

Diffrazione di raggi X, diffrazione da superfici

Per approfondimenti:

1. **E. Vlieg**
X-Ray Diffraction from Surfaces and Interfaces

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527680535.ch10>

2. **Surface Science Reports 10 (1989) 105–188**
North-Holland, Amsterdam

105

SURFACE STRUCTURE DETERMINATION BY X-RAY DIFFRACTION

R. FEIDENHANS'L

Risø National Laboratory, DK-4000, Roskilde, Denmark

Manuscript received in final form 2 February 1989

Interazione radiazione-materia

Le equazioni di Maxwell insegnano che un'onda elettromagnetica può sempre essere descritta con un insieme di onde piane, con campi E e B ortogonali tra loro.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$
$$\vec{B} = \vec{B}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

\vec{k} è il vettore d'onda, la sua direzione è la direzione di propagazione

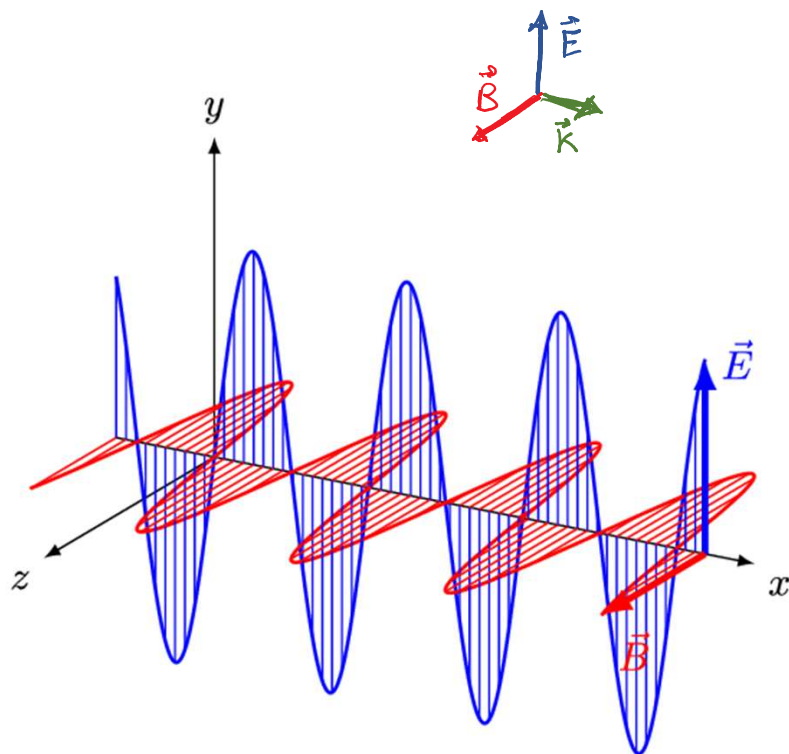
$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

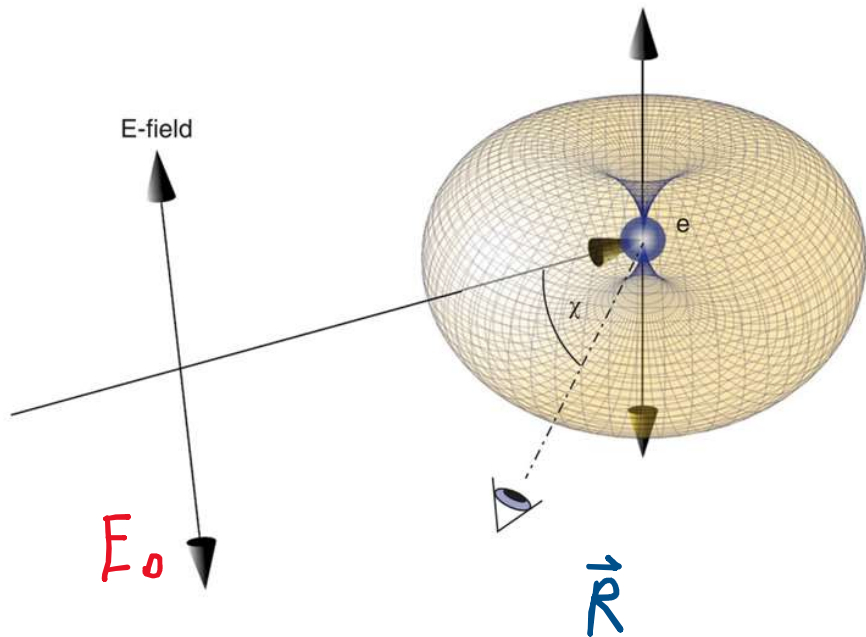
$$B_0 = \frac{E_0}{c}$$

energia fotone

$$E_\gamma = h\nu$$

$$E_\gamma (\text{eV}) = \frac{12398}{\lambda (\text{\AA})}$$





Scattering Thomson

e^- immerso nel campo
e.m. diventa un'antenna

$$\vec{E}(\vec{R}) \propto \hat{x}$$

$$\vec{B}(\vec{R}) \propto \hat{y}$$

$$E(\vec{R}) = E_{ce} e^{i \vec{k}_e \cdot \vec{R}}$$

Nota: qui per semplicità $t=0$
Ad un t qualsiasi:
 $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)}$

$$E_{ce} = E_0 \frac{e^2 \mu_0}{4\pi m R} P^{1/2} \quad P = \cos^2 \chi$$

Supponiamo ora che l'e⁻ si trovi in \vec{r} anziché in $\vec{0}$. Vaglierò esprimere il campo in \vec{R} .

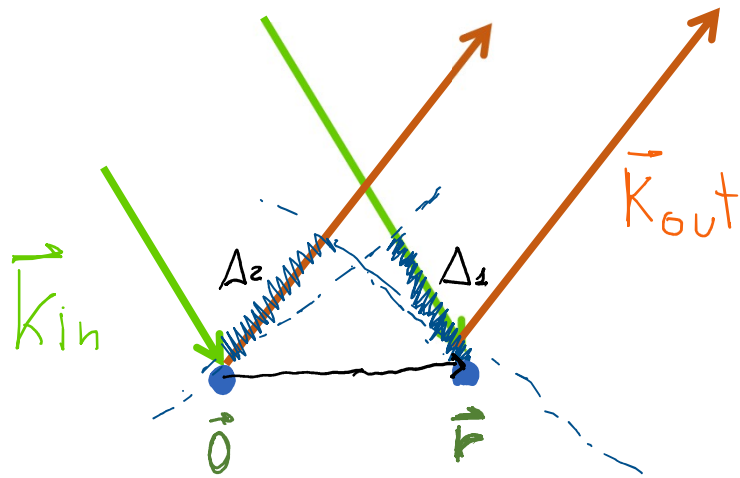
$\cdot \vec{R}$

Rispetto a prima, ho una differenza tra il percorso onde incidente - e⁻ - onde uscente

Questa differenza di fase è:

$$\Delta_2 - \Delta_1 = \vec{k}_{out} \cdot \vec{r} - \vec{k}_{in} \cdot \vec{r} \\ = \vec{q} \cdot \vec{r}$$

\vec{q} momento scambiato
 $\vec{q} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in}$

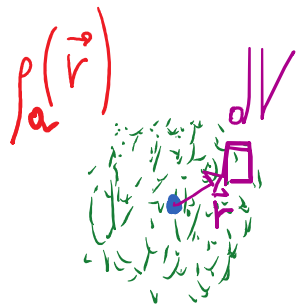


Il campo in \vec{R} sarà:

$$\vec{E}(\vec{R}) = \vec{E}_{ee} e^{i\vec{k}_{out} \cdot \vec{R}} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r})}$$

Il momento scambiato \vec{q} è la grandezza chiave in un esperimento di diffrazione.

Il risultato precedente ci aiuta ad esprimere il campo creato da una certa densità di e^- ,
 esempio da un atomo.



Un elemento di volume dV , posto in \vec{r} , contiene
 $\rho_A(\vec{r}) \cdot dV$ elettroni. Il contributo da questo volume dato al campo
 in \vec{R} zero: $dE = E_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \cdot \rho_A(\vec{r}) dV \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$

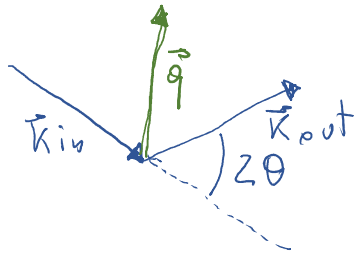
Integrando dE sul volume, il campo generato dall'atomo diventa $E = E_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ con:

$$\Rightarrow E_0 = \int E_0 \rho_A(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = E_0 \underbrace{e \int \rho_A(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV}$$

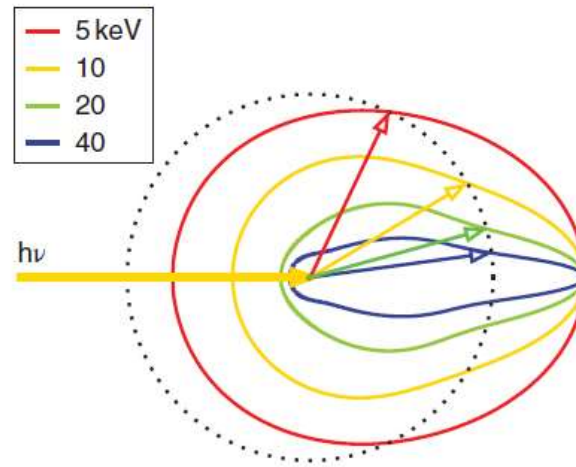
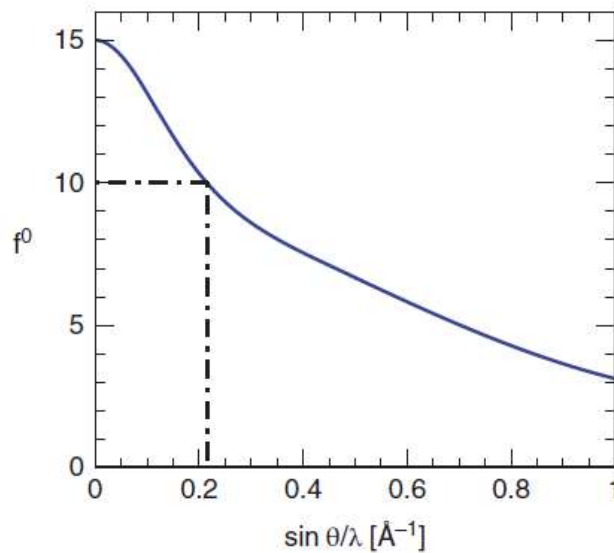
$$f_0(\vec{q}) = \int \rho_e(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV$$

FATTORE DI FORMA ATOMICA

Per semplificare, $\rho_A(\vec{r})$ viene solitamente descritto come reale, $\rho_A(r)$.
 Di conseguenza $f_0(\vec{q})$ sarà anche dipendente da q : $f_0(q)$.



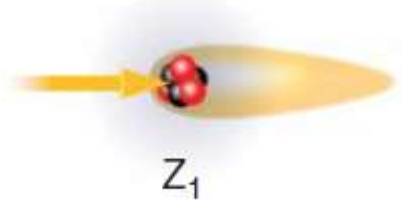
Definendo l'angolo di scattering 2θ come in figura, si
 ha $q = 2k \sin \theta = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$, ovvero q è una funzione di $\frac{\sin \theta}{\lambda}$



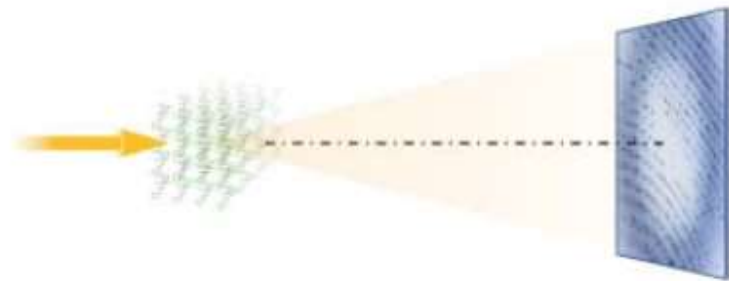
Per fenomeni di interferenza tra i vari contributi di $\rho_A(r)$ al campo, si trova che $f_0(q)$ ha una forma offuscolata, tanto più accentuata quanto maggiore è $h\nu$ del campo incidente.



Scattering da un elettrone



Scattering da un atomo



Scattering da un cristallo

Diffrazione di raggi X

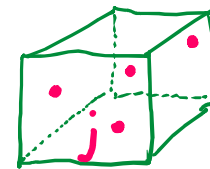
Se ho N atomi, il campo diffuso sarà la somma dei contributi di ognuno, sempre pesata per la differenza di fase:

$$E \propto E_{ee} \sum_{i=0}^{N-1} f_i(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}$$

Se gli atomi appartengono ad un reticolo cristallino, l'interferenza tra i contributi di ognuno danno origine ad un pattern di diffrazione

Se il cristallo è descritto da una cella primitiva con base, scrivo prima il contributo della singola cella:

$$E_{cella} \propto E_a \sum_{j=0}^{\bar{N}-1} f_j(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_j)}$$



\bar{N} atomi/cella

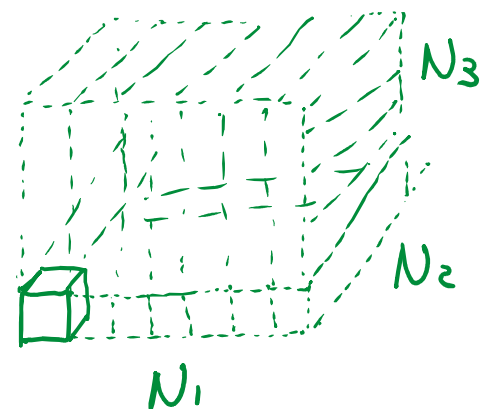
$$= F(\vec{q})$$

Fattore di Struttura

Se il cristallo è costituito da $N_1 \times N_2 \times N_3$ celle:

$$E_{cr}(\vec{q}) \propto F(\vec{q}) \cdot \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}$$

con \vec{R}_j coordinata della cella all'interno
del cristallo: $\vec{R}_j = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$



$$n_i = 0, \dots, N_i - 1$$

\vec{a}_i vettori della cella

La somma

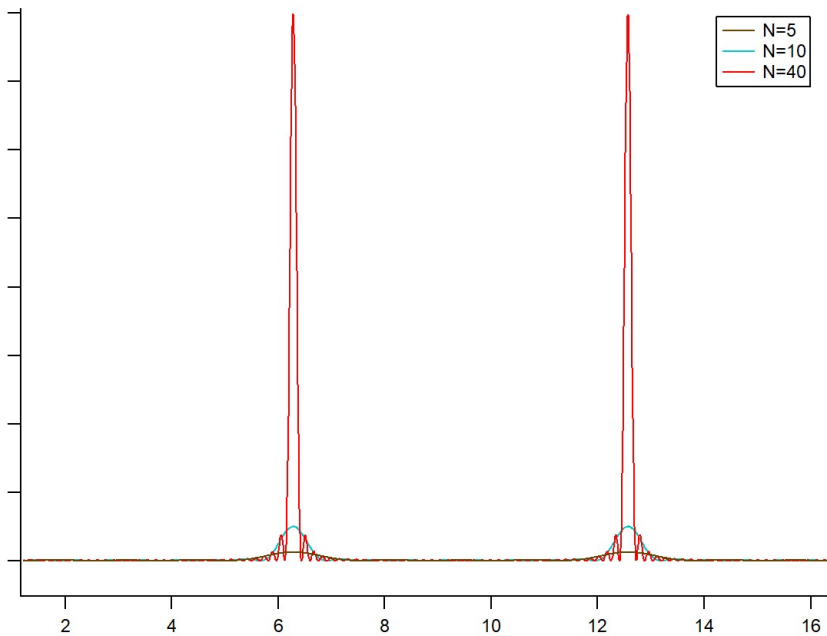
$$\sum_{\vec{R}_j} e^{i \vec{q} \cdot \vec{R}_j} = \sum_{j_1=0}^{N_1-1} \sum_{j_2=0}^{N_2-1} \sum_{j_3=0}^{N_3-1} e^{i \vec{q} \cdot (j_1 \vec{a}_1 + j_2 \vec{a}_2 + j_3 \vec{a}_3)}$$

si può dimostrare che diventa:

$$= \frac{\sin \frac{1}{2} N_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1}{\sin \frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_1} \frac{\sin \frac{1}{2} N_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2}{\sin \frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_2} \frac{\sin \frac{1}{2} N_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3}{\sin \frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_3}$$

L'intensità diffratta da un cristallo sarà perciò:

$$I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2 \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_1\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_2\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_3\right)}$$



$$y = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N x\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} x\right)}$$

- per $N \gg$, $\neq 0$ se $x = 2\pi n$
- $\text{FWHM} \propto \frac{1}{N}$

L'intensità diffratta dal cristallo sarà quindi non nulla, e poi è $I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2$ se il vettore scombinato soddisfa:

$$q_x \cdot a_1 = 2\pi h$$

$$q_y \cdot a_2 = 2\pi k$$

$$q_z \cdot a_3 = 2\pi l$$

Condizioni di Laue

h, l, k interi

L'insieme di punti \vec{q} che soddisfano le relazioni precedenti formano un reticolo, definito nello spazio \vec{k} , detto **reticolo reciproco**.

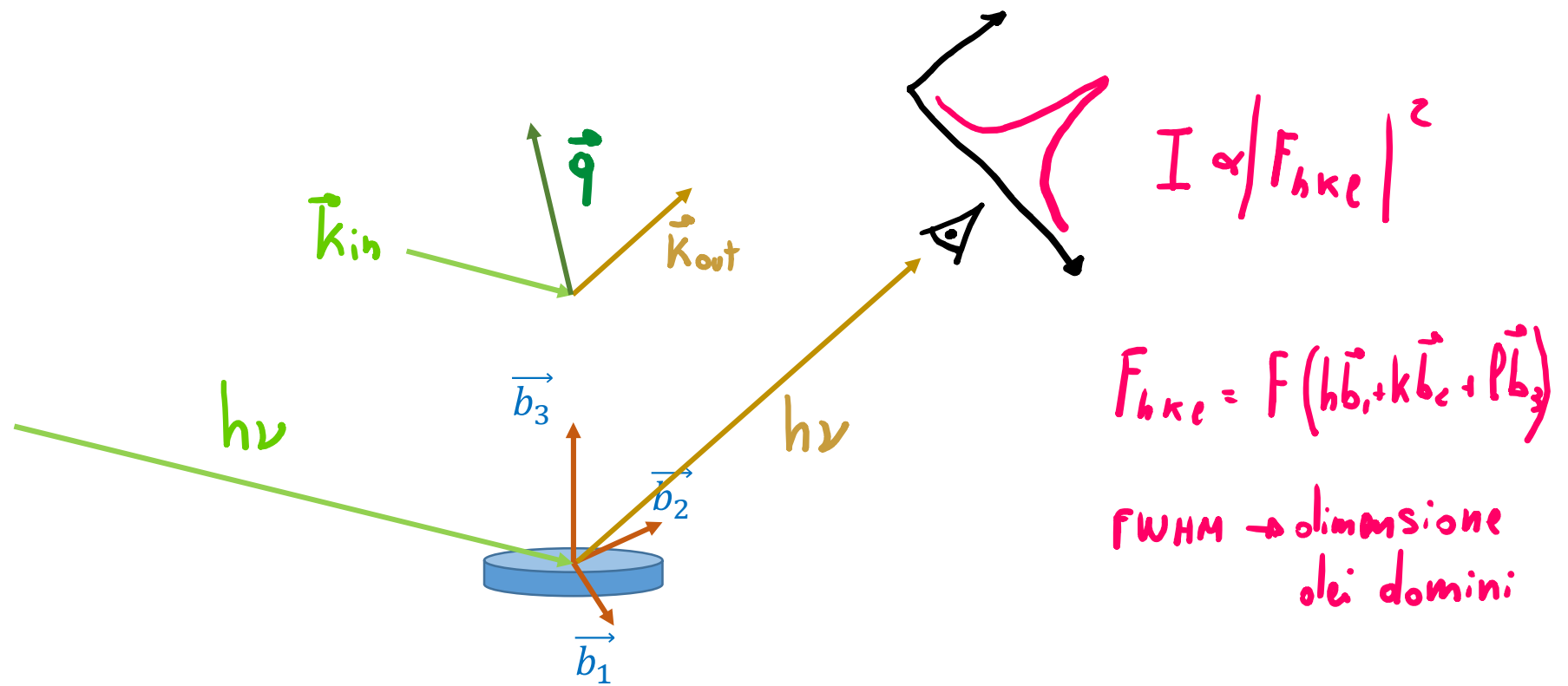
Ogni reticolo cristallino, identificato da una cella di vettori $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, ha associato un reticolo reciproco la cui cella è:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

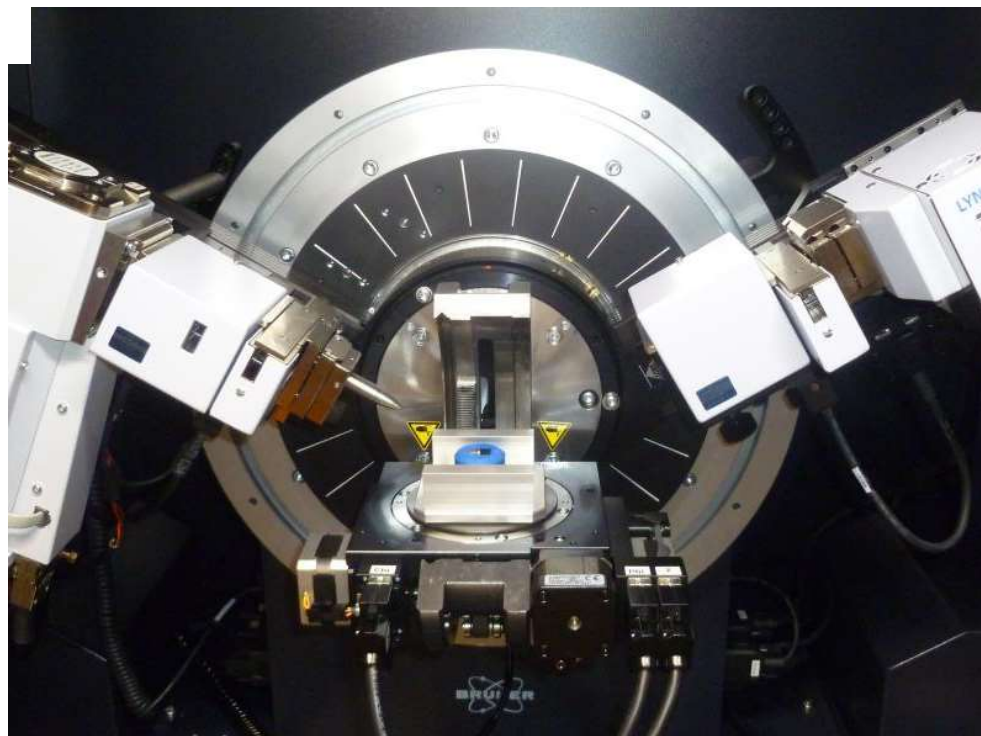
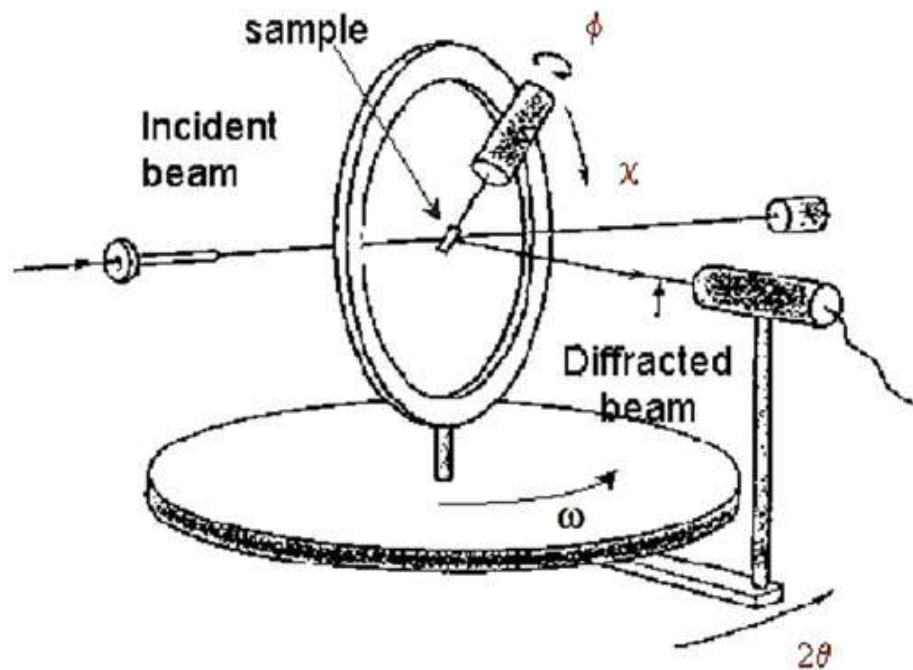
$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

Nota: La cella di Wigner Seitz del reticolo reciproco è chiamata zona di Brillouin.



Ho un picco se $\vec{q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$

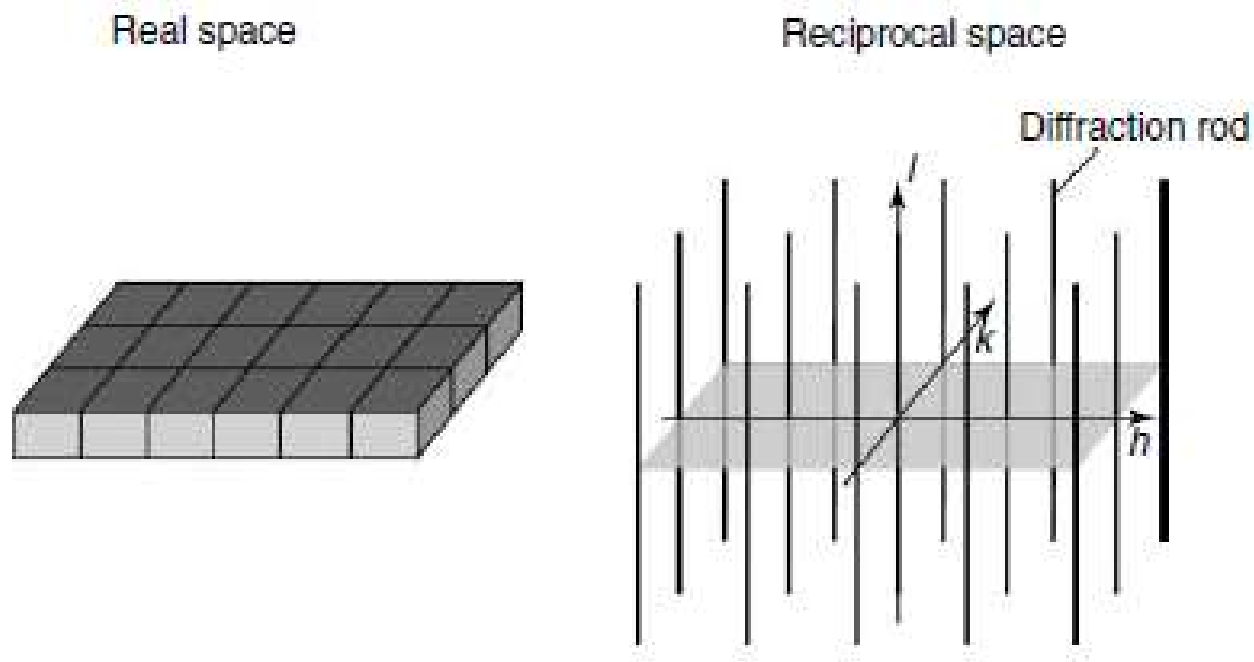
ovvero, se il momento scambiato \vec{q} corrisponde ad un vettore del reticolo reciproco del sistema.



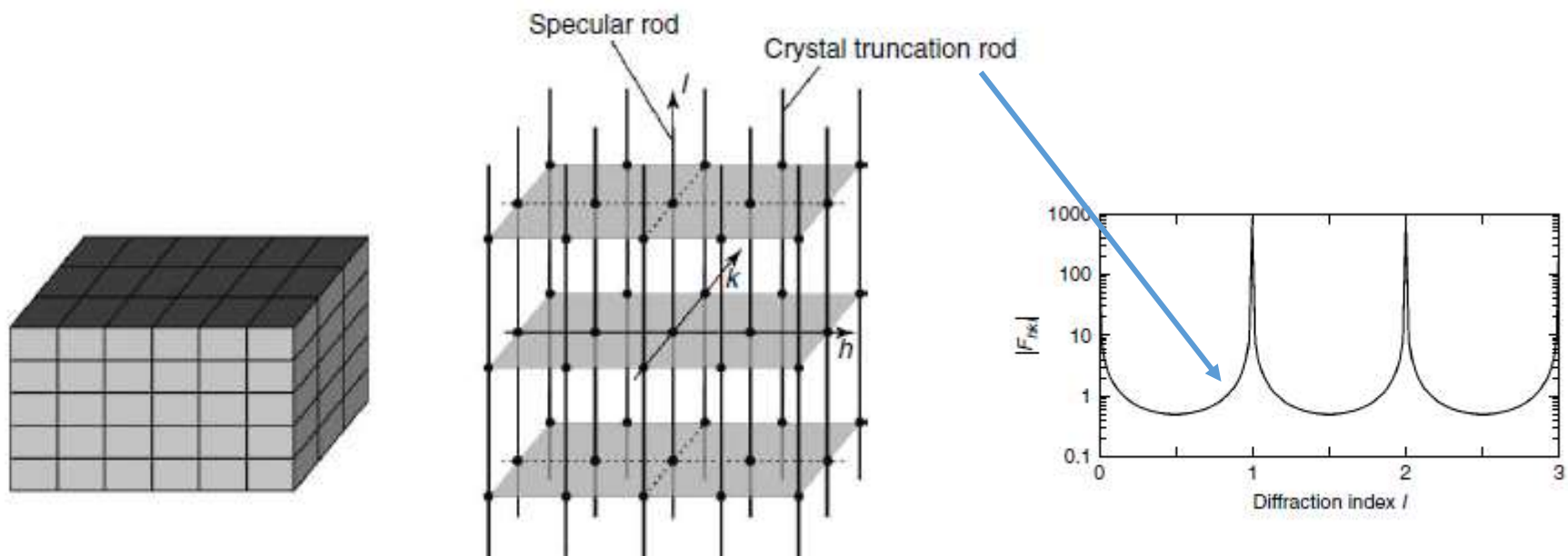
http://www.spring8.or.jp/wkg/BL13XU/instrument/img/BL13XU_exp3.gif

Se considero la diffrazione da un sistema 2D, le condizioni di diffrazione si applicano solo su x e y . La condizione su z scompare:

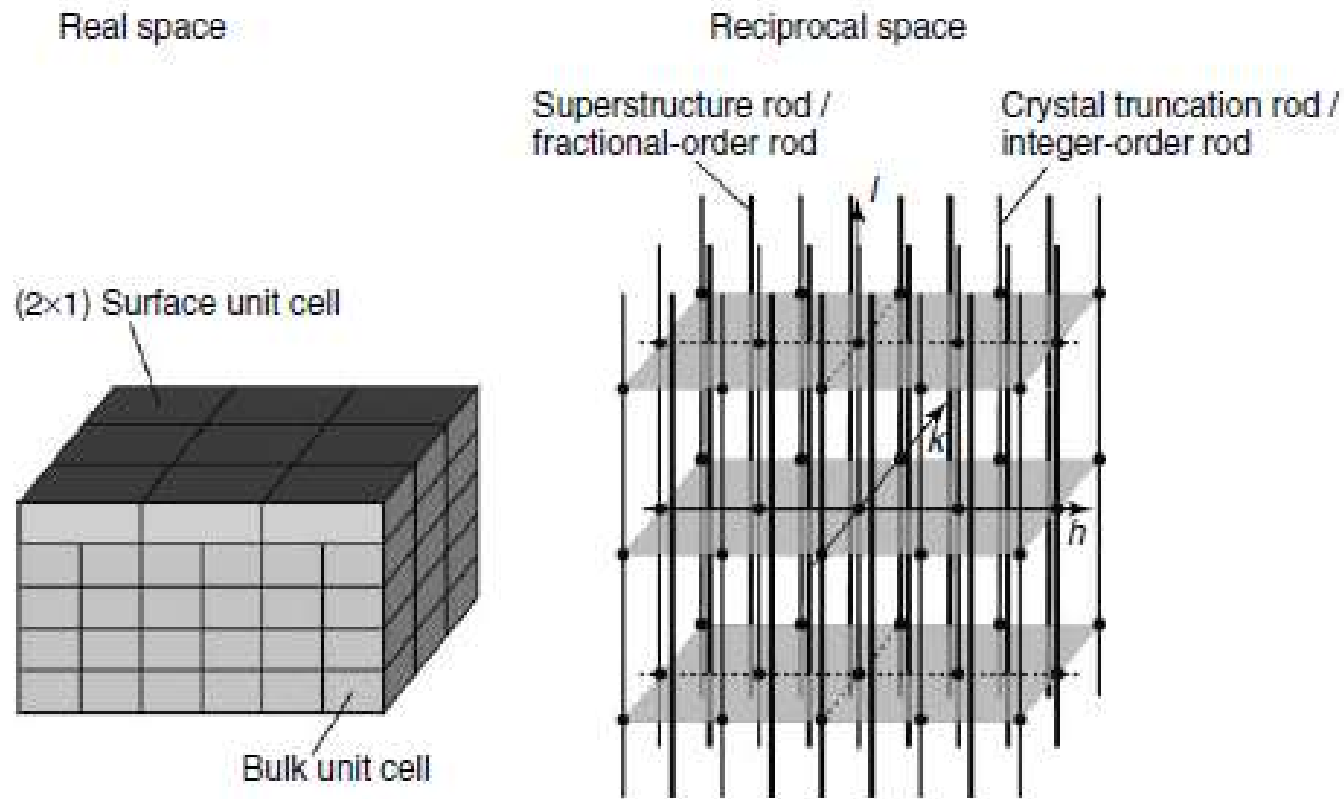
il reticolo reciproco di un sistema 2D è un insieme di rod.



!! Un Sistema reale sarà sempre 3D. Posso vederlo come la somma di bulk + superficie.
La presenza della superficie fa sì che oltre ai picchi di diffrazione di bulk ci sia intensità diffratta anche lungo le rod.



Se ho una ricostruzione della superficie, compariranno delle rod in corrispondenza di ordini frazionari.



Il modello di interazione tra un'onda e.m. e un atomo che abbiamo introdotto, tratta gli elettroni dell'atomo come liberi. Questo ovviamente non è vero. Questa approssimazione diventa particolarmente inadeguata quando la frequenza dell'onda incidente è vicina ad una delle soglie di assorbimento dell'atomo. Devo considerare che il fotone, anziché subire un urto elastico, possa essere assorbito dall'elettrone e portarlo in un livello energetico superiore. Per tenere conto di questo si introducono delle correzioni al fattore di forma atomico, che dipendono dall'energia del fotone $h\nu$:

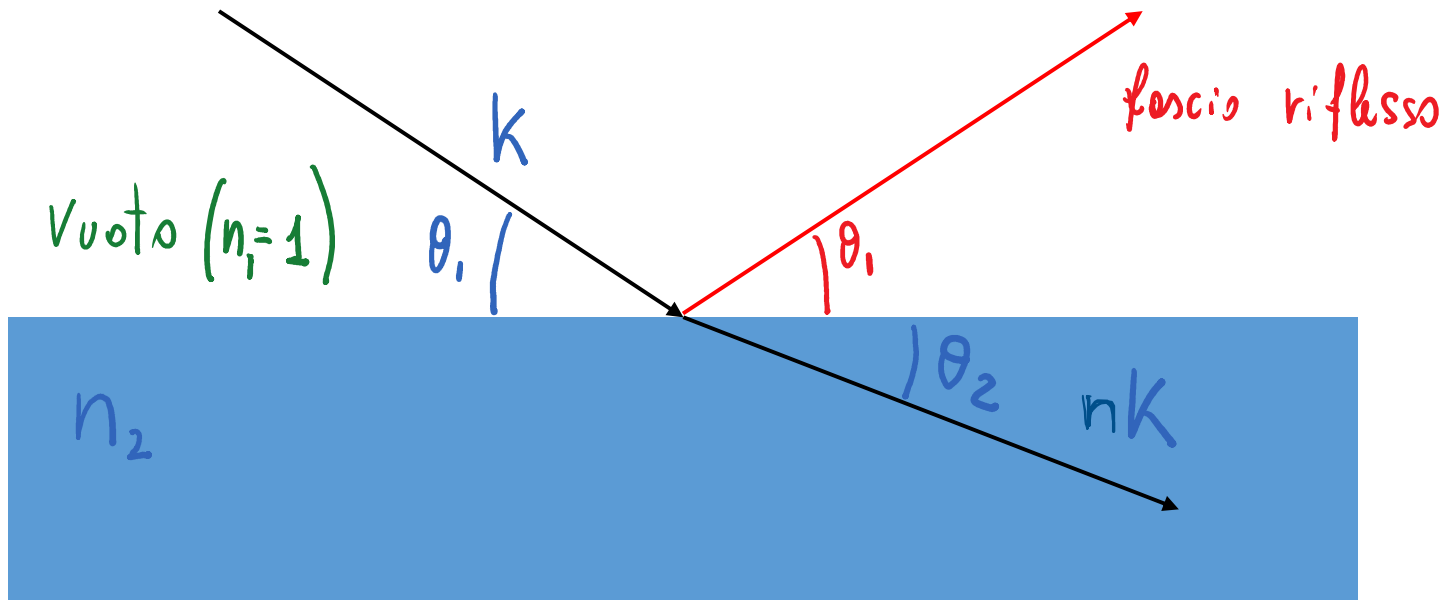
$$f(\vec{q}) = f_0(\vec{q}) + f'(h\nu) + if''(h\nu)$$

La correzione reale $f'(h\nu)$ descrive la diminuzione dello scattering che si osserva in quanto gli elettroni vengono ritardati nella loro risposta all'onda e.m. in quanto vincolati. La correzione immaginaria $if''(h\nu)$ è necessaria per descrivere la probabilità che un onda venga assorbita per generare una transizione elettronica. Per vedere meglio questo ultimo aspetto consideriamo il problema di come un'onda si propaga all'interfaccia tra il vuoto e il materiale.

Rifrazione di un'onda e.m.:

Legge di Snell

$$n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2$$



$$\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} = (1 - \delta) < 1$$

Esiste un angolo critico, al di sotto del quale ho riflessione totale:

$$\alpha_c = \cos^{-1}(1 - \delta)$$

Nella regione dei raggi X l'indice di rifrazione è:

$$n(\lambda) = 1 - \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \sum_i N_i f_i(0)$$

N_i : # atomi di specie i per unità di volume

!!
• $n = n_R + i n_I = 1 - \delta + i \beta$

• $\delta \approx 10^{-3} - 10^{-6} \Rightarrow n \text{ è molto vicino a } 1$

Nel vuoto:

$$E(z) = E_0 e^{ikz}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Nel mezzo:

$$E(z) = E_0 e^{in_k z}$$

$$n = n_R + i n_I$$

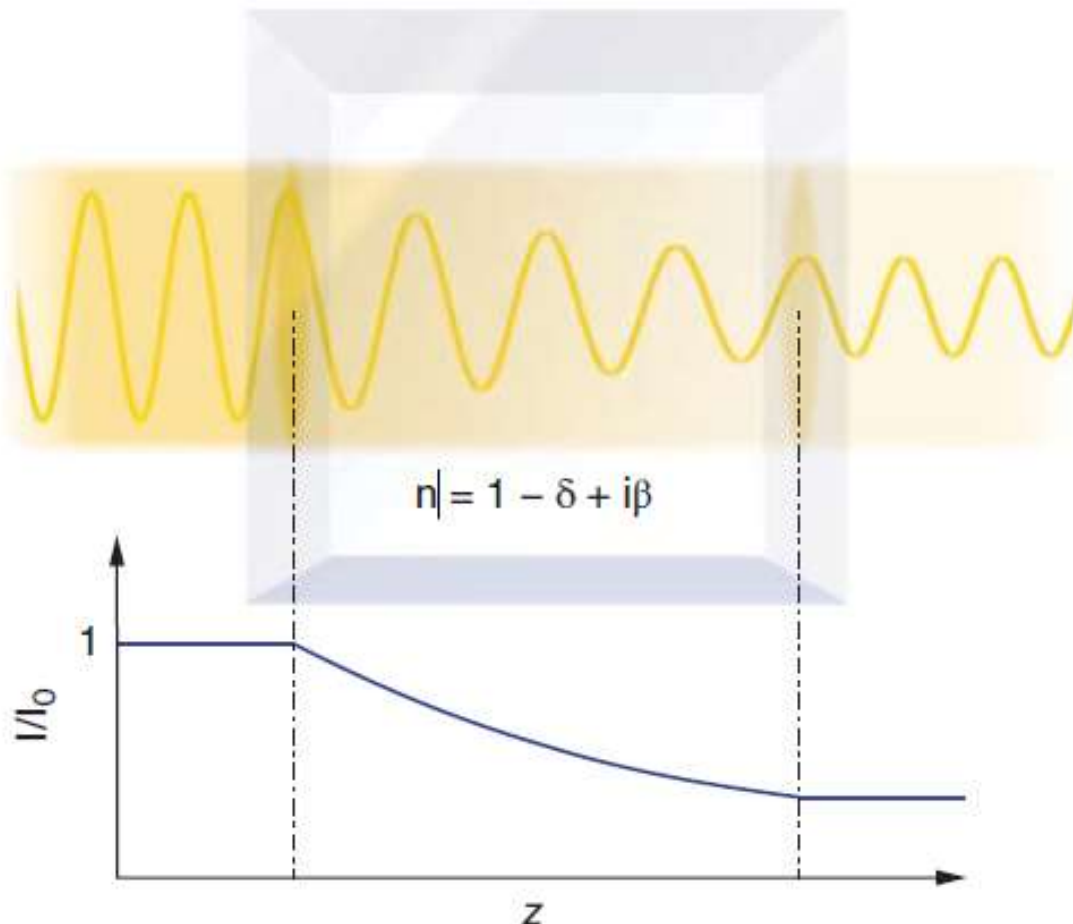
$$= E_0 e^{-n_I k z} e^{i n_R k z}$$

L'intensità va come $|E|^2$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu z}$$

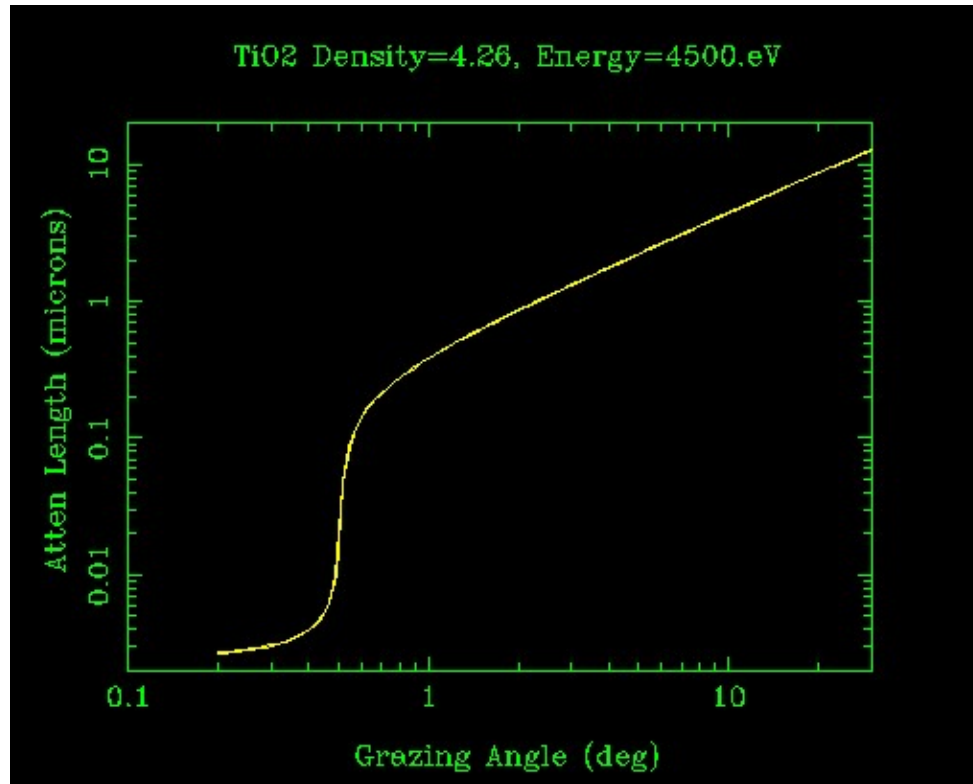
Equazione di Beer-Lambert

$$\mu = 2 n_I k \quad \text{coefficiente di assorbimento}$$



Si può verificare che la lunghezza di penetrazione nel mezzo è:

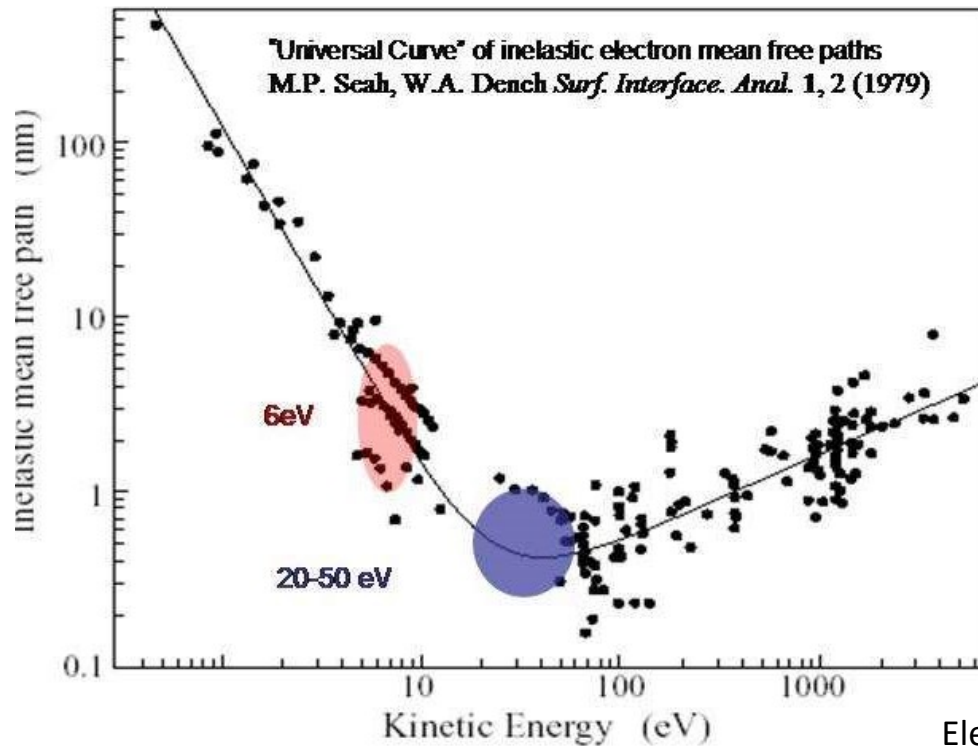
$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi \text{Im} \sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2 - 2i\beta}}$$



https://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html

Il libero cammino medio degli **elettroni** nel mezzo è invece molto inferiore

Cammino libero medio degli elettroni nella materia



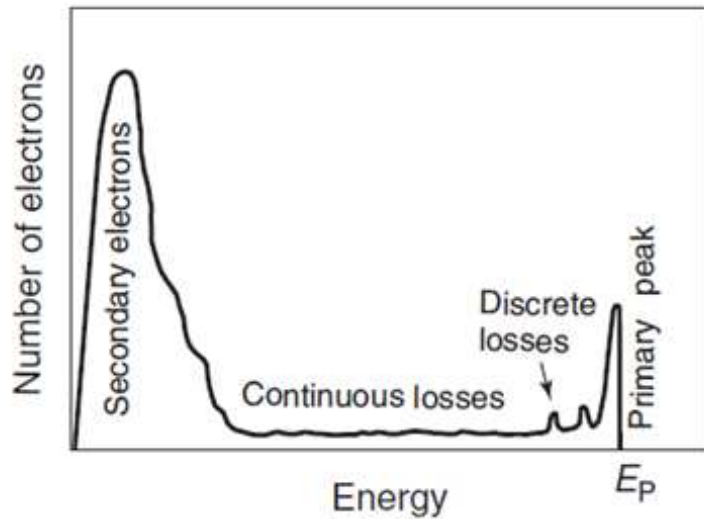
$$\lambda = \frac{143}{E^2} + 0.054 \cdot \sqrt{E}$$

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

Elettroni troppo lenti non hanno l'energia sufficiente ad eccitare:

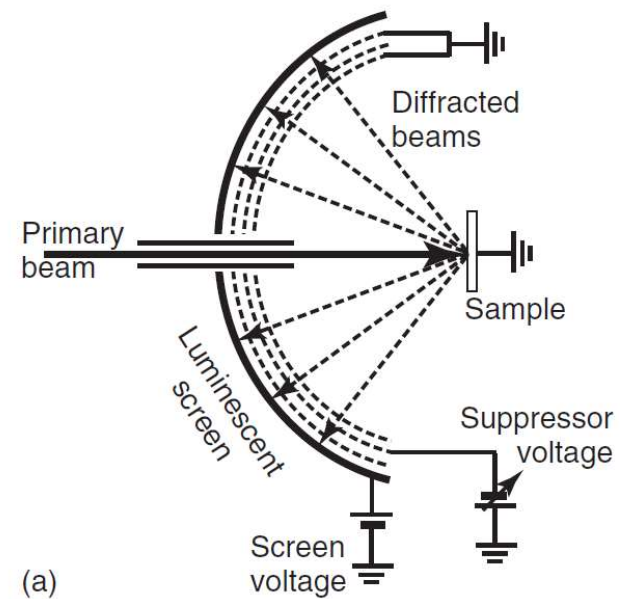
plasmoni ($E_p \sim 10-20\text{eV}$) : moto collettivo di elettroni

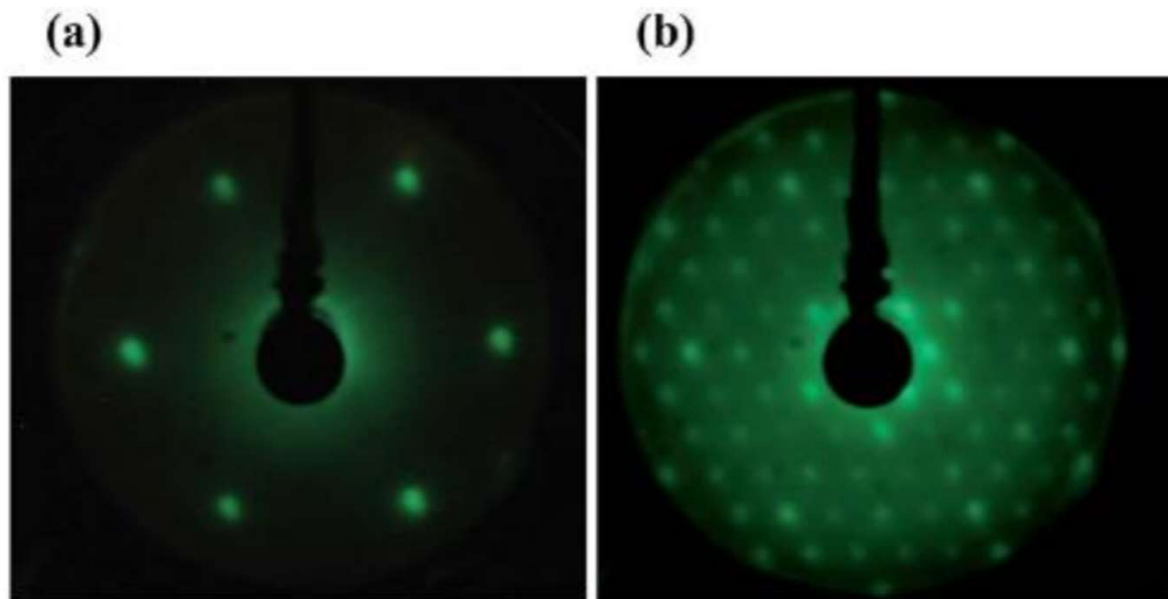
fononi ($E_f \sim 0.1-5\text{eV}$) : moto collettivo di nuclei del reticolo



Solo parte di un fascio di elettroni che incide su un campione viene diffuso elasticamente.

LEED: Low Energy Electron Diffraction



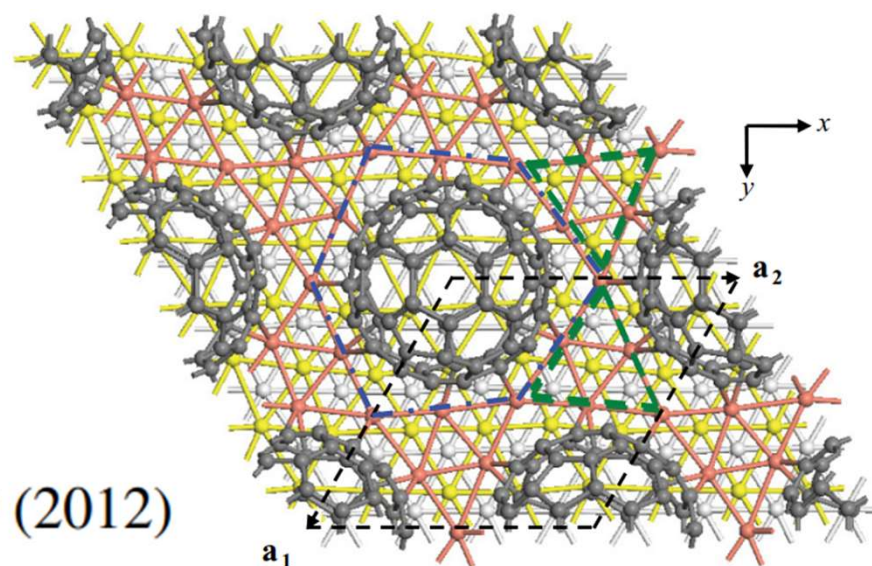


RSC Adv., 2016, **6**, 37982–37993

Fig. 3 LEED pattern (70 eV) for a clean Cu(111) surface (a) and for 1ML C₆₀/Cu(111) (b) after annealing of a 20 nm thick film at 425 °C.

Le posizioni e le intensità dei picchi LEED si possono simulare per ottimizzare la struttura della superficie

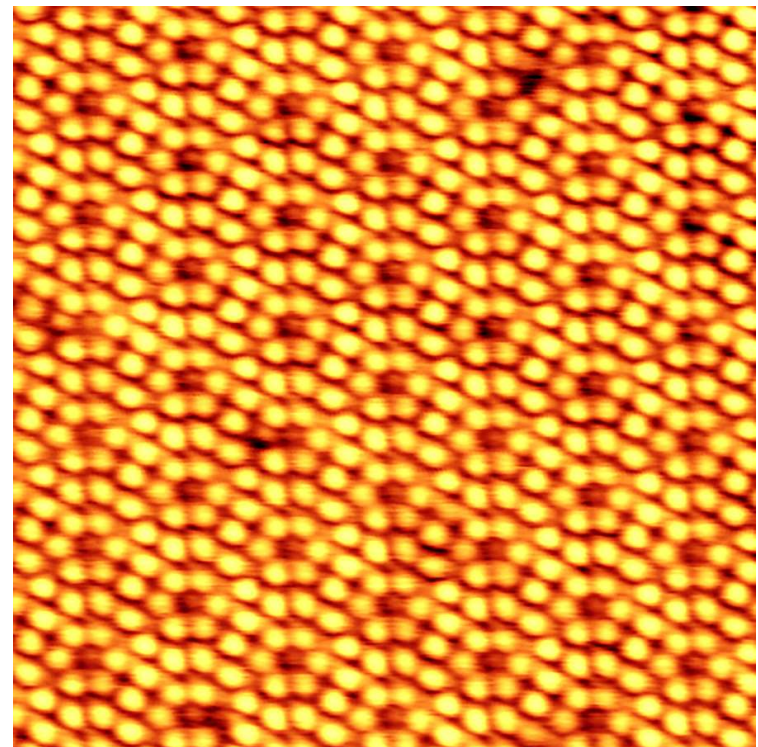
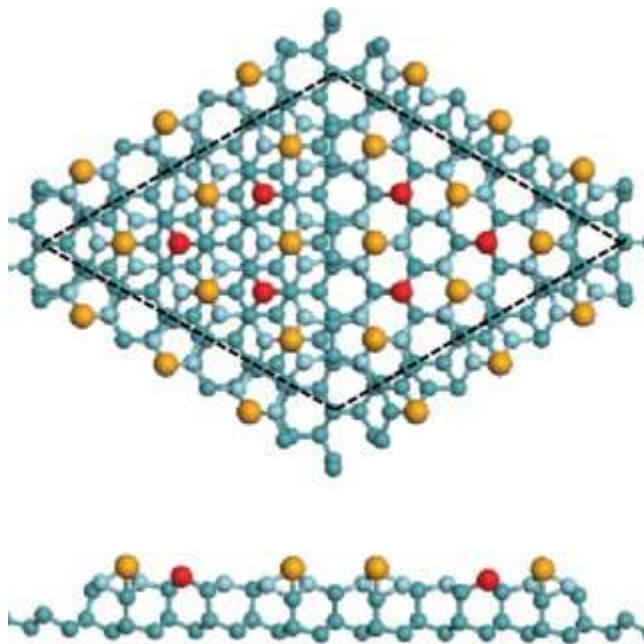
PHYSICAL REVIEW B **86**, 075419 (2012)



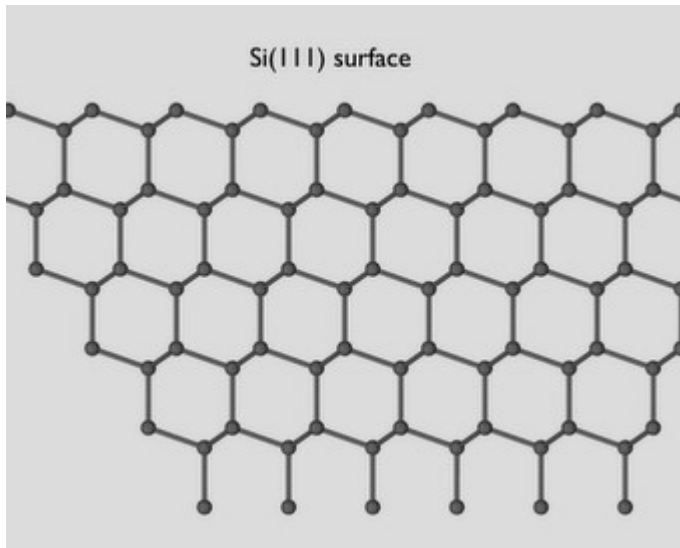
Si (111): ricostruzione 7x7



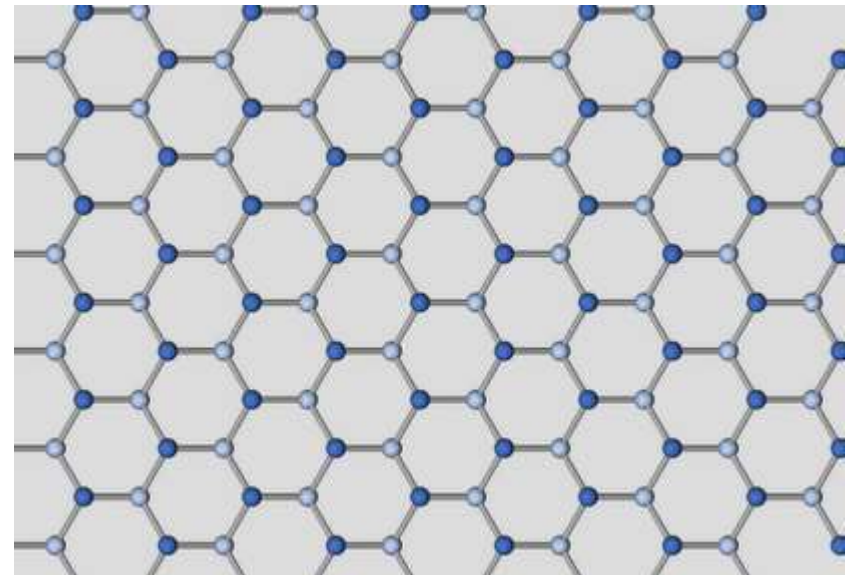
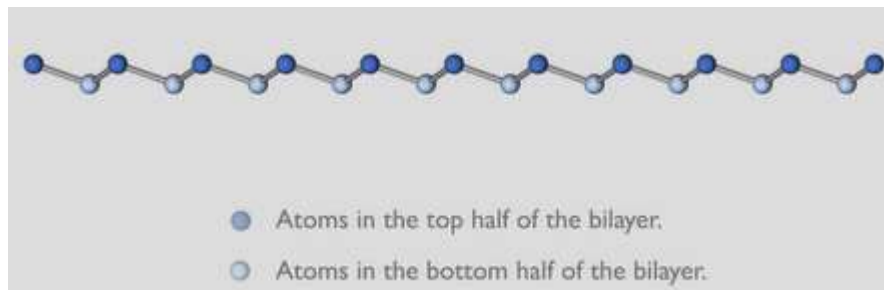
Si (111): ricostruzione 7x7



Si (111): ricostruzione 7x7



Animazione su:
<https://vimeo.com/1086112>



La superficie (110) dell'oro spontaneamente ricostruisce 1x2

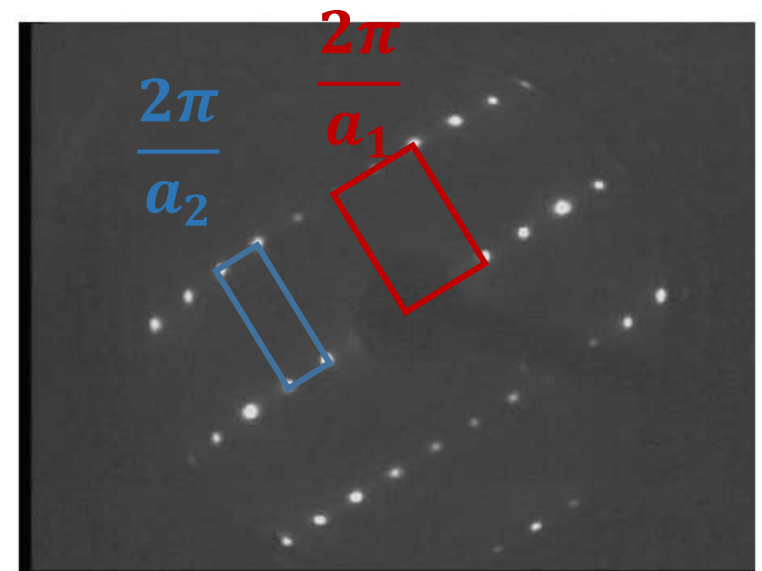
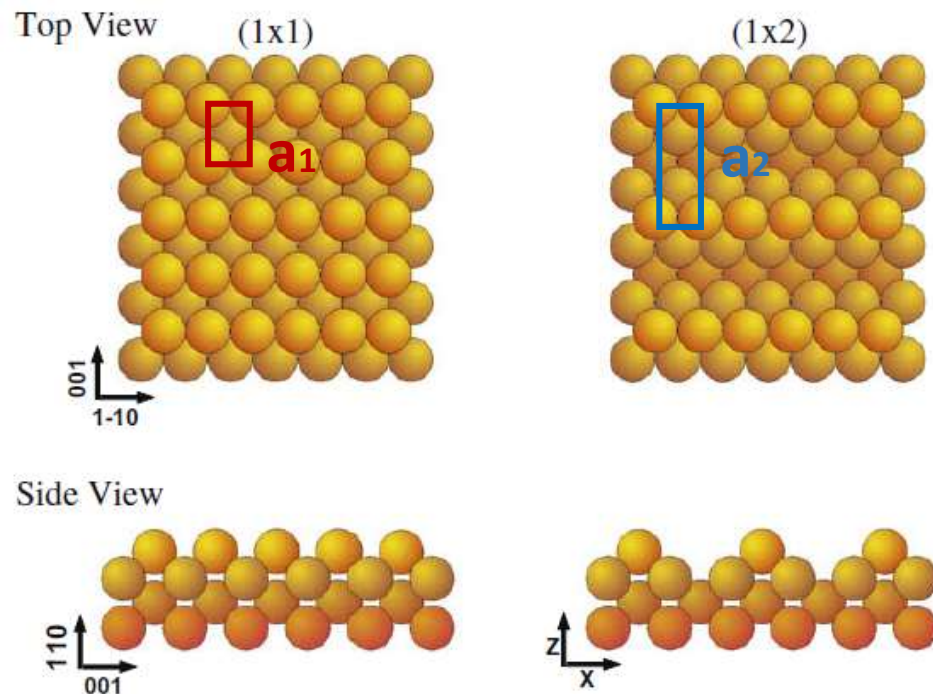
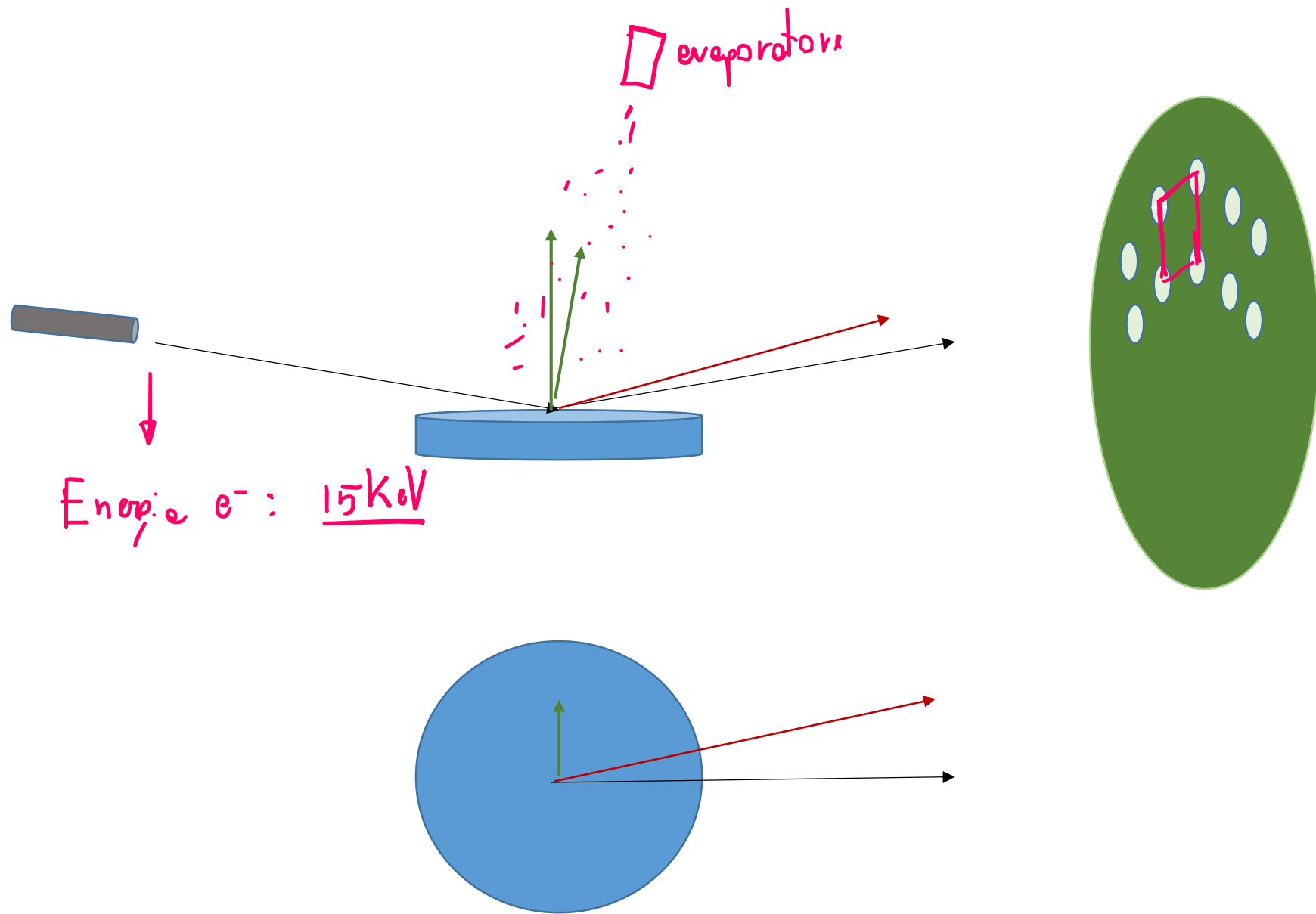
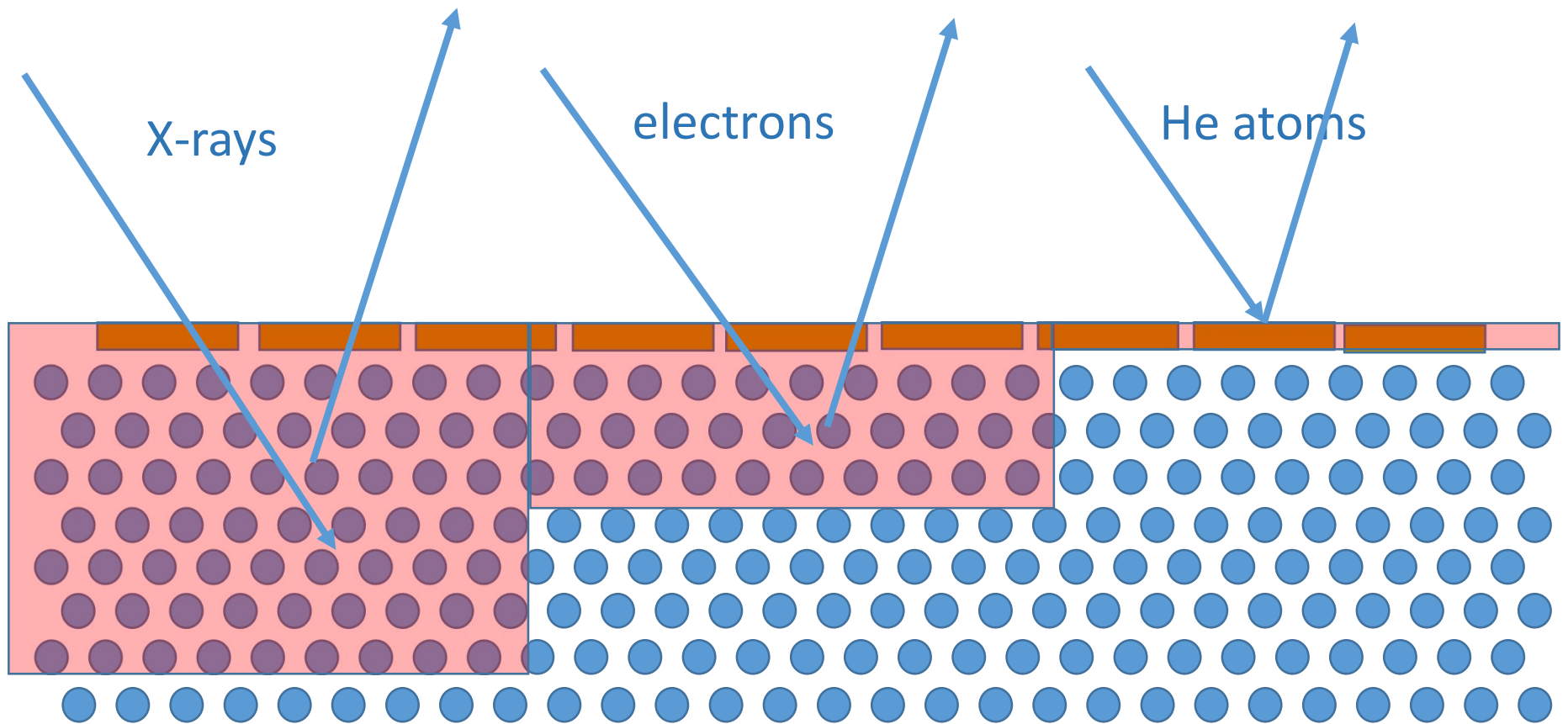


Fig. 2. LEED pattern at 130 eV

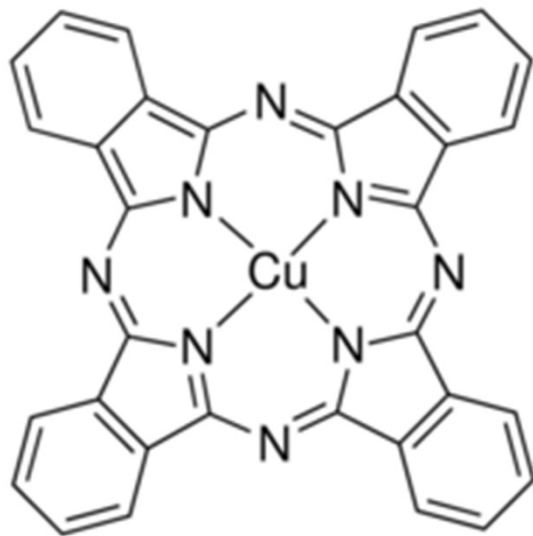
RHEED – Reflection High-Energy Electron Diffraction



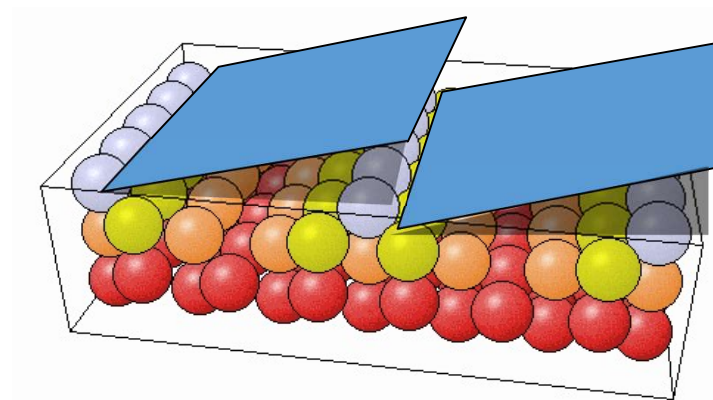
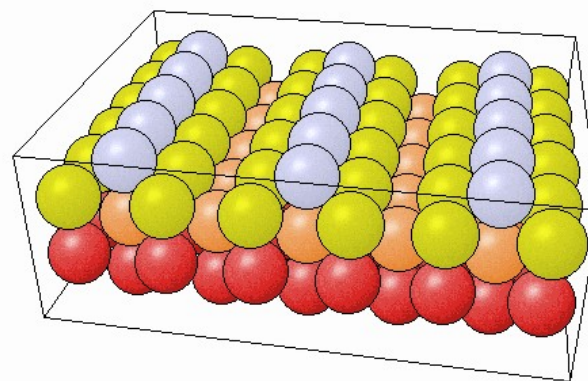
In generale, posso fare diffrazione con particelle di cui è rilevabile la natura ondulatoria e che abbiano lunghezze d'onda paragonabili alle distanze che voglio misurare.....
Devo considerare la diversa lunghezza di penetrazione che hanno particelle diverse, che rendono la misura più o meno *surface sensitive*.



The CuPc/Au(110) system

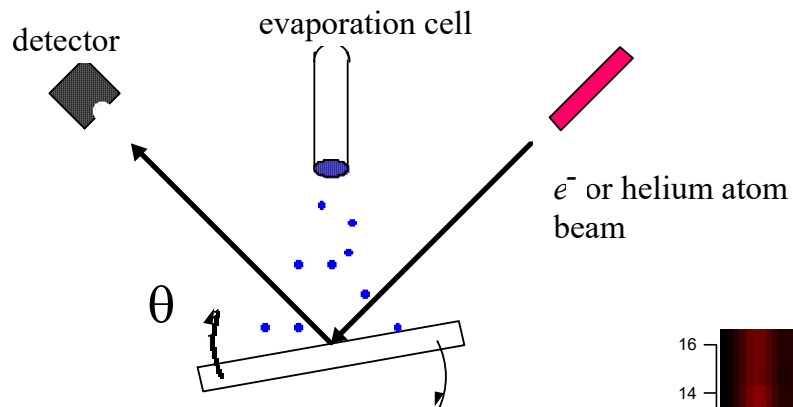


Planar shape
High thermal stability
High chemical stability

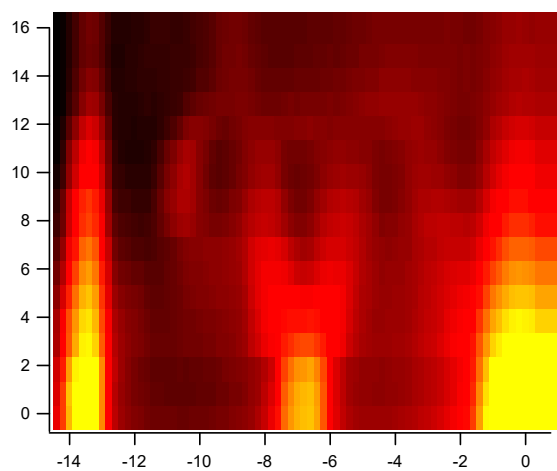


The CuPc/Au(110) system

Cu-Pc/Au(110) growth



Electron diffraction

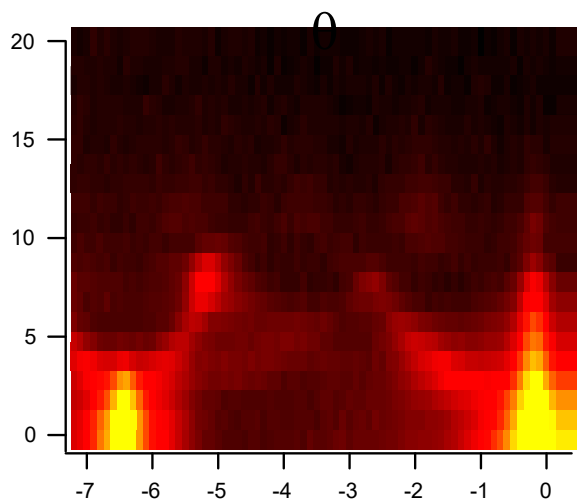


× 3 phase

× 5 phase

× 2 substrate phase

He atom diffraction



× 7 phase

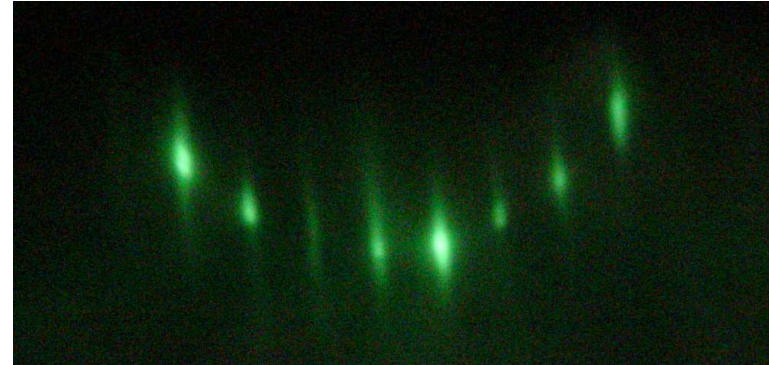
× 5 phase

× 2 substrate phase

The CuPc/Au(110) system

RHEED growth evolution

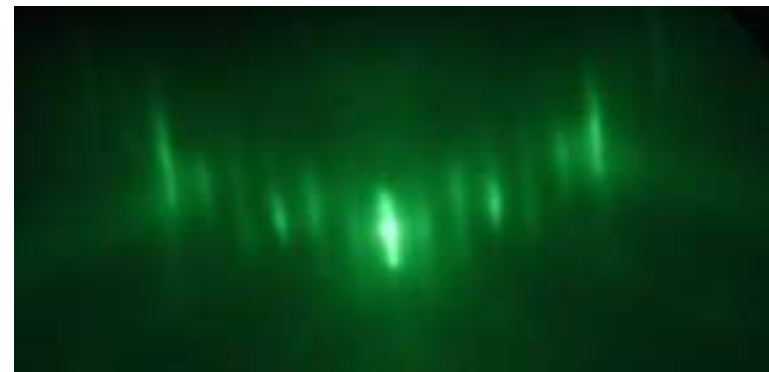
Au(110) 1x2 missing row



Cu-Pc / Au x5 phase

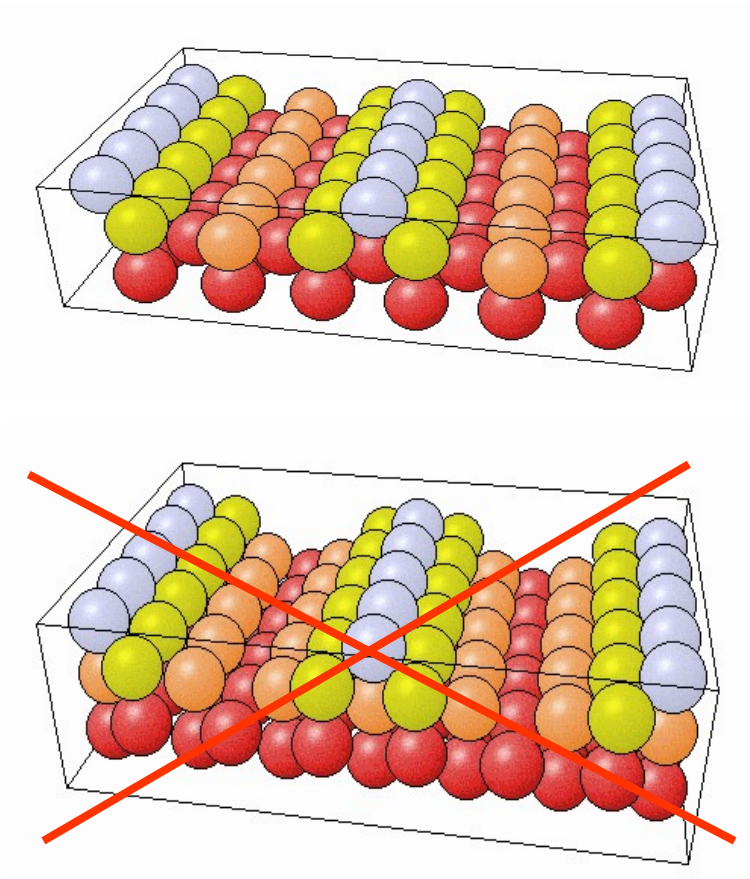


Cu-Pc / Au x3 phase

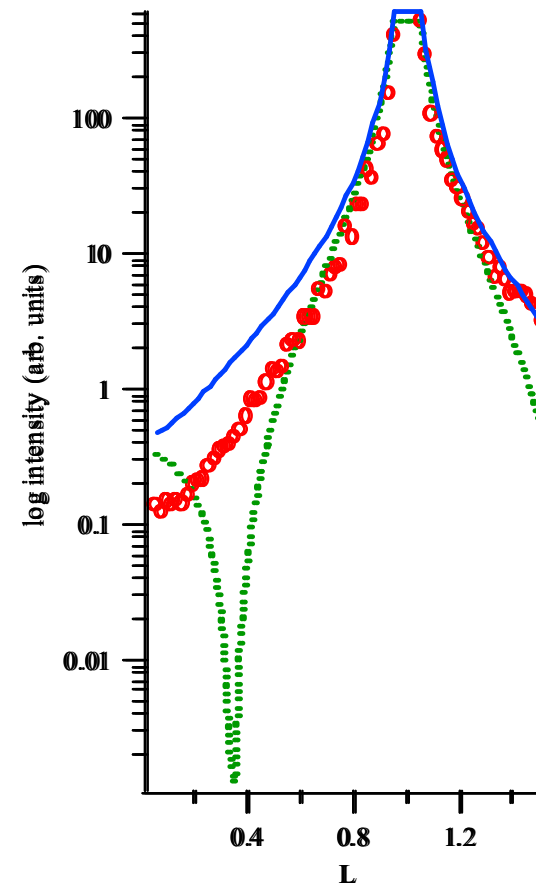


The CuPc/Au(110) system

Au(110) cell structure: out of plane X-ray diffraction

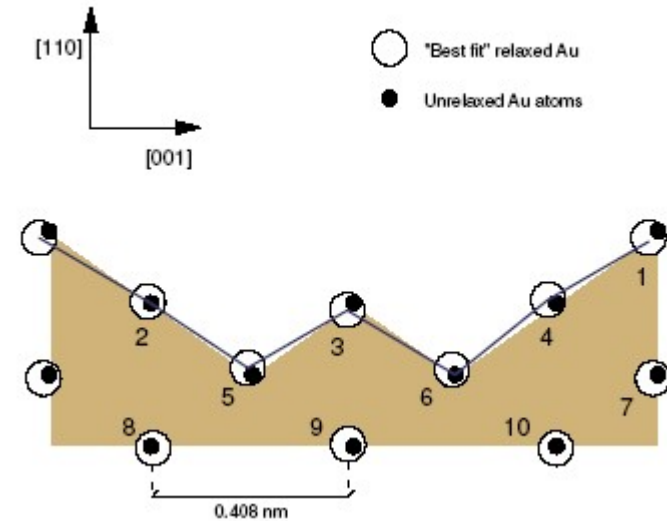
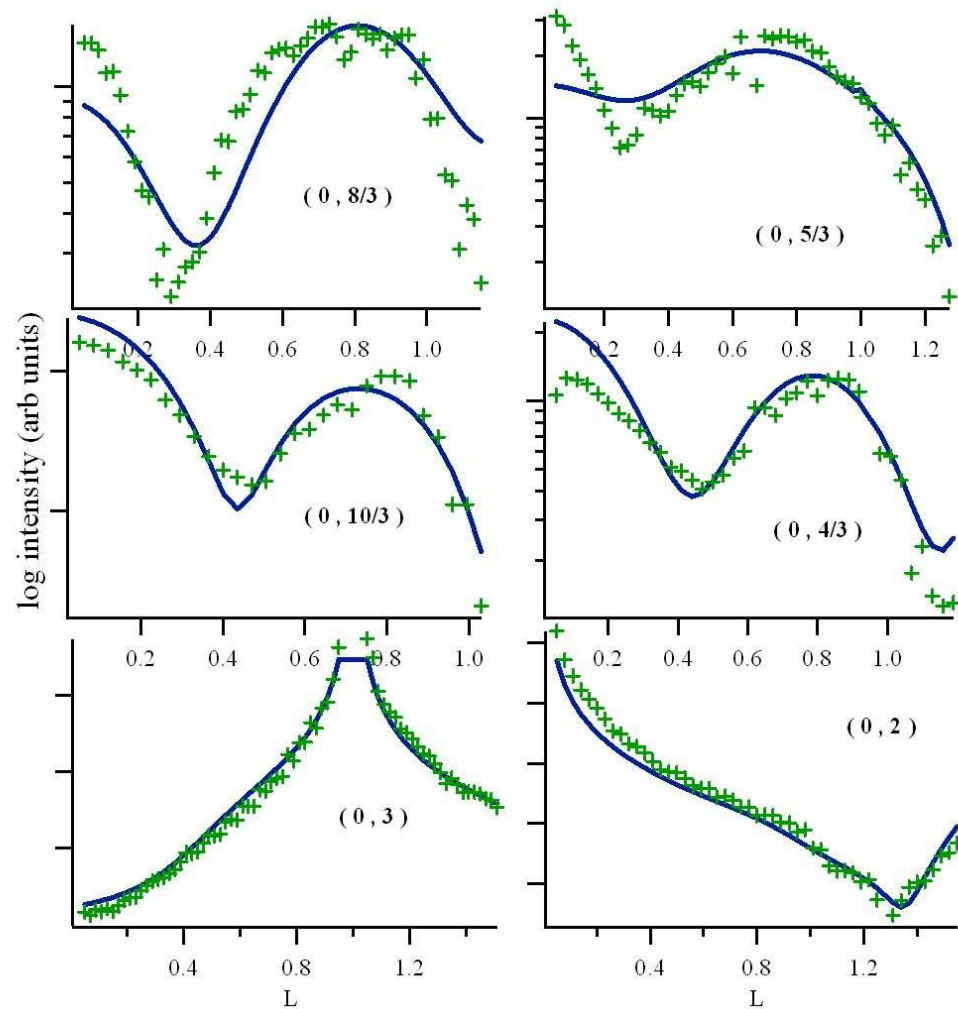


(0 , 3) rodscan



The CuPc/Au(110) system

X-ray diffraction: $\times 3$ phase rodscans



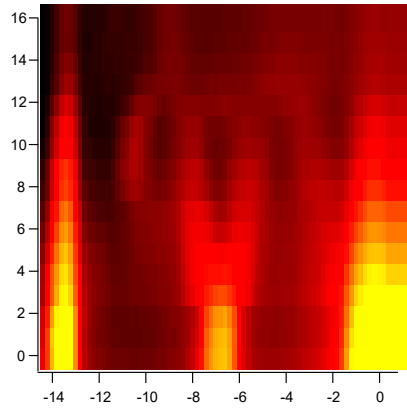
Shallow $\times 3$ reconstruction

The cell is asymmetric

Asymmetric molecule orientation

The CuPc/Au(110) system

The $\times 5$ phase



$\times 3$ phase

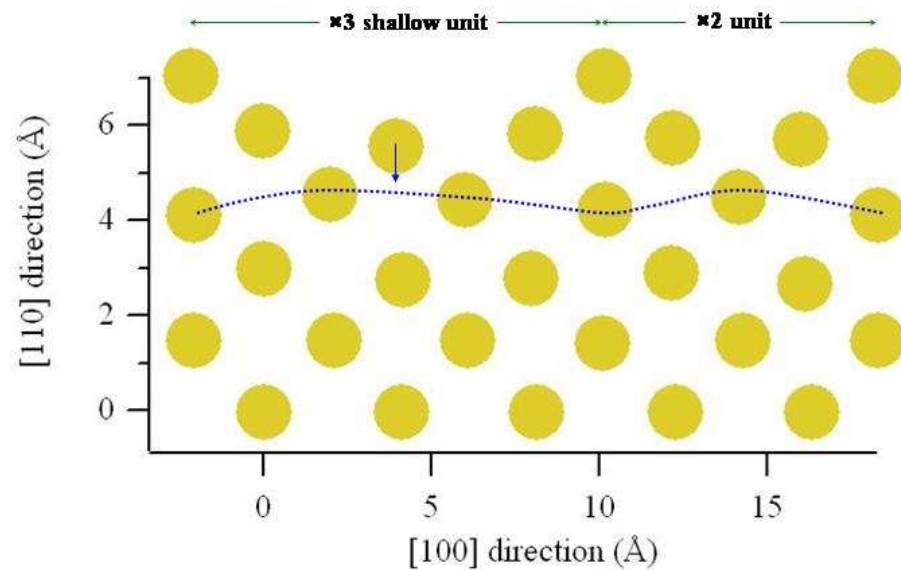
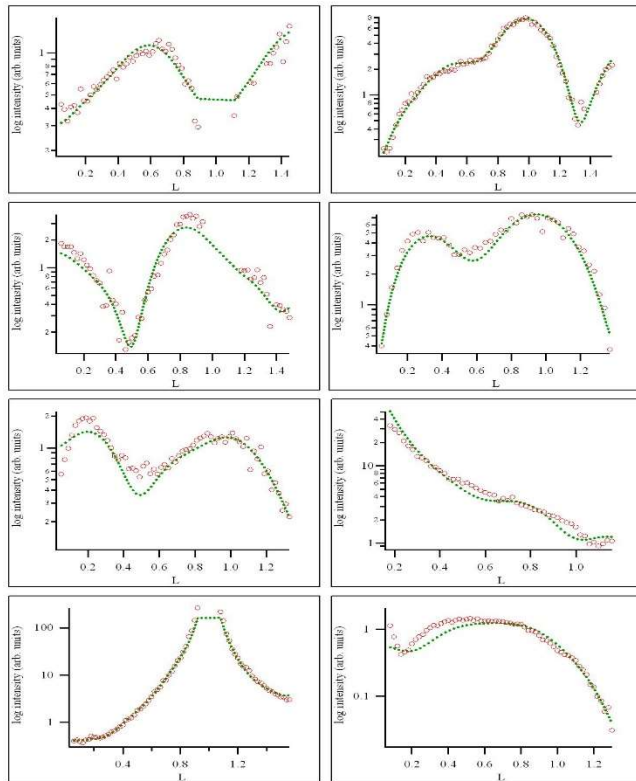
$\times 5$ phase

$\times 2$ substrate phase

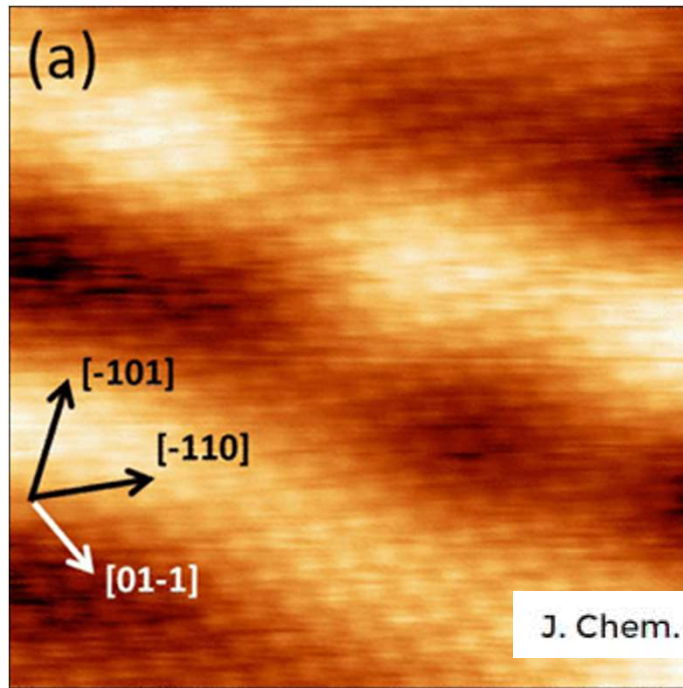
➤ Shallow reconstructed $\times 5$ cell

➤ Junction of $\times 3$ and $\times 2$ cells

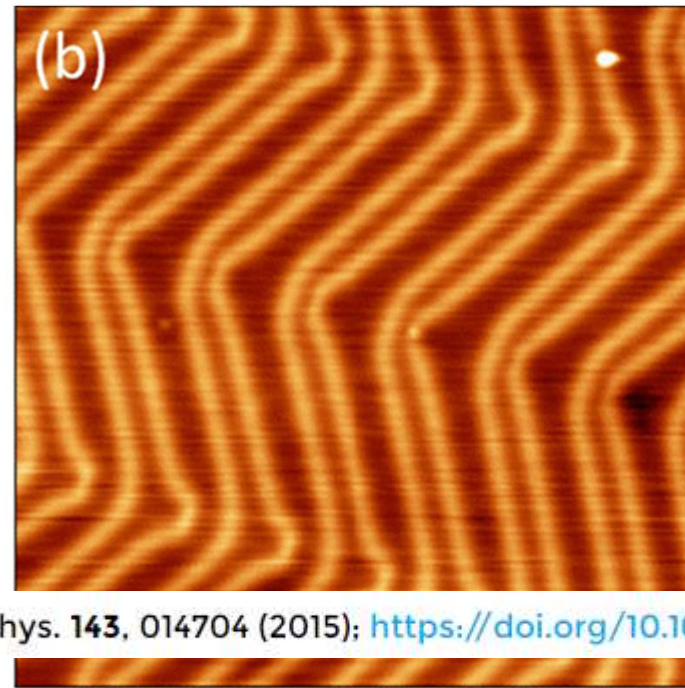
➤ Buckling of the third layer



La ricostruzione herringbone di Au(111)

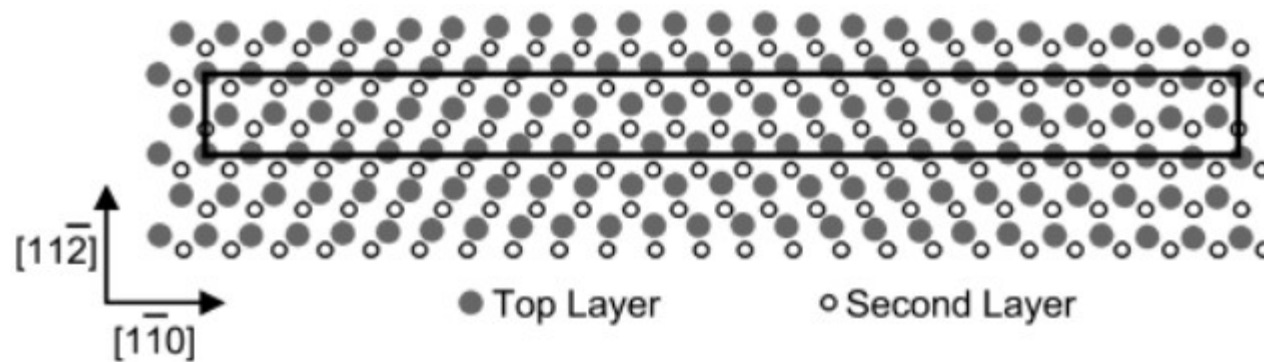


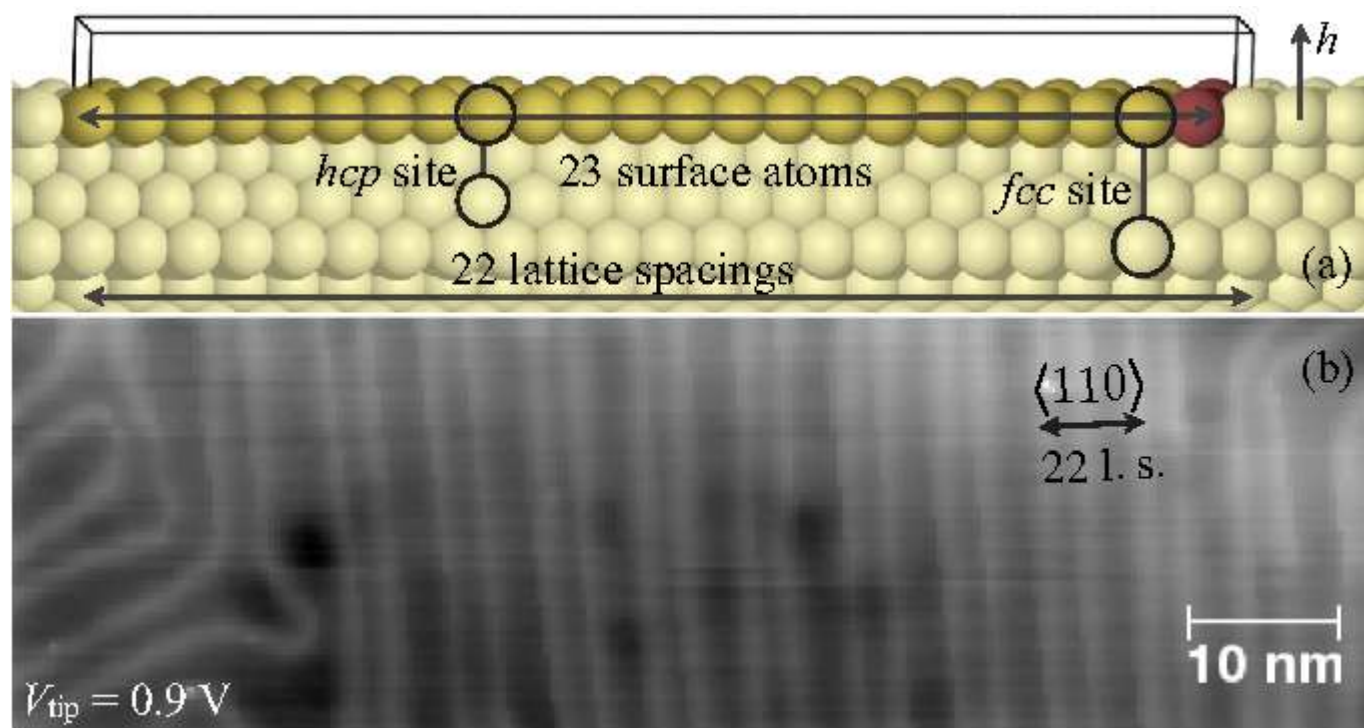
$5 \times 5 \text{ nm}$



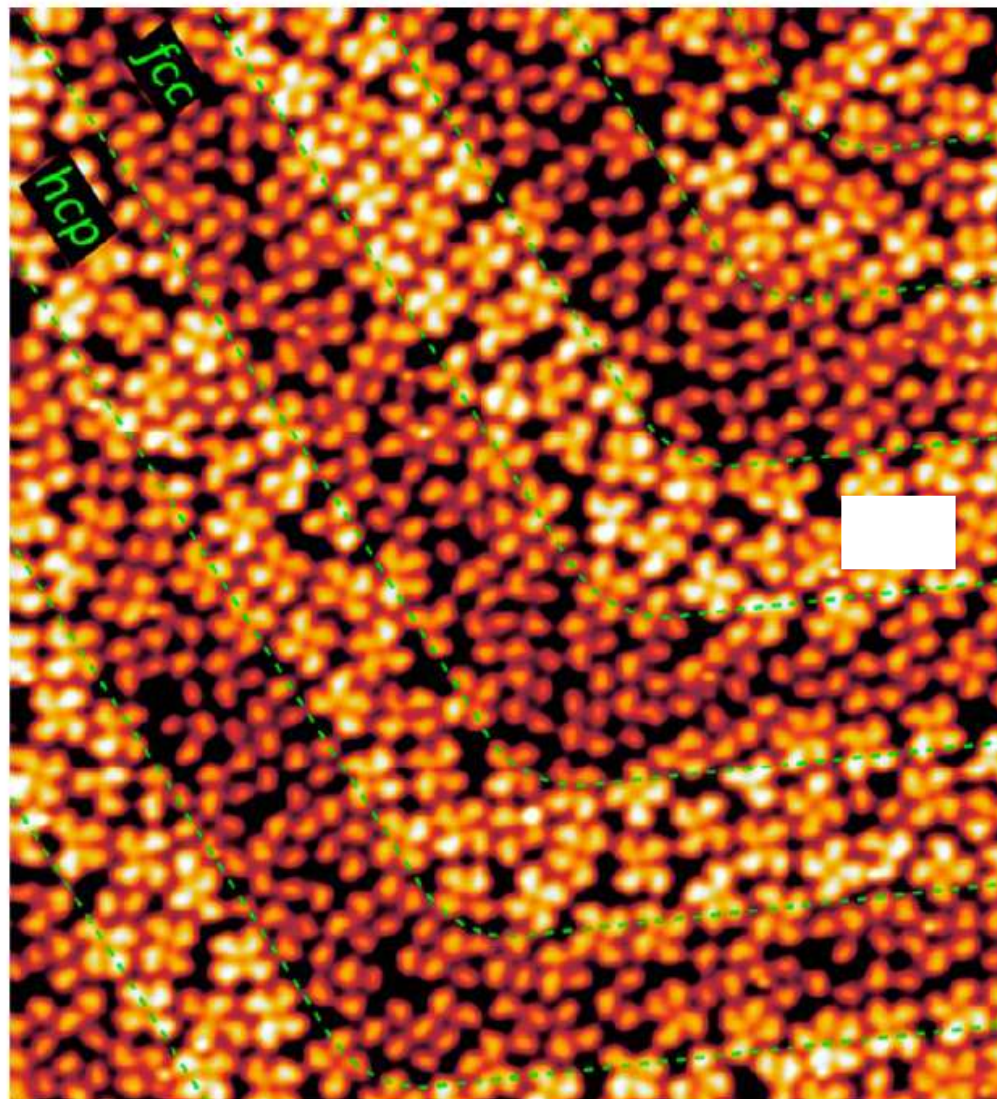
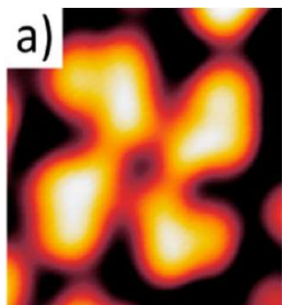
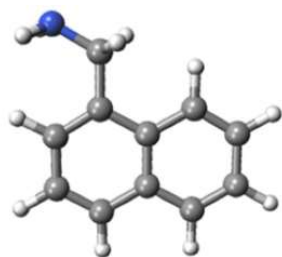
$50 \times 50 \text{ nm}$

J. Chem. Phys. **143**, 014704 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4922929>



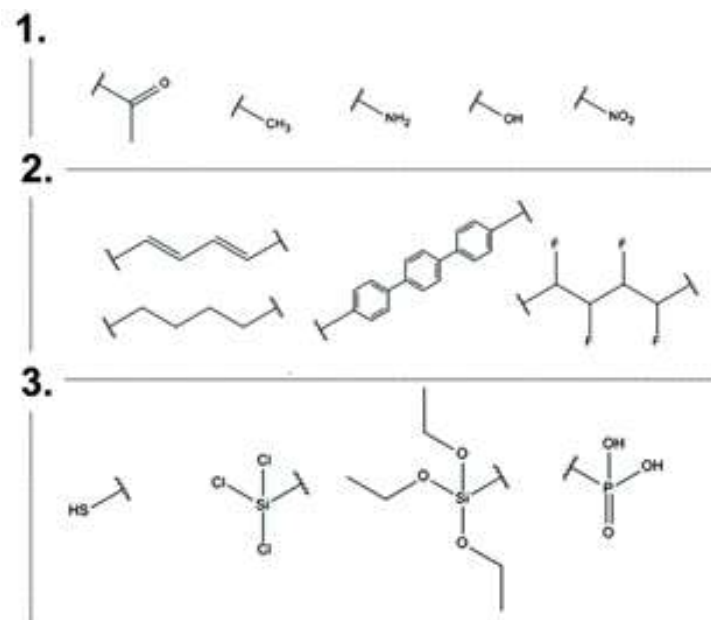
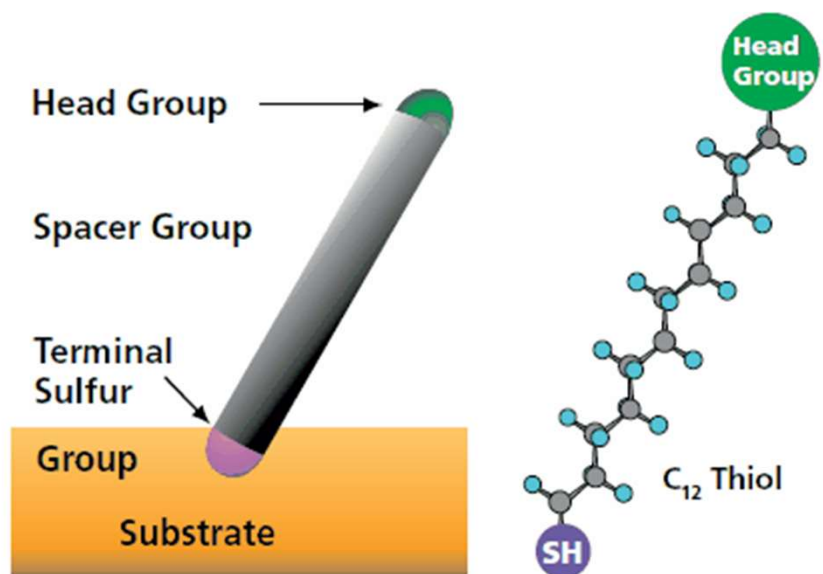


Naphthylmethyl amine (NMA) on Au(111)

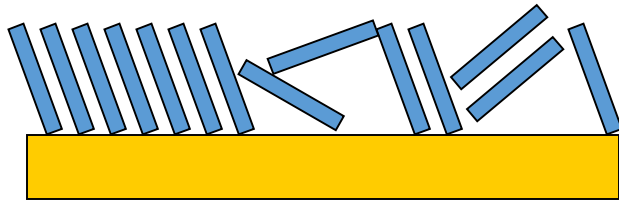


J. Phys. Chem. C 2016, 120, 6104–6115

Self Assembled Monolayers (SAMs)

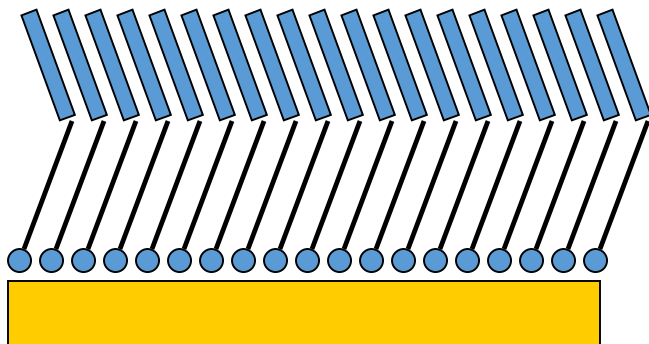


Metal-organic interfaces



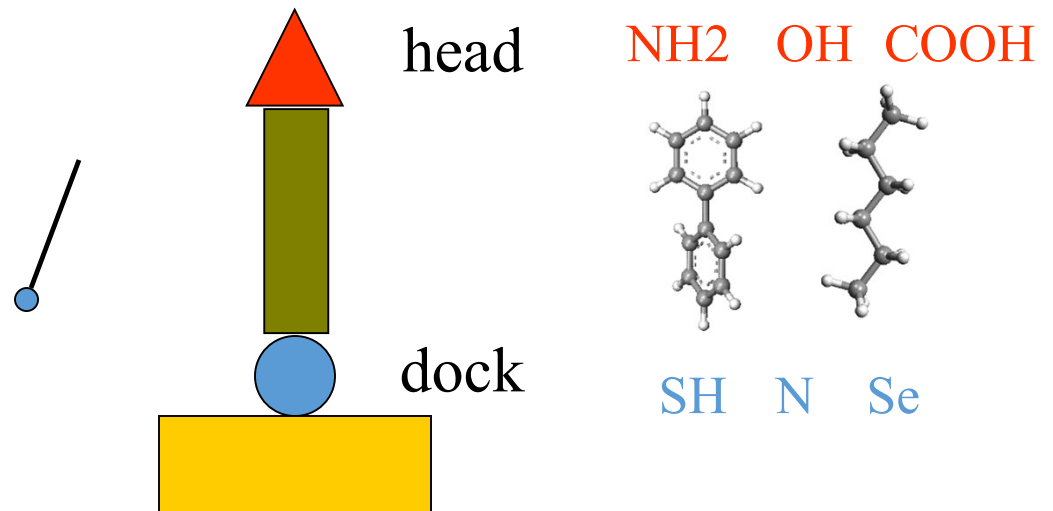
I difetti morfologici di un film organico
Limitano le proprietà di trasporto e la
riproducibilità delle caratteristiche del sistema

Interposizione di un SAM



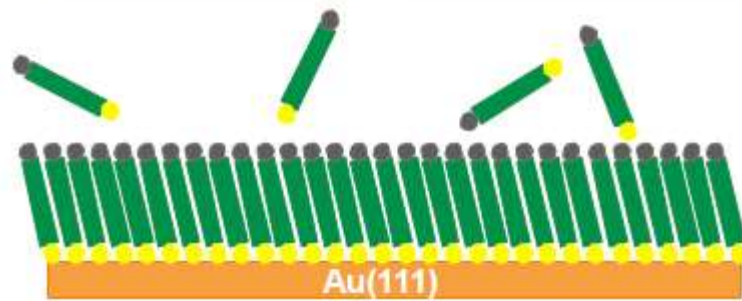
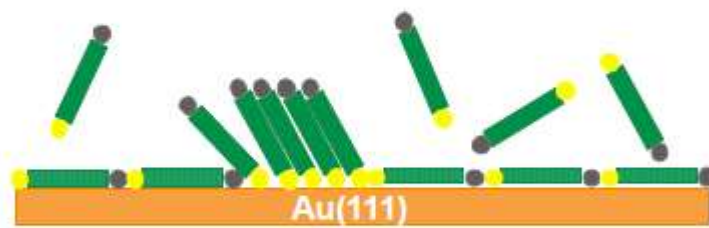
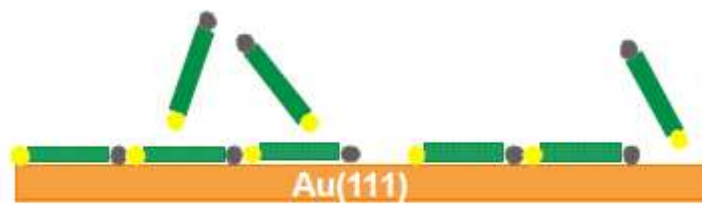
Interfaccia omogenea
Miglioramento delle proprietà di trasporto

I. Kymissis et al. IEEE 2001



Controllo della funzione lavoro
Allineamento dei livelli elettronici

Heimel et al. NanoLetters 2007



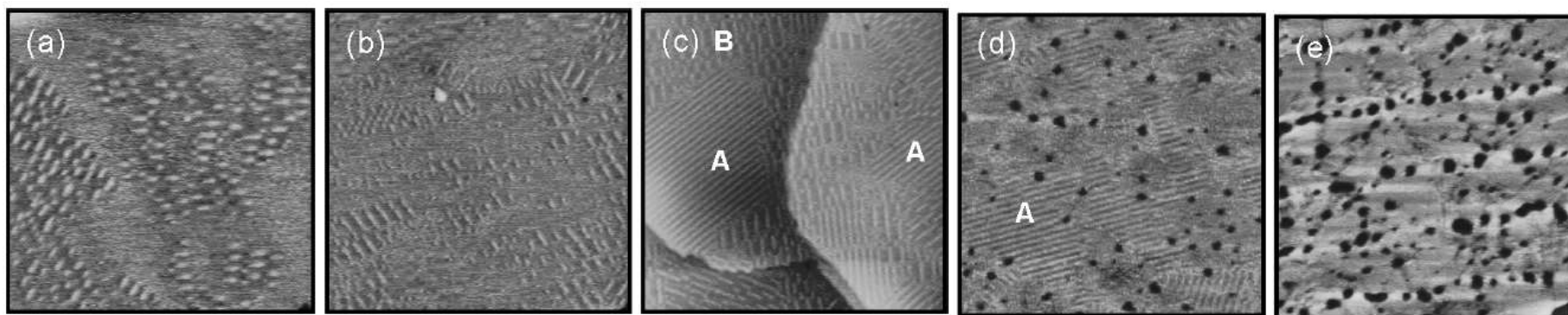
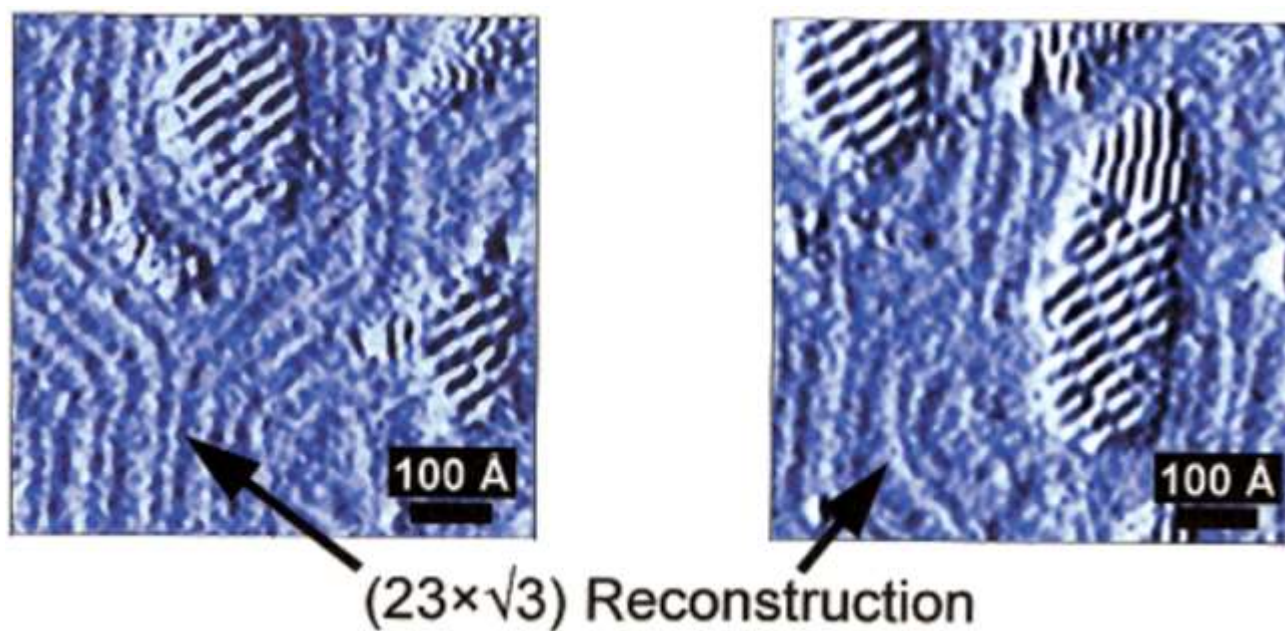
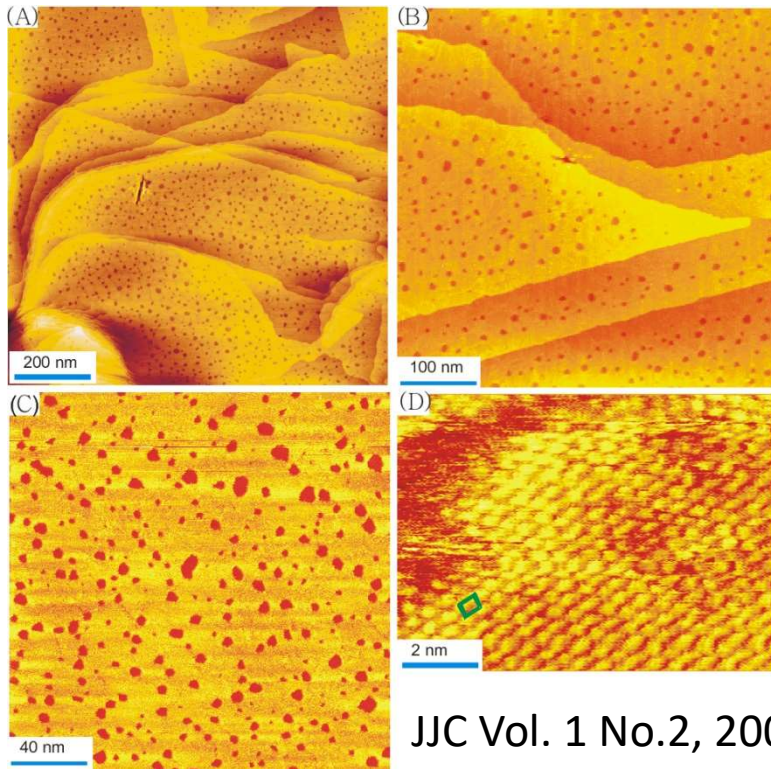


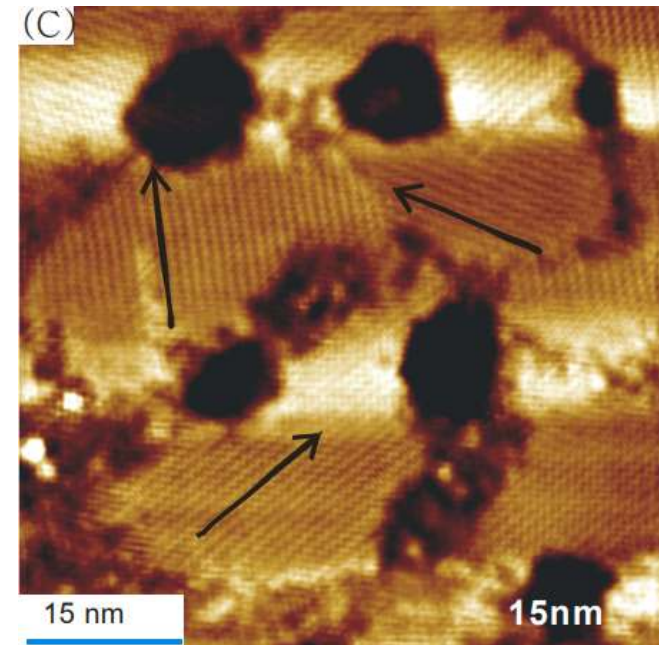
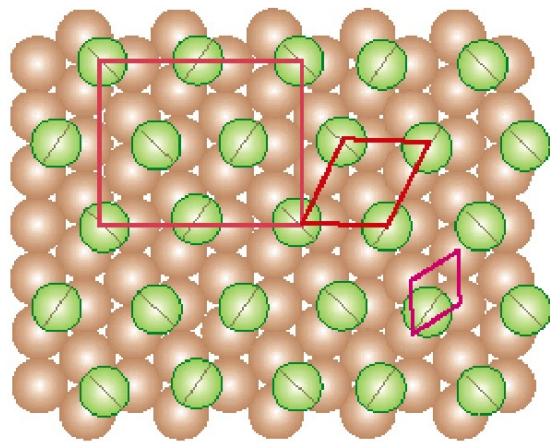
Figure 1. STM images showing the growth process of HDT SAMs on Au(111) after immersion of Au(111) surfaces in a 1 μM solution as a function of immersion time: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, and (e) 24 h. The scan size of all STM images is 120 nm × 120 nm.

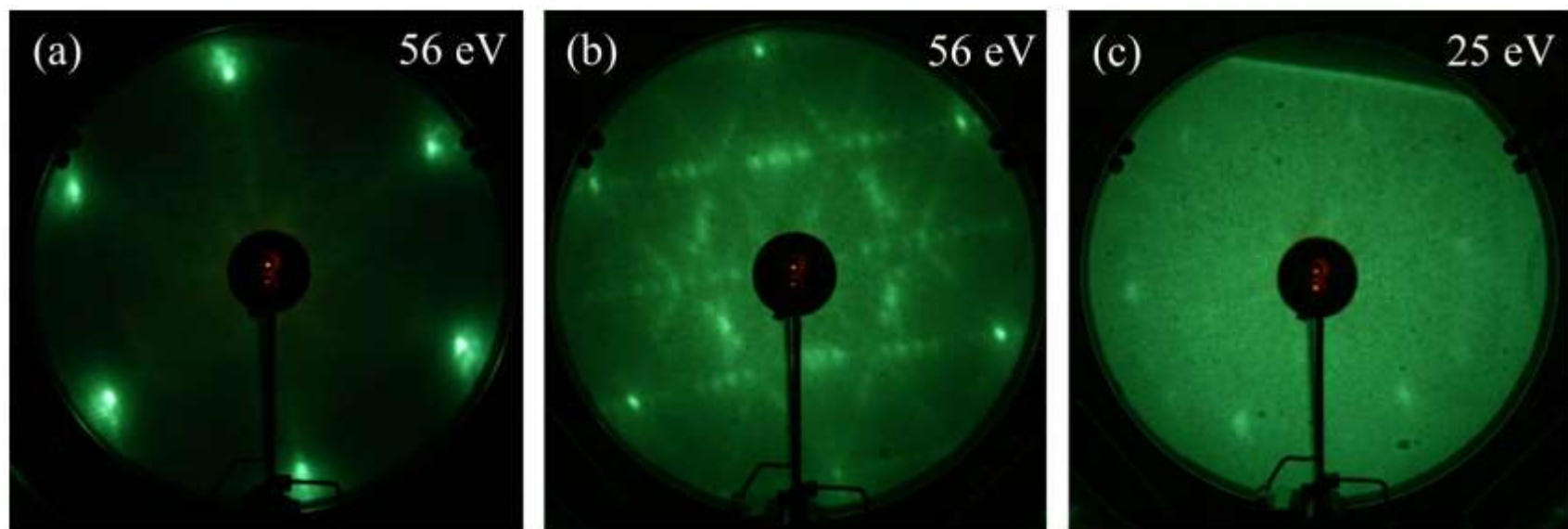
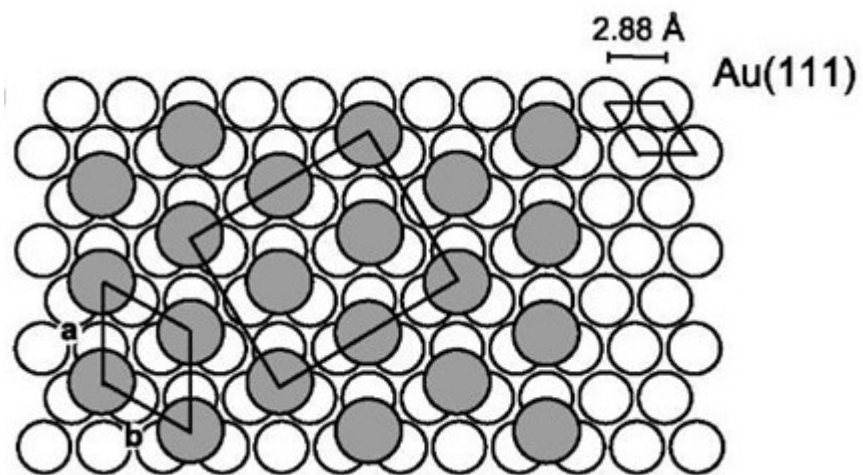


SAM di C10 ottenuto con immersione in
soluzione di etanolo per 24 ore

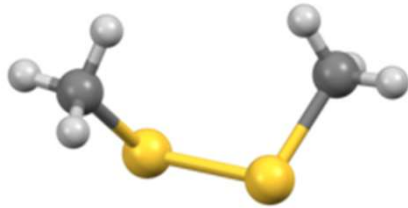


JJC Vol. 1 No.2, 2006, pp. 143-154





LEED pattern of (a) the clean Au(111) crystal, (b) the lying down phase SAM on Au(111), and (c) the standing up phase SAM on Au(111).



- dimethyl disulfide
- dissociazione su Au(111)
- ricostruzione $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (monolayer)

