

A. SANTONI, P. REALE, G. TERRANOVA

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute
Laboratorio di Micro e Nanostrutture Fotoniche
Centro Ricerche Frascati

I. FERRARI

Sapienza Università degli Studi di Roma
Dipartimento di Chimica
p.le A.Moro 5, 00185 Roma

SPETTROSCOPIA FOTOELETTRONICA A RAGGI X MOLLI PER LA CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI

Costruzione, montaggio e commissioning
di un nuovo apparato per spettroscopia di fotoemissione

RT/2023/11/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

A. SANTONI, P. REALE, G. TERRANOVA

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute
Laboratorio di Micro e Nanostrutture Fotoniche
Centro Ricerche Frascati

I. FERRARI

Sapienza Università degli Studi di Roma
Dipartimento di Chimica
p.le A.Moro 5, 00185 Roma

SPETTROSCOPIA FOTOELETTRONICA A RAGGI X MOLLI PER LA CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI

Costruzione, montaggio e commissioning
di un nuovo apparato per spettroscopia di fotoemissione

RT/2023/11/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

Ringraziamenti

L'acquisto dell'analizzatore di elettroni è stato possibile grazie al progetto TECHEA, Technologies for Health, ENEA project, WP3: Photonics for Health. Ulteriore supporto è stato ottenuto tramite l'Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 Obiettivo: Tecnologie, Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti" , Work package: "WP1 – Accumulo elettrochimico".

I.F. ringrazia il progetto ACTEA, Accumulatori Calcio ione per una Tecnologia Alternativa al Litio (FESR, Fondo Europeo di Sviluppo Regionale 2014-2020 POR A0375E0019), che ha finanziato il suo assegno di ricerca presso l'Università di Roma Sapienza, e l'ENEA per l'ospitalità presso il laboratorio ENEA-TECFIS-MNF nell'ambito dello stesso progetto.

Gli autori ringraziano inoltre le colleghe dott.sse Valentina Pinto, Laura Silvestri, Maria Aurora Vincenti e Valentina Nigro per la sintesi dei campioni e la dott.ssa Rosa Maria Montereali per la lettura critica del manoscritto.

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

SPETTROSCOPIA FOTOELETTRONICA A RAGGI X MOLLI PER LA CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI

Costruzione, montaggio e commissioning di un nuovo apparato per spettroscopia di fotoemissione

A. Santoni, P. Reale, G. Terranova, I. Ferrari

Riassunto

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) è una tecnica impiegata per l'indagine di superfici e interfacce. La possibilità di ottenere informazioni circa la composizione elementare superficiale di un campione, anche in funzione della profondità, l'opportunità di valutare i rapporti quantitativi tra gli elementi presenti e lo stato di ossidazione dell'elemento considerato, nonché la non distruttività rendono questa tecnica particolarmente utile ed attraente per l'indagine di nuovi materiali.

Lo spettrometro XPS operativo presso il Laboratorio di Spettroscopia Elettronica e Nanostrutture (FSN-TECFIS-MNF) del C.R. ENEA di Frascati è stato recentemente potenziato grazie alla sostituzione della camera di analisi e dell'analizzatore delle energie. Il nuovo analizzatore ha permesso di ridurre considerevolmente i tempi di acquisizione e di migliorare la risoluzione spettrale delle misure.

Di seguito verrà brevemente discussa la tecnica e dettagliatamente descritto lo strumento.

Verranno anche presentati alcuni spettri acquisiti per l'analisi di campioni di interesse per applicazioni nel settore energetico.

Parole chiave: spettroscopia fotoelettronica a raggi X; fotoemissione.

Abstract

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) is a technique employed in surface and interface analysis. The opportunity it offers to gain information both qualitative and quantitative on the surface examined, also as a function of the depth, and to evaluate the oxidation state of the elements composing the surface is what makes this technique, along with its non-destructiveness, so attractive and useful for studying new materials.

The XPS spectrometer located in the Electronic Spectroscopy and Nanostructures Laboratory (FSN-TECFIS-MNF) of the C.R. ENEA in Frascati was recently upgraded by replacing the analysis chamber and the energy analyzer. The new analyzer allowed to considerably reduce the acquisition time and to improve the spectral resolution of the measurements.

Below, the technique will be briefly discussed and the instrumentation will be described in detail. Also, some spectra resulting from the analysis on samples of interest for applications in the energetic field will be shown.

Keywords: x-ray photoelectron spectroscopy; photoemission

INDICE

Ringraziamenti	4
1 La tecnica di spettroscopia fotoelettronica	7
2 La strumentazione	9
2.1 Operazione in ultra-alto vuoto	10
2.2 Sorgente di raggi X	11
2.3 Analizzatore emisferico	12
3 Alcuni risultati	16
3.1 Gd/YBCO (Gadolinium/Yttrium Barium Copper Oxide)	16
3.2 Ossidi lamellari	17
3.3 Nanofili di silicio	18
3.4 Film sottili di fluoruro di litio	18
4 Conclusioni	19
Riferimenti	20

1 La tecnica di spettroscopia fotoelettronica

Un esperimento di spettroscopia fotoelettronica prevede l'irraggiamento, in ambiente di ultra-alto vuoto, della superficie di un campione con un fascio di fotoni di energia $h\nu$ sufficientemente alta (almeno pari al livello di soglia caratteristico per ciascun elemento), come i raggi X. La superficie irradiata emette elettroni, che vengono raccolti e separati in base alla loro energia cinetica e contati. Dalla misura dell'energia cinetica (KE, *Kinetic Energy*) dei fotoelettroni è possibile calcolare la loro energia di legame (BE, *Binding Energy*) nell'atomo di provenienza per quanto espresso dall'equazione di Einstein per l'effetto fotoelettrico:

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

con $h\nu$ nota e KE misurabile, e ϕ , funzione lavoro dello spettrometro, determinabile sperimentalmente.

Ciò che si ottiene da un esperimento XPS è uno spettro del tipo riportato in **Figura 1**. Sull'asse delle ascisse è riportata l'energia cinetica oppure l'energia di legame; sull'asse delle ordinate figurano i conteggi.

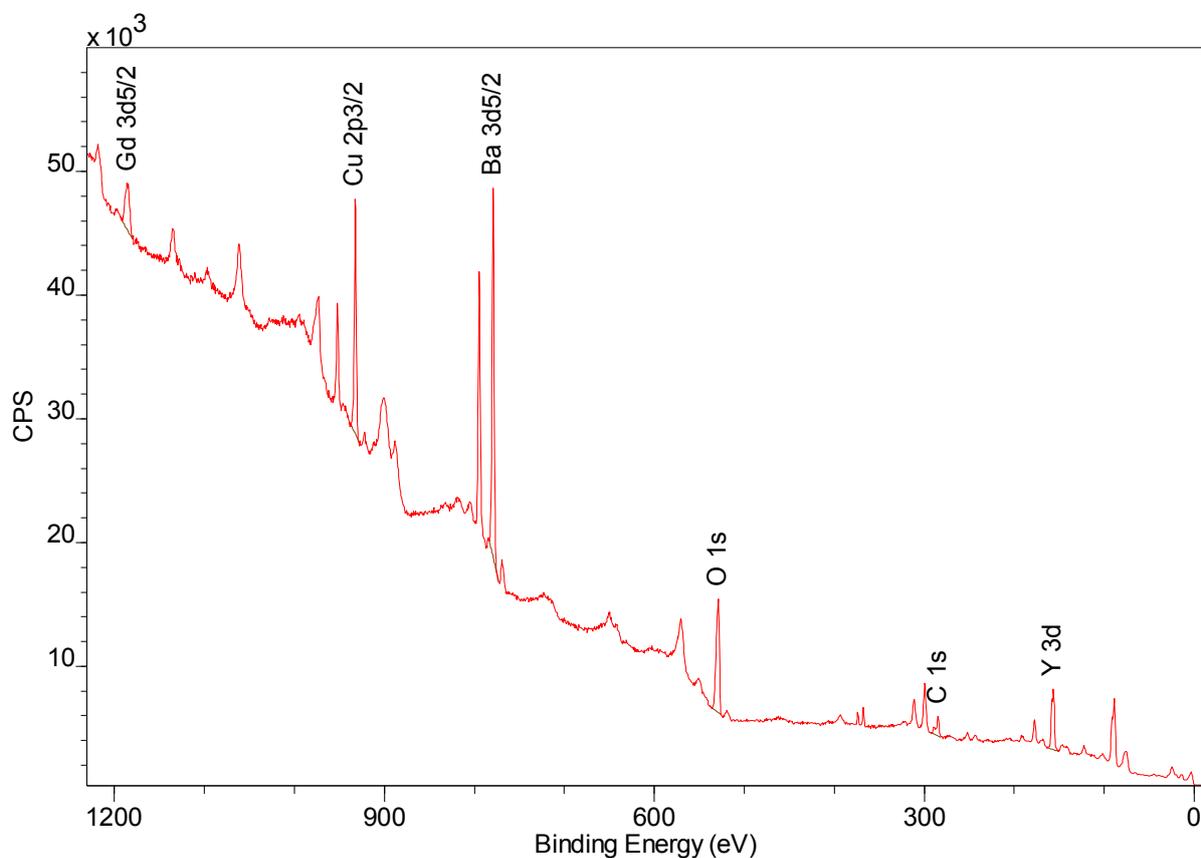


Figura 1 Spettro XPS *survey* di campione di superconduttore Gd/YBCO

Il valore dell'energia di legame è caratteristico per un dato elemento ed è indicativo dell'orbitale di provenienza del fotoelettrone: dall'energia a cui cadono i picchi di fotoemissione è possibile, dunque, identificare gli elementi presenti sulla superficie del campione. L'intensità dei segnali di un elemento dipende dalla quantità di quell'elemento nel campione; per valutarne la quantità assoluta, è necessario conoscere la sezione d'urto dell'orbitale in esame, la profondità di fuga dell'elettrone e la funzione di trasmissione dell'analizzatore alla KE in esame. La larghezza di un picco (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) è determinata dal tempo di vita della buca elettronica di *core*, dalla risoluzione strumentale e dall'eventuale presenza di altre componenti. La forma di riga che si osserva può essere descritta dalla convoluzione di una funzione Lorentziana, dovuta alla buca di *core* e che determina la FWHM minima e dunque intrinseca, con una Gaussiana, dovuta al contributo strumentale e vibrazionale. Il *chemical shift*, che è la distanza in energia del picco in esame da un picco di riferimento, permette di valutare lo stato di ossidazione dell'elemento considerato. Per un elemento, in uno spettro è possibile osservare segnali complessi indicatori di differenti intorni chimici; tipicamente, l'analisi di segnali del genere richiede una procedura di *fitting* che permetta di separare i diversi contributi (**Figura 2**). I segnali che si osservano a bassi valori di energie di legame (circa 0-10 eV) sono relativi alla banda di valenza e sono in relazione con la densità degli stati occupati sotto al livello di Fermi.

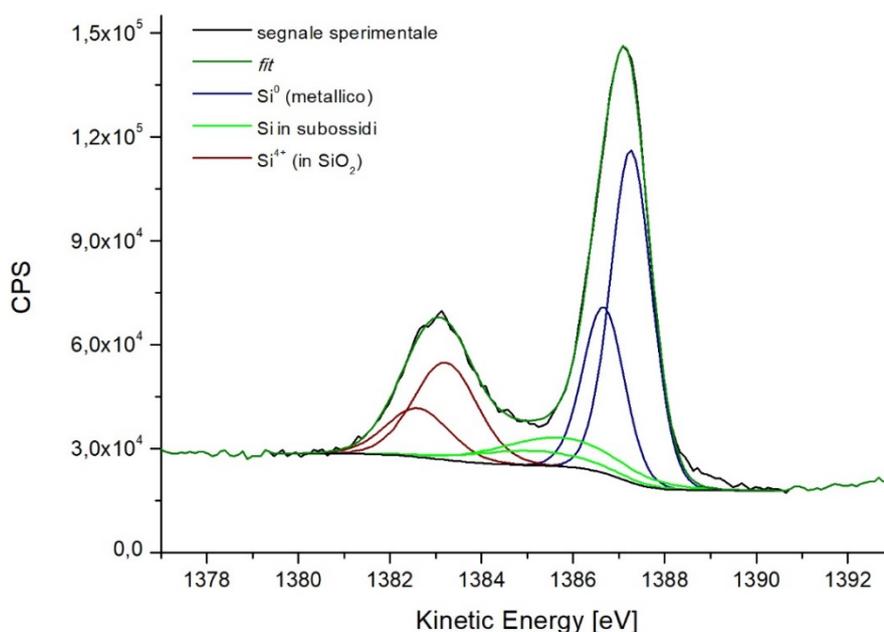


Figura 2 Spettro XPS di nanofili di silicio, regione del silicio 2p.

Le componenti dello stesso colore indicano i doppietti da accoppiamento spin-orbita

Uno spettro può essere complicato dalla presenza di ulteriori strutture di vario tipo: *splitting* di multipletto, allargamento vibrazionale, *shake-up*, plasmoni, satelliti di non monocromaticità (eliminabili con una sorgente monocromatica), artefatti dovuti a caricamento o *sputtering*. L'irradiazione con raggi X può portare, oltre alla fotoemissione, anche all'espulsione di elettroni Auger. La posizione in energia cinetica dei picchi Auger, tipicamente più larghi di quelli di fotoemissione, è indipendente dall'energia della sorgente, a differenza di quanto accade per i fotoelettroni: ciò fa sì che, cambiando energia del fotone incidente, i due tipi di segnale possano essere distinti facilmente. I picchi Auger possono risultare utili per l'identificazione chimica grazie al cosiddetto "parametro Auger modificato", con cui distinguere differenti specie chimiche.

L'XPS è una tecnica prettamente di superficie poiché il 95% del segnale proviene da uno spessore pari a 3λ , con λ che è il libero cammino medio anelastico (IMFP, *Inelastic Mean Free Path*) degli elettroni nel materiale considerato e che, per i fotoelettroni in XPS, perlopiù cade tra 1-4 nm. I fotoelettroni provenienti da profondità maggiori di circa 10 nm hanno un'elevata probabilità di perdere energia, e dunque informazione, mediante *scattering* anelastico all'interno del campione, e di andare dunque a contribuire al segnale di fondo dello spettro, segnale che aumenta in maniera drammatica alle basse KE. Nei circa 10 nm superficiali accessibili, l'XPS consente di effettuare analisi a profondità diverse: il *depth profiling* di un campione è possibile cambiando l'energia della sorgente, variando l'angolo di raccolta dei fotoelettroni oppure effettuando analisi sul campione dopo averlo sottoposto a *sputtering*.

Poiché nel corso della misura il campione tende a caricarsi positivamente, è fondamentale che il contatto elettrico con lo spettrometro sia buono; in caso contrario, i segnali nello spettro risulteranno spostati verso KE minori. È altrettanto importante che il contatto sia omogeneo, per evitare fenomeni di caricamento differenziale che provocherebbero, nello spettro, la presenza di picchi deformati o addirittura la comparsa di picchi multipli per uno stesso elemento. I campioni isolanti sono, perciò, difficilmente misurabili; una possibilità è quella di avere uno standard interno.

2 La strumentazione

L'apparato per eseguire misure di fotoemissione (**Figura 3**) consta di una camera di analisi adatta ad operare in ultra-alto vuoto, di una precamera per l'ingresso del campione, di una sorgente di raggi X duale Al/Mg, di un analizzatore delle energie dei fotoelettroni con il suo

detector, e di un sistema di pompaggio per garantire le pressioni necessarie. Il sistema dispone, inoltre, di uno spettrometro di massa per l'analisi dei gas residui, di due cannoni ionici per lo *sputtering*, e di cannone e detector per misure di spettroscopia fotoelettronica inversa (IPES, *Inverse Photoemission Spectroscopy*).

La nuova camera di analisi, progettata in ENEA e realizzata dalla ditta PREVAC (PL), è stata montata nel giugno 2022 ed è organizzata su due livelli: al livello più basso, il campione può essere sottoposto a *sputtering* o ad esperimenti IPES, mentre il livello superiore è dedicato all'analisi XPS.

Di seguito vengono illustrate più in dettaglio le caratteristiche principali del sistema.

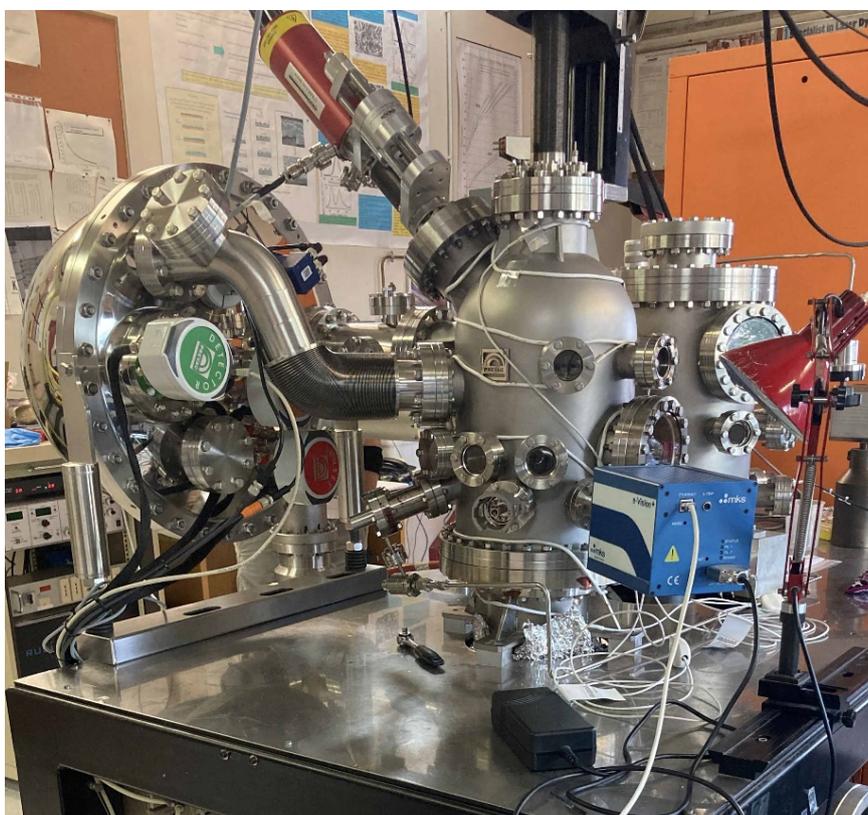


Figura 3 Apparato strumentale per misure di fotoemissione
sito presso il Laboratorio di Spettroscopia Elettronica e Nanostrutture del C.R. ENEA di Frascati

2.1 Operazione in ultra-alto vuoto

Un esperimento di spettroscopia di fotoemissione richiede un ambiente di ultra-alto vuoto. La necessità di operare a pressioni così basse ha due ragioni fondamentali: la prima, ridurre la probabilità che gli elettroni fotoemessi dal campione vadano ad impattare contro particelle di gas residuo perdendo energia e informazione; la seconda, ridurre la velocità di

adsorbimento di gas contaminanti sulla superficie da analizzare. La stessa sorgente di raggi X, inoltre, necessita di un ambiente di alto vuoto per funzionare.

La camera di analisi è pompata da una pompa ionica e da due pompe turbomolecolari, retropompe da una pompa rotativa a secco, e raggiunge pressioni dell'ordine di $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Il campione viene introdotto nello strumento tramite una precamera, in modo tale che nella camera di analisi possa essere mantenuto il regime di ultra-alto vuoto.

2.2 Sorgente di raggi X

Attualmente, lo strumento è provvisto di una sorgente doppia di alluminio ($h\nu = 1486.6$ eV, minima FWHM ≈ 1 eV)/magnesio ($h\nu = 1256.6$ eV, minima FWHM ≈ 0.9 eV) con doppio filamento (**Figura 4**) che, normalmente, opera ad una tensione di -12 kV con una corrente di emissione pari a 10 mA. Poiché gran parte dell'energia derivante dall'impatto del fascio di elettroni sull'anodo viene dispersa sotto forma di calore, durante la misura gli anodi sono raffreddati ad acqua. Un sottile foglio di alluminio (spesso pochi micron) intercetta il fascio di raggi X in uscita dall'anodo, fungendo da filtro per elettroni spuri generati all'interno dell'anodo.

La sorgente è posizionata a 45° rispetto al campione e, durante la misura, opera da una distanza di circa 2.5 cm.



Figura 4 Anodi di alluminio e magnesio e filamenti della sorgente di raggi X

2.3 Analizzatore emisferico

L'analizzatore emisferico EA15 è stato acquistato dalla ditta PREVAC insieme con la sua elettronica di controllo e installato nel mese di luglio 2022.

L'analizzatore permette di separare i fotoelettroni in base alla loro energia cinetica, in modo che possano essere contati dal detector. Nella tecnica XPS, gli analizzatori emisferici sono spesso preferiti per via della buona risoluzione in energia che offrono [1].

L'analizzatore EA15 (**Figura 5**) è costituito da due emisfere metalliche concentriche tra le quali è applicata una differenza di potenziale. Il raggio medio ($R_0 = 150 \text{ mm}$) descrive una superficie equipotenziale che connette i punti focali, corrispondenti all'ingresso e all'uscita dall'analizzatore. Il campo elettrostatico forza i fotoelettroni in entrata a percorrere una traiettoria curvilinea, e permette di disperdere gli elettroni in funzione della loro energia cinetica. L'analizzatore è schermato dai campi magnetici esterni per impedire che la traiettoria dei fotoelettroni risulti perturbata.

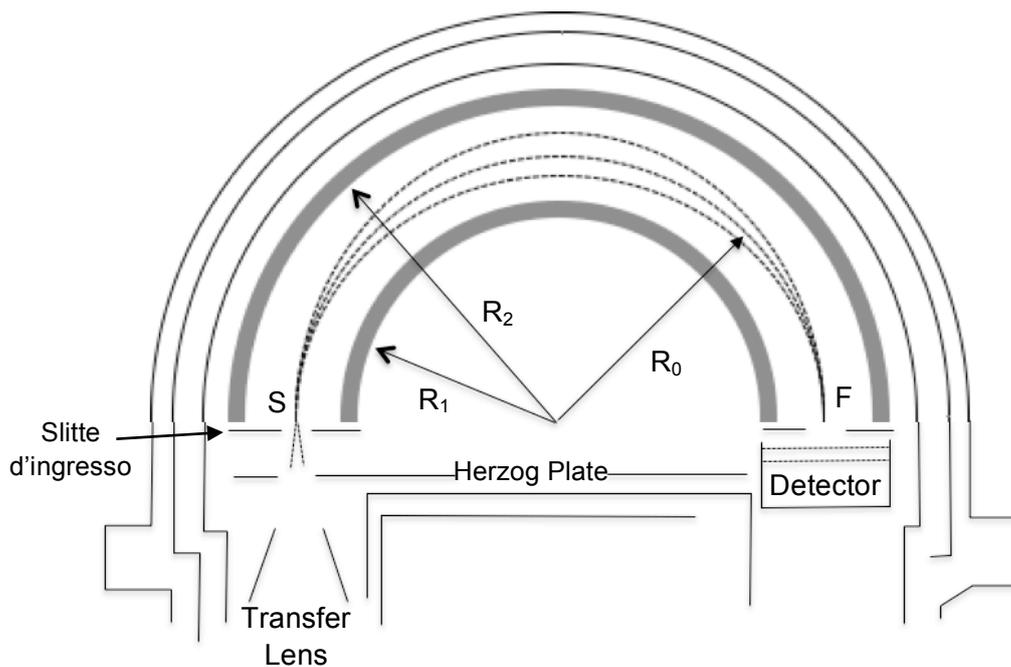


Figura 5 Schema dell'analizzatore emisferico EA15

Una componente essenziale dell'analizzatore è costituita dalla lente di ingresso (**Figura 6**), il sistema elettro-ottico deputato alla raccolta dei fotoelettroni in uscita dal campione. La geometria delle prime lenti dell'ottica trasferente e il voltaggio applicato definiscono la *working distance* (43 mm) e l'angolo di accettazione, tipicamente di circa 30° ; maggiore è l'angolo di accettazione, maggiore è il numero di fotoelettroni raccolti. Le lenti

massimizzano l'intensità del segnale focalizzando il fascio di fotoelettroni sul piano focale dell'analizzatore; inoltre, poiché l'energia cinetica dei fotoelettroni è generalmente troppo elevata perché si possa ottenere una buona risoluzione, le lenti trasferenti hanno il compito di ridurla ad un valore predefinito denominato *pass energy* (*PE*). Il potenziale di ritardo nelle lenti varia opportunamente in base all'energia analizzata, e soltanto gli elettroni che entrano nell'analizzatore con un'energia cinetica pari alla *pass energy* raggiungeranno il detector.

Per un analizzatore emisferico, la risoluzione ΔE , ovvero la capacità di separare picchi vicini in energia, è data dall'equazione:

$$\frac{\Delta E}{PE} = \frac{w_s + w_f}{4R_0} + \alpha^2$$

in cui R_0 è il raggio medio, w_s e w_f sono le dimensioni, rispettivamente, delle *slit* di entrata e di uscita, e α è lo *spread* angolare del fascio elettronico. Da questa formula si evince l'importanza del raggio medio di un analizzatore emisferico: nel nostro caso per una larghezza di *slit* di 1 mm abbiamo una ΔE pari a circa $\frac{1}{300}$ PE.

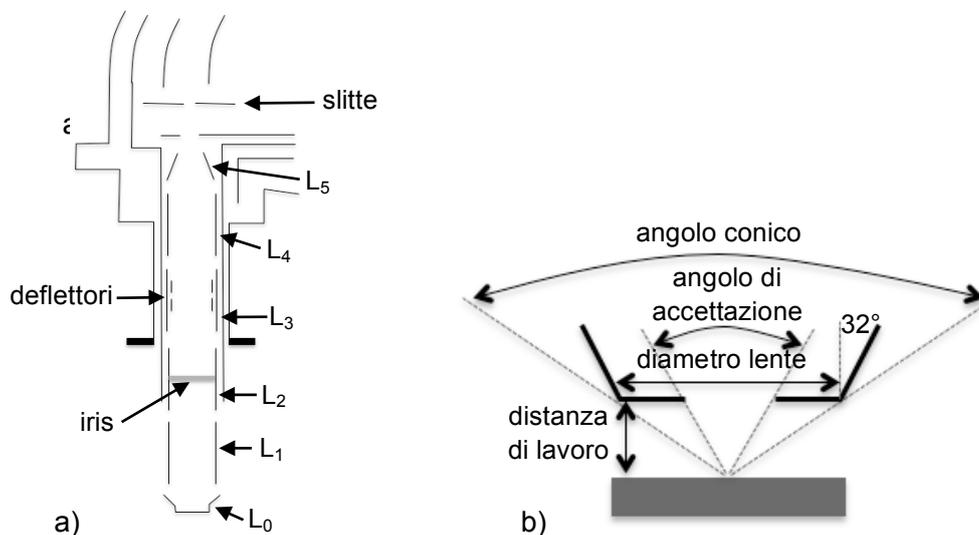


Figura 6 a) Schema dell'ottica trasferente
b) principali parametri geometrici coinvolti nella raccolta dei fotoelettroni

La scelta della *pass energy*, oltre alle dimensioni della *slit* di ingresso e allo *spread* angolare, è dunque cruciale per ottenere la risoluzione desiderata: minore è la *pass energy* – o più piccola la *slit* o minore lo *spread* angolare – migliore sarà la risoluzione. In

un esperimento XPS, la PE tipicamente è scelta tra 20 e 200 eV; nel caso dell'analizzatore EA15, è possibile scegliere tra 5 valori compresi tra 10 eV e 200 eV. Generalmente, 20-50 eV è il range adatto all'acquisizione di spettri ad alta risoluzione, mentre 100-200 eV sono le PE impiegate per acquisire gli spettri di *survey*.

L'analizzatore EA15 opera in modalità "*Constant Analyzer Energy*" (CAE): la *pass energy* dell'analizzatore è cioè mantenuta costante, cosicché la risoluzione energetica assoluta (ΔE) rimane costante per tutto lo spettro.

Per ottimizzare la posizione del campione rispetto all'ingresso dell'analizzatore, è disponibile un puntatore laser incorporato nello strumento.

L'analizzatore è provvisto di un'apertura di ingresso a raggio variabile (iris) e di 11 *slit* con differenti dimensioni e geometrie (lineari, curvilinee e circolari). La *slit* influenza la velocità di conteggio, la risoluzione energetica e l'area di campione analizzata, mentre l'iris influisce principalmente sull'angolo di accettazione e la velocità di conteggio. A causa della simmetria sferica dell'analizzatore, l'immagine di una *slit* lineare in ingresso risulta curva sul piano di uscita, e questa distorsione diventa significativa nel caso dell'impiego di *slit* di dimensioni ridotte. Per ottenere una risoluzione ottimale, sono disponibili delle *slit* curvilinee di raggio opportuno che eliminano il problema.

Il detector (

Figura 7), situato nel piano focale all'uscita dell'analizzatore emisferico, conta i fotoelettroni selezionati dall'analizzatore. Generalmente, il numero di elettroni che raggiunge il piano di uscita è troppo piccolo per essere direttamente rilevato dall'elettronica: il compito del detector è quello di amplificare i segnali a livelli adeguati per l'elettronica di elaborazione. Il detector consiste in genere di uno o più *channeltrons* oppure di *channelplates*: i detector con *channeltrons* offrono un'elevata velocità di conteggio, mentre quelli con *channelplates* originano un fondo più basso e, accoppiati con uno schermo al fosforo e una telecamera, permettono di ottenere informazioni bidimensionali. Nel nostro caso, il segnale viene amplificato grazie all'impiego di due *microchannelplates* (MCP) che hanno una superficie di diametro $\varnothing = 40$ mm e che sono posti in assetto chevron; i due *microchannelplates*, che permettono di osservare simultaneamente un range di energia corrispondente a ≈ 12.5 % della *pass energy* scelta, moltiplicano gli elettroni in arrivo fino a qualche milione, e la valanga di elettroni che si origina viene accelerata verso uno schermo al fosforo sul quale, in conseguenza dell'impatto, si generano spot luminosi che vengono rilevati da una telecamera a CCD (659 \times 494 pixels - 8 bits) situata al di fuori del sistema di vuoto.

Grazie a questo sistema, è possibile rilevare il punto di impatto della particella primaria e ottenere, oltre alla risoluzione in energia, anche una risoluzione spaziale e angolare del segnale emerso dalla superficie, dal momento che la posizione in cui i fotoelettroni colpiscono il detector è collegata alla loro posizione di emissione sul campione; sono quindi possibili tecniche di *imaging*.

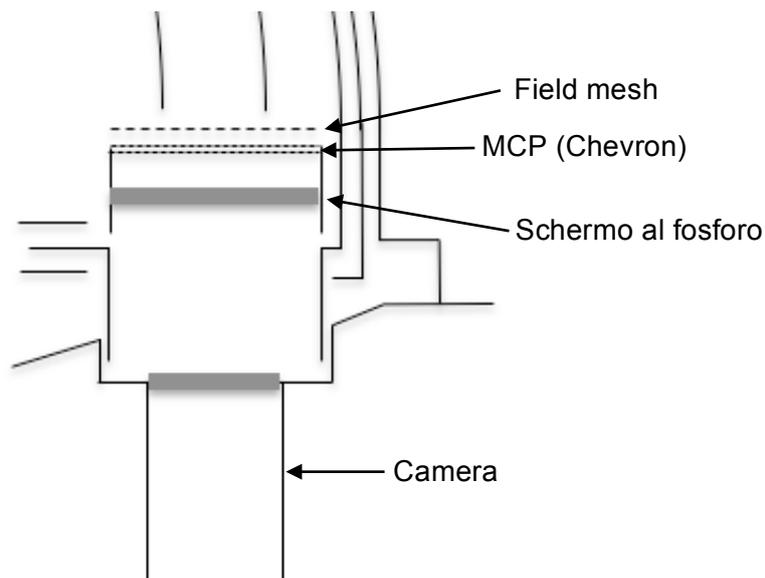


Figura 7 Schema del detector

Davanti all'MCP si trova una griglia di omogeneizzazione che garantisce un campo elettrostatico uniforme all'estremità dell'analizzatore emisferico; inoltre, con l'aiuto di un potenziale di polarizzazione negativo in grado di respingere gli elettroni secondari a bassa energia, riduce il segnale di fondo.

Complessivamente, questo rivelatore 2D consente di misurare contemporaneamente oltre 650 canali energetici e oltre 490 canali spaziali/angolari con un intervallo dinamico effettivo della telecamera di 7 bit.

Gli spettri possono essere acquisiti in modalità *fixed* o *scan*. In *fixed mode*, il detector acquisisce simultaneamente i punti di un intervallo energetico, centrato sul valore desiderato di energia cinetica, pari a circa il 12.5% della *pass energy* scelta. Per acquisire intervalli più ampi, è necessario ricorrere allo *scan mode*, in cui la finestra esplorata (in ogni momento pari a circa il 12.5% della PE) si sposta progressivamente fino a coprire

tutto l'intervallo di interesse; in questo modo, ciascun punto viene contato tutte le volte che ricade nella finestra esplorata.

3 Alcuni risultati

Di seguito, al fine di mostrare le potenzialità della tecnica, verranno discussi alcuni spettri raccolti su campioni di varia natura: film superconduttori Gd/YBCO, ossidi lamellari, nanofili di silicio e film di LiF.

3.1 Gd/YBCO (Gadolinium/Yttrium Barium Copper Oxide)

Studi XPS sono stati condotti su film superconduttori $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) con diverse quantità di eccesso di gadolinio (5% mol e 10% mol), depositati su SrTiO_3 o LaAlO_3 mediante decomposizione di precursori organo-metallici (MOD) a basso contenuto di fluoro (2). L'eccesso di gadolinio nella struttura dell'YBCO ha l'obiettivo di introdurre centri di *pinning* artificiali di vortici magnetici (3).

La concentrazione e la distribuzione di gadolinio nello spessore del film Gd/YBCO è stata misurata mediante *sputtering* con ioni Ar^+ e cicli XPS. Dall'analisi degli spettri (uno dei quali è mostrato in **Figura 1**) è risultato che il rapporto Gd/Y si mantiene uniforme in tutto lo spessore, eccetto che a profondità vicino alla superficie e oltre l'interfaccia, ed è stato dunque possibile concludere che non si verifica alcuna agglomerazione di Gd all'interno del film. I contenuti nominali di Gd del 5% e del 10% sono stati confermati valutando il rapporto di intensità Gd/Y, con valori misurati, rispettivamente, di 0,06 e 0,11 at%.

Sono, inoltre, state osservate la diffusione di titanio e stronzio dal substrato SrTiO_3 e la diffusione di lantanio dal substrato LaAlO_3 .

L'analisi dello spostamento della fotoemissione dei livelli di *core* dell'ittrio 3d ha rilevato la presenza di una componente ad alta energia la cui origine è controversa e necessita di ulteriori studi prima di essere definitivamente identificata.

La conoscenza della struttura elettronica è importante per la comprensione delle proprietà di trasporto dei superconduttori. Per studiare l'ambiente elettronico del gadolinio in Gd/YBCO, è stato operato un confronto dei dati XPS e XAES di campioni di Gd_2O_3 e GdBCO con quelli di Gd/YBCO. L'analisi combinata delle energie di legame e dei parametri Auger indica che il Gd in Gd/YBCO ha un ambiente elettronico simile a quello nel GdBCO, e che la formazione di fasi Gd_2O_3 può essere esclusa. I dati XPS e XAES

ottenuti in questo lavoro suggeriscono che può verificarsi la sostituzione dell'ittrio con il gadolinio: questo è un risultato piuttosto inaspettato, poiché i film sono stati sintetizzati in condizioni sfavorevoli per la nucleazione di GdBCO.

3.2 Ossidi lamellari

L'analisi XPS ha permesso la caratterizzazione degli stati di ossidazione di un ossido lamellare ricco in litio ($\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$) da impiegare come catodo per batterie litio-ioniche (4). Conoscere gli stati di ossidazione dei metalli di transizione elettroattivi di un catodo aiuta a determinare i processi elettrochimici di carica.

La regione spettrale relativa al segnale $2p_{3/2}$ del nichel (**Figura 8a**) mostra un picco asimmetrico a 855.6 eV e una struttura satellitare a 862 eV. Le energie di legame e la forma del segnale sono caratteristiche delle specie Ni^{4+} , NiOOH o $\text{Ni}(\text{OH})_2$; di conseguenza, il picco può essere ricostruito con almeno due componenti, a 856 e 854.6 eV, ascrivibili rispettivamente a $\text{Ni}(\text{IV})$ e $\text{Ni}(\text{II})$. A causa dell'ampiezza del picco e dell'assenza di altre strutture visibili, la presenza di $\text{Ni}(\text{III})$ non può essere esclusa.

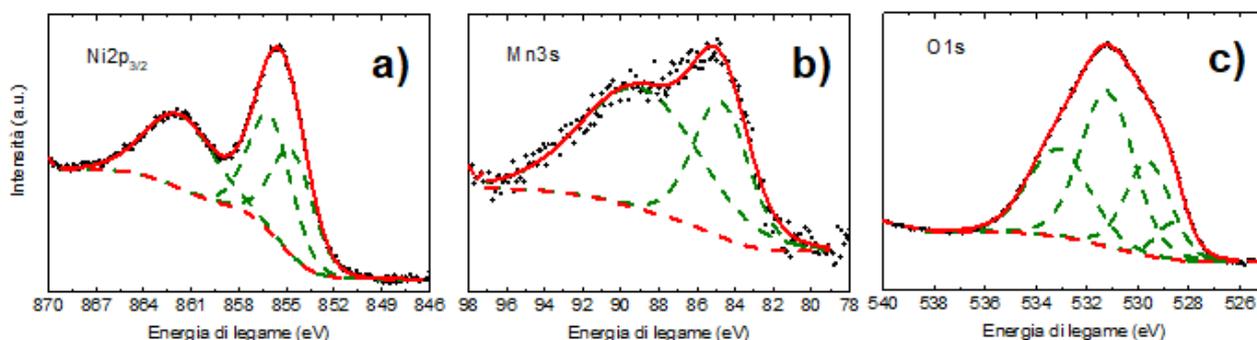


Figura 8 Spettri XPS di a) $\text{Ni } 2p_{3/2}$ b) $\text{Mn } 3s$ c) $\text{O } 1s$ sottoposti a procedura di *fitting*

Il massimo del livello centrale di $\text{Mn } 2p_{3/2}$ si osserva a 643.0 eV, nell'intervallo di energia caratteristico della specie Mn^{4+} . Per il manganese, tuttavia, risulta di maggiore interesse l'analisi del segnale relativo al livello 3s (**Figura 8b**); Galakhov *et al.* (5) ha infatti dimostrato che la separazione tra il picco principale di $\text{Mn } 3s$ e il suo satellite, dovuta all'accoppiamento di scambio tra la lacuna 3s e gli elettroni 3d, è altamente sensibile allo stato di ossidazione medio (AOS) del manganese: maggiore è la separazione, minore è lo stato di ossidazione, approssimativamente secondo l'equazione $\text{AOS} = 8,956 - 1,126\Delta E$,

dove ΔE è la differenza tra le energie dei due segnali. Il ΔE misurato sperimentalmente, 4.25 eV, indica uno stato di ossidazione prossimo a 4.

La regione spettrale relativa al livello 1s dell'ossigeno (**Figura 8c**) mostra un segnale intenso, largo e multicomponente che cade intorno a 531 eV. La ricostruzione del picco permette di rilevare la presenza di tre componenti a 529.0, 531 e 533.2 eV. Per gli ossidi lamellari, il segnale di O 1s è tipicamente riportato a 529.5 eV: il valore di energia di legame più basso da noi osservato potrebbe essere dovuto alla presenza di una componente irrisolta a 528.6 eV attribuibile a Li_2O , indice dell'esistenza di regioni ricche di litio, non sorprendente in un composto sovrallitiato. È esclusa, invece, la presenza di specie perossidiche, le cui componenti cadrebbero a valori di BE superiori.

3.3 Nanofili di silicio

Nel Laboratorio di Spettroscopia Elettronica e Nanostrutture, nanofili di silicio vengono cresciuti mediante *chemical vapour deposition* (CVD) su substrati di *carbon paper* per applicazioni quali anodi in batterie litio-ione (6; 7). Studi TEM hanno permesso di osservare che i nanofili hanno una struttura *core/shell* per cui, intorno ad un *core* cristallino di circa 20 nm, il silicio cresce sostanzialmente amorfo (8).

L'XPS ci permette di controllare la presenza di ossido e la proporzione rispetto alla fase di interesse costituita dal silicio metallico.

Lo spettro del Si 2p riportato in **Figura 2** mostra chiaramente un doppietto, dovuto al fatto che un'alta percentuale di silicio, quasi il 40%, è ossidato. Si osserva chiaramente, a +4eV rispetto a Si(0), il contributo del Si(IV); si evince anche, a valori di energia di legame intermedi, la presenza di sub-ossidi, evidenziati in figura attraverso un unico largo segnale.

3.4 Film sottili di fluoruro di litio

Il fluoruro di litio (LiF) trova applicazione in rivelatori di radiazione a lettura ottica di fotoluminescenza per la diagnostica di fasci protonici (9; 10; 11). Film di LiF, cresciuti per evaporazione termica nel Laboratorio Stato Solido: evaporazione film per fotonica (FSN-TECFIS-MNF), sono stati oggetto di analisi XPS al fine di valutarne composizione e purezza.

Gli spettri dei film tal quali mostrano, oltre a fluoro e litio, la presenza di ossigeno e carbonio dovuti a contaminazione superficiale. Sottoponendo il campione ad un primo

sputtering, la contaminazione superficiale si riduce a circa il 2% di ossigeno e 4% di carbonio, che non diminuiscono in modo significativo dopo ulteriore *sputtering*. Si deduce quindi che ossigeno e carbonio sono contenuti nel film.

Il rapporto stechiometrico Li/F appare in eccesso di litio nei film tal quali, mentre dopo lo *sputtering* tende a 1. L'eccesso di litio nel LiF "as inserted" potrebbe indicare la presenza di un'altra specie di Li segregata in superficie, specie che però non è risolta nel livello di *core* del Li 1s.

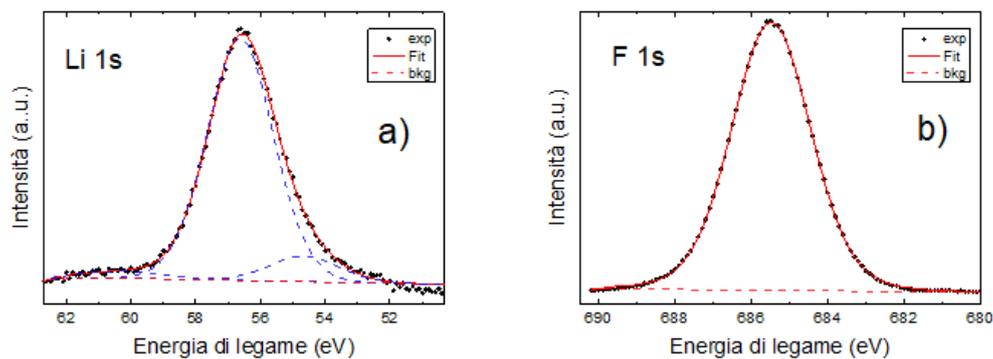


Figura 9 Spettri XPS di a) Li 1s e b) F 1s

Il segnale del Li 1s (**Figura 9a**) presenta due larghe strutture, al momento senza spiegazione, a -2.4 eV e +3.6 eV rispetto al picco principale. Queste due strutture sono osservabili anche in (12), e se vengono sottratte all'area totale si ottiene un rapporto Li/F circa pari a 1.

4 Conclusioni

L'XPS è una tecnica di straordinaria utilità per la caratterizzazione superficiale, in quanto permette di ottenere informazioni qualitative e quantitative sulla superficie esaminata, nonché di valutare lo stato di ossidazione degli elementi presenti. Le applicazioni non si limitano allo studio di superfici o interfacce, ma possono estendersi a studi di reattività superficiale.

Il nuovo analizzatore consente di acquisire spettri in tempi ridotti e con risoluzioni superiori, e, grazie alla tipologia di detector di cui è dotato, permette anche di applicare tecniche di *imaging* e analisi dinamiche di processi alla superficie o interfaccia.

Riferimenti

1. **PREVAC**. Operating Manual Energy Analyser EA15. 2022.
2. *Interaction between untreated SrTiO₃ substrates and solution-derived YBa₂Cu₃O_{7-δ} films*. **L. Piperno, A. Vannozzi, V. Pinto, A. Angrisani Armenio, F. Rondino, A. Santoni, A. Mancini, A. Rufoloni, A. Augieri, L. Tortora, G. Sotgiu, G. Celentano**. 2020, Appl. Surf. Sci., Vol. 528.
3. *Chemical Solution Deposition of YBCO Films with Gd Excess*. **V. Pinto, A. Vannozzi, A. Angrisani Armenio, F. Rizzo, A. Masi, A. Santoni, A. Meledin, F. M. Ferrarese, S. Orlanducci, G. Celentano**. 2020, Coatings, Vol. 10.
4. *Exploring a Co-Free, Li-Rich Layered Oxide with Low Content of Nickel as a Positive Electrode for Li-Ion Battery*. **A. Celeste, M. Tuccillo, A. Santoni, P. Reale, S. Brutti, L. Silvestri**. 2021, ACS Appl. Energy Mater., Vol. 4, p. 11290–11297.
5. *Mn Exchange Splitting in Mixed-Valence Manganites*. **V. R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N. A. Ovechkina, E. Z. Kurmaev, N. I. Lobachevskaya, Y. M. Mukovskii, J. Mitchell, D. L. Ederer**. 2002, Phys. Rev. B: Condens. Matter, Vol. 65.
6. *Nanofili di silicio come materiale anodico per batterie litio-ione (LA1.4)*. **P. Reale, F. Rondino, M. Ottaviani, L. Silvestri, A. Santoni**. 2021, Rapporto di Ricerca di Sistema elettrico.
7. *Electrochemical Characterization of Cu-Catalysed Si Nanowires as an Anode for Lithium-Ion Cells*. **P. P. Prosini, F. Rondino, M. Moreno, C. Cento, M. Ottaviani, A. Rufoloni, L. Pilloni, V. Orsetti, A. Santoni**. 2020, J. Nanomater., Vol. 2020.
8. *Crescita e caratterizzazione morfologica di nanofili di silicio su vari substrati*. **P. Reale, F. Rondino, M. Ottaviani, L. Silvestri, M. Moreno, A. Rufoloni, A. Santoni**. 2020, Rapporto di Ricerca di Sistema elettrico.
9. *Optical Investigation of Metallic Lithium Colloids and F-Centers in Ion-Assisted LiF Thin Films*. **R. M. Montereali, F. Bonfigli, E. Nichelatti, A. Santoni, S. Scaglione, V. Mussi**. 2010, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., Vol. 15.
10. *Solid state detectors based on point defects in lithium fluoride for advanced proton beam diagnostics*. **M. Piccinini, F. Ambrosini, A. Ampollini, M. Carpanese, L. Picardi, C. Ronsivalle, F. Bonfigli, S. Libera, M. A. Vincenti and R. M. Montereali**. 2014, J. Lum., Vol. 156, p. 170-174.
11. *Enhanced F₂ and F₃⁺ colour centres photoluminescence response of LiF film-based detectors for proton beams*. **M. A. Vincenti, M. Leoncini, S. Libera, A. Ampollini, A. Mancini, E. Nichelatti, V. Nigro, L. Picardi, M. Piccinini, C. Ronsivalle, A. Rufoloni, R. M. Montereali**. 2021, Opt. Materials, Vol. 119.
12. *Characterization of LiF Using XPS*. **Ro, Chul-un e Linton, Richard W**. 1992, Surface Science Spectra, Vol. 1, p. 277.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
maggio 2023