



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**Facoltà di Scienze MM. FF. NN.**

Dipartimento di Scienze Chimiche

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE  
IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**Studio di fenomeni dinamici di rilevanza in catalisi attraverso  
l'utilizzo del sistema modello Fe/TiO<sub>x</sub>/Pt (111)**

Relatore: Ch.mo prof. Gaetano Granozzi

Controrelatore: prof. Antonino Polimeno

Laureando: Alessio Vascon

Anno Accademico 2008/2009

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>Glossario</b>	<b>4</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>4</b>
<b>Capitolo I: L'effetto SMSI</b>	<b>5</b>
<b>I.1 L'effetto SMSI: evoluzione del pensiero ed attuali interpretazioni</b>	<b>5</b>
<b>I.2 Interazioni forti tra metalli ed ossidi conduttori misti</b>	<b>8</b>
<b>I.2.1 Aspetti termodinamici dell'effetto SMSI</b>	<b>9</b>
<b>I.2.2 Aspetti cinetici dell'effetto SMSI</b>	<b>10</b>
<b>I.3 Esempi di effetto SMSI</b>	<b>14</b>
<b>I.3.1 Effetto SMSI del sistema Pt/ossido</b>	<b>14</b>
<b>I.3.2 Effetto SMSI del sistema Pd/ossido</b>	<b>17</b>
<b>I.3.3 Effetto SMSI del sistema Fe/ossido</b>	<b>20</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>24</b>
<b>Capitolo II: Film ultrasottili di <math>TiO_x/Pt</math> (111)</b>	<b>27</b>
<b>II.1 Sistemi <math>TiO_x/Pt</math> (111) come catalizzatori modello inversi (<i>inverse model catalysts</i>)</b>	<b>27</b>
<b>II.2 Fasi <math>TiO_x/Pt</math> (111) come superfici templanti di nanoparticelle metalliche</b>	<b>30</b>
<b>II.3 Preparazione, caratterizzazione chimica, strutturale e morfologica di film ultrasottili di <math>TiO_x/Pt</math> (111)</b>	<b>31</b>
<b>II.3.1 Film ultrasottile <math>z'-TiO_x/Pt</math> (111)</b>	<b>38</b>
<b>II.4 Nanoparticelle metalliche deposte sulla fase <math>z'-TiO_x/Pt</math> (111)</b>	<b>41</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>42</b>
<b>Capitolo III: Metodologia sperimentale</b>	<b>43</b>
<b>III.1 <i>Thermal Programmed Desorption</i> (TPD)</b>	<b>43</b>
<b>III.1.1 Il processo di fisisorbimento e chemisorbimento</b>	<b>44</b>
<b>III.1.2 Il calore di adsorbimento</b>	<b>45</b>
<b>III.1.3 Cinetica di adsorbimento e desorbimento</b>	<b>46</b>
<b>III.1.4 L'equazione di Polanyi -Wigner</b>	<b>47</b>
<b>III.1.5 Applicazioni dell'equazione di Polanyi - Wigner</b>	<b>47</b>
<b>III.1.6 Analisi dei dati secondo Redhead</b>	<b>49</b>
<b>III.2 <i>X - Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (XPS)</b>	<b>50</b>
<b>III.2.1 <i>Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (ARXPS)</b>	<b>54</b>
<b>III.3 <i>Low Energy Electron Diffraction</i> (LEED)</b>	<b>58</b>

---

<b>Bibliografia</b>	<b>61</b>
<b>Capitolo IV: Strumentazione</b>	<b>63</b>
<b>IV.1 L'ultra-alto-vuoto (UHV)</b>	<b>63</b>
<b>IV.2 Descrizione dell'apparecchiatura utilizzata</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>69</b>
<b>Capitolo V: Risultati sperimentali</b>	<b>71</b>
<b>V.1 Pulizia del campione</b>	<b>71</b>
<b>V.2 Calibrazione dell'evaporatore di Fe</b>	<b>72</b>
<b>V.3 Preparazione della fase templante</b>	<b>74</b>
<b>V.4 Verifica del grado di ricopertura della superficie di Pt (111)</b>	<b>76</b>
<b>V.5 Caratterizzazione STM del sistema modello Fe/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111)</b>	<b>77</b>
<b>V.6 Caratterizzazione XPS del sistema modello Fe/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111)</b>	<b>79</b>
<b>V.7 Caratterizzazione LEED e TPD del sistema modello Fe/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111)</b>	<b>86</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>95</b>
<b>Capitolo VI: Discussione e conclusioni</b>	<b>97</b>
<b>VI.1 Discussione dei risultati</b>	<b>97</b>
<b>VI.1.1 Caratterizzazione XPS del sistema modello Fe/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111)</b>	<b>97</b>
<b>VI.1.2 Caratterizzazione LEED e TPD del sistema modello Fe/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111)</b>	<b>101</b>
<b>VI.2 Conclusioni e prospettive</b>	<b>108</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>110</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>111</b>

## Introduzione

La catalisi eterogenea occupa un ruolo importante in molti campi di ricerca di attualità come l'immagazzinamento e la conversione dell'energia, la riduzione degli inquinanti, la sintesi di prodotti chimici, la trasformazione di idrocarburi e carburanti, la sensoristica....

Tuttavia la comprensione dei processi catalitici è a tutt'oggi incompleta, specialmente a livello dei meccanismi microscopici, a causa della complessità dei catalizzatori reali e della molteplicità dei vari stadi del processo completo. Alcune domande aperte concernenti la catalisi sono: qual è il ruolo della dimensione, forma e struttura delle particelle di un catalizzatore ? Qual è il ruolo giocato dal substrato, cioè il supporto per le particelle, in termini di struttura, morfologia e cristallinità ? Qual è il ruolo dell'interfaccia substrato-particella e qual è il ruolo del relativo trasferimento di carica ?

Per ottenere informazioni sui meccanismi elementari dei processi catalitici complessi è utile l'approccio fornito dalla catalisi modellistica [1], mediante il quale sistemi modello dei catalizzatori reali vengono studiati attraverso le metodiche della Scienza delle Superfici (SS).

Catalizzatori modello risultano fondamentali anche nell'ottica di investigare cosa effettivamente avvenga al sistema catalitico durante le normali condizioni operative di processo. In quest'ambito, diversi sono i fenomeni dinamici che comunemente possono essere annoverati: sinterizzazione, *fouling*, avvelenamento...Tra questi, uno dei più studiati attualmente risulta essere il cosiddetto effetto *strong metal-support interaction* (SMSI), per la prima volta riportato da Tauster et al. nel 1978 [2]. Questo effetto ha suscitato negli ultimi trent'anni un crescente interesse da parte della comunità

scientifica della SS coinvolta nello studio di processi catalitici. La motivazione di tale interesse va ricercata, in particolar modo, nei forti cambiamenti in attività e selettività dei catalizzatori a seguito di tale effetto.

Negli anni, gli studi in questo senso hanno visto coinvolti diversi sistemi catalitici modello, con l'esplorazione di vari supporti di ossido e molteplici metalli supportati per evaporazione.

Solo recentemente, lo studio dell'effetto SMSI ha visto coinvolti catalizzatori modello inversi, ovvero sistemi dove è l'ossido a venire depositato su superfici di cristalli singoli di metallo.

Il lavoro di tesi realizzato si situa, in particolar modo, nel contesto di questi catalizzatori modello inversi, dove, in effetti, il sistema  $Fe/TiO_x/Pt$  (111) rappresenta un catalizzatore realizzato per evaporazione di Fe su di una fase di ossido  $TiO_x$ , deposta su di un substrato di Pt (111). L'analisi di questo sistema a base di Fe è partita dalla consapevolezza che tale metallo presenta effetto SMSI in tutti i catalizzatori modello studiati in letteratura.

Al fine quindi di gettare maggior luce su uno dei fenomeni dinamici maggiormente rilevanti in catalisi ed in particolar modo, in uno dei sistemi catalitici più significativi nell'industria chimica, (catalizzatori contenenti ferro sono infatti coinvolti non solo in applicazioni catalitiche -es. reazione di Fischer-Tropsch-, ma anche nella rilevazione magnetica, nell'immagazzinamento dei dati ecc.), il gruppo di ricerca in cui questa tesi è stata svolta ha da tempo iniziato lo studio di sistemi modello ben caratterizzati e riproducibili, attraverso un approccio rigoroso, basato sull'utilizzo di sofisticate tecniche tipiche della SS.

Il presente lavoro di tesi ha quindi avuto il principale compito di studiare l'effetto SMSI del sistema  $Fe/TiO_x/Pt$  (111), utilizzando in particolar modo la fase  $z'-TiO_x$  e ricorrendo a diversi trattamenti, seguiti da analisi basate su differenti tecniche di SS.

---

Questo lavoro di tesi è strutturato nel modo seguente: una prima parte (dal Capitolo I al Capitolo III) è funzionale all'introduzione del contesto in cui tale tesi si muove e alla spiegazione delle metodologie di SS usate per affrontare la problematica.

In particolare:

Nel **Capitolo I** viene presentato lo stato dell'arte sull'effetto SMSI, includendo aspetti termodinamici e cinetici tipici di tale fenomeno ed inoltre un'ampia panoramica di quei sistemi metallo/ossido, in particolar modo quello Fe/ossido, che sono soggetti a questo effetto.

Nel **Capitolo II** vengono riassunti i risultati ottenuti dal gruppo di ricerca nella preparazione dei film ultrasottili di  $TiO_x$  su Pt (111). In particolar modo, viene fatto riferimento alla fase  $z'-TiO_x$ , che è stata utilizzata per la creazione del catalizzatore modello inverso  $Fe/z'-TiO_x/Pt$  (111). In questo capitolo si fa largo uso di risultati ottenuti mediante la microscopia ad effetto tunnel (STM), della quale, peraltro, si assume che il lettore abbia le cognizioni di base per l'interpretazione delle corrispondenti immagini.

Il **Capitolo III** è dedicato alla descrizione dei principi di base delle tecniche di indagine di superficie utilizzate nel presente lavoro di tesi: la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), la diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED) e la *Thermal Programmed Desorption* (TPD).

La seconda parte (dal Capitolo IV al Capitolo VI) tratta gli aspetti sperimentali dello studio affrontato. In particolare:

Nel **Capitolo IV** è presentata la strumentazione messa a punto ed utilizzata in questo lavoro di tesi.

Nel **Capitolo V** sono illustrati i risultati sperimentali relativi allo studio dell'effetto SMSI nel catalizzatore modello inverso  $Fe/z'-TiO_x/Pt$  (111).

Nel **Capitolo VI** vengono riportate la discussione dei dati, le considerazioni finali e le prospettive future.

## Glossario

ARXPS	Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy
BE	Binding Energy
DFT	Density Functional Theory
HRXPS	High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LEIS	Low Energy Ion Scattering
ML	Monolayer
MLE/ML <sub>eq</sub>	Monolayer equivalente
NP	Nanoparticelle
QMS	Quadrupole Mass Spectrometer
RT	Room Temperature
SMSI	Strong Metal-Support Interaction
SS	Surface Science
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
TPD	Thermal Programmed Desorption
UHV	Ultra-High-Vacuum
UPS/XPS	Ultraviolet/X-ray Photoemission Spectroscopy
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction

## Bibliografia

- [1] H.-J.Freund, M.Baumer, J.Libuda, T.Risse, G.Rupprechter, S.Shaikhutdinov, *J. Catal.*, 2003, **216**, 223;
- [2] S.J.Tauster, S.C.Fung, R.L.Garten, *Journal of the American Chemical Society*, 1978, **100**, 170.

# Capitolo I

## L'effetto SMSI

### I.1 L'effetto SMSI: evoluzione del pensiero ed attuali interpretazioni

L'interazione forte metallo-supporto (*strong metal-support interaction*, SMSI) è stata riportata per la prima volta da Tauster et al. nel 1978 [1] per giustificare la drastica diminuzione della capacità di chemisorbimento di H<sub>2</sub> e CO, da parte di nanoparticelle (NP) metalliche supportate su TiO<sub>2</sub> a seguito di riduzione chimica ad alte temperature.

Gli studi di Tauster erano partiti dalla volontà di affrontare le interazioni metallo-supporto dal punto di vista della chimica dello stato solido di ossidi di metalli di transizione. Sebbene all'epoca la maggior parte degli studi sui catalizzatori metallici supportati avesse coinvolto ossidi di metalli non di transizione (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ecc.), Tauster riteneva ci fossero ottime ragioni per pensare che ossidi di metalli di transizione potessero interagire meglio con atomi metallici sulla loro superficie. Di particolare interesse era il fenomeno del legame metallo-metallo, in cui due o più cationi sono legati da legami covalenti diretti. Tale legame, che nasce dalla sovrapposizione di orbitali *d* di cationi vicini, gioca un ruolo significativo nella chimica dello stato solido di molti ossidi di metalli di transizione. Sembrava quindi ragionevole pensare che, ad esempio, cationi di titanio su di una superficie di TiO<sub>2</sub> dovessero avere la stessa capacità per il legame metallo-metallo e, dal momento che l'interesse era rivolto verso catalizzatori metallici supportati in condizioni riducenti, le specie "donatrici" avrebbero necessariamente dovuto essere atomi metallici zerovalenti (o leggermente ionici) o più probabilmente aggregati di atomi. Interazioni di legame tra elettroni *d* di tali aggregati e orbitali *d* dei cationi di titanio alla superficie erano quindi attese. Il primo articolo di Tauster et al. del 1978 [1] dimostra, appunto, come le proprietà di chemisorbimento dei

metalli nobili (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) fossero fortemente alterate dalle interazioni con una superficie di  $\text{TiO}_2$ . A seguito di riduzione a basse temperature dei sistemi metallo nobile/ $\text{TiO}_2$ , gli studi di adsorbimento di  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  esibivano le proprietà previste, ma non appena la temperatura di riduzione veniva portata a 773 K, l'adsorbimento di tali gas crollava vicino allo zero. Studi di microscopia elettronica e diffrazione ai raggi X dimostravano come non si fosse verificata un'agglomerazione del metallo e quindi come quella non potesse essere la causa del decremento nell'adsorbimento. Tauster escludeva anche l'avvelenamento del metallo ed un suo probabile incapsulamento, dal momento che, per quest'ultima ipotesi, non si era verificata una riduzione dell'area superficiale del supporto e, inoltre, era stato possibile recuperare le proprietà di adsorbimento a seguito di ossidazione del campione a 673 K. A partire da questi presupposti, egli aveva ricercato una spiegazione nelle sole interazioni chimiche tra metallo e supporto, arrivando a definirle come interazioni forti metallo-supporto, (SMSI appunto). L'effetto SMSI veniva quindi principalmente associato alla formazione di legami tra un metallo nobile e cationi o atomi di titanio, con formazione di un legame metallo-metallo.

In un secondo articolo del 1978, Tauster, assieme a Fung [2], inizia a considerare la possibilità che altri ossidi oltre a  $\text{TiO}_2$  potessero manifestare effetto SMSI. Se i cationi di titanio sulla superficie erano le vere entità responsabili del legame nei sistemi metallo nobile/ $\text{TiO}_2$ , allora si doveva considerare la possibilità che altri cationi potessero partecipare a questo legame. In particolar modo, se l'interazione prevedeva il coinvolgimento degli orbitali  $d$  del catione, questo avrebbe dovuto restringere il campo ai soli ossidi di metalli di transizione. Partendo da questi presupposti, Tauster iniziò un'analisi empirica di diversi ossidi ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) ed arrivò alla conclusione che solo alcuni di questi erano attivi verso l'effetto SMSI ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), dal momento che, a seguito di trattamento termico, i catalizzatori supportati su questi ossidi presentavano un forte decremento nelle capacità di adsorbimento di  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ . La conclusione che veniva tratta era che, sebbene tutti gli ossidi attivi verso l'effetto SMSI fossero costituiti da metalli di transizione, non valeva il caso contrario poiché, ossidi di transizione come  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , estremamente refrattari alla riduzione, non manifestavano un comportamento SMSI. Tauster proponeva quindi una stretta correlazione tra attività verso l'effetto SMSI e riducibilità degli ossidi di metalli di transizione.

In un articolo di quasi dieci anni più tardi [3], Tauster fa un importante compendio dell'effetto SMSI, basandosi su tutte le osservazioni fatte in quegli ultimi anni, a partire dalle sue ipotesi iniziali. Gli studi fatti dimostravano come la visione tradizionale di catalizzatore metallico supportato non fosse sempre corretta: in molti sistemi, infatti, le particelle metalliche non restavano imperturbate su una superficie di ossido, ma poteva succedere che l'ossido invadesse la superficie metallica o, al contrario, che il metallo diffondesse superficialmente per aumentare la sua ricopertura dell'ossido. Tutti questi fenomeni dimostravano diverse interazioni di legame e per questo motivo, riporta Tauster, era bene modificare la definizione iniziale di effetto SMSI: non più solo modello interpretativo della minore capacità di chemisorbimento di  $H_2$  e  $CO$  da parte di NP metalliche supportate su  $TiO_2$ , ma, più generalmente, termine per indicare cambiamenti nell'attività catalitica e nella selettività dei metalli del gruppo VIII supportati su ossidi riducibili, a seguito di interazioni di legame. Risultava ormai chiaro, infatti, come diversi metalli, inclusi quelli nobili, formassero legami interfacciali con superfici di ossidi di metalli di transizione ridotti. Il prerequisito fondamentale dell'effetto SMSI risultava quindi, definitivamente, quello della riduzione dell'ossido in superficie ad uno stato di ossidazione minore. L'evidenza più diretta di questo fatto era lo spontaneo incremento dell'area all'interfaccia metallo-ossido che veniva osservata in molti sistemi, spesso a spese della rottura di forti legami al fine di portare al contatto tra loro queste fasi. Nel caso della titania, (che ha ricevuto la maggiore attenzione), venivano osservate, attraverso svariate tecniche spettroscopiche, interazioni dirette tra gli atomi di metallo e gli ioni ridotti di titanio. Questa chimica riguardava comunque vari altri ossidi di metalli di transizione e anche alcuni non di transizione e generalmente non riducibili (ad esempio ossidi di Nb, Mn, La), sempre a patto, però, di una riduzione superficiale del sistema. Con metalli dispersi su titania o altri substrati, l'effetto SMSI si dimostrava sempre devastante per il catalizzatore: se le particelle erano grandi, l'ossido si muoveva rapidamente per ricoprire la loro superficie, mentre, se erano piccole, i cambiamenti morfologici principali risultavano essere l'allargamento delle stesse a formare film o isole sottili. In entrambe i casi, comunque, la capacità del metallo di chemisorbire  $H_2$  e  $CO$  veniva drasticamente ridotta. In alcuni casi, però, venivano registrate inaspettate selettività per nuove conversioni, come ad esempio per la sintesi  $H_2$ - $CO$  (metanazione).

Negli ultimi anni, l'interpretazione di effetto SMSI si è comunque ulteriormente evoluta. Pur mantenendo infatti il riferimento al cambiamento dell'attività e della

selettività catalitica di metalli del gruppo VIII supportati su ossidi riducibili, si è passati da una visione di sola interazione elettronica tra atomi metallici e cationi ridotti di superficie (secondo il pensiero di Tauster) ad una comprendente anche il fenomeno di incapsulamento, inizialmente rifiutato da Tauster ed in seguito riportato in auge soprattutto da Mèriaudeau et al. [4]. Ad oggi, quindi, due sono i fattori considerati contribuire maggiormente all'effetto SMSI: uno *elettronico* ed uno *geometrico*. Il fattore *elettronico* viene determinato da una perturbazione della struttura elettronica del metallo del catalizzatore, a seguito del trasferimento di carica tra il metallo e l'ossido, mentre il fattore *geometrico* nasce dalla ricopertura fisica delle particelle metalliche (detta *incapsulamento* o *decorazione*), da parte di un film sottile del supporto di ossido ridotto, che blocca i siti catalitici attivi sulla superficie del metallo.

## **I.2 Interazioni forti tra metalli ed ossidi conduttori misti**

Nei solidi a conduzione elettronica i costituenti atomici esibiscono scarsa mobilità, mentre portatori liberi di carica elettronica possono essere facilmente eccitati e trasferiti. Negli elettroliti solidi almeno un componente ionico deve risultare altamente mobile, mentre un altro virtualmente immobile. Per solidi conduttori misti, al contrario, sia gli elettroni che gli ioni risultano essere mobili, cosicché questi solidi esibiscono conduttività sia elettronica che ionica. Questi materiali hanno in genere la capacità di trasformare energia chimica o informazioni in energia elettrica o informazioni (e viceversa) e per questo motivo possiedono svariate importanti applicazioni. Ossidi come  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}$  e  $\text{ZnO}$ , sono tipici conduttori misti. All'interno di questi ossidi possono essere generati difetti elettronici o ionici in base ai diversi trattamenti utilizzati. La concentrazione dei difetti è una funzione della temperatura, della pressione parziale di ossigeno, dei droganti estrinseci ecc. [5]

A causa della mobilità sia dei difetti elettronici, che di quelli ionici all'interno di un ossido conduttore misto, l'interazione di un metallo con un ossido dipende dalla conduttività sia ionica che elettronica. L'interazione elettronica, in particolar modo, viene principalmente determinata dal carattere elettronico dell'ossido. I trasferimenti di carica all'interfaccia tra un metallo e un ossido conduttore misto possono essere trattati allo stesso modo del caso di una giunzione metallo-semiconduttore. In questo sistema, infatti, l'ossido si comporta come un semiconduttore [5].

Dal punto di vista delle interazioni chimiche, esse coinvolgono la diffusione di atomi alle interfacce e questo comporta la necessità di considerare il trasporto di difetti

ionici nell'ossido. In tal caso l'ossido viene quindi considerato come un solido ionico. Per quanto riguarda le interazioni chimiche all'interfaccia metallo/ossido, bisogna in particolar modo ricordare che esse possono essere generalmente classificate in quattro diversi gruppi a seconda dei prodotti formati all'interfaccia. Le *reazioni redox* comportano un trasferimento di carica tra il metallo e l'ossido che sfocia nell'ossidazione del metallo e nella riduzione dell'ossido; la *formazione di leghe* produce invece composti intermetallici stabili all'interfaccia; l'*incapsulamento* genera un trasporto di massa dal supporto di ossido alla superficie delle particelle metalliche; l'*interdiffusione* implica una migrazione del metallo all'interno del supporto di ossido e/o atomi del substrato che diffondono all'interno della superficie metallica [5]. Dal momento che i fattori determinanti per l'effetto SMSI sono quello elettronico e quello geometrico, nel seguito prenderemo in considerazione soltanto la termodinamica e la cinetica di reazioni redox (in particolar modo l'ossidazione del metallo sulla superficie di ossido) e di incapsulamento di metalli supportati su substrati di  $\text{TiO}_2$ . L'analisi verrà in particolar modo svolta considerando supporti di titania, dal momento che la maggior parte degli studi e quindi della letteratura sull'effetto SMSI è stata condotta su questo tipo di ossido. La motivazione di tale scelta da parte della comunità scientifica interessata a questo campo, va soprattutto ricercata nel fatto che la  $\text{TiO}_2$  rappresenta un materiale dalle molteplici ed innovative applicazioni in svariati campi. La titania infatti viene usata in catalisi eterogenea, come fotocatalizzatore, nelle celle solari per la produzione di idrogeno ed energia elettrica, come sensore di gas, come pigmento bianco (in vernici e prodotti cosmetici), come agente protettivo anti-corrosione, come rivestimento ottico, nelle ceramiche, nei dispositivi elettrici ecc. [6]. L'importanza che ha in particolar modo assunto in catalisi eterogenea è legata al fatto che sistemi metallo/ $\text{TiO}_2$  vengono usati come modelli interpretativi per la maggior parte dei catalizzatori costituiti da piccole nanoparticelle metalliche supportate su ossidi.

### **I.2.1 Aspetti termodinamici dell'effetto SMSI**

Dati termodinamici riguardanti reagenti e prodotti all'interfaccia spesso non sono disponibili e per questo motivo si fa ricorso, pur approssimando, a dati termodinamici delle fasi *bulk* al fine di calcolare la dinamica di un sistema. I dati *bulk* sono spesso diversi da quelli relativi alle fasi all'interfaccia e, inoltre, la composizione chimica di tali fasi molte volte è sconosciuta. Nonostante tutto, negli anni è stato possibile definire gli aspetti termodinamici fondamentali per le reazioni redox e di incapsulamento

previste dall'effetto SMSI in catalizzatori metallici supportati su substrati di ossido (soprattutto  $\text{TiO}_2$ ). Riportiamo quindi di seguito, separatamente, la termodinamica delle reazioni redox e di incapsulamento per questi sistemi.

- **Reazione redox:**  $\text{M} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{MO}_x + \text{TiO}_{2-x}$

Per verificare l'avvenimento o meno della reazione è sufficiente considerare i calori di formazione degli ossidi ( $\Delta H_f^\circ$ ), dal momento che variazioni entropiche all'interno di un solido sono ampiamente trascurabili. In particolar modo, Diebold [6] è arrivata alla conclusione generale che le reazioni redox sono favorite quando  $\Delta H_f^\circ < -250 \text{ kJ/mol O}$ .

- **Reazione di incapsulamento**

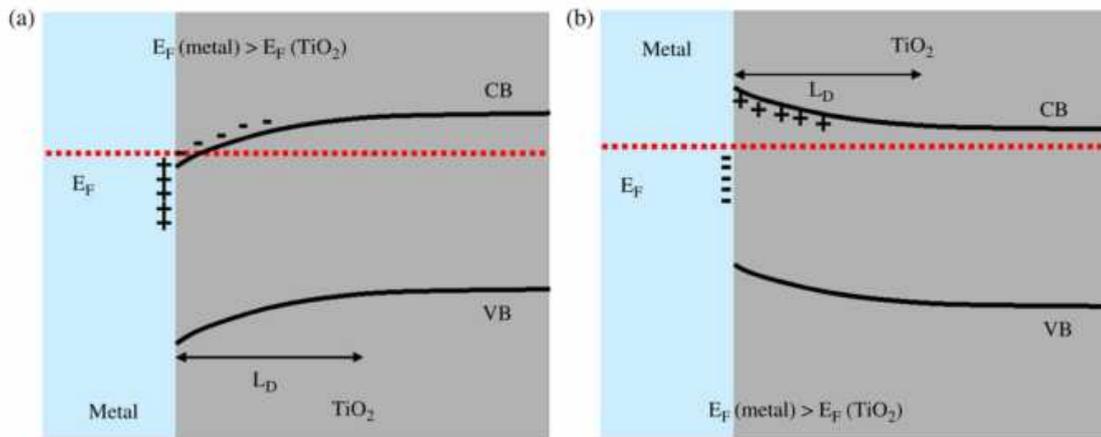
È in generale accettato che tale reazione si possa verificare principalmente attraverso una minimizzazione dell'energia superficiale del sistema. La condizione fondamentale è quindi che:

$$\gamma_{\text{Me}} + \gamma_{\text{Me-Ox}} + \gamma_{\text{Ox-Sub}} > \gamma_{\text{Ox}} + \gamma_{\text{Ox-Me}} + \gamma_{\text{Me-Sub}}$$

E' stato in particolar modo dimostrato che metalli con  $\gamma > 2 \text{ Jm}^{-2}$  sono fortemente soggetti a reazioni di incapsulamento [7].

## I.2.2 Aspetti cinetici dell'effetto SMSI

La cinetica delle reazioni all'interfaccia metallo/ $\text{TiO}_2$  è determinata dai processi di trasporto di massa nella regione superficiale della titania. In  $\text{TiO}_2$ , i trasporti di massa coinvolgono la diffusione di difetti interstiziali di  $\text{Ti}_i^{n+}$  e di vacanze di ossigeno  $\text{V}_o^{x+}$  (notazione di Kröger-Vink). Ad esempio, l'ossidazione di metalli su  $\text{TiO}_2$  è controllata dalla diffusione esterna di anioni di ossigeno ( $\text{O}^{2-}$ ), (ovvero, nella direzione opposta, dalla diffusione di vacanze di ossigeno -  $\text{V}_o^{x+}$ ) in prossimità dell' interfaccia. L'incapsulamento di metalli su  $\text{TiO}_2$  è invece limitato dalla diffusione esterna di cationi interstiziali  $\text{Ti}_i^{n+}$  dal *bulk* all'interfaccia. Molti risultati sperimentali hanno dimostrato che i cationi interstiziali  $\text{Ti}_i^{n+}$  possiedono un'alta diffusività in  $\text{TiO}_2$  ad elevate temperature, ma che, in generale, le reazioni all'interfaccia metallo/ $\text{TiO}_2$  sono spesso termicamente limitate a temperature relativamente basse [5]. Per questo motivo, è importante considerare la cinetica delle reazioni redox e di incapsulamento. Di seguito, lo facciamo, separatamente, considerando le due diverse configurazioni elettroniche possibili all'interfaccia metallo/ $\text{TiO}_2$  (figura I.1).



**Figura I.1.** Rappresentazione schematica dell'interazione tra metalli e  $\text{TiO}_2$ . a)  $E_{F(\text{metallo})} > E_{F(\text{TiO}_2)}$  e downward band bending dopo contatto che favorisce l'ossidazione del metallo; b)  $E_{F(\text{metallo})} < E_{F(\text{TiO}_2)}$  e upward band bending dopo contatto, che favorisce l'incapsulamento del metallo [5]

- **Reazione redox**

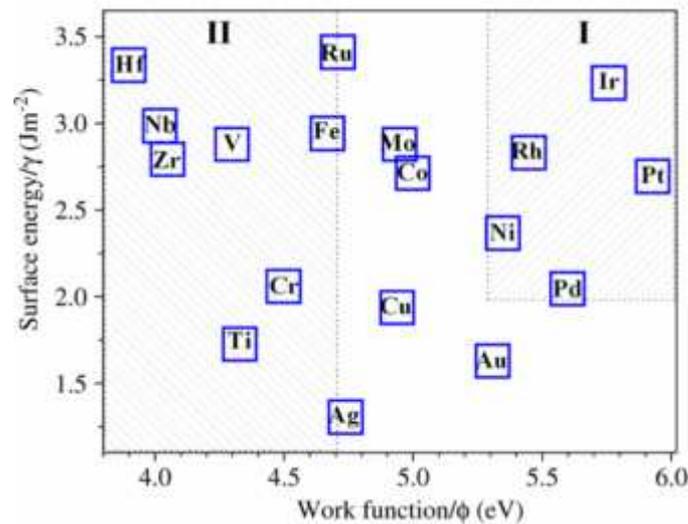
Nel caso in cui la configurazione elettronica all'interfaccia metallo/ $\text{TiO}_2$  sia del tipo  $E_{F(\text{metallo})} > E_{F(\text{TiO}_2)}$ , il contatto all'interfaccia causa un trasferimento elettronico dal metallo a  $\text{TiO}_2$ , il che comporta la formazione di cariche spaziali negative in  $\text{TiO}_2$  ed uno spostamento verso il basso delle bande di  $\text{TiO}_2$  (*downward band bending*). Questa circostanza favorisce la diffusione verso l'esterno di anioni  $\text{O}^{2-}$  presenti in  $\text{TiO}_2$  e quindi, in questo modo, viene garantita l'ossidazione del metallo (e la conseguente riduzione dell'ossido) [5].

- **Reazione di incapsulamento**

Nel caso in cui la configurazione elettronica all'interfaccia metallo/ $\text{TiO}_2$  sia del tipo  $E_{F(\text{metallo})} < E_{F(\text{TiO}_2)}$ , il contatto all'interfaccia causa un trasferimento elettronico da  $\text{TiO}_2$  al metallo, il che comporta la formazione di cariche spaziali positive nella superficie di  $\text{TiO}_2$  ed uno spostamento verso l'alto delle bande di  $\text{TiO}_2$  (*upward band bending*). Questa circostanza favorisce la diffusione esterna di cationi  $\text{Ti}_i^{n+}$  e quindi, in questo modo, l'incapsulamento del metallo [5].

Da tutto ciò è quindi facile capire come la configurazione elettronica all'interfaccia e quindi le relative reazioni tra le fasi dipendano dalle diverse funzioni lavoro (*work function*,  $-\phi$ ) di metalli e ossidi prima del loro contatto (ricordiamo infatti che la relazione tra  $\phi$  ed  $E_F$  deriva dalla definizione di *work function* come differenza in energia di un elettrone tra il livello di Fermi e quello di vuoto -direttamente esterno alla

superficie-). In base alle  $\phi$  è quindi possibile classificare i metalli in quattro gruppi (figura I.2).



**Figura I.2.** Relazione tra energia superficiale  $\gamma$  e work function  $\phi$  di diversi metalli di transizione. Nella regione I è atteso l'incapsulamento del metallo ( $\phi > 5.3$  eV e  $\gamma > 2$  Jm<sup>-2</sup>), mentre nella regione II ( $\phi < 4.7$  eV) è possibile un'ossidazione dei metalli su TiO<sub>2</sub> [5]

- *Metalli alcalini e alcalino-terrosi* (Cs, K, Na, Ca e Ba), con  $\phi < 3.0$  eV. Questi metalli dimostrano la più elevata reattività verso le superfici di TiO<sub>2</sub>, coerentemente con la loro alta affinità verso l'ossigeno. Dal momento che  $\phi_{(TiO_2)}$  è ca. 5.2 eV, sulle superfici di TiO<sub>2</sub> si formano *multilayer* di metalli ossidati [5].
- *Metalli di transizione e non* (Mo, Fe, Cr, V, Ti, Nb, Hf e Al), con  $3.75$  eV  $< \phi < 5.0$  eV. In questo gruppo la reazione di ossidazione del metallo (reazione redox) risulta essere la favorita, come riportato da svariate prove sperimentali [5]. Una considerazione importante va fatta in particolar modo per il Fe. Come visibile dalla figura I.2, la *work function* del Fe risulta essere *borderline* tra regione I e regione II. Il fatto che esso sia inserito nella classe dei metalli che su TiO<sub>2</sub> danno ossidazione, vuol dire che una tale reazione per il Fe è stata più volte sperimentalmente verificata. Come riportato più avanti, però, la letteratura dimostra anche casi di incapsulamento per questo metallo. Del resto, se si considera la condizione termodinamica riportata sopra per tale processo, nel caso del Fe è possibile fare alcune semplificazioni. Infatti, la condizione generica per l'incapsulamento è:

$$\gamma_{Me} + \gamma_{Me-Ox} + \gamma_{Ox-Sub} > \gamma_{Ox} + \gamma_{Ox-Me} + \gamma_{Me-Sub}$$

ma dal momento che, se assumiamo  $\gamma_{\text{Me-Ox}} \sim \gamma_{\text{Ox-Me}} \sim \gamma_{\text{Ox-Sub}}$  (visto che tutte queste sono interfacce metallo-ossido) e  $\gamma_{\text{Me-Ox}} \geq \gamma_{\text{Me-Sub}}$  (ipotesi ragionevole per metalli elettropositivi come il Fe), i termini discriminanti risultano essere solo  $\gamma_{\text{Me}}$  e  $\gamma_{\text{Ox}}$  e la disequazione diventa:

$$\gamma_{\text{Me}} + \gamma_{\text{Me-Ox}} > \gamma_{\text{Ox}} + \gamma_{\text{Me-Sub}}$$

Poichè, come *trend* generale, l'energia libera delle superfici di ossido è notevolmente inferiore rispetto a quella delle superfici di metallo, è probabile che, nel caso del Fe, venga raggiunto uno stato a maggiore stabilità dopo incapsulamento. C'è pertanto da attendersi che il Fe, vista la cinetica, ma considerata anche la termodinamica, possa presentare entrambe le reazioni all'interfaccia del sistema Fe/TiO<sub>2</sub> [8].

- *Metalli di transizione intermedi-terminali e metalli nobili* (Ag, Au e Cu), con  $4.6 \text{ eV} < \phi < 5.4 \text{ eV}$ . I calori di formazione di questi metalli sono al di sopra del limite di  $-250 \text{ kJ/mol O}$  e, come conseguenza, né ossidazione del metallo, né riduzione di TiO<sub>2</sub> viene osservata alle interfacce metallo/TiO<sub>2</sub> in un ampio *range* di temperature [5].
- *Metalli VII B* (Pt, Pd, Rh, Ir e Ni), con  $\phi > 5.4 \text{ eV}$ . In questi metalli non viene osservata una reazione di ossidazione su TiO<sub>2</sub>, anche ad elevate temperature. Riscaldamenti prolungati ad alte temperature portano però a reazioni di incapsulamento dei metalli sulla superficie di TiO<sub>2</sub> [5].

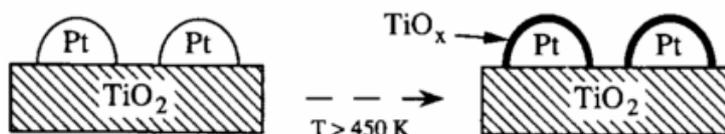
### I.3 Esempi di effetto SMSI

Al fine di poter dare spiegazioni più chiare e complete relativamente ai fenomeni di cui fino adesso si è discusso, in questo paragrafo vengono riportati esempi di quei metalli (Pt, Pd, Fe) che sono stati più studiati in relazione al loro effetto SMSI e quindi in relazione alle reazioni di ossidazione o incapsulamento (o entrambe), presentate dai metalli stessi quando supportati su substrati di ossido (in particolar modo  $\text{TiO}_2$ ).

#### I.3.1 Effetto SMSI del sistema Pt/ossido

Dalla letteratura è possibile rendersi conto di come il platino, assieme ad altri metalli del gruppo VIII, sia riuscito ad attrarre un grosso interesse ed un conseguente elevato volume di studi da parte di molti gruppi di ricerca, in relazione all'effetto SMSI da esso dimostrato quando supportato su substrati di ossidi riducibili, come ad esempio  $\text{TiO}_2$ .

In un elegante articolo di Pesty et al. [9] viene osservato l'incapsulamento di film ultrasottili di Pt, depositati per evaporazione su un cristallo singolo di  $\text{TiO}_2$  con orientazione (110). Il platino forma isole nei primi stadi della sua crescita tridimensionale sulla titania. Attraverso misure di *Low Energy Ion Scattering* (LEIS), viene osservata la scomparsa del Pt dal *topmost layer* della superficie, in conseguenza di un riscaldamento del cristallo in ultra-alto-vuoto (UHV) al di sopra di 450 K. Allo stesso modo, la tecnica LEIS dimostra anche che solo atomi di Ti e O sono presenti sulla superficie, indicando così che sub-ossidi di  $\text{TiO}_x$  migrano al di sopra degli strati di Pt (figura I.3). Spettri di *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), in particolare, mettono in luce dall'analisi del picco  $\text{Ti}2p$  che il valore di  $x$  decresce all'aumentare dello spessore di Pt. I risultati suggeriscono quindi che per il sistema Pt/ $\text{TiO}_2$  l'effetto SMSI comporta solo un incapsulamento a seguito di riscaldamento (*annealing*) e che il processo di migrazione dei sub-ossidi avviene anche in assenza di un ambiente riducente. È però importante notare come tutto ciò non possa verificarsi con qualsiasi substrato di ossido riducibile come  $\text{TiO}_2$ : nel caso infatti di sistemi Pt/ $\text{CeO}_2$ , ad esempio, a seguito di trattamento termico non si registra alcun incapsulamento [10], cosa che invece avviene per sistemi Pt/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (111), come descritto da Freund [11]. Questo è da imputare al fatto che differenze nel tipo di interazioni ed eventuali effetti secondari possono portare a risultati diversi per metalli uguali supportati su ossidi differenti [12].

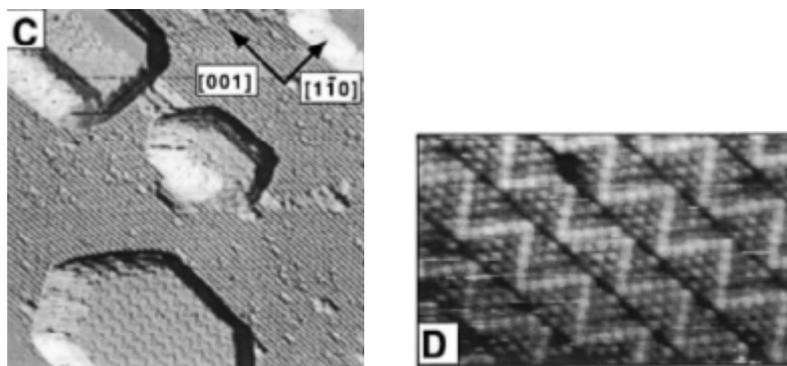


**Figura I.3.** Rappresentazione schematica dell'incapsulamento. Quando le isole di Pt sono scaldate al di sopra di 450 K, esse vengono ricoperte da uno strato di sub-ossidi di TiO<sub>x</sub> [9]

Le conseguenze dell'incapsulamento per il catalizzatore modello vengono in particolar modo analizzate da Mèriaudeau et al. [13] in termini di attività catalitica dei sistemi Pt/TiO<sub>2</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub> e Ir/TiO<sub>2</sub> per reazioni di idrogenazione del benzene, dello stirene e dell'etilene, per la deidrogenazione del cicloesano e l'idrogenolisi del *n*-butano a seguito di determinati trattamenti termici. In tutti e tre i casi risulta che la riduzione ad alte temperature (773 K) dei metalli nobili supportati su TiO<sub>2</sub>, comporta SMSI che si esplica in termini di incapsulamento, il quale causa al metallo l'incapacità di chemisorbire idrogeno e l'impossibilità di realizzare reazioni di idrogenazione e idrogenolisi. In questo caso viene però anche osservata la parziale o quasi totale distruzione dell'effetto SMSI quando il catalizzatore viene riossidato sia a temperatura ambiente che a 573-773 K. In base a questi risultati Mèriaudeau giunge alla conclusione che, in generale, l'effetto SMSI dipende dal grado di riduzione del supporto: più è ridotto, maggiore è l'effetto SMSI. A tal proposito risulta importante riportare i risultati raccolti da Sun et al. [14] relativamente a due sistemi Pt/TiO<sub>2</sub>, uno con TiO<sub>2</sub> completamente ossidato ed un altro con TiO<sub>2</sub> parzialmente ridotto attraverso *sputtering* con ioni Ar<sup>+</sup>. I dati dimostrano come il comportamento termico del Pt su TiO<sub>2</sub> dipenda fortemente dalle condizioni iniziali del substrato. Nel caso di un'ossidazione totale di quest'ultimo, infatti, non viene registrato alcun incapsulamento a seguito di trattamento termico tra 573 e 773 K, mentre, con il substrato ridotto, gli ossidi presenti all'interfaccia Pt/TiO<sub>2</sub> migrano attraverso i bordi di grano arrivando a ricoprire la superficie del Pt quando scaldati al di sopra di 673 K. Inoltre i risultati riportati da Sun dimostrano che le specie ridotte TiO<sub>x</sub> che incapsulano la superficie di Pt contengono soprattutto Ti<sup>2+</sup> e che  $x \sim 1$ .

La struttura dei sub-ossidi TiO<sub>x</sub> nati dalla riduzione di TiO<sub>2</sub> e causa dell'incapsulamento delle isole di Pt, è stata studiata da Dulub et al. in un interessante studio di *Scanning Tunneling Microscopy* (STM) [15]. La struttura formata sulla sommità delle isole di Pt è a zig-zag come quella osservata per film e isole di Pd [16], sebbene diversa nel dettaglio. Le immagini a risoluzione atomica mostrano una disposizione locale esagonale degli atomi, in cui 5-6 atomi formano sezioni diritte di

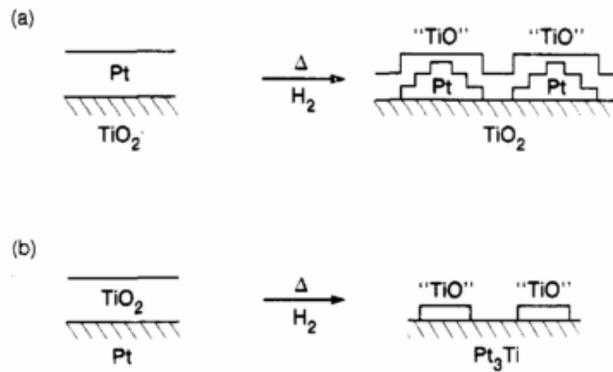
una struttura a zig-zag. Questa struttura è simile, ma non identica, a quella presente nel sistema indagato nella presente tesi (figura I.4).



**Figura I.4.** Immagine della decorazione a zig-zag delle particelle esagonali e struttura a zig-zag risolta a livello atomico [15]

L'analisi LEIS consente inoltre di determinare la composizione dello strato esterno incapsulante: il rapporto O:Ti risulta essere 1.1:1, ovvero è presumibile un modello atomico per lo strato cristallino che assomiglia ad un doppio strato ricco di O e terminato da O, del tipo  $\text{TiO}_{1.1}$  (111) (come anche riportato da Sközö e Berkò in [17] e [18]). La spiegazione teorica della struttura di questo film ultrasottile di  $\text{TiO}_x$  ottenuto per effetto SMSI, è stata proposta da Jennison et al. in [19]. Anche se il modello strutturale proposto è stato superato da quello discusso nel Capitolo II, lo studio computazionale ha dimostrato che Pt (111) presenta una forte preferenza per il Ti all'interfaccia. Inoltre risulta favorito un debole impilamento del tipo O/Ti a formare un film ultrasottile su Pt (111), così da facilitare la formazione di dislocazioni. È stata descritta anche una debole interazione Ti/Pt all'interfaccia, rispetto a quella O/Ti, cosa che porta ad una maggiore distorsione della prima rispetto alla seconda. Infine, è stato dimostrato un grande *stress* superficiale prodotto dall'*overlayer* polare di ossigeno su Ti/Pt (111).

Infine è doveroso riportare i risultati ottenuti da Beard e Ross [20] relativamente ad un sistema di Pt impregnato con  $\text{TiO}_2$ , supportato su nerofumo e scaldato ad elevate temperature in un ambiente riducente. Essi dimostrano come, al di sopra di 1000 K, in un ambiente sufficientemente riducente, il contatto Pt- $\text{TiO}_2$  porti alla formazione di una lega Pt-Ti ( $\text{Pt}_3\text{Ti}$ ). Proprio per questo motivo i due autori propongono una revisione del concetto di effetto SMSI per il Pt: un processo, cioè, dove la migrazione di sub-ossidi  $\text{TiO}_x$  è concomitante con la dissoluzione del titanio nel platino per formare una lega, ma solo ad alte temperature e in un ambiente riducente (figura I.5 a), b)).



**Figura I.5.a), b).** Modello proposto per la chimica della formazione dello stato SMSI per a) film sottili di Pt su substrati di  $\text{TiO}_2$  e b) per film sottili di  $\text{TiO}_2$  su Pt [20]

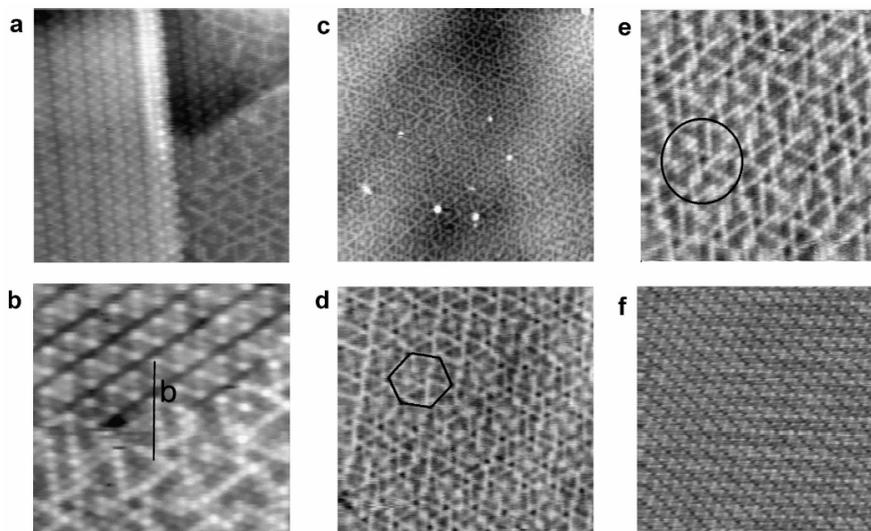
### I.3.2 Effetto SMSI del sistema Pd/ossido

Il palladio, assieme al platino, rientra in quel gruppo di metalli che negli anni hanno maggiormente attratto l'attenzione del mondo scientifico, in relazione all'effetto SMSI da essi dimostrato quando supportati su substrati di ossidi riducibili, come ad esempio  $\text{TiO}_2$ .

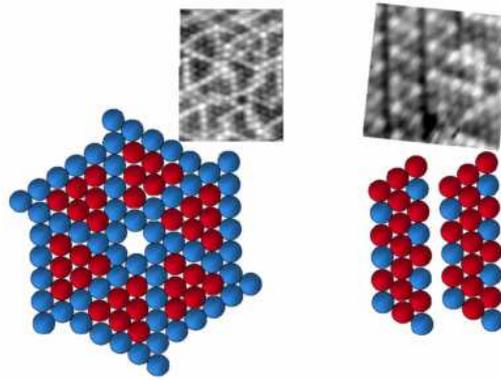
Suzuki e Souda hanno cresciuto film sottili di Pd su una superficie di  $\text{TiO}_2$  (110) [21] e a seguito di *annealing* a 1170 K in UHV hanno notato la comparsa simultanea di una superstruttura  $\text{TiO}_2 - (2 \times 1)$  e l'incapsulamento delle isole di Pd da parte della sottostante superficie di  $\text{TiO}_2$ . Allo stesso modo Sà et al. [22] hanno verificato l'incapsulamento del Pd in un sistema Pd/ $\text{TiO}_2$  ma a delle temperature di *annealing* molto più basse (623 K). Essi hanno dimostrato come il processo coinvolga la migrazione di una forma stabile e parzialmente ridotta di titania, come ad esempio  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , che si sposta dal supporto alla superficie metallica e porta ad una decorazione non selettiva delle particelle di palladio senza modificare la cristallinità della fase.

La caratterizzazione dei sistemi Pd/ $\text{TiO}_2$  è stata in particolar modo realizzata da Bowker et al. in vari lavori [16], [23], [24]. Il trattamento termico in UHV (573 K) dei film di Pd (111) cresciuti sulle superfici di  $\text{TiO}_2$  (110) porta ad un *pattern* di *Low Energy Electron Diffraction* (LEED) del Pd molto definito, dovuto all'allargamento e all'ordinamento delle facce (111) che si sviluppano parallele alla superficie (110) di  $\text{TiO}_2$ . Il riscaldamento porta inoltre alla comparsa di Ti nello spettro Auger. La mancanza in tale spettro di un segnale di O proveniente dal substrato indica che il film di Pd non si sta agglomerando (*dewetting*) e non sta esponendo il substrato di  $\text{TiO}_2$ . Perciò il segnale di Ti deve essere legato alla presenza di Ti sulla superficie del film di Pd. Un *annealing* a più alte temperature aumenta l'ordine a lungo raggio, incrementa

marginalmente il segnale Auger del Ti, porta alla comparsa del segnale di O ed è accompagnato dalla formazione di una superstruttura di punti nel pattern LEED. Tale superstruttura (che si forma in seguito all'incapsulamento delle isole di Pd) risulta essere esagonale ed è ruotata di  $\sim 2-3^\circ$  rispetto allo strato di Pd. Le immagini STM (figura I.6 a), b), c), d), e), f); figura I.7) mostrano come queste strutture esagonali, nate dalla ricopertura del Pd (111) durante *annealing*, siano formate da motivi triangolari di atomi. Sei di questi motivi vengono organizzati attorno ad un fulcro centrale a formare una struttura a "ruota dentata". Queste strutture formano uno strato continuo e compatto lungo la superficie del sistema in analisi. Inoltre, su isole o zattere isolate di Pd formate per riscaldamento in UHV dei film sottili di Pd, la struttura esagonale a "ruota dentata" evolve verso una struttura rettangolare a zig-zag, come già visto nel caso del Pt su  $\text{TiO}_2$  (110). Queste strutture a zig-zag appaiono come catene di triangoli equilateri, con lati costituiti da tre atomi separati da file scure. Esse possono interconnettersi con le strutture a "ruota dentata".



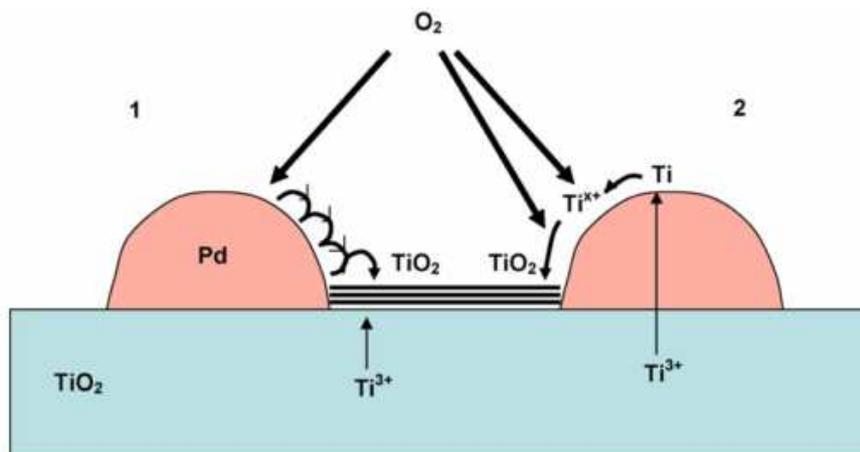
**Figura I.6.** a), b), c), d), e), f). Immagini STM della struttura degli strati di incapsulamento della superficie delle NP di Pd e dei film dopo *annealing* a 973 K; a), b), f) immagini dalle NP; c), d), e) immagini dai film di Pd [23]



**Figura I.7.** Modelli strutturali idealizzati della superficie, assieme con le relative immagini STM ad alta risoluzione [23]

L'analisi XPS dei sistemi sopra analizzati ha inoltre dimostrato la presenza di una specie con stechiometria  $\sim \text{TiO}$  ( $\text{Ti}^{2+}$ ). La *Binding Energy* (BE) del Ti che è risultato incapsulare la superficie delle particelle di Pd è infatti spostata ad un valore più basso di  $\sim 3$  eV rispetto alla BE relativa a  $\text{Ti}^{4+}$  in  $\text{TiO}_2$ .

Altri due studi STM da parte di Bowker et al. [25], [26], hanno inoltre messo in luce un fenomeno abbastanza particolare dei sistemi Pd/ $\text{TiO}_2$ . Questi presentano un meccanismo tale per cui, in ambiente ossidante, le particelle metalliche presenti portano ad una riossidazione del supporto attraverso adsorbimento di ossigeno che si riversa (*spillover*) sulla superficie del supporto stesso. Ioni interstiziali vengono rimossi dalla fase massiva e reagiscono con l'ossigeno per formare un nuovo strato superficiale. La riossidazione e la crescita di  $\text{TiO}_2$  favorita localmente da particelle di Pd rappresenta, secondo gli autori, una nuova forma di SMSI. Tale fenomeno viene accompagnato dal de-incapsulamento delle particelle di Pd dallo strato di  $\text{TiO}_x$  e può portare alla formazione di molti strati di  $\text{TiO}_2$  a seguito della riossidazione, fino ad una totale scomparsa delle particelle metalliche di Pd (figura I.8).

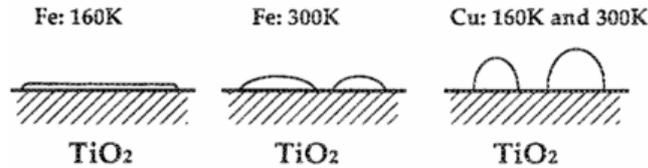


**Figura I.8.** Rappresentazione schematica dei modi con i quali può verificarsi lo spillover. 1) L'adsorbimento di ossigeno sulle NP di Pd comporta il suo riversarsi sul supporto, crescendo così nuovi strati di titania attorno alla particella attraverso interazione con gli ioni  $Ti^{3+}$  che diffondono attraverso il supporto. 2) Gli ioni  $Ti^{3+}$  diffondono prima di tutto attraverso le particelle metalliche, incapsulano la superficie della particella, (all'inizio probabilmente come atomi metallici a bassa temperatura), ma ben presto si ossidano a più bassi stati di ossidazione fino a riversarsi dalla particella all'adiacente supporto di  $TiO_2$  [25]

### I.3.3 Effetto SMSI del sistema Fe/ossido

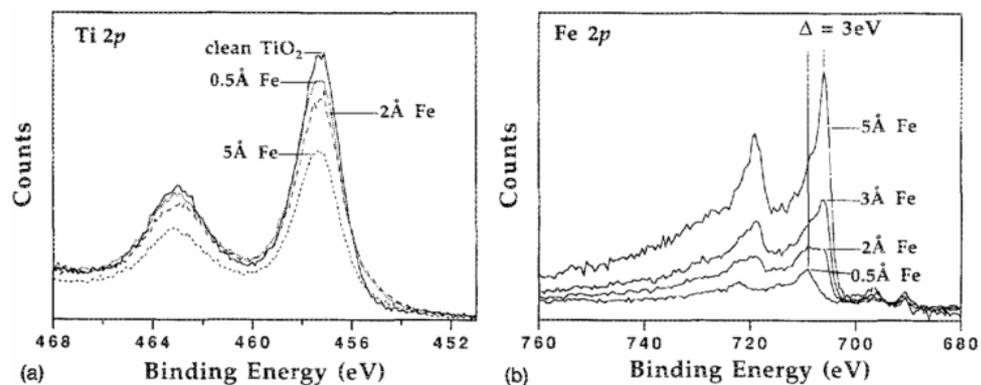
La duplice natura del Fe su supporti di ossido riducibile come  $TiO_2$  (vedi paragrafo I.2), è stata ampiamente studiata ed approfondita negli anni da parte di molti gruppi di ricerca e la letteratura, di conseguenza, ne riporta diversi ed importanti esempi.

Pan e Madey [27] riportano uno studio esemplificativo sulla crescita e sulla reattività di film ultrasottili di Fe cresciuti su superfici di  $TiO_2$  (110). Attraverso l'utilizzo di tecniche LEIS e XPS essi dimostrano come i film di Fe formino inizialmente delle isole sulla superficie  $TiO_2$  (110) a temperatura ambiente. I film di Fe bagnano completamente il substrato di titania, anche per spessori di pochi *monolayer* (ML), dimostrando quindi come il Fe bagni meglio di Cu la superficie (figura I.10). Da un confronto con risultati sperimentali riportati in letteratura [28], infatti, la tendenza a bagnare una superficie di ossido viene considerata dagli autori funzione della reattività dei metalli 3d (da Cr a Cu) verso l'ossigeno. Per questo motivo, il Fe presenta una migliore capacità bagnante rispetto al Cu, ma non buona quanto quella del Cr, dal momento che se l'interazione del Fe col substrato risulta essere più forte di quella realizzata dal Cu, lo stesso non può essere detto in un confronto con il sistema Cr/ $TiO_2$  e questo, secondo gli autori, è appunto da imputare ad una forte relazione esistente tra reattività del metallo e capacità bagnante del metallo stesso sugli ossidi.



**Figura I.10.** Rappresentazione schematica dei modi di crescita indicati dai risultati LEIS per Fe e Cu [27]

Relativamente alla reattività del Fe sul supporto di ossido, Pan e Madey riportano una forte interazione all'interfaccia Fe/TiO<sub>2</sub> che sfocia in un'ossidazione degli adatomati di ferro e in un ampio trasferimento di carica dal Fe al substrato di TiO<sub>2</sub> con conseguente riduzione del Ti del substrato stesso. Dagli spettri XPS si nota come negli stadi iniziali della deposizione di Fe si registri subito un'ossidazione degli atomi stessi, con la comparsa di un picco centrato a BE più elevate (709 eV per Fe2p<sub>3/2</sub>). All'aumentare della deposizione di Fe compare e cresce lentamente in intensità un picco a BE più basse (706 eV), che può essere identificato come il picco del Fe metallico (figura I.11 a),b)). Dal momento che la separazione tra i picchi Fe2p<sub>3/2</sub> ossidato e metallico risulta essere di ca. 3 eV, è possibile, secondo gli autori, identificare lo stato ossidato come Fe<sup>2+</sup>. Questa pertanto risulta essere la prova della formazione di FeO all'interfaccia tra Fe e TiO<sub>2</sub> per una deposizione a temperatura ambiente. In queste condizioni, viene rimarcato nell'articolo, è comunque impossibile registrare un incapsulamento del Fe da parte di TiO<sub>x</sub> (come del resto è giusto attendersi in base a quanto visto nel paragrafo I.2).



**Figura I.11.a), b).** Spettri XPS di Ti2p a) e Fe2p b) per il sistema Fe/TiO<sub>2</sub> a diversi spessori di ricopertura di Fe. Le spalle a più bassa BE degli spettri Ti2p corrispondono a stati ridotti del Ti. Lo spettro Fe2p a 0.5 Å presenta un picco a 3 eV di BE superiore rispetto al valore metallico, corrispondente al Fe nello stato ossidato [27]

Ad una conclusione simile giungono anche Diebold et al. [29] in uno studio attraverso spettroscopia fotoelettronica della struttura elettronica di un film ultrasottile di Fe su  $\text{TiO}_2$  (110). L'analisi eseguita dimostra come si verifichi un trasferimento di carica dagli atomi di Fe agli atomi di O presenti sulla superficie, comportando così una riduzione dello stato di ossidazione del Ti e un aumento di quello del Fe (che diventa  $\text{Fe}^{2+}$ ). In particolar modo, la condizione in cui viene a trovarsi il Ti dopo la deposizione del Fe, risulta essere, da un punto di vista energetico, la stessa che si ottiene dopo rimozione di ossigeno superficiale attraverso bombardamento elettronico. Da qui gli autori traggono la conclusione che, probabilmente, durante l'adsorbimento del Fe si verifica una rimozione o un cambio di posizione negli atomi di ossigeno a ponte, che comporta quindi un legame Fe-O, piuttosto che Fe-Ti. Un'altra conclusione analoga sull'ossidazione del Fe a seguito di deposizione su di una superficie di  $\text{TiO}_2$  (110), viene data da Nakajima et al. [30]. Essi in particolar modo sottolineano come NP di Fe piccole (pochi nm di dimensione), attraverso spettroscopia di fotoemissione risultino essere di natura non metallica quando supportate su  $\text{TiO}_2$  (110) da 1 a 3.2 ML. Quando le ricoperture crescono, invece, (al di sopra di 3.4 ML), le NP si ingrandiscono e diventano metalliche. A tal proposito, Mostèfa-Sba et al. [31] riportano conclusioni concordanti con queste ultime descritte, per sistemi Fe/ $\text{TiO}_2$  (110), con ricoperture da 1 a 3  $\text{ML}_{\text{eq}}$ . Gli spettri XPS registrati dei picchi Fe2p presentano due componenti: una metallica ed una non metallica (centrata attorno a 709.2 eV) che viene assegnata a  $\text{Fe}^{2+}$  (ossia FeO). Quest'ultima componente tende a decrescere all'aumentare della quantità totale di Fe deposta. Curve che riportano l'evoluzione in funzione del tempo del numero di elettroni scambiati tra ferro e titanio durante la deposizione ( $\Delta$ ), mostrano infatti come l'ossidazione del Fe (quindi la riduzione del titanio) avvenga anche per deposizioni abbastanza elevate. A quantità però superiori di Fe, l'incremento delle curve diminuisce, dimostrando una riduzione del fenomeno di interazione tra metallo e supporto di ossido. Tale interazione avviene solo quindi quando il metallo è in contatto con l'ossido, ovvero durante la formazione del primo strato delle isole di Fe.

Per quanto riguarda i sistemi Fe/ $\text{TiO}_2$  trattati termicamente, testimonianze di incapsulamento del Fe sono state date in particolar modo da Pan e Madey [32] nel loro studio del sistema Fe/ $\text{TiO}_2$  (110) a temperatura ambiente e dopo *annealing*. Gli spettri XPS mostrano come dopo *annealing* a 773 K, l'intensità del Fe2p sia più bassa rispetto a temperatura ambiente e come si verifichi un restringimento del picco  $\text{Fe}2p_{3/2}$  verso la direzione del Fe metallico rispetto al caso antecedente il trattamento termico. In

sostanza, gli autori evidenziano con spettri XPS e LEIS, che dopo trattamento termico per tempi diversi si ha una migrazione di sub-ossidi di  $TiO_x$  sopra le NP di Fe (incapsulamento) e che le NP stesse restano tali, mantenendo lo stato metallico.

Questa migrazione di sub-ossidi di  $TiO_x$  sopra le NP di Fe viene individuata anche da Santos et al. [33] in uno studio sull'effetto SMSI in catalizzatori Fe/ $TiO_2$ , per mezzo di spettroscopia Mössbauer, chemisorbimento di CO e analisi della cinetica di reazione della sintesi di  $NH_3$  su tali catalizzatori. Quest'ultima tecnica di caratterizzazione mostra come si verifichi un aumento dell'energia di attivazione per lo stadio di chemisorbimento attivato dell'azoto sul ferro, all'aumentare della temperatura di riscaldamento del sistema in analisi. La spiegazione è da ricercare nell'effetto SMSI che porta ad un trasferimento elettronico tra ferro e titania, trasformando in elettrodeficiente il ferro supportato e rendendo quindi più difficoltoso il chemisorbimento dell'azoto. Per temperature al di sotto di 700 K, in particolar modo, i sub-ossidi di  $TiO_x$  iniziano semplicemente a bloccare l'insieme dei siti di Fe disponibili per la sintesi di  $NH_3$ , ma per temperature al di sopra di 770 K i sub-ossidi iniziano a ricoprire le NP di Fe incapsulandole e quindi variando ulteriormente l'energia di attivazione per il chemisorbimento. La spettroscopia Mössbauer, inoltre, consente in questo studio di verificare come in tali condizioni le NP metalliche di Fe supportato mantengano proprietà elettroniche inalterate, dimostrando così come l'interazione tra Fe e  $TiO_2$  sia ristretta alla superficie delle particelle metalliche stesse.

Un'interessante interpretazione del processo di incapsulamento è data infine da Pesty et al. [9] per il sistema Fe/ $TiO_2$  (110) confrontato con il sistema Pt/ $TiO_2$  (110). I sistemi sono molto diversi dal momento che l'incapsulamento per il Pt avviene appena a 450 K, mentre, riporta Pesty, per il Fe bisogna superare gli 800 K. Secondo gli autori, ciò può essere interpretato in termini di bagnabilità, ossia l'incapsulamento può procedere parallelamente alle proprietà bagnanti, considerando sempre il bilanciamento delle energie superficiali. Questa interpretazione può essere sviluppata considerando che se l'interazione metallo-metallo è più forte di quella metallo-ossido, allora la mobilità degli atomi metallici viene incrementata e la capacità bagnante, invece, ridotta. Al contrario, se l'interazione metallo-ossido è più forte di quella metallo-metallo, allora la formazione di un ossido ( $MeO_y$ ) diventa possibile. Quest'ultimo potrebbe però competere con i sub-ossidi  $TiO_x$  che migrano per andare ad incapsulare il metallo, riducendo così la capacità di incapsulamento dello stesso, dal momento che la migrazione dell'ossigeno sarebbe favorita rispetto a quella del titanio. In poche parole,

una condizione per l'incapsulamento è questa: più è reattivo il metallo depositato verso l'ossido, meno efficace è la capacità bagnante e maggiormente ridotta è la migrazione dei sub-ossidi al di sopra delle NP metalliche. Nel caso del Pt, la riduzione del titanio dopo *annealing* in UHV è molto maggiore che nel caso del Fe, indicando quindi legami più forti Pt-Ti che non Pt-O. Per il Fe, vista la minore elettronegatività e perciò la maggiore affinità verso l'ossigeno (vedi anche quanto detto in precedenza sulla bagnabilità del Fe), vale invece l'esatto contrario e quindi, per realizzare l'incapsulamento, è necessario raggiungere temperature di attivazione superiori.

## Bibliografia

- [1] S.J.Tauster, S.C.Fung, R.L.Garten, *Journal of the American Chemical Society*, 1978, **100**, 170;
- [2] S.J.Tauster, S.C.Fung, *Journal of Catalysis*, 1978, **55**, 29-35;
- [3] S.J.Tauster, *Accounts of Chemical Research*, 1987, **20**, 389;
- [4] P.Mèriaudeau, J.F.Dutel, M.Dufaux, C.Naccache, in "*Metal-Support and Metal Additive Effects in Catalysis*" (B.Imelik et al., Eds), p.95. Elsevier, Amsterdam, 1982;
- [5] Q.Fu, T.Wagner, *Surface Science Reports*, 2007, **62**, 431-498;
- [6] U.Diebold, *Surface Science Reports*, 2003, **48**, 53-229;
- [7] Q.Fu, T.Wagner, S.Olliges, H.D.Carstanjen, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 944-951;
- [8] E.Cavaliere, *Tesi di Dottorato*, A.A. 2008-09;
- [9] F.Pesty, H.-P.Steinrück, T.E.Madey, *Surface Science*, 1995, **339**, 83-95;
- [10] A.K.Datye, D.S.Kalakkad, M.H.Yao, D.J.Smith, *Journal of Catalysis*, 1995, **155**, 148-153;
- [11] Z.-H.Qin, M.Lewandowski, Y.-N.Sun, S.Shaikhutdinov, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 10209-10213;
- [12] G.L.Haller, D.E.Resasco, *Advances in Catalysis*, 1989, **36**, 173;
- [13] P.Mèriaudeau, O.H.Ellestad, M.Dufaux, C.Naccache, *Journal of Catalysis*, 1982, **75**, 243-250;
- [14] Y.-M.Sun, D.N.Belton, J.M.White, *Journal of Physical Chemistry*, 1986, **90**, 5178-5182;
- [15] O.Dulub, W.Hebenstreit, U.Diebold, *Physical Review Letters*, 2000, **84**, 3646;
- [16] M.Bowker, R.A.Bennett, *Surface Science Studies of Strong Metal-Oxide Interactions on Model Catalysts*, 2005;
- [17] J. Sközö, A.Berkò, *Vacuum*, 2003, **71**, 193-199;
- [18] A.Berkò, J. Sközö, F.Solymosi, *Surface Science*, 2003, **532-535**, 390-395;
- [19] D.R.Jennison, O.Dulub, W.Hebenstreit, U.Diebold, *Surface Science*, 2001, **492**, L677-L687;
- [20] B.C.Beard, P.N. Ross, *Journal of Physical Chemistry*, 1986, **90**, 6811-6817;
- [21] T.Suzuki, R.Souda, *Surface Science*, 2000, **448**, 33-39;
- [22] J.Sà, J.Bernardi, J.A.Anderson, *Catalysis Letters*, 2007, **114**, 91-95;
- [23] M.Bowker, P.Stone, P.Morrall, R.Smith, R.A.Bennett, et al., *Journal of Catalysis*, 2005, **234**, 172-181;
- [24] R.A.Bennett, C.L.Pang, N.Perkins, R.D.Smith, P.Morrall, R.I.Kvon, M.Bowker, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 4688-4696;

- [25] M.Bowker, E.Fourrè, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 4225-4229;
- [26] R.A.Bennett, P.Stone, M.Bowker, *Catalysis Letters*, 1999, **59**, 99-105;
- [27] J.-M. Pan, T.E.Madey, *Journal of Vacuum Science Technology A*, 1993, **11**, 1667-1674;
- [28] J.-M.Pan, B.L.Maschoff, U.Diebold, T.E.Pan, *Surface Science*, 1993, **291**, 381-394;
- [29] U.Diebold, H.-S. Tao, N.D.Shinn, T.E.Madey, *Physical Review B*, 1994, **50**, 14474-14480;
- [30] N.Nakajima, H.Kato, T.Okazaki, Y.Sakisaka, *Surface Science*, 2004, **561**, 79-86;
- [31] H.Mostèfa-Sba, B.Domenichini, S,Bourgeois, *Surface Science*, 1999, **437**, 107-115;
- [32] J.-M. Pan, T.E.Madey, *Catalysis Letters*, 1993, **20**, 269-274;
- [33] J.Santos, J.Phillips, J.A. Dumesic, *Journal Of Catalysis*, 1982, **81**, 147-167.



## Capitolo II

### Film ultrasottili di $TiO_x/Pt$ (111)

#### II.1 Sistemi $TiO_x/Pt$ (111) come catalizzatori modello inversi (*inverse model catalysts*)

Come visto anche dagli esempi riportati nel Capitolo I, molti studi sull'effetto SMSI sono stati condotti per anni analizzando, con molecole diverse e in differenti condizioni di riscaldamento, il comportamento catalitico macroscopico di sistemi di ossidi metallici. Pochi erano quindi gli studi che venivano realizzati al fine di investigare questo fenomeno a livello nanoscopico, anche se un simile approccio sarebbe stato importante per ottenere una migliore comprensione delle strutture ad esso connesse e quindi determinare la natura dell'effetto SMSI stesso. Un tale studio non sarebbe però stato possibile in un sistema catalitico reale, vista la sua struttura complessa. Per questa ragione, dopo i primi studi macroscopici, sono nati i "catalizzatori modello" (*model catalysts*): sistemi ideali dove il metallo viene evaporato in condizioni controllate sulla superficie ideale di un cristallo singolo di ossido. Solo recentemente, in particolar modo, si è sviluppato un ulteriore metodo di studio ideale dell'effetto SMSI, basato su "catalizzatori modello inversi" (*inverse model catalysts*), ovvero sistemi dove film di ossido nanometrici (dell'ordine di qualche *monolayer*, ML) vengono depositati su superfici di cristalli singoli di metallo (vedi l'esempio descritto nella pagina seguente). Il grande vantaggio nell'uso di questi sistemi risiede nel fatto che, strati ultrasottili di ossido cresciuti in questo modo, consentono l'uso di tutte le moderne tecniche di investigazione adoperate in *Surface Science* (ad esempio la microscopia STM, generalmente non possibile su substrati di ossido isolante come

$TiO_2$ , a meno di alcune eccezioni). Per diverso tempo, però, la comunità scientifica si è chiesta se questi catalizzatori modello inversi fossero effettivamente aderenti al mondo catalitico reale e se, quindi, rappresentassero strumenti validi per la comprensione dell'effetto SMSI. A tal proposito Surnev et al. [1] hanno realizzato diversi studi sulla reattività di un substrato di Pd incapsulato alternativamente da una nanostruttura ossidata o ridotta di  $VO_x$ . Usando CO come molecola sonda e analizzando i segnali di *High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (HRXPS) di  $Pd3d_{5/2}$  e di C1s, gli autori hanno ottenuto risultati molto interessanti. In questo sistema il catalizzatore attivo è la superficie di Pd (111) che, a temperatura ambiente, adsorbe CO in siti *hollow* e *bridge*. Gli autori dimostrano sperimentalmente che se l'intera superficie metallica viene ricoperta dalla fase ridotta  $V_2O_3$  ( $2 \times 2$ ), l'adsorbimento di CO viene totalmente bloccato. Questo è in perfetto accordo con l'interpretazione geometrica dell'effetto SMSI: il catalizzatore metallico viene infatti avvelenato dallo strato di ossido. Quando invece il substrato viene ricoperto dalla fase ossidata  $V_5O_{14}$  ( $4 \times 4$ ), il processo di adsorbimento diventa più complesso. Esso diminuisce, ma non viene totalmente soppresso, poiché sono ancora presenti dei legami del CO solo con i siti *hollow* del Pd. Gli autori spiegano questo comportamento dimostrando come la fase ossidata ( $4 \times 4$ ) lasci scoperti 6 atomi di Pd per ogni cella unitaria dell'*overlayer*, mantenendo quindi un sito *hollow* disponibile alla coordinazione della molecola di CO. In tal modo, questa fase diminuisce l'attività del substrato di Pd, ma contemporaneamente crea un nuovo centro per l'adsorbimento. Studi di *Thermal Desorption Spectroscopy* (TDS) suggeriscono anche che la temperatura di desorbimento da questo sito è diversa da quella di un normale sito *hollow* presente su di un substrato di Pd. Perciò, se il caso della fase ridotta appoggia l'interpretazione geometrica dell'effetto SMSI, quello della fase ossidata può essere considerato come una dimostrazione della presenza anche di un effetto elettronico. Tutto ciò evidenzia quindi l'utilità dei catalizzatori modello inversi al fine di studiare l'effetto SMSI.

Per quanto riguarda il sistema  $TiO_x/Pt$  (111), anch'esso può essere considerato come un catalizzatore modello inverso. Questo sistema fu per la prima volta studiato da Boffa et al. nel 1995 [2], quando gli autori riportarono la preparazione e la caratterizzazione (attraverso XPS, LEED, STM e LEIS) di film ultrasottili di  $TiO_x$  fino a 5 ML di spessore. Essi descrissero la capacità di "bagnare il substrato" di tali film e la tendenza del titanio ad interdifferire all'interno del substrato, dopo diversi cicli di riscaldamento (*annealing*). All'epoca fu descritto un totale di due nanostrutture. Prima

di tutto essi riportarono la presenza, per un ampio *range* di ricoperture, di una fase stechiometrica di  $TiO_2$  con una superstruttura esagonale  $(\sqrt{43} \times \sqrt{43})R7.6^\circ$  che corrisponde alla cella unitaria  $18.2 \times 18.2 \text{ \AA}^2$ . Fu osservata inoltre una seconda fase dopo riscaldamento ad alte temperature (923-1123 K) in UHV. In questo caso lo spettro XPS mostrò due componenti distinte per il picco  $Ti2p_{3/2}$ : una a 458 eV, identica a quella riportata nella fase precedente e assegnata a ioni  $Ti^{4+}$  ed un'altra a 456.2 eV che fu assegnata a ioni  $Ti^{3+}$ . A seguito di queste assegnazioni gli autori proposero per questa fase una stechiometria vicina a  $Ti_4O_7$ . Dopo trattamento termico, furono osservate dai dati LEED due differenti superstrutture: una commensurata di dimensioni  $13.9 \times 18.2 \text{ \AA}^2$  ed una incommensurata, con cella unitaria rettangolare, di dimensioni  $3.5 \times 8.4 \text{ \AA}^2$ . Sfortunatamente, la qualità delle immagini STM non fu tale da poter ricavare un modello atomico per il film corrispondente. Questo indusse a proporre, solo per lo strato di  $TiO_2$ , un modello strutturale semplificato ricavato dalla superficie di rutilo (111), con spazi interatomici O-O significativamente espansi. Per la fase  $Ti_4O_7$  fu invece suggerita semplicemente una stretta correlazione con la superficie (100) di rutilo ed una disposizione ordinata di difetti di O [2].

Al fine quindi di razionalizzare il comportamento del sistema  $TiO_x/Pt(111)$ , il gruppo di *Surface Science* dell'Università di Padova, condotto dal Prof. Granozzi, ha realizzato negli ultimi anni un lavoro molto esteso. Rispetto alle due fasi riportate da Boffa et al. [2], il gruppo di Granozzi ha descritto una situazione molto più complessa con una grande quantità di fasi diverse: dopo una ricerca lunga e paziente [3], sono state infatti messe a punto le condizioni sperimentali ottimali per preparare 7 diverse fasi quasi pure (come dimostrato dai *pattern* LEED e dalle immagini STM) di film ultrasottili di  $TiO_x$  ( $1.2 \leq x \leq 2$ ) su Pt (111) (della preparazione e della caratterizzazione di queste fasi riporteremo nel paragrafo II.3). Uno studio interessante è stato in particolar modo realizzato su una fase di tipo zig-zag (fase  $z'$ ), facilmente preparata per mezzo di *annealing* a ca. 673 K in UHV [4]. Questa fase è risultata essere molto simile, anche se non identica, alla fase  $z'$  che Dulub et al. [5] e Bowker et al. [6] (si ricorda quanto riportato nel Capitolo I) hanno scoperto crescere su isole di Pt e Pd deposte su un cristallo singolo di  $TiO_2(110)$  e scaldate in UHV ad alte temperature. Da questi studi risultava chiaro come a causa dell'effetto SMSI le isole di metallo venissero incapsulate da un film molto sottile di  $TiO_x$  con un tipico motivo a zig-zag, molto simile a quello osservato per la prima volta nel 1995 da Boffa et al [2]. Tutto questo ha pertanto

suggerito come anche il catalizzatore modello inverso  $TiO_x/Pt$  (111) fosse un'ottima base per lo studio dell'effetto SMSI.

Alla luce di questi risultati, il presente lavoro di tesi sull'effetto SMSI del ferro è stato pertanto svolto adoperando un catalizzatore modello inverso  $TiO_x/Pt$  (111), basato su una fase di tipo  $z'$ .

## **II.2 Fasi $TiO_x/Pt$ (111) come superfici templanti di nanoparticelle metalliche**

Come riportato nel paragrafo II.1, i sistemi  $TiO_x/Pt$  (111) si sono dimostrati ottimi catalizzatori modello inversi, funzionali allo studio dell'effetto SMSI. Prima di passare ad un'analisi "tecnica" di tali sistemi, è però importante ricordare come essi svolgano anche un compito fondamentale nello stabilizzare la materia a livello nanometrico. Uno dei problemi maggiori per chi si occupi di Nanoscienza, infatti, è quello legato all'intrinseca instabilità delle nanostrutture a tali livelli dimensionali. A livello nanometrico, l'elevato contributo di energia superficiale fa sì che questi sistemi risultino intrinsecamente instabili e stabilizzabili solo attraverso contributi cinetici che li trasformino in analoghi metastabili. Di fatto, quindi, solo l'esistenza di barriere cinetiche che impediscano l'agglomerazione dei nano-oggetti in oggetti macroscopici (*Ostwald ripening*), può garantire l'effettiva esistenza degli stessi. A tale scopo, può risultare pertanto utile stabilizzare le NP attraverso ancoraggio ad una matrice.

Una delle metodiche oggi più in voga nell'ambito della Nanoscienza si rifà proprio a questo principio, con l'obiettivo primario di legare le NP ad una superficie quel tanto che ne impedisca il loro libero movimento ma non ne alteri le rispettive proprietà. L'interazione superficie-NP è quindi un importante parametro da modulare per evitare l'agglomerazione delle stesse. A tal fine è necessario considerare tale interazione considerando che questa non è l'unico parametro da interpretare in una superficie reale, (cioè con una sua intrinseca difettualità). Infatti, l'ancoraggio delle NP risulta essere favorito sui difetti di punto (vacanze) ed estesi (gradini, linee di dislocazione...), per lo stesso motivo che porta la nucleazione eterogenea ad essere favorita rispetto alla nucleazione omogenea. Questo fattore, che a prima vista potrebbe sembrare solo un disturbo nel caso di superfici a difettualità non controllata, fornisce invece una strategia per ottenere collezioni (*array*) di nano-oggetti spazialmente ordinati, qualora si fosse in grado di costruire *array* ordinati di difetti. Da ciò si giustificano le notevoli risorse di ricerca, spese per la creazione di superfici nanostrutturate a difettualità controllata ed

ordinata, che possano funzionare da stampini (spesso chiamati con un inglesismo “templanti” dall’inglese *template*) sui quali crescere *array* ordinati di NP metalliche. Su tali superfici si può infatti realizzare un processo di auto-assemblaggio (*self-assembling*) delle stesse NP: esso consiste nella deposizione di atomi metallici su di un substrato templante, in cui ogni difetto dell’*array* ordinato funge da sito di nucleazione preferenziale per la crescita delle NP stesse.

Questo tipo di approccio è stato ampiamente studiato nel caso di superfici nanostrutturate di cristalli singoli di metalli [7]. Tuttavia questi sistemi sono lontani dal mondo reale poiché, nella maggior parte dei casi, il templante stesso è stabile solamente in condizioni di UHV. Da questo punto di vista i templanti basati su strutture ossidiche appaiono più promettenti poiché, in molti casi, sono sistemi stabili che possono sopravvivere anche a pressione atmosferica. Pertanto, la crescita di NP su strati ultrasottili di ossidi nanostrutturati è attualmente un campo di ricerca molto promettente [8], [9], in cui, le varie nanofasi ordinate  $TiO_x/Pt$  (111) con stechiometrie e distribuzioni dei difetti differenti, preparate dal gruppo di ricerca in cui tale tesi è stata condotta, si prestano ad essere usate quali templanti per la crescita ordinata di *array* di NP con distribuzione spaziale e dimensionalità diverse. Il lavoro svolto in tale campo è stato recensito recentemente in un articolo di *review* [10].

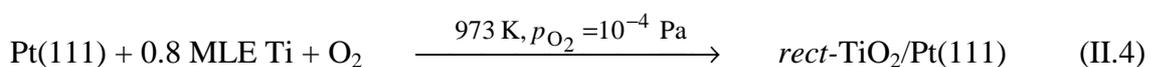
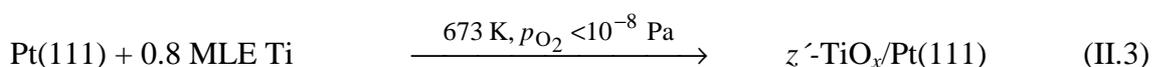
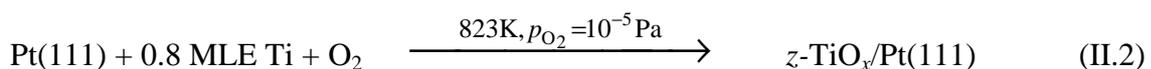
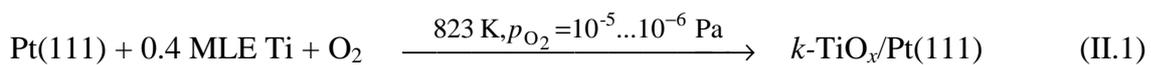
### **II.3 Preparazione, caratterizzazione chimica, strutturale e morfologica di film ultrasottili di $TiO_x/Pt$ (111)**

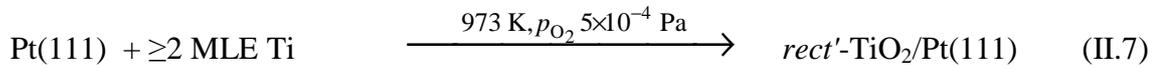
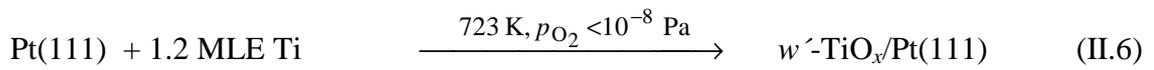
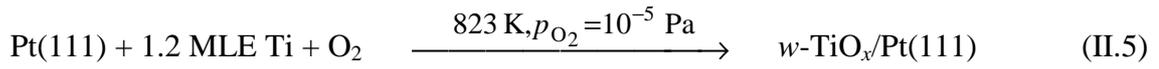
È prima di tutto importante ricordare come in questo contesto il termine “ultrasottile” venga usato per definire uno spessore nell’intervallo del nm (quindi composto da pochi ML). In queste condizioni possono essere stabilizzate fasi substechiometriche diverse da quelle *bulk*: per questo motivo, per indicare i film ultrasottili indagati, viene di seguito usata la formula  $TiO_x$ , ( $1.2 \leq x \leq 2$ ), (invece di  $TiO_2$ ), in modo da comprendere anche le strutture difettive osservate.

La ricerca delle condizioni ottimali per una preparazione riproducibile delle fasi  $TiO_x$  ha richiesto tempi di studio abbastanza lunghi, che alla fine hanno però portato a fissare due stadi principali nella metodica operativa: prima di tutto, la creazione a temperatura ambiente di un film precursore ottenuto per deposizione reattiva di una dose ben definita di Ti su Pt (111), in una camera avente una pressione residua di ossigeno pari a  $10^{-4}$  Pa., in seguito, trattamenti termici post-deposizione (*annealing*) a temperature e pressioni di  $O_2$  diverse ( $5 \times 10^{-4} \leq P_{O_2} \leq 10^{-8}$  Pa). L’esplorazione paziente

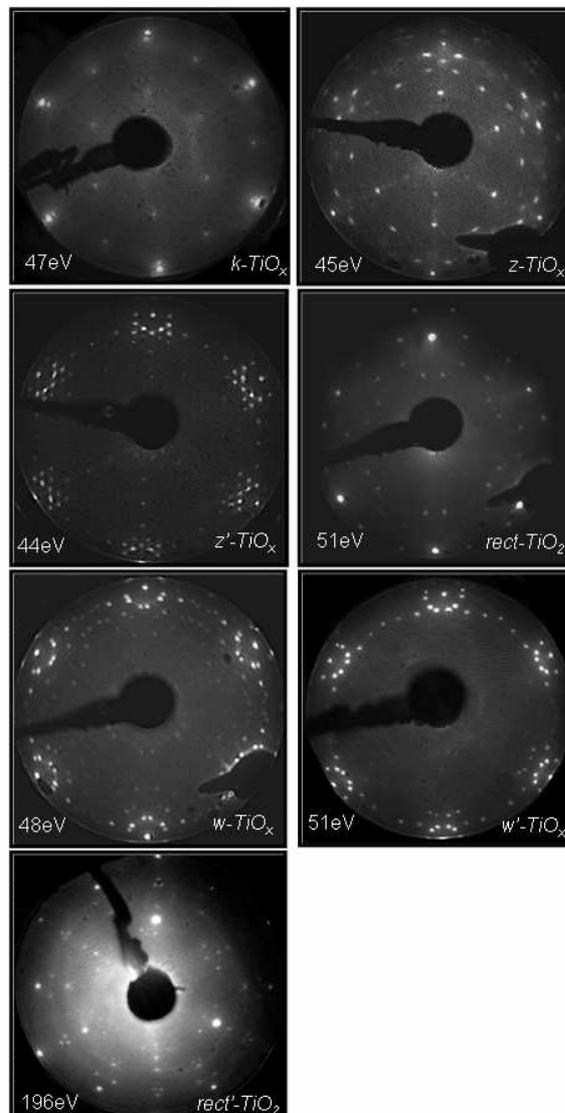
dell'influenza di vari fattori sperimentali, tra cui la dose di Ti evaporata, la temperatura, il tempo di trattamento termico e la pressione parziale di ossigeno, è quindi risultata cruciale al fine di ottenere condizioni di preparazione ottimizzate per ogni fase. Come unità di misura per definire la dose di Ti depositata, è stato usato il *monolayer equivalente* ( $ML_{eq}$ ), in cui 1  $ML_{eq}$  corrisponde a  $1.5 \times 10^{15}$  atomi/cm<sup>2</sup> (determinati mediante una microbilancia al quarzo). In questo modo si è riusciti a stabilire le condizioni sperimentali necessarie per ottenere fasi singole e ben ordinate. Sono stati anche analizzati i processi di trasformazione da una fase all'altra: alcuni di tali cambiamenti sono facilmente reversibili e si possono quindi considerare come processi sotto controllo termodinamico. Per caratterizzare le differenti fasi di  $TiO_x$  sono state usate la spettroscopia di fotoemissione da raggi X (XPS) ed ultravioletta (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*, UPS), la diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED), la microscopia di scansione ad effetto tunnel (STM) e la diffrazione fotoelettronica (*X-ray Photoelectron Diffraction*, XPD), accoppiate con calcoli quantomeccanici del tipo *Density Functional Theory* (DFT). Al fine di raggiungere l'obiettivo di riuscire ad isolare singole fasi difettive ed ordinate, si è rivelato particolarmente utile l'uso del LEED e della microscopia STM. Come riportato nelle figure II.1 e II.2 [10], la combinazione dei dati ottenuti da queste ultime due tecniche ha consentito di dimostrare come ogni fase corrispondesse a larghi domini con celle unitarie esagonali o rettangolari. Le strutture esagonali possono essere organizzate sia in un reticolo detto *wagon-wheel* ( $w$ ) (ruota di carro), sia in uno detto *kagomè* ( $k$ ) (parola giapponese per indicare la trama di un cestino di bamboo). Quelle rettangolari, al contrario, si suddividono nelle strutture propriamente dette tali ed in quelle caratterizzate da un peculiare andamento a *zig-zag* ( $z$ ).

Le equazioni che descrivono le condizioni preparative ottimali sono riportate di seguito:

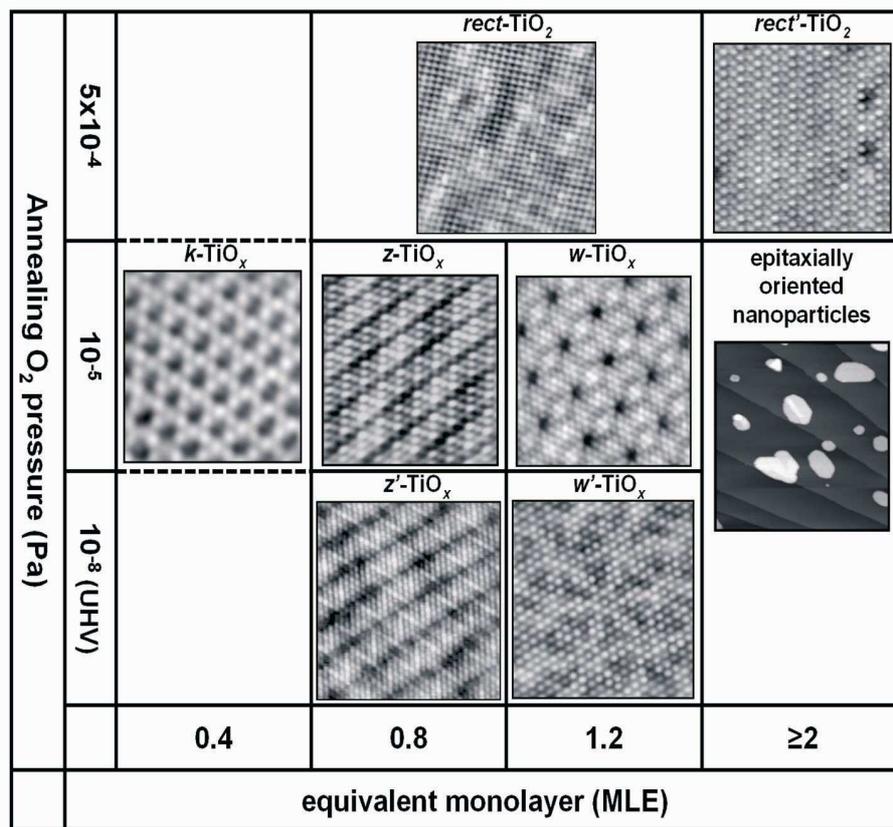




Come descritto nel Capitolo V, è importante sottolineare come la fase  $z'$  utilizzata in questo lavoro di tesi sia stata ottenuta anche a temperature leggermente diverse da quelle sopra riportate, semplicemente modulando la pressione di ossigeno nella fase di post-deposizione.



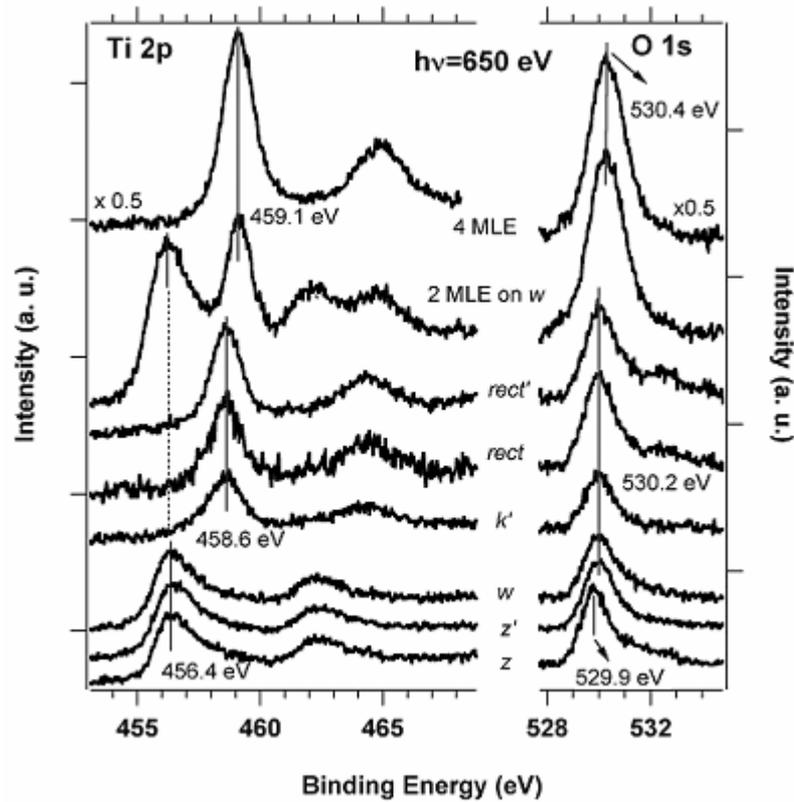
**Figura II.1.** Riassunto schematico dei pattern LEED delle fasi ordinate  $TiO_x$  cresciute su  $Pt(111)$  ( $k$  = kagomè,  $z$  = zig-zag,  $w$  = wagon-wheel,  $rect$  = rettangolare). Le energie pertinenti ai fasci primari sono riportate in ogni immagine [10]



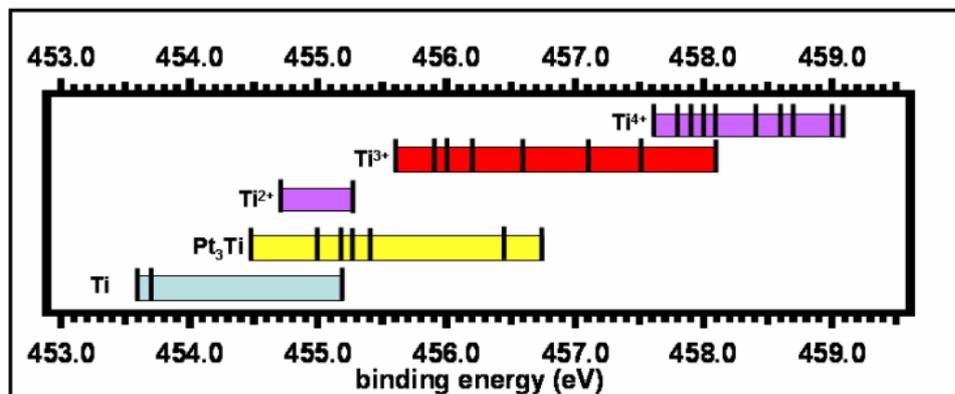
**Figura II.2.** Immagine riassuntiva dei dati STM delle fasi  $TiO_x/Pt(111)$  finora indagate:

$k = kagomé$ ,  $z = zig-zag$ ,  $w = wagon-wheel$ ,  $rect = rettangolare$  [10]

La caratterizzazione chimica delle diverse fasi è stata realizzata partendo da analisi XPS, condotte sia con radiazione convenzionale, che con radiazione di sincrotrone (in figura II.3 sono riportati, in particolar modo, i dati XPS raccolti al Sincrotrone di Trieste [11]). Gli spettri XPS hanno dimostrato la presenza, per il picco  $Ti2p_{3/2}$ , di due differenti e ben distinte componenti: una prima, a bassi valori di BE, centrata attorno a 456.4 eV, ed una seconda, a valori superiori di BE, centrata a 458.6 eV. Dal confronto con i valori di BE di letteratura relativi ai picchi  $Ti2p_{3/2}$  in ambienti chimici ed in stati di ossidazione diversi (figura II.4) [12], è stato possibile vedere come i valori registrati si situassero tra quelli dei picchi della lega  $Pt_3Ti$  e del film policristallino di  $TiO_2$ , mantenendo però una netta distinzione. È risultato altrettanto chiaro, inoltre, come le BE associate ai diversi stati di ossidazione fossero nettamente sovrapposte (fai riferimento alla figura II.4).



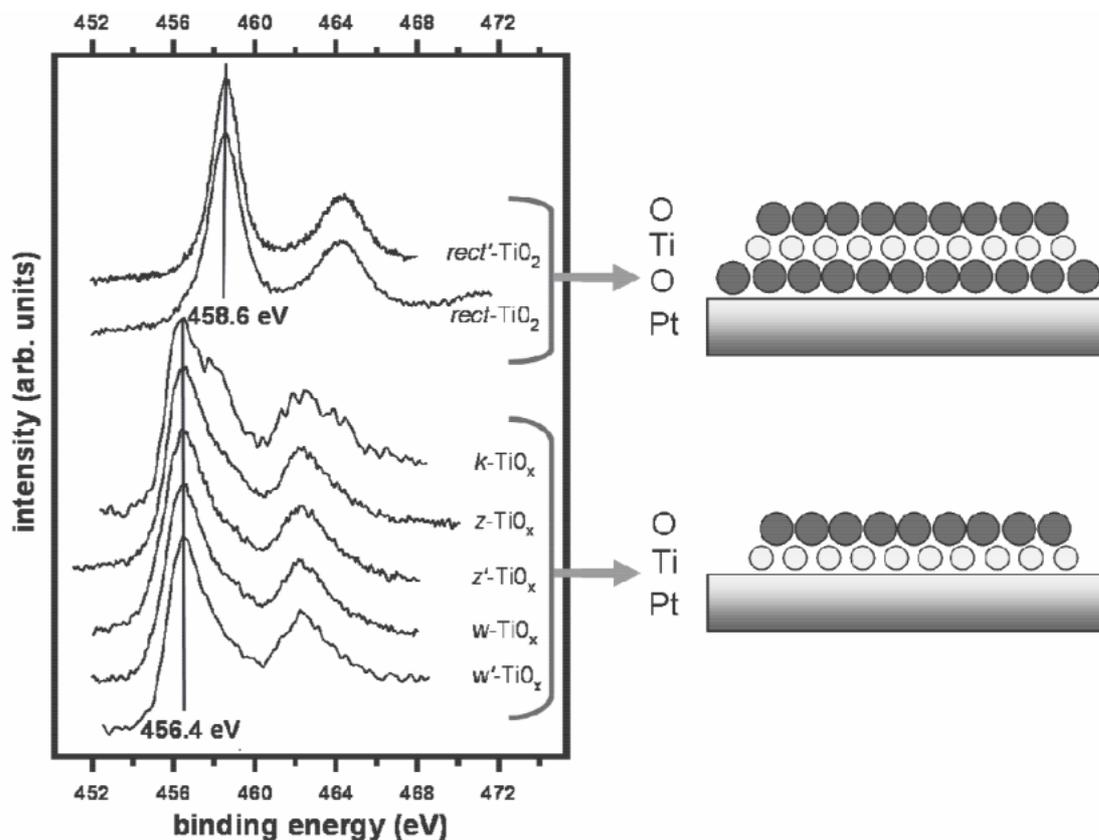
**Figura II.3.** Spettri XPS ottenuti mediante radiazione di sincrotrone ( $h\nu= 650$  eV) delle fasi  $TiO_x/Pt(111)$  indagate [11]



**Figura II.4.** BE dei picchi  $Ti2p_{3/2}$  da dati di letteratura [12]

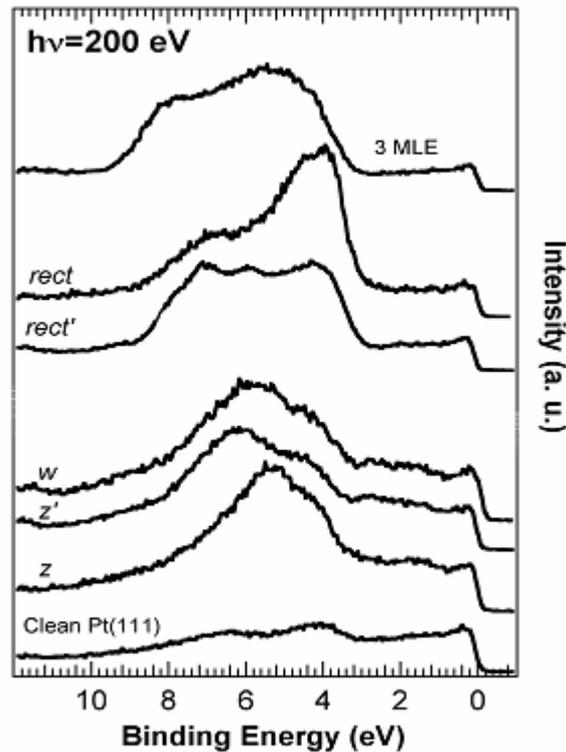
Essendo quindi incerta un’assegnazione in base allo stato di ossidazione, le due componenti XPS sono state associate a due differenti situazioni strutturali: la componente a 456.4 eV è stata assegnata agli atomi di titanio situati all’interfaccia con il substrato; mentre la componente a 458.6 eV si riferisce agli atomi di titanio compresi fra due strati di ossigeno in un impilamento O-Ti-O (di fatto in coordinazione ottaedrica). Queste assegnazioni sono in accordo con alcune misure XPD eseguite sulle varie fasi. Assumendo questa ipotesi, tutte le fasi, eccetto le due ottenute in condizioni

di trattamento termico molto ossidanti ( $rect-TiO_x$  e  $rect'-TiO_x$ ), sono dei *bilayer* dove il Ti è all'interfaccia con il substrato (figura II.5).



**Figura II.5.** Spettri XPS sperimentali di picchi  $Ti2p_{3/2}$ : la componente a 456.4 eV ( $k, z, z', w, w'$ ) è associata ad un impilamento  $Pt/Ti/O$ , mentre quella a 458.6 eV ( $rect, rect'$ ) è definita secondo un impilamento  $Pt/O/Ti/O$

La caratterizzazione chimica delle diverse fasi di  $TiO_x$  è stata realizzata anche attraverso analisi UPS, sia con radiazione convenzionale, che con radiazione di sincrotrone [11]. Grazie agli spettri (figura II.6) ottenuti con fotoni di energia pari a 200 eV (in modo da minimizzare il contributo dovuto al substrato di Pt (111)) è stata realizzata una mappatura della banda di valenza delle fasi indagate, da cui è stato possibile ottenere alcune informazioni importanti relative al ruolo del confinamento spaziale (spessore nanometrico) e dell'ibridazione degli orbitali atomici di Ti e O con quelli del substrato di Pt.



**Figura II.6.** Spettri UPS della banda di valenza ottenuti mediante radiazione di sincrotrone ( $h\nu = 200$  eV) delle fasi  $TiO_x/Pt(111)$  indagate [11]

È importante sottolineare, infine, come lo studio di queste fasi sia stato fortemente incentivato ed ampliato grazie a dettagliati modelli a livello atomico, ottenuti attraverso studi teorici basati sul metodo DFT. La validità di tali modelli è stata dimostrata da vari paragoni con i dati sperimentali, attraverso, ad esempio, il calcolo teorico delle immagini STM e delle bande di valenza.

La conseguenza di tutto ciò è stata la possibilità di ricavare informazioni attendibili (difficilmente ottenibili solo da dati sperimentali), sulla stechiometria dei film e sulla loro difettualità. Nella seguente tabella sono riportati i dati sulla stechiometria delle fasi per le quali sono disponibili dati definitivi.

<i>Fase</i>	<i>k-TiO<sub>x</sub></i>	<i>z-TiO<sub>x</sub></i>	<i>z'-TiO<sub>x</sub></i>	<i>w-TiO<sub>x</sub></i>	<i>rect-TiO<sub>2</sub></i>	<i>rect'-TiO<sub>2</sub></i>
<i>Stechiometria</i>	$x = 1.5$	$x = 1.33$	$x = 1.2$	$x = 1.2$	$x = 2$	$x = 2$

*Tabella II.1*

Dal momento che il presente lavoro di tesi si è basato sull'utilizzo della fase  $z'$ , nel paragrafo seguente viene riportata una descrizione più dettagliata di tale fase.

### II.3.1 Film ultrasottile $z'$ - $TiO_x/Pt$ (111)

Per ricoprimenti di circa  $0.8 \text{ ML}_{\text{eq}}$ , il sistema  $TiO_x/Pt$  (111) mostra due fasi caratterizzate da differenti immagini di diffrazione LEED, ma entrambe riconducibili a strutture STM di tipo zig-zag: le fasi  $z$  e  $z'$ .

In condizioni riducenti (ovvero attraverso *annealing* del campione in UHV a 673 K) si ottiene la fase  $z'$ . Il pattern LEED della fase è rappresentato da una struttura rettangolare commensurata  $(6 \times 3\sqrt{3})R90^\circ$ , con una cella unitaria di dimensioni  $16.6 \times 14.4 \text{ \AA}^2$ . Tale *pattern* tende a mantenersi immutato anche dopo riscaldamenti per un'ora a ca. 1000 K. Ciò dimostra la grandissima stabilità della fase in seguito a trattamenti termici, segno, questo, di un'alta stabilità termodinamica del sistema  $z'$ - $TiO_x/Pt$  (111). In figura II.7 viene riportato il pattern LEED sperimentale della fase  $z'$ : in esso è possibile notare il tipico motivo a “farfalla” della cella rettangolare commensurata  $(6 \times 3\sqrt{3})R90^\circ$ .

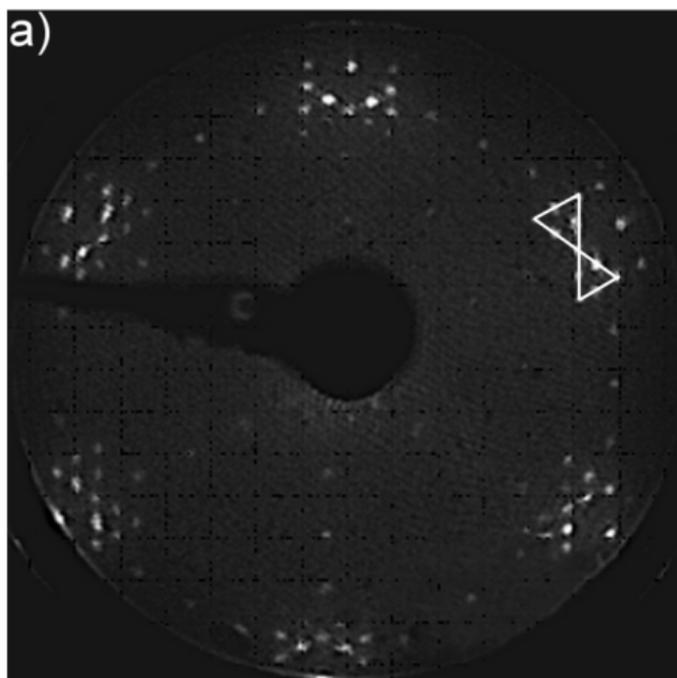
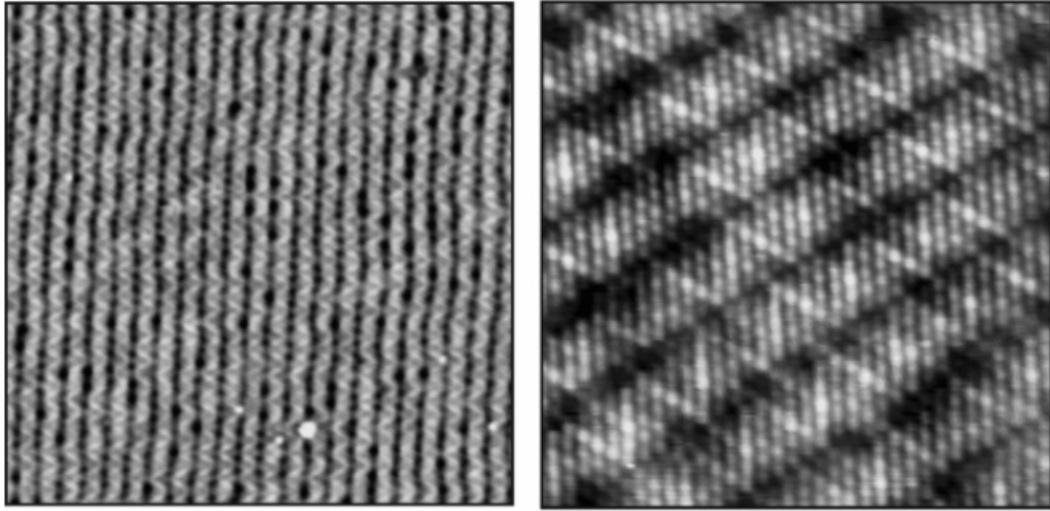


Figura II.7. Pattern LEED della fase  $z'$

Le immagini STM mostrano chiaramente il motivo a zig-zag ed i canali (*trough*) paralleli alla direzione  $[1\bar{1}0]$  di Pt (111), distanziati l'uno dall'altro  $14.4 \text{ \AA}$  (figura II.7). Dal momento che questi canali, indipendentemente dal potenziale applicato, restano sempre scuri in ogni immagine STM, si è desunto che essi rappresentano caratteristiche del sistema topografiche più che elettroniche. Al contrario, le strutture a zig-zag

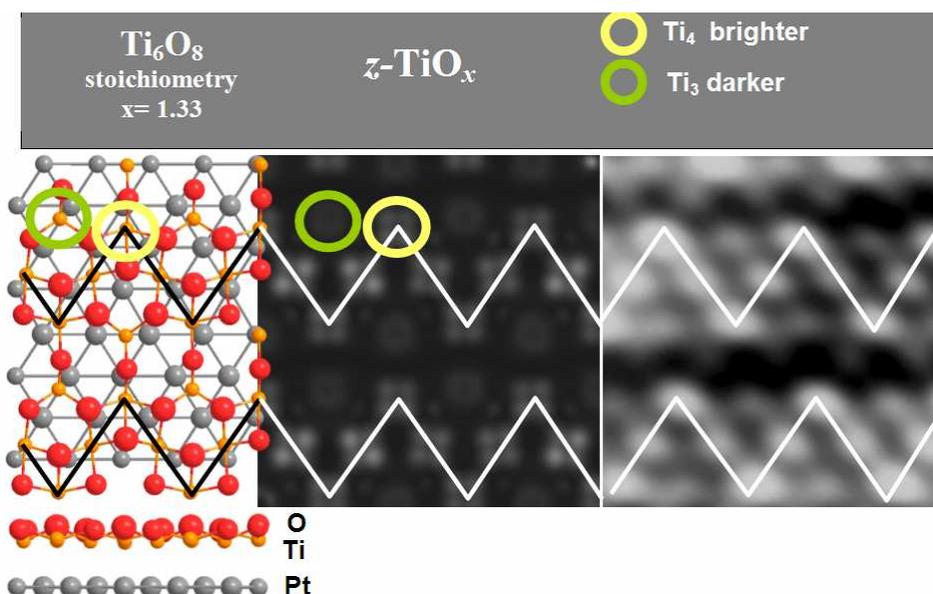
possono diventare chiare o scure in funzione del potenziale e questo può essere riconducibile solo ad una loro natura di tipo elettronico (figura II.8) [12].



**Figura II.8.** Immagini STM a corrente costante su larga scala (a) e ad alta risoluzione (b) della fase  $z'$ - $TiO_x$  [12]

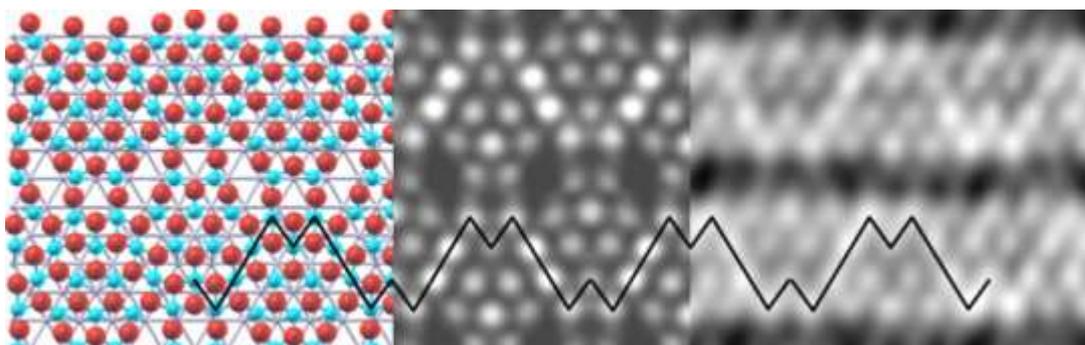
È importante sottolineare come i canali visibili dalle immagini STM siano da ricollegare ad effetti di *mismatch* reticolare tra i reticoli di  $TiO_x$  e Pt. Essendo infatti la fase  $z'$  caratterizzata da un impilamento Pt-Ti-O, l'arrangiamento dello strato di Ti dovrebbe continuare l'impilamento *fcc* del Pt, ma il *mismatch* tra i parametri reticolari di  $TiO_x$  e del Pt induce la creazione di strisce più dense separate da regioni meno dense, originando in questo modo i canali (*trough*).

In base ai risultati di simulazioni DFT di immagini STM (figura II.9), è stato recentemente possibile confermare come il motivo a zig-zag delle fasi  $z$  e  $z'$  sia legato ad effetti elettronici connessi con la presenza di atomi di Ti diversamente coordinati: gli *spot* più chiari sono infatti risultati corrispondere a ioni di Ti tetra-coordinati ( $Ti_4$ ), mentre quelli più scuri a ioni di Ti tri-coordinati ( $Ti_3$ ) [4].



**Figura II.9.** Modello DFT derivato per la fase  $z-TiO_{1.33}/Pt$  (111)[4]

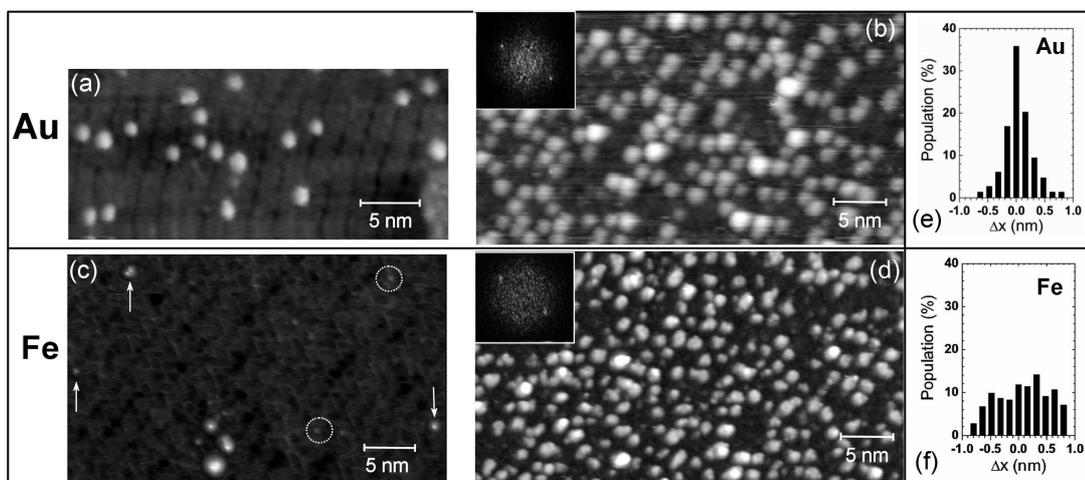
Ulteriori calcoli DFT (figura II.10) hanno anche permesso di dimostrare come i difetti sperimentalmente osservati della fase  $z'$ , siano essenzialmente costituiti da vacanze di Ti o distribuzioni atomiche irregolari all'interno dei canali che, consentendo l'esposizione della superficie libera del substrato di Pt, fungono da ottimi centri di nucleazione per la crescita di NP metalliche (la fase  $z'$  risulta essere infatti un'ottima superficie templante) [13].



**Figura II.10.** Paragone tra l'immagine STM teorica (centro) e sperimentale (destra) della fase  $z'-TiO_x/Pt$  (111). Il modello teorico  $Ti_{24}O_{30} = TiO_{1.25}$  ottenuto mediante ottimizzazione DFT è riportato sulla sinistra [13]

## II.4 Nanoparticelle metalliche deposte sulla fase $z'$ - $TiO_x/Pt(111)$

Un recente studio [14] ha messo in luce, attraverso l'uso della tecnica STM e l'applicazione di calcoli DFT, il comportamento dei metalli nell'adsorbirsi sulla fase  $z'$ - $TiO_x/Pt(111)$ . Fe e Au, usati come metalli prototipo, hanno in particolar modo permesso di scoprire che il comportamento templante della fase  $z'$ - $TiO_x$  nella crescita delle NP metalliche, è fondamentalmente governato dall'affinità verso l'ossigeno delle specie adsorbenti. Metalli che interagiscono debolmente, come ad esempio l'oro, diffondono velocemente e vengono intrappolati nei buchi difettivi presenti lungo i canali (*trough*) tipici della fase, producendo così un arrangiamento omogeneo delle NP in *pattern* spaziali regolari. Al contrario, elementi affini verso l'ossigeno, come ad esempio il ferro, risentono di barriere energetiche di diffusione più alte, adsorbendosi lungo i bordi delle strisce terminate da ossigeno dei motivi a zig-zag della fase e nei buchi presenti lungo i canali. La crescita delle NP di Fe è pertanto controllata da effetti cinetici, con una nucleazione preferenziale meno efficace e quindi con la comparsa di NP con morfologie irregolari (figura II.11).



**Figura II.11.** Dati STM a corrente costante di NP di Au e Fe cresciute per nucleazione sulla fase  $z'$ - $TiO_x$ . a)  $\theta_{Au}=0.08$  ML, b)  $\theta_{Au}=0.35$  ML, c)  $\theta_{Fe}=0.02$  ML, d)  $\theta_{Au}=0.3$  ML. I riquadri a) e c) riportano immagini prese a diverse ricoperture nominali. Si nota che l'aspetto dei canali è piuttosto differente nelle due immagini, il che suggerisce una nucleazione delle NP di Fe lungo tutta la lunghezza dei canali, rendendo quindi difficile la stima del ricoprimento del metallo attraverso STM. I riquadri b) e d) mostrano i dati dopo trasformata di Fourier (FFT): gli spot più chiari rappresentano l'allineamento delle particelle lungo i canali della fase  $z'$ . Il maggior rumore nella trasformata dell'oro è dovuto alla minore qualità dei dati STM. I riquadri e) ed f) mostrano rispettivamente le distribuzioni delle disposizioni delle NP di Au e Fe, nella direzione ortogonale al canale (*trough*)

## Bibliografia

- [1] F.P.Leisenberger, S.Surnev, G.Koller, M.G.Ramsey, F.P.Netzer, *Surface Science*, 2000, **444**, 211;
- [2] A.B.Boffa, H.C.Galloway, P.W.Jacobs, J.J.Benitez, J.D.Batteas, M.Salmeron, A.T.Bell, G.A.Somorjai, *Surface Science*, 1995, **326**, 80;
- [3] F.Sedona, *Tesi di Dottorato*, Università di Padova, 2005;
- [4] G.Barcaro, F.Sedona, A.Fortunelli, G.Granozzi, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 6095;
- [5] O.Dulub, W.Hebenstreit, U.Diebold, *Physical Review Letters*, 2000, **84**, 3646;
- [6] M.Bowker, R.A.Bennett, *Surface Science Studies of Strong Metal-Oxide Interactions on Model Catalysts*, 2005;
- [7] H.Brune, *Surf. Sci. Reports*, 1998, **31**, 121.
- [8] H.J.Freund, *Surf. Sci.* 2002, **500**, 271; W.T.Fallace, B.K.Min, D.W.Goodman, *Topics in Catalysis*, 2005, **34**, 17.
- [9] S.Degen, C.Becker, K.Wandelt, *Faraday Discuss.*, 2004, **125**, 343; N.Berdunov, G.Mariotto, K.Balakrishnan, S.Murphy, I.V.Shvets, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, L287; G.Hamm, C.Becker, C.R.Henry, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 1943; N.Nilius, E.D.L.Rienks, H.P.Rust, H.J.Freund, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 66101;
- [10] Q.-H.Wu, A.Fortunelli, G.Granozzi, Preparation, Characterization and Structure of Ti and Al Ultrathin Oxide Film On Metals, *International Review in Physical Chemistry*, 2009, in stampa;
- [11] P.Finetti, F.Sedona, G.A.Rizzi, U.Mick, F.Sutara, M.Svec, V.Matolin, K.Schierbaum, G.Granozzi, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 869;
- [12] F.Sedona, G.A.Rizzi, S.Agnoli, F.X.Llabrés i Xamena, A.Papageorgiou, D.Ostermann, M.Sambi, P.Finetti, K.Schierbaum, G.Granozzi, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 24411;
- [13] F.Sedona, G.Granozzi, G.Barcaro, A.Fortunelli, *Physical Review B*, 2008, **77**, 115417;
- [14] E.Cavaliere, I.Kholmanov, L.Gavioli, F.Sedona, S.Agnoli, G.Granozzi, G.Barcaro, A.Fortunelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, in stampa.

# Capitolo III

## Metodologia sperimentale

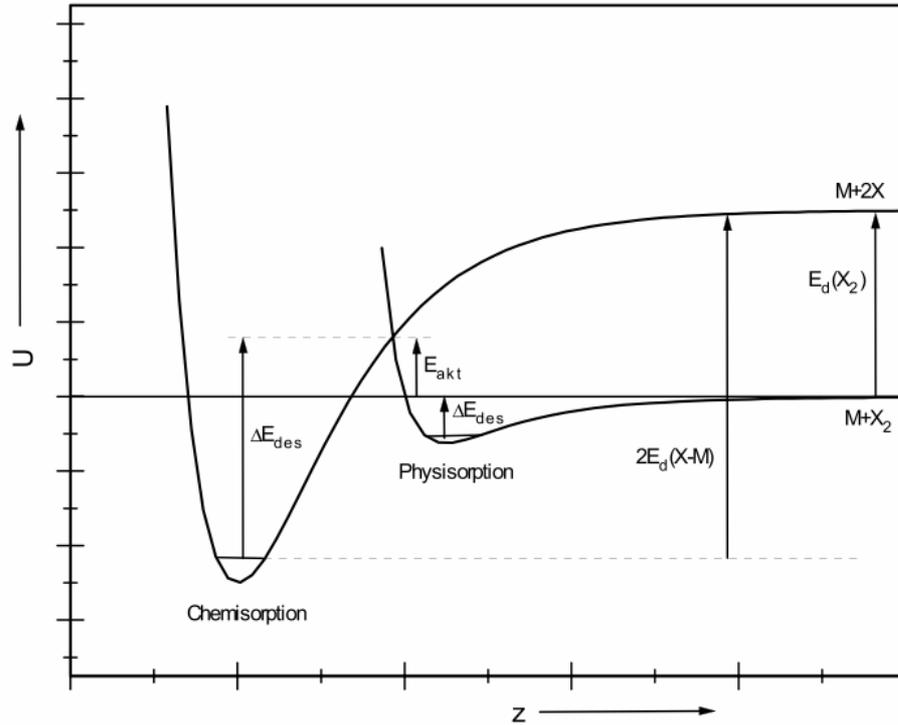
In questo capitolo verranno illustrati i principi delle tecniche sperimentali adoperate per condurre il presente lavoro di tesi (TPD, XPS e LEED). Particolare enfasi verrà data alla tecnica TPD, vista l'importanza assunta per il lavoro svolto. Un certo grado di dettaglio verrà riservato anche alla tecnica XPS, soprattutto per quanto riguarda le equazioni fondamentali per la trattazione dell'esperimento di spettroscopia fotoelettronica risolta in angolo, usato per la calibrazione dell'evaporatore di ferro. Alla tecnica LEED, di rilevanza inferiore nell'ambito di questa tesi, verrà dato invece minore spazio.

### III.1 *Thermal Programmed Desorption* (TPD) [1]

La tecnica di *Thermal Programmed Desorption* (TPD) rappresenta un importante metodo per la determinazione di parametri cinetici e termodinamici di processi di desorbimento. Generalmente il campione viene riscaldato in maniera controllata utilizzando una rampa di temperatura  $\beta(t) = dT/dt$ , dove la temperatura T è una funzione lineare del tempo. Le pressioni parziali degli atomi e delle molecole che desorbono dalla superficie sono misurate con uno spettrometro di massa. Quando gli esperimenti vengono condotti utilizzando delle superfici di cristalli singoli a orientazione nota in una camera da ultra-alto-vuoto (UHV), tale tecnica prende il nome di *Thermal Desorption Spectroscopy* (TDS).

### III.1.1 Il processo di fisisorbimento e chemisorbimento

Il processo di adsorbimento ha luogo quando l'energia di interazione attrattiva tra una particella (in fase gassosa) e la superficie è abbastanza forte da superare l'effetto di disordine termico dovuto alla temperatura. Se l'interazione coinvolge deboli forze intermolecolari (forze di Van der Waals) il processo prende il nome di fisisorbimento. In questo caso l'adsorbimento è esotermico e l'energia rilasciata,  $\Delta H_{\text{ads}}$ , è bassa, tipicamente al di sotto dei 50 KJ/mol. Il fisisorbimento è quindi favorito alle basse temperature ed è non specifico, ossia qualsiasi atomo o molecola può essere adsorbita su qualsiasi superficie sotto appropriate condizioni sperimentali (temperatura e pressione). Se invece l'adsorbimento è caratterizzato da interazioni dello stesso ordine di grandezza di quello dei legami chimici, si parla di chemisorbimento. Quest'ultimo garantisce la formazione di un vero legame chimico tra la superficie e le molecole adsorbite ed i valori di energia sono generalmente superiori ai 50 KJ/mol. I legami che si formano con il substrato possono essere ionici o covalenti e questo, a differenza del fisisorbimento, comporta un alto grado di specificità nell'interazione tra differenti substrati ed adsorbati. Come il fisisorbimento, però, anche il chemisorbimento è un processo esotermico, dal momento che la perdita di gradi di libertà traslazionali e rotazionali aumenta l'ordine del sistema ( $\Delta S < 0$ ), comportando una variazione di entalpia negativa ( $\Delta H < 0$ ) affinché il processo risulti essere spontaneo. Anche il chemisorbimento, quindi, risulta essere favorito alle basse temperature e spesso è un processo attivato. Inoltre, in seguito ad un processo di chemisorbimento, si può avere un indebolimento dei legami intramolecolari che talvolta porta alla dissociazione della molecola che viene adsorbita. Un esempio importante di chemisorbimento dissociativo attivato è l'adsorbimento della molecola di ossigeno sulla maggior parte delle superfici metalliche a temperatura ambiente. Nella figura sottostante è riassunta in modo schematico la sequenza di eventi che porta al chemisorbimento di  $O_2$  su di una superficie.



**Figura III.1.** Diagramma dell'energia potenziale per un adsorbimento dissociativo attivato di una molecola  $X_2$  che si avvicina alla superficie del substrato lungo una traiettoria  $z$ . Il potenziale relativo al processo di fisisorbimento è del tipo Lennard-Jones, mentre quello relativo al processo di chemisorbimento è il potenziale di Morse [1]

### III.1.2 Il calore di adsorbimento

La dipendenza dalla temperatura della pressione parziale di un gas in un processo di equilibrio tra adsorbimento e desorbimento, può essere calcolata attraverso l'equazione di Clausius-Clapeyron. Assumendo che l'equilibrio sia definito da un rapporto costante  $\Theta$  tra il numero  $N_{ads}$  di particelle adsorbite ed il numero  $N_{surf}$  di siti disponibili sulla superficie ( $\Theta$  viene definito come grado di ricopertura della superficie  $\Theta = N_{ads} / N_{surf}$ ), la condizione affinché esso si verifichi corrisponde all'uguaglianza tra il potenziale chimico delle particelle adsorbite e quelle in fase gas:  $d\mu_{ads} = d\mu_{gas}$ . Si ottiene in questo modo la ben nota equazione:

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\Theta} = \frac{q_{isost}}{RT^2}$$

dove  $q_{isost}$  è detto calore di adsorbimento isosterico espresso dal seguente differenziale

$$q_{isost} = \left( \frac{\partial H}{\partial \Theta} \right)_T$$

### III.1.3 Cinetica di adsorbimento e desorbimento

Le isoterme di adsorbimento descrivono la ricopertura di una superficie in funzione della pressione del gas al di sopra del campione. Per la discussione dei fenomeni di adsorbimento/desorbimento, l'isoterma di adsorbimento più importante risulta essere quella di Langmuir, che si basa sulle seguenti assunzioni:

- l'adsorbimento è localizzato, cioè le particelle sono immobili;
- la superficie si considera satura,  $\Theta = 1ML$ , quando tutti i siti di adsorbimento sono occupati;
- le interazioni tra le particelle di adsorbato sono considerate trascurabili.

In questo caso si ottiene per le velocità ( $r$ ) di adsorbimento e desorbimento:

$$r_{ad}(\Theta) = A_n p (1 - \Theta)^n$$

$$r_{des}(\Theta) = B_n \Theta^n \quad (A_n, B_n = \text{cost.}, n = 1, 2)$$

All'equilibrio  $|r_{ad}| = |r_{des}|$  e quindi

$$\Theta_n = \frac{(b_n p)^{1/n}}{1 + (b_n p)^{1/n}} \quad (b_n = b_n(T) = A_n/B_n = \text{cost.}, n = 1, 2)$$

Per  $n = 1$  si ha una cinetica di adsorbimento/desorbimento del primo ordine mentre per  $n = 2$  si ottiene un processo di secondo ordine. Come esempio si può pensare all'adsorbimento dissociativo di una molecola biatomica ed al conseguente desorbimento associativo, come avviene nel caso di  $O_2$  su  $Ag(110)$ , in cui l'adsorbimento è dissociativo a temperatura ambiente ( $n = 2$ ), mentre non lo è ( $n = 1$ ) a 150 K.

### III.1.4 L'equazione di Polanyi -Wigner

Il principio di reversibilità microscopica impone che una reazione passi esattamente attraverso gli stessi stati, indipendentemente dal fatto che il processo avvenga in un senso o in quello opposto. Adsorbimento e desorbimento possono quindi essere descritti dalle stesse equazioni cinetiche. La velocità di desorbimento per un processo di ordine  $n$  viene generalmente scritta come:

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \cdot \Theta^n$$

Se la costante di velocità  $k_n$  può essere descritta da un'equazione di tipo *Arrhenius*:

$k_n = \nu_n(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}(\Theta)}{RT}\right)$ , si arriva all'ottenimento dell'equazione di Polanyi-

Wigner, che definisce l'energia di attivazione per un processo di desorbimento.

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu_n(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}(\Theta)}{RT}\right) \cdot \Theta^n$$

dove:

- $\nu_n(\Theta)$  = fattore di frequenza;
- $\Theta$  = grado di ricoprimento istantaneo;
- $n$  = ordine cinetico del processo di desorbimento;
- $\Delta E_{des}(\Theta)$  = energia di attivazione per il processo di desorbimento;
- $R$  = costante dei gas.

### III.1.5 Applicazioni dell'equazione di Polanyi -Wigner

Possiamo riscrivere l'equazione di Polanyi-Wigner ricordando che  $dt = (1/\beta) \cdot dT$ .

$$-\frac{d\Theta}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot \nu_n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right) \cdot \Theta^n$$

L'equazione così riscritta dimostra che:

- la temperatura di desorbimento dipende dai termini  $\Delta E_{des}$ ,  $\beta$ ,  $\Theta^n$ ;
- la forma del picco di desorbimento dipende dai termini  $\nu_n$ ,  $\beta$ ,  $n$ ;
- l'area sottostante il picco di desorbimento dipende dal termine  $\Theta$ .

Nel caso in cui si abbia:

- $n = 0$ , ovvero cinetica di ordine zero (in presenza di strati spessi *-multilayer-* quando la quantità di molecole è quasi infinita), l'equazione diventa:

$$-\frac{d\Theta}{dT} = \frac{\nu_0}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right)$$

- $n = 1$ , ovvero cinetica del primo ordine (molecolare) ( $A_{(ads)} \xrightarrow{\Delta} A_{(g)}$ ), l'equazione diventa:

$$-\frac{d\Theta}{dT} = \frac{\nu_1}{\beta} \cdot \Theta \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right)$$

- $n = 2$ , ovvero cinetica del secondo ordine (per ricombinazione di due frammenti) ( $A_{(ads)} + B_{(ads)} \xrightarrow{\Delta} AB_{(ads)} \xrightarrow{\Delta} AB_{(gas)}$ ), l'equazione diventa:

$$-\frac{d\Theta}{dT} = \frac{\nu_2}{\beta} \cdot \Theta^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right)$$

Supponiamo ora di registrare una serie di spettri a ricopertura costante (quindi con  $\nu_n$  e con  $\Delta E_{des}$  indipendenti da  $\Theta$ ), ma utilizzando velocità di riscaldamento  $\beta$  diverse. La temperatura alla quale si ha il massimo del picco di desorbimento può essere ricavata immediatamente da ciascuno spettro. Un grafico del valore di  $\ln(T_{max}^2 / \beta)$  in funzione di  $1/T_{max}$  permette di ottenere il valore dell'energia di attivazione. Infatti, tenendo presente che in corrispondenza del massimo si ha  $0 = \frac{d^2\Theta}{dT^2} \Big|_{T_{max}}$ , dopo alcuni passaggi matematici si ottiene che:

$$\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}^2} = \frac{n\nu_n \cdot \Theta_{T_{max}}^{n-1}}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}}\right)$$

### III.1.6 Analisi dei dati secondo Redhead

Nel caso in cui il processo di desorbimento segua una cinetica del primo ordine è possibile ricavare il  $\Delta E_{des}$  dall'espressione:

$$\Delta E_{des} = RT_{max} \left( \ln \frac{\nu_1 T_{max}}{\beta} - \ln \frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}} \right)$$

Il secondo termine in parentesi è trascurabile rispetto al primo ed è stato stimato (Redhead) pari a  $\ln(\Delta E_{des}/RT_{max}) = 3.64$ . L'errore introdotto con questa approssimazione è inferiore al 1.5% se  $10^8 < \nu_1/\beta < 10^{14} \text{ K}^{-1}$ . Il valore assunto per  $\nu_1$  è in genere  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

### III.2 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X si basa sull'effetto fotoelettrico: una radiazione nel campo X ( $10^{-12} \leq \lambda \leq 10^{-8} m$ ) colpisce una superficie solida [2] provocando l'emissione di elettroni verso l'esterno (fotoelettroni). Nella sua configurazione più semplice uno spettrometro XPS è costituito da una sorgente di radiazione primaria (solitamente prodotta per interazione tra elettroni che vengono emessi da un catodo e sono accelerati verso un anodo in Mg o Al), un portacampione ed un analizzatore di elettroni (figura III.2). Al fine di evitare ogni possibile interferenza all'analisi, questi strumenti operano nel campo dell'ultra-alto-vuoto.

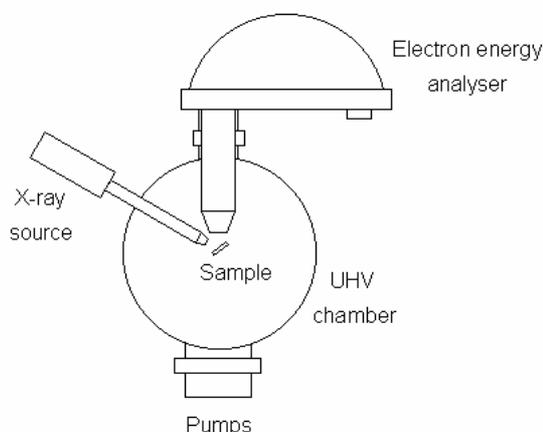


Figura III.2. Rappresentazione schematica di uno spettrometro XPS

I raggi X prodotti dalla sorgente incidono sul campione generando fotoelettroni, ovvero elettroni provenienti dalle *shell* più interne degli atomi, ma anche da quelle di valenza (figura III.3).

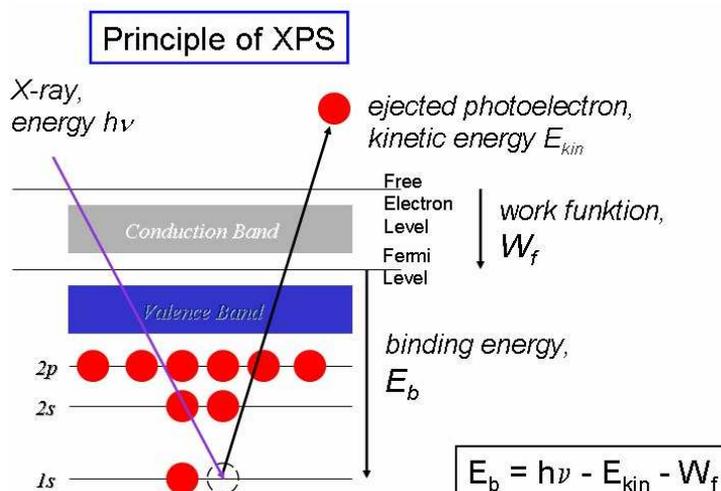
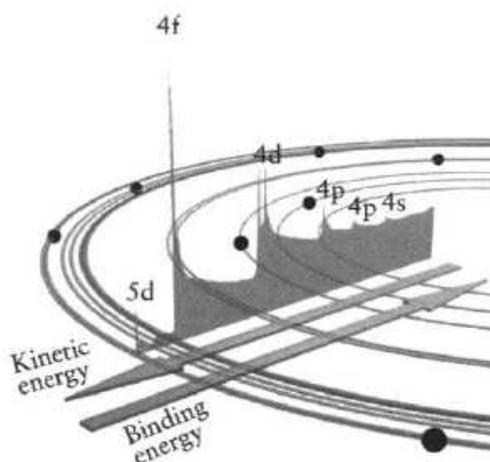


Figura III.3. Il processo di fotoemissione: il fotone incidente espelle un elettrone dal guscio 1s

L'analizzatore consente di discriminare l'energia cinetica associata a questi elettroni, fornendo come output uno spettro che riporta l'intensità del segnale (numero di elettroni conteggiati al secondo) contro l'energia cinetica posseduta dagli elettroni stessi. Tale energia dipende dall'energia dei fotoni incidenti (radiazioni primaria,  $E = h \cdot \nu$ ) e dall'energia di legame degli elettroni all'atomo (*Binding Energy*, BE). È possibile mettere in relazione queste grandezze attraverso la formula (vedi anche figura III.3):

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

dove  $\phi$  rappresenta la funzione lavoro dello spettrometro ( $W_f$  in figura III.3). Dal momento che durante un esperimento XPS tutte le grandezze del membro di destra sono conosciute, è possibile risalire all'energia di legame dell'elettrone. Tramite uno spettro XPS (vedi figura III.4) è quindi possibile ricavare la struttura elettronica di un solido, dalla banda di valenza fino agli elettroni più interni.



**Figura III.4.** Esempio di spettro XPS

Il destino degli elettroni in seguito all'interazione del solido con i fotoni X è vario: può succedere che gli elettroni vengano eccitati ed emessi senza perdite di energia dando i picchi caratteristici (elastici), oppure alcuni, subendo diffusione anelastica e rilasciando parte dell'energia ceduta dal fotone incidente sotto forma di calore, possono contribuire a formare il fondo dello spettro. La BE viene influenzata in modo sensibile dallo stato di ossidazione dell'elemento: ad elevati stati di ossidazione risulterà più difficile estrarre un elettrone e questo si traduce in un aumento della BE.

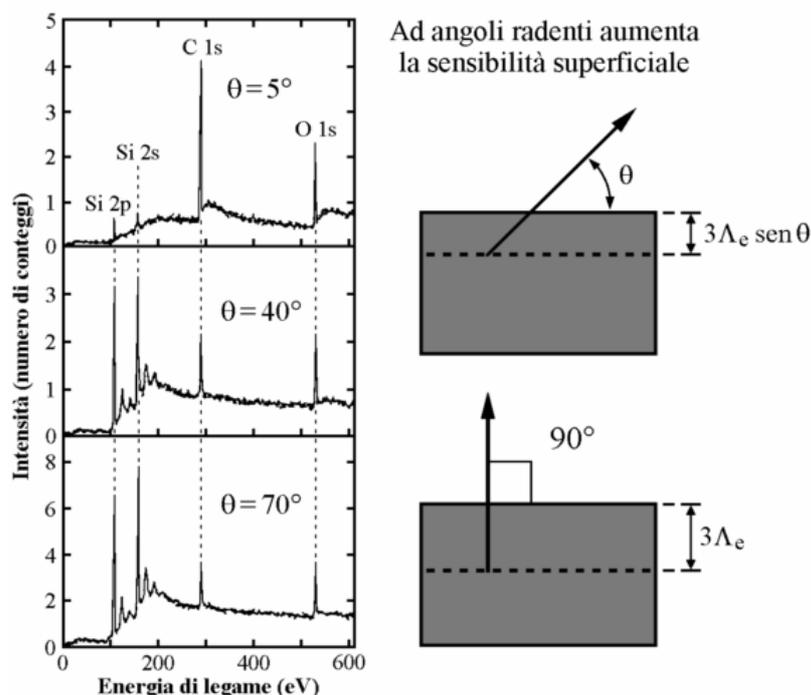
La profondità di campionamento dipende dall'energia cinetica degli elettroni emessi, da cui a sua volta dipende la lunghezza di attenuazione anelastica, legata al cammino libero medio dell'elettrone. Poiché l'intensità di un segnale XPS (e quindi degli elettroni emessi) varia esponenzialmente secondo la relazione

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-z}{\Lambda_e \cdot \sin\theta}\right),$$

con  $z/\sin\theta$  pari alla distanza percorsa dall'elettrone e  $\Lambda_e$  alla

lunghezza di attenuazione anelastica, è possibile dimostrare che il 65% del segnale arriva da una distanza minore di  $\Lambda_e$ , l'85% da una distanza minore di  $2\Lambda_e$  e il 95% da una distanza minore di  $3\Lambda_e$ .

È quindi facile capire perché questa tecnica venga considerata molto sensibile per le analisi di superficie: essendo limitata a pochi nm di spessore e venendo eliminato tutto il segnale proveniente dal *bulk*, i dati che si possono ricavare sono inevitabilmente legati alla regione superficiale. Come conseguenza di questo, spostando la direzione del fascio incidente sempre più in radenza rispetto alla superficie del campione, lo spessore sondato diminuisce. Le analisi in radenza vengono quindi utilizzate al fine di conoscere la composizione chimica dei primi strati superficiali del campione (figura III.5).



**Figura III.5.** Dipendenza della profondità verticale campionata dall'angolo tra la direzione d'analisi e la superficie del campione. A sinistra sono riportati gli spettri XPS dei livelli di core: Si2p, Si2s, C1s e O1s, di un campione di Si con un sottile film superficiale ( $\sim 4\text{\AA}$ ) di ossido ed una più esterna contaminazione di carbonio[3]

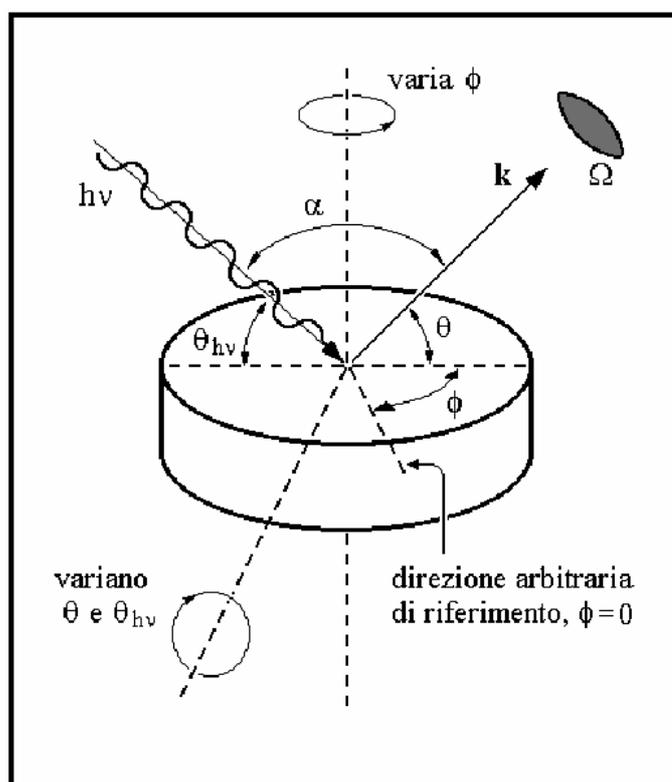
La notazione che viene utilizzata, anche nell'ambito di questo elaborato di tesi, per indicare i picchi XPS, fa uso dei numeri quantici relativi all'orbitale dal quale proviene l'elettrone. Si è soliti esprimerla come  $nl_j$ , dove con  $n$  si indica il numero quantico principale che descrive il livello energetico dell'orbitale ed  $l$  rappresenta il numero quantico secondario o angolare che descrive la geometria dello stesso.

Nel caso di orbitali con momento angolare diverso da zero, i picchi XPS sono generalmente presenti come doppietti. Questo avviene poiché al momento angolare è associato un momento magnetico e questo va ad interagire con il momento magnetico di spin  $m_s$  posseduto dall'elettrone; la somma vettoriale di questi produce un vettore di modulo  $j = |l + s|$ . Il numero  $j$  compare come pedice nel simbolo che descrive il picco fotoelettronico. Quindi, ad esempio, per un orbitale  $p$  si potranno avere due valori di  $j$ :  $1/2$  dato da  $(l - s)$  e  $3/2$  dato da  $(l + s)$ . Il picco si presenterà come un doppietto con le componenti separate da una differenza di energia dovuta all'accoppiamento spin-orbita e un rapporto fisso di intensità dato da  $(2j + 1)$ .

### III.2.1 Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ARXPS) [3]

Le analisi dell'andamento dell'intensità dei picchi XPS al variare dell'angolo di rilevazione costituiscono un potente mezzo di indagine strutturale del campione analizzato. Tale angolo può essere variato muovendo il campione secondo due modalità, come illustrato in figura III.6:

1. si tiene fisso l'angolo polare  $\theta$  e si varia l'angolo azimutale  $\phi$  eseguendo una scansione azimutale;
2. oppure si tiene fisso l'angolo azimutale  $\phi$  e si varia l'angolo polare  $\theta$  eseguendo quindi una scansione polare.



**Figura III.6.** Tipica geometria per eseguire esperimenti di analisi risolte in angolo dei fotoelettroni: vengono definiti l'angolo azimutale  $\phi$ , l'angolo polare  $\theta$ , la direzione di incidenza del fotone  $h\nu$ , la direzione di fotoemissione  $k$ , l'angolo  $\alpha$  tra le due direzioni e l'ampiezza finita data dall'angolo solido  $\Omega$  dell'analizzatore elettrostatico [3]

Se la modulazione del segnale fotoelettronico registrata variando l'angolo  $\theta$  o  $\phi$  non è dovuta ad effetti di diffrazione di fotoelettroni, è possibile determinare un profilo di distribuzione dei vari elementi presenti nel campione. In questo caso possono essere utilizzate diverse teorie per l'interpretazione dei dati. Quella qui discussa assume una particolare rilevanza nell'ambito dello studio della crescita di film sottili e ultrasottili ed

inoltre permette la determinazione dello spessore dei film stessi e la caratterizzazione della loro modalità di crescita. Tale tecnica è definita genericamente come ARXPS (*Angle Resolved XPS*).

In generale, l'intensità  $N_k$  di un picco fotoelettronico (ossia, come detto sopra, il numero di conteggi registrati dal rivelatore nell'unità di tempo in un dato intervallo di energia) può essere calcolata integrando le intensità differenziali  $dN_k$  originate nei vari elementi di volume del campione in esame; ognuna di queste intensità differenziali può essere scritta come il seguente prodotto, dove  $x, y, z$  indicano la posizione all'interno del campione:

$$dN_k = \left[ \begin{array}{l} \text{Flusso di} \\ \text{raggi X} \\ \text{in } x, y, z \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{l} \text{Numero di atomi} \\ \text{(o molecole)} \\ \text{in } x, y, z \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{l} \text{Angolo di accettazione} \\ \text{solido dell' analizzatore} \\ \text{elettronico in } x, y, z \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{l} \text{Sezione d'urto} \\ \text{differenziale per} \\ \text{il sottoguscio } k \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{l} \text{Frazione di elettroni che} \\ \text{arrivano alla superficie} \\ \text{senza perdere energia} \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{l} \text{Efficienza di} \\ \text{rivelazione} \\ \text{strumentale} \end{array} \right]$$

L'espressione è del tutto generale e, con qualche assunzione, da essa è possibile ottenere l'equazione per calcolare l'intensità totale  $N_k$  di un picco fotoelettronico generato da un campione solido:

$$dN_k = I_0 \cdot [\rho_k(z) \cdot dx \cdot dy \cdot dz] \cdot \left[ \frac{d\sigma_k}{d\Omega} \cdot \Omega_0(E_k, \theta, x, y) \right] \cdot \left[ \exp\left(\frac{-z}{\Lambda_e(E_k) \cdot \sin\theta}\right) \right] \cdot [D_0(E_k)]$$

dove:

- $I_0$  : intensità del fascio uniforme di raggi X proveniente dalla sorgente (primo termine dell'espressione generale sopra riportata);
- $\rho_k(z) \cdot dx \cdot dy \cdot dz$  : densità atomica dell'elemento analizzato ad una data profondità all'interno del campione, moltiplicata per l'elemento di volume campionato (secondo termine dell'espressione generale sopra riportata);
- $\frac{d\sigma_k}{d\Omega} \cdot \Omega_0(E_k, \theta, x, y)$  : probabilità che un fotoelettrone di energia cinetica  $E_k$

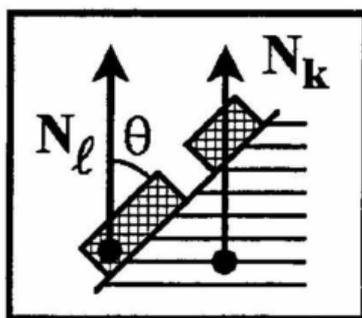
venga emesso entro l'angolo solido di accettazione dell'analizzatore (terzo e quarto termine dell'espressione generale sopra riportata); essa è proporzionale alla sezione d'urto differenziale di fotoemissione mediata su tutto l'angolo

solido ( $\frac{d\sigma_k}{d\Omega}$ , ovvero la probabilità di emissione del fotoelettrone mediata su tutto l'angolo solido), moltiplicata per l'angolo di accettazione ( $\Omega_0$ ), il cui valore dipenderà dalle coordinate x, y, dall'angolo  $\theta$  e dall'energia dell'elettrone;

- $\exp\left(\frac{-z}{\Lambda_e(E_k) \cdot \sin\theta}\right)$  : frazione di elettroni che arrivano alla superficie senza perdere energia ( $I/I_0$ ), (quinto termine dell'espressione generale sopra riportata), dove  $\Lambda_e$  rappresenta la lunghezza di attenuazione media anelastica degli elettroni, funzione dell'energia cinetica degli stessi ( $E_k$ );
- $D_0(E_k)$  : efficienza del rivelatore, funzione dell'energia cinetica del fotoelettrone (sesto termine dell'espressione generale sopra riportata).

Questa è la formula dell'intensità del picco fotoelettronico generata in un'unità di volume; per conoscerne l'intensità totale, va integrata su tutto il volume analizzato.

Nel caso generico di un substrato coperto per una frazione da isole di film uniforme di spessore  $t$  (quello da noi considerato per la calibrazione dell'evaporatore di ferro), (figura III.7),



**Figura III.7.** Rappresentazione schematica del caso generico considerato per la calibrazione dell'evaporatore di ferro [3]

il segnale proveniente dal substrato sarà rappresentabile attraverso la seguente espressione:

$$N_k(\theta) = N_k^\infty \left[ (1 - \gamma) + \gamma \exp\left(\frac{-t}{\Lambda_e(E_k) \cdot \sin\theta}\right) \right]$$

dove  $\gamma$  rappresenta il segnale dal substrato ricoperto dalle isole di film uniforme di spessore  $t$ , mentre  $(1 - \gamma)$  il segnale dal substrato libero, non ricoperto quindi da alcuna isola di film di spessore  $t$ .  $N_k^\infty$  rappresenta il segnale da un substrato infinito.  $\Lambda_e'$  tiene invece conto, nell'esponenziale, del fatto che il materiale che causa l'attenuazione è quello del film (da qui l'utilizzo dell'apice).

Il segnale proveniente dal film avrà invece un'intensità pari a quella del caso in cui un film uniforme di spessore  $t$  ricopre completamente un substrato, ma ovviamente conterà per una frazione pari a  $\gamma$ :

$$N_f(\theta) = \gamma N_f^\infty \left[ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\Lambda_e'(E_f) \cdot \text{sen}\theta}\right) \right]$$

$\Lambda_e'$  tiene conto del fatto che il materiale che causa l'attenuazione è quello del film (da qui di nuovo l'utilizzo dell'apice); la sua dipendenza non è però dall'energia cinetica degli elettroni che provengono dal substrato ( $E_k$ ), ma da quella degli elettroni provenienti dal film ( $E_f$ ).

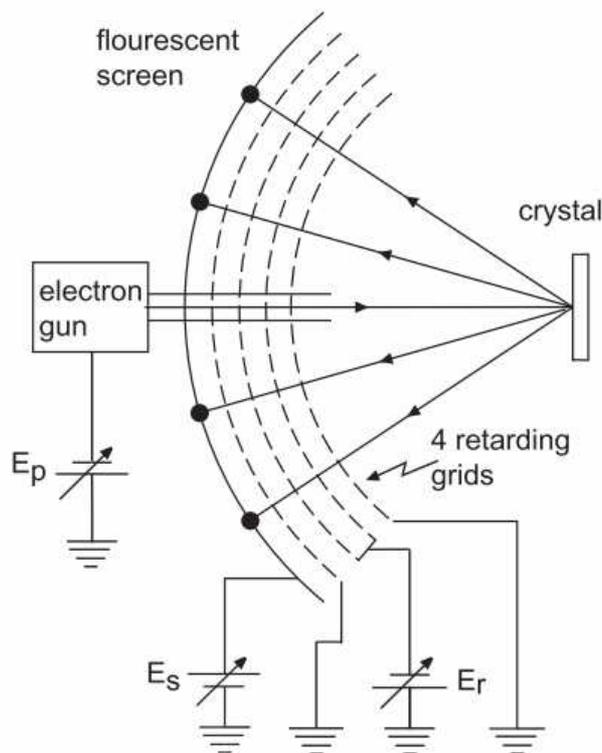
Per cui il rapporto tra i due segnali  $R(\theta)$  sarà:

$$R = \frac{N_f(\theta)}{N_k(\theta)} = \frac{N_f^\infty}{N_k^\infty} * \gamma \left[ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\Lambda_e'(E_f) \cdot \text{sen}\theta}\right) \right] * \left[ (1 - \gamma) + \gamma \exp\left(\frac{-t}{\Lambda_e'(E_k) \cdot \text{sen}\theta}\right) \right]^{-1}$$

È possibile riprodurre l'andamento sperimentale di  $R(\theta)$  su  $\text{sen}(\theta)$  utilizzando questa equazione, dove i parametri  $t$  e  $\gamma$  vengono variati in una procedura di *fitting*. Attraverso tale procedura vengono quindi ricavati tali valori ed è possibile determinare se si è di fronte ad un tipo di crescita strato su strato o ad isole. Il valore di  $t$ , in particolar modo, risulta importante dal momento che fornisce lo spessore del film deposto e quindi consente la calibrazione dell'evaporatore di ferro.

### III.3 Low Energy Electron Diffraction (LEED)

La diffrazione di elettroni a bassa energia si basa sul comportamento ondulatorio di un fascio primario di elettroni a bassa energia (20-500 eV), le cui lunghezze d'onda corrispondenti variano da 0.5 a 2.0 Å [4]. Interagendo quindi con un reticolo cristallino che possieda distanze interatomiche paragonabili a queste lunghezze d'onda, gli elettroni vengono diffratti e le immagini che si ottengono sono degli *spot* di diffrazione che coincidono con i punti del reticolo reciproco. Dall'analisi di questi *spot*, analogamente a quanto si fa in esperimenti di diffrazione di raggi X, è possibile risalire al reticolo reale e quindi alla geometria della superficie. I valori di cammino libero medio degli elettroni sono bassi, come visto per l'XPS, e solitamente non raggiungono i 10 Å. Per questo motivo, gli elettroni analizzano solamente gli strati atomici superficiali, rendendo questa tecnica sensibile ad un'analisi delle superfici e quindi più adatta, rispetto alla classica diffrazione dei raggi X, allo studio e alla caratterizzazione delle stesse.

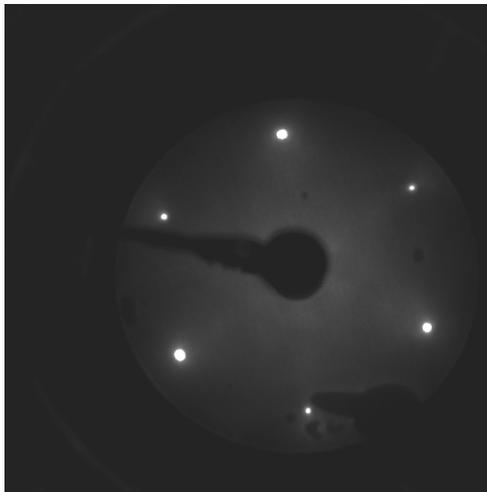


**Figura III.8.** Schema esemplificativo di un sistema LEED in “rear view”

Il campione viene illuminato dal fascio di elettroni emessi per effetto termoionico da un filamento posto dietro lo schermo fluorescente. Questi elettroni sono accelerati fino a raggiungere l'energia desiderata (figura III.8). Essi vengono diffratti dalla

superficie secondo precisi angoli e vanno a collidere con un soppressore costituito da una sequenza di griglie soggette a potenziale variabile che ne seleziona l'energia. La corsa degli elettroni che superano il soppressore termina sullo schermo fluorescente di forma emisferica che circonda il campione. Incidendo in determinati punti dello schermo a seconda del tipo di reticolo dal quale sono stati diffratti, gli elettroni provocano luminescenza in corrispondenza dei punti di diffrazione. La configurazione di figura III.8 (la stessa adoperata nelle esperienze di questo elaborato) consente così di osservare gli *spot* di diffrazione su di una finestra posta sul retro dello strumento (da qui il termine *rear view* LEED).

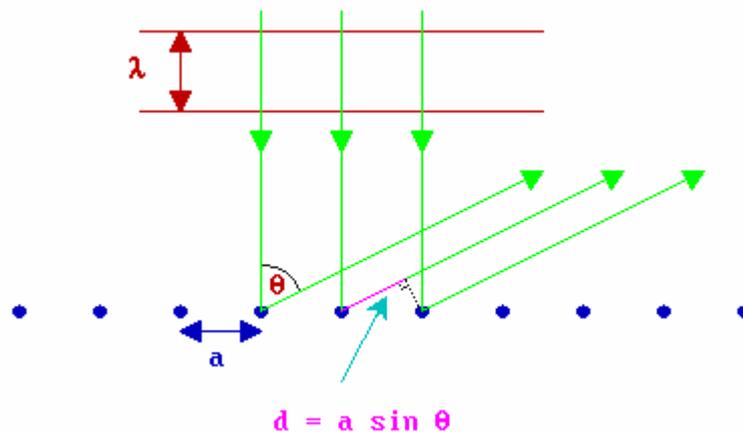
In generale è possibile ottenere informazioni sul grado di ordine superficiale dall'analisi degli *spot* di diffrazione. Se essi sono piccoli, intensi e ben definiti su di un fondo scuro, indicano la presenza di domini ordinati estesi. Al contrario, se gli *spot* sono presenti su di un fondo chiaro, ciò è indice di diffusione in qualsiasi direzione e quindi di presenza di un reticolo disordinato. Le macchie luminose corrispondono, per ciascun valore dell'energia del fascio incidente, alle direzioni che soddisfano le condizioni di interferenza costruttiva.



**Figura III.9.** Pattern LEED relativo ad un cristallo singolo di Pt (111) preso a 50 eV

Nell'esempio di *pattern* LEED riportato in figura III.9 si possono osservare gli spot di diffrazione presi a 50 eV, relativi alla superficie del cristallo singolo di Pt (111) utilizzato in questo lavoro.

In figura III.10 viene riportato il caso di una catena monodimensionale di atomi separati periodicamente da una distanza pari ad  $a$  (esempio di problema a simmetria monodimensionale) e investiti da elettroni di una definita lunghezza d'onda  $\lambda$ .



**Figura III.10.** Rappresentazione schematica di diffrazione da una fila monodimensionale di atomi separati da una distanza periodica  $a$

Affinché si possa verificare una condizione di interferenza costruttiva tra le onde diffuse, esse devono sommarsi anziché cancellarsi. Le onde devono quindi essere in fase e la differenza spaziale tra i loro fronti d'onda deve contenere un numero intero di lunghezze d'onda.

In termini geometrici la condizione di diffrazione viene espressa dalla formula (Bragg):

$$n\lambda = a \sin \theta$$

dove  $n\lambda$  è un numero intero di onde (con  $n$  pari all'ordine di interferenza) e  $a \sin \theta$  è la proiezione della distanza interatomica lungo la direzione di propagazione. In base all'equazione di Bragg, il primo ordine di interferenza si ottiene quando  $\sin \theta = \lambda/a$ . Quindi, noto  $\theta$ , è possibile ricavare facilmente la distanza interatomica  $a$ . Al fine di misurare  $\theta$  il modo più semplice è quello di mettere il campione al centro della curvatura dello schermo LEED in modo tale che la distanza tra lo spot di ordine 0 (coperto dal cannone elettronico) e il primo ordine di diffrazione  $a$  possa essere misurata. Note quindi la distanza  $R$  tra schermo e campione e la distanza  $a^*$  tra gli spot osservata sullo schermo, risulta che  $\sin \theta = a^*/R$ . Il valore di  $a$  si ricava quindi da:

$$a = \frac{R \cdot \lambda}{a^*}$$

**Bibliografia**

- [1] S.L.M.Schroeder, M.Gottfried, *Lecture Notes*, FU Berlin, 2002;
- [2] C.S.Fadley, *Basic Concepts of X-Ray photoelectron Spectroscopy*, in *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*, Ed C.R.Brundle, A.D.Baker (Pergamon Press, 1978);
- [3] C.A.Rizzi, *Spettroscopia Fotoelettronica Risolta in Angolo*, (appunti di lezione);
- [4] C.Davisson, L.H.Germer, *Nature*, 1927, **119**, 558; *Phys. Rev.*, 1927, **29**, 908.



# Capitolo IV

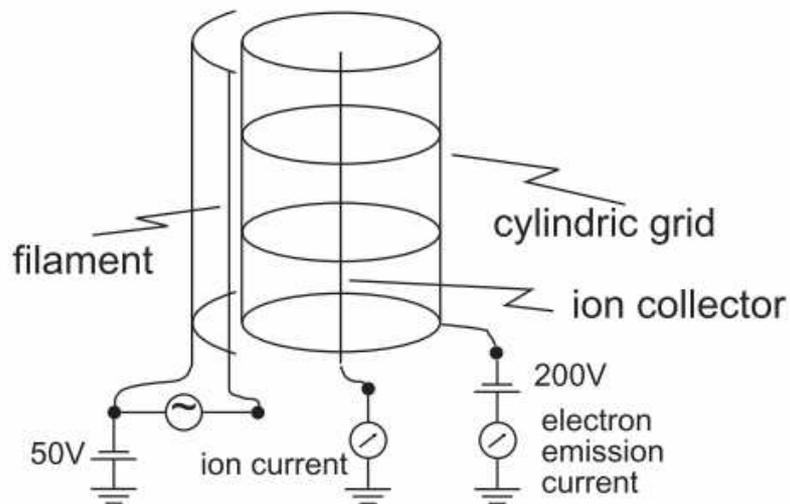
## Strumentazione

### IV.1 L'ultra-alto-vuoto (UHV)

Ogni esperimento di *Surface Science* deve essere realizzato in presenza di ultra-alto-vuoto, ovvero deve essere condotto in pressioni nell'ordine di  $10^{-6}$  Pa [1]. Solo pressioni così basse garantiscono infatti che la superficie del campione da analizzare resti pulita per un tempo sufficientemente lungo da consentire lo svolgimento di alcuni esperimenti.

L'ottenimento di tali condizioni di UHV richiede due stadi di pompaggio. In un primo stadio una pompa rotativa ad olio o a membrana viene utilizzata per raggiungere gradi di vuoto nell'ordine del Pascal, quindi per rimuovere dalla camera tutto il gas presente fino a che il flusso di molecole risulta essere sostenuto. Il secondo stadio di pompaggio è invece realizzato da una pompa turbomolecolare. Essa è costituita da un rotore funzionante ad elevati regimi e costruito in modo tale da pompare le molecole di gas residue verso il primo stadio e quindi espellerle. Per raggiungere tale condizione sono necessari valori di regime di rotazione che arrivano fino a 80 Krpm. Al fine di ottenere la minima pressione nel minor tempo possibile è necessario procedere quindi al *bakeout*, operazione durante la quale il sistema viene portato a temperature nel *range* 100 - 200 °C per un tempo che varia dalle 12 alle 24 ore. Il calore è funzionale alla rimozione delle impurità (prima tra tutte l'acqua) adsorbite sulle pareti del sistema.

La rilevazione della pressione nella camera da vuoto viene realizzata (come nel nostro caso) da un dispositivo denominato *ion gauge*, posto direttamente all'interno della camera stessa (figura IV.1).

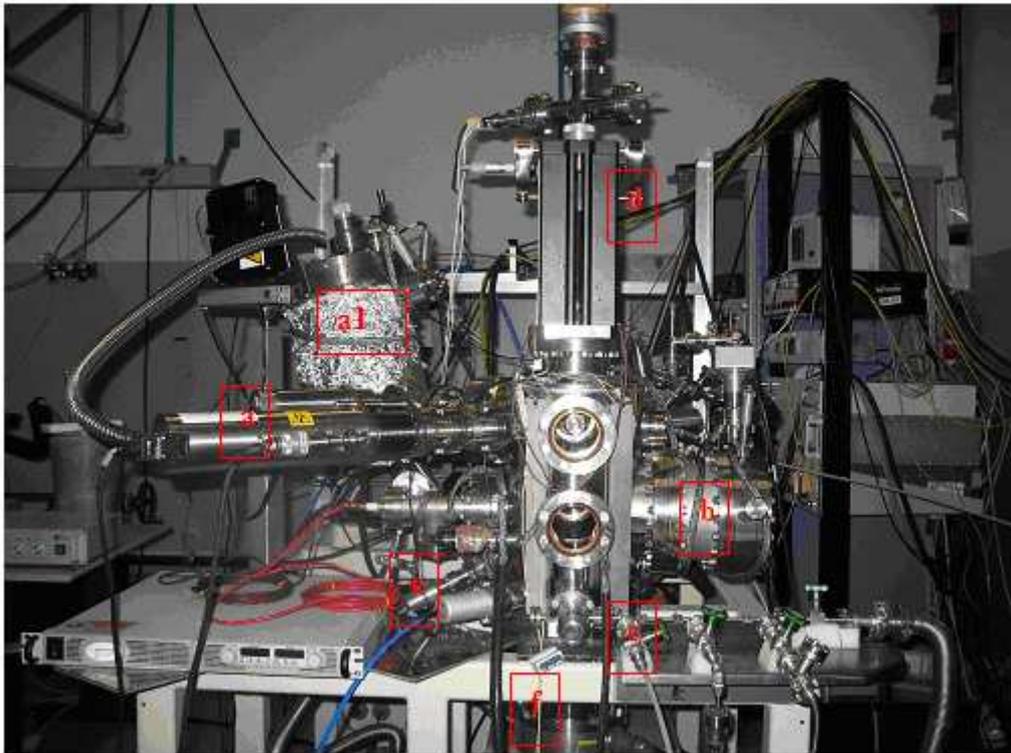


*Figura IV.1. Ion gauge [1]*

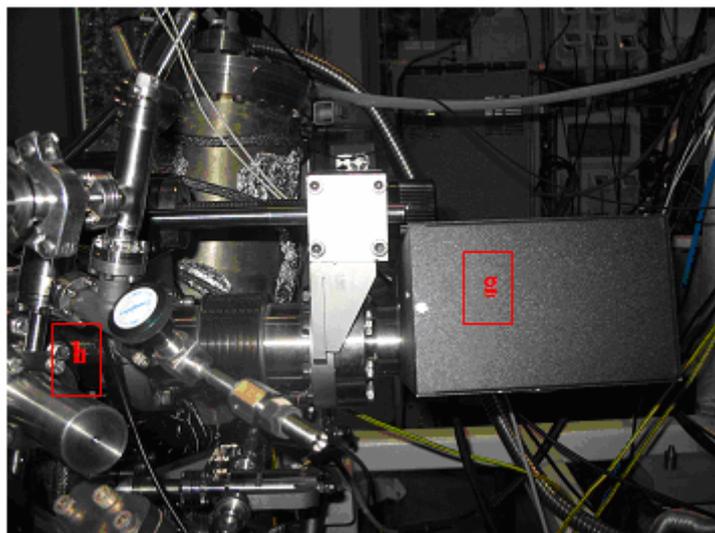
Un filamento emette elettroni che vengono accelerati all'interno di una gabbia cilindrica. In questa gabbia gli elettroni colpiscono le molecole residue presenti nel vuoto ionizzandole e tali ioni vengono raccolti dal filo di materiale conduttore presente all'interno della gabbia stessa. La corrente che attraversa il filo fornisce quindi una misura della pressione che, generalmente, nel caso della *ion gauge* viene misurata in un range compreso tra 1.0 e  $10^{-8}$  Pa.

## IV.2 Descrizione dell'apparecchiatura utilizzata

La strumentazione adoperata nella presente tesi è stata progettata e realizzata nel laboratorio ospitante. Una parte non trascurabile del tempo dedicato al presente lavoro di tesi è stato speso a regolare e testare la strumentazione sviluppata. Nelle figure IV.2 e IV.3 sono riportate alcune immagini della strumentazione.



*Figura IV.2. Immagine frontale dell'apparecchiatura utilizzata*



*Figura IV.3. Particolare relativo allo spettrometro di massa (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS)*

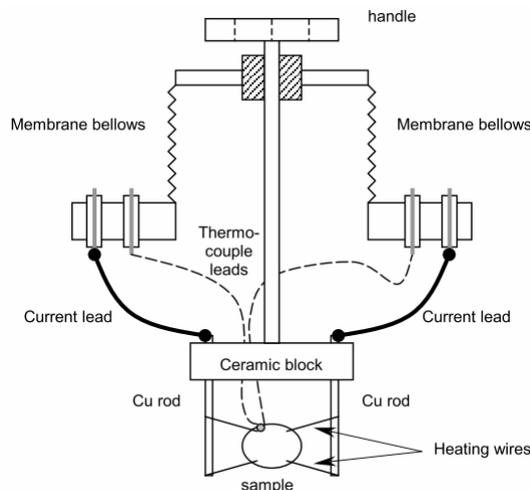
a) **Sorgente di raggi X** Omicron Dar400<sup>®</sup> a doppio anodo (Mg, Al). Potenza massima erogata pari a 300 W; condizioni operative standard utilizzate durante gli esperimenti:  $\Delta V = 15$  KV, corrente di emissione = 20 mA.

a1) **Rivelatore XPS** CLAM2<sup>®</sup> con analizzatore di energia degli elettroni emisferico.

b) **Apparecchio LEED** Omicron Spectaview<sup>®</sup> con energia variabile da 5 eV a 3.5 KeV e filamento in W thoriato.

c) **Gas-line** a 3 entrate regolate da valvole a membrana Swagelock<sup>®</sup> e separata dalla camera UHV attraverso valvola *leak* la cui apertura è controllata tramite rotazione di un rubinetto circolare.

d) **Manipolatore**: esso rappresenta una delle componenti principali della strumentazione dal momento che consente di orientare il campione all'interno della camera con l'ausilio di 3 regolatori di direzione orientati lungo i 3 assi spaziali (x, y, z) e un regolatore dell'angolo (denominato  $\theta$ ). Ciò consente di eseguire tutte le operazioni in genere necessarie durante un esperimento di *Surface Science*: pulizia del campione mediante *sputtering*, registrazione di spettri di desorbimento, esperimenti XPS o LEED. In figura IV.4 viene riportata un'immagine schematica di come il campione viene montato al manipolatore.



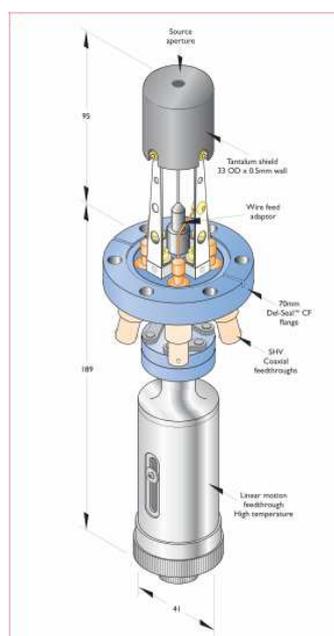
**Figura IV.4.** Illustrazione schematica del montaggio del campione

Il campione viene sorretto da due fili in Ta collegati a due barre in rame, a loro volta messe in contatto con l'esterno tramite fili metallici conduttori che permettono di eseguire varie operazioni sul campione. Una serpentina avvolta lungo i tubi del manipolatore e messa in contatto con le barre in rame tramite saldatura, consente di raffreddare il campione in modo efficiente. L'azoto liquido che viene fatto scorrere all'interno di tale serpentina consente, infatti, di raffreddare il campione sottraendo

calore per mezzo di conduzione attraverso le barre ed i sopraccitati fili. Il riscaldamento avviene invece per effetto Joule facendo passare, sempre attraverso i fili di Ta, una corrente imposta dall'esterno tramite un generatore. Una termocoppia ottenuta collegando due fili di due differenti leghe (Cromel e Alumel) in grado di resistere al calore, consente la lettura della temperatura. I due fili sono connessi ai due supporti laterali in ceramica (*cold junction*) e giungono al campione in un punto (*hot junction*) sul perimetro esterno, in corrispondenza del quale sono saldati assieme. La variazione di temperatura in corrispondenza dell'*hot junction* comporta l'instaurarsi di una differenza di potenziale tra le due giunzioni (effetto Seebeck). Questa  $\Delta V$  viene letta all'esterno e tradotta nella temperatura istantanea del campione secondo una relazione non lineare tra  $\Delta V$  e T.

Il fatto di montare il campione al manipolatore mediante fili risulta essere un parametro fondamentale per il corretto svolgimento delle misure TPD, dal momento che consente di evitare l'impiego di un portacampione. Si presume infatti che il desorbimento di gas da parte dei fili in Ta sia trascurabile e quindi che tutti i gas rilevati dal quadrupolo provengano esclusivamente dal campione.

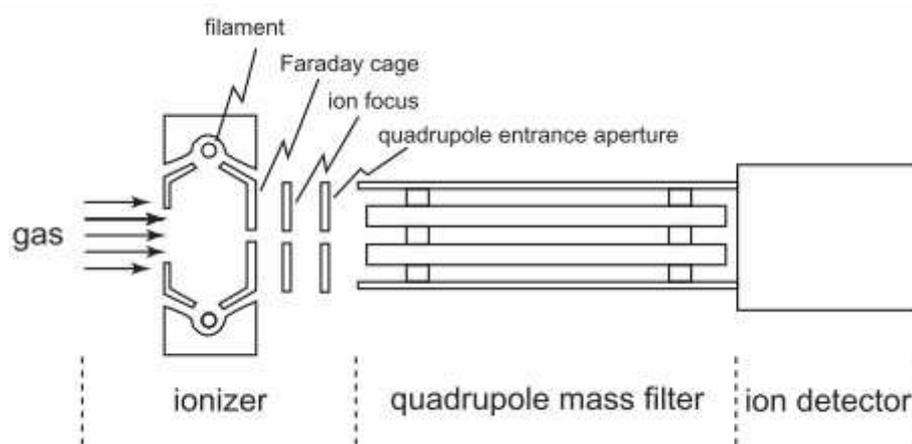
e) **Evaporatore di Fe** Caburn<sup>®</sup> serie MDC modificato in casa. Esso è connesso ad una sorgente di elettroni ad effetto termoionico. Il filamento di Fe da evaporare funge da anodo attraendo così il bombardamento elettronico. Il flusso costante di elettroni scalda la punta del filo fino al suo punto di fusione, formando una sfera liquida molto piccola che in seguito viene evaporata (figura IV.5).



**Figura IV.5.** Rappresentazione schematica dell'evaporatore di Fe utilizzato

**f) Sistema di pompe.** In base a quanto riportato al paragrafo IV.1, sono presenti una pompa Varian<sup>®</sup> a membrana con portata massima di 70 Ls<sup>-1</sup> che garantisce il prepompaggio della camera ed una pompa turbomolecolare Seiko Seiki<sup>®</sup> con portata massima di 400 Ls<sup>-1</sup>. Al primo stadio, viene utilizzata una pompa a membrana anziché una rotativa ad olio, in quanto viene garantita dalla prima una migliore pulizia del vuoto.

**g) Spettrometro di massa (QMS).** Lo spettrometro utilizzato è un quadrupolo Hyden<sup>®</sup> interfacciato al *computer* mediante il *software* MASsoft. Una rappresentazione schematica dello spettrometro utilizzato è riportata in figura IV.6.



**Figura IV.6.** Schema semplificato del QMS utilizzato

All'ingresso dello spettrometro è presente una sorgente dura di ioni ad urto elettronico, costituita da un filamento che, una volta riscaldato, emette elettroni che vengono accelerati da un potenziale verso un anodo. Entrando, le molecole seguono una direzione perpendicolare agli elettroni accelerati e, andandovi a collidere, ionizzano. I prodotti primari della collisione sono ioni molecolari che penetrano successivamente nel quadrupolo, il quale funziona come selezionatore di massa per discriminare gli ioni in base al loro rapporto  $m/c$  e inviarli così al *detector*. Dopo opportune amplificazioni, il segnale viene registrato e fornisce lo spettro di massa. Tutta l'apparecchiatura è rivestita da un tubo in quarzo con un foro praticato in corrispondenza del campione in modo tale da isolare l'analisi dall'atmosfera della camera. Un soffietto flessibile in acciaio regolabile viene inserito tra la camera UHV e lo spettrometro di massa in modo tale da potersi allontanare o avvicinare al campione a seconda delle esigenze.

**h) Cannone ionico** Omicron con relativa *gas-line* contenente gas Ar che viene ionizzato all'interno del dispositivo in corrispondenza di un filamento che crea un plasma di ioni  $\text{Ar}^+$ , utilizzati per la pulizia del campione.

## **Bibliografia**

[1] P.Hofmann, *Lecture notes on surface science*, 2005, Århus university, Fall.



# Capitolo V

## Risultati sperimentali

Questo capitolo sarà dedicato all'esposizione dettagliata delle procedure sperimentali adottate e alla descrizione dei risultati ottenuti nei vari esperimenti. La discussione dei risultati nel loro complesso sarà condotta nel Capitolo VI.

Al fine inoltre di poter conseguire un miglior inquadramento dello studio in analisi, in questo capitolo verranno riportati anche dei risultati non direttamente ottenuti nel presente lavoro di tesi. È importante infatti ricordare come questo studio si inserisca all'interno di un progetto di ricerca che vede coinvolti, da diverso tempo, il gruppo del prof. Granozzi ed altri gruppi di ricerca. I dati commentati al Capitolo VI verranno quindi discussi anche alla luce dei risultati ottenuti sinora da queste collaborazioni e qui riportati.

### V.1 Pulizia del campione

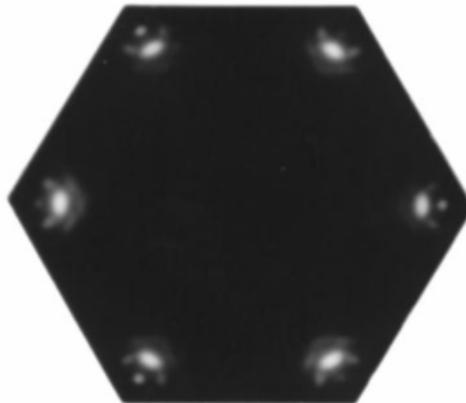
Ogni esperimento è stato preceduto dalla pulizia del campione attraverso *sputtering* di ioni  $\text{Ar}^+$  a 1.5 KV e pressione di  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa, utilizzando il cannone ionico in dotazione. L'avvenuta pulizia del campione è stata controllata tramite XPS, il quale ha consentito di verificare la completa rimozione delle impurità (Fe, C, Ti, O) dal cristallo singolo di Pt (111). Il campione è stato quindi successivamente sottoposto ad *annealing* fino a 900 K per eliminare il disordine e la rugosità superficiale derivante dallo *sputtering*. Ad alta temperatura è stata introdotta per trenta secondi una pressione di  $2 \cdot 10^{-5}$  Pa di  $\text{O}_2$ , al fine di favorire la crescita delle terrazze superficiali, sfruttando l'azione di tensioattivo dell'ossigeno.

## V.2 Calibrazione dell'evaporatore di Fe

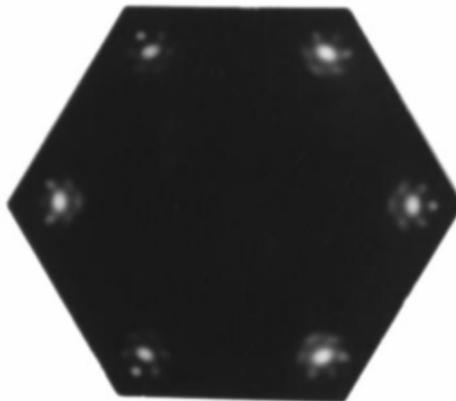
Al fine di conoscere la quantità di Fe effettivamente depositata, si è ricorsi a due diverse tecniche di calibrazione.

La prima fa riferimento ad uno studio condotto da Fadley et al. [1] sulla crescita di film di ossido di ferro su Pt (111) con ricoprimenti che spaziano da 0.75 a 3.00 ML. In particolar modo, per film con spessori fino a ca. 1 ML di Fe, a seguito di ossidazione ad alta temperatura si forma un doppio strato Fe-O simile a quelli che crescono paralleli al piano (111) in FeO *bulk*. Fadley riporta che per mezzo di caratterizzazione LEED, nel caso di ricoprimenti da 0.75 a 1 ML di Fe, tali film di ossido mostrano un *pattern* di diffrazione pressochè identico, caratterizzato da una geometria quasi esagonale, in cui ciascuno dei sei punti del *pattern* è circondato da una rosetta di *spot* satellite.

**(a) 0.75 ML**



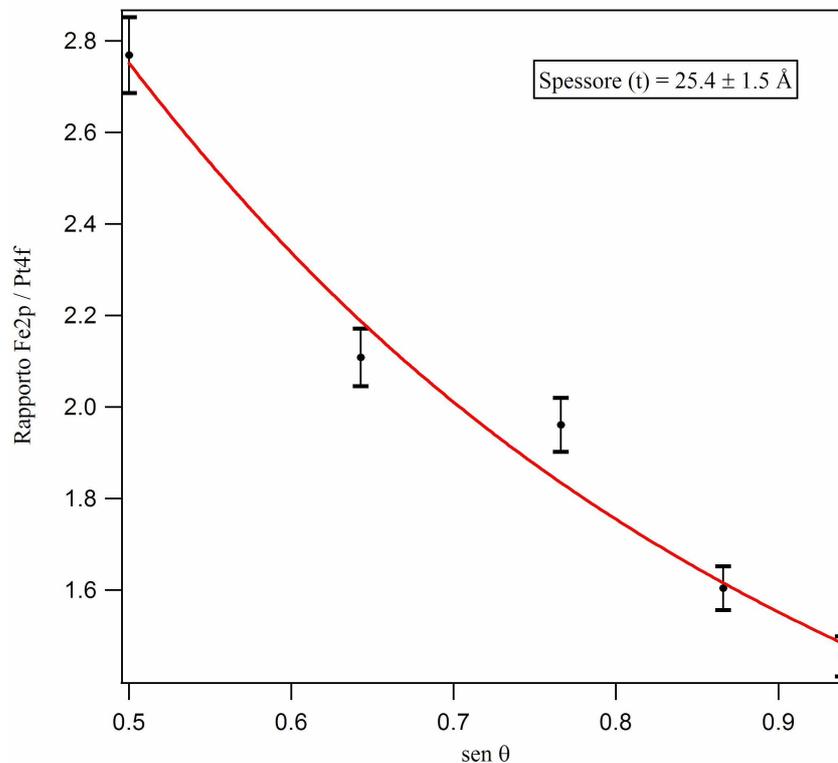
**(b) 1.00 ML**



*Figura V.1. Pattern LEED presi ad un'energia di 54 eV per (a) 0.75 ML e (b) 1.0 ML di FeO su Pt (111) [1]*

La prima calibrazione realizzata in questo lavoro si è quindi basata su tali informazioni. Una volta pulito il campione ed evaporato il ferro a temperatura ambiente, esso è stato ossidato a 973 K in pressione di  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa di  $O_2$ . A raffreddamento avvenuto, il *pattern* LEED ha mostrato geometria esagonale con rosette satellite tipiche del doppio strato Fe-O. Dal momento, però, che tale *pattern* è identico sia per ricoprimenti di 0.75 che di 1.0 ML Fe, si è deciso di realizzare una calibrazione più accurata.

La seconda calibrazione è stata realizzata mediante misure di ARXPS (vedi Capitolo III). A seguito dell'evaporazione di Fe per 5 minuti, a temperatura ambiente, sul campione di Pt (111) pulito, si sono registrati 5 spettri XPS a 5 diversi angoli polari rispetto alla superficie, rispettivamente:  $\theta = 70^\circ, 60^\circ, 50^\circ, 40^\circ, 30^\circ$ .



**Figura V.2.** Andamento del rapporto tra le intensità dei picchi XPS Fe2p e Pt4f in funzione del seno dell'angolo polare  $\theta$

La figura V.2 riporta il grafico del rapporto tra le intensità dei picchi XPS Fe2p e Pt4f in funzione del seno dell'angolo polare  $\theta$ . Dall'interpolazione dei punti sperimentali con l'equazione vista nel Capitolo III, è stato possibile ricavare lo spessore del film di ferro evaporato, dal quale, noto l'interspazio medio tra i *layer* e il tempo globale di evaporazione impiegato, si è risaliti alla correlazione "ML depositi-tempo di evaporazione".

Per verificare la bontà dei dati raccolti in questa calibrazione è stato effettuato un calcolo dell'errore associato alle misure. Dal momento che l'incertezza in queste ultime è data da errori principalmente casuali legati al calcolo delle aree dei picchi XPS di Fe e Pt, a causa del rumore di fondo presente in ogni misura, si è applicata la propagazione degli errori al rapporto in esame, calcolando i differenziali e sommando il tutto in quadratura (formula V.1). L'errore ottenuto è stato riportato come barre di errore nel grafico di figura V.1. Tale valore è stato poi inserito nella procedura di *fitting* ottenendo l'errore sullo spessore come riportato in figura (tipicamente gli errori sono tra il 5 ed il 10 %). Nel seguito del capitolo tutti i dati relativi alle evaporazioni sono stati trasformati in ML facendo riferimento alla velocità di evaporazione ottenuta da questa calibrazione. La velocità di crescita e gli spessori sono espressi in ML di Fe, tenendo conto che il Fe cresce sul Pt (111) a isole e con un impaccamento di tipo *bcc* [2].

$$\frac{\delta y}{|y|} = \sqrt{\left(\frac{\delta x_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta x_2}{x_2}\right)^2} \quad \text{Formula V.1}$$

dove:

- $\delta y$  = errore sul rapporto tra le aree integrate di Fe2p e Pt4f;
- $y$  = rapporto tra le aree integrate di Fe2p e Pt4f;
- $\delta x_1$  = errore sull'area integrata di Fe2p (deviazione standard);
- $x_1$  = area integrata di Fe2p (media aritmetica);
- $\delta x_2$  = errore sull'area integrata di Pt4f (deviazione standard);
- $x_2$  = area integrata di Pt4f (media aritmetica).

### V.3 Preparazione della fase templante

La fase  $z'$ - $TiO_x$  è stata ottenuta per evaporazione diretta di titanio da un filamento e per deposizione quindi sul campione di Pt (111) ad una pressione di ossigeno mantenuta costante ad un valore di  $1.4 \cdot 10^{-5}$  Pa. La fase è stata poi sottoposta ad *annealing* in UHV a 923 K per circa un minuto. Basandosi quindi sui dati consolidati ottenuti da Granozzi et al. [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9] (vedi anche Capitolo II), è stato possibile ottenere la fase templante in questione, verificandone poi la natura e l'unicità tramite registrazione del *pattern* LEED (vedi figura V.3 e tabella V.1).

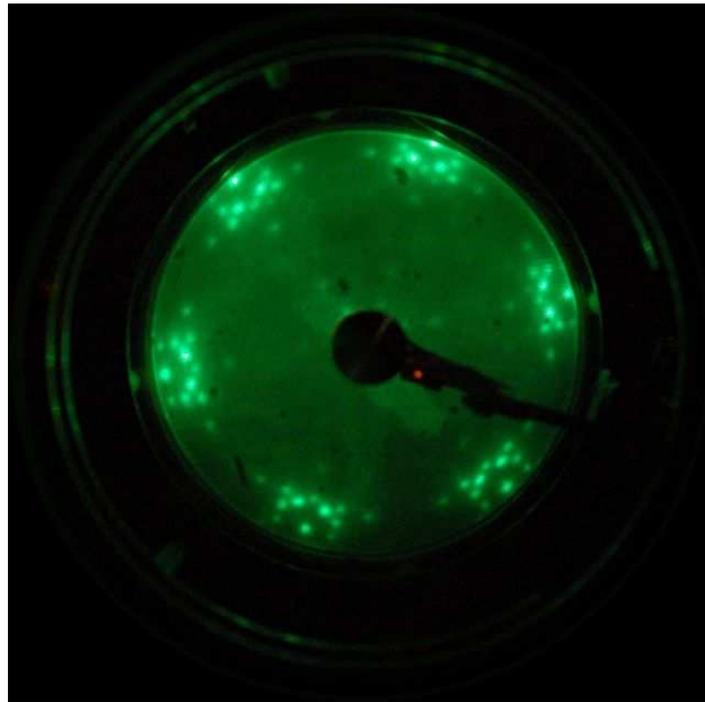


Figura V.3. Pattern LEED della fase z'-TiO<sub>x</sub> presa a 55 eV

Fase TiO <sub>x</sub>	Annealing	Spessore (ML <sub>eq</sub> )
z'	673 K, p <sub>O2</sub> < 10 <sup>-8</sup> Pa	0.8

Tabella V.1

Al fine poi di misurare l'effettivo stato di ossidazione del titanio e pertanto la congruenza con i dati finora ottenuti in letteratura per la fase z', è stato registrato uno spettro XPS (figura V.4).

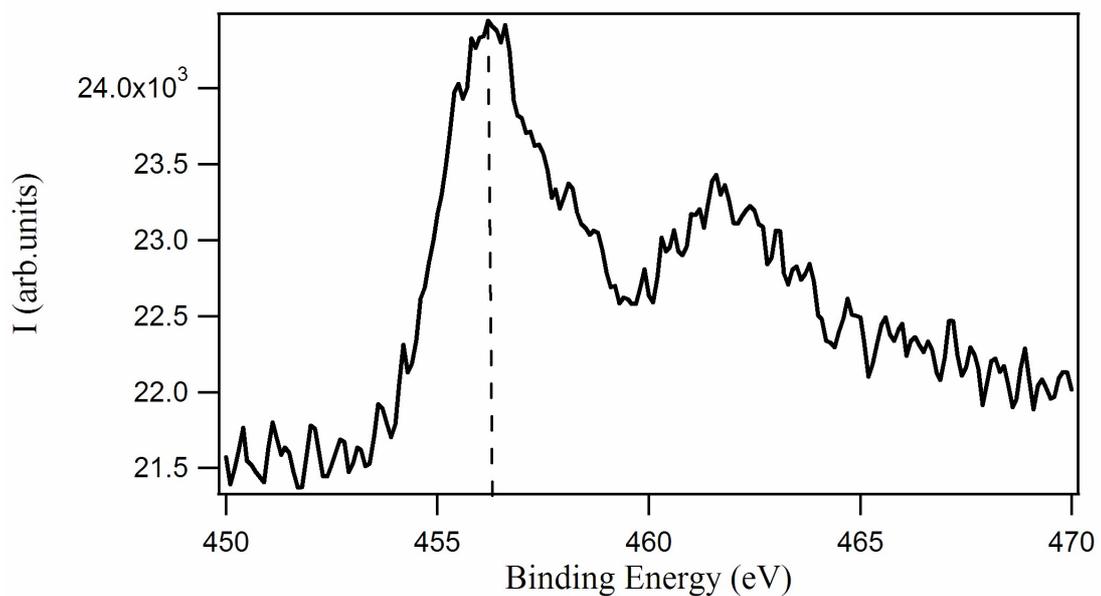


Figura V.4. Spettro XPS (Al K $\alpha$ ) del picco Ti2p della fase z'-TiO<sub>x</sub> analizzata

La fase  $z'$  presenta un picco nella zona di BE caratteristica della titania ridotta (a ca. 456 eV) ed inoltre anche un secondo picco corrispondente al  $Ti^{4+}$ , presente come spalla attorno ai 458 eV. Esso corrisponde a NP superficiali di titania, (già descritte in letteratura [10]), che tendono a formarsi nelle normali condizioni sperimentali e che, al fine dell'ottenimento di una buona fase, devono essere presenti nella quantità più piccola possibile.

#### V.4 Verifica del grado di ricopertura della superficie di Pt (111)

Ottenuto il supporto templante come specificato al paragrafo V.3, tramite TPD si è controllato il grado di ricopertura della superficie di Pt (111). È importante verificare che il grado di ricopertura della superficie di Pt sia il più ampio possibile, poiché la presenza di zone di Pt scoperte può fortemente variare la quantità complessiva di CO che viene adsorbito dalle NP di Fe. La misura del grado di ricopertura può essere fatta semplicemente sfruttando il fatto che il CO non si adsorbe sulla fase  $z'$ - $TiO_x$ . Pertanto, una superficie di Pt completamente ricoperta non dovrebbe presentare nessun picco di desorbimento di CO. In realtà sono sempre presenti delle piccole aree scoperte la cui estensione è proporzionale all'area del picco di desorbimento del CO compreso tra circa 250 e 500 K. Quindi, dopo ogni deposizione della fase  $z'$ - $TiO_x/Pt$  (111), è stata misurata l'area del picco di desorbimento di CO (figura V.5) e ne è stato calcolato il rapporto rispetto all'area ottenuta su una superficie di Pt (111) pulita.

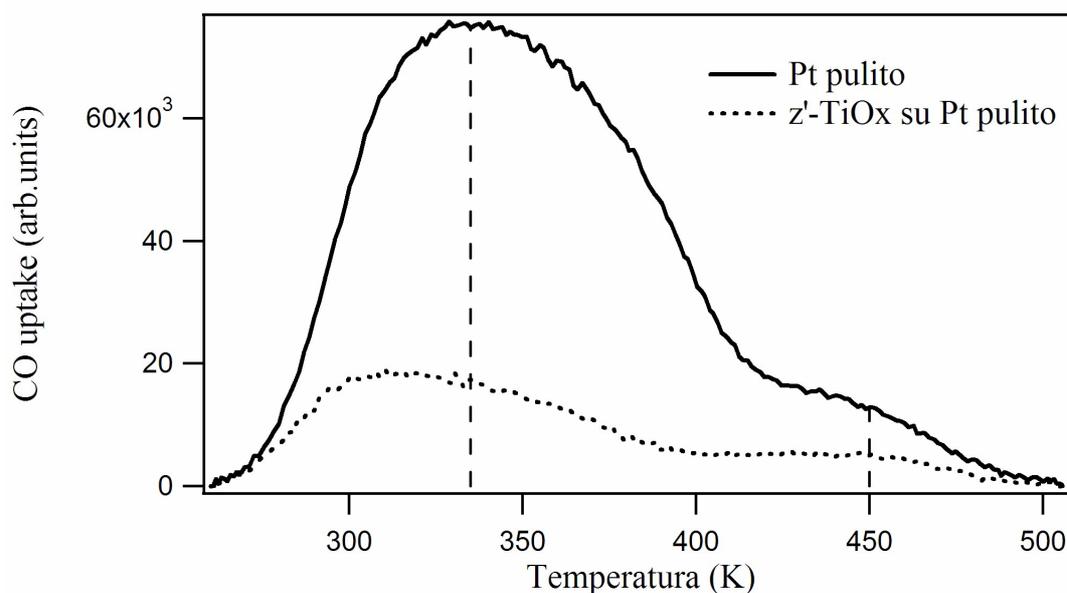


Figura V.5. Spettri TPD per il Pt pulito e per il Pt ricoperto dalla fase  $z'$ - $TiO_x$

Dalla figura sopra riportata è inoltre possibile notare la presenza di due picchi di desorbimento, anziché di uno solo: il primo è centrato attorno a 340 K, il secondo, a temperatura maggiore, attorno a 450 K. Il primo dei due picchi si riferisce alle molecole di CO adsorbite sulle terrazze del cristallo singolo, mentre il secondo è associato all'adsorbimento su difetti come *steps* o *kinks*. Riferendosi alla relazione di Redhead sviluppata per studi TPD (Capitolo III), possiamo stabilire che ad una maggiore temperatura del picco di desorbimento corrisponde un'energia  $\Delta E_{\text{des}}$  maggiore e quindi, nel nostro caso, una maggiore interazione tra CO e difetti.

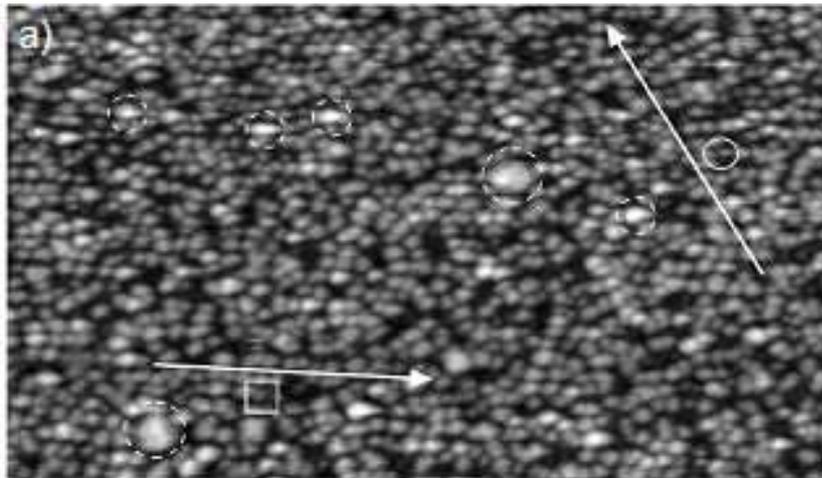
A seguito della deposizione su Pt (111) pulito della fase templante  $z'$ - $TiO_x$ , si nota, inoltre, un forte decremento dei due picchi tipici di desorbimento del CO, ma non una loro scomparsa. Ciò è da imputarsi, principalmente, alla minore capacità coprente della fase  $z'$ - $TiO_x$  rispetto a fasi, come ad esempio la  $w$  o la  $w'$ , che danno un quasi totale ricoprimento.

Il grado di ricoprimento è risultato essere mediamente tra 80-90 %.

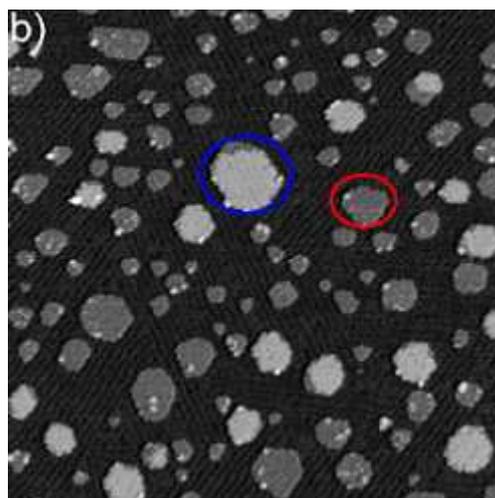
### V.5 Caratterizzazione STM del sistema modello Fe/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111)

La caratterizzazione STM del sistema Fe/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111) non è stata realizzata durante il presente lavoro di tesi. I dati di seguito riportati si rifanno infatti a risultati raccolti e interpretati dal Dott. E. Cavaliere nella sua Tesi di Dottorato, in virtù della sopraccitata collaborazione tra il gruppo di ricerca del Prof. Granozzi ed altri gruppi di ricerca interessati a questo studio.

Le figure V.6 a) e b) riportano due immagini STM del sistema Fe (0.8 ML)/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111) [11]. La figura a) rappresenta il sistema prima del processo di *annealing*, la figura b), al contrario, il sistema dopo *annealing* a 700 K per 15 minuti.



**Figura V.6.a)** Immagine STM del sistema  $Fe (0.8 ML)/z'-TiO_x/Pt (111)$  prima del processo di annealing. Le frecce bianche si riferiscono alle direzioni delle file di nanoparticelle; i cerchi ed i quadrati indicano invece l'allineamento delle file di nanoparticelle lungo i domini del substrato. I cerchi tratteggiati si riferiscono in particolar modo a nanoparticelle metalliche alte ca. 0.7-0.8 nm [11]

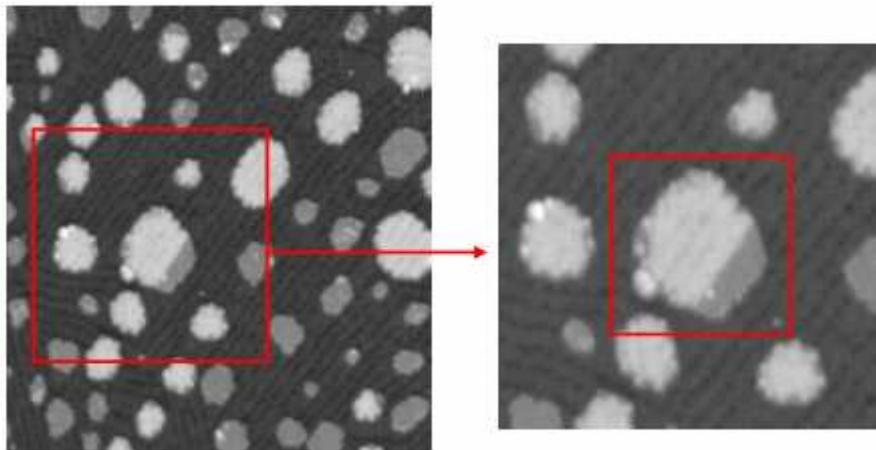


**Figura V.6.b)** Immagine STM del sistema  $Fe (0.8 ML)/z'-TiO_x/Pt (111)$  dopo il processo di annealing a 700 K per 15 minuti [11]

Le immagini dimostrano come, prima dell'*annealing*, il sistema sia caratterizzato dalla presenza di NP di Fe disposte secondo diverse direzioni ed allineamenti, con dimensioni verticali di ca. 0.32 nm. Sono in particolar modo visibili (cerchi tratteggiati) NP metalliche piuttosto elevate, con dimensioni verticali di ca. 0.7-0.8 nm. Dopo *annealing*, al contrario, il sistema evolve mantenendo in superficie oggetti di tipo diverso, più estesi, principalmente: isole piatte, più basse, (cerchiate in rosso, con dimensioni verticali di ca. 0.18 nm) ed isole corrugate, più alte, (cerchiate in blu, con dimensioni verticali di ca. 0.21 nm), caratterizzate dalla presenza di un *pattern* a zig-zag

tipico della fase  $z'$ . Cavaliere interpreta le isole più basse come isole di Fe ossidato (forse FeO), mentre quelle più alte come isole di Fe metallico incapsulato da  $TiO_x$  [11].

In figura V.7 viene riportato l'ingrandimento di un dettaglio dell'immagine STM registrata per il sistema Fe (0.8 ML)/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111) dopo *annealing* a 700 K per 15 minuti [10].



**Figura V.7.** Ingrandimento di un dettaglio dell'immagine STM del sistema Fe (0.8 ML)/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111) registrata dopo il processo di *annealing* a 700 K per 15 minuti [11]

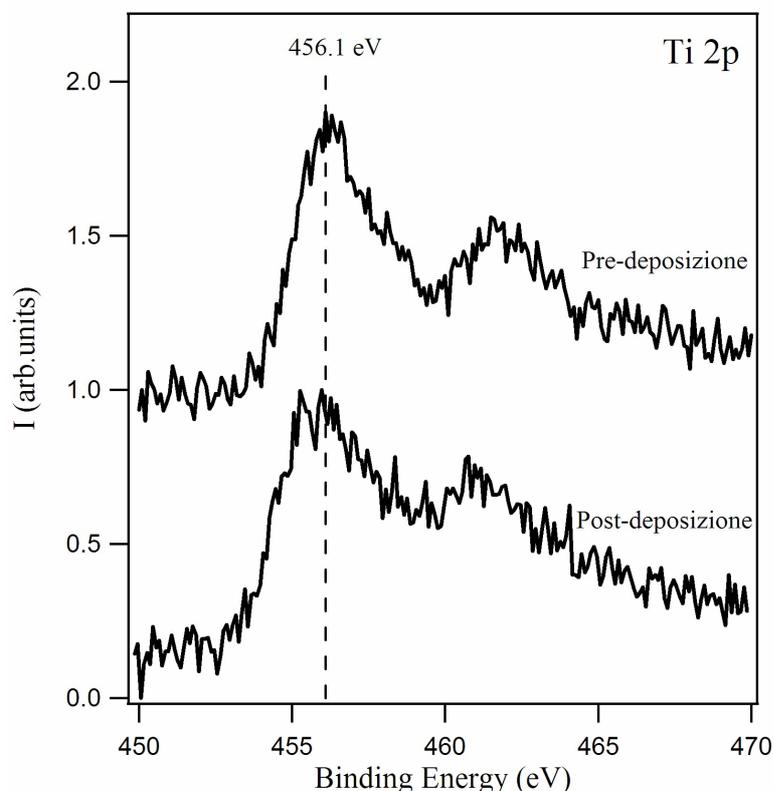
Il dettaglio ingrandito dell'immagine riportata in figura V.7 mostra una singola isola dove il Fe è stato in parte incapsulato, mentre la zona in grigio, più scura, corrisponde a Fe all'interfaccia con lo strato di ioni ossido con cui è terminata la fase  $z'$ . Quest'isola rappresenta il secondo tipo di oggetti ritrovati sulla superficie del sistema dopo *annealing* a 700 K per 15 minuti, ovvero, come sopra riportato, isole più alte, corrugate e con il tipico motivo a zig-zag della fase  $z'$ . E' possibile infatti notare come sulla sommità di quest'isola si evidenzino i tipici canali scuri (*trough*) ed il motivo chiaro a zig-zag, caratteristici della fase  $z'$ - $TiO_x$ .

## V.6 Caratterizzazione XPS del sistema modello Fe/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111)

La caratterizzazione XPS è stata realizzata con radiazione Al  $K_{\alpha}$ , applicando all'anodo un voltaggio di 15 KV con una corrente di emissione di 20 mA ed una *pass energy* di 50 eV.

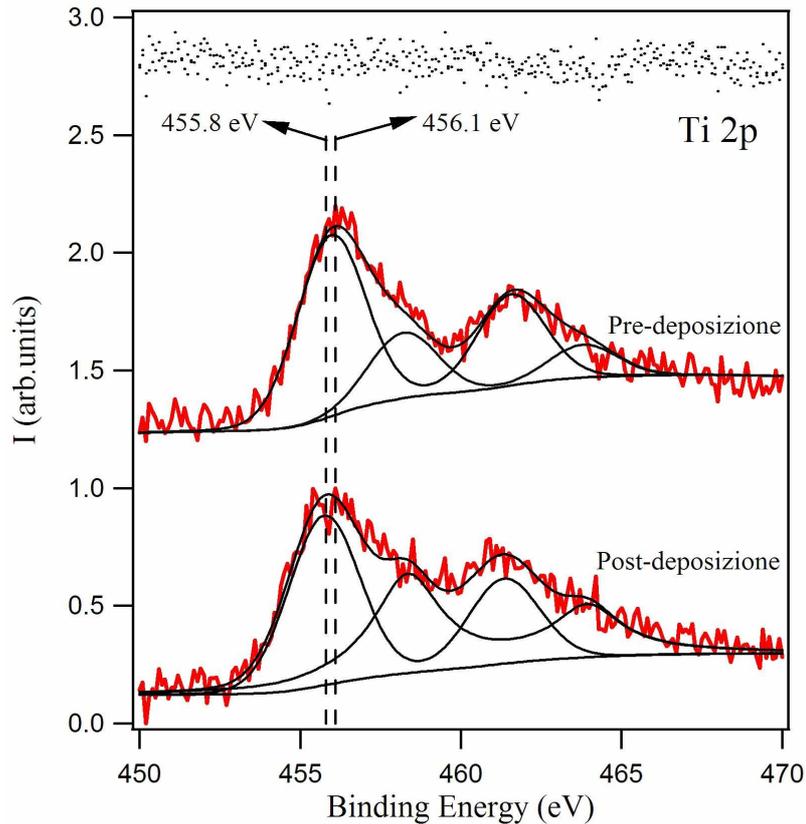
La figura V.8 riporta lo spettro XPS dei picchi di Ti2p (separati dall'accoppiamento spin-orbita) per il sistema  $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111) prima della deposizione di Fe e dopo tale deposizione (pari a 0.5 ML). Prendendo come riferimento il picco Ti2p<sub>3/2</sub>, si nota

facilmente un lieve spostamento delle BE da prima della deposizione di Fe (456.1 eV, valore coerente con i dati di letteratura [3] relativi alla fase  $z'$ - $TiO_x$ ) a dopo.



**Figura V.8.** Spettri XPS dei picchi  $Ti2p_{3/2}$  per il sistema  $Fe (0.5 ML)/z'-TiO_x/Pt (111)$  prima e dopo la deposizione di Fe

Al fine di poter definire più precisamente i valori di BE dei picchi di  $Ti2p_{3/2}$  prima e dopo la deposizione di Fe, è stato realizzato un *fitting* dei picchi attraverso un'analisi multicomponente degli stessi (figura V.9). Sia prima che dopo tale deposizione sono necessarie due componenti per poter determinare il miglior *fitting*. Come già riportato nel paragrafo V.3, la prima (456.1 eV) è tipica del titanio della fase  $z'$ - $TiO_x$  (titania ridotta), la seconda (ca. 458 eV) rappresenta invece NP di titanio ossidato (titania,  $TiO_2$ ) presenti sulla superficie.



**Figura V.9.** Fitting multicomponente dei picchi  $Ti2p_{3/2}$  per il sistema  $Fe (0.5 ML)/z'-TiO_x/Pt (111)$  prima e dopo la deposizione di  $Fe$

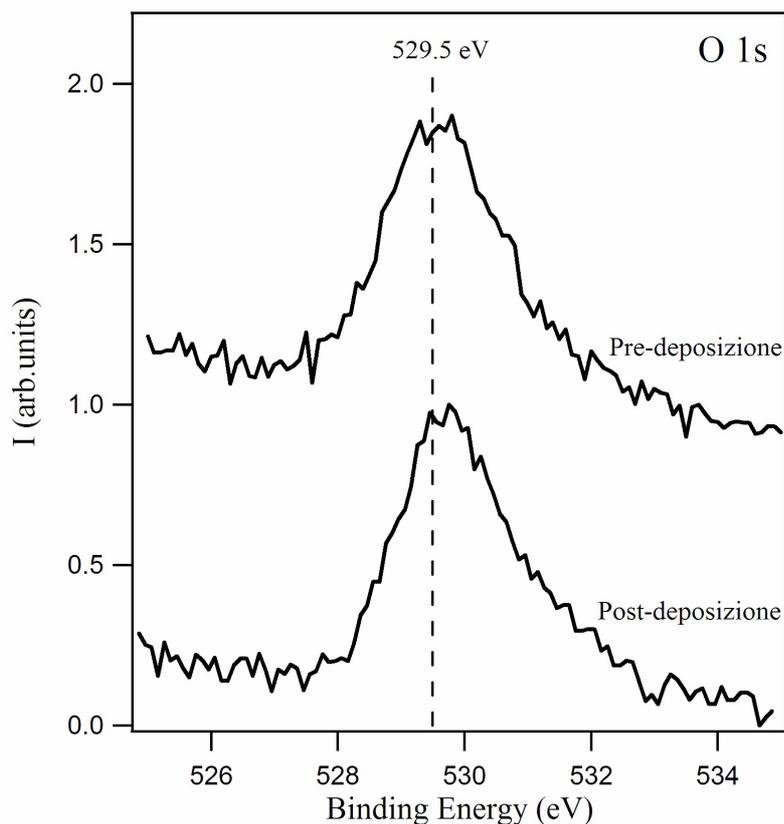
In tabella vengono riportati i valori di BE relativi al picco  $Ti2p_{3/2}$  prima e dopo la deposizione di  $Fe$ , ottenuti tramite *fitting* multicomponente.

$Ti2p_{3/2}$	Prima della deposizione	Dopo la deposizione
		456.1 eV

*Tabella V.2*

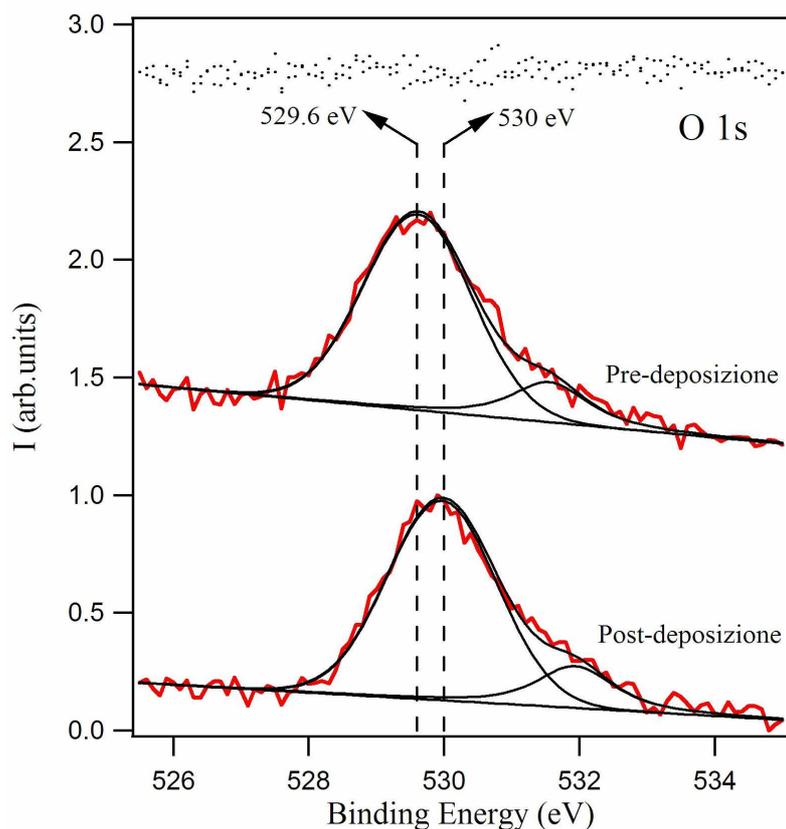
Dopo la deposizione di  $Fe$ , si evidenzia uno spostamento del picco  $Ti2p_{3/2}$  verso valori inferiori di BE. Lo *shift* da prima a dopo la deposizione è pari a  $-0.3 eV$ .

La figura V.10 riporta lo spettro XPS del picco  $O1s$  per lo stesso sistema  $z'-TiO_x/Pt (111)$  sopra trattato, prima e dopo la deposizione di  $Fe$ . Anche in questo caso, si nota uno spostamento delle BE da prima della deposizione di  $Fe$  ( $529.5 eV$ , valore coerente con i dati di letteratura [3] relativi alla fase  $z'-TiO_x$ ) a dopo.



**Figura V.10.** Spettri XPS dei picchi O1s per il sistema Fe (0.5 ML)/  $z'$ -TiO<sub>x</sub>/Pt (111) prima e dopo la deposizione di Fe

Al fine di poter definire più precisamente i valori di BE dei picchi di O1s prima e dopo la deposizione di Fe, è stato realizzato un *fitting* dei picchi attraverso un'analisi multicomponente degli stessi (figura V.11). Sia prima che dopo tale deposizione sono necessarie due componenti per poter determinare il miglior *fitting*. La prima (529.6 eV) è tipica dell'ossigeno della fase  $z'$ -TiO<sub>x</sub> (titania ridotta), la seconda, (532 eV), molto probabilmente, è da imputare ai gruppi ossidrilici (OH) di acqua presente in camera da UHV come umidità residua (nonostante le basse pressioni presenti).



**Figura V.11.** Fitting multicomponente dei picchi O1s per il sistema Fe (0.5 ML)/ z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) prima e dopo la deposizione di Fe

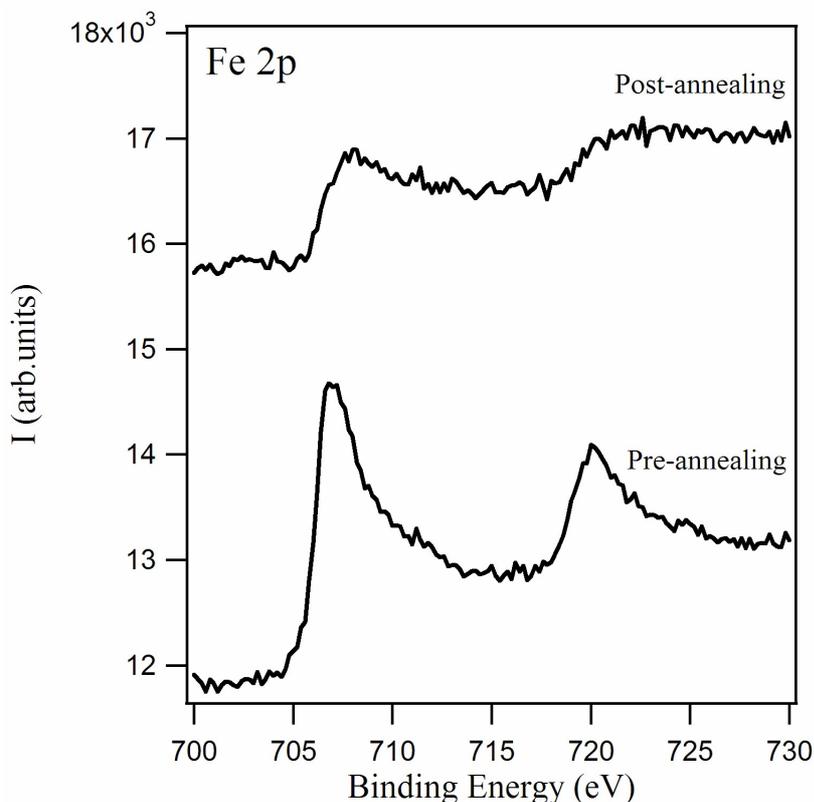
In tabella vengono riportati i valori di BE relativi al picco O1s prima e dopo la deposizione di Fe, ottenuti tramite *fitting* multicomponente.

O1s	Prima della deposizione	Dopo la deposizione
	529.6 eV	530 eV

*Tabella V.3*

Dopo la deposizione di Fe, si evidenzia uno spostamento del picco O1s verso valori in questo caso superiori di BE. Lo *shift* da prima a dopo la deposizione è pari a + 0.4 eV.

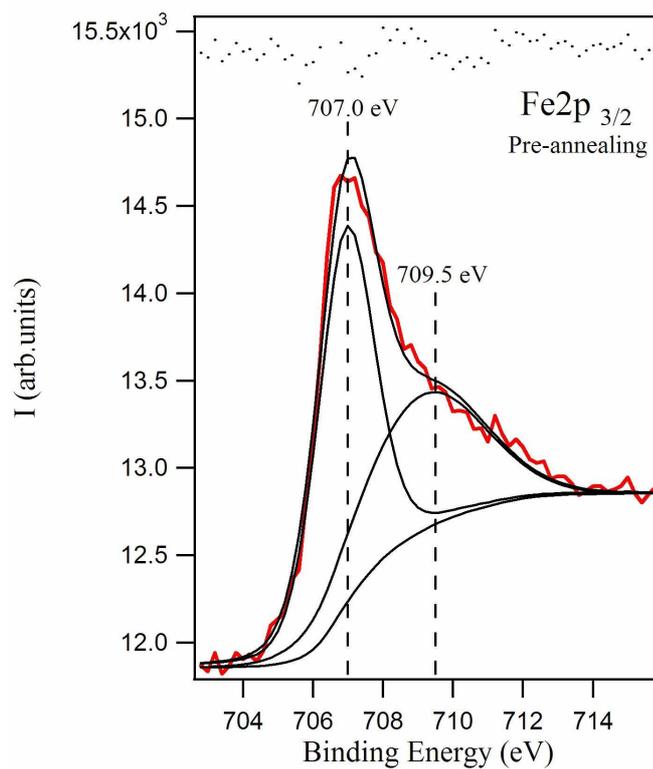
La figura V.12 riporta invece gli spettri XPS dei picchi di Fe2p per il sistema Fe (0.8ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111), prima e dopo il processo di *annealing* a 700 K per 15 minuti. In questo caso i dati di fotoemissione sono direttamente confrontabili con le misure STM sopra riportate.



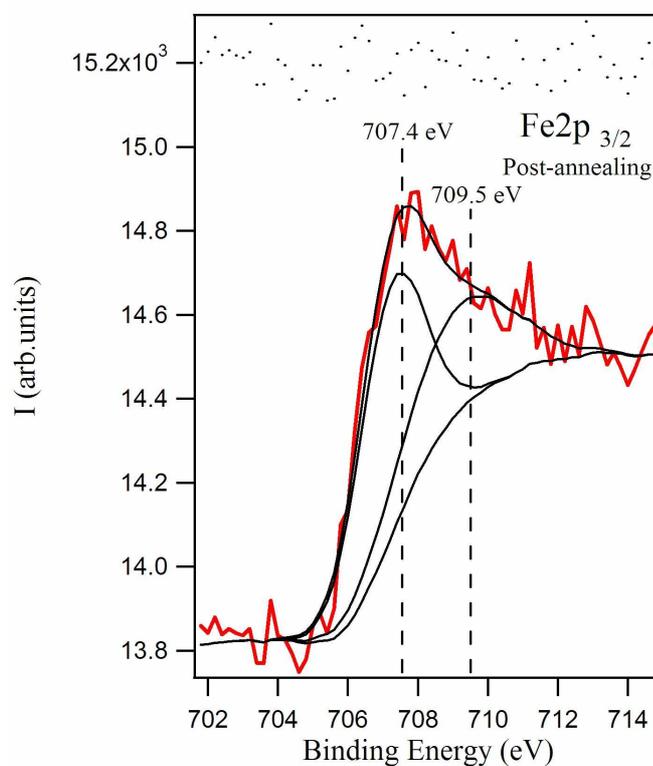
**Figura V.12.** Spettri XPS dei picchi di Fe2p per il sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) prima e dopo il processo di *annealing* a 700 K per 15 minuti

Dal grafico si nota un forte decremento del segnale relativo a Fe2p, a seguito di *annealing* del sistema a 700 K per 15 minuti.

In figura V.13 a) e b) sono mostrati i risultati di due *fitting* multicomponente del solo picco Fe2p<sub>3/2</sub>, nelle due diverse situazioni (prima e dopo *annealing*).



**Figura V.13.a)** Fitting del picco Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> per il sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) prima del processo di annealing a 700 K per 15 minuti



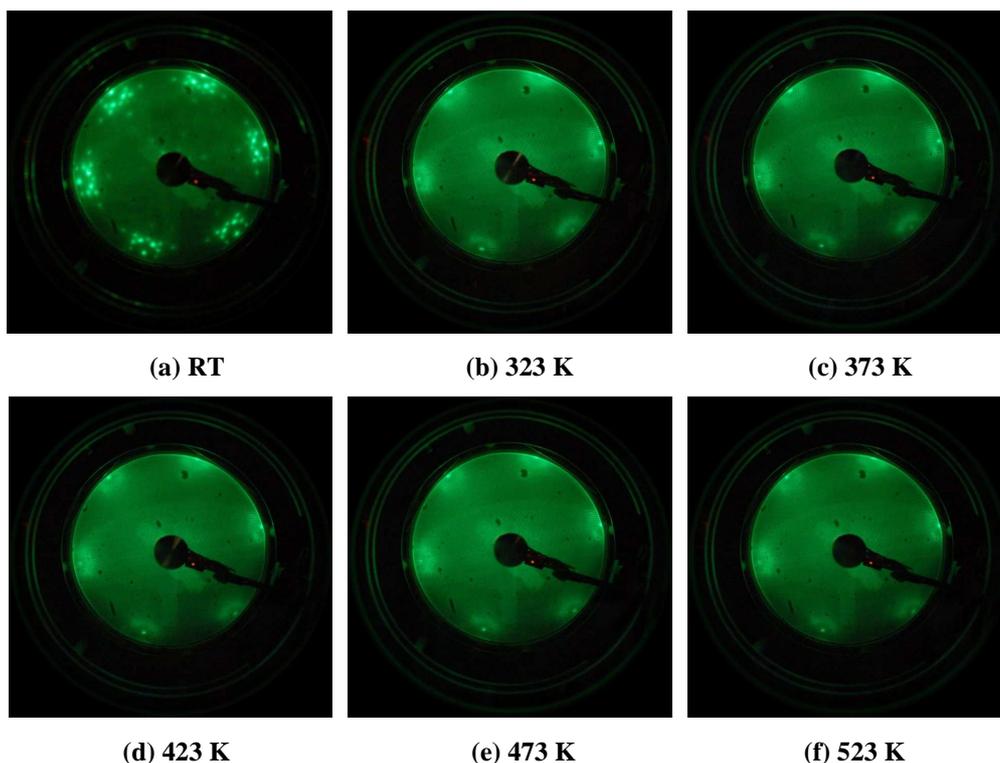
**Figura V.13.b)** Fitting del picco Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> per il sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) dopo il processo di annealing a 700 K per 15 minuti

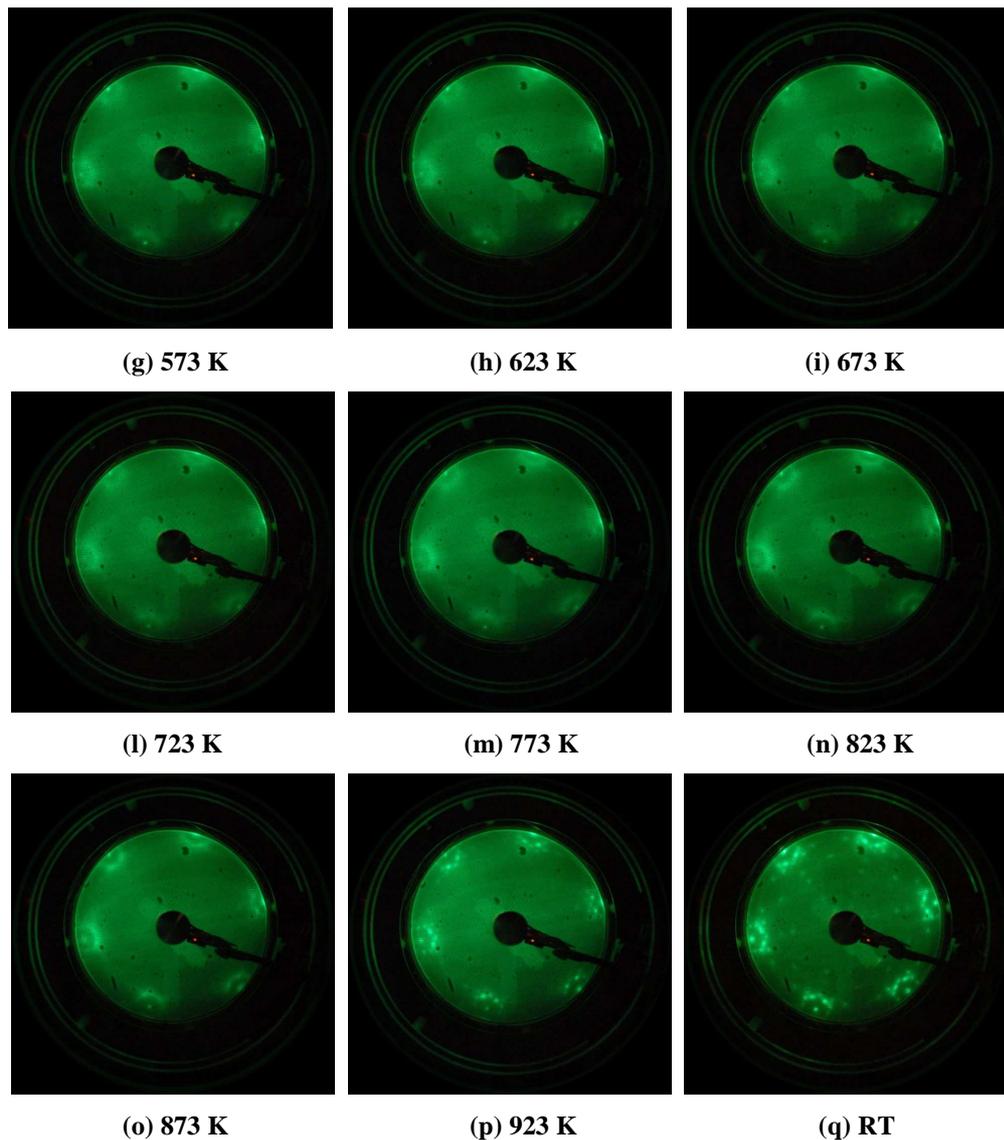
In entrambe i casi è possibile notare come siano presenti due componenti. Quella a valori più bassi di BE (707.0 eV, prima dell'*annealing* e 707.4 eV, dopo *annealing*) corrisponde al valore tipico del picco di Fe metallico (come riportato in letteratura). La seconda componente, a valori più alti di BE, (709.5 eV in entrambe i casi), corrisponde invece al valore della BE del Fe in FeO. In particolare, l'unica differenza che si nota nel sistema da prima a dopo *annealing*, riguarda l'intensità relativa dei picchi corrispondenti a queste due componenti: la componente metallica riduce la sua intensità da prima a dopo trattamento termico, quella di ossido, la aumenta.

### V.7 Caratterizzazione LEED e TPD del sistema modello Fe/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111)

La caratterizzazione LEED del sistema Fe/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) è stata realizzata registrandone i *pattern* di diffrazione, con un'energia del fascio primario di elettroni pari a 50 eV. E' stato preso in analisi, in particolar modo, il sistema Fe (0.5 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111): esso è stato sottoposto ad un processo di riscaldamento a partire da temperatura ambiente (*Room Temperature*, RT) fino a ca. 920 K, con una velocità di riscaldamento pari a 2 Ks<sup>-1</sup>. Realizzato il riscaldamento, il sistema è stato nuovamente portato a RT.

In figura V.14 vengono riportate tutte le immagini LEED registrate.

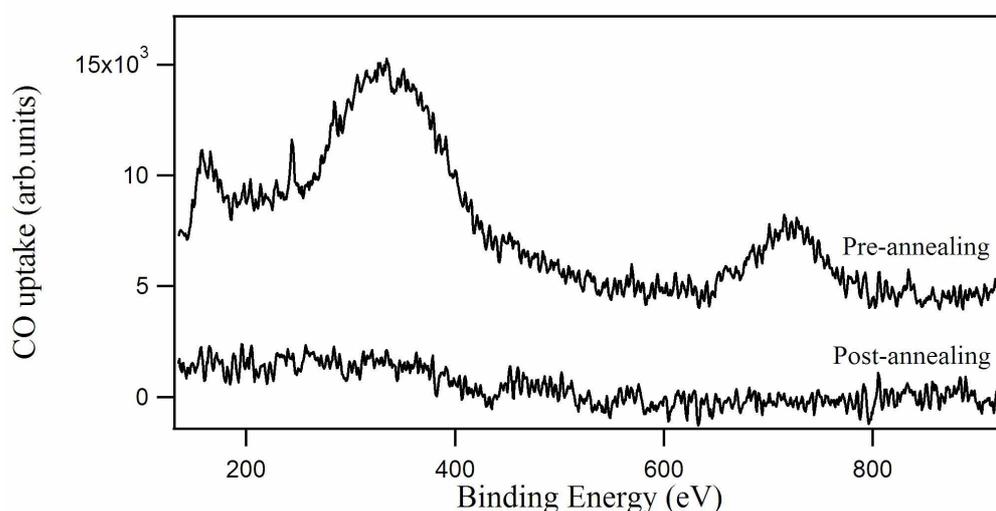




**Figura V.14.** Immagini LEED del sistema  $Fe (0.5 ML)/z'-TiO_x/Pt (111)$  sottoposto ad un processo di riscaldamento da temperatura ambiente (RT) fino a ca. 920 K, con una velocità di riscaldamento pari a  $2 Ks^{-1}$  ed incrementi di temperatura progressivi di 50 K a partire da ca. 320 K

Dalla sequenza di immagini riportate è possibile notare come, prima della deposizione di Fe a temperatura ambiente (a), il *pattern* LEED sia quello tipico della fase  $z'-TiO_x$ . A seguito di tale deposizione, per riscaldamenti crescenti progressivi di 50 K a partire da ca. 320 K, il *pattern* LEED tende a diventare diffuso, mantenendosi tale fino a ca. 700 K ((b)-(i)). Dai 700 K in poi, inizia a ricomparire il *pattern* LEED tipico della fase  $z'-TiO_x$ , ((l)-(o)), fino a diventare chiaramente visibile attorno ai 920 K (p). L'ultima immagine (q) riporta il *pattern* LEED del sistema raffreddato fino a RT, a partire dai 920 K finali del riscaldamento realizzato: il *pattern* è quello tipico della fase  $z'-TiO_x$ .

È importante sottolineare come il sistema  $\text{Fe}/z'\text{-TiO}_x/\text{Pt}$  (111), sopra analizzato attraverso caratterizzazione LEED per trattamento termico  $> 700$  K, sia stato studiato anche attraverso desorbimento TPD. La caratterizzazione TPD è stata realizzata attraverso l'utilizzo della molecola sonda di CO ( $m/c = 28$ ). Per registrare le scansioni TPD è stato necessario operare a bassa temperatura, raffreddando il campione con azoto liquido fino a raggiungere temperature nell'ordine dei 130 K. È stato preso in considerazione, in particolar modo, il sistema  $\text{Fe}$  (1 ML)/ $z'\text{-TiO}_x/\text{Pt}$  (111), con scansioni da ca. 130 K fino a 920 K, prima e dopo trattamento termico a 900 K per pochi minuti. In figura V.15 vengono riportate le rispettive curve di desorbimento registrate per dosaggio di 2 L di CO ( $L = \text{Langmuir}$ , unità di dosaggio,  $1L = 10^{-6}$  torr · sec).



**Figura V.15.** Curve TPD (dosaggio di 2L di CO) per il sistema  $\text{Fe}$  (1ML)/ $z'\text{-TiO}_x/\text{Pt}$  (111) prima e dopo il processo di annealing a 900 K

Le curve registrate mostrano 3 picchi di desorbimento di CO: una componente a 160 K, una seconda componente, molto larga, centrata a ca. 330 K ed una terza componente corrispondente a un picco centrato attorno a 720 K. In accordo con le immagini LEED sopra riportate, si nota come dopo *annealing* ad alta temperatura, non vi siano più picchi di CO desorbito. In particolare si vede come, ad esclusione del picco di a 720 K (discusso nel Capitolo VI), tutti i picchi di desorbimento caratteristici del sistema siano compresi tra 130 e 450 K.

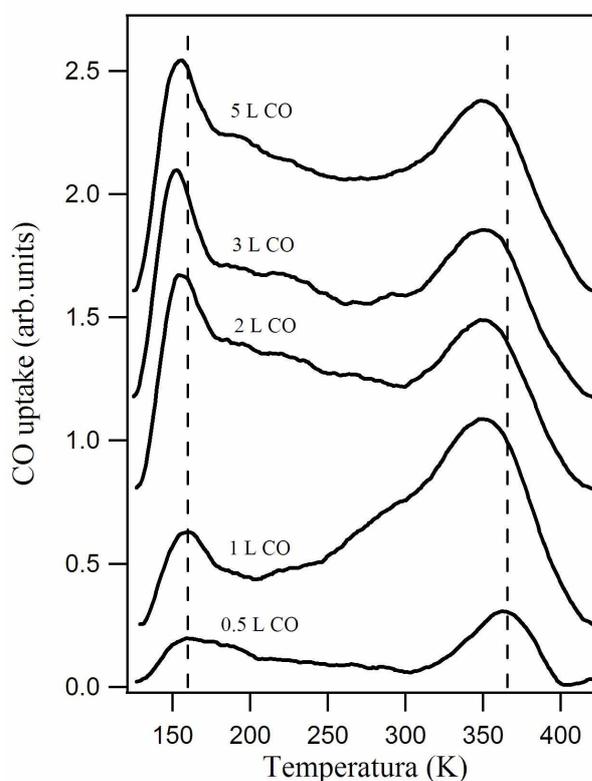
A differenza dell'esperimento TPD sopra riportato, tutti i successivi esperimenti sono stati condotti in modo tale che il campione fosse sottoposto a rampe di riscaldamento mai oltre i 450 K, con velocità costante di  $2 \text{ Ks}^{-1}$  ( $\beta = 2$ ). La necessità di non superare i 450 K, è stata determinata dal fatto che il Fe ad alta temperatura ( $> 500$

K) tende ad essere incapsulato dalla fase  $z'$  (come verrà ampiamente discusso nel Capitolo VI) e quindi un riscaldamento fino a temperature elevate porta inevitabilmente ad una totale perturbazione del sistema. Pertanto, dosaggi a quantità crescenti di CO avrebbero dovuto essere realizzati su superfici preparate di fresco (per ogni dosaggio). Come si può vedere in figura V.15, per questi sistemi non vi sono picchi di desorbimento dai 450 ai 650 K (e quindi nessuna informazione rilevante viene ricavata da analisi a queste temperature): si è deciso pertanto di limitare le rampe di riscaldamento fino a 450 K.

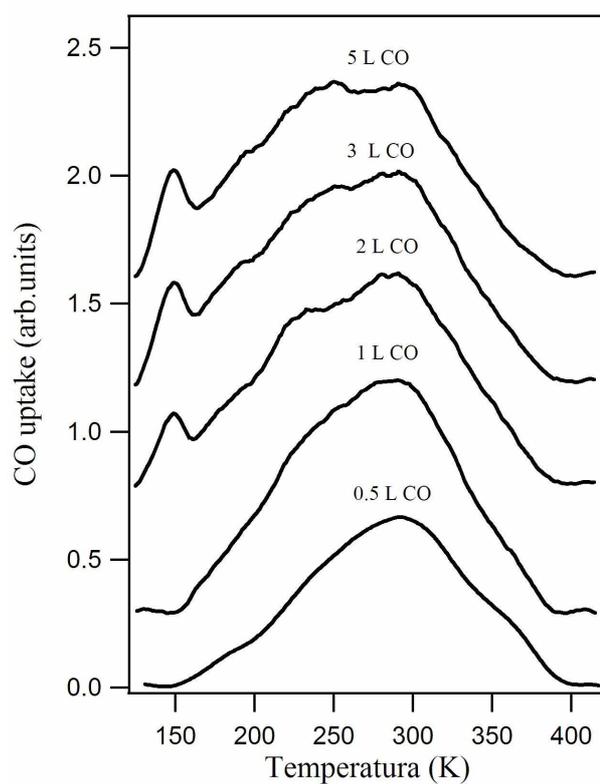
Le curve di desorbimento riportate nelle varie figure si riferiscono a dosaggi diversi.

In figura V.16 a), b), c) sono riportate le curve di desorbimento TPD (sottratte del fondo) per sistemi  $Fe/z'-TiO_x/Pt(111)$  a diversi ricoprimenti di Fe (rispettivamente, a = 0.3 ML, b = 0.5 ML, c = 1 ML) e per dosaggi di CO crescenti (in tutti e tre i sistemi: 0.5L, 1L, 2L, 3L, 5L di CO). Le rampe di riscaldamento sono state fatte partire da ca. 130 K fino a 423 K.

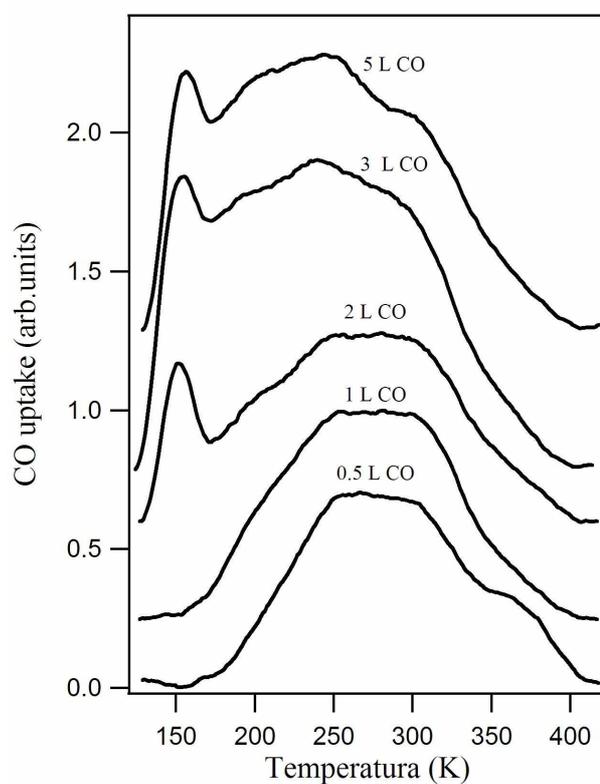
I risultati di queste misure vanno confrontati con le immagini STM realizzate per il sistema  $Fe(0.8 ML)/z'-TiO_x/Pt(111)$  prima del trattamento termico a 700 K (paragrafo V.5).



**Figura V.16.a)** Curve di desorbimento TPD per il sistema  $Fe(0.3 ML)/z'-TiO_x/Pt(111)$ , con dosaggi di 0.5L, 1L, 2L, 3L, 5L di CO



**Figura V.16.b)** Curve di desorbimento TPD per il sistema Fe (0.5 ML )/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111), con dosaggi di 0.5L, 1L, 2L, 3L, 5L di CO



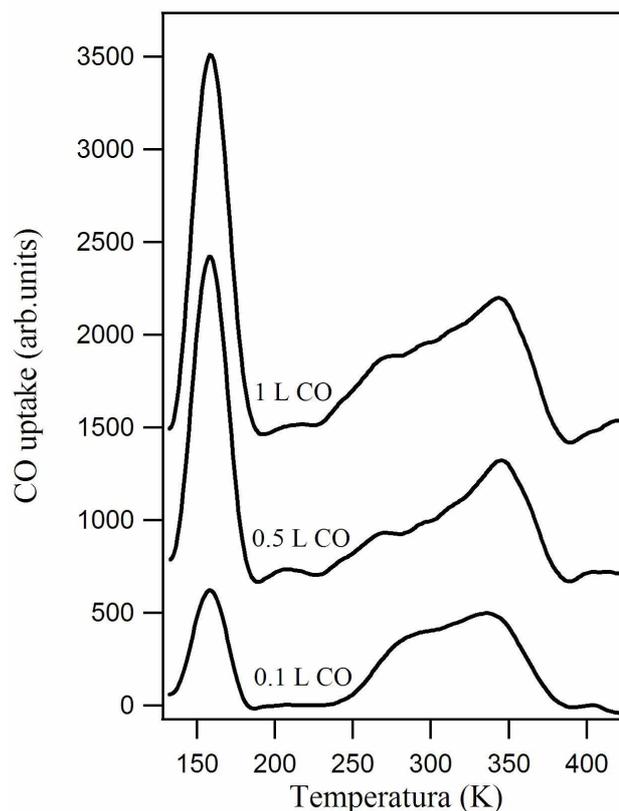
**Figura V.16.c)** Curve di desorbimento TPD per il sistema Fe (1 ML )/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111), con dosaggi di 0.5L, 1L, 2L, 3L, 5L di CO

In tutti e tre i casi si nota come, dopo dosaggi di 0.5 L di CO, sia presente un picco allargato con un massimo compreso tra circa 200 e 350 K, che cresce a partire da 150 K. Esso risulta essere maggiormente definito nel caso del sistema Fe (0.3 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) ed è possibile centrarlo attorno a 370 K. Questo stesso picco, in tale sistema, risulta inoltre spostarsi verso temperature minori di desorbimento all'aumentare del dosaggio di CO. Esso viene saturato, nei tre sistemi, dopo il secondo dosaggio di CO (1 L di CO). A bassa temperatura è presente un secondo picco che si satura tra i 2 ed i 3 L di CO (è ormai completamente saturato a 5 L di CO), centrato attorno a 160 K. È da notare, in particolar modo, come nel sistema a 0.3 ML di Fe il picco a bassa temperatura (ca. 160 K) inizi ad essere evidente a 0.5 L di CO e già ben definito a 1 L di CO.

È inoltre importante osservare come, per bassi dosaggi di CO (0.5 L di CO), vi sia un debole picco di desorbimento visibile nei tre sistemi a temperature > 350 K.

In figura V.17 sono riportate le curve di desorbimento TPD (sottratte del fondo) per il sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) dopo *annealing* a 700 K per 15 minuti. Per la registrazione delle curve sono state utilizzate tre diversi dosaggi: 0.1, 0.5, 1 L di CO.

È importante sottolineare come questo esperimento rappresenti l'equivalente TPD dell'esperimento STM realizzato per il sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) dopo il trattamento termico a 700 K (paragrafo V.5).

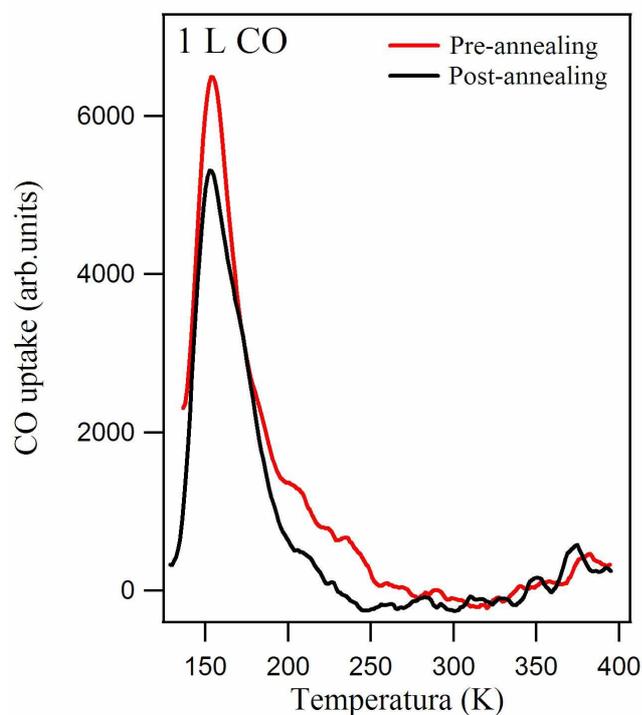


**Figura V.17.** Curve di desorbimento TPD per il sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111), dopo trattamento termico a 700 K per 15 minuti, con dosaggi di 0.1L, 0.5L, 1L di CO

Dal grafico è possibile notare come le due componenti principali dimostrino di avere diversi rapporti di intensità rispetto a quelli delle scansioni ottenute senza alcun trattamento termico ad alta temperatura (700 K): il picco a 160 K è molto più intenso rispetto alla componente centrata a 300 - 350 K. Inoltre, la componente a più alte temperature di desorbimento risulta essere saturata già ai più bassi dosaggi di CO (0.1 L di CO). Per la componente presente alle temperature più basse vale il contrario: essa dimostra una piena saturazione solo ai dosaggi di CO più alti (1 L).

È bene notare, inoltre, come la componente centrata alle temperature più alte presenti due deboli picchi di desorbimento: uno attorno a 270 K ed un altro a ca. 340 K.

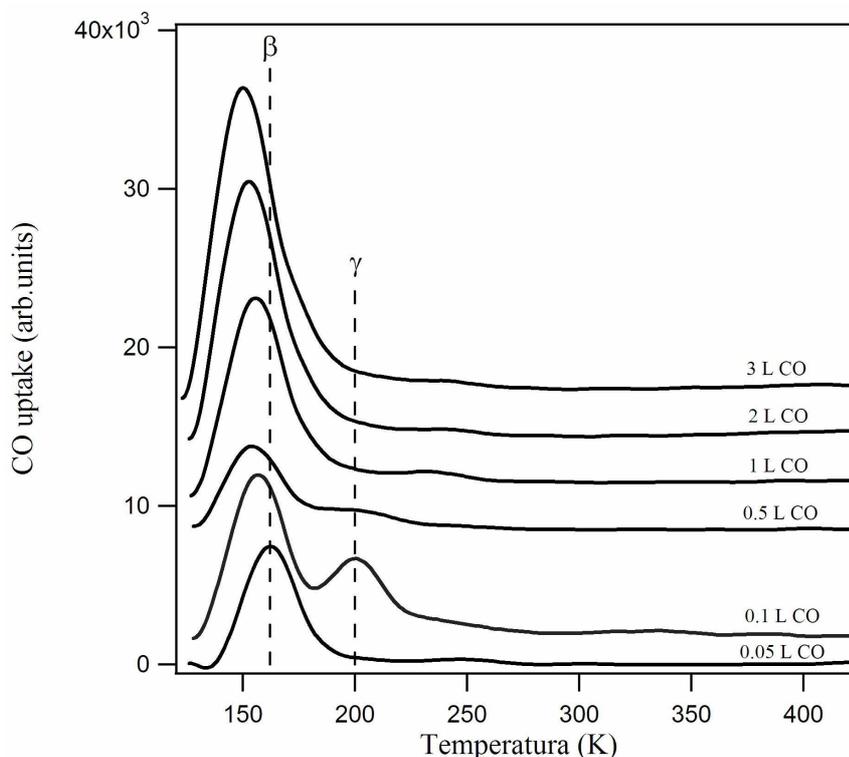
In figura V.18 sono riportate le curve TPD registrate per il sistema Fe (1 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111), esposto a 100 L di O<sub>2</sub>, prima del processo di *annealing* e dopo il processo di *annealing* a 600 K per 10 minuti, utilizzando un dosaggio pari ad 1 L di CO.



**Figura V.18.** Curve TPD (1 L di CO) prima e dopo il processo di *annealing* a 600 K per 10 minuti, per il sistema Fe (1 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) ossidato per dosaggio con 100 L di O<sub>2</sub>

Sia prima che dopo il trattamento termico, gli andamenti ricavati sono identici. Prima del processo di *annealing*, è possibile evidenziare una componente principale a bassa temperatura, rappresentata da un picco ben definito centrato attorno a 160 K. È inoltre possibile definire la presenza di una seconda componente, molto meno intensa, situata tra 200 e 250 K. Dopo il processo di *annealing* a 600 K per 10 minuti, è interessante notare come non si registrino cambiamenti particolarmente evidenti: è possibile più che altro vedere un leggero decremento della componente centrata tra 200 e 250 K.

In figura V.19 vengono infine riportati i risultati TPD per un film sottile (ca. 6 ML) di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cresciuto epitassialmente al Pt (111) secondo la ricetta riportata in letteratura da Freund et al. [12]. L'esperimento è stato eseguito al fine di avere un riferimento per l'assegnazione dei picchi di desorbimento nei nostri sistemi.



**Figura V.19.** Curve TPD (dosaggio di 0.05L, 0.1L, 0.5L, 1L, 2L, 3L di CO) per un film sottile di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cresciuto epitassialmente al Pt (111) (Freund et al. [10])

La prima scansione effettuata (dopo dosaggio di 0.05 L di CO) mostra come sia presente un unico picco di desorbimento, centrato attorno a 160 K, che viene contrassegnato come  $\beta$ . A 0.1 L di CO, quindi ad un dosaggio di CO maggiore, si nota invece la comparsa di due picchi distinti di desorbimento, analogamente a quanto riportato in letteratura. Si distingue di nuovo il picco  $\beta$  e, centrato attorno a 200 K, un picco contrassegnato come  $\gamma$ . A dosaggi superiori di CO, scompare però velocemente il picco  $\gamma$  (da 0.5 a 3 L di CO) e permane invece il picco  $\beta$  che, al contrario di  $\gamma$ , aumenta sempre più la sua intensità e tende a spostarsi significativamente verso valori più bassi di temperatura di desorbimento.

## Bibliografia

- [1] Y.J.Kim, C.Westphal, R.X.Ynzunza, Z.Wang, H.C.Galloway, C.S.Fadley, et al., *Surface Science*, 1998, **416**, 68-111;
- [2] D.Repetto, T.Y.Lee, S.Rusponi, et al., *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 54408;
- [3] F.Sedona, G.A. Rizzi, S.Agnoli, F.X.Llabrés i Xamena, A.Papageorgiou, D.Ostermann, M.Sambi, P.Finetti, K.Schierbaum, G.Granozzi, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 24411;
- [4] F.Sedona, S.Agnoli, G.Granozzi, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 15359;
- [5] T.Orzali, M.Casarin, G.Granozzi, M.Sambi, A.Vittadini, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 15610;
- [6] P. Finetti, F. Sedona, G.A.Rizzi, U.Mick, F.Sutara, M.Svec, V.Matolin, K.Schierbaum, G.Granozzi, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 869;
- [7] G.Barcaro, F.Sedona, A.Fortunelli, G.Granozzi, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 6095;
- [8] Y.Zhang, L.Giordano, G.Pacchioni, A.Vittadini, F.Sedona, P.Finetti and G.Granozzi, *Surf. Science*, 2007, **601**, 3488;
- [9] F.Sedona, S.Agnoli, M.Fanetti, I.Kholmanov, E.Cavaliere, L.Gavioli, G.Granozzi, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 8024;
- [10] F.Sedona, M.Eusebio, G.A.Rizzi, G.Granozzi, D.Ostermann, K.Schierbaum, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 697;
- [11] E.Cavaliere, *Tesi di Dottorato*, A.A. 2008-09;
- [12] C.Lemire, R.Meyer, V.E.Henrich, S.Shaikhutdinov, H.-J.Freund, *Surface Science*, 2004, **572**, 103-114.



# Capitolo VI

## Discussione e conclusioni

### VI.1 Discussione dei risultati

Nella prima parte di questo capitolo verrà riportata una discussione dei dati descritti al capitolo precedente. Al fine di un'esaustiva discussione degli stessi, risulterà fondamentale il paragone con dati di letteratura relativi a sistemi analoghi. Come anticipato al Capitolo V, inoltre, i risultati ottenuti in questo lavoro di tesi verranno interpretati anche alla luce dei dati ricavati dalle collaborazioni tra il gruppo di ricerca del Prof. Granozzi ed il gruppo dell'Università Cattolica di Brescia che si è occupato dell'analisi STM dei sistemi indagati. I risultati di questa collaborazione, già ampiamente riportati nel precedente paragrafo V.5, non verranno quindi qui discussi, ma saranno utilizzati come base per l'interpretazione dei dati descritti al Capitolo V.

#### VI.1.1 Caratterizzazione XPS del sistema modello Fe/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111)

La caratterizzazione XPS è partita dallo studio di un sistema Fe (0.5 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) a temperatura ambiente. L'analisi ha considerato i valori di BE di due picchi, Ti2p<sub>3/2</sub> e O1s, prima e dopo la deposizione di Fe. Relativamente al picco Ti2p<sub>3/2</sub>, la figura V.8 ed il *fitting* multicomponente di figura V.9 mostrano uno *shift* dei valori di BE, da prima a dopo la deposizione di Fe, pari a - 0.3 eV. Allo stesso modo, la figura V.10 ed il *fitting* multicomponente di figura V.11 mostrano uno *shift* dei valori di BE, a seguito della deposizione di Fe, pari, in questo caso, a + 0.4 eV. Questi *shift* nei valori di BE risultano essere in accordo con l'effetto di *downward band bending* riportato da Fu e Wagner [1] (Capitolo I), per una parte di quei sistemi in cui si verificano interazioni forti tra metallo e supporto di ossido (SMSI). Come visto nel Capitolo I,

infatti, Fe supportato su  $\text{TiO}_2$  rientra in una classe di metalli in cui la configurazione elettronica all'interfaccia metallo-ossido è tale per cui  $E_F(\text{Me}) > E_F(\text{TiO}_2)$ , dal momento che la *work function* del metallo ( $\phi_{\text{Me}}$ ) è minore di quella dell'ossido ( $\phi_{\text{TiO}_2}$ ). Il contatto all'interfaccia di questo sistema comporta quindi un trasferimento elettronico dal metallo all'ossido (ossidazione del metallo e riduzione dell'ossido), che risulta nella formazione di cariche spaziali negative nel supporto e in un abbassamento (*downward band bending* appunto) delle bande dello stesso. Poiché il sistema  $\text{Fe/TiO}_x$  dimostra di avere una configurazione elettronica all'interfaccia simile a quella del sistema  $\text{Fe/TiO}_2$ , ovvero  $E_F(\text{Fe}) > E_F(\text{TiO}_x)$ , dal momento che  $\phi_{\text{Fe}} \sim 4.8$  eV [2] e  $\phi_{\text{TiO}_x} \sim 5.2$  eV [3] e quindi  $\phi_{\text{Fe}} < \phi_{\text{TiO}_x}$ , è presumibile attendersi anche in questo caso l'effetto di *downward band bending*, conseguente al trasferimento di carica tra metallo ed ossido. Va però tenuto presente che l'interpretazione degli *shift* di BE come conseguenza del *downward band bending* è valida, a rigore, per un'interfaccia metallo-semiconduttore ( $\text{TiO}_2$ ), mentre nel nostro caso è ben noto che i film di  $z'$ - $\text{TiO}_x$  hanno caratteristiche metalliche. Possibile o no allora che sia il fenomeno di *downward band bending*, il trasferimento di carica è comunque generalmente classificato [1] come uno dei principali motivi che danno origine ad effetti di stato iniziale, (*initial state effects*), i quali rappresentano una delle ragioni per cui si hanno variazioni delle BE dei livelli di *core* in XPS. Pertanto, le variazioni di BE per i picchi  $\text{Ti}2p_{3/2}$  e  $\text{O}1s$  del sistema  $\text{Fe (0.5 ML)/}z'$ - $\text{TiO}_x/\text{Pt (111)}$  sono da considerarsi frutto delle conseguenze prodotte dall'effetto SMSI. Quantitativamente parlando, *shift* simili nei valori di BE sono stati osservati anche da Zhang ed Henrich [4] per il sistema  $\text{V/TiO}_2$ . Questo sistema è chiaramente diverso da quello analizzato, ma il vanadio, come il ferro, rientra nella categoria dei primi metalli di transizione (Capitolo I) che presentano una configurazione elettronica all'interfaccia metallo-ossido, tale per cui  $E_F(\text{metallo}) > E_F(\text{ossido})$ . In particolar modo, l'effetto di *downward band bending* in questo sistema, causa ad esempio uno *shift* positivo di  $\sim 0.2$  eV nei valori di BE del segnale  $\text{O}1s$  a seguito del trasferimento elettronico tra metallo ed ossido. Considerazioni simili sui trasferimenti di carica legati all'effetto SMSI sono state fatte anche da Mèriaudeau et al. [5] nel loro studio di tale effetto sulle proprietà catalitiche di sistemi quali  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Ir/TiO}_2$  e  $\text{Rh/TiO}_2$ : l'effetto SMSI causa un aggiustamento dei livelli energetici di Fermi che porta ad un trasferimento di elettroni tra le due componenti. Tale trasferimento di elettroni viene individuato anche da Santos

et al. [6] come causa della variazione, ad esempio, della cinetica di reazione della sintesi di  $\text{NH}_3$ , in uno studio sull'effetto SMSI in catalizzatori  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ .

Il processo di ossidazione del metallo che accompagna il trasferimento elettronico tra metallo ed ossido, viene in particolar modo messo in risalto negli spettri XPS dei picchi  $\text{Fe}2p$  del sistema  $\text{Fe} (0.8 \text{ ML})/\text{z}'\text{-TiO}_x/\text{Pt} (111)$ , prima e dopo il processo di *annealing* a 700 K per 15 minuti. Gli spettri XPS di figura V.12, sottoposti a *fitting* multicomponente in figura V.13 a) e b), relativamente al solo picco  $\text{Fe}2p_{3/2}$ , mostrano infatti la presenza di due componenti principali: una centrata a ca. 707.0 eV, con un leggero *shift* da prima a dopo *annealing*, ed un'altra centrata a 709.5 eV, identica anche dopo trattamento termico. Dal confronto con i dati di letteratura, è possibile definire la componente a ca. 707.0 eV come Fe metallico (in letteratura 706.8 eV), mentre la componente a 709.5 eV è classificabile come Fe ossidato (probabilmente Fe all'interfaccia con  $\text{TiO}_x$ ). Pan e Madey, nel loro sistema  $\text{Fe}/\text{TiO}_2 (110)$  studiato a temperatura ambiente [7], hanno in particolar modo attribuito queste stesse componenti a Fe metallico (706.0 eV) e a Fe ossidato (709.0 eV), presupponendo che, vista la differenza di 3 eV tra di esse, la seconda componente potesse essere attribuita a Fe in stato di ossidazione 2+ (ossia  $\text{FeO}$ ), formatosi nei primi istanti della deposizione del metallo sullo strato di ossido, a seguito del trasferimento di carica tra metallo ed ossido. Una simile conclusione sullo stato di ossidazione del Fe ossidato, viene ricavata anche da Diebold [8] e Mostèfa-Sba [9] in due studi condotti su sistemi di tipo  $\text{Fe}/\text{TiO}_2 (110)$ . Un'altra informazione decisamente importante fornita dagli spettri riportati in figura V.12 prima e dopo *annealing* a 700 K per 15 minuti, può essere ricavata dal fatto che l'intensità dei picchi  $\text{Fe}2p$  del sistema  $\text{Fe} (0.8 \text{ ML})/\text{z}'\text{-TiO}_x/\text{Pt} (111)$  decresce fortemente nel passaggio da prima a dopo trattamento termico. Questa decrescita è in totale accordo con quanto riportato nel Capitolo I relativamente alla natura *borderline* di Fe su  $\text{TiO}_2$ , ovvero alla sua capacità di realizzare sia processi di ossidazione (reazioni redox) che processi di incapsulamento su substrati di ossido. In particolar modo, all'origine della decrescita dell'intensità dei picchi  $\text{Fe}2p$  del sistema, a seguito di trattamento termico, non può che esserci un fenomeno di incapsulamento. Il fatto che per poterne registrare la presenza ci si debba spostare a temperature superiori rispetto a quella ambiente, rispecchia quanto detto relativamente al fatto che il Fe, su di un substrato di ossido (come  $\text{TiO}_2$ ), risulta favorito nel processo di incapsulamento da un punto di vista termodinamico, ma non cinetico. Il raggiungimento di alte temperature (700 K) dimostra quindi come l'incapsulamento avvenga per superamento di una barriera

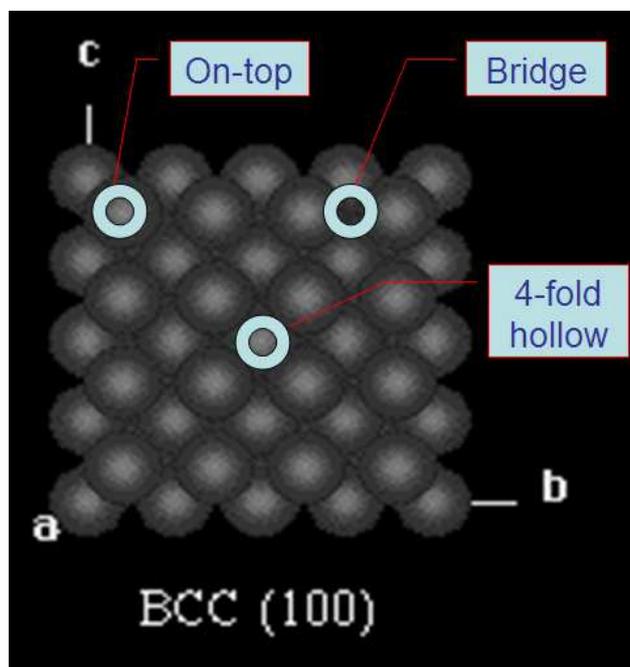
energetica di attivazione ( $\Delta H_{\text{incapsulamento}}$ ). Considerazioni simili sulla necessità di un'attivazione termica del processo di incapsulamento vengono riportate anche da Pan e Madey [10] e da Santos et al. [6], in studi condotti su sistemi Fe/TiO<sub>2</sub> (110). In entrambe i casi, infatti, l'incapsulamento delle NP di Fe da parte di sub-ossidi di TiO<sub>x</sub> viene osservato solo dopo riscaldamenti attorno a 700 K.

È inoltre importante commentare un ultimo aspetto rilevante degli spettri di figura V.13 a) e b) e V.14. Dagli spettri di figura V.13 a) e b) è possibile notare come, nel passaggio dalla condizione a temperatura ambiente a quella dopo trattamento termico, il sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) presenti un decremento della componente metallica ed un contemporaneo aumento relativo di quella di ossido. Il fatto che da questi spettri XPS, registrati dopo *annealing*, risulti evidente un incremento della componente di ossido ed un decremento di quella di metallo è coerente con quanto riportato nel paragrafo V.5, relativamente ai dati STM raccolti da Cavaliere [2] per il sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) prima e dopo trattamento termico a 700 K per 15 minuti. Dopo *annealing*, le immagini STM mostrano infatti la presenza, in superficie, di due tipi di oggetti: isole piatte costituite da un solo *layer* ed isole corrugate, più alte, caratterizzate dalla presenza di un *pattern* a zig-zag tipico della fase z'. Da quanto ipotizzato da Cavaliere [2] ed inoltre dalle informazioni di letteratura e dai dati XPS raccolti, è possibile effettivamente stabilire che le isole più alte corrispondono a Fe metallico incapsulato da TiO<sub>x</sub> a seguito di riscaldamento (questo spiega tra l'altro il motivo a zig-zag osservato sulla sommità delle isole stesse) e quelle più basse a Fe ossidato all'interfaccia con il film di z'-TiO<sub>x</sub> che è terminato con ioni ossido. È importante ricordare che prima del trattamento termico a 700 K le NP di Fe erano caratterizzate da un'altezza di ca. 0.32 nm corrispondente a ca. 2 - 3 *layer* di Fe. Una simile interpretazione, del resto, dà risposte a tutti gli ultimi aspetti evidenziati: vista infatti la sensibilità dell' XPS ad un'analisi di tipo superficiale, l'incapsulamento delle NP di Fe da parte dello strato di TiO<sub>x</sub> (con motivo a zig-zag) spiega perché il segnale XPS del Fe metallico tende a decrescere dopo *annealing* (non vi sono più NP metalliche con spessore di 2 - 3 strati atomici), mentre la presenza di isole di ossido direttamente esposte in superficie a seguito di trattamento termico, motiva l'incremento relativo di questa componente negli spettri XPS registrati.

### VI.1.2 Caratterizzazione LEED e TPD del sistema modello Fe/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111)

L'analisi LEED del sistema Fe (0.5 ML)/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111) attraverso riscaldamento a partire da temperatura ambiente fino a 920 K, ha dimostrato come, dopo simili riscaldamenti, il sistema risponda ripristinando parzialmente l'ordine superficiale tipico della fase  $z'$ , attorno ai 700 K (è bene però notare come questo processo di riordinamento possa essere iniziato anche a temperature inferiori, ma non con un grado di ordine tale da essere distintamente visibile nel *pattern* LEED). Il processo di riordinamento superficiale trova infine un completamento a ca. 920 K. Tutto questo può essere bene interpretato in base a quanto già riportato da Cavaliere [2] per il sistema Fe (0.8 ML)/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111) dopo *annealing* a 700 K. Come già detto, infatti, le immagini STM di questo sistema dopo trattamento termico mostrano isole di Fe metallico incapsulate da strati con un motivo a zig-zag tipico della fase  $z'$ . Ciò, pertanto, può spiegare perché dopo 700 K si rinizi a vedere in modo confuso il *pattern* di diffrazione tipico della fase  $z'$ . Il fatto che questo *pattern* di diffrazione torni poi ad essere ben visibile solo a 920 K, fa ipotizzare inoltre che l'incapsulamento venga completato a queste temperature. Dati STM a seguito di tali trattamenti termici non sono però disponibili e, visto che la tecnica LEED consente di identificare solo la struttura di una superficie, ma non la sua natura chimica, non è possibile dire, a rigore, che sia stato realizzato un incapsulamento totale da parte della fase  $z'$ - $TiO_x$ . Al fine di poter dare una risposta definitiva a questi quesiti, è stata allora realizzata una caratterizzazione TPD del sistema Fe (1 ML)/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111), a seguito di trattamento termico a 900 K per pochi minuti. Le lunghe scansioni TPD registrate (da 130 a 920 K) hanno potuto dimostrare come dopo *annealing* del sistema a 900 K non siano più presenti picchi di desorbimento del CO (vedi figura V.15). Dal momento che la fase  $z'$ - $TiO_x$  non consente l'adsorbimento da parte di CO e visto che non è ipotizzabile la presenza di altre specie sulla superficie del campione, si può affermare che dopo trattamento termico a 900 K, tale fase venga effettivamente ricreata sulla sommità delle isole incapsulate di Fe. Passiamo ora all'analisi dettagliata dei risultati TPD. Nella figura V.15 è riportata una tipica scansione TPD ottenuta su una superficie di  $z'$ - $TiO_x$  dopo deposizione di Fe e senza nessun trattamento termico. Sono presenti 3 picchi di desorbimento: a 160, 350 e 720 K. Nei dati di letteratura, che si riferiscono al desorbimento di CO da una superficie di Fe (100) [11], vengono identificati 4 picchi: un primo picco a bassa temperatura (210 K),  $\alpha_1$ , assegnato al desorbimento dai siti *on-top* di Fe, 2 componenti  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$ ,

rispettivamente a 300 e 440 K, assegnate al desorbimento dai siti *bridge* e *four-fold hollow* (figura VI.1), mentre il quarto picco,  $\beta$ , (860 K), è classificato come picco di desorbimento ricombinativo del CO dissociato. Il fatto che nel nostro caso non sia possibile distinguere le componenti  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$ , è chiaramente dovuto alla morfologia delle NP di Fe che, probabilmente, presentando orientazioni ed esponendo superfici di tipo diverso, promuovono una distribuzione di siti di chemisorbimento per il CO energeticamente molto simili, dando origine al largo picco centrato a circa 350 K. Inoltre, la forte differenza riscontrata in generale nelle temperature di desorbimento può essere imputata sia ad un effetto elettronico (effetto dello strato di ossigeno all'interfaccia) sia all'effetto della nanodimensionalità. Difatti, dobbiamo ricordare che stiamo confrontando i nostri dati ottenuti su NP, con dati ottenuti su un cristallo *bulk*.



**Figura VI.1.** Siti di chemisorbimento di CO su di una superficie di Fe bcc (100). Sito On-top: CO chemisorbito sulla sommità di un atomo di Fe; sito Bridge: CO chemisorbito a ponte tra due atomi di Fe; sito 4-fold hollow: CO chemisorbito nella cavità presente tra 4 atomi di Fe

Le curve di desorbimento riportate in figura V.16 a), b), c), rappresentano l'equivalente TPD dell'esperimento STM condotto da Cavaliere [2] sul sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) prima dell'*annealing*. Sono state registrate per diversi ricoprimenti di Fe e mostrano tutte un'uguale evoluzione dell'andamento per dosaggi crescenti di CO. In particolar modo, per il sistema Fe (0.3 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111), si può notare come i picchi tipici di desorbimento presentino una maggiore definizione rispetto

alle curve dove il ricoprimento di Fe è maggiore. Questo comportamento può essere spiegato tenendo presente che, per bassi ricoprimenti, le NP di Fe sono piccole ed i siti esposti a CO sono di Fe sottocoordinato, il che consente un chemisorbimento più esteso e più forte. Ciò pertanto comporta picchi di desorbimento più intensi e quindi più definiti. I picchi centrati attorno a 370 K dimostrano, in particolar modo, uno spostamento verso temperature di desorbimento inferiori all'aumentare del dosaggio di CO. Ciò è dovuto al fatto che, per quantità crescenti di CO, aumentano sia l'affollamento delle molecole chemisorbite, sia la loro repulsione intermolecolare. Tutto questo si riflette su una minore entalpia di chemisorbimento che quindi porta ad una temperatura di desorbimento inferiore. Per quanto riguarda sistemi ad alto ricoprimento di Fe, (0.5 ML, 1 ML), al contrario, non si vedono picchi di desorbimento ben risolti poiché, all'aumentare della quantità di Fe depositata, le NP, allargandosi, aumentano le terrazze e diminuiscono il numero di siti ad alta energia, indebolendo pertanto il chemisorbimento di CO. Inoltre, relativamente alla curva di desorbimento ottenuta per esposizione a 0.5 L di CO, è possibile notare come, nei tre casi analizzati, si presenti una componente, dopo i 350 K, che scompare nella curva a 1 L di CO. Questo debole picco presente è imputabile al fatto che le NP di Fe stanno iniziando a coalescere, dopo che tale temperatura è stata raggiunta attraverso la rampa di riscaldamento realizzata per il desorbimento conseguente alla prima esposizione a 0.5 L di CO. La coalescenza delle particelle lascia nuovamente disponibili parte dei siti di adsorbimento del substrato e crea particelle di dimensioni maggiori le cui terrazze sono in grado di contribuire all'adsorbimento del CO, dando quindi un momentaneo incremento nell'adsorbimento dello stesso e portando così al picco osservato.

L'evoluzione dell'andamento delle curve di desorbimento al crescere del dosaggio di CO è risultata fondamentale dal momento che ha consentito di stabilire, seppur qualitativamente, l'energetica di adsorbimento dei siti presenti sulla superficie del sistema e quindi la natura chimica degli adsorbenti stessi. Facendo infatti riferimento ad una legge fondamentale della Chimica delle Superfici, è noto come i siti più energetici di un sistema superficiale siano i primi ad essere adsorbiti da molecole in fase gas, mentre quelli meno energetici vengono adsorbiti per ultimi e solo per dosaggi crescenti di gas. Solo per esposizioni crescenti a CO (2, 3, 5 L di CO) è normale allora attendersi anche il picco di desorbimento a temperatura inferiore. È importante comunque notare come per il sistema Fe (0.3 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111), i picchi di desorbimento a 160 K siano già evidenti a bassi dosaggi di CO (0.5 e 1 L di CO). Questo è da ricollegare a

quanto detto in precedenza sui sistemi a basso ricoprimento di Fe: NP piccole favoriscono una maggiore presenza di siti sottocoordinati che portano ad un chemisorbimento più esteso (anche pertanto ai minori dosaggi di gas).

Le curve di desorbimento riportate in figura V.17 rappresentano la caratterizzazione TPD del sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111) dopo *annealing* a 700 K per 15 minuti (questo esperimento è quindi l'equivalente TPD dell'esperimento STM di Cavaliere [2] dopo *annealing* a 700 K). Da queste curve è possibile notare come le due componenti principali dimostrino di avere diversi rapporti di intensità ed inoltre una maggiore risoluzione rispetto alle curve registrate in figura V.16 a), b), c), prima del processo di *annealing*. In particolar modo, la componente a più alte temperature di desorbimento risulta essere saturata già ai più bassi dosaggi di CO (0.1 L di CO). Per la componente presente alle temperature più basse vale il contrario: essa dimostra una piena saturazione solo ai dosaggi di CO più alti (1 L di CO). Tutto questo può essere razionalizzato considerando il cambiamento sia chimico che morfologico del sistema Fe (0.8 ML)/z'-TiO<sub>x</sub>/Pt (111), dimostrato in particolar modo da Cavaliere [2] a seguito di trattamento termico in UHV a 700 K (figura V.6 b)). La presenza di isole di Fe metallico incapsulato da TiO<sub>x</sub> e di isole singole di Fe ossidato dimostrano infatti, da un lato, il decremento dei siti di Fe metallico (Fe non all'interfaccia con la fase z') e dall'altro l'incremento dei siti di Fe ossidato disponibili sulla superficie del sistema. Questa configurazione spiega le osservazioni sopra riportate: la minor quantità di siti metallici disponibili comporta infatti una saturazione degli stessi già a bassi dosaggi (0.1 L), contemporaneamente, invece, l'abbondare di siti di Fe ossidato interfacciale ne determina una saturazione solo a valori elevati di dosaggio di CO (1 L). Tutto questo causa inevitabilmente, da un lato, diversi rapporti di intensità per le due componenti al crescere del dosaggio di CO e, dall'altro, una maggiore risoluzione dei picchi stessi a differenza dei casi studiati prima del trattamento termico.

È doveroso, a questo punto, fare un'importante precisazione relativamente alla componente di desorbimento presente ad alte temperature, registrata dopo trattamento termico. Ritenere, in base ai dati XPS, che essa sia legata a residui di Fe metallico rimasti in superficie a seguito di *annealing*, (atomi metallici non incapsulati e rimasti al di sopra delle isole di Fe ossidato, o Fe presente nei buchi del substrato non coperti dalla fase z'), non è l'unica interpretazione possibile. I dati STM dopo riscaldamento ci dicono infatti, come sappiamo, che ad esclusione delle isole più alte di Fe metallico incapsulato, gli unici altri oggetti presenti in superficie sono isole piatte, più basse, di Fe

ossidato all'interfaccia con la fase  $z'-TiO_x$ . Visto che la fase  $z'$ , come già detto, non promuove alcun tipo di adsorbimento da parte del CO, è naturale attendersi desorbimento, in una simile configurazione, dalle sole isole di Fe ossidato. I due picchi della componente ad alta temperatura, centrati rispettivamente a 270 e 340 K, possono quindi essere intesi, assieme al picco a ca. 160 K, come picchi di desorbimento del CO da siti di legame diversi, presenti sulle isole di Fe ossidato interfacciale. Come riportato in precedenza relativamente ai picchi di desorbimento di CO da una superficie di Fe (100), per il picco a 270 K è possibile far riferimento a CO desorbito da siti *bridge*. Per quanto riguarda invece il picco centrato a 340 K, esso può essere attribuito a CO desorbito da siti *3-fold e 4-fold hollow*. Tale considerazione nasce dal fatto che, per le isole di Fe ossidato alte un layer, è possibile ipotizzare una crescita pseudomorfa con il substrato di ioni ossido (terminazione della superficie della fase  $z'$ ). Infatti, la fase  $z'$  presenta localmente una struttura di ioni Ti tri-coordinati e tetra-coordinati (vedi figura II.10), e pertanto, tale struttura è ipotizzabile anche per l'impaccamento degli atomi di Fe all'interfaccia con la fase  $z'$  dopo *annealing*. Al momento non è dato sapere quale delle due interpretazioni sia quella corretta e, proprio per questo motivo, entrambe le possibilità vengono considerate valide. Futuri studi sono pertanto previsti al fine di garantire maggiore chiarezza al riguardo.

Alla luce di quanto visto sopra e dalle conoscenze sin qui acquisite sull'effetto SMSI e sul conseguente incapsulamento del Fe a seguito di trattamento termico, è possibile allora affermare, con sufficiente certezza, che il decremento nel segnale TPD della CO ( $m/c = 28$ ) relativo alla componente centrata a 300 - 350 K, sia effettivamente dovuto ad un incapsulamento del Fe da parte della fase  $z'-TiO_x$ . L'incapsulamento, infatti, riduce l'effettiva quantità di Fe metallico presente sulla superficie del sistema, portando quindi ad un minore chemisorbimento di CO. Santos et al. [6] riportano, ad esempio, che per il loro catalizzatore Fe/TiO<sub>2</sub>, a seguito di trattamento termico a 770 K si nota una drastica riduzione nel chemisorbimento di CO sul sistema. Pertanto, il picco allargato presente ad alte temperature, non può che essere assegnato a CO che desorbe dalle NP di Fe cresciute sulla fase  $z'-TiO_x$ . Del resto, come riportato da Cameron e Dwyer [11] nel loro studio TPD sul desorbimento del CO da una superficie di Fe metallico (100), risulta che a temperature al di sotto di 330 K CO chemisorbe in modo sequenziale in tre diversi stati molecolari. Chiaramente cercare un raffronto preciso tra le posizioni dei picchi di desorbimento di CO da una superficie di Fe (100) e da un sistema Fe/ $z'-TiO_x$ /Pt (111) non ha senso. In un caso, infatti, il desorbimento avviene da

una superficie *bulk*, nell'altro, (il nostro appunto), da NP di Fe cresciute su di una superficie polare terminata con ioni ossido, ovvero la fase  $z'$ - $TiO_x$  (vedi come esempio l'immagine STM V.6 a) riportata nel Capitolo V [2]). I due sistemi sono quindi completamente diversi, ma resta comunque un certo grado di accordo soprattutto per la zona di desorbimento centrata attorno a 300 K, che può essere pertanto attribuita a CO chemisorbito su siti *bridge*, *3-fold* e *4-fold hollow* presenti sulle facce delle particelle metalliche di Fe. Per quanto riguarda il picco centrato a 160 K, il fatto che non subisca un decremento a seguito di trattamento termico, depone a favore dell'ipotesi che esso sia da associare a del Fe presente in superficie che non viene incapsulato. Considerando quindi nuovamente le conoscenze sin qui acquisite sull'effetto SMSI e facendo riferimento ai risultati sinora ottenuti, è plausibile assegnare tale picco al Fe ossidato presente all'interfaccia con l'ossido (ricordiamo infatti le considerazioni inerenti agli spettri XPS e TPD ed i dati riportati da Cavaliere [2] per il sistema Fe (0.8 ML)/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111) dopo *annealing* a 700 K). Tale ipotesi viene inoltre supportata dall'analisi di un ulteriore fattore: la bassa temperatura di desorbimento (ca. 160 K) del picco. In base alla relazione di Redhead (Capitolo III) è infatti possibile stabilire che ad una bassa temperatura di desorbimento corrisponde una bassa energia di desorbimento ( $\Delta E_{des}$ ), sintomo pertanto di una debole interazione tra la molecola sonda di CO e l'adsorbente sottostante. Immaginando che l'adsorbente possa essere Fe ossidato, è facile spiegare il perché di questa ridotta interazione: l'ossidazione del ferro diminuisce la capacità del metallo di retrodonare agli orbitali  $\pi^*$  del CO. Ad una simile conclusione giungono, anche se per un sistema diverso (Pd/FeO (111)/Pt (111)), Dohnàlek et al. [12]: per un ricoprimento di Pd pari ad 1 ML non viene più registrato desorbimento di CO al di sopra di 100 K, a causa dell'assenza in superficie di Pd metallico che si suppone, quindi, essersi ossidato.

È interessante notare inoltre il comportamento del sistema modello Fe (1 ML)/ $z'$ - $TiO_x$ /Pt (111), esposto a 100 L di  $O_2$  ed in seguito caratterizzato con 1 L di CO, prima e dopo *annealing* a 600 K per 10 minuti (figura V.18). Come ci si aspetta, l'ossidazione del Fe comporta la scomparsa del segnale tipico del Fe metallico e lascia posto a 2 picchi di Fe ossidato: uno centrato a 160 K e l'altro tra 200 e 250 K. Questi picchi rimangono invariati a seguito di *annealing*, se non per un lieve decremento del picco centrato tra 200 e 250 K, che può essere più che altro imputato all'effetto riducente del CO, a seguito del secondo dosaggio realizzato dopo trattamento termico. Tali picchi risultano essere in accordo, in particolar modo, con quelli registrati nelle curve di

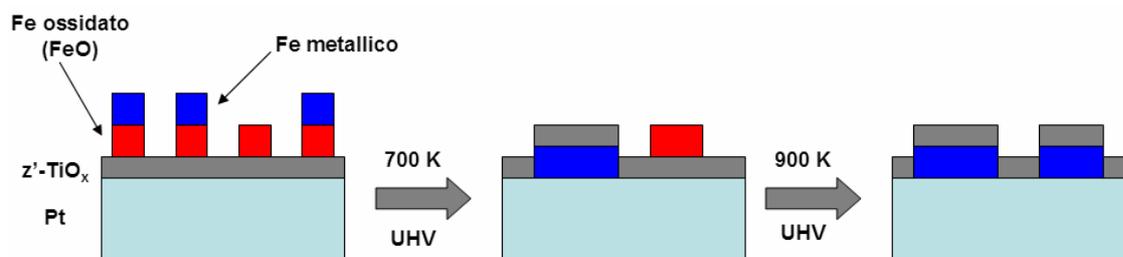
desorbimento riportate in figura V.19. Queste curve sono relative ad un esperimento di crescita epitassiale su Pt (111) di un film sottile di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , secondo quanto riportato da Freund et al. in [13]. Come noto,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite) è costituita da cationi sia di  $\text{Fe}^{2+}$  che di  $\text{Fe}^{3+}$ . Attraverso analisi TPD, Freund dimostra come esistano tre stati di desorbimento della CO:  $\alpha$  (a 110 K),  $\beta$  (a 180 K) e  $\gamma$  (a 230 K). Nel nostro caso, la strumentazione TPD non consentiva di registrare picchi di desorbimento a temperature  $< 130$  K e questo, come si nota dalla figura, non ha mai permesso l'individuazione del picco  $\alpha$  (peraltro poco importante ai fini della nostra analisi). Si notano invece il picco  $\beta$  ed il  $\gamma$ . Essi non sono centrati esattamente alle temperature riportate da Freund, ma le deviazioni osservate sono accettabili in quanto dipendenti dall'effettivo *set-up* sperimentale. In particolar modo il picco  $\gamma$  risulta essere evidente a partire da 0.1 L di CO, mentre per dosaggi superiori, tende velocemente a scomparire. Nell'esperimento condotto da Freund, al contrario, tale picco è presente sin da esposizioni inferiori a 0.05 L di CO e si mantiene praticamente invariato fino ai massimi dosaggi di gas. Il fatto che, nel nostro caso, esso tenda a scomparire dopo 0.1 L di CO è probabilmente da imputare al fatto che non è stato preparato un nuovo film di ossido dopo ogni dosaggio di CO, come invece è stato fatto da Freund. Il monossido di carbonio, infatti, è noto per il suo effetto riducente e pertanto, continui dosaggi di tale gas, potrebbero aver ridotto l'ossido al quale fa riferimento il picco  $\gamma$ . Il picco  $\beta$ , al contrario, è in perfetto accordo con quanto riportato da Freund eccetto che per la temperatura di desorbimento che, nel nostro caso, ripropone nuovamente il valore di 160 K (già registrato per tutti gli altri sistemi). Questo valore di temperatura tende in particolar modo a diminuire all'aumentare del dosaggio di CO, per gli stessi motivi riportati nel caso delle curve TPD di figura V.16 a): per quantità crescenti di CO, l'affollamento della molecola in superficie tende ad aumentare come, del resto, la repulsione tra le stesse molecole di monossido di carbonio presenti, comportando quindi una minore forza del legame con il sistema e pertanto un'energia ed una temperatura di desorbimento inferiori. Infine Freund, dopo un ampio paragone con dati di letteratura e dati teorici ottenuti per mezzo di calcoli ab initio, arriva a dimostrare che: il picco  $\alpha$  rappresenta CO legato debolmente sulla superficie del sistema, il picco  $\beta$ , CO che desorbe da terrazze terminate da cationi  $\text{Fe}^{2+}$  ed il picco  $\gamma$ , il più fortemente legato, CO chemisorbito su cationi  $\text{Fe}^{3+}$  presenti sugli spigoli dei gradini (*step edges*) (è probabile quindi che  $\gamma$ , nel nostro caso, scompaia per crescente riduzione da  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , andando ad aumentare l'intensità del picco  $\beta$ ).

A seguito di quanto riportato è quindi plausibile affermare che lo stato di ossidazione del ferro presente all'interfaccia con l'ossido, sulla superficie dei nostri sistemi, sia prima che dopo trattamento termico, sia il 2+ (FeO). La presenza di FeO nei sistemi Fe/ $z'$ -TiO<sub>x</sub>/Pt (111) risulta del resto essere coerente con quanto già ipotizzato da Cavaliere [2] e dai risultati XPS dopo confronto con i dati di letteratura.

## VI.2 Conclusioni e prospettive

Per molti anni gli studiosi di *Surface Science* hanno affrontato lo studio dell'effetto SMSI, ricorrendo a sistemi ideali basati su catalizzatori modello (*model catalysts*, ovvero sistemi dove il metallo viene evaporato in condizioni controllate su superfici ideali di un cristallo singolo di ossido). Solo recentemente, però, si è iniziato ad investigare tale effetto usando i cosiddetti catalizzatori modello inversi (*inverse model catalysts*, cioè sistemi dove un film ordinato e bagnante di ossido viene cresciuto su superfici ideali di un cristallo singolo di metallo). Tali catalizzatori offrono, in particolar modo, numerosi vantaggi da un punto di vista sperimentale. La letteratura, ad oggi, risulta quindi essere ricca di lavori sull'effetto SMSI portati a termine su catalizzatori modello, ma decisamente molto povera per i loro omologhi inversi. Questo lavoro di tesi, che ha avuto lo scopo di affrontare lo studio dell'effetto SMSI, attraverso l'utilizzo di un sistema modello Fe/ $z'$ -TiO<sub>x</sub>/Pt (111), assume pertanto un certo carattere di originalità all'interno dei diversi lavori sin qui condotti su tale effetto. Inoltre questa tesi si basa sull'utilizzo di un film di ossido (la fase  $z'$ -TiO<sub>x</sub>), che è stato ampiamente caratterizzato e che quindi presenta dati consolidati i quali, tra l'altro, hanno permesso di constatare come tale fase di ossido abbia molto in comune con i sistemi precedentemente investigati come prototipi per lo studio dell'effetto SMSI [14].

I risultati ottenuti in questi mesi di lavoro sperimentale possono essere schematicamente riassunti nell'immagine di seguito riportata (figura VI.2).



**Figura VI.2.** Rappresentazione schematica dei risultati sperimentali ottenuti attraverso studio del sistema Fe/ $z'$ -TiO<sub>x</sub>/Pt (111)

Tutti i dati raccolti sul sistema  $Fe/z'-TiO_x/Pt$  (111) hanno dimostrato la presenza di due processi paralleli competitivi, alla base dell'effetto SMSI, la cui importanza relativa dipende dalla temperatura applicata: ossidazione (all'interfaccia  $Fe-TiO_x$ ) ed incapsulamento (attivato dalla temperatura). Questi due processi risultano essere in totale accordo con quanto riportato in letteratura (Fu e Wagner [1]) relativamente al sistema  $Fe/TiO_2$  come caso *borderline* tra ossidazione ed incapsulamento. Per quanto riguarda l'ossidazione, i dati XPS ricavati hanno prima di tutto dimostrato il verificarsi di un'interazione all'interfaccia con l'ossido  $z'-TiO_x$ , (con conseguente variazione dei valori di BE dei picchi  $Ti2p$  e  $O1s$  della fase), a seguito della deposizione del metallo a temperatura ambiente, quindi, hanno evidenziato la presenza del picco di Fe ossidato (709.5 eV per  $Fe2p_{3/2}$ ), conseguenza di tale interazione. I dati TPD hanno confermato l'ossidazione del Fe a temperatura ambiente attraverso la registrazione di due picchi: quello metallico, a temperature più alte, individuato tra 200 e 350 K e quello di ossido, a temperature più basse, centrato attorno a 160 K. L'incapsulamento del Fe da parte di  $TiO_x$  è stato in particolar modo osservato solo dopo *annealing* del sistema  $Fe/z'-TiO_x/Pt$  (111) a temperature elevate (700 K). I dati XPS hanno dimostrato la presenza di questo processo attraverso il decremento di intensità dei picchi  $Fe2p$  e l'aumento della componente di ossido. Allo stesso modo, i risultati TPD hanno presentato rapporti di intensità e risoluzioni diverse delle due componenti, rispetto ai casi trattati a temperatura ambiente. Tutti questi risultati si sono dimostrati quindi pienamente coerenti con quanto riportato da Cavaliere [2] nel suo studio STM del sistema (0.8 ML)/ $z'-TiO_x/Pt$  (111) dopo *annealing* a 700 K ed inoltre hanno confermato la necessità di un'attivazione termica di tale processo, al fine di realizzare il superamento della barriera energetica  $\Delta H_{incapsulamento}$ .

L'analisi del sistema  $Fe/z'-TiO_x/Pt$  (111) a temperature molto elevate, (900 K), realizzata attraverso caratterizzazione combinata LEED e TPD, ha in particolar modo dimostrato come quest'ultimo evolva verso la ricreazione della fase  $z'-TiO_x$  sulla sommità delle isole incapsulate di Fe, dopo tali trattamenti termici.

Infine, l'attribuzione corretta dello stato di ossidazione del ferro ossidato è stata resa possibile dalla realizzazione dell'esperimento riportato da Freund et al. [13]. Le conclusioni descritte da Freund, coerenti con tutti i dati TPD registrati ed in particolar modo con quelli relativi al sistema ossidato con 100 L di  $O_2$ , hanno consentito di attribuire all'ossido uno stato di ossidazione pari a 2+ ed hanno quindi permesso di

constatare la presenza di FeO sulla superficie del nostro catalizzatore modello, sia prima che dopo trattamento termico.

Attraverso lo studio di un sistema modello come il nostro, è stato quindi possibile gettare maggior luce su uno dei fenomeni dinamici di maggior rilevanza in catalisi ed in particolar modo, in quella del ferro. Catalizzatori a base di ferro giocano infatti un ruolo molto importante nell'industria chimica e sono coinvolti in svariate applicazioni. Proprio per questo motivo, al momento il gruppo di ricerca del Prof. Granozzi sta conducendo ulteriori studi che vedono coinvolte fasi diverse di ossido (ad esempio la  $w$  e la  $w'$ ), al fine di guadagnare maggiori informazioni sull'effetto SMSI per tutte le fasi  $TiO_x$ . Per raggiungere tale scopo saranno necessarie inoltre tecniche ancora più sofisticate, ad esempio esperimenti di *scattering* tramite *molecular beams* (in collaborazione con *partners* stranieri) ed esperimenti di caratterizzazione tramite luce di sincrotrone.

## Bibliografia

- [1] Q.Fu, T.Wagner, *Surface Science Reports*, 2007, **62**, 431-498;
- [2] E.Cavaliere, *Tesi di Dottorato*, A.A. 2008-09;
- [3] K.D.Schierbaum, S.Fisher, P.Wincott, P.Hardmann, et al., *Surface Science*, 2006, **600**, L287-L290;
- [4] Z.M.Zhang, V.E.Henrich, *Surface Science*, 1992, **277**, 263;
- [5] P.Mèriaudeau, O.H.Ellestad, M.Dufaux, C.Naccache, *Journal Of Catalysis*, 1981, **75**, 243-250;
- [6] J.Santos, J.Phillips, J.A. Dumesic, *Journal Of Catalysis*, 1982, **81**, 147-167;
- [7] J.-M. Pan, T.E.Madey, *Journal of Vacuum Science Technology A*, 1993, **11**, 1667-1674;
- [8] U.Diebold, H.-S. Tao, N.D.Shinn, T.E.Madey, *Physical Review B*, 1994, **50**, 14474-14480;
- [9] H.Mostèfa-Sba, B.Domenichini, S.Bourgeois, *Surface Science*, 1999, **437**, 107-115;
- [10] J.-M. Pan, T.E.Madey, *Catalysis Letters*, 1993, **20**, 269-274;
- [11] S.D.Cameron, D.J.Dwyer, *Langmuir*, **1988**, 4, 282-288;
- [12] Z.Dohnàlek, J.Kim, B.D.Kay, *Surface Science*, 2006, **600**, 3461-3471;
- [13] C.Lemire, R.Meyer, V.E.Henrich, S.Shaikhutdinov, H.-J.Freund, *Surface Science*, 2004, **572**, 103-114;
- [14] F.Sedona, G.Granozzi, G.Barcaro, A.Fortunelli, *Physical Review B*, 2008, **77**, 115417.

## Ringraziamenti

Vorrei prima di tutto ringraziare il Prof. Granozzi per la libertà e l'indipendenza lasciati durante gli otto mesi di svolgimento di tutto il lavoro sperimentale, per i consigli e le opportunità datemi e per la correzione della tesi.

Un grazie sincero vorrei rivolgerlo, quindi, al Prof. Rizzi per avermi seguito passo dopo passo durante tutto il lavoro sperimentale, per avermi insegnato ad usare ogni strumento ed inoltre per essere stato sempre disponibile per chiarimenti, consigli e correzioni della tesi. Un altro grazie allargato vorrei farlo a tutti i ragazzi del gruppo di ricerca (Stefano, Andrea e Peppe) e a Davide, per avermi sempre trattato gentilmente e con rispetto, spiegandomi un sacco di cose magari per loro ovvie, ma per me, il più delle volte, ignote e per aver trasformato la permanenza nell'affollato ufficio dottorandi, in un periodo quasi sempre divertente. Un ringraziamento particolare vorrei poi farlo a Luca, il quale con passione e disponibilità ha contribuito fortemente alla realizzazione di questa tesi.

Ringrazio inoltre il mio controrelatore, Prof. Polimeno, per l'interesse con cui mi ha seguito.

Ringrazio quindi tutti i miei amici, dell'università e non, per avermi saputo far "staccare" dalle questioni e dagli impegni di scuola quando era il momento giusto e per aver fatto passare decisamente in modo veloce questi cinque anni. Un grazie particolare poi a "padre" Alberto, per i momenti spesso allucinanti ma decisamente divertenti ed indelebili, vissuti nei nostri vari e molto lunghi viaggi "on the road".

Un ringraziamento importante va infine alla mia famiglia, tutta, senza distinzioni, per avermi sempre saputo accettare e per avermi voluto bene sia nei momenti belli che in quelli brutti.

