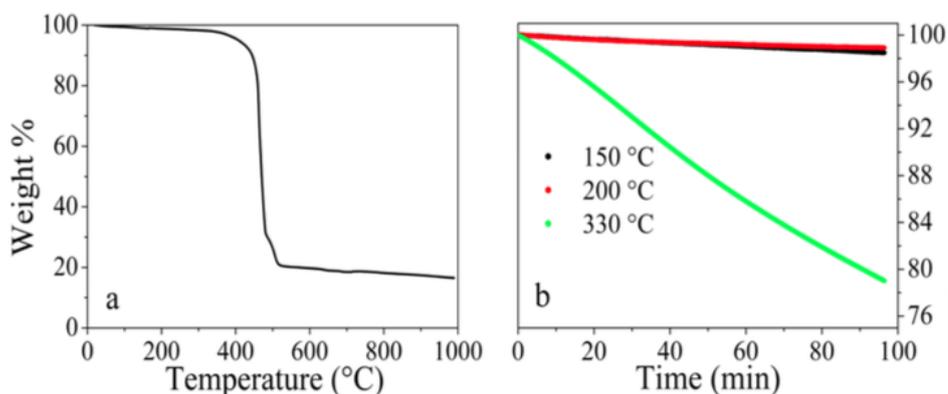
La molecola esaminata nel lavoro di tesi è un nanomagnete molecolare (*molecular nanomagnets*, MnM) dalla formula  $\{Cr_{10}(OMe)_{20}(O_2CCMe_3)_{10}\}$  (in breve *Cr10piv*), con  $Me = CH_3$ , osservabile in Figura 3.3 (a).



**Figura 3.3:** (a) Modello della molecola  $\{Cr_{10}(OMe)_{20}(O_2CCMe_3)_{10}\}$  in esame. Codice colore: Cr verde, O rosso, C nero (grigio chiaro) per atomi sopra (sotto) il piano metallico, H omesso per chiarezza; (b) Simmetria locale  $D_{5d}$  dei leganti carbossilato rappresentata dal doppio pentagono.

Questa ruota ha un piano metallico composto da dieci atomi di Cr, ciascuno di essi coordinante due legami di tipo  $\mu_2$  – *carbossilato* e quattro di tipo  $\mu_2$  – *alcossilato*. Entrambi i legami sono alternati sopra e sotto al piano metallico per cui i leganti carbossilato possiedono una simmetria locale  $D_{5d}$  come in Figura 3.3 (b). Considerando il piano metallico, le ruote sono altamente simmetriche e presentano inoltre una grande anisotropia strutturale dal momento che la loro geometria (molecole piatte di forma circolare) si sviluppa lungo un asse preferenziale. Durante il processo di deposizione la prima caratteristica favorisce l'impacchettamento molecolare, la seconda induce un'orientazione preferenziale [9].

La molecola è stata sintetizzata tramite il metodo solvotermale e la sua natura è stata in seguito confermata dalla diffrazione di raggi X da singolo cristallo (lavoro questo antecedente alla tesi) [9]. La curva TGA (*thermal gravimetric analysis*) e le diverse isoterme in Figura 3.4, rivelano che il composto sublima con una velocità costante e apprezzabile per lungo periodo di tempo. La perdita di massa lineare nel range di temperature utilizzato non mostra la presenza di fenomeni di decomposizione. Questa informazione è molto importante per il deposito della molecola sul substrato, che può quindi avvenire per sublimazione termica diretta in UHV, come si è scelto di fare in questo lavoro.



**Figura 3.4:** Analisi TGA della molecola Cr10piv (a sinistra) e andamento delle gravimetrie isoterme al passare del tempo (a destra).

In letteratura si trovano molti casi di depositi di nanomagnetici molecolari dalla fase liquida [45, 46] in cui si è riscontrata integrità della molecola depositata e delle sue proprietà magnetiche sulla superficie. Nonostante il successo, questo tipo di deposito possiede molte limitazioni intrinseche: la presenza di residui di solvente, specie contaminanti e difficoltà nel controllo della distribuzione e del ricoprimento dell'adsorbato [8]. Per questo motivo si è scelto di utilizzare la tecnica di sublimazione in UHV che garantisce una pulizia e un controllo migliori al fine di studiare le proprietà strutturali, elettroniche e magnetiche del campione. Condizione necessaria per l'utilizzo di questa tecnica di deposito è l'assenza di degradazione termica da parte della molecola, già predetta in questo caso dalla TGA e successivamente confermata nel lavoro di tesi dall'analisi tramite STM e XPS. Per questa importante caratteristica delle molecole da depositare, non sono molti i casi in letteratura in cui si è potuto utilizzare la sublimazione in UHV con MnM [9, 48, 49].

La sublimazione in questo caso è avvenuta per mezzo di un effusore composto da un crogiolo riscaldabile contenente le molecole e una termocoppia per misurarne la temperatura. Nel corso delle misure si sono utilizzate temperature di deposito nel range di 240 – 265 °C. Le diverse temperature sono state scelte a seconda della distanza tra crogiolo e substrato (che è cambiata durante la fase sperimentale), calibrando di volta in volta i parametri di evaporazione in modo da ottenere lo stesso deposito a parità di tempo di esposizione.

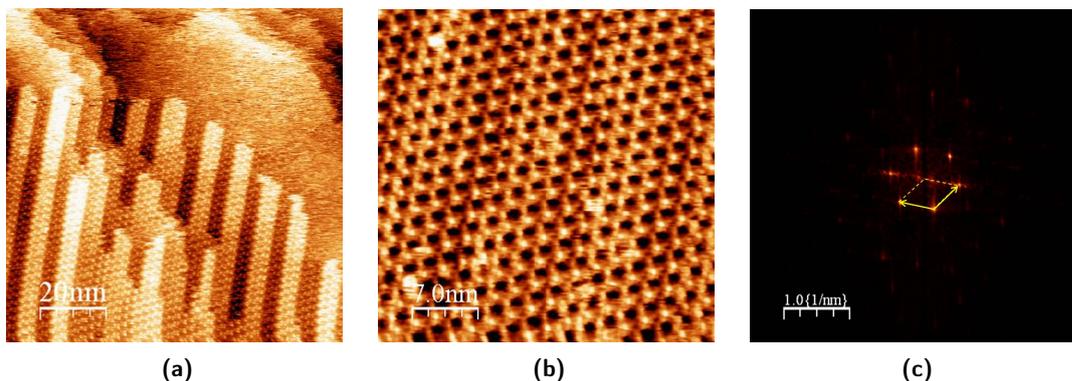
## 3.2 MISURE E RISULTATI SPERIMENTALI

Il *self-assembly* delle molecole *Cr10piv* su substrati di *Ag(110)*, *Cu(111)*, *Au(111)* è stato studiato mediante STM, XPS e LEED. Ci si è per prima cosa assicurati dell'integrità della molecola, quindi si sono studiate la superstruttura prodotta sulla superficie del substrato e l'orientazione di crescita. Si sono anche analizzati campioni su *Cu(111)* con deposizioni differenti in termini di ricoprimento in particolare: il *sub-monolayer*, il *monolayer* ed il *multilayer*.

### 3.2.1 Campione su Argento

Le molecole di *Cr10piv* sono state poste nel crogiolo e degasate portando la temperatura a 270 °C (3,0 A e 0,9 V) per circa un'ora allo scopo di evaporare eventuali specie presenti assieme alle molecole. In questa fase si è costantemente monitorata la pressione della camera in modo da comprendere quando le varie specie non desiderate evaporavano del tutto, lasciando le molecole pulite. Il deposito di *Cr10piv* su *Ag(110)* è avvenuto tramite sublimazione di polvere microcristallina contenuta nel crogiolo alla temperatura di circa 240 °C per 10 minuti con pressione di camera pari a  $5 \times 10^{10}$  mbar, ottenendo in questo modo un sub-monolayer. Il tempo e la temperatura di deposito sono stati scelti in maniera accurata in seguito ad una calibrazione della velocità di evaporazione della polvere, ottenuta tramite diverse prove di deposizione e successiva valutazione della quantità di overlayer.

Una volta ottenuto, il campione è stato analizzato con STM a temperatura ambiente che ha verificato immediatamente l'integrità strutturale delle molecole. Come è possibile notare in Figura 3.5 (a) le ruote di cromo mostrano un self assembly ordinato, che si dimostra allineato lungo la direzione di crescita ad impacchettamento compatto del substrato di argento. Un'altra caratteristica osservabile in figura è la particolare crescita, che non avviene "layer by layer" come è chiaro dalla presenza di una zona non ricoperta in alto e un doppio strato di molecole in basso (linee chiare e scure). Questa particolarità è probabilmente da attribuirsi alla morfologia corrugata della superficie di *Ag(110)*, dal momento che non si riscontrerà nei successivi campioni analizzati nei quali le superfici utilizzate sono di tipo (111). Dalla Figura 3.5 (b) si può inoltre notare che le molecole giacciono integre e piatte sulla superficie, il che è spiegabile dal momento che questa configurazione ne massimizza il contatto [8]. Attraverso questa immagine STM si nota anche che l'adsorbato forma un reticolo di tipo quasi-esagonale la cui cella unitaria, visualizzabile più chiaramente dalla trasformata di Fourier in Figura 3.5 (c), possiede un vettore di base di lunghezza 1,9 nm.



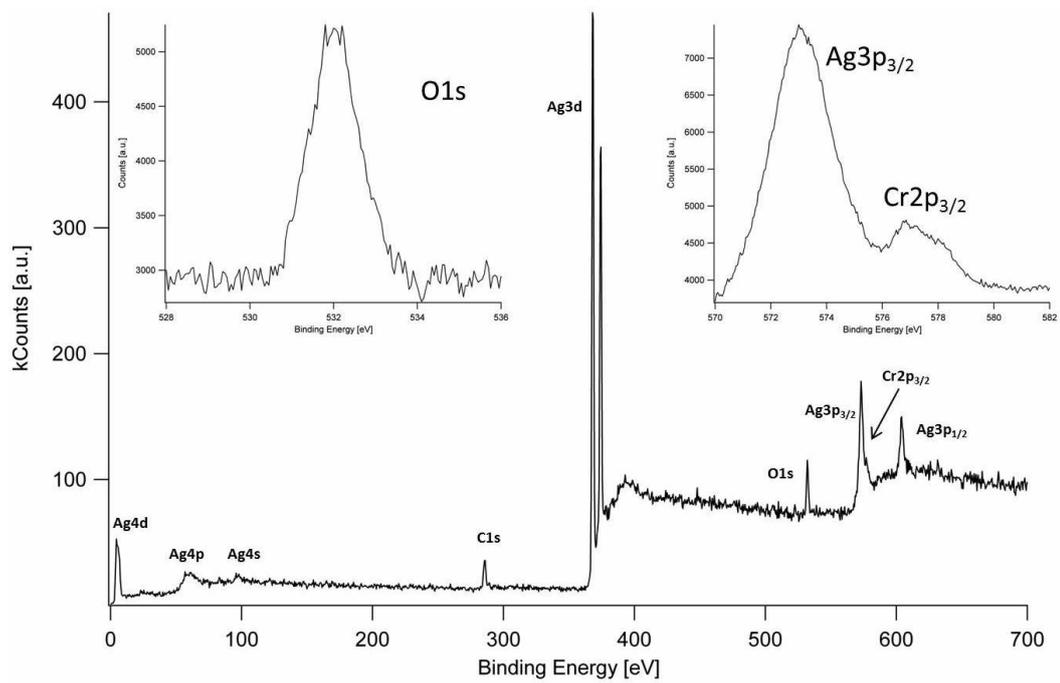
**Figura 3.5:** (a) Immagine STM a larga scala delle molecole Cr10piv su Ag(110) in cui è evidente una direzione di crescita preferenziale ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $-699 \text{ mV}$ ,  $1,650 \text{ nA}$ ); (b) Immagine STM in cui si nota una cella di base quasi-esagonale ( $35 \times 35 \text{ nm}^2$ ,  $1,115 \text{ mV}$ ,  $1,458 \text{ nA}$ ); (c) Trasformata di Fourier di immagine STM con rappresentata la cella quasi-esagonale.

L'analisi XPS è avvenuta nelle regioni spettrali d'interesse, ovvero in corrispondenza delle energie di C 1s, O 1s ed il Cr 2p<sub>3/2</sub>, elementi presenti nella molecola. Per completezza si è ottenuto anche lo spettro del campione nella modalità survey da 0 eV a 700 eV di binding energy.

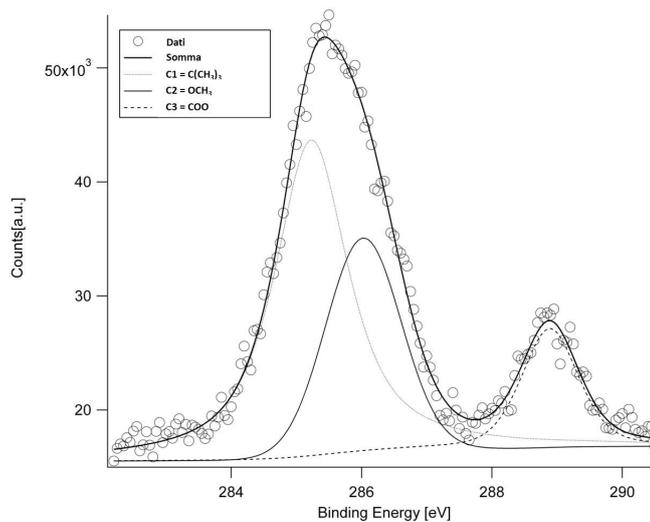
Lo spettrometro è stato calibrato inizialmente assumendo l'energia del picco Ag 3d<sub>5/2</sub> al valore di 368,2 eV. Gli spettri XPS così ricavati sono stati normalizzati tenendo conto del numero di scansioni durante l'acquisizione delle misure. Sfortunatamente il segnale di Cr 2p<sub>3/2</sub> è parzialmente sovrapposto al picco molto intenso Ag 3p<sub>3/2</sub> del substrato d'argento 3.6 (a). Questo fatto ha impedito un'analisi del cromo, ma ne ha comunque confermato la presenza sulla superficie.

Lo spettro C 1s in Figura 3.6 (b) è composto da due picchi centrati alle Binding Energy di 285,5 eV e 288,6 eV, caratterizzati da intensità molto differenti. Il picco a BE più alta possiede un profilo simmetrico ed è ben interpolato da una singola componente (C<sub>III</sub>), la quale corrisponde ai gruppi carbossilato (COO) [50]. Viceversa il picco a BE più bassa risulta leggermente asimmetrico, il che suggerisce che sia composto da due diversi contributi; questo è plausibile se si pensa che esistono tre diversi legami per il C nella molecola in esame. Tale picco si può quindi scomporre in una componente centrata a 285,2 eV (C<sub>I</sub>) e un'altra a 286,1 eV (C<sub>II</sub>). Il picco C<sub>I</sub> dominante per intensità è riconducibile al gruppo tert-butile (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), mentre il C<sub>II</sub> è associato al gruppo metossile (OCH<sub>3</sub>) [50]. L'analisi dello spettro di C si è eseguita tramite il programma XPSPEAK 4.1 sottraendo un fondo di tipo Shirley.

Tramite l'integrale dei tre picchi di C è possibile calcolarne l'area e ricavare che per



(a)



(b)

**Figura 3.6:** (a) XPS in modalità survey del campione *Cr10piv* su *Ag(110)*. Nella stessa immagine in alto a sinistra uno spettro centrato nella regione del picco *O 1s*, a destra invece uno centrato sul picco *Cr 2p<sub>3/2</sub>*; (b) XPS centrato nella regione di *C 1s* con fit delle diverse componenti.

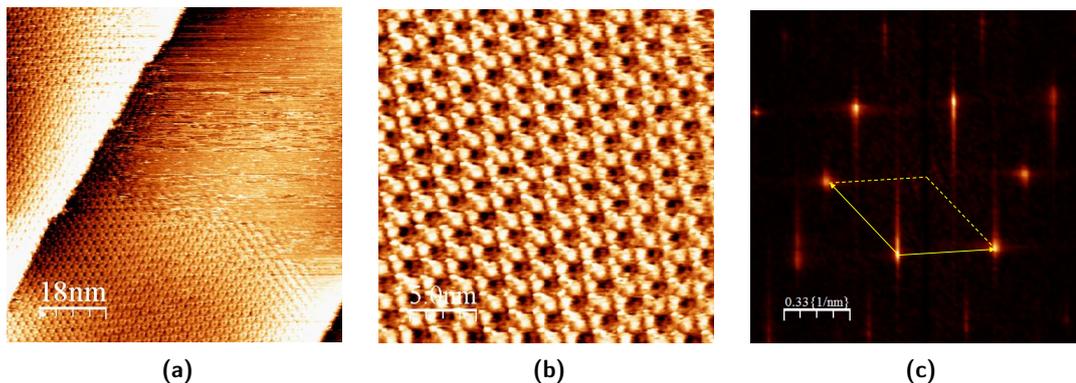
le tre componenti vale  $C_I : C_{II} : C_{III} = 4 : 2 : 1$ , risultato in perfetto accordo con il modello teorico. Allo stesso modo un'analisi quantitativa si può ottenere anche col rapporto delle aree  $C/O$ , tenendo questa volta in conto il diverso fattore di sensibilità (come discusso nel paragrafo 2.3.1) ricavato dal manuale XPS [50], che risulta essere pari a 0,296 per il carbonio e 0,711 per l'ossigeno. Normalizzando quindi le aree dei picchi con i valori appena estratti si trova che  $C/O = 1,7$ , di nuovo in accordo con il valore atteso, a dimostrare tra l'altro l'integrità delle molecole depositate. I risultati ottenuti dall'analisi dei picchi XPS con i relativi valori teorici sono riassunti nelle tabelle seguenti.

	Posizione picco (eV)	FWHM (eV)		Rapporto teorico	Rapporto sperimentale
$C_I+C_{II}$	285,5	1,6			
$C_I$	285,2	1,4	$C_{TOT}/O$	1,7	1,7
$C_{II}$	286,1	1,2	$C_I/C_{II}$	2	1,9
$C_{III}$	288,6	1,0	$C_{II}/C_{III}$	2	2,1
O 1s	532,0	1,3	$C_I/C_{III}$	4	4,1
Ag 3d <sub>5/2</sub>	368,0	0,6			

Si noti che il picco di O è anch'esso composto da due diverse componenti: O-Cr e O-C. Dal momento che le due specie chimiche diverse sono presenti nella molecola in ugual numero, il picco risulta comunque simmetrico, ma presenta una FWHM elevata. Per quanto appena discusso si può affermare di aver riprodotto fedelmente l'esperimento svolto nel 2011 ottenendo un deposito integro su Ag(110), nonché un self assembly ordinato quasi-esagonale.

### 3.2.2 Campione su Rame

Anche per questo secondo deposito la polvere microcristallina di  $Cr_{10}piv$  è stata posizionata in un crogiolo successivamente riscaldato al fine di degasarne il contenuto, eliminando in questo modo eventuali impurezze presenti. Le condizioni di deposito erano differenti rispetto al caso dell'argento poiché diversa era anche la struttura dell'evaporatore utilizzato. È stato quindi necessario ricalibrare la velocità di evaporazione al fine di ottenere un controllo sulla quantità di  $Cr_{10}piv$  depositata, operazione questa indispensabile per ottenere un monolayer controllato. Anche la temperatura di degasaggio era perciò diversa dal primo caso, 295 – 300 °C (3,3 A e 0,9 V) mantenuta per un'ora monitorando la pressione di camera costantemente.



**Figura 3.7:** (a) Immagine STM a larga scala delle molecole Cr10piv su Cu(111) a formare un sub-monolayer ( $60 \times 60 \text{ nm}^2$ , 1500 mV, 0,130 nA); (b) Immagine STM a piccola scala dove si osservano chiaramente le singole molecole e la loro forma caratteristica a "ciambella" ( $25 \times 25 \text{ nm}^2$ , 1000 mV, 0,104 nA); (c) Trasformata di Fourier di immagine STM con cella quasi-esagonale.

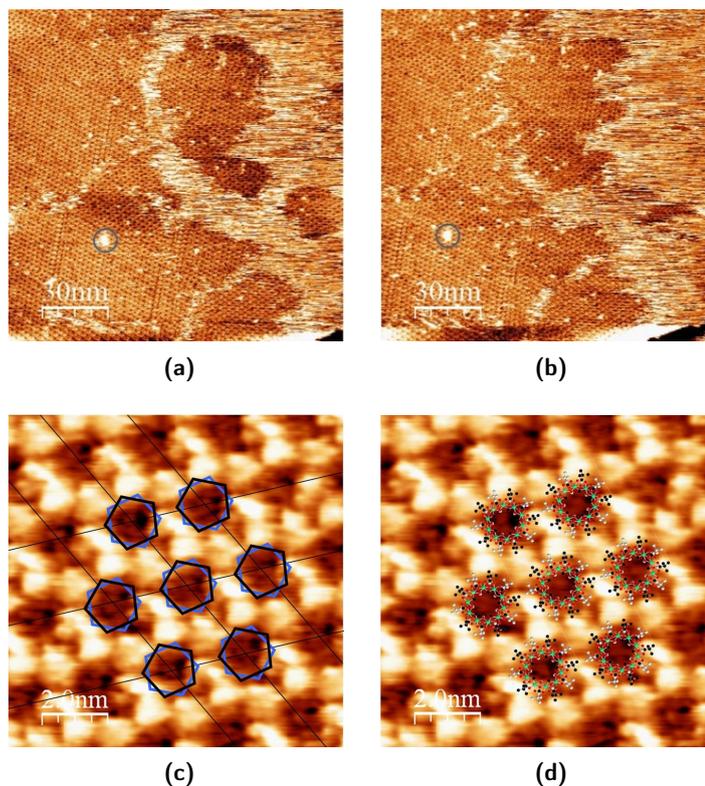
Un sub-monolayer su Cu(111) è stato ottenuto con 10 minuti di deposito evaporando le molecole alla temperatura di  $262 \text{ }^\circ\text{C}$  (3,1 A e 0.8 V) con una pressione di camera di  $2,9 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ . L'integrità dell'adsorbato è stata verificata mediante STM ottenendo le immagini nelle Figure 3.7 che dimostrano tra l'altro il ricoprimento solo parziale della superficie (a) e la forma caratteristica delle molecole a "ciambella", che giacciono piatte a massimizzare il contatto con il substrato metallico, nell'immagine su scala più piccola (b). In questo secondo caso le molecole si organizzano in piani bidimensionali senza mostrare aggregati 3D simili al precedente campione su argento. Da un'analisi delle immagini ottenute è possibile confermare nuovamente l'assembly quasi-esagonale dell'adsorbato sulla superficie, più immediato da definire se si osserva la trasformata di Fourier dell'immagine STM in Figura 3.7 (c) in cui è riportata anche la cella unitaria con vettore di base pari a 1,9 nm. Mentre nell'esperimento di Ghirri et al. [8] le molecole di  $\text{Cr}_7\text{Ni}$  su Cu(111) non presentavano ordine alcuno, con i MnM utilizzati in questa tesi si è riscontrato invece un ordine a lungo raggio.

L'alta stabilità delle molecole sulla superficie di rame è fortemente provata dal fatto di poter utilizzare STM con correnti anche di 0,4 nA e tensioni di 1,5 V (relativamente elevate). Questi parametri hanno dimostrato di non essere un problema per la struttura e l'organizzazione dell'aggregato, che non ha presentato cambiamenti durante le scansioni. Acquisendo immagini STM in successione nella stessa area del campione si è potuto osservare inoltre come le molecole nel caso del sub-monolayer siano libere di spostarsi velocemente sulla superficie da un'isola all'altra formando strutture bidimensionali, sfruttando lo spazio libero a loro disposizione come in Figura 3.8 (a) e (b).

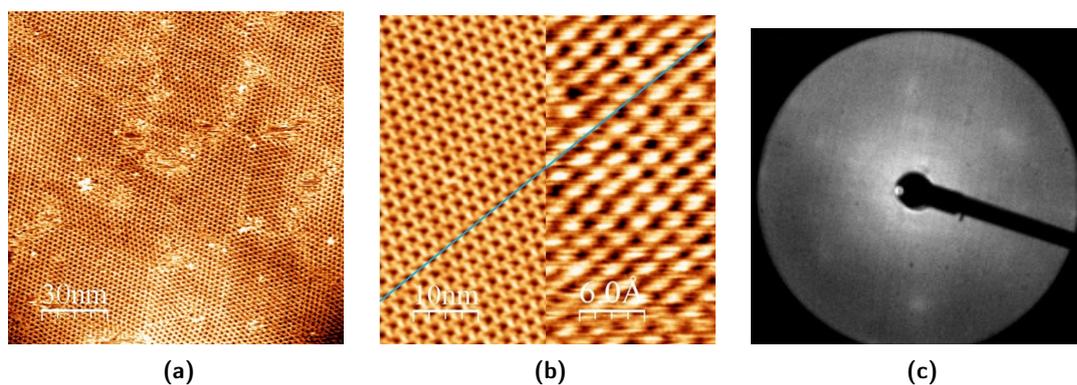
Nel caso in esame del campione su rame si sono ottenute immagini STM più risolte rispetto all'argento, le quali hanno dato modo di valutare più accuratamente la singola molecola. In particolare in Figura 3.8 (c) si osservano macchie chiare disposte in cerchio a formare la presunta ruota di cromo. Queste sagome fittano abbastanza bene un pentagono con dimensione media del lato pari a  $9,8 \text{ \AA}$  e si sono attribuite ai gruppi ter-butili dei legami carbossilati sopra il piano metallico. A conferma di ciò, il modello teorico elaborato con il programma Mercury ha dimostrato che la distanza media tra i gruppi  $C(CH_3)_3$  appena menzionati è effettivamente  $9,6 \text{ \AA}$ . Allo stesso modo per ogni molecola si può identificare un altro pentagono uguale al primo ma ruotato rispetto ad esso di  $36^\circ$  che collega i centri dei gruppi ter-butili che giacciono sotto il piano metallico. Quanto appena descritto è osservabile in Figura 3.8 (c) dove il doppio pentagono ipotizzato è sovrapposto all'immagine STM reale e (d) dove si sono invece sovrapposti i modelli delle molecole di *Cr10piv*.

L'analisi di un vasto campione di immagini STM su larga scala ha verificato l'esistenza di una direzione di crescita preferenziale per l'adsorbato, sebbene esistano comunque orientazioni equivalenti per simmetria che causano la formazione di domini separati sulla superficie, come mostrato in Figura 3.9 (a). Questo suggerisce che le molecole siano relativamente libere di muoversi sulla superficie ed aggregarsi tra loro nell'assembly bidimensionale. La direzione preferenziale è risultata coincidere con la direzione principale del substrato metallico, come si vede in Figura 3.9 (b) verificando l'esistenza di un matching epitassiale tra la superficie di rame e l'adsorbato. Come spiegato nel capitolo 2.2 l'ordine a lungo raggio di un overlayer e il suo rapporto con quello della superficie sottostante può essere indagato mediante l'utilizzo del LEED. Questa tecnica infatti permette di osservare le direzioni di diffrazione dal cristallo che vanno a formare un pattern su uno schermo, rappresentante il reticolo reciproco che lo descrive. In questo caso il LEED ha fornito l'immagine in Figura 3.9 (c) dove si possono notare sei punti poco luminosi e non ben definiti a formare un reticolo di tipo esagonale. La forma piuttosto allargata degli spot sullo schermo è determinata dalla presenza di diversi contributi alla formazione del reticolo di diffrazione. Ciò suggerisce la presenza di domini con celle di base leggermente diverse tra loro come già notato all'STM. Per quanto appena detto si può confermare l'esistenza di un preciso ordine a lungo raggio fatta eccezione per qualche isola in cui le molecole si sono aggregate secondo un'orientazione che non coincide con quelle principali. Per quanto riguarda il rapporto non commensurato con il substrato, il LEED non fornisce informazioni quantitative sulla matrice  $\mathbf{M}$  in quanto non si è riusciti ad ottenere immagini in cui ci fosse il segnale della superficie e dell'aggregato contemporaneamente.

L'analisi XPS del campione è avvenuta come per l'argento nelle regioni spettrali di  $C 1s$ ,  $O 1s$  e  $Cr 2p_{3/2}$  (Figura 3.10) questa volta calibrando lo spettrometro all'energia



**Figura 3.8:** (a)-(b) Immagini STM su larga scala in successione ad una distanza temporale di circa 1 minuto ( $150 \times 150 \text{ nm}^2$ , 1100 mV, 0,800 nA). Si può notare il diverso aspetto del ricoprimento, che è cambiato notevolmente nell'intervallo di tempo, considerando come riferimento la macchia chiara segnalata dalla circonferenza azzurra; (c) Doppio pentagono sovrapposto all'immagine STM ad alta risoluzione ( $10 \times 10 \text{ nm}^2$ , 1200 mV, 0,092 nA) con i vertici in corrispondenza dei gruppi tert-butili. Viene rappresentata nell'immagine anche l'orientazione delle molecole, le quali formano celle esagonali; (d) Modelli della molecola sovrapposti alla stessa immagine STM precedente (codice colore del modello molecolare analogo alla Figura 3.3).

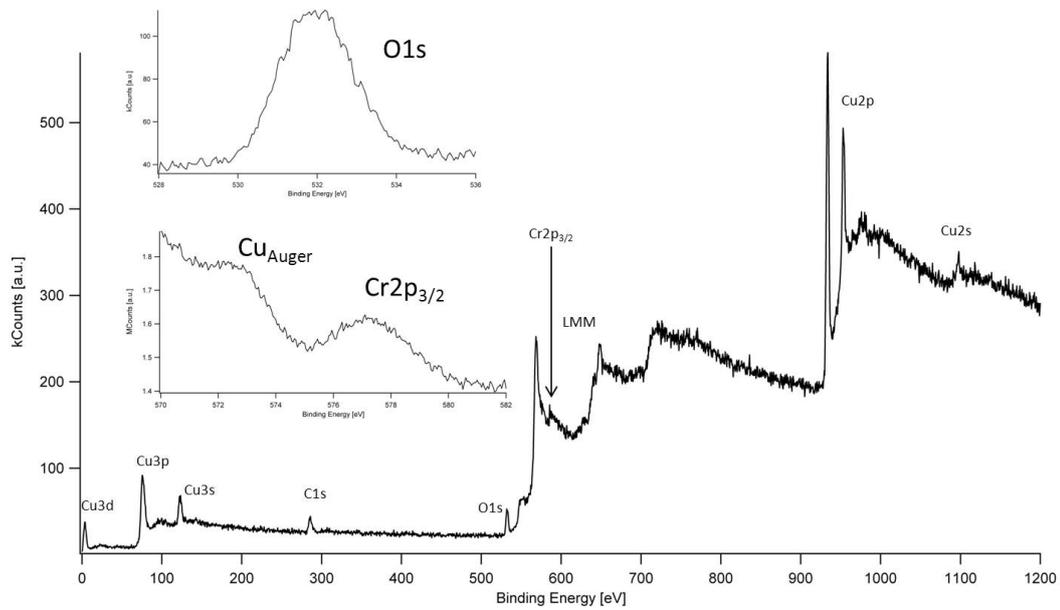


**Figura 3.9:** (a) Immagine STM con presenza evidente di isole con orientazioni differenti ( $150 \times 150 \text{ nm}^2$ , 1000 mV, 1,2 nA); (b) Confronto tra la direzione di crescita dell'aggregato (a sinistra) e del substrato (a destra); (c) LEED ottenuto con un'energia elettronica di 28 eV in cui si notano sei spot poco luminosi e poco nitidi.

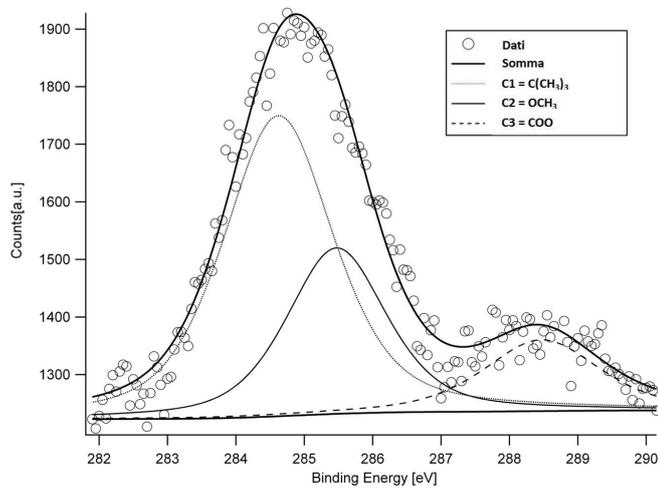
di  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  (picco più intenso del substrato) cioè 932,7 eV. Nell'analisi seguente i valori di FWHM per i vari picchi risultano mediamente più grandi rispetto alla trattazione sull'Ag. Questo problema è riconducibile ad un piccolo spostamento di uno dei cristalli del monocromatore dell'XPS che ha causato il peggioramento della risoluzione dello strumento. Poiché ci si è accorti della cosa soltanto dopo l'acquisizione dei dati al termine del lavoro di tesi, non si sono potute ripetere le misure con lo strumento di nuovo in regime. Anche in questo caso l'analisi del cromo è stata ostacolata dalla parziale sovrapposizione di un picco del substrato, questa volta di origine Auger. Si è comunque confermata la presenza di Cr nel campione. Lo spettro in modalità survey è stato misurato nel range energetico tra 0 e 1200 eV ed il risultato è rappresentato in Figura 3.10 (a).

Lo spettro  $\text{C } 1s$  rappresentato in Figura 3.10 (b) è composto da due picchi centrati alle Binding Energy di 284,9 eV e 288,3 eV. Il picco a BE più alta si può interpolare con un'unica componente ( $C_{III}$ ) associata ai gruppi carbossilato ( $\text{COO}$ ), mentre quello a BE minore è asimmetrico e si può attribuire a due contributi, come già visto nel caso dell'argento. In particolare, questa volta dalla deconvoluzione si ottengono i valori dei centroidi a 284,4 eV ( $C_I$ ) e 285,3 eV ( $C_{II}$ ). I due contributi sono riconducibili di nuovo al gruppo tert-butile ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) e metossile ( $\text{OCH}_3$ ) rispettivamente. L'analisi dello spettro di C si è eseguita tramite il programma XPSPEAK 4.1 sottraendo un fondo di tipo Shirley. L'analisi quantitativa è avvenuta a partire dal calcolo delle aree dei tre picchi del C e quella del picco di O. Come nel paragrafo precedente, si sono ottenuti rapporti in accordo con quanto atteso teoricamente ovvero  $C_I : C_{II} : C_{III} = 4 : 2 : 1$ . Utilizzando anche in questo caso i fattori di sensibilità (0,296 per C e 0,711 per O) si è

calcolato il rapporto  $C/O$  che risulta uguale a 1,7. Questo accordo con la teoria dimostra ulteriormente l'integrità molecolare. I risultati appena ottenuti dall'analisi dei picchi XPS con i relativi valori teorici sono riassunti nelle tabelle seguenti.



(a)



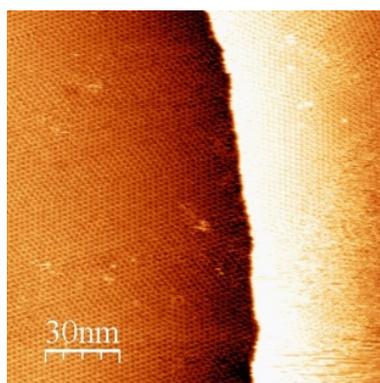
(b)

**Figura 3.10:** (a) XPS in modalità survey del campione *Cr10piv* su *Cu(111)*. Nella stessa immagine in alto a sinistra uno spettro centrato nella regione del picco di *O 1s* e uno centrato nel picco di *Cr 2p<sub>3/2</sub>*; (b) XPS centrato nella regione di *C 1s* con fit delle diverse componenti.

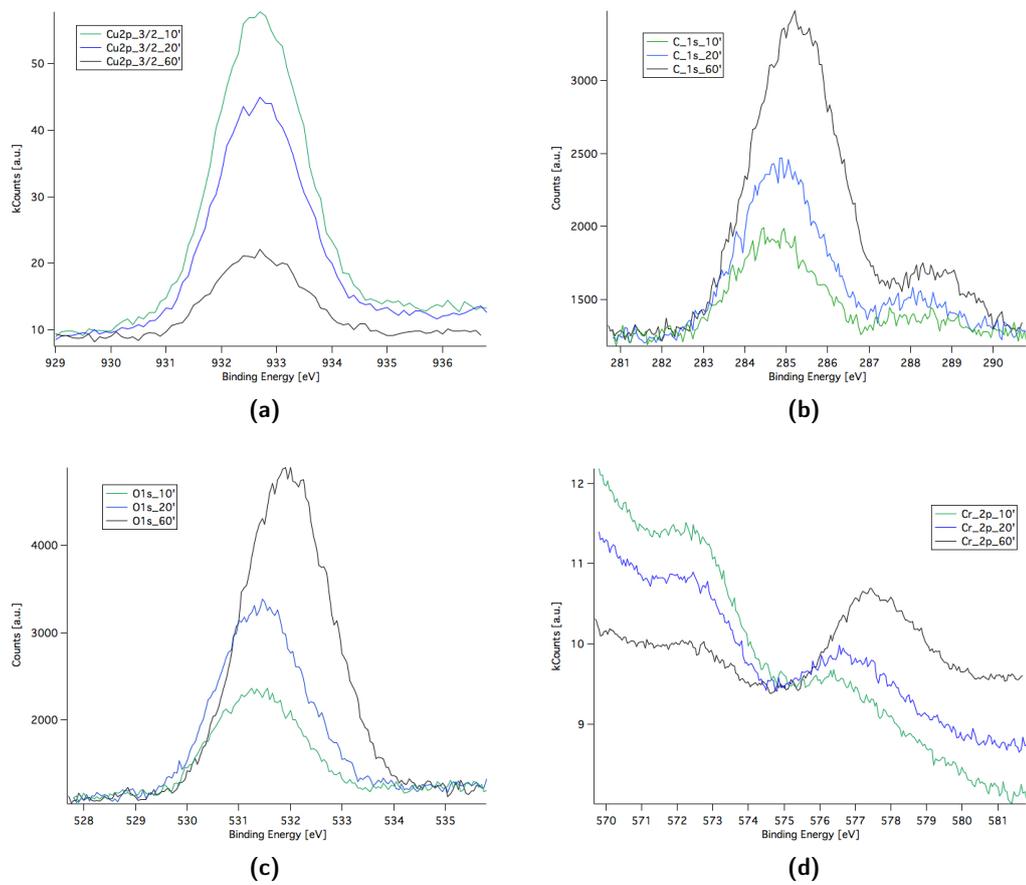
	Posizione picco (eV)	FWHM (eV)		Rapporto teorico	Rapporto sperimentale
$C_I+C_{II}$	284,9	2,1			
$C_I$	284,4	1,9	$C_{TOT}/O$	1,7	1,7
$C_{II}$	285,3	1,7	$C_I/C_{II}$	2	2,0
$C_{III}$	288,3	1,9	$C_{II}/C_{III}$	2	2,0
O 1s	531,3	1,8	$C_I/C_{III}$	4	4,1
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932,7	0,6			

Con la superficie in rame si sono infine svolte misure con differenti tempi di deposito in modo da valutare l'andamento della quantità di adsorbato in funzione al tempo di esposizione all'evaporazione di *Cr10piv*. Si sono quindi preparati i campioni a partire dal substrato di Cu(111) pulito depositando le molecole sublimare mediante riscaldamento del crogiolo che le conteneva alla temperatura di circa 262 °C (0,8 V e 3,1 A). I campioni sono stati ottenuti mediante depositi di 20 e 60 minuti e sono stati successivamente confrontati con il deposito di 10 minuti appena discusso. Il campione ottenuto da 20 minuti di deposito è stato dapprima controllato mediante STM, dal quale si è ottenuta una stima del ricoprimento di circa un monolayer (Figura 3.11). Si è scelto invece di non utilizzare questo strumento con il campione corrispondente a 60 minuti di deposito in quanto formato da un multilayer il quale non fornisce immagini risolte all'STM.

Successivamente si sono acquisiti gli spettri XPS centrati nelle regioni di C 1s, O 1s e Cr 2p<sub>3/2</sub> rappresentati nelle Figure 3.12 (a)-(d).



**Figura 3.11:** Immagine STM di un monolayer di *Cr10piv* su substrato di rame (150×150 nm<sup>2</sup>, 1100 mV, 0,600 nA).



**Figura 3.12:** Spettri XPS di campioni con depositi di 10' (verde), 20' (blu) e 60' (nero) nelle regioni di  $Cu\ 2p_{3/2}$  (a),  $C\ 1s$  (b),  $O\ 1s$  (c) e  $Cr\ 2p_{3/2}$  (d).

I valori dei picchi  $C_I + C_{II}$ ,  $C_{III}$  e  $O$  ed i relativi shift delle posizioni trovati per depositi differenti sono riportati nella seguente tabella.

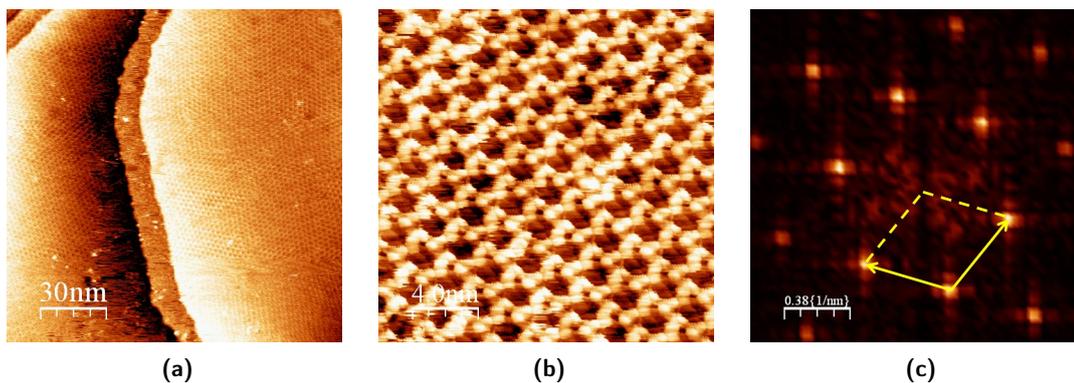
	Deposito 10'	Deposito 20'	Deposito 60'	$\Delta(BE)$ (20'-10')	$\Delta BE$ (60'-20')	$\Delta BE$ (60'-10')
$C_I + C_{II}$ (eV)	284,9	285,1	285,4	0,2	0,5	0,7
$C_{III}$ (eV)	288,3	288,5	288,9	0,2	0,5	0,7
$O 1s$ (eV)	531,3	531,7	532,2	0,1	0,5	0,6

Come è evidente dai dati in tabella esiste un chiaro shift verso binding energy maggiori all'aumentare del ricoprimento, in particolare l'effetto si nota molto nel deposito a 60 minuti che è stimato corrispondere ad un multilayer. Questo tipo di shift è abbastanza frequente in letteratura ed è causato sostanzialmente dagli effetti di stato finale (energia dello ione che ha ceduto un fotoelettrone) e iniziale (energia della molecola prima che avvenga la fotoemissione) diversi per il primo e secondo strato.

L'analisi quantitativa dei picchi esposti in Figura 3.12 si è basata sul calcolo delle loro aree. I rapporti tra le aree a diversi depositi forniscono informazioni sul grado di ricoprimento effettivo in funzione del tempo di deposito e sono quindi riportati nella seguente tabella.

	Teorico	Sperimentale per C	Sperimentale per O
Rapporto aree 20'/10'	2	1,85	1,88
Rapporto aree 20'/60'	3	1,76	1,78

Come si può osservare il rapporto sperimentale fra la quantità di molecole depositate dopo 10 e 20 minuti è in accordo con quanto atteso, mentre non si può dire lo stesso per il rapporto tra i depositi di 20 e 60 minuti. Questo fatto può essere interpretato considerando la diversa probabilità che hanno le molecole di ancorarsi alla superficie se consideriamo il primo layer o il secondo. È noto infatti che le molecole nel primo layer a diretto contatto con la superficie metallica possiedono uno sticking coefficient maggiore (circa pari a 1) rispetto a quelle degli strati successivi. Inoltre occorre considerare che in un multilayer gli elettroni provenienti dalla fotoemissione nel primo strato sono più soggetti ad urti anelastici durante il cammino verso la superficie e per questo motivo contribuiscono solo parzialmente all'area del picco di fotoemissione.

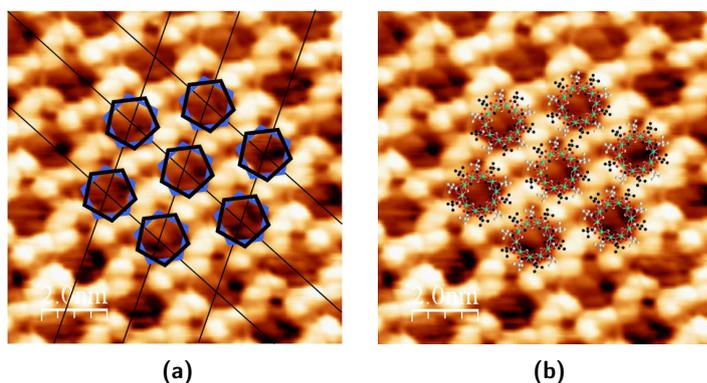


**Figura 3.13:** (a) Immagine STM a larga scala dove si nota la ricostruzione herringbone e il ricoprimento parziale della superficie ( $150 \times 150 \text{ nm}^2$ , 1200 mV, 0,600 nA); (b) Immagine STM a scala più piccola in cui si osservano le singole unità molecolari con struttura quasi-esagonale ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ , 1300 mV, 0,200 nA); (c) Trasformata di Fourier di immagine STM con cella quasi-esagonale.

### 3.2.3 Campione su Oro

L'ultimo campione preparato è quello su superficie di Au(111) su cui sono state depositate le molecole di *Cr10piv* per 10 minuti, tramite sublimazione di polvere microcristallina da un crogiolo riscaldato alla temperatura di  $262 \text{ }^\circ\text{C}$  (3,1 A e 0,8 V) con pressione di camera pari a  $2,4 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ , ottenendo in questo modo un sub-monolayer. Anche in questo caso, come già descritto nei precedenti paragrafi, le molecole sono state degasate per un'ora prima del loro effettivo deposito, alla temperatura di circa  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (3,3 A e 0,9 V) in modo da eliminare eventuali impurezze presenti nel crogiolo. L'evaporatore utilizzato in questo caso è identico a quello utilizzato per il rame, perciò non è servito calibrarlo nuovamente.

Il campione è stato controllato all'STM che ne ha confermato il ricoprimento parziale della superficie (circa metà) come si può osservare in Figura 3.13 (a). Un'altra caratteristica subito evidente è la presenza della ricostruzione *herringbone*, struttura caratteristica della superficie di Au(111). È fatto abbastanza comune per le molecole che fisisorbono sulla superficie (come quelle in esame) lasciare imperturbata la struttura del substrato e dunque in questo caso la ricostruzione herringbone. Il fatto di vedere la ricostruzione superficiale può essere legato ad un effetto elettronico oppure fisico. Con il primo si intende che la tecnica di microscopia consente in questo caso di osservare contemporaneamente gli stati delle molecole (chiaramente riconoscibili in figura) e quelli del substrato; con il secondo che le molecole si dispongono seguendo la ricostruzione herringbone del substrato.



**Figura 3.14:** (a) Doppio pentagono sovrapposto all'immagine STM ad alta risoluzione ( $9,5 \times 9,5 \text{ nm}^2$ , 1300mV, 0,200nA) con i vertici in corrispondenza dei gruppi tert-butili. Viene rappresentata nell'immagine anche l'orientazione delle molecole, le quali formano celle esagonali; (b) Modello della molecola sovrapposto alla stessa immagine STM precedente (codice colore del modello molecolare analogo alla Figura 3.3).

L'integrità dell'adsorbato è osservabile nell'immagine 3.13 (b) a scala più piccola in cui si distinguono le singole ruote piatte sulla superficie a formare l'assembly quasi-esagonale, meglio definito se si osserva la trasformata di Fourier in Figura 3.13 (c) in cui è riportata anche la cella di unitaria. Da un'analisi di quest'ultima immagine è possibile affermare che il vettore di base della cella esagonale è lungo 1,9 nm, in accordo con le altre due stime ottenute nel caso di argento e rame.

È importante sottolineare che nel corso delle misure STM non si è mai verificato danno alla struttura dell'adsorbato, cosa che invece è stata osservata nelle misure di Ghirri et al. [8] nel trattare le molecole di  $\text{Cr}_7\text{Ni}$  su Au(111).

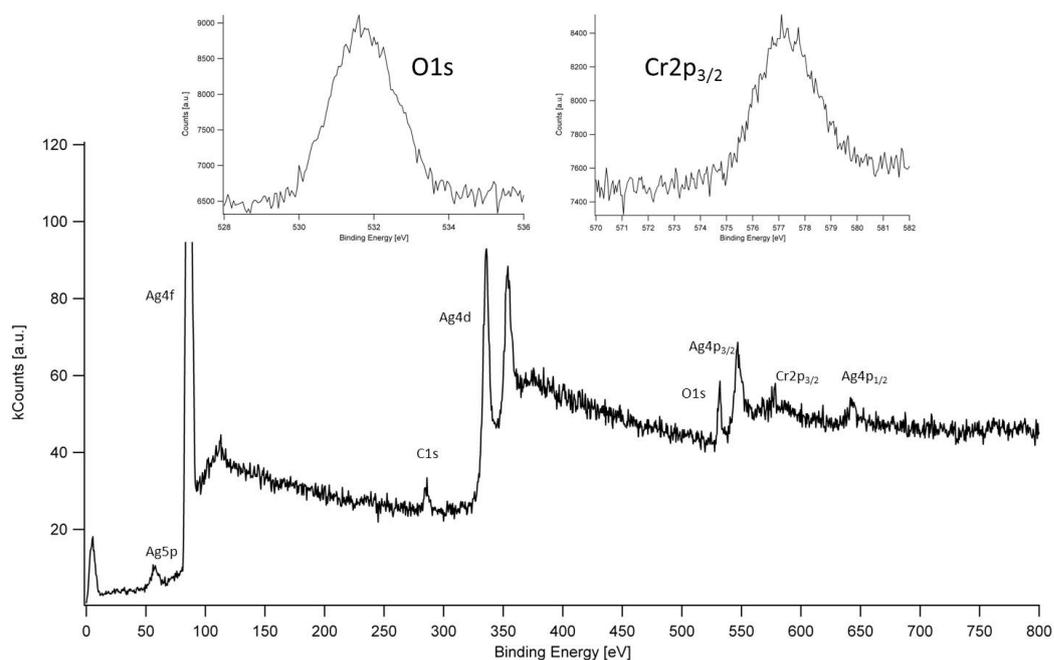
Da immagini STM a risoluzione più elevata si distinguono, come nel campione precedentemente analizzato, figure più chiare e più scure disposte a ruota, attribuibili ai gruppi tert-butili dei leganti carbossilato sopra e sotto il piano metallico, rispettivamente. Si sono quindi nuovamente sovrapposti due pentagoni ruotati di  $36^\circ$ : azzurro in corrispondenza delle zone chiare, e blu in corrispondenza delle scure in Figura 3.14 (a). Il modello teorico della molecola si adegua molto bene al campione reale, come si nota dall'immagine in Figura 3.14 (b).

Anche questa volta si è effettuata un'analisi XPS nelle regioni di C 1s, O 1s e Cr  $2p_{3/2}$  calibrando lo strumento mediante l'energia nominale dei picchi ad alta intensità Au  $4f_{5/2}$  e Au  $4f_{7/2}$ , cioè 88,0 eV e 84,0 eV rispettivamente. Gli spettri risultanti dall'acquisizione XPS sono osservabili in Figura 3.15 e di nuovo, come per il rame, occorre ricordare che i valori ottenuti per il parametro FWHM risentono del problema legato al monocromatore,

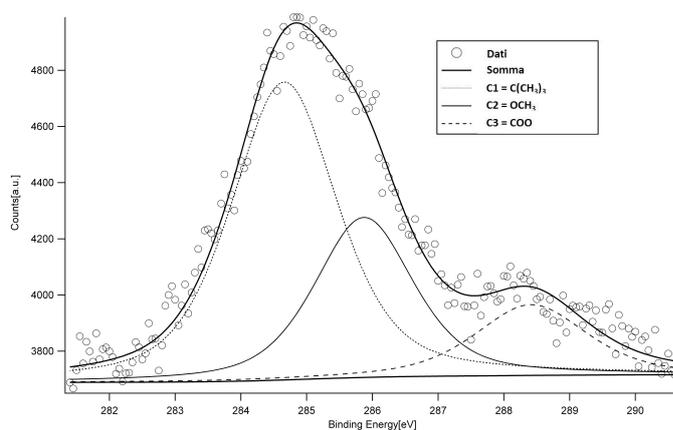
già discusso nel paragrafo precedente. Nel caso in esame nessun picco del substrato si sovrappone a quello del Cr, dunque si è potuto calcolarne l'area, che successivamente si è rapportata alle altre specie chimiche presenti per un'analisi stechiometrica.

Lo spettro in modalità survey è stato misurato nel range energetico tra 0 e 800 eV ed il relativo grafico è rappresentato in Figura 3.15 (a). Al solito, il picco C 1s osservabile in Figura 3.15 (b) è composto da tre componenti:  $C_I$  a 284,8 eV attribuibile al gruppo tert-butile ( $C_4H_9$ ),  $C_{II}$  a 285,8 eV attribuibile al gruppo metossile ( $OCH_3$ ) e  $C_{III}$  a 288,5 eV attribuibile al gruppo carbossilato (COO). L'analisi dello spettro di C è stata eseguita tramite il programma XPSPEAK 4.1 sottraendo un fondo di tipo Shirley. Le aree dei picchi di C, ottenute dall'integrale, soddisfano il rapporto:  $C_I : C_{II} : C_{III} = 4 : 2 : 1$ . I valori delle aree si possono confrontare tra loro utilizzando i fattori di sensibilità (0,296 per C, 0,711 per O e 2,201 per Cr) che permettono così di ottenere una stima del rapporto C/O pari a 1,7 e O/Cr pari a 3,9. Tutti i risultati appena ottenuti sono in accordo con le stime teoriche, a conferma dell'integrità della molecola e sono riassunti nelle seguenti tabelle.

	Posizione picco (eV)	FWHM (eV)		Rapporto teorico	Rapporto sperimentale
$C_I+C_{II}$	284,7	2,5			
$C_I$	284,8	1,8			
$C_{II}$	285,8	1,9			
$C_{III}$	288,5	1,5			
O 1s	531,7	1,7			
Au 4f <sub>7/2</sub>	84,0	0,8			
Au 4f <sub>5/2</sub>	88,0	0,8			
Cr 2p <sub>3/2</sub>	577,0	2,0			
			$C_{TOT}/O$	1,7	1,7
			O/Cr	4	3,9
			$C_I/C_{II}$	2	1,9
			$C_{II}/C_{III}$	2	2,1
			$C_I/C_{III}$	4	4,1



(a)



(b)

**Figura 3.15:** (a) XPS in modalità survey del campione *Cr10piv* su *Au(111)*. Nella stessa immagine in alto a sinistra uno spettro centrato nella regione del picco *O 1s* e a destra uno centrato nel picco *Cr 2p<sub>3/2</sub>*; (b) XPS centrato nella regione di *C 1s* con fit delle diverse componenti.



# CAPITOLO 4

## CARATTERIZZAZIONE MAGNETICA DEI CAMPIONI

In questo capitolo verranno illustrate le proprietà magnetiche dei campioni in esame. Per prima cosa saranno brevemente descritti i vari depositi in UHV di  $Cr_{10}piv$  sulle superfici di  $Au(111)$  e  $Cu(111)$ , avvenuti al sincrotrone ALBA. In particolare in questo caso si prenderanno in considerazione: monolayer su  $Au(111)$  ( $1ML\{Cr_{10}\}/Au(I)$ ), monolayer su  $Cu(111)$  ( $1ML\{Cr_{10}\}/Cu$ ) e multilayer su  $Au(111)$  ( $MultiL\{Cr_{10}\}/Au$ ). Per dimostrare l'attendibilità e la riproducibilità delle misure, si confronterà il monolayer su  $Au(111)$  con un secondo campione dello stesso tipo ( $1ML\{Cr_{10}\}/Au(II)$ ), creato e misurato alla fine del *beamtime*. Quindi verranno presentati i risultati delle misure di XAS e XMCD per i quattro campioni ottenuti, alla temperatura 1,8 K e campo magnetico 6 T, utilizzando diversi angoli di incidenza del fascio. Verranno quindi applicate le regole di somma specifiche per questo caso particolare, che porteranno alla stima quantitativa del momento magnetico totale, di spin e orbitale. Successivamente si esporranno anche i risultati delle misure XLPA senza campo magnetico a  $T=1,8$  K. Infine si analizzeranno i dati XMCD(H), verificando la natura paramagnetica della molecola e si interpoleranno le curve con modelli appropriati.

### 4.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni sono stati preparati in una camera UHV attrezzata con STM, in modo da poter valutare di volta in volta il ricoprimento del campione ottenuto, prima del suo trasferimento a HECTOR (la camera in cui avvengono le misure di assorbimento di raggi X). Per poter utilizzare l'STM e per mantenere pulito il campione, la pressione era di

$10^{-9} - 10^{-10}$  mbar, livello ottenuto mediante una pompa ionica e una turbomolecolare con relativa pompa di pre-vuoto.

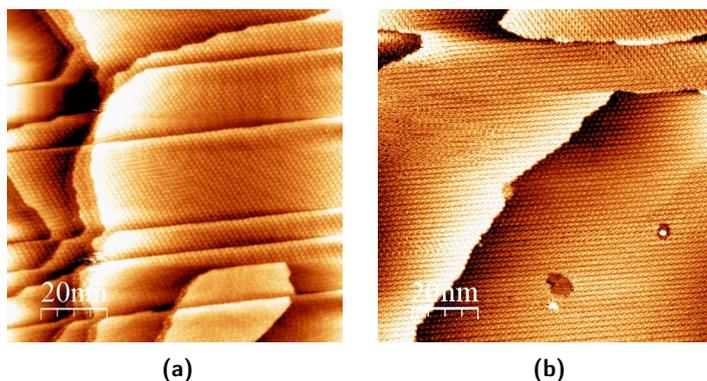
Le superfici utilizzate nella preparazione dei campioni sono state  $Au(111)$  e  $Cu(111)$ . Si è scelto di non utilizzare la superficie di  $Ag(110)$  a causa della parziale sovrapposizione dei picchi  $Ag 3p_{3/2}$  e  $Cr 2p_{3/2}$ , discussa al paragrafo 3.2.1. È stato invece possibile utilizzare il rame poiché la sovrapposizione osservata al paragrafo 3.2.2 è dovuta a picchi Auger del substrato, che non sono presenti nello spettro di assorbimento. Prima di procedere con il deposito, si sono trattate le superfici con cicli di sputtering ( $Ar^+$  all'energia di 1 keV) e annealing (alla temperatura di circa 550 °C) al fine di ottenerle pulite e ordinate. I substrati così preparati sono stati controllati all'STM per confermarne la pulizia.

La polvere microcristallina in cui si presentano le molecole di  $Cr_{10}piv$  è stata posizionata nello stesso evaporatore adoperato durante il deposito descritto nel capitolo 3 ed è stata fatta degasare alla temperatura di circa 290 °C, allo scopo di eliminare le eventuali impurezze. Dal momento che la distanza evaporatore - substrato era maggiore rispetto ai campioni preparati nel capitolo precedente, i parametri di deposito sono stati riottimizzati. Di seguito, la tabella riassume le condizioni di sublimazione per la formazione dei monolayer (due su oro e uno su rame) e del multilayer (su oro).

	Tempo di deposito	Temperatura di deposito	Voltaggio corrispondente	Corrente corrispondente
Monolayer	27 min	282 °C	1 V	2,99 A
Multilayer	7 h	282 °C	1 V	2,99 A

Considerando le tempistiche diverse per la formazione dei monolayer e del multilayer, si stima che teoricamente il campione  $MultiL\{Cr_{10}\}/Au(111)$  sia formato da circa 15 strati di molecole. Come già osservato nel capitolo precedente però, il numero di strati effettivi di un multilayer può essere minore rispetto alle aspettative a causa di uno *sticking coefficient* diverso per le molecole appartenenti a strati successivi a quello interfacciale. In ogni caso, si è in presenza di un deposito superiore ad un singolo strato. I campioni così ottenuti, fatta eccezione per il multilayer, sono stati controllati con STM per verificare la presenza di circa un monolayer di ricoprimento, come mostrano le Figure 4.1 (a), (b).

Essi infine sono stati trasferiti a HECTOR mediante manipolatori, rimanendo sempre in condizioni di UHV.



**Figura 4.1:** (a) Immagine STM del monolayer su Au/mica in cui è visibile anche la ricostruzione herringbone ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ , 1130 mV, 0,750 nA); (b) Immagine STM del monolayer su Cu(111) ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ , 1489 mV, 0,580 nA).

## 4.2 MISURE E RISULTATI SPERIMENTALI

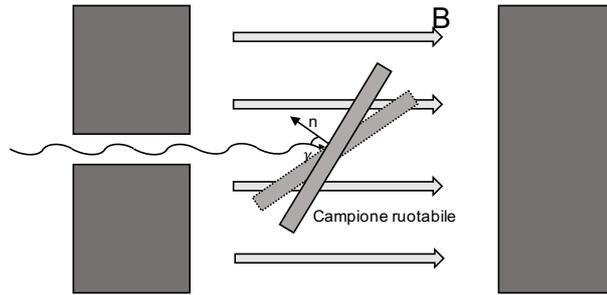
### 4.2.1 *Dettagli sperimentali*

Gli esperimenti di assorbimento di raggi X molli sono avvenuti all'interno di HECTOR, camera in UHV con una pressione  $\sim 10^{-10} \text{ mbar}$ . Nel corso delle misure si è potuta abbassare la temperatura della camera acquisendo spettri a circa 1,8 K, grazie al raffreddamento all'He liquido disponibile in questa beamline. Inoltre, si è utilizzato anche un campo magnetico (**H**) di intensità variabile fino a 6 T e direzione parallela al fascio di raggi X, indispensabile per l'analisi XMCD.

Il fascio di raggi X utilizzato presentava un flusso inferiore a  $2 \times 10^{12} \text{ fotoni/s}$ , orientato perpendicolarmente al campione e la sua polarizzazione si poteva modificare, consentendo così l'utilizzo sia di luce polarizzata linearmente (per ottenere XLPA), che circolarmente (per ottenere XMCD). Le misure di XAS sono avvenute in corrispondenza delle linee  $L_2$  e  $L_3$  del Cr in modalità *Total Electron Yield*.

Con lo scopo di indagare eventuali anisotropie magnetiche ed elettroniche, si sono effettuate le misure di assorbimento variando l'angolo di incidenza del fascio rispetto al campione. In particolare gli angoli scelti in questo lavoro, misurati tra la normale alla superficie e la direzione del fascio, sono stati  $\gamma = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 55^\circ$  e  $70^\circ$  dove il primo valore corrisponde al fascio perpendicolare, l'ultimo al valore più radente possibile alla superficie. Uno schema della geometria dell'esperimento è riportato in Figura 4.2. Si sono quindi effettuate misure sia XLPA( $\gamma$ ) che XMCD( $\gamma$ ).

Negli esperimenti di XLPA, la polarizzazione del campo elettrico del fascio di raggi X incidenti è chiamata orizzontale (H) e verticale (V), per la direzione parallela e perpen-



**Figura 4.2: Schema geometrico dell'esperimento:** l'orientazione tra fascio incidente e normale al campione ( $\gamma$ ) è variabile modificando la posizione del secondo. Il campo magnetico ha invece direzione fissa.

dicolare (rispettivamente) al piano dell'orbita del sincrotrone. Nel corso dell'analisi dati si sono valutati sia i singoli spettri H e V, sia la differenza H-V, utile per analizzare in maniera qualitativa l'eventuale presenza di anisotropie elettroniche.

Negli esperimenti di XMCD, invece, la luce incidente è polarizzata in modo circolare destra ( $C^+$ ) e sinistra ( $C^-$ ) e il campo magnetico è impostato a 6 T per garantire una situazione di totale saturazione magnetica. Per ogni campione si sono acquisiti ripetuti set di misure chiamati *ottetti* o *quartetti*. Ogni ottetto (quartetto) è formato da otto (quattro) spettri XAS del tipo  $C^+, C^-, C^-, C^+, C^+, C^-, C^-, C^+$  ( $C^+, C^-, C^-, C^+$ ) in successione. Si è scelto di alternare in questo modo la polarizzazione per cercare di mediare gli effetti di campo non omogenei associati per esempio agli ondulatori. Si sarebbe potuto scegliere  $C^+, C^-, C^+, C^-$ , ma questa modalità richiede più tempo visto che cambiare polarizzazione ogni volta non è una procedura veloce.

In questo lavoro sono rappresentati gli spettri XAS ottenuti mediando tra loro gli spettri di uno stesso set di misure, in modo da ottenere un singolo grafico XAS per ogni ottetto o quartetto. Lo spettro XMCD si è ottenuto invece a partire da un ottetto o quartetto sottraendo  $C_{medio}^- - C_{medio}^+$ .

I cicli XMCD(B) sono stati ottenuti seguendo l'intensità della linea  $L_3$  del Cr in funzione del campo magnetico applicato variabile tra 6 e -6 T. Gli spettri in questione si sono normalizzati fissando il campo  $B=6$  T al valore del momento corrispondente alla magnetizzazione totale del sistema.

Per determinare il segnale di  $\{Cr_{10}\}$  ed analizzarlo è stato necessario considerare anche il contributo del fondo derivante dal substrato. A questo scopo si sono acquisite le misure di XAS e XMCD anche su superfici pulite di  $Au(111)$  e  $Cu(111)$ , con le stesse condizioni sperimentali utilizzate per i campioni precedenti e nella regione energetica delle linee  $L_2$  e  $L_3$  del Cr. I fondi appena descritti sono stati quindi sottratti agli spettri dei quattro campioni in esame.

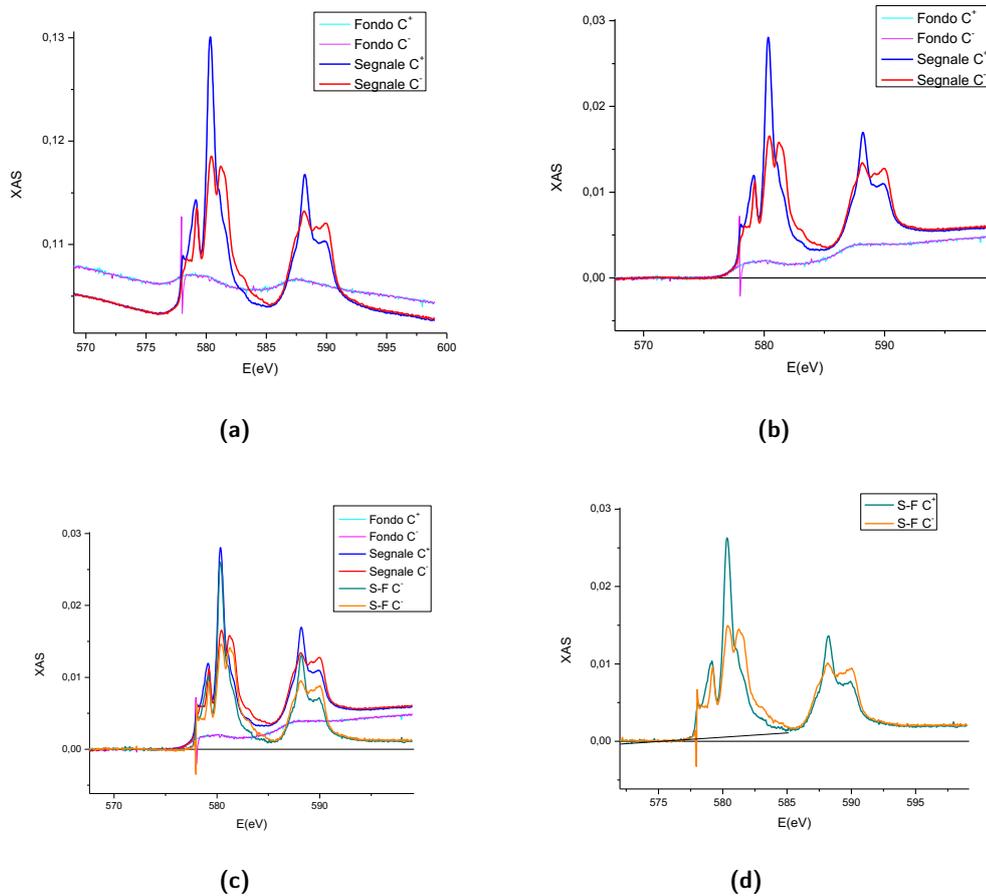
Mentre lo spettro del campione Au(111) pulito era pressoché piatto nella regione d'interesse, quello del campione Cu(111) presentava invece un'inclinazione evidente e la sua sottrazione non è stata perciò immediata. Dopo diversi tentativi si è deciso di utilizzare il metodo a tre step descritto in Figura 4.3. Per prima cosa si è sottratta la stessa linea retta sia al segnale che al fondo, in modo da avere entrambi i grafici piatti nella zona di pre-picco. Successivamente si è sottratto al segnale  $C^+$  il fondo  $C^+$  e analogamente al segnale  $C^-$  il fondo  $C^-$ . Infine si è di nuovo sottratta una linea retta in modo da ottenere gli spettri piatti anche nella zona ad energia più alta. Il grafico così ottenuto è stato infine normalizzato in modo da trovare il segnale ad alte energie corrispondere ad un'intensità pari a 1.

#### 4.2.2 Dipendenza angolare dei segnali XAS & XMCD

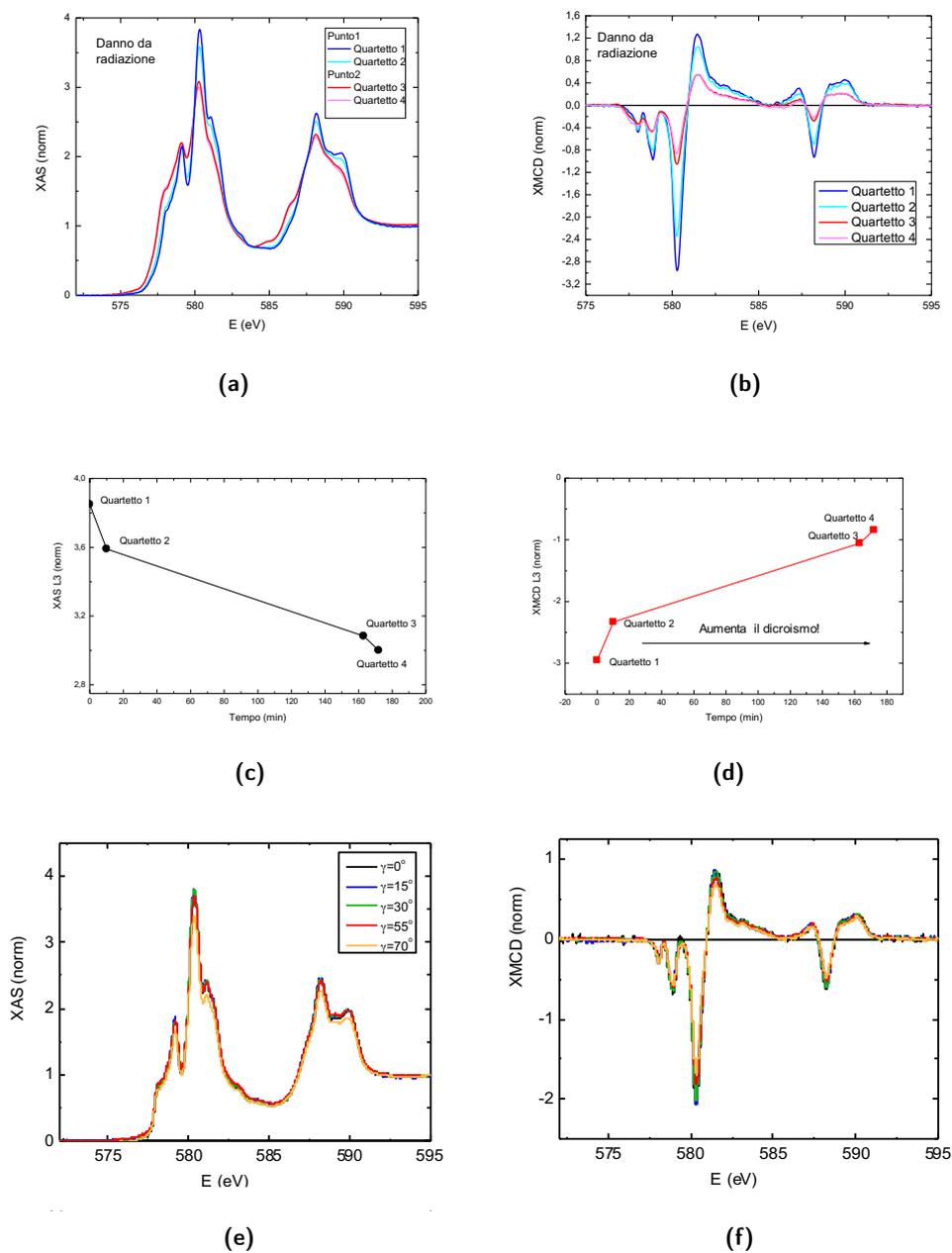
La prima sezione di misure si è svolta con il campione 1ML{Cr<sub>10</sub>}/Au(I) alla temperatura di 1,8 K con H=6 T e luce polarizzata circolarmente. Si possono osservare gli spettri XAS e XMCD relativi a questo campione ottenuti con  $\gamma = 0^\circ$  in Figura 4.4 (a) e (b). Ciò che si nota immediatamente da entrambe le immagini è che il segnale per i diversi quartetti ha intensità visivamente differente. Questo effetto è più chiaro se si osserva come l'intensità della linea  $L_3$  degli spettri XAS e XMCD vari al passare del tempo di acquisizione (e quindi tra un quartetto e l'altro), Figure 4.4 (c) e (d). Se si considera che per questa sezione di misure si è focalizzato il fascio sempre nello stesso punto del campione, quella appena descritta è una chiara evidenza di danno da radiazione. Tale problema è rilevante soprattutto perché l'andamento del picco  $L_3(\gamma)$ , che offre informazioni utili per l'analisi, può essere falsato proprio dalla dipendenza del segnale anche dal tempo.

Fortunatamente nel corso di tutte le misure si sono costantemente monitorati in tempo reale gli spettri di assorbimento acquisiti ed in particolare valutata la dipendenza  $L_3(t)$  proprio per ovviare al problema appena descritto. Si sono perciò immediatamente messe in atto delle modifiche all'esperimento per evitare il danno da radiazioni. In particolare, per limitare il tempo di esposizione alla radiazione X di una stessa area, si sono misurate soltanto coppie ( $C^+$ ,  $C^-$ ) ogni volta in punti diversi del campione. Gruppi di coppie andavano comunque a formare poi un set di misure (ottetto o quartetto). Inoltre ci si è anche accertati di chiudere sempre lo shutter tra una misura e la successiva sempre al fine di ridurre l'esposizione.

Con queste nuove modalità sono state ripetute le misure di XAS( $\gamma$ ) e XMCD( $\gamma$ ) sul campione 1ML{Cr<sub>10</sub>}/Au(I). Gli spettri così ricavati sono rappresentati nelle Figure 4.4 (e) e (f) per i diversi angoli impostati. Grafici analoghi sono stati ricavati poi anche con i campioni 1ML{Cr<sub>10</sub>}/Cu e MultiL{Cr<sub>10</sub>}/Au. Gli spettri dei tre campioni analizzati,



**Figura 4.3: Processo a tre step per la sottrazione del fondo di Cu:** (a) Spettro iniziale XAS di 1MLCr<sub>10</sub>/Cu e di Cu(111) con luce polarizzata destra e sinistra; (b) Viene sottratta la stessa linea retta ai segnali e al fondo per rendere piatta la regione ad alte energie; (c) Si sottrae al segnale, il fondo (C<sup>+</sup> e C<sup>-</sup> rispettivamente); (d) Infine si sottrae un'altra linea retta allo spettro ricavato per appiattire anche la regione pre-picco.

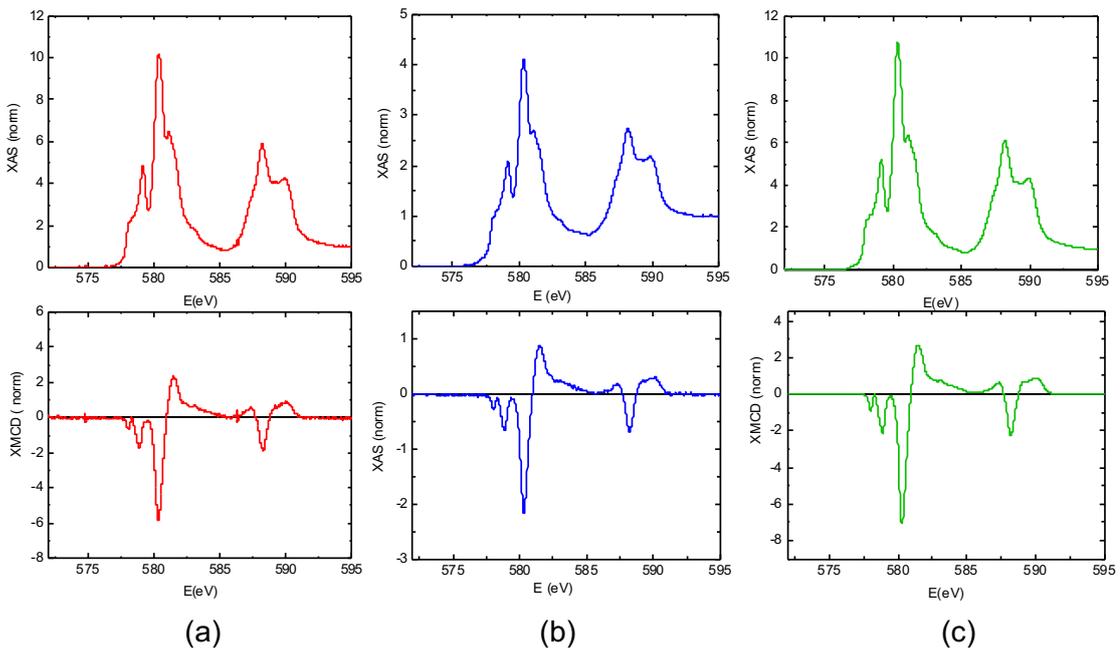


**Figura 4.4:** Campione  $1\text{ML}\{\text{Cr}_{10}\}/\text{Au(I)}$ : spettro XAS (a) e XMCD (b) in cui si notano le diverse intensità di segnale tra un quartetto e l'altro dovute al danno da radiazioni. Si noti che tra punto 1 e 2 ci si è spostati nel campione lasciando però costantemente la valvola di fascio aperta (il campione è stato quindi raggiunto dalla radiazione costantemente); andamento dei picchi  $L_3(t)$  degli spettri XAS (c) e XMCD (d) delle immagini precedenti; spettri XAS (e) e XMCD (f) al variare di  $\gamma$  una volta risolto il problema di danno da raggi X.

misurati a  $T=1,8K$ , sono confrontati in Figure 4.5 (a)-(c) nel caso particolare di fascio perpendicolare al campione ( $\gamma = 0^\circ$ ).

Ciò che si nota in tutti i casi è che lo spettro di assorbimento presenta sempre un profilo con "otto punte". Esse sono caratteristiche della presenza di  $Cr^{3+}$  in ambiente  $O_h$  [52] e dimostrano ulteriormente che il deposito per sublimazione di  $Cr_{10}piv$  non altera le molecole e in particolare non modifica la struttura elettronica di valenza dello ione  $Cr^{3+}$ , così come il suo stato di ossidazione. Inoltre, anche i segnali di dicroismo nei tre casi appaiono qualitativamente molto simili. Va notato che nelle regioni al di sotto della linea  $L_3$ , gli spettri XMCD presentano due picchi; questa regione di spettro appare molto diversa se confrontata con quella della ruota  $Cr_7Ni$  depositata su  $Au(111)$  da Corradini et al. [49].

Per tutti e tre i campioni in esame si osserva una piccola dipendenza angolare dello spettro XAS passando da  $\gamma = 0^\circ$  a  $\gamma = 70^\circ$ , come è mostrato in Figura 4.4 (e) per il caso  $1ML\{Cr_{10}\}/Au$ . Anche lo spettro XMCD è affetto da lieve dipendenza angolare come si osserva in Figura 4.4 (f). In ogni caso l'anisotropia si può considerare praticamente nulla come dimostra il calcolo quantitativo svolto mediante le regole di somma nel paragrafo 4.2.3. Un risultato analogo era stato trovato anche da Corradini nel  $Cr_7Ni$ .



**Figura 4.5:** Spettro XAS (in alto) e XMCD (in basso) dei tre campioni  $1ML\{Cr_{10}\}/Au$  (a),  $1ML\{Cr_{10}\}/Cu$  (b) e  $MultiL\{Cr_{10}\}/Au$  (c) nel caso particolare di  $\gamma = 0^\circ$  e  $T=1,8 K$ .

Sebbene con le accortezze introdotte per evitare il danno da radiazione non si siano più riscontrati abbassamenti di segnale tra una coppia di misure e la successiva, si è scelto comunque di misurare un nuovo campione del tipo 1ML{Cr<sub>10</sub>}/Au(II). Questa ulteriore misura consente di ottenere una sorta di statistica sugli spettri acquisiti, in modo da comprendere se le analisi svolte in questa tesi siano qualitativamente riproducibili o meno. Il confronto tra i due campioni di monolayer su Au e la riproducibilità dell'esperimento saranno discussi nel paragrafo successivo.

### 4.2.3 Applicazione delle regole di somma

Dall'analisi discussa nel paragrafo precedente è possibile trarre dei risultati quantitativi mediante l'utilizzo delle regole di somma. Queste consentono di ottenere i momenti magnetici orbitale ( $m_L$ ), di spin effettivo ( $m_S^{eff}$ ) e totale ( $m_{tot}$ ) per lo ione  $Cr^{3+}$  a partire dall'intensità dei segnali di dicroismo alle linee  $L_3$  (A) e  $L_2$  (B). In particolare si ricorda che  $[A - 2B] \propto (m_S + m_D^\alpha)$  e  $[A + B] \propto (m_L^\alpha)$ , con  $\alpha$  angolo tra direzione dei fotoni  $\mathbf{P}$  e campo  $\mathbf{H}$ ,  $m_D^\alpha$  momento di dipolo magnetico interatomico e  $m_L^\alpha$  momento magnetico orbitale lungo la direzione di campo  $\alpha$ . Le regole di somma devono essere però normalizzate all'intensità delle linee  $L_3$  e  $L_2$ :  $(I_{L_3} + I_{L_2}) \propto (N + N^\alpha)$ , dove  $N$  rappresenta il numero di buche del livello  $3d$  isotropo e  $N^\alpha$  il termine di densità di carica anisotropo.

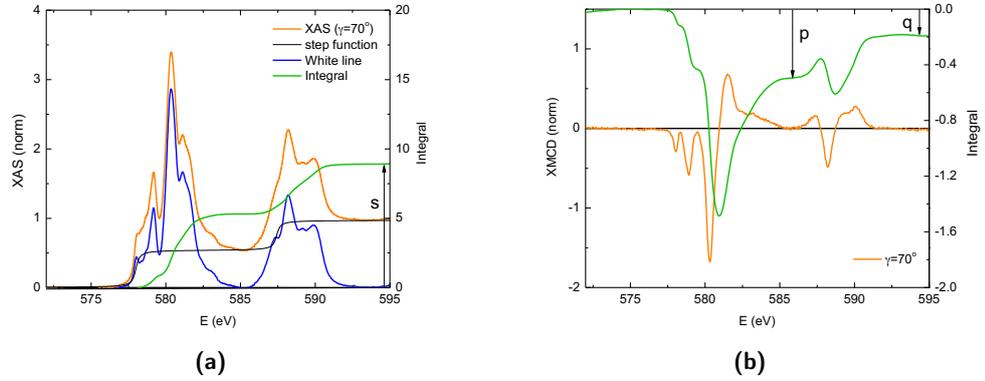
Sebbene le regole appena descritte siano in teoria molto semplici da applicare, in questo preciso caso occorre considerare tre problemi derivanti dalla natura delle linee  $L_2$  e  $L_3$  del Cr nella molecola in esame:

- La presenza nelle regole di somma di un termine proporzionale al dipolo magnetico  $T_z$ , in genere non trascurabile nei metalli  $3d$ ;
- Il corretto numero di buche da attribuire al livello  $3d$ ;
- L'effetto di sovrapposizione "j-j" delle due linee.

Per il primo problema si trova in letteratura che il termine dipolare legato a  $T_z$  per lo ione  $Cr^{3+}$  in una simmetria  $O_h$  può essere trascurato [53] permettendo l'applicazione delle regole di somma isotrope. Per verificare questa assunzione a priori si è calcolato comunque il momento effettivo di spin  $m_S^{eff}(\gamma) = m_S - Nm_T(\gamma)$  e dedotto solo a posteriori il contributo massimo del termine dipolare  $Nm_T$ .

Per quanto riguarda il numero di buche nel livello  $3d$ , dal momento che si può escludere il termine anisotropo  $N^\alpha$ , si è considerato il valore nominale per lo ione  $Cr^{3+}$  ovvero  $N = 7$ .

L'ultimo problema deriva dal fatto che la teoria che descrive le regole di somma prevede che la separazione tra le linee di eccitazione dai livelli  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  sia sufficiente



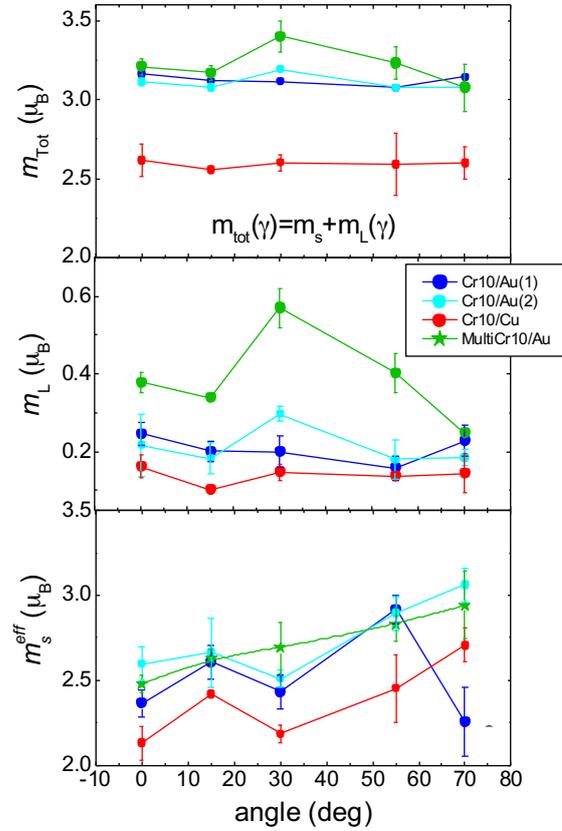
**Figura 4.6:** (a) Spettro XAS (arancio) delle linee  $L_{2,3}$  del Cr acquisito con luce polarizzata circolarmente a  $T=1,8$  K e  $H= 5$  T. Allo spettro XAS viene sottratto il fondo (nero) per ricavare le *white lines* (blu). Quindi viene calcolato l'integrale dello spettro finale (verde) ricavando il parametro  $s$ . (b) I parametri  $p$  e  $q$  sono invece ottenuti a partire dallo spettro XMCD (arancio) integrandolo (verde).

a distinguere le due. Se, come in questo caso, i picchi  $L_3$  e  $L_2$  si mescolano, lo spettro XAS è risultato di una sovrapposizione quantistica dei due processi di assorbimento. Al fine di includere questo effetto, nel caso del Cr, la regola di somma per il momento di spin deve essere moltiplicata per un fattore di correzione di spin (SC). Tale fattore si può dedurre dal rapporto tra le intensità delle linee  $L_2$  e  $L_3$  nello spettro XAS del Cr [54]. Nel caso particolare della molecola  $Cr_{10}piv$  si è scelto  $SC=1,75$ ; si noti che tale valore è intermedio tra Cr metallico in un layer ( $SC=1,4$ ) e nel bulk ( $SC=2$ ) [53].

Prima di applicare di fatto le regole di somma, denotiamo con  $s$  il valore dell'integrale dell'intero spettro XAS (a cui è stato già sottratto il fondo) che rappresenta l'intensità delle *white lines*,  $s = (I_{L_3} + I_{L_2})$ , mostrato in Figura 4.6 (a) nel caso particolare del campione  $1MLCr_{10}/Au(II)$  a  $\gamma = 70^\circ$ . È inoltre utile introdurre i parametri  $p$  e  $q$  che si ottengono direttamente dal segnale XMCD, come mostrato in Figura 4.6 (b); in particolare  $p = A$  e  $q = A + B$ . Tenendo in considerazione quanto appena discusso si sono quindi applicate agli spettri dei tre campioni le seguenti regole di somma

$$\frac{m_L}{\mu_B} = -\frac{4q}{3s} \cdot N_{eff} \quad (4.1)$$

$$\frac{m_S^{eff}}{\mu_B} = -\frac{(6p - 4q)}{s} \cdot N_{eff} \cdot SC \quad (4.2)$$



**Figura 4.7: Momenti magnetici:** totale (in alto), orbitale (al centro) ed effettivo di spin (in basso). Vengono confrontati i valori tra i diversi campioni analizzati, compreso quello ripetuto su Au(111), in relazione ai diversi angoli di incidenza tra fascio e campione. Le condizioni sperimentali sono per tutti  $H=6$  T,  $T=1,8$  K.

Il valore del momento di spin intrinseco isotropico è stato inoltre determinato come il valore del momento effettivo all' "angolo magico". È noto infatti che quando  $\gamma = 55^\circ$  vale  $m_S = m_S^{eff}$  [56]. Infine è stato calcolato anche il momento magnetico totale in funzione all'angolo  $\gamma$  come  $m_{tot}(\gamma) = m_S + m_L(\gamma)$ . I risultati ottenuti per i tre diversi campioni sono rappresentati nei grafici in Figura 4.7 che mostrano in particolare i valori di  $m_L(\gamma)$ ,  $m_S^{eff}(\gamma)$  e  $m_{tot}(\gamma)$ .

Dagli andamenti appena trovati è possibile dedurre che

- Le misure ottenute su Au(111) con i due campioni uguali preparati in momenti diversi mostrano un andamento qualitativamente molto simile fatta eccezione

per il dato a  $70^\circ$ . Questo fatto conferma la riproducibilità dell'esperimento nelle condizioni in cui si è svolto. Si noti che, a causa del problema di danno da radiazione iniziale, non si è avuto modo di ripetere molte misure per ottenere buona statistica. Si può comunque affermare che l'esperimento è riproducibile nonostante il punto a  $70^\circ$ .

- L'anisotropia dei momenti magnetici orbitalici, osservata anche nel precedente paragrafo, risulta entro l'errore sperimentale e quindi trascurabile (8%, 14% e 12% rispettivamente per il campione su Au(I), Au(II) e Cu).
- Nei campioni del tipo monolayer i valori di  $m_L$  sono tra loro molto simili. In particolare nel caso  $\{Cr_{10}\}/Au$  si è trovato  $m_L = (0,21 \pm 0,01)\mu_B$  mentre nel caso  $\{Cr_{10}\}/Cu$  si è trovato  $m_L = (0,14 \pm 0,01)\mu_B$ . Invece per il multilayer il momento è risultato essere  $m_L = (0,39 \pm 0,01)\mu_B$ , più grande rispetto ai precedenti. Inoltre in questo caso anche l'anisotropia è molto più evidente (32%). Si noti che questi risultati sono diversi rispetto a quelli trovati da Corradini et al. con il monolayer di  $Cr_7Ni$  su Au(111), in cui  $m_L$  era nullo [55].
- Il momento  $m_S^{eff}$  mostra una piccola anisotropia planare in tutti e quattro i campioni. Inoltre il contributo del termine dipolare ( $7m_T$ ) risulta essere al massimo  $\sim 10\%$ , percentuale quindi non trascurabile. Si può dire perciò che l'assunzione fatta inizialmente non è applicabile in questo caso particolare.
- Il momento di spin all'angolo magico per tutti e due i campioni su Au(111) è  $m_S = (2,76 \pm 0,05)\mu_B$  e leggermente più piccolo per il campione su Cu(111). Questo valore rappresenta il momento medio per ogni atomo di Cr nel campione, di conseguenza si può calcolare che per i dieci atomi della molecola  $Cr_{10}piv$  lo spin sarà  $S = m_S/g \cdot N_{atomiCr} = 2,76/2 \cdot 10 = 13,6$  ( $g$  = rapporto giromagnetico). Tale risultato è notevole ed implica che il ground state della molecola esaminata sui substrati metallici di Au(111) e Cu(111) è molto vicino a  $S=15$  e non  $S=9$ , come invece era stato trovato per il bulk nell'analisi HEPR menzionata nell'introduzione a questo lavoro.
- Qualitativamente si osserva una dipendenza angolare simile per  $\{Cr_{10}\}$  sui substrati Au(111) e Cu(111). Infatti il momento magnetico totale del monolayer su Cu ( $m_{tot} = (2,6 \pm 0,1)\mu_B$ ) è soltanto  $\sim 16\%$  più piccolo di quello su Au. Il fatto che non ci siano grosse variazioni tra superfici diverse implica che gli atomi di Cr sono piuttosto disaccoppiati dal substrato metallico attraverso i leganti carbossilici che giacciono sotto il piano equatoriale delle ruote. Questa situazione è completamente diversa da quanto ottenuto per esempio con le molecole FePc evaporate su superfici metalliche da Bartolomé et al. [57], in cui il Fe era direttamente accop-

piato col substrato e di conseguenza il momento magnetico era molto sensibile ai cambiamenti del substrato stesso.

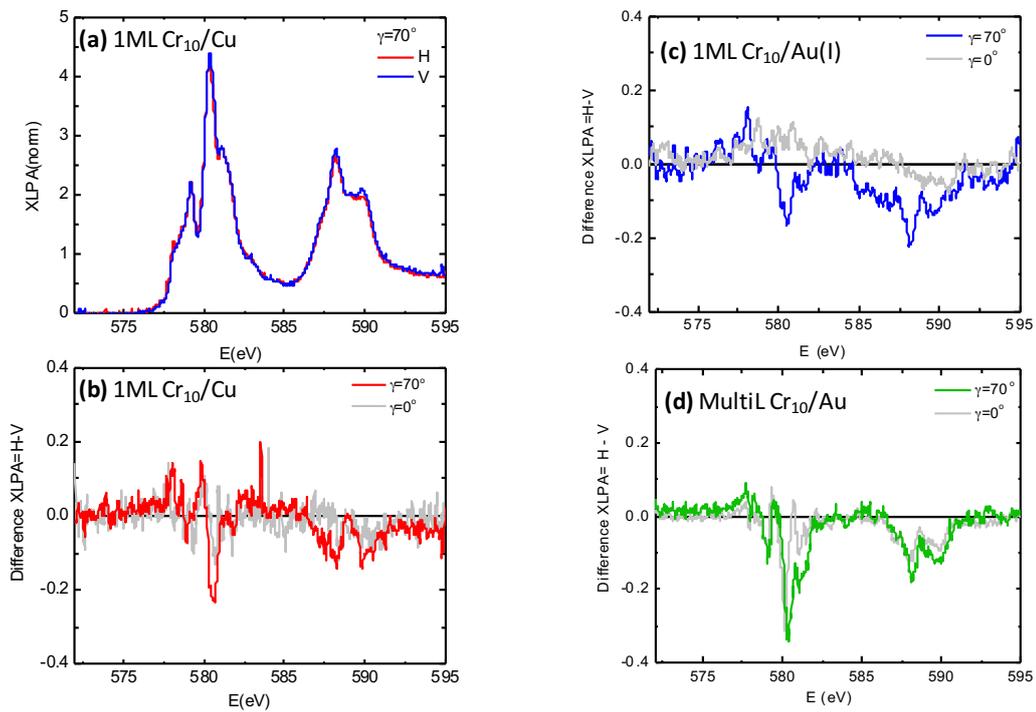
#### 4.2.4 *Analisi dello spettro XLPA*

Nell'indagine XLPA il campo elettrico  $E$  dei raggi X polarizzati linearmente funge da "search light" per il numero di buche di valenza in diverse direzioni del volume atomico. In questa tesi gli spettri di assorbimento di luce polarizzata linearmente si sono svolti alla temperatura  $T=1,8$  K in corrispondenza delle linee  $L_3$  e  $L_2$  del Cr al fine di controllare l'anisotropia della molecola in esame. A questo scopo le varie misure si sono ottenute con angolo  $\gamma$  tra normale al campione e fascio pari a  $70^\circ$  (radente alla superficie) e  $0^\circ$  (perpendicolare alla superficie). Inoltre, per ogni campione e angolo d'incidenza diverso, si sono raccolti spettri "nel piano" e "fuori piano" rispettivamente, utilizzando il campo elettrico verticale (V) e orizzontale (H). In Figura 4.8 (a) è rappresentato un esempio di spettro XLPA ottenuto con angolo pari a  $\gamma = 70^\circ$  nel caso particolare di  $1\text{MLCr}_{10}/\text{Cu}$ .

Come si può già notare, gli spettri con polarizzazione H e V sono molto simili, a differenza di quanto si riscontra in altre molecole con anisotropie più marcate, con le quali si è applicata la stessa analisi XLPA riscontrando però due diversi picchi (H e V) ben distinti [57].

Con i segnali H e V si è poi valutata qualitativamente la presenza di anisotropie in densità di carica, valutando lo spettro H-V, ovvero lo spettro di dicroismo lineare. I relativi grafici sono mostrati nelle Figure 4.8 (b)- (d). Dalle immagini appare evidente che nella situazione a  $\gamma = 0^\circ$  non esiste affatto una differenza significativa tra H e V, mentre nel caso a  $\gamma = 70^\circ$  c'è sì una differenza, ma molto piccola (<4% alla linea  $L_3$ ). Si noti anche che questo comportamento si è riscontrato in tutti e tre i campioni diversi.

Alla luce di questa analisi si può affermare che il Cr, in questo particolare ambiente elettronico, presenta una leggerissima anisotropia, piccola a tal punto da poter considerare la molecola di fatto elettronicamente isotropa.



**Figura 4.8:** (a) Spettro XLP A alle linee  $L_3$  e  $L_2$  del Cr per il campione  $1MLCr_{10}/Cu$  con:  $T=1,8$  K,  $H=0$  T, angolo radente alla superficie ( $\gamma = 70^\circ$ ), polarizzazioni sia V che H; (b) dicroismo lineare, cioè differenza tra spettri XLP A con polarizzazioni H e V sia a  $\gamma = 0^\circ$  che a  $70^\circ$  per il campione  $1ML Cr_{10}/Cu$ ; (c) per  $1ML Cr_{10}/Au$ ; (d) per  $MultiL Cr_{10}/Au$ .

#### 4.2.5 XMCD in funzione del campo magnetico applicato

Per indagare la dipendenza del segnale di dicroismo dal campo magnetico esterno applicato, si sono condotti esperimenti di XMCD su tutti i campioni analizzati finora, variando  $B$  da  $-6$  T a  $+6$  T. Il grafico che si può costruire, chiamato ciclo, è realizzato seguendo le intensità delle linee  $L_3$  ricavate dai vari spettri XMCD a diversi valori di campo applicato. In particolare in questo lavoro si è rappresentato il momento magnetico totale per il singolo atomo di Cr  $m_{tot}(\gamma) = m_L(\gamma) + m_S$  in funzione ai diversi valori di  $B$ .

La temperatura durante i cicli XMCD $_{L_3}(B)$  era  $T=1,8$  K e le misure si sono condotte a  $\gamma = 0^\circ$  (fascio perpendicolare al campione), a  $\gamma = 30^\circ$  e a  $\gamma = 70^\circ$  (fascio radente).

In Figura 4.9 si possono osservare i cicli ricavati per i diversi campioni: 1MLCr $_{10}$ /Cu (a), 1MLCr $_{10}$ /Au(II) (b) e MultiLCr $_{10}$ /Au (c). La curva  $m_{tot}(B)$  non mostra evidenza di isteresi entro la risoluzione sperimentale, inoltre non si osserva un'anisotropia significativa. Si nota inoltre dai grafici che per tutti i campioni l'aspetto della curva rappresentata è qualitativamente simile, tranne per il caso di 1MLCr $_{10}$ /Cu in cui sembra più piatta.

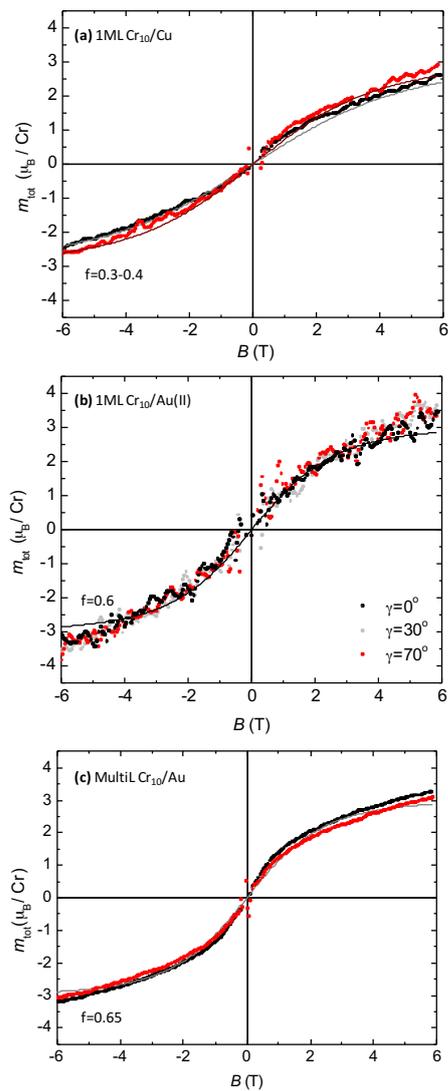
Al fine di interpolare i dati sperimentali si sono provati diversi modelli prima di giungere alla soluzione migliore come mostrato in Figura 4.10. Solitamente si distinguono tre situazioni:

- Un atomo paramagnetico origina un tipico ciclo a "S", in accordo con la funzione di Brillouin;
- Un *cluster* paramagnetico composto da atomi accoppiati in maniera ferromagnetica origina un tipico ciclo a "S", in accordo con la funzione di Langevin;
- Un ferromagnete origina un ciclo aperto (ciclo d'isteresi).

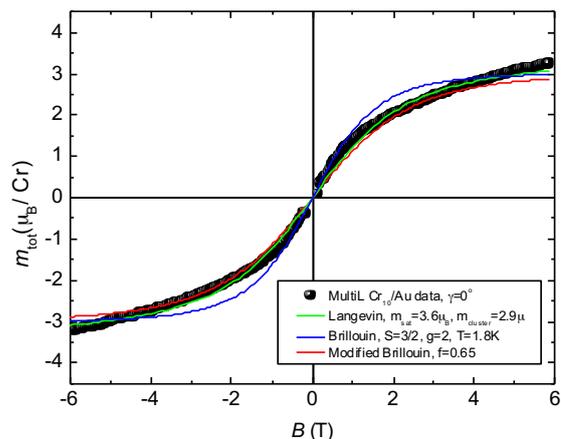
La funzione di Brillouin  $\mathcal{B}(x)$  si ricava a partire dalla probabilità che lo stato con energia  $E = m_S g \mu_B H = \mu_B H$  (nel caso  $S=1/2$ ) sia occupato, che è proporzionale ad  $e^x$  dove  $x = \mu_B H / k_B T$  con  $k_B$  costante di Boltzmann. La magnetizzazione di un sistema semplificato a soli due livelli (con  $s_z = \pm 1/2$ ) è data quindi da  $e^x - e^{-x}$  diviso la somma di tutte i casi possibili cioè  $e^x + e^{-x}$  [58]. La funzione di Brillouin vale quindi semplicemente

$$\mathcal{B}(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \operatorname{tgh}(x) \quad (4.3)$$

Questo risultato è valido nel limite di assenza d'interazione tra momenti magnetici e prevede di considerare momenti di spin con sole due orientazioni possibili,  $s_z = \pm 1/2$ .



**Figura 4.9: Momento magnetico totale in funzione del campo  $B$ :** sono riportati i cicli ottenuti con  $\gamma = 0^\circ$  (nero),  $30^\circ$  (grigio) e  $70^\circ$  (rosso) alla temperatura di 1,8 K. L'analisi si è svolta per i diversi campioni: 1MLCr<sub>10</sub>/Cu **(a)**, 1MLCr<sub>10</sub>/Au(II) **(b)** e MultiLCr<sub>10</sub>/Au **(c)**. Le linee continue rappresentano i fit ottenuti mediante la funzione di Brillouin con i diversi fattori correttivi  $f$  indicati in ciascun grafico.



**Figura 4.10:** Dipendenza del momento magnetico totale dal campo per l'atomo di Cr alla temperatura di  $T=1,8$  K, con  $\gamma = 0^\circ$ . Sono riportati con linee continue anche i tre modelli provati: curva di Langevin per i cluster paramagnetici formati da atomi accoppiati in modo ferromagnetico (verde), curva di Brillouin per  $S=3/2$ ,  $g=2$  (blu) e Curva di Brillouin modificata con il fattore  $f$  (rosso).

Nel caso piú generale di un atomo in campo magnetico con numero quantico  $J$  e  $2J+1$  livelli energetici equidistanziati, si dimostra che la funzione di Brillouin vale [59]

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cotgh}\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cotgh}\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (4.4)$$

dove  $x = gJ\mu_B H/k_B T$  con  $g$  rapporto giromagnetico. Definendo ora la saturazione magnetica a  $T=0$  K (cioè quando tutti gli spin sono allineati) come  $M_S(0) = NgJ\mu_B$  ( $N$ =densità volumetrica di spin), si può ottenere la seguente relazione per la magnetizzazione

$$M(x) = M(0) \cdot \mathcal{B}_J(x) \quad (4.5)$$

Una funzione simile detta di Langevin si può ricavare nel caso di *cluster* di atomi ed è basata sull'esistenza di un "macrospin" ( $J \rightarrow \infty$ ). La sua espressione è data da [58]

$$\mathcal{L}(x) = \operatorname{cotgh}(x) - \frac{1}{x} \quad (4.6)$$

in cui  $x = gJ\mu_B H/k_B T$  come prima.

Entrambe le funzioni appena descritte tendono per  $x \gg 1$  (campi molto alti, temperatura molto bassa) asintoticamente a  $M = M(0) = NgJ\mu_B$ . Tale comportamento di saturazione è tipico dei materiali paramagnetici in cui la magnetizzazione è generata dall'allineamento di dipoli magnetici preesistenti in un campo magnetico esterno.

Dal momento che i cicli ricavati sperimentalmente non manifestano isteresi, è da escludere il fit di tipo ferromagnetico. Si è deciso quindi per prima cosa di provare ad utilizzare la curva di Langevin ottenendo in questo caso specifico

$$\frac{m_{tot}}{\mu_B} = m_{saturazione} \cdot \mathcal{L}(x) \quad (4.7)$$

in cui  $\mathcal{L}(x)$  è data da 4.6 con  $x = m_{cluster} \cdot H/k_B T$ , in cui si è ipotizzato un modello in cui gli atomi di Cr sono accoppiati ferromagneticamente tra loro all'interno dell'anello di  $Cr_{10}piv$ . Sebbene il conseguente fit sia ragionevole, il momento risultante del cluster è dell'ordine di  $m_{cluster} \sim 0,6 \mu_B$ , cioè un ordine di grandezza più piccolo rispetto al momento magnetico per il singolo atomo di Cr trovato precedentemente. Questo risultato non ha perciò significato fisico.

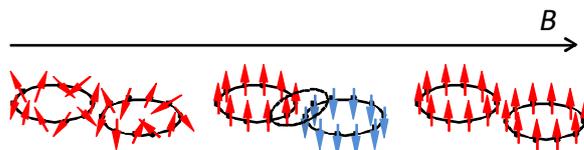
D'altronde nemmeno la funzione di Brillouin dovrebbe essere applicabile in questo caso, visto che non siamo in presenza di un sistema con atomi non interagenti tra loro. La curva risultante è in effetti troppo squadrata, come si vede in Figura 4.10, e non riproduce bene i dati sperimentali. Si è provato anche a lasciare un ulteriore parametro di fit libero, la temperatura, nel caso in cui effettivamente essa fosse leggermente superiore a quella nominale (1,8 K). Il risultato è stato che per ottenere un buon fit la temperatura doveva essere di 20 K, il che è davvero poco realistico.

Infine si è pensato di interpolare i dati sperimentali con una funzione di Brillouin fenomenologica, ovvero corretta con un fattore  $f$  come segue

$$\frac{m_{tot}}{\mu_B} = m_{saturazione} \cdot \mathcal{B}(x') \quad (4.8)$$

dove la funzione di Brillouin è data sempre da 4.4 ma in funzione di  $S = 3/2$  e non di  $J$ . Inoltre  $x' = f \cdot gS\mu_B H/k_B T$  in cui  $g = 2$  e  $f$  è un fattore moltiplicativo diverso per i diversi campioni. In particolare per i campioni con substrato di tipo Au  $f \sim 0,6 - 0,65$ , mentre per  $1MLCr_{10}/Cu$   $f \sim 0,3$ . Come mostrato in Figura 4.9 e 4.10 quest'ultima soluzione sembra rappresentare bene i dati sperimentali.

Una spiegazione fisica a questi comportamenti potrebbe essere la seguente: a campi magnetici molto bassi i momenti magnetici degli atomi di Cr non sono orientati, ma hanno direzioni casuali; nel limite opposto, quando  $B=6$  T, i momenti magnetici degli atomi nella molecola  $Cr_{10}piv$  sono questa volta allineati in modo ferromagnetico e



**Figura 4.11:** Modello ipotizzato del possibile comportamento fisico dei momenti magnetici al crescere di  $B$ . A basso campo i momenti magnetici hanno direzione casuale (sinistra), aumentando  $B$  essi risentono dell'interazione antiferromagnetica con le molecole vicine (centro), infine in situazione di saturazione tutti loro sono allineati in modo ferromagnetico con direzione parallela al campo applicato.

paralleli al campo applicato. Quando si utilizzano campi intermedi si è notato che  $m_{tot}(B)$  sperimentale è minore rispetto a quello predetto dalla funzione di Brillouin a quel determinato valore di campo, il che potrebbe indicare che il campo effettivo  $B' = f \cdot B$  visto da un particolare atomo di Cr sia più piccolo. Ciò può essere dovuto all'interazione antiferromagnetica esistente tra un atomo di Cr e quello vicino, appartenente però ad un'altra molecola di  $Cr_{10}piv$ . Si noti infatti che, data la struttura compatta dell'aggregato, ci si aspetta che due atomi di Cr di due molecole diverse confinanti siano molto vicini tra loro. In Figura 4.11 viene raffigurato il meccanismo fisico appena illustrato all'aumentare del campo magnetico  $B$ .



# CAPITOLO 5

## CONCLUSIONI

La molecola *Cr10piv* è stata depositata con successo sulle superfici di Ag(110), Cu(111) e Au(111) mediante sublimazione diretta in UHV. Nonostante le alte temperature utilizzate in questa tecnica di deposito e la grandezza del complesso molecolare, le ruote sono rimaste intatte su tutte le superfici. Quest'ultimo fatto è evidente dalle numerose immagini STM che hanno rivelato la tipica forma circolare delle molecole, ma anche dalla spettroscopia XPS che ha dimostrato la presenza degli elementi costituenti il campione (C, O, Cr) nelle giuste proporzioni. In particolare nella regione energetica del C si sono individuati i tre diversi tipi di legame presenti in *Cr10piv*: un'ulteriore conferma dell'integrità e quindi della robustezza della molecola in esame.

Osservando le immagini STM in dettaglio si può notare il self assembly quasi-esagonale e la simmetria locale  $D_{5d}$  dei leganti carbossilato come già era stato trovato nel lavoro antecedente di Rancan et al. [9]. Inoltre le ruote appaiono piatte sulla superficie, configurazione che ne massimizza il contatto. Per quanto riguarda l'orientazione molecolare, si è verificato che in tutti e tre i casi l'aggregato è allineato lungo la direzione di crescita ad impacchettamento compatto del substrato. In particolare nel caso di Ag(110) le molecole non crescono strato su strato, ma formano un secondo layer prima di terminare il primo. Questo fenomeno è correlato alla natura corrugata della superficie stessa e non si verifica con i substrati di tipo (111).

Nel campione multilayer su Cu(111) si è verificato che il numero di strati effettivo era inferiore a quello ipotizzato in base al tempo di deposito. Questo, confermato poi anche dalle misure di assorbimento al sincrotrone, evidenzia che le molecole a diretto contatto con la superficie metallica possiedono uno sticking coefficient maggiore rispetto a quelle degli strati successivi.

Durante l'utilizzo dell'STM le molecole non hanno subito degradazione ed in particolare si sono potuti utilizzare parametri di scansione (corrente e voltaggio) relativamente

elevati senza causare evidenti modifiche alla struttura molecolare. Si noti che simili caratteristiche di stabilità non sono state trovate con le ruote  $\text{Cr}_7\text{Ni}$  di Ghirri et al. depositate su  $\text{Au}(111)$ [8]. La stabilità e la robustezza sui substrati sono caratteristiche essenziali per poter impiegare la molecola in applicazioni elettroniche. Quello appena riportato è uno dei pochissimi esempi di grande molecola paramagnetica depositata su superficie mediante sublimazione in UHV.

Dal caratteristico profilo a "otto punte" degli spettri XAS del  $\text{Cr}$  in ambiente  $O_h$  si conclude che la sublimazione in UHV non ha alterato la struttura elettronica di valenza dello ione  $\text{Cr}^{3+}$  così come il suo stato di ossidazione. Le misure  $\text{XAS}(\gamma)$  e  $\text{XMCD}(\gamma)$  mostrano un'anisotropia trascurabile per tutti i monolayer, confermata anche dal calcolo numerico di  $m_L(\gamma)$ . In particolare il valore di  $m_L$  risulta molto simile in questi tre casi, mentre è maggiore per il campione multilayer. Questi risultati sono in contrasto con quanto trovato da Corradini et al. per il  $\text{Cr}_7\text{Ni}$  in cui  $m_L = 0$  [55]. Sebbene si fosse trovato in letteratura che il termine dipolare  $7m_T$  è trascurabile in questo caso, dai risultati sperimentali si è dimostrato invece essere circa il 10% di  $m_S^{eff}$ . Inoltre, i valori ricavati per i momenti magnetici coi campioni monolayer su  $\text{Cu}$  e  $\text{Au}$  sono comparabili, il che fa pensare al disaccoppiamento presente tra atomi di  $\text{Cr}$  e i substrati.

Il momento elevato calcolato per lo stato fondamentale  $S=13,6$  si avvicina molto al valore  $S=15$ , in contrasto con quanto trovato da Sharmin et al. nelle misure EPR di  $\text{Cr}_{10piv}$  bulk ( $S=9$ ) [13]. Ciò evidenzia che il comportamento magnetico del monolayer è diverso rispetto al bulk. In particolare visto che per un SMM l'energia di barriera per gli spin dipende tra le altre cose dal termine  $|S^2D|$ , un valore così elevato di  $S$  compensa quello molto basso di  $D$ , ricavato dalle misure EPR menzionate nell'introduzione.

Dall'analisi XLPA non si sono riscontrate anisotropie elettroniche evidenti ( $H - V < 4\%$  nel caso di  $\gamma = 70^\circ$ ). Questo non sorprende, anzi, viste le orientazioni simmetriche dei legami tra  $\text{Cr}$  e  $\text{O}$  nella molecola.

La curva  $\text{XMCD}(B)$ , interpolata mediante funzione di Brillouin fenomenologica, ha evidenziato l'assenza di isteresi entro l'errore sperimentale. Questo permette di dire che, per quanto osservato in questo lavoro, la molecola in esame non abbia il comportamento caratteristico di un SMM (almeno alla temperatura di misura). Non si può escludere comunque che essa possa presentare un ciclo d'isteresi con apertura piccola a tal punto da non essere distinta in questa analisi.

In conclusione la molecola  $\text{Cr}_{10piv}$  depositata su superfici è molto interessante in quanto abbastanza robusta e stabile su diversi substrati metallici e dotata di molte proprietà magnetiche, diverse da quelle della corrispondente fase massiva.

# BIBLIOGRAFIA

- [1] Caneschi, A., Gatteschi, D., & Totti, F. (2015). Molecular magnets and surfaces: A promising marriage. A DFT insight. *Coordination Chemistry Reviews*, 289, 357-378.
- [2] Corradini, V., et al. (2013). Magnetic cooling at a single molecule level: a spectroscopic investigation of isolated molecules on a surface. *Advanced Materials*, 25 (20), 2816-2820.
- [3] Jung, T. A., Schlittler, R. R., & Gimzewski, J. K. (1997). Conformational identification of individual adsorbed molecules with the STM. *Nature* 386 , 696 - 698.
- [4] Otsuki, J. (2010). STM studies on porphyrins. *Coordination Chemistry Reviews*, 254 (19), 2311-2341.
- [5] Gómez-Segura, J., et al. (2006). Electronic Structure of Surface-Supported Bis (phthalocyaninato) terbium (III) Single Molecular Magnets. *Chem Commun*, 27, 2866-2868.
- [6] Mannini, M., et al. (2009). Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. *Nature materials*, 8 (3), 194-197.
- [7] Moro, F., et al. (2010). Addressing the magnetic properties of sub-monolayers of single-molecule magnets by X-ray magnetic circular dichroism. *Nanoscale*, 2 (12), 2698-2703.
- [8] Ghirri, A., Corradini, V., et al. (2011). Self-Assembled Monolayer of Cr<sub>7</sub>Ni Molecular Nanomagnets by Sublimation. *ACS nano*, 5 (9), 7090-7099.
- [9] Rancan, M., Sedona, F., Di Marino, M., Armelao, L., & Sambri, M. (2011). Chromium wheels quasi-hexagonal 2D assembly by direct UHV sublimation. *Chemical Communications*, 47 (20), 5744-5746.
- [10] Winpenny, R. E. (2001). High-nuclearity paramagnetic 3d-metal complexes with oxygen-and nitrogen-donor ligands. *Advances in Inorganic Chemistry*, 52, 1-11.

- [11] Dearden, A. L., Parsons, S., & Winpenny, R. E. (2001). Synthesis, structure, and preliminary magnetic studies of a Ni<sub>24</sub> wheel. *Angewandte Chemie*, 113 (1), 155-158.
- [12] Low, D. M., et al. (2006). A Family of Ferro- and Antiferromagnetically Coupled Decametalllic Chromium (III) Wheels. *Chemistry—A European Journal*, 12 (5), 1385-1396.
- [13] Sharmin, S., et al. (2005). Electron paramagnetic resonance studies of the high-spin molecule Cr<sub>10</sub>(OMe)<sub>20</sub>(O<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>10</sub>. *Applied Physics Letters*, 86 (3), 2507.
- [14] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., & Weibel, E. (1982). Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49 (1), 57.
- [15] VT STM User's Guide. Omicron NanoTecnology.
- [16] Tersoff, J., & Hamann, D. R. (1985). Theory of the scanning tunneling microscope. *Scanning Tunneling Microscopy* (pp. 59-67).
- [17] Bonnell, D. A., & Huey, B. D. (2001). Basic principles of scanning probe microscopy. *Scanning probe microscopy and spectroscopy: Theory, techniques, and applications* (2 ed.). New York: Wiley-VCH.
- [18] Meyer, E., Hug, H. J., & Bennewitz, R. (2004). *Scanning probe microscopy: the lab on a tip*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [19] Chen, C. J. (1993). *Introduction to scanning tunneling microscopy* (Vol. 2). New York: Oxford University Press.
- [20] Frenkel, J. (1930). On the electrical resistance of contacts between solid conductors. *Physical Review*, 36 (11), 1604.
- [21] Davisson, C., & Germer, L. H. (1927). Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Physical Review*, 30 (6), 705.
- [22] De Broglie, L., & Fondation Louis de Broglie. (1963). *Recherches sur la théorie des quanta*. Paris: Masson.
- [23] Somorjai, G.A. (2010). *Introduction to surface chemistry and catalysis*. New York: Wiley.
- [24] Kolasinski, K. W., & Kolasinski, K. K. (2012). *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. New Jersey: Wiley.
- [25] Woodruff, D. P., & Delchar, T. A. (1994). *Modern techniques of surface science*. Cambridge: Cambridge university press.

- [26] Van Hove, M. A., Weinberg, W. H., & Chan, C. M. (1986). *Low-energy electron diffraction: experiment, theory and structural determination*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [27] Ertl, G., & Küppers, J. (1985). *Low energy electrons and surface chemistry*. Weinheim: VCH
- [28] Von Laue, M. (1913). Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 346 (10), 971-988.
- [29] Ewald, P. P. (1969). Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Selection: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 25, 103-108.
- [30] Siegbahn, K., & Edvarson, K. (1956).  $\beta$ -Ray Spectroscopy in the Precision Range of 1: 105. *Nuclear Physics*, 1 (8), 137-159.
- [31] Seah, M. P., & Briggs, D. (1990). *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons.
- [32] Auger, P. (1925). Sur l'effet photoélectrique composé. *Journal de Physique et le Radium*, 6 (6), 205-208.
- [33] The Gammadata Scienta, SES-100 User's Manual.
- [34] Beaurepaire, E., Bulou, H., Joly, L., & Scheurer, F. (2013). *Magnetism and Synchrotron Radiation: Towards the Fourth Generation Light Sources*. Strasbourg: Springer.
- [35] Eriksson, O., Johansson, B., Albers, R. C., Boring, A. M., & Brooks, M. S. S. (1990). Orbital magnetism in fe, co, and ni. *Physical Review B*, 42 (4), 2707.
- [36] <https://www.cells.es/en/accelerators>
- [37] Heigl, F., Barla, A. (2006). *Conceptual Design Report of the Soft X-Ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) beamline at the ALBA Synchrotron Radiation Facility*. Recuperato da [https://www.cells.es/en/beamlines/bl29-boreas/doc-conceptualdesignreport\\_boreas](https://www.cells.es/en/beamlines/bl29-boreas/doc-conceptualdesignreport_boreas)
- [38] Zangwill, A. (1988). *Physics at surfaces*. New York: Cambridge University Press.
- [39] Erskine, J. L., & Stern, E. A. (1975). Calculation of the  $M_{23}$  magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Physical Review B*, 12 (11), 5016.

- [40] Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- [41] Stör, J., Wu, Y., (1994) *New Directions in Reserch with Third- Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- [42] Kuch, W. (2004). X-ray magnetic circular dichroism for quantitative element-resolved magnetic microscopy. *Physica Scripta* (T109), 89.
- [43] Carra, P., Thole, B. T., Altarelli, M., & Wang, X. (1993). X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Physical Review Letters*, 70 (5), 694.
- [44] Weller, D., Stöhr et al. (1995). Microscopic origin of magnetic anisotropy in Au/Co/Au probed with x-ray magnetic circular dichroism. *Physical Review Letters*, 75 (20), 3752.
- [45] Gómez-Segura, J., Veciana, J., & Ruiz-Molina, D. (2007). Advances on the nanostructuring of magnetic molecules on surfaces: the case of single-molecule magnets (SMM). *Chemical Communications*, (36), 3699-3707.
- [46] Gatteschi, D., Cornia, A., Mannini, M., & Sessoli, R. (2009). Organizing and addressing magnetic molecules. *Inorganic chemistry*, 48 (8), 3408-3419.
- [47] Margheriti, L., et al. (2009). Thermal Deposition of Intact Tetrairon (III) Single - Molecule Magnets in High - Vacuum Conditions. *Small*, 5 (12), 1460-1466.
- [48] Stepanow, S., et al. (2010). Spin and orbital magnetic moment anisotropies of monodispersed bis (phthalocyaninato) terbium on a copper surface. *Journal of the American Chemical Society*, 132 (34), 11900-11901.
- [49] Corradini, V., et al. (2012). Magnetic anisotropy of Cr<sub>7</sub>Ni spin clusters on surfaces. *Advanced Functional Materials*, 22(17), 3706-3713.
- [50] Moulder, J. F. (1995). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation.
- [51] Hanke, F., & Björk, J. (2013). Structure and local reactivity of the Au (111) surface reconstruction. *Physical Review B*, 87 (23), 235422.
- [52] Gaudry, E., Saintavit, P., Juillot, F., Bondioli, F., Ohresser, P., & Letard, I. (2006). From the green color of eskolaite to the red color of ruby: an X-ray absorption spectroscopy study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32 (10), 710-720.

- [53] Crocombette, J. P., Thole, B. T., & Jollet, F. (1996). The importance of the magnetic dipole term in magneto-circular x-ray absorption dichroism for 3d transition metal compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8 (22), 4095.
- [54] Goering, E. (2005). X-ray magnetic circular dichroism sum rule correction for the light transition metals. *Philosophical Magazine*, 85 (25), 2895-2911.
- [55] Corradini, V. et al. (2008). X-ray magnetic circular dichroism investigation of spin and orbital moments in Cr<sub>8</sub> and Cr<sub>7</sub>Ni antiferromagnetic rings. *Physical Review B*, 77 (1), 014402.
- [56] Stöhr, J., & König, H. (1995). Determination of spin-and orbital-moment anisotropies in transition metals by angle-dependent X-ray magnetic circular dichroism. *Physical review letters*, 75 (20), 3748.
- [57] Bartolomé, J., et al. (2015). Reversible Fe Magnetic Moment Switching in Catalytic Oxygen Reduction Reaction of Fe-Phthalocyanine Adsorbed on Ag (110). *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (22), 12488-12495.
- [58] Stöhr, J., & Siegmann, H. C. (2006). *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Berlin, Heidelberg: Springer.
- [59] Kittel, C. (1966). *Introduction to solid state*. USA: John Wiley & Sons.