

Università degli Studi della Calabria

Dipartimento di Fisica

Tesi di Dottorato di Ricerca

FIS/03

*Emissione di elettroni nell'interazione di ioni ed elettroni
con superfici metalliche e campioni di nanotubi di carbonio*

Dottorando: Dr. Mario Commisso

Supervisore: Dr. P. Riccardi

Coordinatore del corso di dottorato
Prof. G. Chiarello

XIX Ciclo
Anno Accademico 2005/2006

Dedica

Il merito principale di questo lavoro di tesi va alle persone che più in questi anni mi hanno sostenuto....

Alla donna più importante della mia vita che mi è stata sempre vicino con il cuore e con tanti grandi gesti, disposta sempre ad ascoltarmi e sopportarmi!!! in ogni circostanza, con tutto l'affetto e la semplicità che la rende fantastica: mamma ti voglio un mondo di bene. **Senza di te non avremmo senso le mie giornate....**

Ai miei compagni di casa Emanuele, Sara, Antonella e Pietro, grazie veramente per tutto l'affetto che in questi anni mi avete dimostrato, per i sorrisi con i quali mi avete accolto ogni sera e la disponibilità con la quale mi avete ascoltato quando ne avevo bisogno...grazie per avermi aiutato a combattere la solitudine e avere portato un po' di luce nella tristezza dei miei pensieri....**non dimenticherò mai i giorni e le notti trascorsi insieme....**

Ai miei cari amici Giuseppe e Angela, la cui forza e sostegno sono stati per me vitali...grazie per tutta la disponibilità e il continuo affetto che mi avete sempre dimostrato, insegnandomi quanto bella sia l'amicizia con delle persone magnifiche come voi...**vi voglio bene...**

Infine, ma non meno importante, un gigantesco grazie alla mia amica Marina, con la quale abbiamo condiviso i migliori dubbi di fisica ancora non risolti!!!! e le migliori litigate..grazie per tutte le volte che mi sei stata vicino e hai ascoltato i miei sfoghi, le mie continue chiacchiere, grazie per tutti i sabati che sei venuta a lavoro con me...se non ci fossi stata tu le mie giornate in laboratorio non sarebbero state così intense!!!! **ti voglio bene...**
Inoltre grazie a tutti i dottorandi che mi sono stati vicini in qualsiasi modo....

Ringraziamenti

I miei più sentiti ringraziamenti vanno ai membri del laboratorio IIS i cui insegnamenti e la disponibilità sono stati fondamentali. Grazie al prof. Oliva, alla Prof. Bonanno e a Fang....

In più il mio caloroso ringraziamento va inoltre a Piero, che mi ha aiutato tanto sia dal punto di vista umano che professionale e che ha sempre creduto nelle mie potenzialità, a Pasquale il mio amico e referente per la fisica generale e per tutti i vergognosi dubbi che assillano i miei pensieri!!!! e a Marianna la cui presenza ha sempre vivacizzato il laboratorio dimostrando di sostenere le mie innumerevoli chiacchiere !!!!

Indice generale

Presentazione.....	1
Capitolo 1 <i>Introduzione</i>	3
1.1 Meccanismi di eccitazione elettronica in interazioni ioni superfici	3
1.2 Emissione potenziali di elettroni.....	3
1.3 Emissione cinetica di elettroni: collisioni binarie con gli elettroni di valenza.....	7
1.4 Emissione cinetica di elettroni: promozione elettronica.....	8
1.5 Distribuzioni energetiche degli elettroni emessi.....	12
1.6 Distribuzioni energetiche indotte da elettroni.....	14
Capitolo 2 <i>Apparato Sperimentale</i>	16
Capitolo 3 <i>Emissione di elettroni nell'interazione di ioni lenti con superfici di Alluminio</i>	19
3.1 Misure effettuate con ioni Kr^+	20
3.2 Misure eseguite con ioni Na^+	38
3.3 Eccitazione cinetica del plasmone di volume.....	41
3.4 Autoionizzazioni.....	47

Capitolo 4 *Emissione di elettroni nell'interazione di ioni lenti con nanotubi di carbonio a singola e multipla parete57*

4.1 Caratterizzazione dei nanotubi di carbonio a singola e multipla parete esposti ad atomi di sodio Na o bombardati con ioni Na⁺ a temperatura ambiente59

4.2 Caratterizzazione dei nanotubi a singola e multipla parete dopo il bombardamento ionico mediante varie spettroscopie elettroniche.....71

Capitolo 5 *Studio degli effetti della nuvola elettronica (e-cloud effect) negli acceleratori di particelle.....77*

5.1 Distribuzione angolare dell'emissione di elettroni secondari da superfici di rame indotta da fasci di elettroni a bassa energia79

Conclusioni.....85

Bibliografia.....88

Presentazione

Questo lavoro di tesi si inserisce nell'ambito di una tematica di ricerca sperimentale dedicata alla comprensione dei meccanismi fisici che governano l'emissione di elettroni nell'interazione tra radiazione e materia, che negli ultimi anni sono stati oggetto di studio del gruppo IIS presso il dipartimento di Fisica dell'Università della Calabria. Sono state misurate le distribuzioni energetiche degli elettroni emessi e gli yields (numero di elettroni emessi per particella incidente) nell'interazione di fasci ionici ed elettronici con vari tipi di materiali.

La prima parte del lavoro ha riguardato lo studio dell'emissione cinetica di elettroni conseguente all'interazione di ioni Kr^+ e Na^+ con superfici di alluminio. L'utilità di tali investigazioni deriva dalla necessità di chiarire la controversia riguardante la competizione tra i vari meccanismi di eccitazione che avvengono a spese dell'energia cinetica dei proiettili (emissione cinetica). I nostri esperimenti indicano chiaramente che l'emissione cinetica di elettroni è dominata da processi di eccitazione elettronica (promozione elettronica) che avvengono in collisioni atomiche binarie e che portano all'eccitazione degli atomi del campione di Al. Nel caso degli ioni Kr^+ , la promozione elettronica avviene nelle collisioni simmetriche tra gli atomi del campione. Per i proiettili di sodio invece, un importante contributo all'eccitazione dell'Al proviene dalle collisioni asimmetriche tra gli atomi del campione e ioni incidenti sopravvissuti ai processi di neutralizzazione che avvengono nell'interazione con la superficie.

Successivamente si sono investigate le potenzialità delle tecniche di spettroscopia elettronica indotta da ioni lenti per lo studio delle proprietà chimico-fisiche dei nanotubi di carbonio a singola e multipla parete. L'uso dei nanotubi deriva dalle potenzialità di carattere tecnologico e applicativo

che tali materiali possono fornire in relazione alla modifica delle loro proprietà elettroniche. Lo studio è stato effettuato mediante l'analisi delle informazioni contenute negli spettri degli elettroni emessi da stati autoionizzanti di proiettili di sodio creati per promozione elettronica nelle collisioni con atomi di sodio precedentemente impiantati nel campione. I nostri esperimenti dimostrano come l'impiantazione con il fascio ionico a bassa energia dia luogo ad una più alta concentrazione di sodio nei nanotubi di carbonio rispetto alla comune intercalazione dei metalli alcalini e fornisca inoltre, un differente profilo di distribuzione spaziale delle specie dopanti.

Nell'ultimo periodo di dottorato, in collaborazione con i Laboratori Nazionali di Frascati, è stato avviato uno studio relativo all'emissione di elettroni secondari indotta da bombardamento elettronico da materiali che vengono usati nella costruzione di acceleratori di particelle come il Large Hadron Collider (LHC costruito al CERN, Ginevra). Tale studio è rivolto alla comprensione dei meccanismi di formazione di una nuvola elettronica (electron cloud) tra le pareti di tali acceleratori, che causa problemi di instabilità del fascio di particelle. I nostri esperimenti eseguiti su superfici di rame simili a quelle delle pareti degli acceleratori sono volti allo studio delle distribuzioni in energia degli elettroni emessi in funzione dell'angolo di incidenza degli elettroni primari. I risultati sperimentali mostrano che l'intensità dell'emissione di elettroni secondari aumenta seguendo una legge $(\cos\theta_i)^{-n}$ ad alte e basse energie incidenti, mentre gli elettroni riflessi elasticamente risultano indipendenti dall'angolo di incidenza a bassa energia. Tali informazioni possono essere utilizzate nelle simulazioni al computer effettuate per studiare l'effetto di nuvola elettronica.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Meccanismi di eccitazione elettronica in interazioni ioni-superfici

I meccanismi principali per i quali uno ione incidente può eccitare elettroni sono:

- Emissione potenziale di elettroni (PEE, Potential Electron Emission), nella quale l'eccitazione degli elettroni avviene a spese dell'energia potenziale trasportata dal proiettile incidente per il fatto che è eccitato, ionizzato o entrambi.
- Emissione cinetica di elettroni, (KEE, Kinetic Electron Emission), nella quale è l'energia cinetica del proiettile incidente a produrre l'eccitazione.

1.2 Emissione potenziale di elettroni

Uno ione che giunge su una superficie solida può essere neutralizzato attraverso tre processi [1,2]:

- Radiativi;
- Risonanti;
- Neutralizzazione Auger.

Il processo di neutralizzazione radiativa prevede che un elettrone della banda di valenza del solido neutralizzi lo ione incidente e, conseguentemente, l'energia dovuta a tal processo sia emessa sotto forma di fotone (Fig. 1.2.1). Tale processo però, ha una bassa probabilità di

avvenire, perché il tempo di vita dello stato iniziale 10^{-8} sec è circa 10^6 volte più grande rispetto a un processo di risonanza o Auger [2].

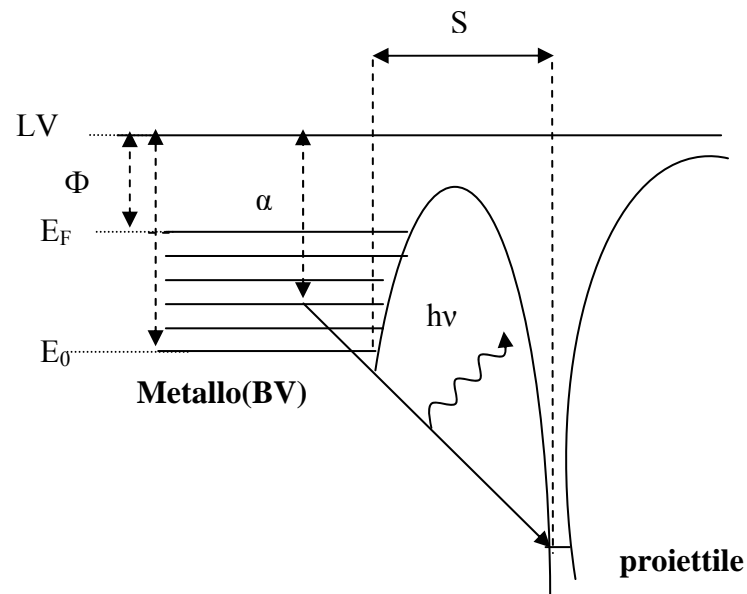


Fig. 1.2.1 Schematizzazione del processo di neutralizzazione radiativo. Simbologia: LV = livello di vuoto, E_F = livello di Fermi, E_0 = energia del fondo della banda di valenza del metallo, $h\nu$ = energia del fotone emesso, S = distanza del proiettile dalla superficie, α = energia del livello della banda di valenza al quale appartiene l'elettrone che neutralizza il proiettile, Φ =funzione lavoro del solido.

La freccia 1 in figura 1.2.2 indica una transizione elettronica risonante in cui un elettrone transisce per effetto tunnel da un livello della banda del solido, in un livello eccitato dello ione incidente alla stessa energia. La freccia 2 illustra la transizione risonante di un elettrone da uno stato del proiettile neutro in un livello vuoto del metallo sopra il livello di Fermi. Tale transizione è detta ionizzazione risonante.

I processi di Neutralizzazione e Diseccitazione Auger sono indicati nelle Fig. 1.2.3 e 1.2.4. A differenza dei processi risonanti che coinvolgono un solo elettrone, gli Auger ne coinvolgono due.

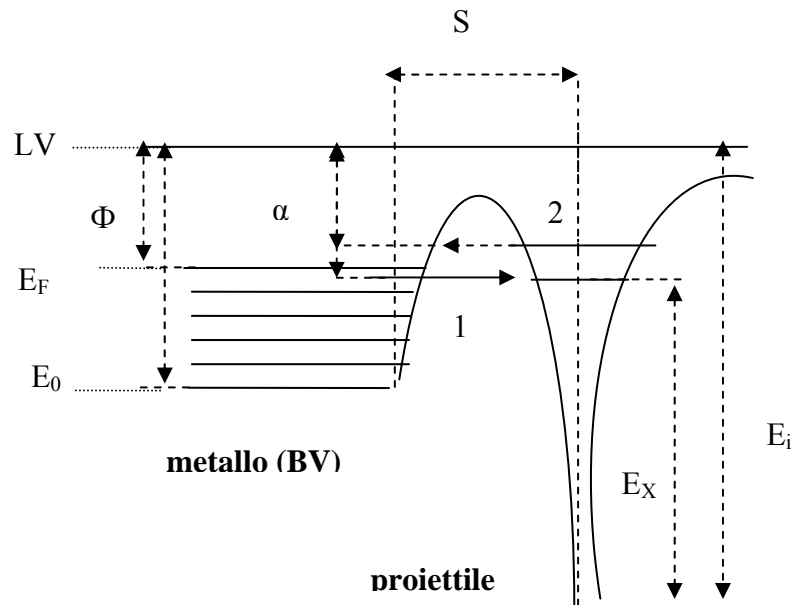


Fig. 1.2.2 Schematizzazione dei processi di neutralizzazione risonante (1) e di ionizzazione risonante (2). Simbologia: α = energie dei livelli che prendono parte ai due processi di risonanti, E_x = energia del livello eccitato, E_i = energia di ionizzazione del proiettile.

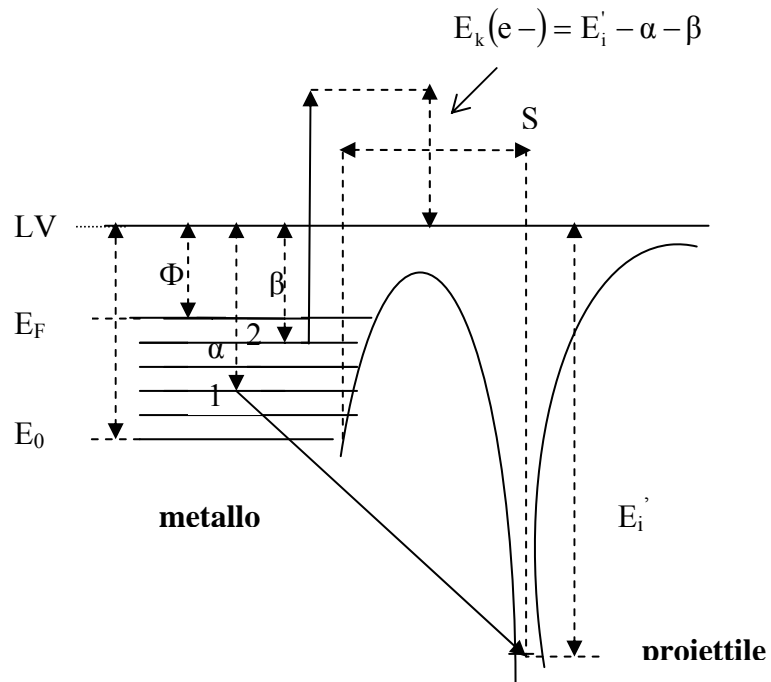


Fig. 1.2.3 Schematizzazione del processo di Neutralizzazione Auger.

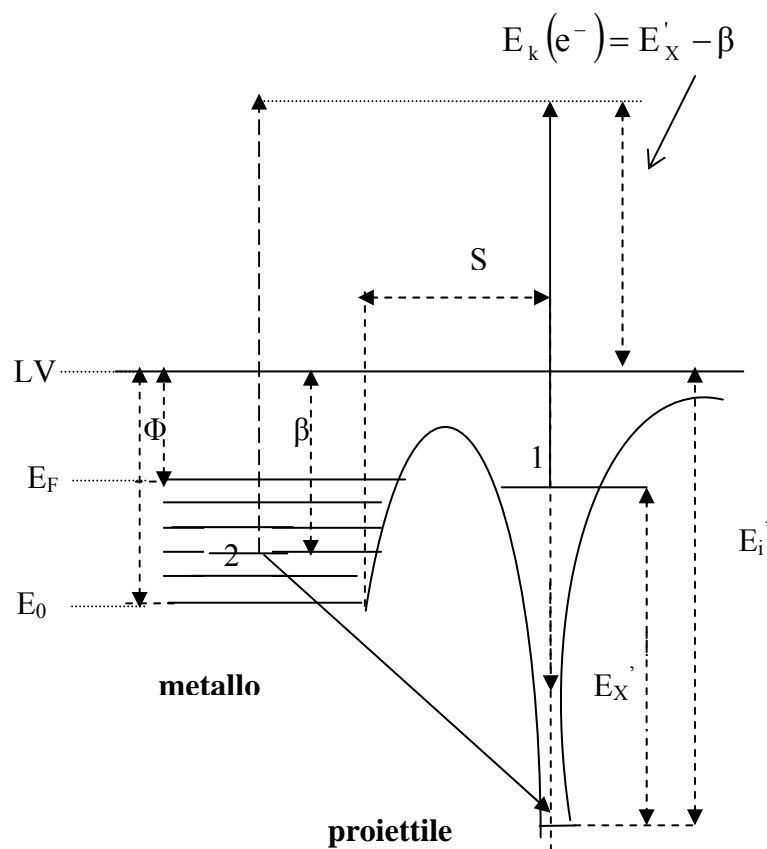


Fig. 1.2.4 Schematizzazione del processo di Diseccitazione Auger (AD).

Nel processo di Neutralizzazione Auger (AN) di Fig. 1.2.3, l'elettrone 1 della banda di valenza del solido transisce nello stato fondamentale dello ione neutralizzandolo, mentre un secondo elettrone del solido è emesso (indicato con 2).

Nel processo di Diseccitazione Auger di Fig. 1.2.4 l'elettrone 1 di uno stato eccitato del proiettile viene emesso (transizione indicata con la freccia continua), mentre l'elettrone 2 della banda di valenza del metallo (transizione indicata con una freccia continua) transisce nello stato fondamentale del proiettile. In alternativa, l'elettrone è emesso dalla superficie (transizione indicata con una freccia tratteggiata), dopo il decadimento intra-atomico dello stato eccitato del proiettile (transizione indicata con la freccia tratteggiata).

1.3 Emissione cinetica di elettroni: collisioni binarie con gli elettroni di valenza.

Esistono due meccanismi di base per l'emissione cinetica di elettroni: le collisioni binarie tra i proiettili incidenti e gli elettroni del solido, e la promozione elettronica. Il primo meccanismo è più probabile per atomi leggeri (H, He, Li), mentre il secondo predomina per proiettili più pesanti. L'approssimazione di collisione binaria è valida se gli elettroni del solido possono essere considerati liberi, cioè quando l'interazione tra i vari elettroni è trascurabile rispetto a quella con il proiettile incidente [1].

Nel modello a elettroni liberi la massima energia trasferita ad un elettrone eccitato si ha quando un elettrone al livello di Fermi con momento antiparallelo al momento del proiettile viene scatterato in uno stato finale con momento parallelo [1]:

$$E_{MAX} = 2mv(v+v_F)$$

dove v è la velocità del proiettile, v_F è la velocità di Fermi. L'emissione di elettroni è possibile se $E_{MAX} \geq \Phi$, dove Φ è la funzione lavoro del solido. Se uguagliamo tale energia alla funzione lavoro otteniamo una velocità minima dei proiettili incidenti al di sotto della quale l'emissione di elettroni non è possibile [1]:

$$v_{th} = \frac{1}{2} v_F \left[\left(1 + \frac{\Phi}{E_F} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

1.4 Emissione cinetica di elettroni: promozione elettronica

In Fig. 1.4.1 sono riportati gli andamenti degli yields degli elettroni emessi (numero di elettroni emessi per ione incidente) da un bersaglio di alluminio, per diversi tipi di ioni proiettili in funzione della velocità dei proiettili. Le velocità di soglia prevista per il meccanismo di collisione binaria è $1.75 \cdot 10^5$ m/s.

Si osserva che proiettili pesanti sono in grado di produrre eccitazioni elettroniche anche a velocità di soglia inferiori. Per spiegare tale fatto, Fano e Litchen [3-5] e successivamente Barat e Litchen, proposero che le eccitazioni avvenissero in collisioni binarie tra atomi incidenti e atomi del bersaglio e svilupparono un modello che fa uso della teoria dell'orbitale molecolare. In questo modello gli atomi che collidono sono considerati come un sistema molecolare biatomico transiente, la cui distanza internucleare varia durante la collisione. Quando la velocità dello ione incidente supera un certo valore critico, la distanza raggiunta dai due nuclei

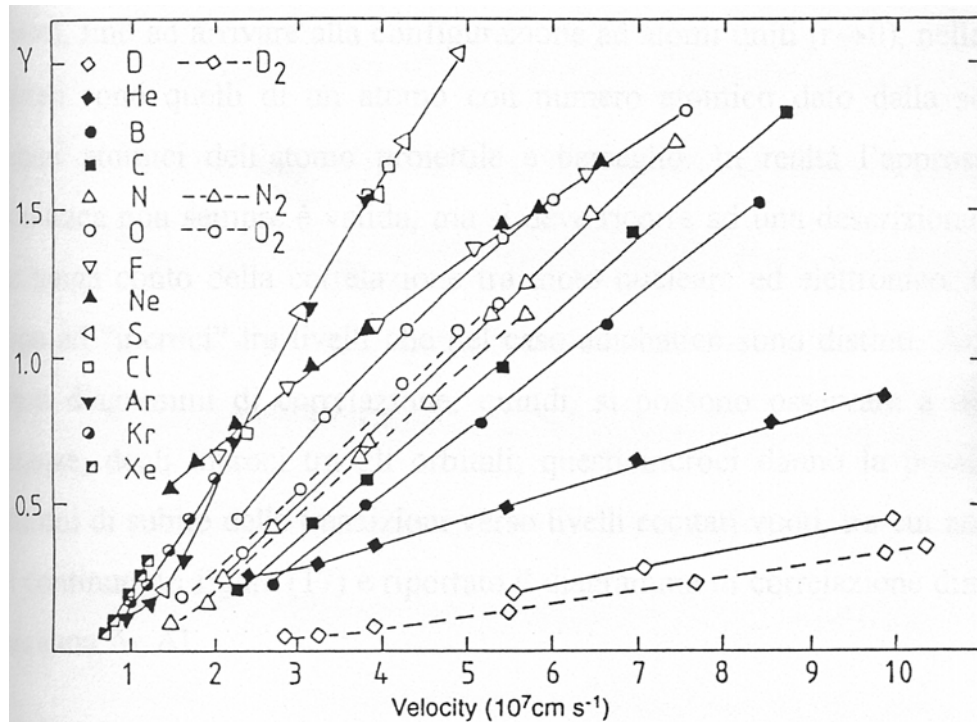


Fig. 1.4.1 *Andamento degli yields di emissione elettronica per diversi ioni proiettili incidenti su una superficie di Alluminio [1].*

collidenti è tale che alcuni orbitali molecolari possono essere promossi ad energie maggiori, trasferendo così gli elettroni che li occupano in altri orbitali vuoti oppure emettendoli direttamente se la promozione avviene ad energie superiori al livello di vuoto. Questo processo dà luogo alla creazione di lacune nei livelli interni degli atomi intervenuti nella collisione, la cui diseccitazione dopo la collisione dà origine ad emissione di elettroni attraverso decadimenti Auger.

Lo studio della promozione elettronica viene effettuato costruendo dei diagrammi di correlazione che rappresentano l'andamento dei livelli di energia elettronica dei due atomi in funzione della distanza internucleare [6]. Come esempio riportiamo in Fig. 1.4.2 e 1.4.3 i diagrammi di correlazione per i sistemi di collisione Ar-Ar e Ne-Al. Dal primo diagramma, caratteristico di un sistema simmetrico si può osservare come

l'orbitale molecolare $4f\sigma$, correlato agli orbitali atomici $2p$ dell'Ar, subisce un aumento per valori della distanza internucleare pari a 0.5 au e, possiamo capire come sia alta la probabilità di

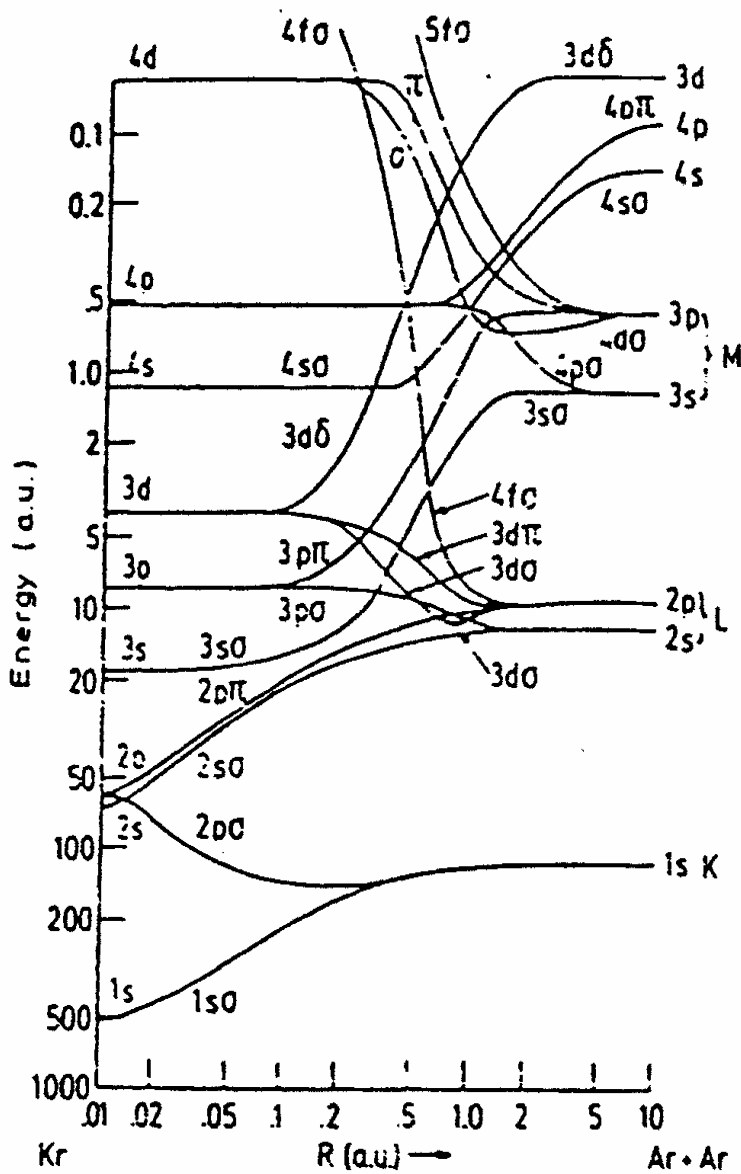


Fig. 1.4.2 Diagramma di correlazione per il sistema simmetrico Ar-Ar [6].

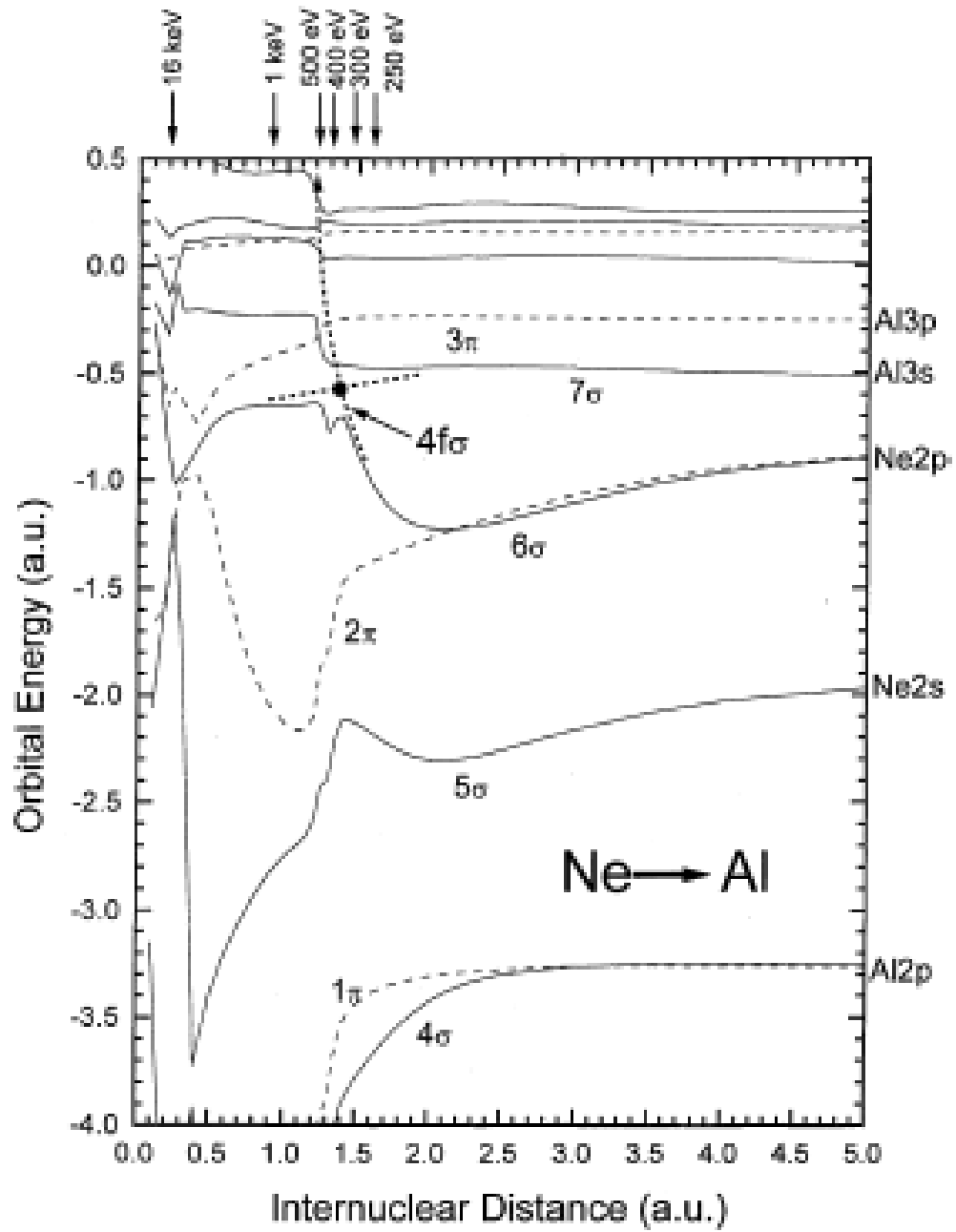


Fig. 1.4.3 Diagramma di correlazione per il sistema asimmetrico Ne-Al [7].

creare una o più lacune nel livello 2p: infatti sono moltissimi i “crossing” con orbitali non occupati e associati a livelli atomici eccitati. L’aumento in energia dell’orbitale $4f\sigma$ avviene in un intervallo di distanze internucleari molto stretto, come si osserva nella Fig. 1.4.2, indicando come questo sia un processo a soglia. Per collisioni asimmetriche, come quella mostrata nel diagramma di Fig. 1.4.3, il meccanismo di promozione è identico: l’orbitale molecolare $4f\sigma$ è correlato con il livello atomico 2p dell’atomo con minor numero atomico (Ne) e viene promosso in corrispondenza di una certa distanza internucleare critica.

1.5 Distribuzioni energetiche degli elettroni emessi

Gli elettroni eccitati mediante i meccanismi descritti precedentemente, prima di essere emessi possono generare una cascata di collisioni elettroniche, producendo ulteriori eccitazioni, sia di singolo elettrone che collettive (plasmone). Tali fatti si evidenziano nelle distribuzioni energetiche degli elettroni emessi.

A titolo di esempio, in Fig. 1.5.1 mostriamo $N(E)$, la distribuzione in energia degli elettroni emessi da una superficie di alluminio in seguito a bombardamento di ioni Kr^+ di energia pari a 7 keV, ad un angolo di incidenza $\theta_i = 60^\circ$ e di osservazione $\theta_e = 0^\circ$, entrambi misurati rispetto alla normale alla superficie del campione [8]. Tale spettro, normalizzato alla corrente e alla larghezza del fascio, è consistente con quelli esistenti in letteratura [9] e mostra tipiche caratteristiche di emissione cinetica. Si osserva infatti un background di elettroni secondari, con un picco a bassa energia (2-3 eV), seguito da una coda monotonicamente decrescente, su cui sono sovrapposte alcune strutture discrete. I meccanismi di promozione

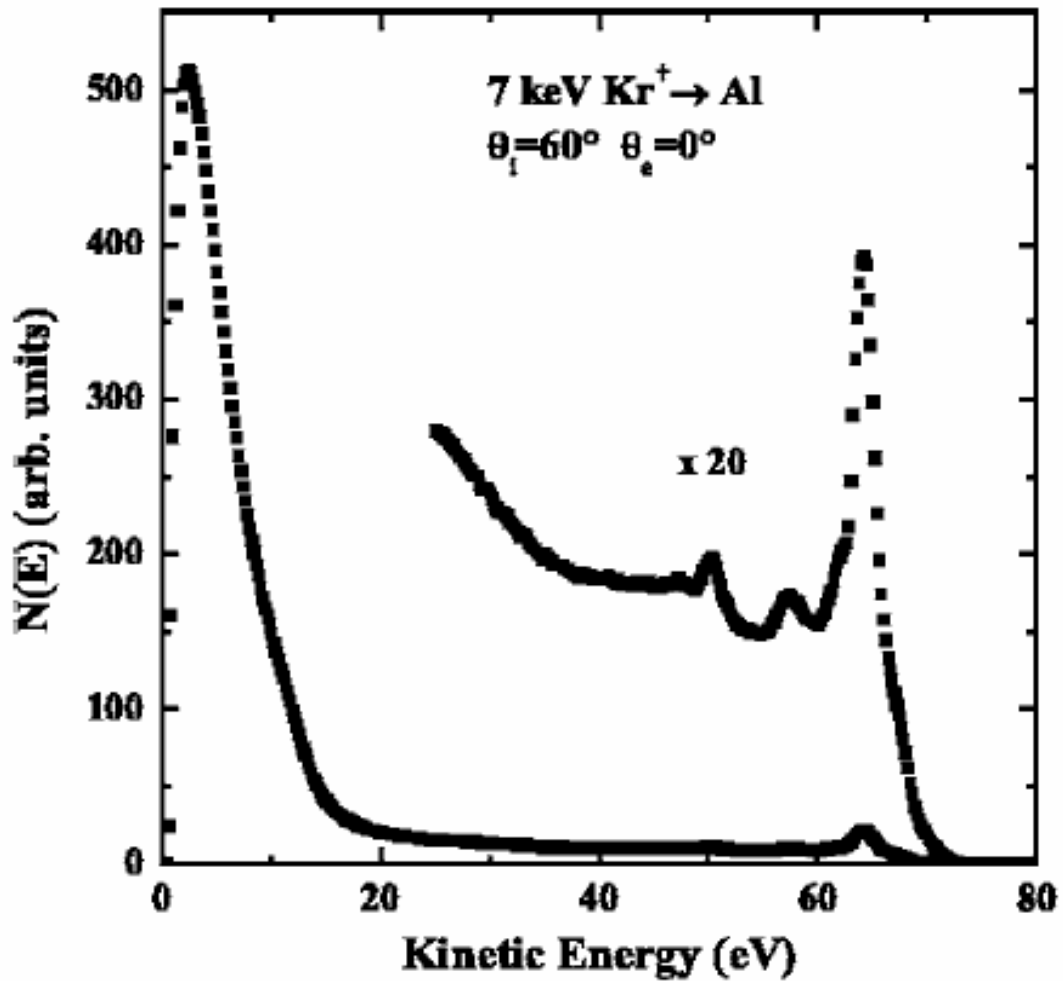


Fig. 1.5.1 *Distribuzione in energia degli elettroni emessi da una superficie di alluminio bombardata da ioni Kr^+ incidenti ad energia di 7 keV. La geometria sperimentale è indicata in figura. La regione dello spettro energetico ad energia più alta è stata opportunamente amplificata [8].*

elettronica sono evidenziati nello spettro da due strutture: la prima comprende i picchi osservabili nella regione di energia compresa tra 40-70 eV, dovuti al decadimento Auger nel vuoto di atomi di alluminio con una lacuna nel livello 2p, formatasi per promozione elettronica in collisioni simmetriche tra due atomi del campione [10-12]. La seconda struttura larga

che si vede nell'intervallo di energia 10-15 eV è dovuta ad emissione di elettroni in seguito a decadimento di plasmoni [13] eccitati dagli elettroni Auger che viaggiano nel solido.

1.6 Distribuzioni energetiche indotte da elettroni

Nell'ultima parte della tesi abbiamo misurato le distribuzioni energetiche degli elettroni emessi indotte da fasci di elettroni, un cui esempio viene riportato in Fig. 1.6.1[14]. Tale distribuzione può essere divisa nelle seguenti regioni:

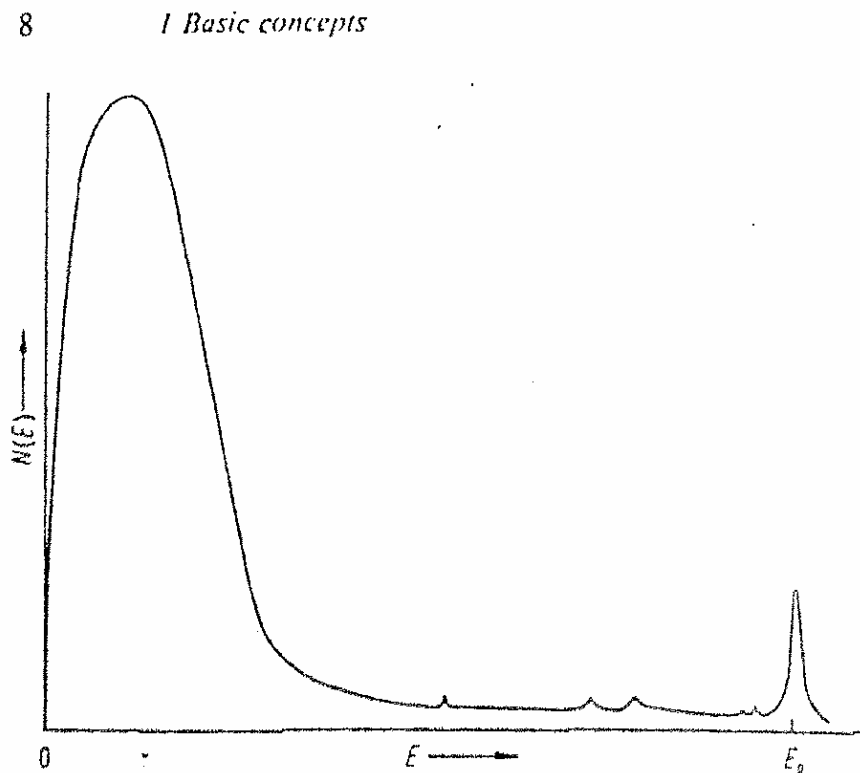


Fig. 1.6.1 *Distribuzione in energia degli elettroni emessi da una superficie sotto bombardamento di un fascio di elettroni all'energia E_p [14].*

- i) gli “elettroni secondari veri”, localizzati nella regione dello spettro energetico ad energia più bassa, sono creati nelle collisioni anelastiche tra gli elettroni primari e quelli legati nel solido. In ciascun processo di collisione viene trasferita solamente una piccola quantità di energia, in modo tale che un elettrone primario dà origine a diversi elettroni secondari;
- ii) l’intervallo in energia compreso tra la coda dei secondari e quella del picco elastico è caratterizzato da un background di elettroni secondari sul quale sono sovrapposte delle strutture discrete. Alcune possono essere dovute ad emissione di elettroni Auger in seguito alla ricombinazione di lacune create dalla radiazione incidente. Invece, le strutture che si osservano a energie prossime a quelle del primario sono dovute agli elettroni che hanno perso una certa energia per produrre eccitazioni nel solido, ad esempio plasmoni;
- iii) l’ultima porzione dello spettro ad energia più alta è costituita dagli elettroni riflessi elasticamente all’energia del fascio primario.

Capitolo 2

Apparato sperimentale

In Fig. 2.1 è mostrato l'apparato sperimentale utilizzato per acquisire le misure di questa tesi:

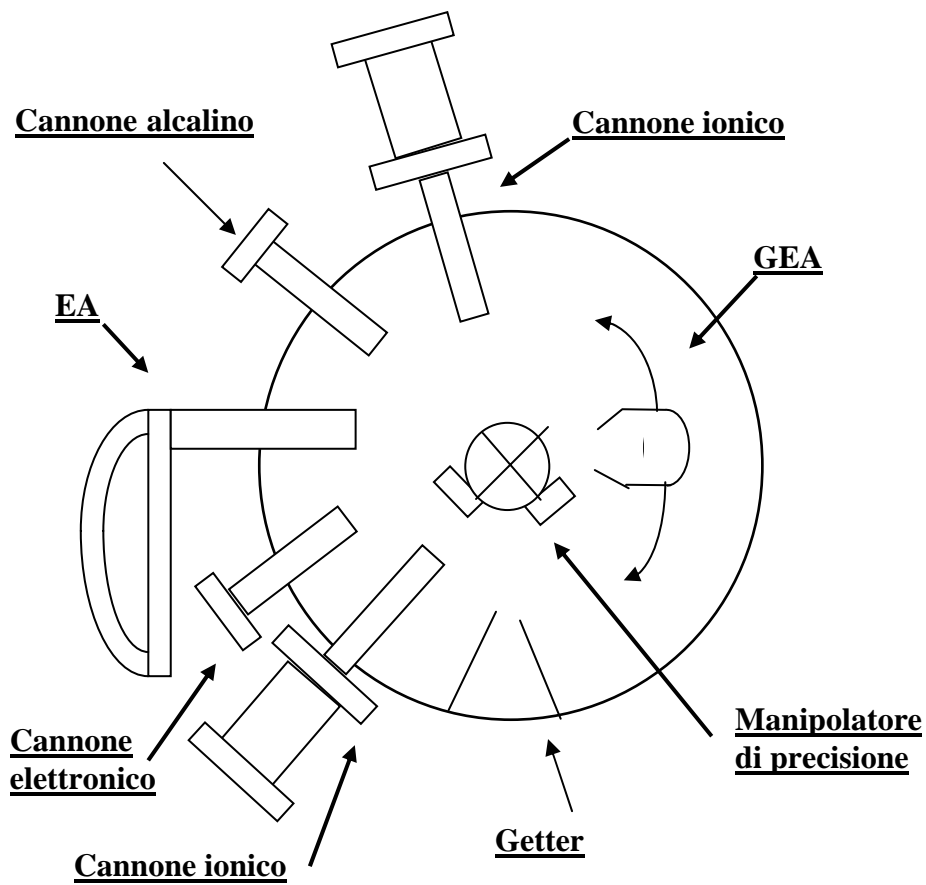


Fig. 2.1 *Rappresentazione schematica dell'apparato di misura*

Gli esperimenti sono stati condotti in una camera da ultra alto vuoto (UHV) con una pressione di base pari a $3 \cdot 10^{-10}$ Torr. Gli ioni Kr^+ sono stati prodotti in un cannone ionico Atomika a pompaggio differenziale con una tensione di scarica pari a ~ 25 V al fine di evitare contaminazioni del fascio ionico da parte dei doppi carichi. La corrente del fascio era dell'ordine di 1 nA avente una distribuzione spaziale gaussiana nelle direzioni orizzontale e verticale con larghezze di circa 1mm, misurata da un pozzetto di Faraday.

Gli ioni Na^+ sono prodotti con un cannone ionico Kimball Physics, con correnti e larghezze simili a quelle del fascio di ioni Kr^+ precedentemente descritte.

Il fascio elettronico è prodotto da un cannone elettronico Kimball Physics che lavora in un range di energia che va da 0-2keV. Anche in questo caso il fascio ha un profilo Gaussiano con una larghezza di 0.5mm.

Il campione (policristallo di Al puro al 99.999%) è stato montato su un manipolatore che permette di variare la posizione del campione in camera e l'angolo di incidenza θ_i , misurato rispetto alla normale alla superficie del campione. La pulizia del campione è stata effettuata con 6 keV di ioni Ar^+ per rimuovere contaminazioni di C e O. Il grado di pulizia del campione veniva valutato utilizzando la spettroscopia Auger indotta da elettroni e da ioni.

I Nanotubi a multipla (MWNTs) e singola parete (SWNTs) con uno spessore nominale di $100\mu\text{m}$ e purezza maggiore del 95 %, sono stati forniti dalla Nanolab Co. I campioni sono stati puliti in situ mediante ripetuti cicli di riscaldamento alla temperatura di 1500 K [15], e nessuna contaminazione da parte di ossigeno e particelle catalitiche è stata rilevata dalla spettroscopia degli elettroni Auger.

Gli atomi di sodio sono stati evaporati sui campioni da SAES getter opportunamente degassati, montati nella camera di misura all'interno di un cono.

Gli elettroni emessi dal campione, in seguito al bombardamento, sono rilevati mediante un analizzatore emisferico che giace sul piano di incidenza e opera ad una pass-energy costante (50 eV) in modo da mantenere il fattore di trasmissione approssimativamente costante nel range di energia di analisi. La camera è stata schermata con μ -metal, per ridurre gli effetti di campi magnetici esterni sulla traiettoria degli elettroni emessi.

Le misure di yields totali relative agli esperimenti di bombardamento di superfici di Al con ioni Kr^+ e Na^+ sono state effettuate in questo modo:

a) si polarizzava il campione positivamente ad una tensione di circa 30 V. In questo modo la corrente misurata vale $I_{mis}^+ = I_{ione}$, dove I_{mis}^+ è la corrente sul campione misurata per questa tensione positiva fornita da un generatore a tensione variabile, e I_{ione} è la corrente del fascio ionico incidente.

b) si polarizza il campione negativamente ad una tensione di circa -30 V. In questo modo la corrente misurata è data dalla somma della corrente del fascio ionico incidente e della corrente elettronica uscente dal campione.

Quindi : $I_{mis}^- = I_{ione} + I_{elettrone}$. Si calcola poi:

$$\frac{I_{elettrone}}{I_{ione}} = \frac{I_{mis}^- - I_{ione}}{I_{ione}} = \frac{I_{mis}^- - I_{mis}^+}{I_{mis}^+} = \gamma_{tot}$$

dove γ_{tot} è lo yield totale.

Capitolo 3

Emissione di elettroni nell'interazione di ioni lenti con superfici di Alluminio.

Recenti esperimenti di bombardamento di superfici metalliche con ioni lenti [7,16-20] hanno riportato emissione di elettroni anche al di sotto della soglia per il meccanismo di promozione elettronica descritto precedentemente. Tali risultati sono stati spiegati con il modello sKEE (surface assisted Kinetic Electron Emission) [16-20], secondo il quale l'eccitazione è prodotta nella collisione tra gli ioni incidenti e gli elettroni di valenza del solido, che si trovano però in orbitali semilocalizzati a causa del confinamento indotto dalla superficie. Questo meccanismo di emissione di elettroni dal solido non prevede alcuna soglia in energia per gli ioni incidenti. L'andamento teorico dello yield di emissione di elettroni è esponenzialmente decrescente con l'inverso della componente della velocità degli ioni incidenti ortogonale alla superficie. Tuttavia, i modelli teorici sKEE sono riusciti a riprodurre gli yields di emissione cinetica misurati sperimentalmente [19] anche per energie molto superiori a quelle previste per l'insorgere dei meccanismi di promozione elettronica, sollevando la controversia relativa alla competizione tra i due meccanismi di eccitazione. Tale investigazione sarà condotta in questa sezione, analizzando i due sistemi di collisione, $\text{Kr}^+\text{-Al}$ [8] e $\text{Na}^+\text{-Al}$ [21-25], per i quali sono state misurate le distribuzioni energetiche degli elettroni emessi, allo scopo di chiarire il ruolo dei vari meccanismi di emissione osservati negli spettri.

3.1 Misure effettuate con ioni Kr⁺

Fig. 3.1.1 mostra la distribuzione degli elettroni emessi nell'intervallo di energia 0-30 eV da una superficie di alluminio bombardata con ioni Kr⁺, in funzione dell'energia degli ioni incidenti nella geometria angolare $\theta_i = 60^\circ$ e $\theta_e = 0^\circ$. Osservando la figura si nota come l'intensità della struttura plasmonica aumenti all'aumentare dell'energia del fascio, per energie degli ioni incidenti al di sopra di una soglia di circa 1.5 keV. Per visualizzare meglio il contributo allo spettro dato dagli elettroni emessi in seguito al decadimento di plasmoni, nel pannello inferiore della Fig. 3.1.1 mostriamo la derivata delle distribuzioni energetiche, nella quale la struttura è ben evidente nel minimo a energia $E_{\min} = E_{\text{plas}} - \Phi$, dove E_{plas} è l'energia del plasmon e $\Phi = 4.3$ eV è la funzione lavoro dell'alluminio policristallino da noi usato. In accordo con molti altri lavori precedenti, il minimo intorno a 11 eV in Fig. 3.1.1 è attribuito a emissione di elettroni da decadimento di un plasmon di volume [9,26].

In Fig. 3.1.2 mostriamo invece l'evoluzione, all'aumentare dell'energia del fascio incidente, della regione dello spettro in cui sono presenti le transizioni Auger dell'alluminio. Queste danno luogo a diverse linee strette, dovute al decadimento di atomi di alluminio emessi dal solido con una lacuna nel livello 2p, sovrapposte a uno spettro più largo dovuto a quegli atomi di alluminio, la cui diseccitazione avviene all'interno della matrice solida e coinvolge perciò elettroni di valenza [11,12]. È importante notare come questa parte dello spettro degli elettroni emessi sia completamente dominata dal meccanismo di emissione Auger, a cui è assimilabile l'intero yield di emissione che indicheremo in seguito con I_{HE} .

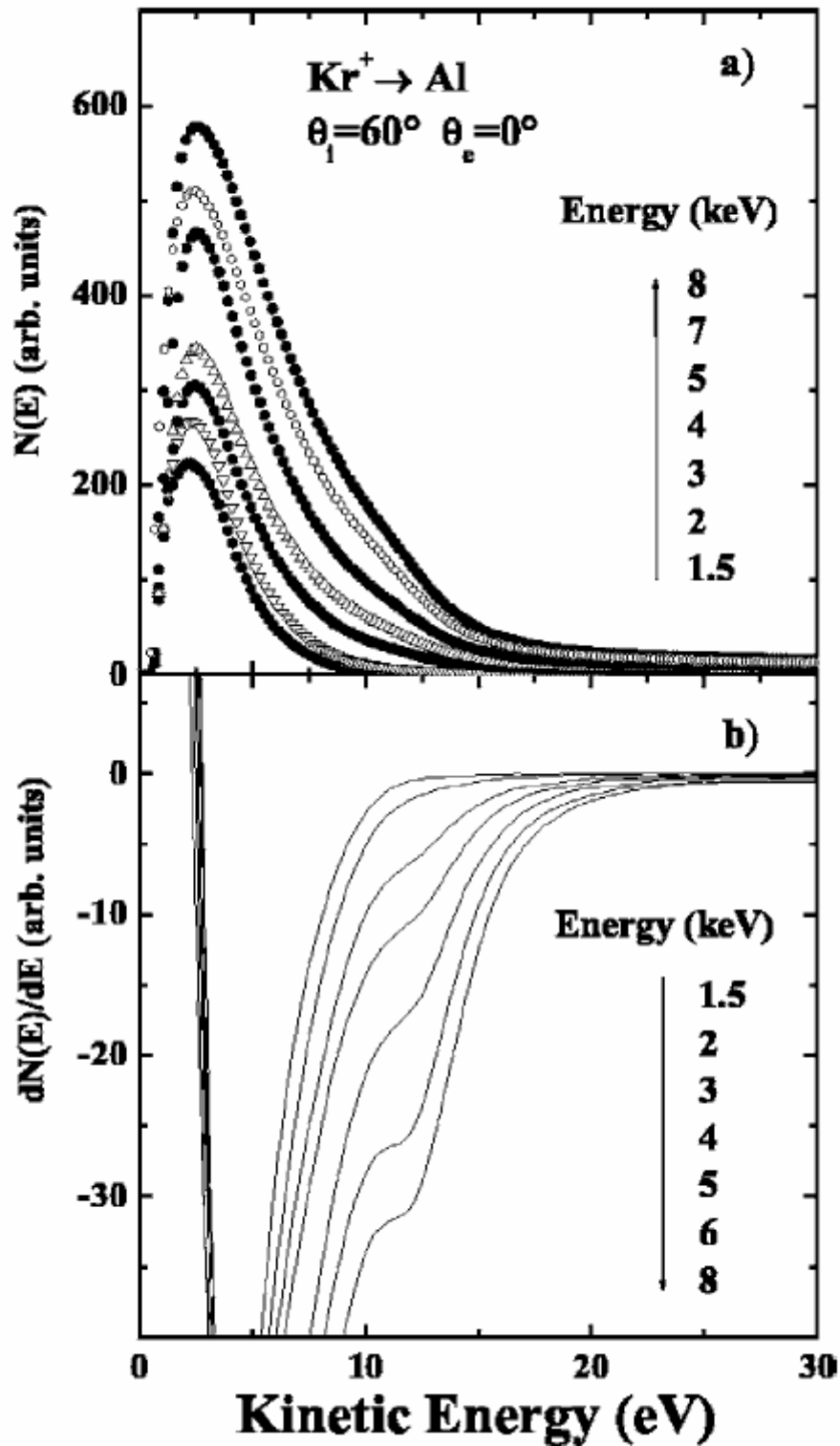


Fig. 3.1.1 Pannello superiore: Distribuzioni in energia degli elettroni emessi da una superficie di Al bombardata da ioni Kr⁺ in funzione dell'energia degli ioni incidenti. Pannello inferiore: Derivate di tali spettri che migliorano la visualizzazione della struttura plasmonica [8].

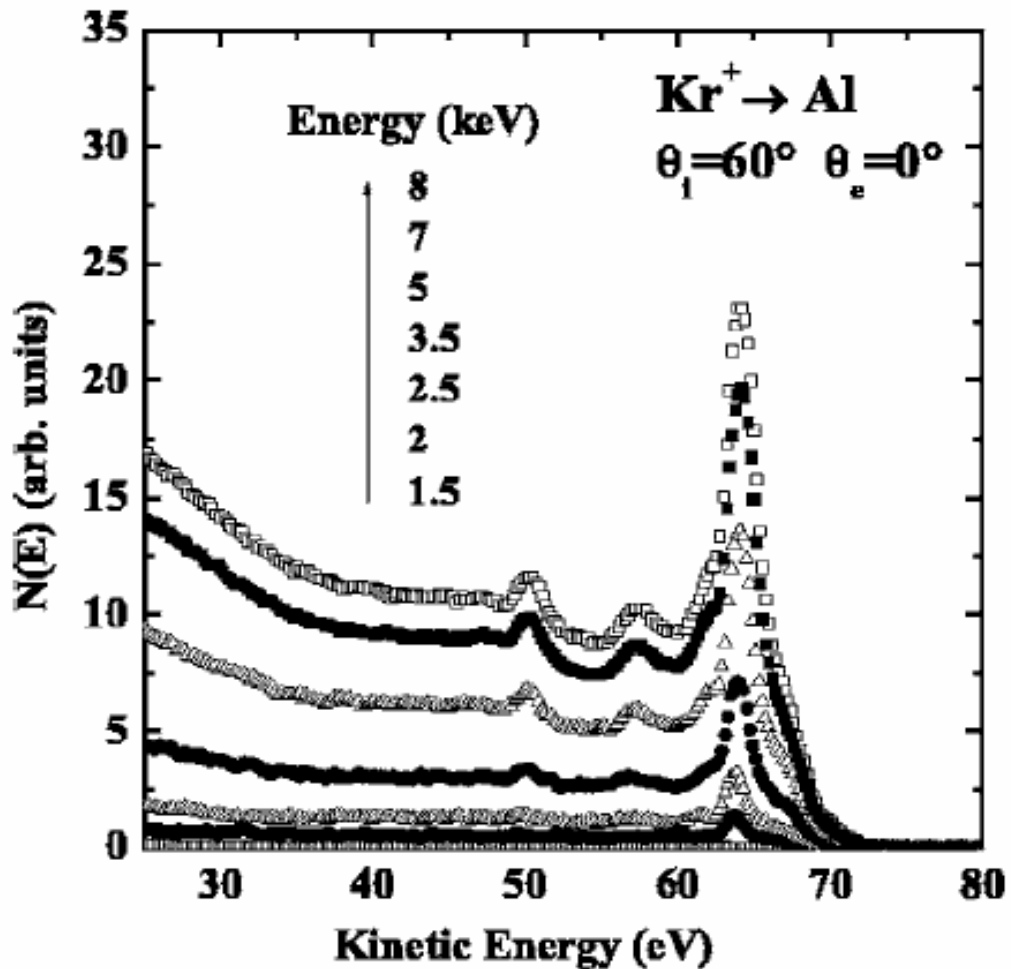


Fig. 3.1.2 Evoluzione della regione relativa alle transizioni Auger negli spettri degli elettroni emessi da una superficie di Al in funzione dell'energia dei proiettili Kr^+ incidenti [8].

Per ottenere informazioni relative allo yield di emissione di elettroni da decadimento del plasmon di volume I_{BP} , occorre separare tale struttura dallo spettro di background. A causa della mancanza di una dettagliata conoscenza della forma di riga della struttura plasmonica, vari metodi di analisi dei dati sperimentali sono stati riportati in letteratura [27-29]. Nonostante le semplificazioni in essi introdotte, questi metodi hanno

consentito di tracciare un semplice quadro fisico relativo all'eccitazione del plasmone nell'interazione ioni superfici. In questo lavoro ne sono stati applicati due e si sono confrontati i risultati ottenuti nei due casi [27,29].

Il primo metodo è basato sulla riproduzione dello spettro sperimentale nelle sue componenti principali [27]. La distribuzione degli elettroni emessi, infatti, può essere scritta come un prodotto : $N(E) = T(E)N_0(E)$, dove $N_0(E)$ è la distribuzione energetica interna degli elettroni, cioè lo spettro degli elettroni eccitati dentro il solido ad una certa energia E sopra il livello di vuoto, mentre $T(E)$ è la funzione di trasmissione della superficie, cioè la probabilità per un elettrone, avente una certa energia E , di essere trasmesso attraverso la barriera superficiale.

Come mostrato nelle figure 3.1.1 e 3.1.2, i nostri spettri sono caratterizzati da due strutture: un background continuo di elettroni secondari, a cui è sovrapposta una struttura larga attribuita a decadimento di plasmoni di volume dell'alluminio. Così, $N_0(E) = N_{0Bkg}(E) + N_{0BP}(E)$, dove $N_{0Bkg}(E)$ e $N_{0BP}(E)$ indicano le distribuzioni interne dei due processi indicati prima rispettivamente. Partendo da queste semplici considerazioni, si ottiene quanto mostrato in Fig. 3.1.3 (a, b, c), cioè la riproduzione dello spettro sperimentale $N(E)$ degli elettroni emessi dal bombardamento di una superficie di Al con ioni Kr^+ alle energie di 3.5 keV, 4.5 keV e 7 keV. Inoltre, in Fig. 3.1.3 (a,b,c) gli spettri sono mostrati normalizzati in modo che le loro aree I_{tot} siano uguali all'unità. La funzione di trasmissione $T(E)$

qui usata è $T(E) = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{I}{E+I} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$, dove $I = E_F + \Phi$, con $E_F = 11.7$ eV

energia di Fermi dell'alluminio e $\Phi = 4.3$ eV funzione lavoro [1]. Per $N_{0Bkg}(E)$ si trova che una funzione del tipo $a^{-E/b}$ riproduce lo spettro di background. Infine, come nelle ref. [27,29], per $N_{0BP}(E)$ si considera la convoluzione della densità parabolica degli stati dell'alluminio con una

curva lorentziana di larghezza di circa 2.5 eV [29]. Il valore scelto è consistente con la tipica larghezza delle strutture plasmoniche osservata negli esperimenti di energy loss di elettroni.

Questa semplice analisi ci consente di ricavare dagli spettri sperimentali il contributo relativo degli elettroni emessi dal decadimento del plasmonone di volume, calcolato come l'integrale della corrispondente distribuzione energetica $N_{BP}(E)$ mostrata in Fig.3.1.3 (a,b,c), ossia il rapporto $R_{BP}=I_{BP}/I_{tot}$, dove I_{BP} è l'intensità dell'emissione elettroni da decadimento del plasmonone. R_{BP} è stimato con un'incertezza di ~15% valutata variando i pesi relativi delle due distribuzioni calcolate che riproducono gli spettri sperimentali, e usando altre forme funzionali per $N_{0Bkg}(E)$ e per $T(E)$.

Passiamo adesso al secondo metodo di analisi degli spettri, che si basa, invece, sull'analisi della derivata degli spettri sperimentali [29]. Un esempio è mostrato in Fig. 3.1.4. I pannelli (a-c) di Fig. 3.1.4 riportano infatti esempi di sottrazione di background dalle derivate degli spettri. Il background è simulato da un polinomio di quarto grado che riproduce la curva sperimentale in due zone a destra e a sinistra della struttura plasmonica. Successivamente si sottrae dalla derivata dello spettro il background precedentemente determinato. Nei pannelli (d-f) riportiamo i picchi, cambiati di segno, ottenuti dopo la sottrazione. Osserviamo che a ogni energia dello ione incidente la struttura plasmonica è ben riprodotta da un'unica gaussiana centrata al valore corrispondente al decadimento del plasmonone di volume. Questo risultato è in contrasto con quanto precedentemente osservato nel caso di esperimenti di bombardamento di superfici di Al e Mg con ioni He^+ e Ne^+ [9,27], nei quali il plasmonone di volume è sovrapposto ad un'altra struttura attribuita al decadimento di plasmoni di superficie di multipolo [30] eccitati dall'energia potenziale

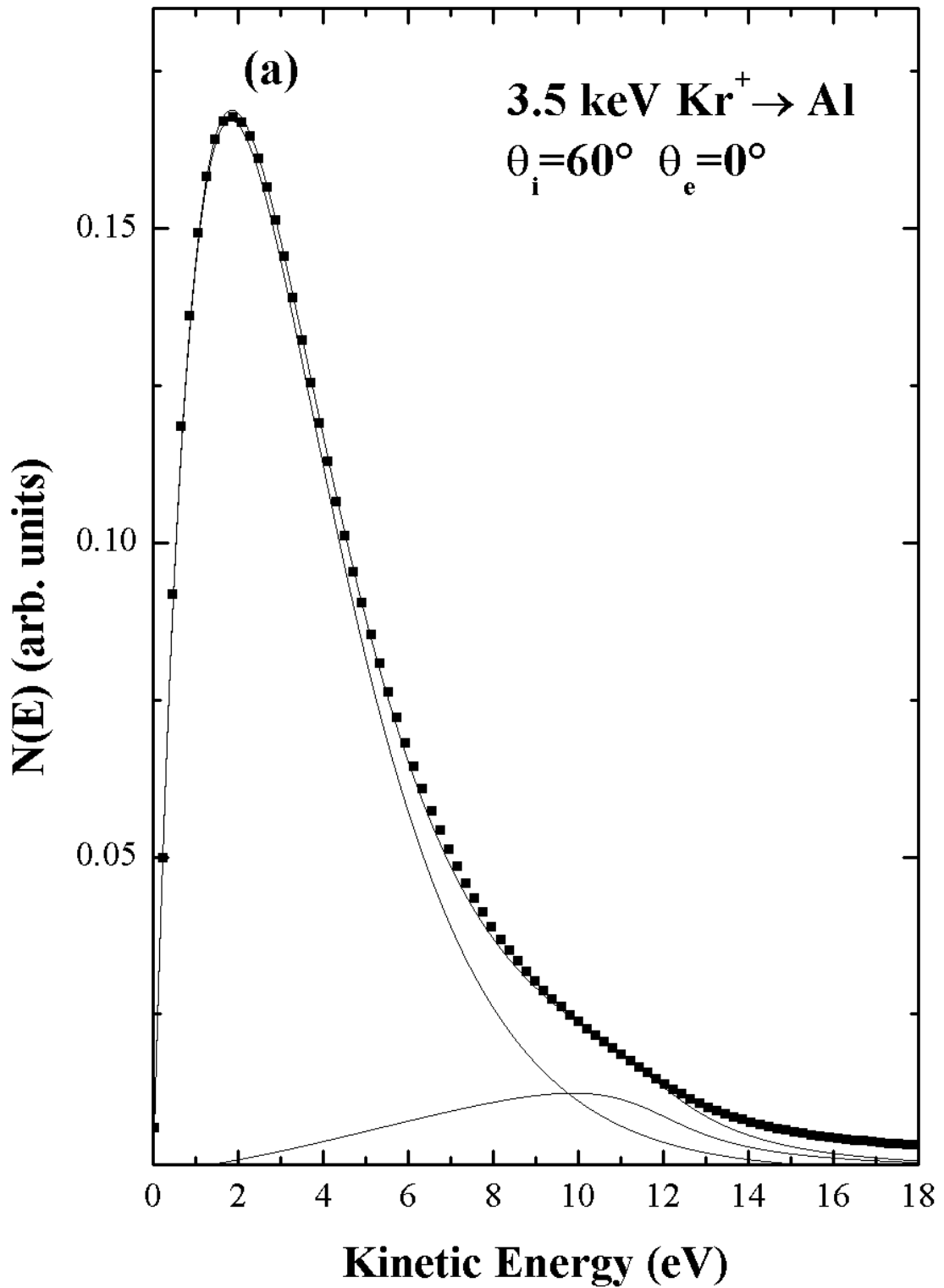


Fig. 3.1.3 (a) Riproduzione degli spettri sperimentali degli elettroni emessi da una superficie di Al bombardata da ioni Kr^+ incidenti alle energie di 3.5 keV [8].

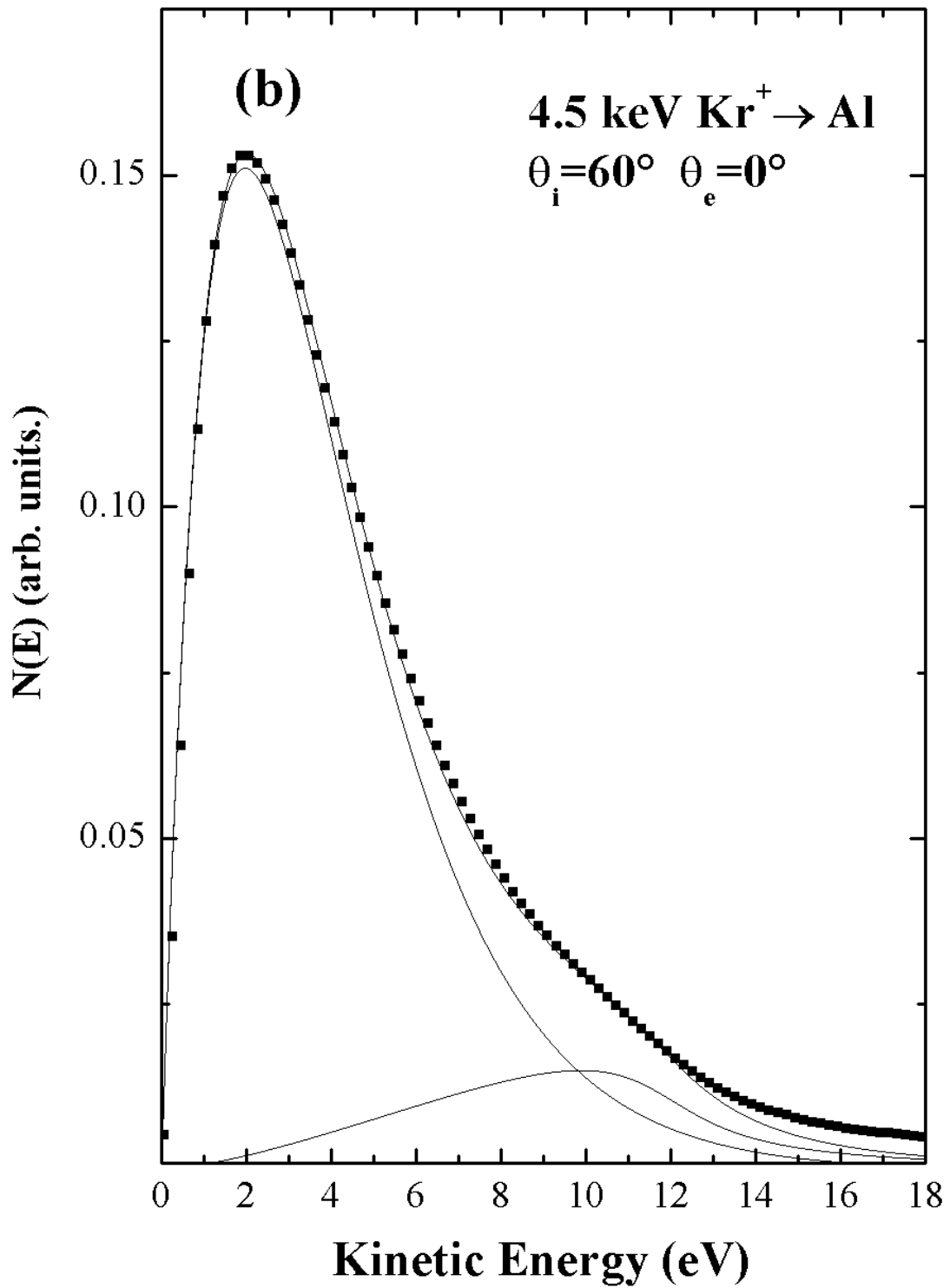


Fig. 3.1.3 (b) Riproduzione degli spettri sperimentali degli elettroni emessi da una superficie di Al bombardata da ioni Kr^+ incidenti alle energie di 4.5 keV [8].

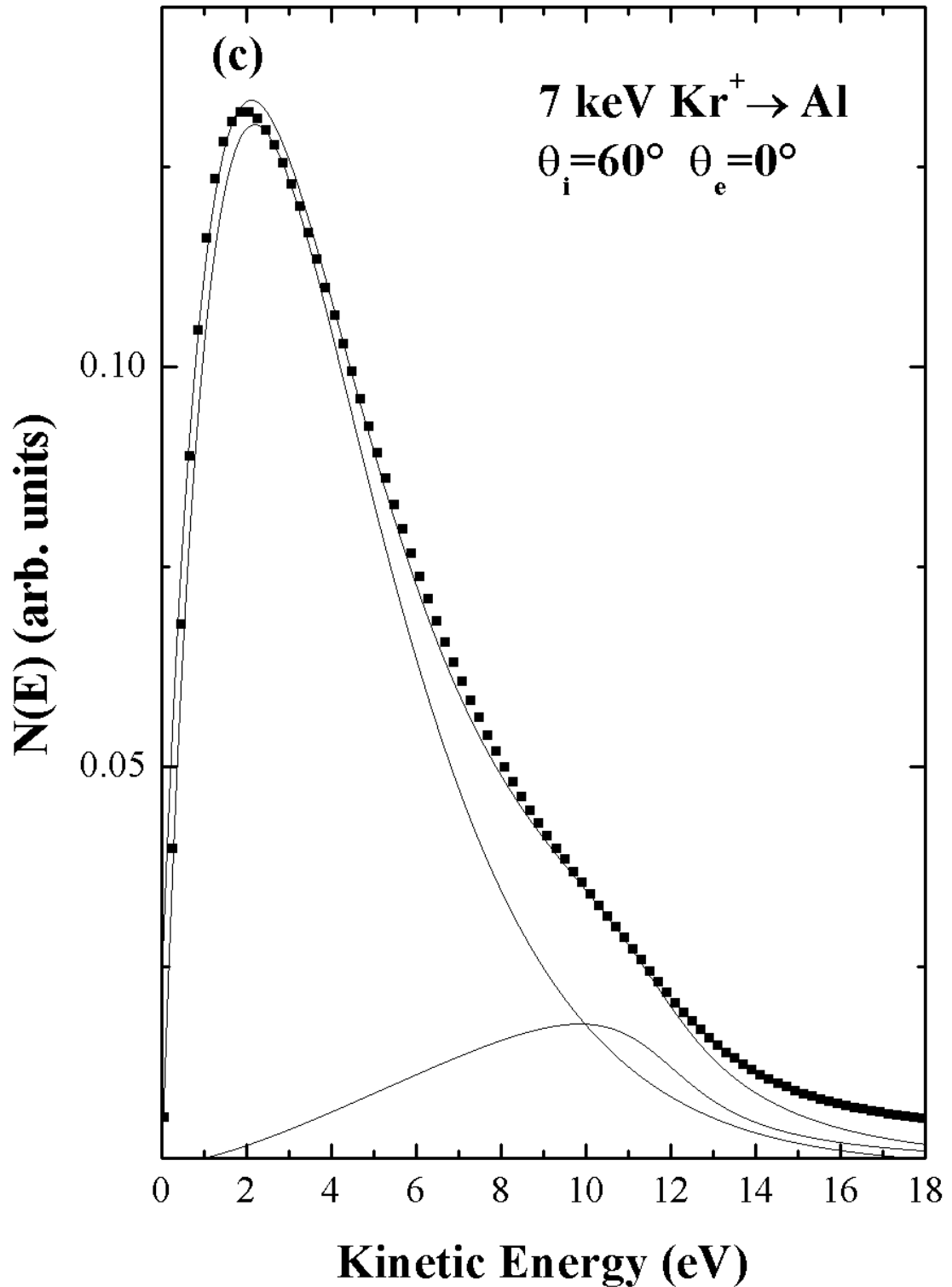


Fig. 3.1.3 (c) Riproduzione degli spettri sperimentali degli elettroni emessi da una superficie di Al bombardata da ioni Kr^+ incidenti alle energie di 7 keV [8].

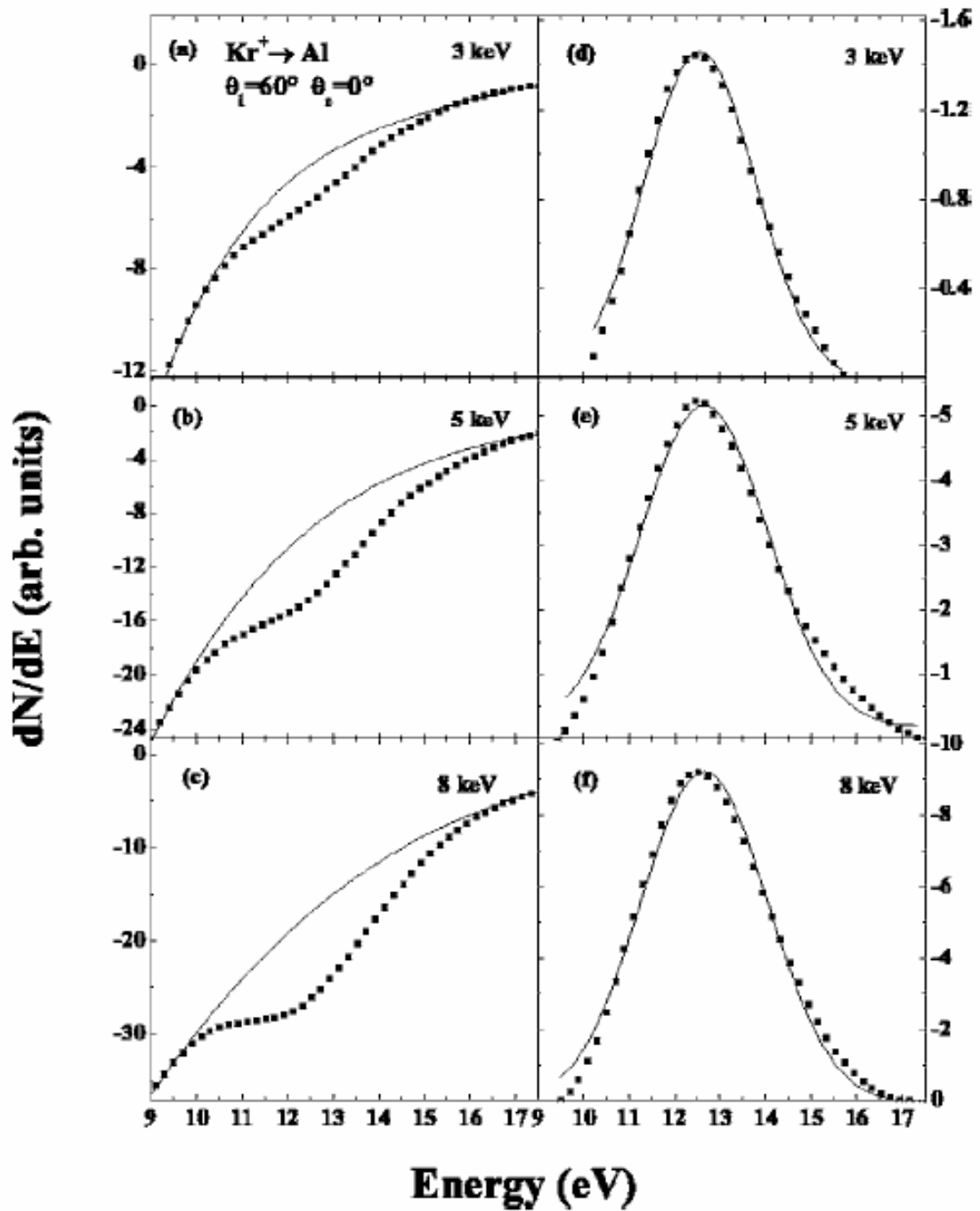


Fig. 3.1.4 (a)-(c) Esempi di sottrazione di background polinomiale dalle derivate degli spettri sperimentali $dN(E)/dE$, per differenti energie degli ioni incidenti; (d)-(f) Fit con curve Gaussiani dei picchi negativi ottenuti dopo la sottrazione del background [8].

rilasciata dal proiettile quando si neutralizza in prossimità della superficie [13]. Nel caso di ioni Kr^+ la presenza di questo ulteriore meccanismo può essere esclusa, poiché l'energia rilasciata in seguito alla neutralizzazione degli ioni proiettili è inferiore a quella minima necessaria per l'eccitazione del plasmone. L'area del picco ottenuto dopo la sottrazione del background è determinata con un'incertezza del 30% circa, valutata variando la funzione che rappresenta il background e le regioni a destra e a sinistra della struttura plasmonica a cui la procedura di analisi è applicata. Lo yield I_{BP} dell'emissione da decadimento di plasmone può essere ottenuto come $I_{\text{BP}} = C \cdot A_{\text{BP}}$, dove C è un fattore costante la cui determinazione è stata discussa da Stoltherfoht in [29] e A_{BP} corrisponde all'area delle corrispondenti gaussiane in Fig. 3.1.4. Una stima di questo fattore è stata stabilita [29] assumendo che l'energia liberata dal decadimento del plasmone è rappresentabile con una funzione lorentziana centrata all'energia del plasmone, la cui larghezza è legata al tempo di vita medio dell'oscillazione. La distribuzione in energia degli elettroni eccitati nella banda di conduzione dal decadimento del plasmone è ottenuta dalla convoluzione di tale lorentziana con la densità degli stati della banda di conduzione $D(E) = \sqrt{E/E_F}$, come mostrato in Fig. 3.1.5 (I) per un campione di Mg [31].

Stoltherfoht et al. [29] osservano che la derivata (cambiata di segno) dell'integrale di convoluzione riproduce abbastanza bene la distribuzione lorentziana iniziale del plasmone, e che questo non dipende dal fatto di aver scelto come distribuzione iniziale una lorentziana (Fig. 3.1.5 (III)).

Con gli opportuni fattori di normalizzazione, l'intensità degli elettroni eccitati nel decadimento del plasmone si può ottenere dall'integrale della

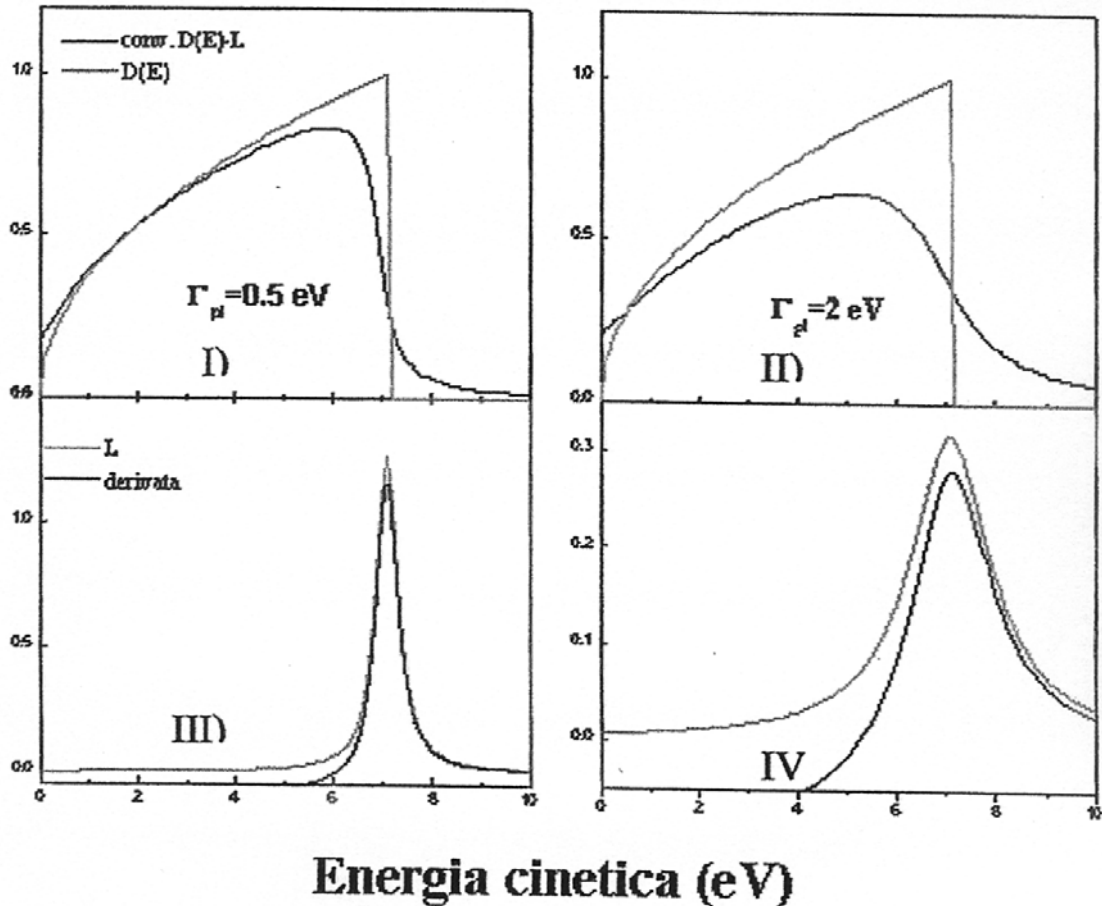


Fig. 3.1.5 I) e II) Densità parabolica degli stati $D(E)$ della banda di conduzione del Mg normalizzata e curva convoluta ottenuta dall'integrale di convoluzione $D(E)$ con una lorentziana L rappresentata nel pannello inferiore, di larghezza 0.5 eV (III) e 2 eV (IV).

III) e IV) Lorentziana L (curva grigia) rappresentante la distribuzione iniziale dell'energia liberata nel decadimento del plasnone centrata all'energia di Fermi, e la derivata della curva convoluta (curva nera). Si può notare come nel caso in cui si usi una lorentziana larga 2 eV la derivata sottostima la lorentziana di partenza [31].

derivata moltiplicandolo per un fattore $C = (2/3)E_F$. Stoltherfoht propone quindi che lo yield di emissione da decadimento di plasmoni si può determinare sottraendo il background dalla derivata dello spettro e moltiplicando l'area della struttura plasmonica risultante per $C = (2/3)E_F$.

Tuttavia, come mostrato in Fig. 3.1.5 (II-IV), questo valore del fattore C è una buona approssimazione solo per strutture plasmoniche strette, mentre per plasmoni la cui ampiezza è di circa 2 eV, come nel caso dell'alluminio e del magnesio, il risultato è sottostimato del 40%. Una ulteriore sottostima del valore di C si può avere anche a causa della particolare scelta del background [27]. Nel nostro caso, confrontando la curva di yield I_{BP} ottenuta con il primo metodo di analisi con la curva di A_{BP} ottenuta con il metodo delle derivate, troviamo un valore di C pari a 30, che risulta essere in accordo con stime precedenti [27].

In Fig. 3.1.6 è riportato lo yield totale di emissione di elettroni $\gamma_{tot}(60^\circ)$ in funzione di v^{-1} , l'inverso della velocità dello ione incidente. Gli yield elettronici sono stati determinati sperimentalmente, come già descritto nel precedente capitolo. Tale figura mostra anche l'area totale I_{tot} degli spettri delle Fig. 3.1.1, 3.1.2, che mostra lo stesso andamento dello yied totale. Un simile risultato è stato ottenuto anche nel caso dei proiettili di neon, i cui yield elettronici sono noti [32,33].

Per confronto, Fig. 3.1.6 riporta anche lo yield $\gamma_{tot}(0^\circ)$ misurato in [33] a incidenza normale. Il fatto che a ogni velocità di impatto $\gamma_{tot}(60^\circ)$ sia maggiore di $\gamma_{tot}(0^\circ)$ di un fattore circa $2 = \cos(60^\circ)^{-1}$, è in contrasto con i modelli di sKEE, secondo i quali gli yields di emissione elettronica indotta da bombardamento ionico decrescono esponenzialmente con $1/v_{ort}$, l'inverso della componente di v ortogonale alla superficie. Notiamo che una rappresentazione in funzione di $1/v_{ort}$ avrebbe indotto una maggiore separazione negli yields a 0 e 60° rispetto a quanto indicato in Fig. 3.1.6.

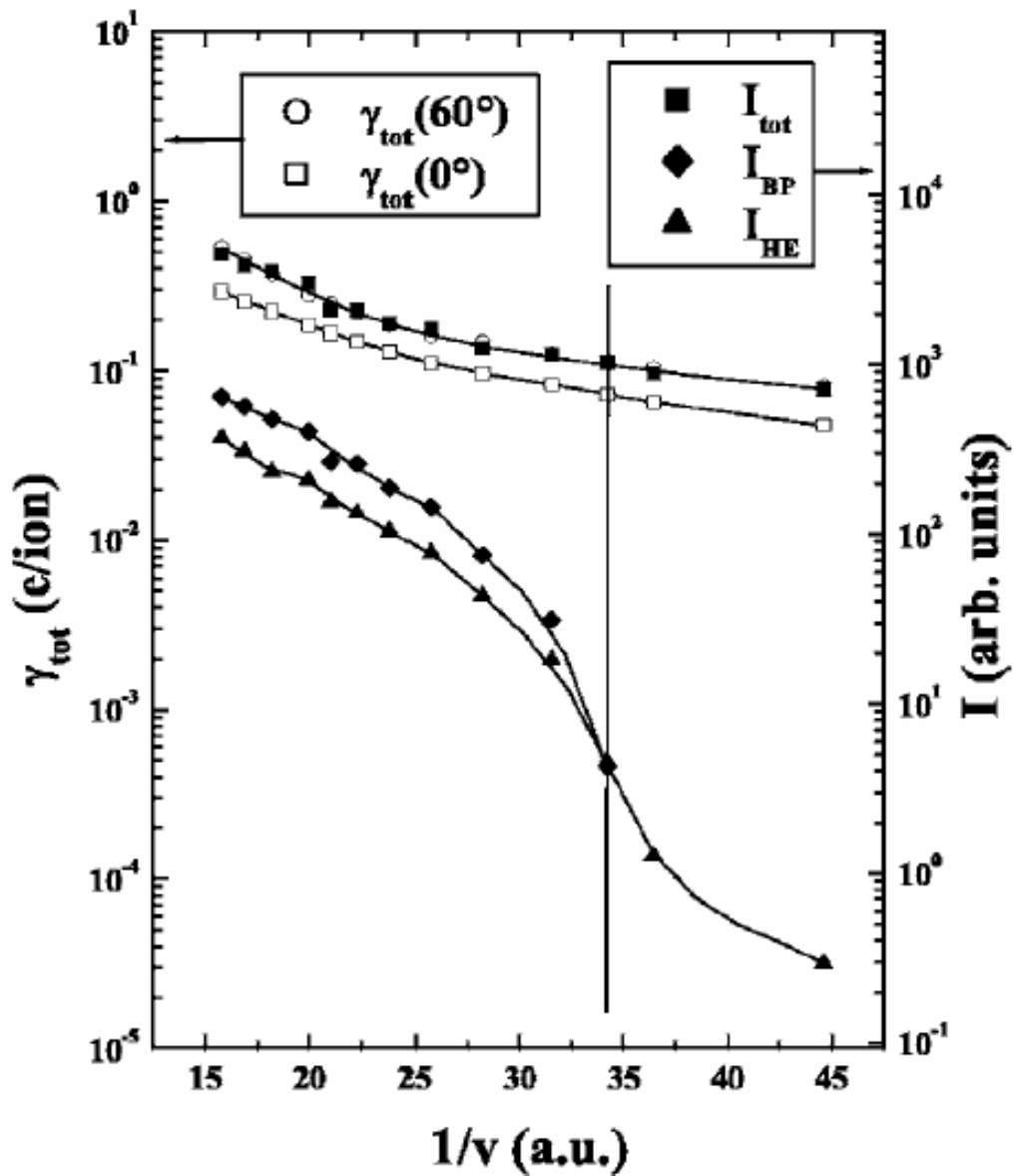


Fig. 3.1.6 Yields di emissione totale di elettroni per $\theta_i=60^\circ$ e $\theta_i=0^\circ$ in funzione di v^{-1} , l'inverso della velocità del proiettile. I_{tot} è l'area degli spettri acquisiti nella geometria angolare $\theta_i=60^\circ$ e $\theta_e=0^\circ$ [ref 33]. Inoltre sono mostrati I_{BP} , l'area della struttura plasmonica osservata negli spettri e I_{HE} , l'area della regione degli spettri relativa agli elettroni ad alta energia. Le linee che attraversano i punti dei dati sono utilizzate per facilitarne l'osservazione [8].

D'altro canto, il fatto che $\gamma_{\text{tot}}(60^\circ)$ e $\gamma_{\text{tot}}(0^\circ)$ seguano un andamento simile con $1/v$ è consistente con i modelli di KEE che risultano dalle collisioni atomiche binarie, secondo i quali la sezione d'urto di eccitazione a basse velocità decresce esponenzialmente con $1/v$, analogamente al caso di collisioni in fase gassosa [34]. Infatti, osservando Fig. 3.1.6, è evidente come γ_{tot} assuma un andamento esponenziale crescente al diminuire di v^{-1} , in particolare per valori di v^{-1} inferiori alla soglia per l'osservazione degli effetti della promozione elettronica, che abbiamo visto essere evidenti e dominanti nella porzione dello spettro elettronico compresa tra 35 e 80 eV. Questa soglia è indicata in figura da una linea verticale. In Fig. 3.1.6 mostriamo anche l'area I_{HE} degli elettroni emessi nell'intervallo di energia 35-80 eV, in funzione dell'energia degli ioni incidenti. La sua dipendenza dall'energia del fascio ionico incidente è consistente con gli yield di emissione Auger da campioni di alluminio, già riportati in precedenti lavori [11,12]. Tutto ciò è evidenziato in Fig. 3.1.7, dove riportiamo lo yield I_{HE} misurato in questo lavoro e lo yield di emissione Auger [12], ottenuto sottraendo alla struttura Auger un background di elettroni secondari, opportunamente riscalato. Come si può osservare, per energie superiori a 1 keV, l'andamento delle due curve è praticamente identico. Tutto ciò conferma che l'emissione di elettroni in questa regione dello spettro è dominata dall'emissione Auger risultante dalla promozione elettronica che ha luogo durante la collisione binaria tra due atomi di alluminio.

Osserviamo che I_{HE} costituisce una piccola frazione dello yield totale I_{tot} . Da numerosi studi precedenti ormai è noto che i plasmoni di volume sono eccitati da elettroni energetici che viaggiano all'interno del solido, in particolare dagli elettroni Auger [9]. Infatti anche nel caso da noi studiato del sistema $\text{Kr}^+ - \text{Al}$ si osserva come lo yield di emissione di elettroni da

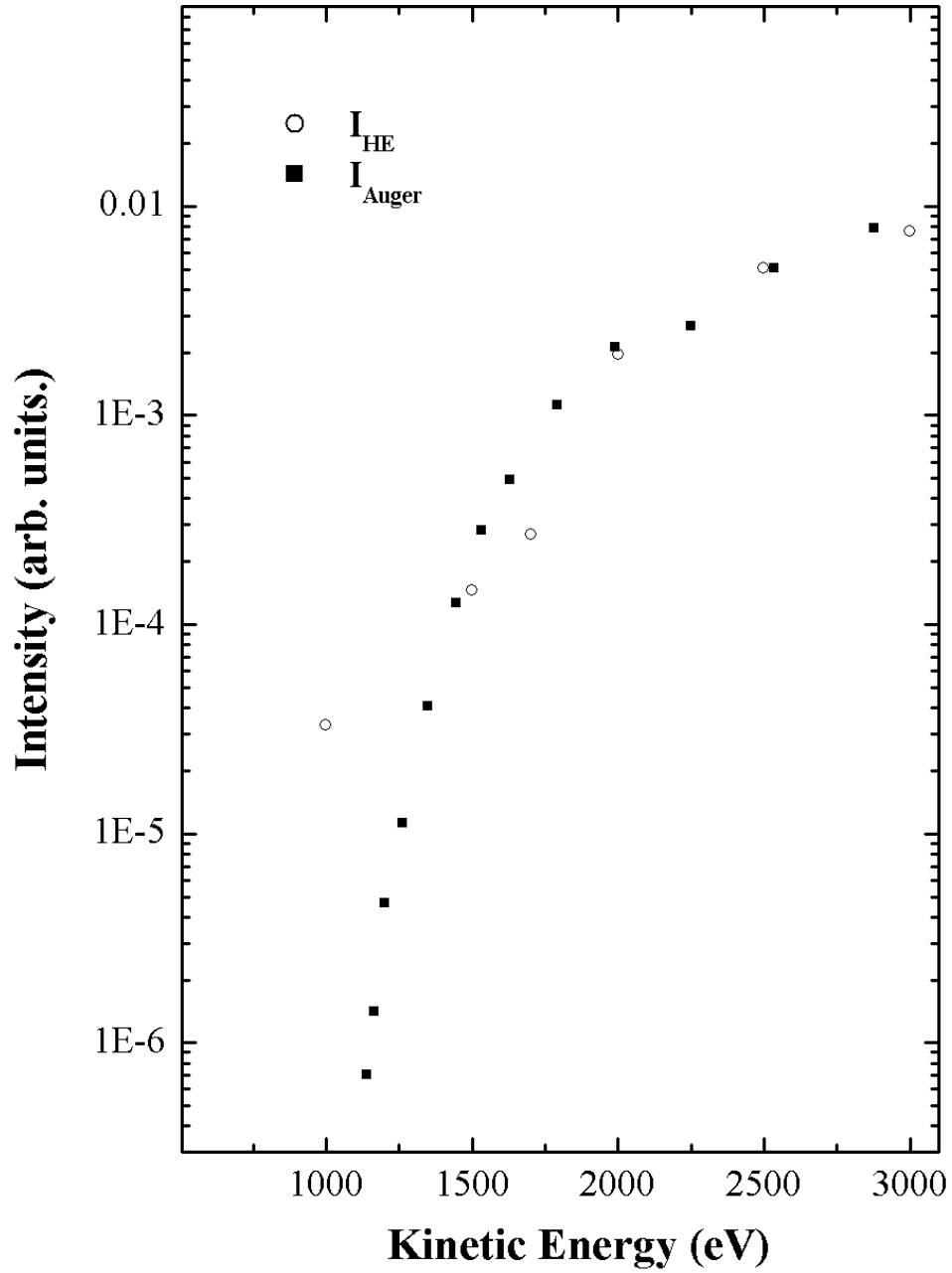


Fig. 3.1.7 Confronto tra lo yield di elettroni emessi ad alta energia I_{HE} e lo yield Auger I_{Auger} della ref [12]. γ_{Auger} è stato opportunamente riscaldato.

decadimento di plasmoni abbia la stessa soglia e lo stesso andamento crescente dello yield Auger. Tutto ciò è anche evidenziato in Fig. 3.1.8 (a) dall'andamento costante del rapporto di intensità $R = I_{BP}/I_{HE}$ in funzione dell'energia dei proiettili incidenti. Il fatto che I_{BP} sia circa il doppio di I_{HE} indica che gli elettroni energetici sono scatterati molto efficacemente dentro il solido e possono così produrre ulteriori eccitazioni elettroniche come i plasmoni di volume osservati. In Fig. 3.1.8 (b) mostriamo invece i rapporti $R_{BP} = I_{BP}/I_{tot}$ e $R_{HE} = I_{HE}/I_{tot}$, confrontati con il rapporto $R_D = CA_{BP}/I_{tot}$, ottenuto dall'analisi delle derivate degli spettri sperimentali. Vediamo qui come i due tipi di analisi conducano allo stesso risultato, confermando la validità di entrambi i metodi.

Osserviamo che sopra la soglia per la promozione elettronica R_{BP} e R_{HE} aumentano con l'energia degli ioni incidenti fino a raggiungere un valore costante. Avendo precedentemente identificato nello spettro la presenza di tre diverse categorie di elettroni emessi dal solido (ricordiamo: elettroni di background, elettroni emessi da decadimento di plasmoni di volume e elettroni Auger), le osservazioni riportate sopra circa l'andamento dei due rapporti R_{BP} e R_{HE} in funzione dell'energia degli ioni incidenti, ci portano a concludere che l'emissione di elettroni da superfici di Al in seguito a bombardamento di ioni Kr^+ è dominata da un unico meccanismo di eccitazione. Da un certo valore dell'energia degli ioni incidenti tutte le componenti dello spettro aumentano in modo proporzionale, mostrando così una chiara correlazione tra i tre yields di emissione I_{Bkg} , I_{BP} , I_{HE} . E' evidente allora come il background dello spettro non possa che essere prodotto dalla cascata di collisione elettronica a cui danno origine gli elettroni energetici, che possono essere eccitati sia nelle transizioni Auger sia nel decadimento dei plasmoni di volume.

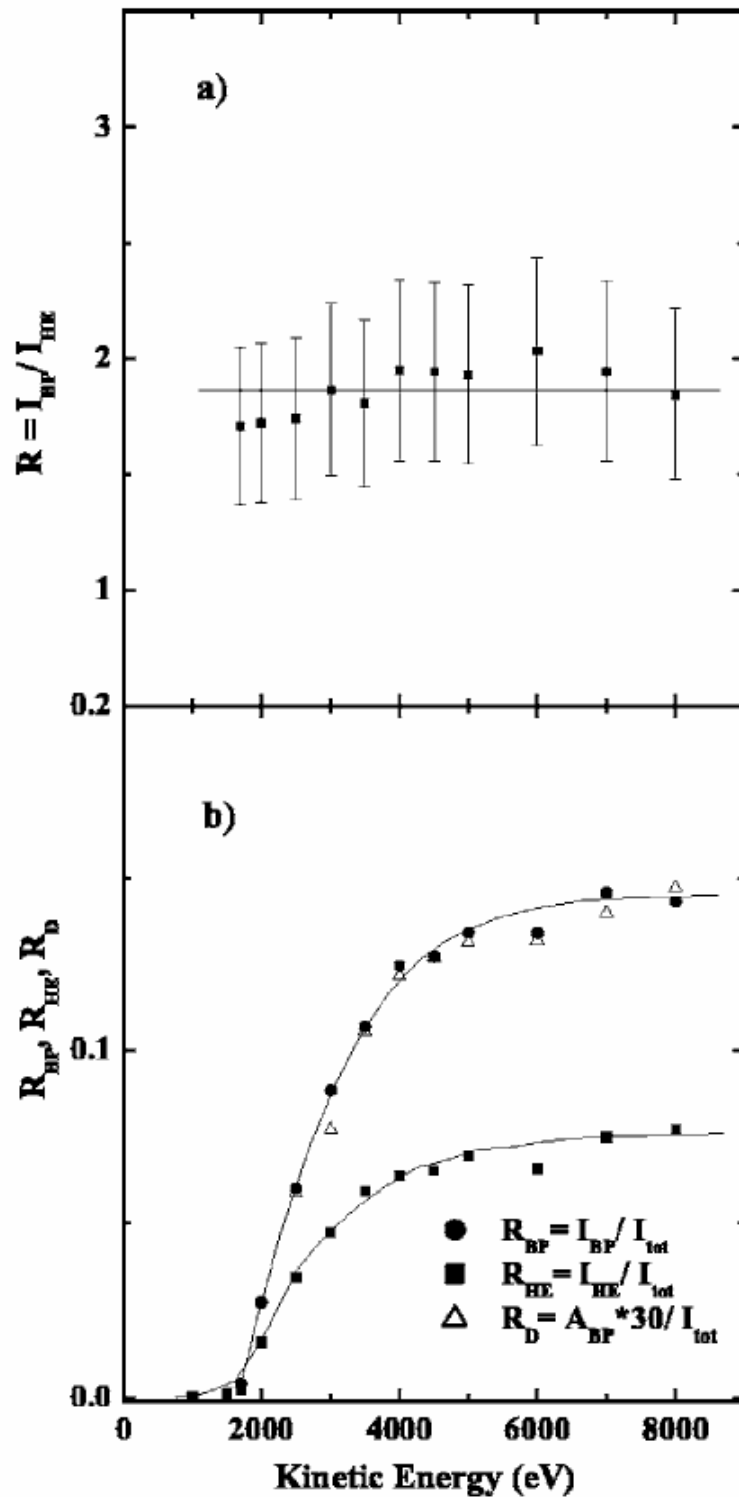


Fig. 3.1.8 Pannello superiore (a): Rapporto $R = I_{BP} / I_{HE}$ in funzione delle'energia del proiettile. Pannello inferiore (b): $R_{BP} = I_{BP} / I_{tot}$, $R_{HE} = I_{HE} / I_{tot}$, e $R_D = CA_{BP} / I_{tot}$ ($C = 30$). Le linee che attraversano i punti dei dati sono utilizzate per facilitarne l'osservazione [8].

Come conseguenza di quanto detto finora possiamo affermare che la promozione elettronica, che è alla base della “produzione” degli elettroni Auger, risulta essere il meccanismo dominante che regola l’emissione di elettroni nell’interazione di ioni Kr^+ con superfici di Al. Questo risultato è in contrasto con quanto riportato in [19], dove lo yield di emissione elettronica per diversi tipi di proiettili incidenti su una superficie di Au è stato spiegato in termini di sKEE, anche al di sopra della soglia di promozione elettronica, considerando praticamente nullo il contributo dato allo spettro dalla cascata elettronica che ha luogo nel solido a causa dello scattering degli elettroni energetici.

La debole emissione elettronica che si verifica sotto l’energia di soglia per la promozione elettronica può essere dovuta, sia all’emissione potenziale di elettroni relativa alla neutralizzazione Auger degli ioni Kr^+ alla superficie [2], sia all’eccitazione non adiabatica causata dal tempo di interazione finita del proiettile con la superficie [16-20] o a promozione di shell esterne durante le collisioni. Gli esperimenti con ioni Krypton non ci consentono di distinguere e chiarire la competizione tra i vari meccanismi. Quindi sono necessarie ulteriori investigazioni che fanno uso di proiettili con bassi potenziali di ionizzazione, come ioni alcalini, che riporteremo nella sezione successiva.

3.2 Misure eseguite con ioni Na⁺

In questa sezione mostreremo risultati sperimentali relativi all'emissione di elettroni nell'interazione di ioni lenti Na⁺ con superfici di alluminio. La scelta dei proiettili alcalini è giustificata dal fatto che, a causa del loro basso potenziale di ionizzazione ($E_{iNa}=5.1$ eV), gli ioni sodio non hanno abbastanza energia potenziale per dare luogo a emissione potenziale di elettroni (PEE). Di conseguenza tali proiettili vengono usati per studiare l'emissione cinetica (KEE), dovuta al trasferimento dell'energia cinetica dei proiettili incidenti. Tuttavia, nonostante il vantaggio che tali ioni possono introdurre nello studio dell'emissione cinetica di elettroni da superfici metalliche, studi con tali proiettili sono stati condotti solo recentemente [16,17].

Fig. 3.2.1(a) riporta $N(E)$, la distribuzione in energia degli elettroni emessi da una superficie di Al in seguito al bombardamento di un fascio di ioni Na⁺ all'energia di 1 keV, ad un angolo di incidenza $\theta_i=60^\circ$ e di osservazione $\theta_e=0^\circ$ (anche in questo caso misurati rispetto alla normale alla superficie del campione). Lo spettro è stato normalizzato alla corrente e larghezza del fascio e mostra caratteristiche di emissione cinetica simili a quelle già osservate precedentemente per gli ioni Kr incidenti sul campione di alluminio. Esse consistono in un background di elettroni secondari sul quale risultano sovrapposte alcune strutture discrete.

La struttura larga visibile nel range di energia 10-15 eV visualizzata più chiaramente in un minimo nella derivata dello spettro, riportata nel pannello inferiore della Fig. 3.2.1(b), è attribuita ad emissione di elettroni da decadimento di plasmoni di volume dell'alluminio policristallino con momento $q=0$. Tale fatto è in accordo a studi precedenti [9,13,35].

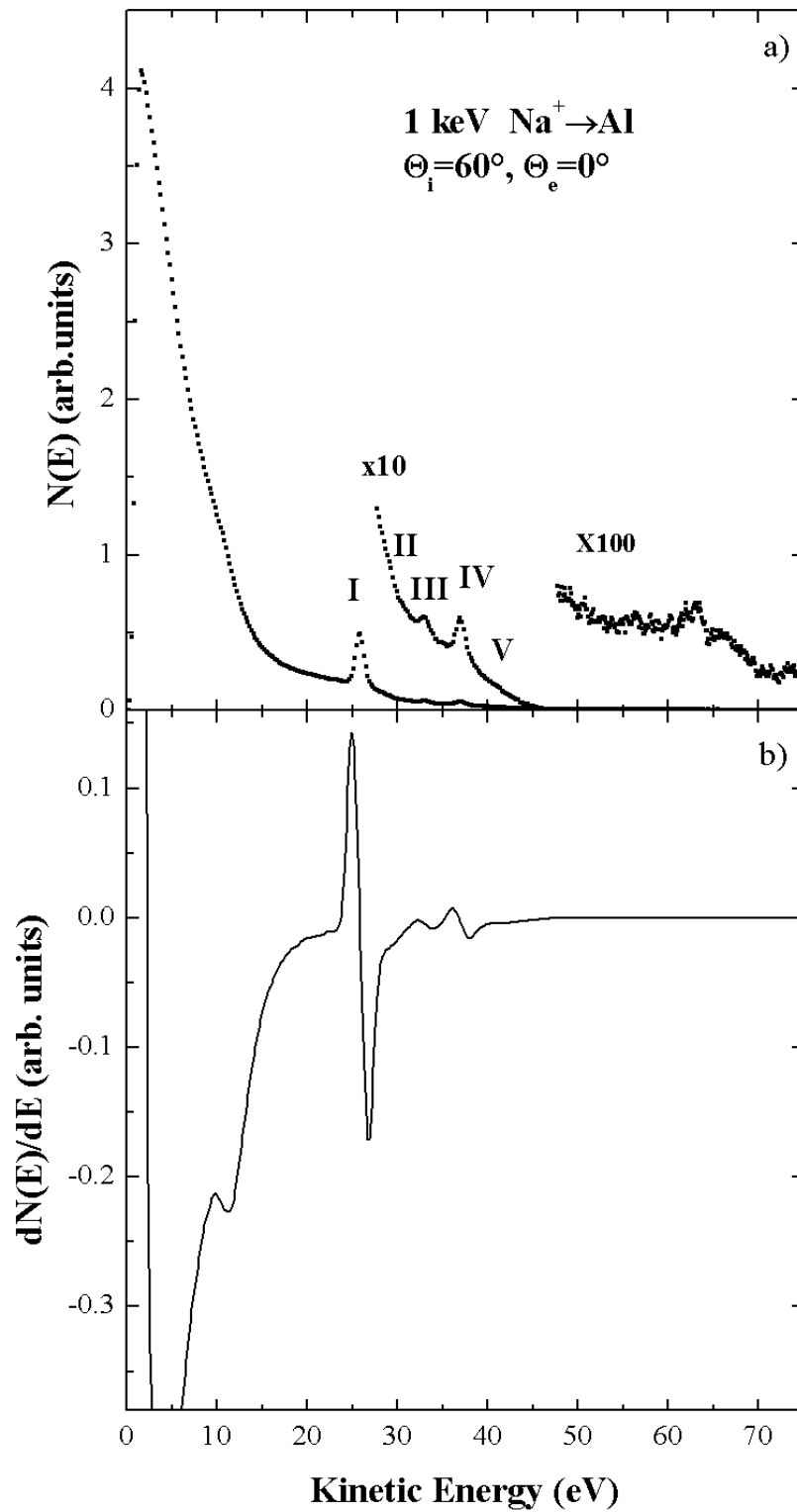


Fig. 3.2.1 Pannello superiore (a): Distribuzione in energia degli elettroni emessi da una superficie di Al bombardata con 1 keV di ioni Na^+ nella geometria angolare $\theta_i = 60^\circ, \theta_e = 0^\circ$. Pannello inferiore (b): Derivata di tale spettro[23].

Inoltre, come già osservato nel caso dell'interazione $\text{Kr}^+\text{-Al}$, questo risultato contrasta con quanto osservato negli esperimenti di bombardamento di superfici di Al e Mg con ioni proiettili gas nobili, nei quali la struttura plasmonica appariva sovrapposta al plasmone di superficie di multipolo [13,27,30,36].

Nel range di energia 20-45 eV lo spettro mostra vari picchi indicati in Fig. 3.2.1(a) con I-V. La larghezza di tali strutture (circa 1 eV) è caratteristica di transizioni atomiche, indicando quindi che esse sono dovute a decadimento Auger nel vuoto di proiettili di sodio, eccitati per promozione elettronica in collisioni con atomi di Al. Per illustrare meglio queste strutture è stata amplificata questa porzione dello spettro, moltiplicandola per un fattore 10. Infine, nel range di energia 55-70 eV la figura mostra i picchi atomici dovuti alla transizione Auger LMM dell'alluminio sovrapposti a uno spettro più largo dovuto alle transizioni Auger LVV di atomi di Al che si diseccitano all'interno della matrice solida e che coinvolgono perciò elettroni di valenza [37]. Anche in questo caso è stata amplificata tale porzione dello spettro, moltiplicandola per un fattore 100.

E' importante sottolineare che la rivelazione di tali strutture ha richiesto un'accurata, rigorosa e costante operazione di pulizia del campione effettuata per sputtering con fasci di Ar^+ di energia pari a 6 keV. L'osservazione dei picchi di autoionizzazione dei proiettili di sodio e della struttura plasmonica ci assicura la pulizia del campione, che veniva terminata quando non si osservavano più variazioni in queste strutture.

3.3 Eccitazione cinetica del plasmone di volume

Come ulteriore conferma di quanto discusso nel paragrafo precedente mostriamo di seguito le misure eseguite con un fascio di ioni Na^+ incidenti ad un'energia pari a 1keV in funzione degli angoli di incidenza e di emissione degli elettroni. Tale tipo di misure può dare informazione sulla profondità alla quale avvengono le eccitazioni che si vanno a considerare, come già dimostrato ampiamente nelle misure eseguite bombardando campioni di alluminio con ioni Ne^+ [13].

Nel pannello superiore della Fig. 3.3.1 riportiamo le distribuzioni in energia degli elettroni emessi da una superficie di Al bombardata da 1 keV di ioni Na^+ in funzione dell'angolo di incidenza, per un angolo di emissione $\theta_e=30^\circ$. Il pannello inferiore mostra le derivate di tali distribuzioni. Osservando la figura possiamo notare come l'intensità dei vari contributi allo spettro aumenti con il crescere dell'angolo di incidenza.

La variazione dell'intensità degli elettroni emessi dal decadimento del plasmone di volume in funzione dell'angolo di incidenza viene riportata nella Fig. 3.3.2; essa è stata ottenuta sottraendo un background polinomiale alle derivate degli spettri e integrando i risultanti picchi negativi [27,29,36]. Come risulta chiaramente visibile, l'intensità del plasmone aumenta con l'aumentare dell'angolo di incidenza. Tale andamento si spiega assumendo che a tali energie l'eccitazione si verifica all'interno del solido. Questo significa che l'intensità dell'emissione dal decadimento del plasmone dipende dalla profondità alla quale l'eccitazione si verifica. A piccoli angoli di incidenza, gli ioni incidenti possono produrre eccitazioni più in profondità; di conseguenza gli elettroni emessi dal decadimento del plasmone nella loro fuga verso la superficie saranno più attenuati dalle collisioni nel solido rispetto a quelli eccitati a minore profondità, che sono accessibili ad angoli di incidenza più radenti.

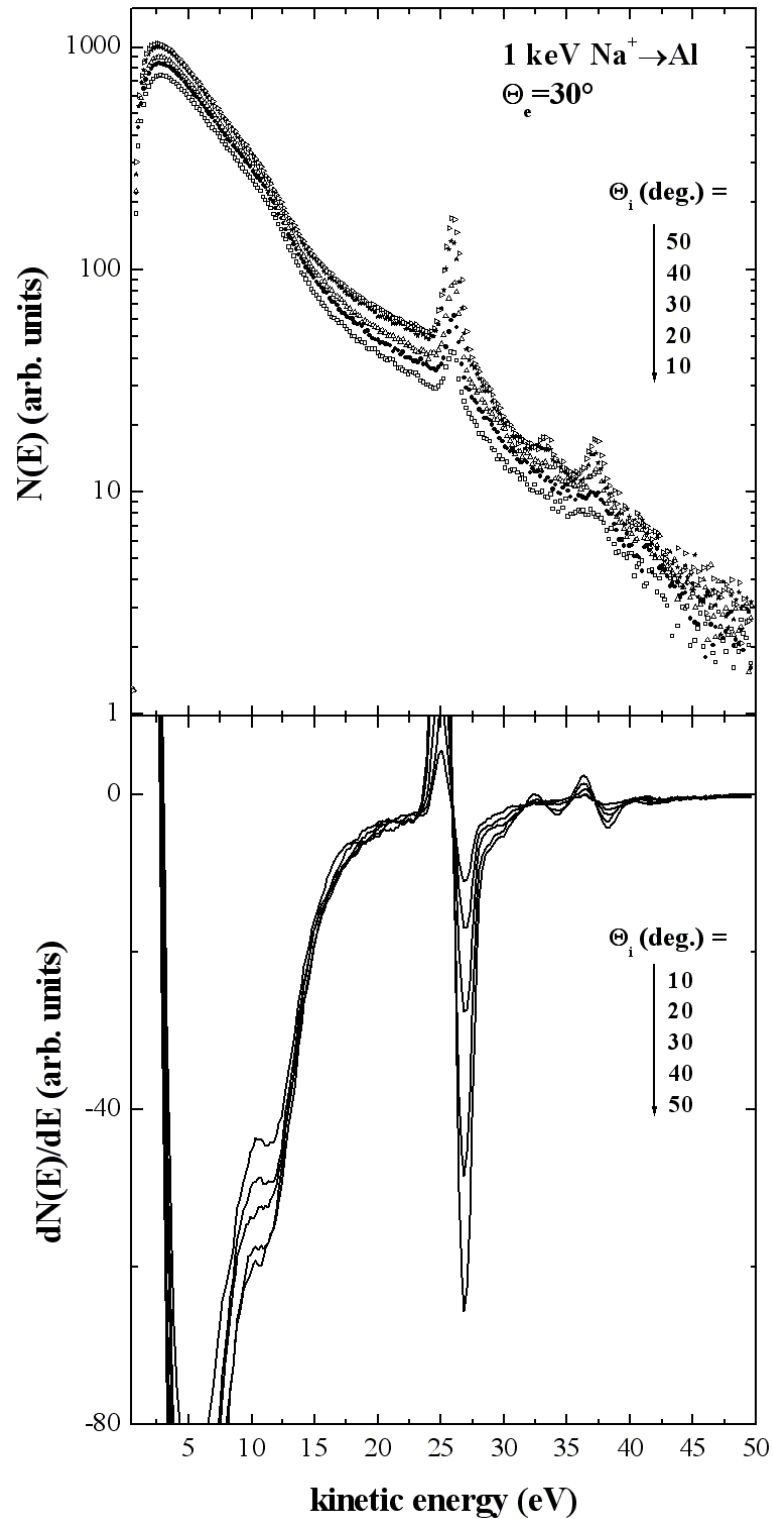


Fig. 3.3.1 Pannello superiore: Distribuzioni in energia degli elettroni emessi da superfici di Al bombardate da 1 keV di ioni Na^+ in funzione dell'angolo di incidenza, per una fissato angolo di osservazione $\theta_e=30^\circ$. Pannello inferiore: Derivate di tali spettri.

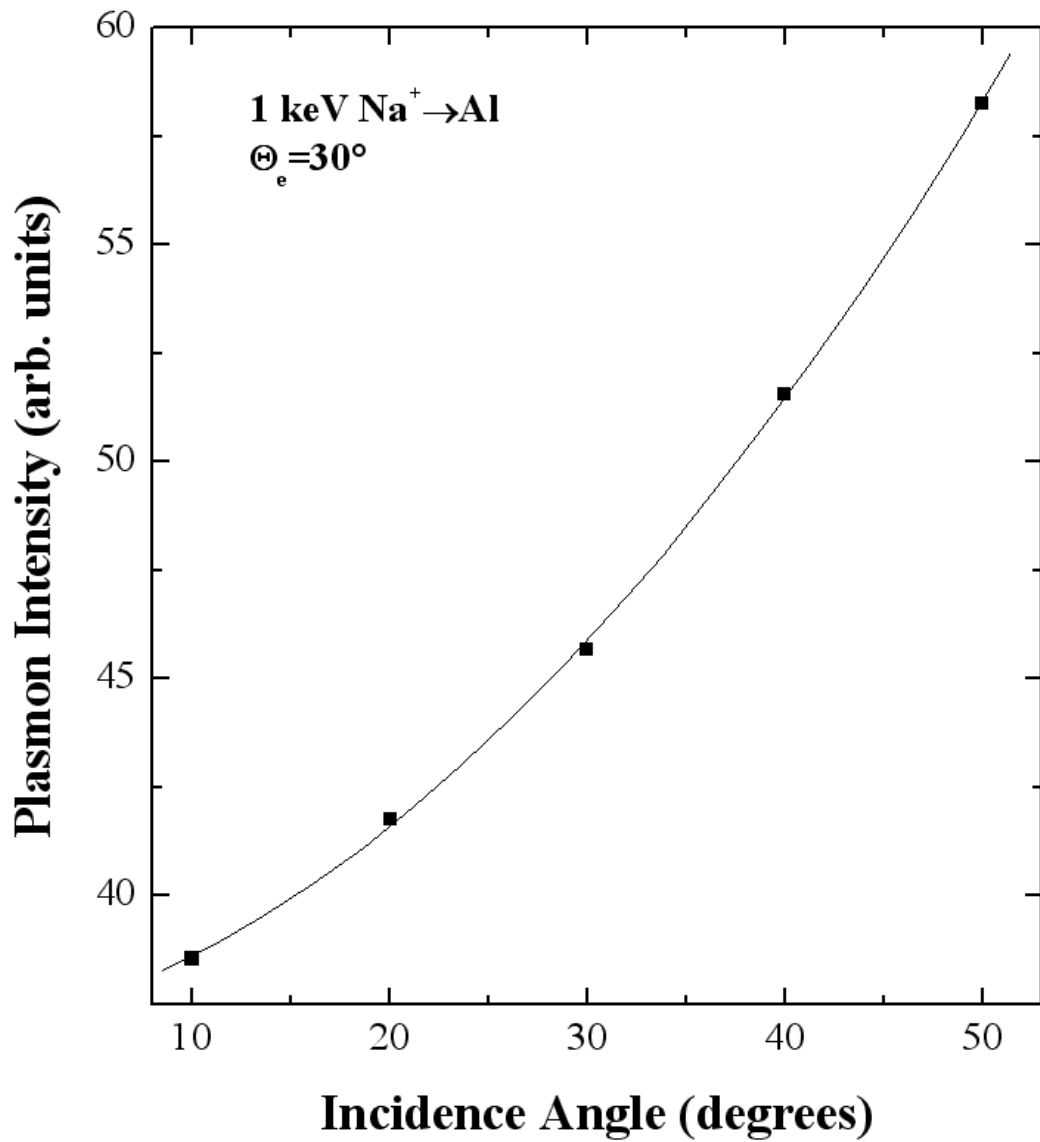


Fig. 3.3.2 Intensità della struttura plasmonica in funzione dell'angolo di incidenza. La curva nera facilita la visualizzazione dell'andamento delle intensità.

L'andamento dell'intensità del plasmone estratto dai nostri dati risulta essere consistente con gli esperimenti eseguiti bombardando superfici di alluminio con 5 keV Ne^+ , nei quali la struttura osservata negli spettri era stata attribuita ad emissione di elettroni per effetto del decadimento del plasmone di volume eccitato in profondità dal fascio incidente [13].

Le conclusioni finora tracciate si accordano bene con i risultati riportati in Fig. 3.3.3, nella quale mostriamo le distribuzioni in energia degli elettroni emessi da superfici di Al bombardate con 1 keV di ioni Na^+ in funzione dell'angolo di emissione, per una fissata incidenza $\theta_i=30^\circ$.

L'intensità dell'emissione di elettroni da decadimento del plasmone di volume in funzione dell'angolo di emissione θ_e , normalizzata all'intensità per $\theta_e=0$, viene riportata in Fig. 3.3.4. Anche queste intensità sono state ottenute mediante le procedure di analisi dei dati sperimentali precedentemente menzionate [8,27,29,36].

Consistentemente con i risultati ben noti in letteratura [35], l'intensità della struttura plasmonica varia come il coseno dell'angolo di emissione, indicando chiaramente che l'eccitazione del plasmone di volume si verifica dentro al solido e che il decadimento del plasmone agisce come una sorgente isotropica interna di elettroni.

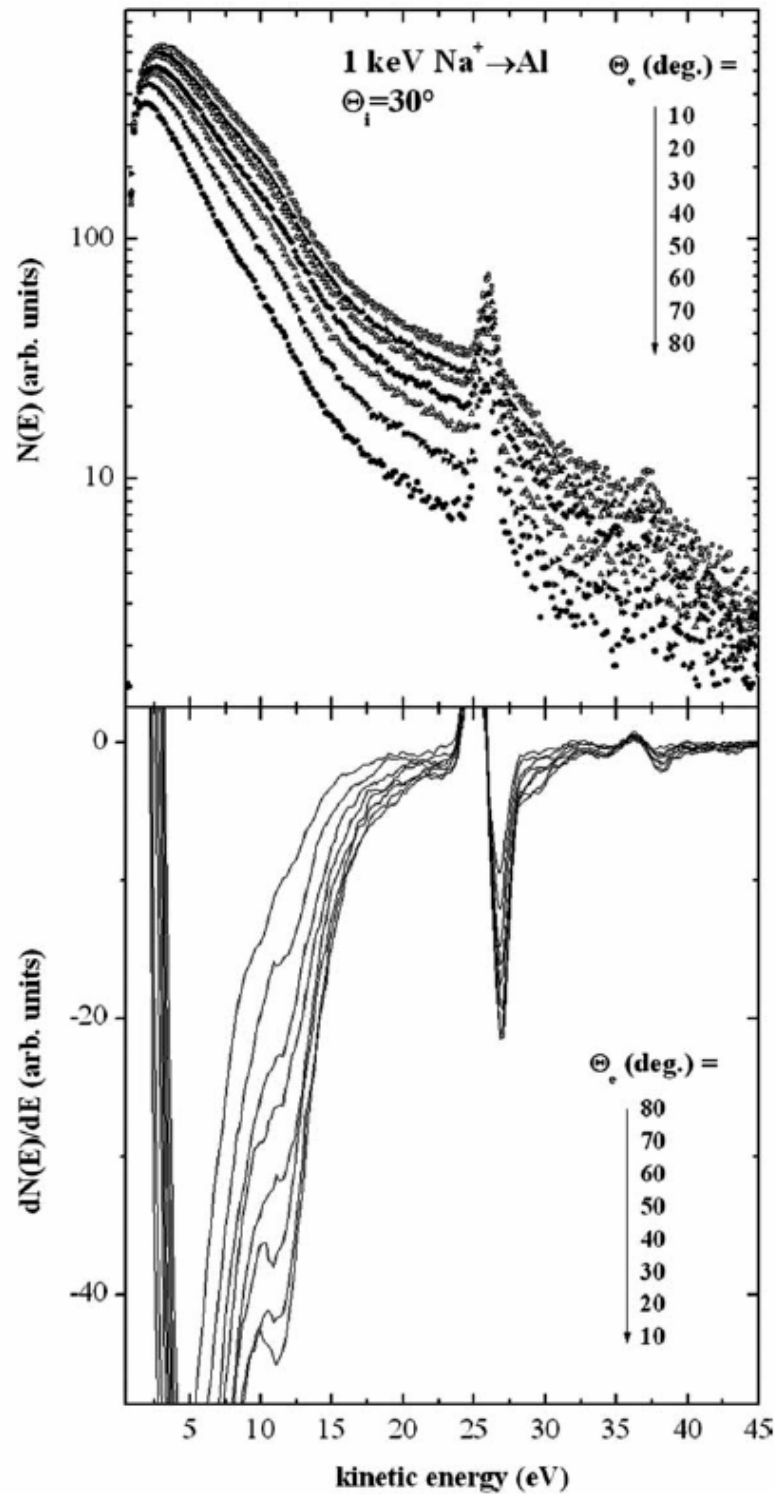


Fig. 3.3.3 Pannello superiore: Spettri degli elettroni emessi da una superficie di Al bombardata con 1 keV di ioni Na^+ in funzione dell'angolo di emissione, per un fissato angolo di incidenza $\theta_i=30^\circ$. Pannello inferiore: Derivate di tali spettri [22].

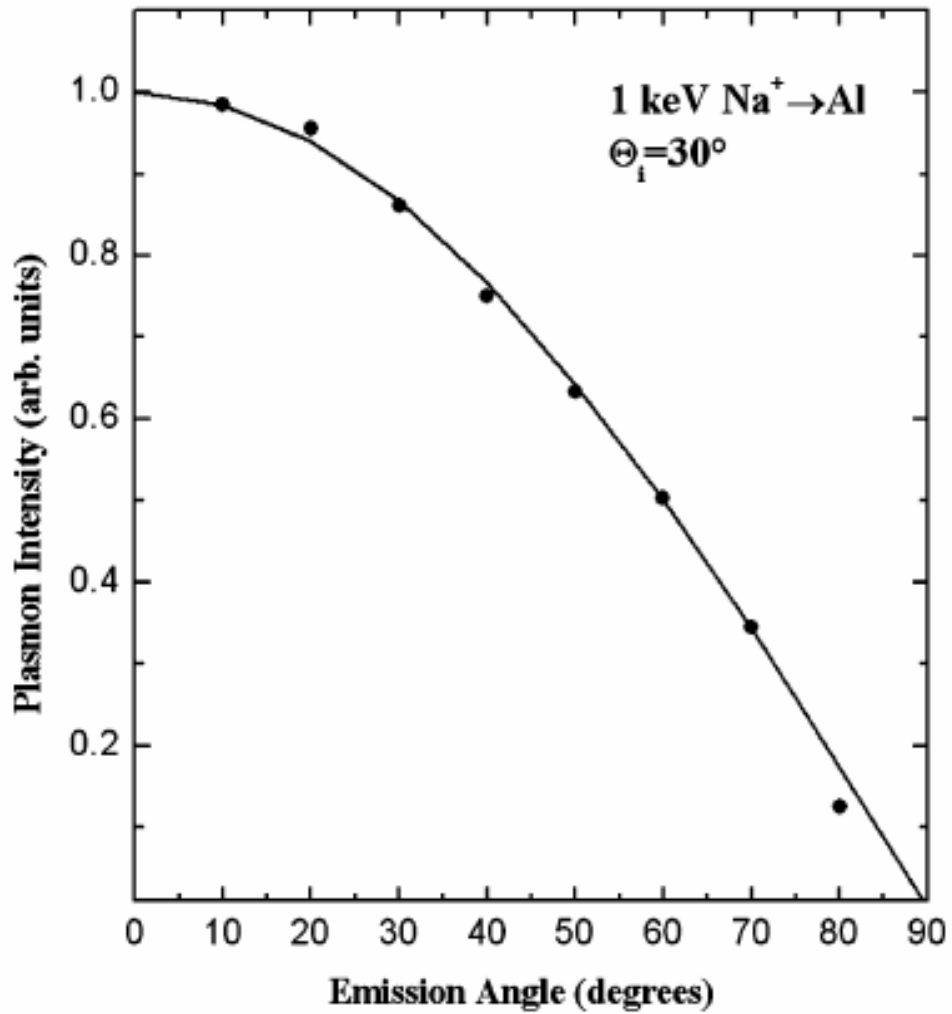


Fig. 3.3.4 Intensità della struttura plasmonica in funzione dell'angolo di emissione. La curva nera rappresenta la funzione coseno[22].

3.4 Autoionizzazioni

Per illustrare meglio i picchi atomici presenti negli spettri indotti da sodio mostriamo in Fig. 3.4.1(a) uno spettro di autoionizzazione per un'energia dei proiettili di 800 eV, alla geometria angolare $\theta_i=70^\circ$, $\theta_e=0^\circ$, mentre in Fig. 3.4.1(b) amplifichiamo una porzione dello spettro dopo la sottrazione di un background polinomiale di elettroni secondari. Per correggere approssimativamente lo shift Doppler dovuto al moto dei proiettili di sodio, la scala delle energie è stata calibrata in modo tale che il picco indicato con I assumesse il valore di 25.7 eV, in modo da coincidere con l'energia cinetica della riga di autoionizzazione $2p^53s^2$ del sodio neutro [38]. La posizione di tutte le altre righe di autoionizzazione indicate in figura viene riportata nella tabella I.

Lo spettro che abbiamo mostrato può essere compreso facendo uso del modello degli Orbitali Molecolari (MO). Le collisioni atomiche binarie tra i proiettili e gli atomi del campione producono delle lacune nel livello atomico 2p del partner di collisione più leggero, quando la distanza internucleare viene ridotta al di sotto di un valore critico, cioè sopra una soglia in energia.

In questo caso, l'orbitale molecolare $4f\sigma$, correlato ai livelli 2p del partner di collisione più leggero, è shiftato verso energie maggiori trasferendo gli elettroni in altri orbitali vuoti e portando così alla creazione di lacune interne nella fase di separazione tra i due atomi. Accanto ai meccanismi di eccitazione collisionale, l'identificazione di queste strutture atomiche richiede la necessità di considerare l'influenza dei possibili meccanismi di neutralizzazione alla superficie o ionizzazione che sono caratteristici dell'interazione ioni-superficie [2].

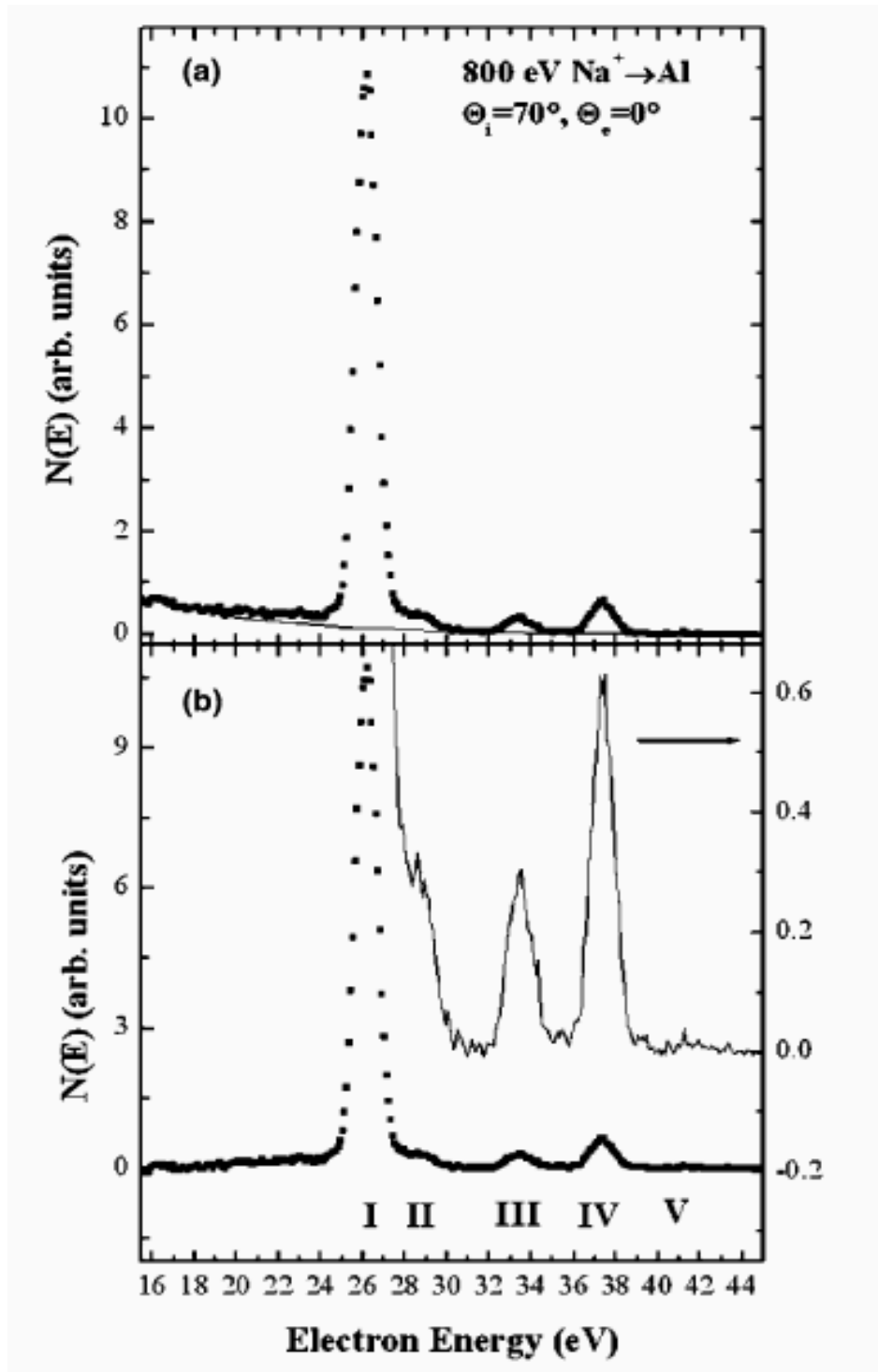


Fig. 3.4.1(a) Pannello superiore: Spettro Auger del Sodio conseguente all'impatto di 800 eV di ioni Na^+ su un campione di Al. Pannello inferiore(b): Righe di autoionizzazione amplificate dopo la sottrazione di un background di elettroni secondari[22].

Label	Experimental energy (eV)	Expected energies (eV)	Initial state	Final State
I	25.7	25.7 ^a	2p ⁵ 3s ²	2p ⁶
II	28.5	28.7 ^a	2p ⁴ (³ P)3s ²	2p ⁵
III	32.9	32.6 ^a	2p ⁴ (¹ D)3s ²	2p ⁵
IV	37.0	37.5 ^b	2p ⁴ 3s3p	2p ⁵
V	41.3	41.4 ^a	2p ⁴ (¹ D)3s ² 3p	2p ⁵ 3s

^a From [38]

^b Z+1 rule.

Tabella I. Righe delle transizioni Auger del Sodio e relativa assegnazione proposta [22].

Il picco I che domina gli spettri al contrario di quanto accade nelle collisioni in fase gassosa [39], viene generalmente attribuito ad emissione di elettroni da atomi di sodio Na nello stato 2p⁵3s² che decadono nello stato fondamentale 2p⁶ degli ioni Na⁺. L'origine del picco I può così essere spiegata attraverso un processo di promozione elettronica durante le collisioni tra i proiettili e gli atomi del campione, accompagnato da cattura elettronica dalla superficie nella traiettoria di ingresso o di uscita.

Lo spettro Auger che riportiamo in questo lavoro è consistente con quello mostrato nella ref [40], nella quale sono stati riportati gli spettri degli elettroni emessi dal decadimento di stati autoionizzanti di atomi di sodio creati nelle collisioni tra ioni lenti Li⁺ e superfici di Pt (111) ricoperte da quantità crescenti di atomi di sodio. In questi studi però i picchi II e III sono stati attribuiti al decadimento delle configurazioni 2p⁵3s(¹P)3p e

$2p^5 3s(^1P)3d$ di atomi di sodio neutri eccitati principalmente nelle collisioni binarie dirette con ioni Li^+ [40]. Tuttavia appare discutibile il fatto che l'elettrone $3d$ sia stabile rispetto alla ionizzazione risonante alla banda di conduzione del metallo.

In questo contesto noi osserviamo che le energie degli elettroni emessi dal decadimento degli stati del sodio $Na\ 2p^4(^3P)3s^2$ e $Na\ 2p^4(^1D)3s^2$ nello stato $Na^+\ 2p^5$ [38] sono in migliore accordo con le posizioni dei picchi II e III, e in linea con gli studi del sistema simile, Ne-Al.

Rispetto a tutto ciò che viene riportato in letteratura, l'attribuzione del picco IV, osservato anche in esperimenti relativi a collisioni in fase gassosa [39], non è stata mai effettuata. Noi lo attribuiamo al decadimento dello stato del sodio $Na\ 2p^4(^1D)3s3p$ nello stato $Na^+\ 2p^5$. Una rozza stima dell'energia relativa a questa transizione può essere fatta applicando la regola approssimata $Z+1$ [38], assumendo che la differenza in energia tra le configurazioni $Na^+\ 2p^4(^1D)3s3p$ e $Na^+\ 2p^4(^1D)3s^2$ è uguale alla differenza (circa 4.6 eV) tra l'energie degli stati dell'alluminio ionizzato una volta: $Al^+\ 2p^6 3s3p(^1P)$ e $Al^+\ 2p^6 3s^2$. Questa regola ci porta ad una energia del picco IV pari a 37.5 eV, che si accorda molto bene con l'energia del nostro picco misurata negli spettri.

Infine, noi osserviamo che l'energia della debole struttura V, finora mai osservata, è consistente con l'energia di 41.4 eV stimata nella ref [38] per il decadimento dello stato $Na^+\ 2p^4(^1D)3s^2\ 3p$.

Tuttavia, l'attribuzione di questi picchi a decadimento di stati di proiettili doppiamente eccitati nel livello $2p$ comporta importanti implicazioni che sono consistenti con quelle ottenute nel caso dell'impatto di ioni Ne^+ [41,42-45]. Il contributo degli stati $2p^4(^3P)$ e $2p^4(^1D)$ ai picchi II e III, infatti, implica il verificarsi di un processo di riarrangiamento di core [42], che converte lo stato di singoletto di core in quello di tripletto, dal

momento che quest'ultimo non può essere prodotto direttamente nella collisione.

Il paragone con il caso dei proiettili di Ne può essere ulteriormente esteso. Nel caso dell'impatto del Ne^+ , gli esperimenti di emissione di elettroni [42,43] e perdita di energia degli ioni [45] hanno mostrato che la simultanea promozione di entrambi gli elettroni 2p dei proiettili neutralizzati e sopravvissuti alla neutralizzazione porta alla formazione degli stati Ne^{**} e Ne^{+**} , che dopo il decadimento per autoionizzazione, sono rivelati rispettivamente come Ne^+ e Ne^{++} riflessi con una caratteristica perdita in energia. In questo contesto, la produzione dei proiettili di sodio con due lacune nei livelli 2p può essere compresa considerando che lo stato fondamentale degli ioni incidenti è lo stesso degli atomi di Ne. In questo modo, la simultanea eccitazione dei due elettroni attraverso la promozione dell'orbitale molecolare $4f\sigma$ porta alla produzione degli stati autoionizzanti, il cui decadimento è osservato nei nostri esperimenti.

Le nostre attribuzioni sono confermate dai risultati sperimentali mostrati nella Fig. 3.4.2 che riporta le distribuzioni in energia degli elettroni emessi dall'Al bombardato a varie energie degli ioni Na^+ . In tali spettri si osserva chiaramente come i picchi II-IV abbiano una energia di soglia differente (circa 500 eV) rispetto al picco I, consistentemente con gli studi effettuati con i proiettili di neon.

Inoltre tale figura mostra come l'energia di soglia per l'osservazione del segnale Auger dell'Al e del plasmone di volume sia simile alla soglia per l'osservazione dei picchi di autoionizzazione II-IV, ma inferiore a quella prevista per l'eccitazione dell'elettrone 2p dell'Al nelle collisioni simmetriche tra gli atomi di alluminio (circa 800eV) [12]. Perciò la

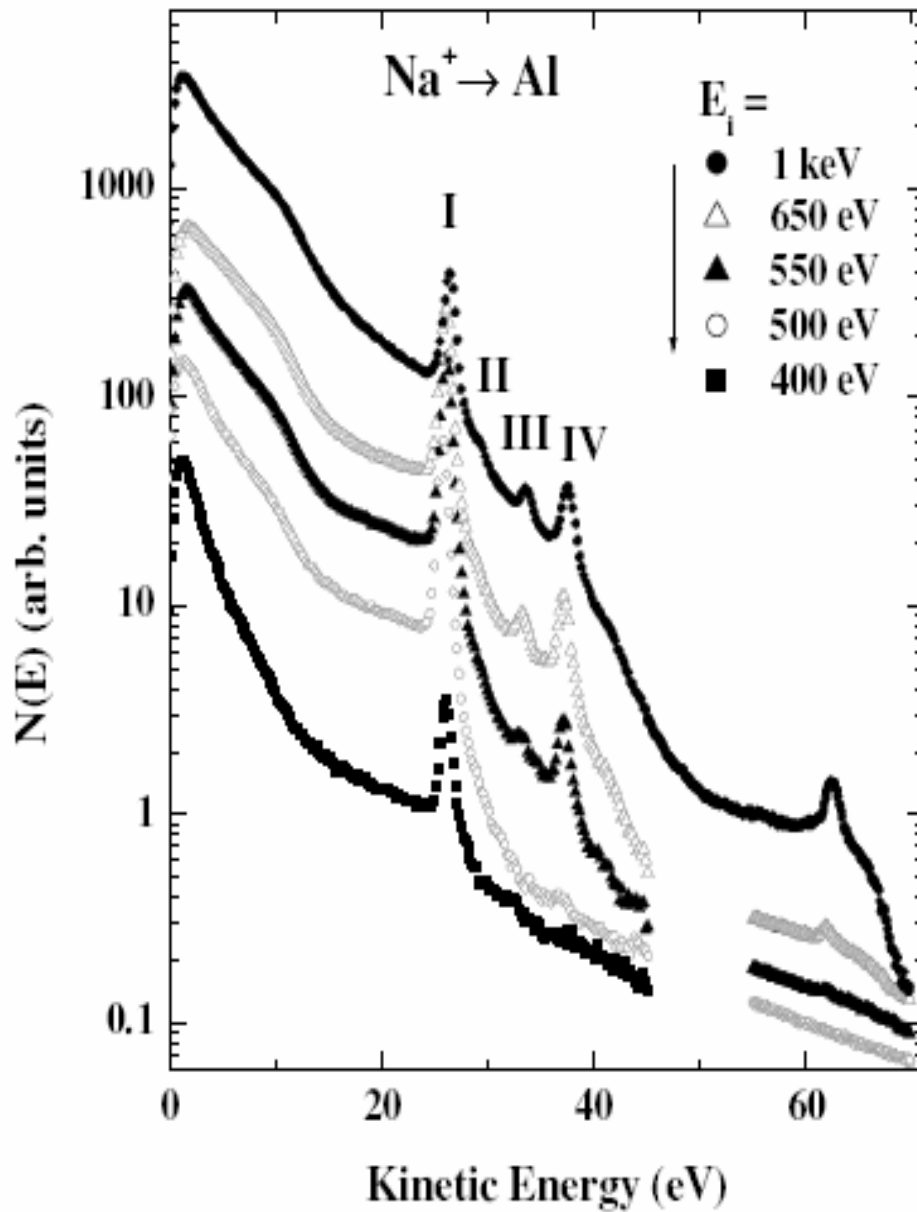


Fig. 3.4.2 *Distribuzioni in energia degli elettroni emessi da superfici di Al sotto bombardamento di fasci di ioni Na^+ a differenti energie. Gli spettri sono stati traslati verticalmente per migliorarne la visualizzazione [21].*

creazione della buca nel livello 2p dell'Al deve essere attribuita a un processo differente. Similmente a quanto osservato nell'impatto del Ne [46], noi attribuiamo la creazione della buca nel livello 2p dell'Al a un processo di trasferimento di lacuna nella fase di separazione tra gli atomi collidenti Na-Al (*autoeccitazione* [46,47]) schematizzato in Fig. 3.4.3. In questo processo un elettrone esterno del sodio riempie una buca nel livello 2p del sodio, mentre un elettrone del livello 2p dell'alluminio viene promosso nella rimanente buca del livello 2p del proiettile di sodio, andando dalla configurazione $\text{Na}^+ 2p^4 3s^2$ (o $\text{Na}^+ 2p^4 3s 3p$) + $\text{Al } 2p^6 3s^2 3p$ alla configurazione $\text{Na } 2p^6 3s + \text{Al}^+ 2p^5 3s^2 3p$. Una rozza stima delle energie coinvolte in queste transizioni, mostra che il processo è infatti possibile. L'energia di legame di un elettrone 2p dell'Al è 80eV [48], mentre l'energia rilasciata nelle transizioni tra gli stati $\text{Na}^+ 2p^4(^1D)3s^2$ (o $\text{Na}^+ 2p^4 3s 3p$) e $\text{Na } 2p^6 3s$ è circa 79.89 ev (o circa 84.49 eV) per atomi liberi. Tale energia è stata stimata sommando l'energia di seconda ionizzazione per il sodio e l'energia rilasciata nella transizione dallo stato $\text{Na}^+ 2p^4(^1D)3s^2$ (o $\text{Na}^+ (^1D) 2p^4 3s 3p$) allo stato $2p^5$ (riportato in tabella I).

Le osservazioni riportate nella Fig. 3.4.2 si riflettono nel comportamento delle aree totali degli spettri in funzione dell'energia dei proiettili incidenti riportate nella Fig. 3.4.4. Possiamo chiaramente osservare, come le intensità totali mostrano un improvviso aumento in corrispondenza alle energie di impatto per l'osservazione del segnale Auger dell'alluminio, dei picchi di autoionizzazione II-IV e della struttura dovuta ad emissione di elettroni da decadimento del plasmone di volume. Quest'osservazione ci consente di affermare come la promozione elettronica sia il meccanismo dominante nell'interazione $\text{Na}^+ - \text{Al}$, analogamente a quanto precedentemente osservato per il sistema $\text{Kr}^+ - \text{Al}$.

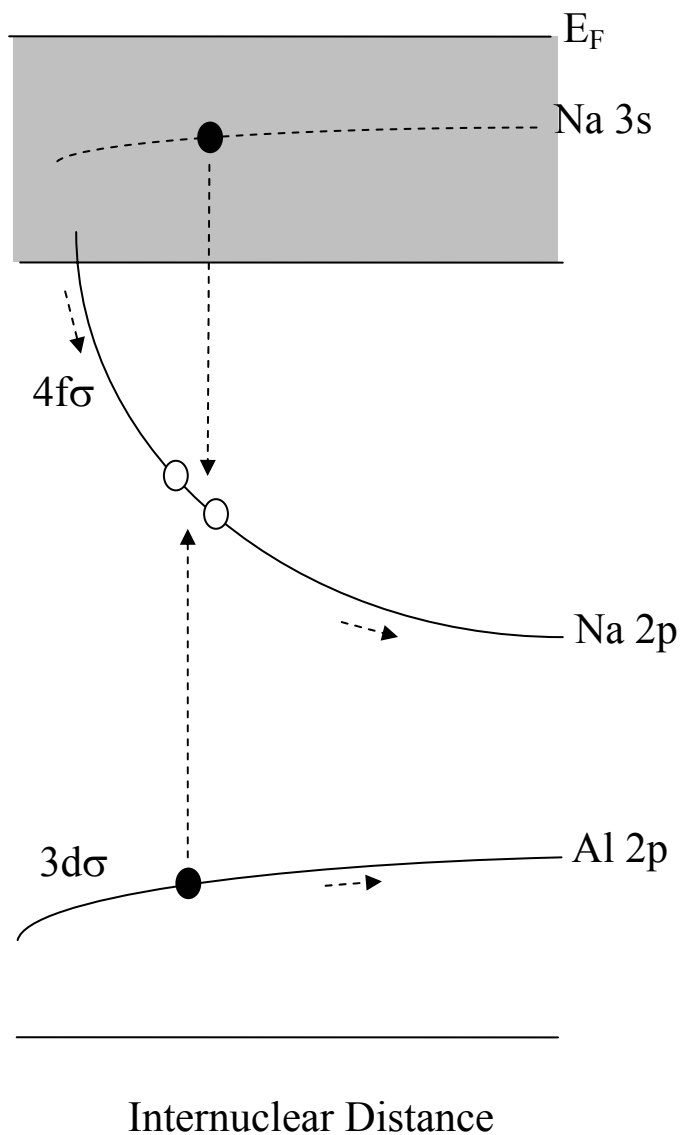


Fig. 3.4.3 Schematizzazione che illustra il processo di trasferimento di lacuna all'atomo di Al dagli ioni sodio sopravvissuti ai processi di neutralizzazione che avvengono nell'interazione con la superficie.

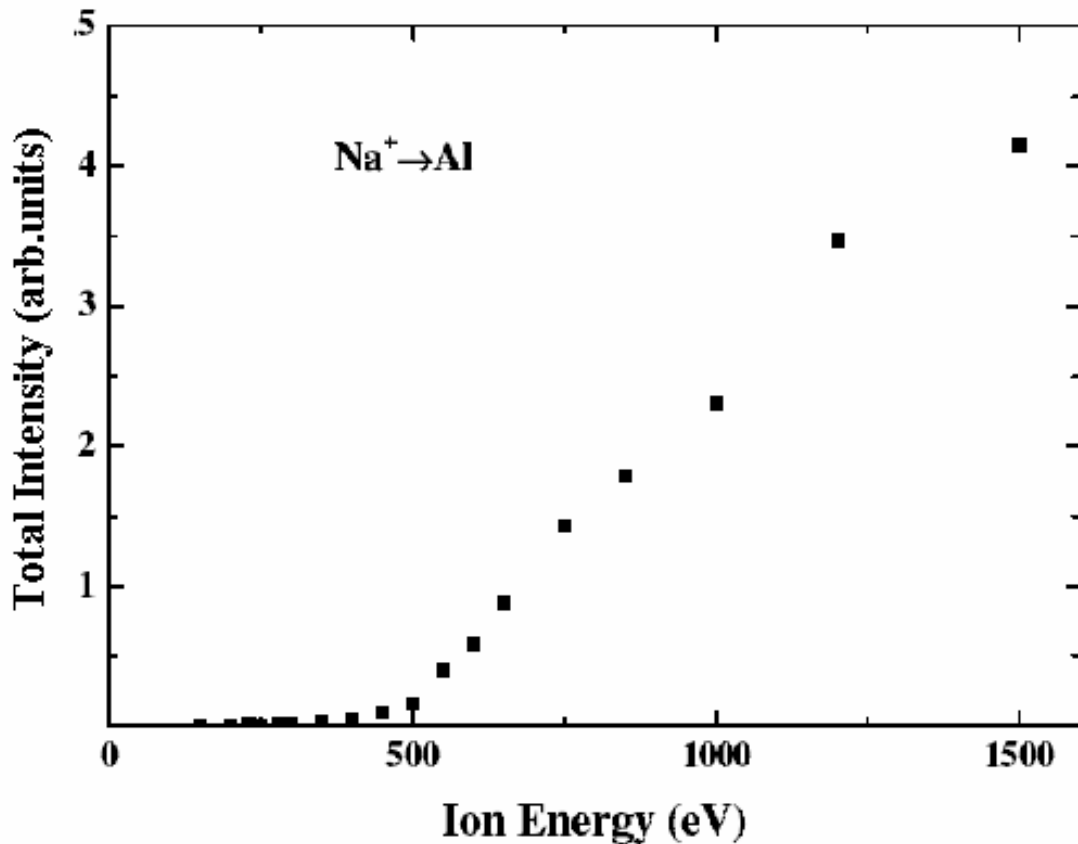


Fig. 3.4.4 Aree totali degli spettri in funzione dell'energia degli ioni Na^+ incidenti[21].

Alle energie di impatto inferiori alla soglia per l'osservazione del segnale Auger 2p dell'Al, lo yield di emissione elettronica riceve dei contributi dalla promozione elettronica relativa alle collisioni binarie atomiche, simili a quelle evidenziate dal picco I, e anche dall'emissione cinetica sottosoglia [20]. Tuttavia, i dati disponibili non sono sufficienti a chiarire la competizione tra i due processi e ulteriori studi sono ancora in corso [49]. Nelle precedenti sezioni noi abbiamo riportato studi sperimentali di emissione cinetica di elettroni nell'interazione di ioni Kr^+ e Na^+ singolarmente carichi con superfici di Alluminio.

I nostri risultati hanno indicato chiaramente che i processi di promozione elettronica che portano all'eccitazione degli atomi del campione di Al svolgono un ruolo dominante nell'emissione cinetica di elettroni.

Nel caso degli ioni Kr^+ , abbiamo visto come la promozione elettronica è dovuta alle collisioni simmetriche tra gli atomi del campione. Per i proiettili di sodio invece, un importante contributo all'eccitazione dell'Al proviene dalle collisioni asimmetriche tra gli atomi del campione e gli ioni sopravvissuti ai processi di neutralizzazione che avvengono nell'interazione con la superficie. In questo caso infatti, abbiamo potuto osservare come l'intensità dell'emissione degli elettroni aumenti improvvisamente sopra una energia di impatto di circa 450 eV, correlata a un processo di trasferimento di lacuna, che porta all'eccitazione della shell L negli atomi di Al. Questo risultato è sorprendente a causa delle alte probabilità di neutralizzazione degli ioni lenti sulle superfici metalliche; tutto ciò implica che la neutralizzazione alla superficie e i processi di trasferimento di carica possono avere un ruolo fondamentale nell'emissione cinetica di elettroni dalle superfici metalliche. Inoltre i nostri risultati indicano come la KEE indotta da ioni può essere sostanzialmente differente da quella indotta da proiettili neutri. Studi di emissione cinetica di elettroni sono stati recentemente riportati nel caso dell'impatto di Neon su alluminio [50,51], usando proiettili neutri per escludere il contributo dovuto all'emissione potenziale di elettroni [2], conseguente all'impatto dello ione. I risultati dei nostri lavori possono essere estesi al caso dell'impatto del Neon. Infatti, in questo caso, la formazione di stati del proiettile con tripla eccitazione correlata all'eccitazione del 2p dell'Al, è stata riportata per l'impatto di ioni, ma non per i neutri [41,46,51].

Capitolo 4

Emissione di elettroni nell'interazione di ioni sodio lenti con nanotubi di carbonio a singola e multipla parete.

Tra i nanomateriali, i nanotubi di carbonio sono i più interessanti e certamente sono i più investigati, a causa delle loro grandi potenzialità per le possibili applicazioni tecnologiche. I nanotubi a singola parete (SWNTs, Single Wall Carbon Nanotubes) sono costituiti da singoli fogli di grafene arrotolati in cilindri con diametri dell'ordine di 1-2 nm e lunghezze da poche a varie centinaia di micrometri, mentre i nanotubi a multipla parete (MWNTs, Multi Wall Carbon Nanotubes) sono costituiti da vari cilindri di grafene. Il diametro del tubo e gli angoli di sovrapposizione dei fogli di grafene determinano il carattere metallico o semiconduttivo dei nanotubi [52]. I campioni da noi usati, sono fogli (bucky paper) costituiti da "bundles" cristallini formati da nanotubi impacchettati in un reticolo triangolare dalle interazioni di Van der Waals.

L'esistenza di nanotubi a carattere semiconduttivo consente di realizzare una grande quantità di applicazioni su scala nanometrica [53]. In particolare, può essere molto conveniente modificare le proprietà elettroniche e meccaniche mediante l'introduzione di atomi dopanti, molecole o composti. Tra questi materiali, l'intercalazione di metalli alcalini è stata studiata estensivamente poiché il trasferimento di carica dai dopanti alcalini ai tubi di carbonio può modificare la struttura a bande e può portare a un significativo cambiamento della loro conduttività elettrica [54] e funzione lavoro [55-58].

Nei MWNTs intercalati con alcalini, le speci dopanti si inseriscono tra i fogli di grafene [59], mentre per i bundles di SWNT gli intercalanti

possono occupare lo spazio interstiziale tra ciascun bundle [60-62]. I principali metodi di intercalazione consistono in deposizione di gas diffusi termicamente per evaporazione, introduzione di sostanze in fase liquida mediante capillari o immersione diretta in soluzione.

Queste tecniche, tuttavia, consentono di introdurre solamente una singola specie dopante con una distribuzione spaziale più o meno uniforme. In contrasto, l'irradiazione ionica può causare la localizzazione dei dopanti in una regione del campione ben definita, requisito fondamentale per le applicazioni pratiche relative alla costruzione di apparati elettronici. Per esempio, investigando l'inserimento di cesio nei nanotubi a singola parete usando una sorgente di irradiazione ionica a plasma, Jeong et al. [63] hanno riportato la creazione di una giunzione costituita da nanotubi vuoti e riempiti di cesio.

In questa sezione riportiamo un primo studio relativo all'interazione di ioni Na^+ lenti con nanotubi di carbonio a singola e multipla parete [64]. In particolare, faremo uso della spettroscopia CEAES (Collisionally Excited Autoionization Electron Spectroscopy) [65-67]. Questa spettroscopia è basata sull'analisi in energia degli elettroni emessi dal decadimento per autoionizzazione di atomi di sodio, eccitati per promozione elettronica [3-5] nelle collisioni binarie tra un proiettile di sodio incidente e un atomo di sodio depositato precedentemente sul campione. La deposizione degli atomi di sodio viene effettuata considerando e confrontando due casi: per prima consideriamo l'impiantazione dovuta al fascio ionico stesso; nel secondo caso, gli atomi di sodio sono evaporati sul campione prima dell'irradiazione ionica. Nel primo caso, osserviamo un'emissione di elettroni per autoionizzazione del sodio, intensa e rapidamente crescente durante l'irradiazione del fascio ionico. Questi risultati suggeriscono come gli atomi di sodio si impiantino sulla superficie e rimangono su di essa

localizzati. Questo è piuttosto differente dal secondo caso di deposizione attraverso evaporazione a temperatura ambiente. In tal caso i risultati sperimentali indicano che solamente pochi atomi sono presenti sulla superficie del nanotubo a causa di una più bassa efficienza di “sticking” o ad una grande mobilità a diffondere nel bulk.

4.1 Caratterizzazione dei nanotubi di carbonio a singola e multipla parete esposti ad atomi di sodio Na o bombardati con ioni Na^+ a temperatura ambiente.

In Fig. 4.1.1 mostriamo le distribuzioni in energia degli elettroni emessi da campioni di nanotubi a singola e multipla parete durante l’irradiazione di 700 eV di ioni Na^+ , ad un angolo di incidenza $\theta_i = 50^\circ$ e di osservazione $\theta_e = 0^\circ$ (entrambi misurati rispetto alla normale alla superficie del campione). Tutti gli spettri sono stati corretti per la trasmissione dell’analizzatore e normalizzati alla corrente del fascio. Inoltre, è importante sottolineare che per ottenere paragoni significativi sui differenti tipi di nanotubi, i fasci di ioni sodio da noi realizzati mantenevano sempre gli stessi parametri (correnti e larghezze) per una assegnata energia primaria.

Dall’osservazione degli spettri possiamo notare due picchi sovrapposti a un background di elettroni secondari. La produzione di queste eccitazioni in shell interne è descritta dal modello di promozione degli orbitali molecolari (MO) [5] effettuando considerazioni simili a quelle introdotte nella precedente sezione per spiegare la formazione degli stati autoionizzanti dei proiettili di sodio nel sistema di collisione $\text{Na}^+\text{-Al}$. Esse sono dovute a decadimento per autoionizzazione nel vuoto di atomi di sodio Na^* eccitati negli stati $2p^53s^2$ (Na-I) e $2p^53s3p$ (Na-II) [38].

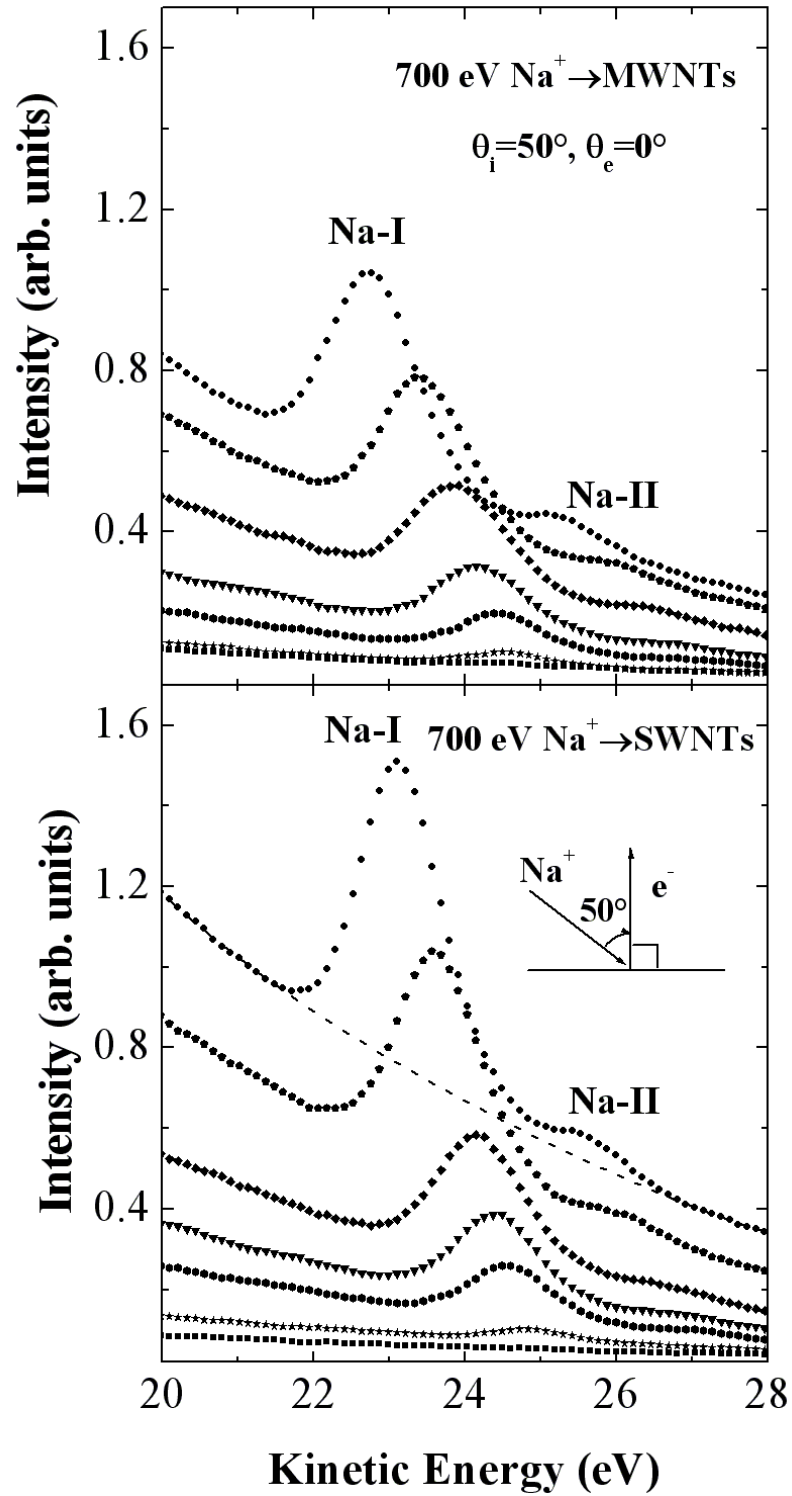


Fig. 4.1.1 Curve delle distribuzioni in energia degli elettroni emessi da nanotubi a multipla parete (MWNTs, pannello superiore) e singola parete (SWNTs, pannello inferiore) sotto l'irradiazione di un fascio di 700 eV di ioni Na⁺ [64].

Gli spettri di Fig. 4.1.1 mostrano inoltre che le righe di transizione atomica aumentano in intensità e si spostano rigidamente ad energie più basse quando i nanotubi sono esposti all'irradiazione continua, fino a quando si verifica la saturazione. Essa è evidenziata dal fatto che l'intensità e la posizione di tali strutture non varia.

Lo spostamento dei picchi è determinato dalla diminuzione della funzione lavoro del campione dovuta all'impiantazione di sodio [68]. Infatti, i livelli elettronici di un atomo libero sono riferiti al livello di vuoto (a differenza degli atomi in un solido) e l'energia cinetica dell'elettrone emesso, riferita al livello di vuoto del campione, è una costante (E_0). Come mostrato nella parte superiore della Fig. 4.1.2, questi elettroni sono accelerati verso l'analizzatore della quantità $\Phi_S - \Phi_A$, la differenza delle funzioni lavoro del campione e dell'analizzatore, cosicché l'energia degli elettroni emessi misurata dall'analizzatore vale $E_k = E_0 + (\Phi_S - \Phi_A) + \Phi_A = E_0 + \Phi_S$ [65]. Perciò, la variazione in Φ_S causerà un cambiamento nell'energia cinetica misurata E_k . Inoltre, a causa del tempo di vita breve degli stati autoionizzanti, la diseccitazione si verifica piuttosto vicino alla superficie, così la posizione misurata del picco sarà influenzata dalla funzione lavoro media di una regione di superficie macroscopicamente limitata (estensione laterale di qualche nm) [66]. Le inhomogeneità del potenziale elettrostatico locale, causate per esempio dalla presenza di impurità, causeranno un allargamento delle linee spettroscopiche [65]. Tale situazione viene riportata nella rappresentazione schematica mostrata nella parte inferiore della Fig. 4.1.2.

Per ottenere un'informazione più dettagliata noi sottraiamo agli spettri di Fig. 4.1.1 un background di elettroni secondari e fittiamo i picchi risultanti con delle curve gaussiane. I risultati di ΔE_k in funzione di D , la dose di ioni

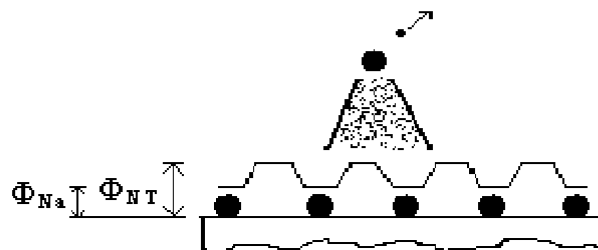
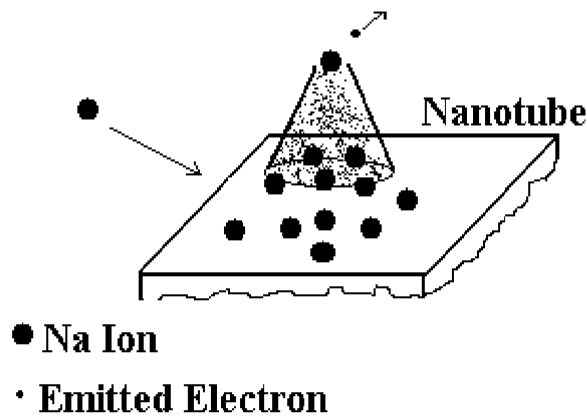
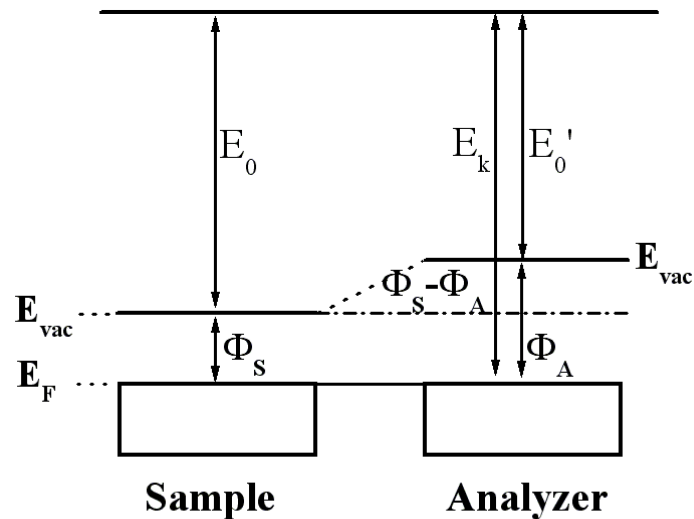


Fig. 4.1.2 *Diagramma dei livelli energetici che spiega la relazione tra l'energia cinetica degli elettroni rilevati e la funzione lavoro del campione (pannello superiore). Semplice schema indicante che il potenziale elettrostatico visto dagli elettroni emessi è una media su una regione del campione molto piccola, e la presenza delle impurità sulla superficie può causare un allargamento delle linee spettrali (pannello inferiore) [64].*

Na^+ , per Na-I sono plottati nel pannello superiore della Fig. 4.1.3 per entrambi i campioni di nanotubi a singola e multipla parete. ΔE_k è valutata rispetto alla posizione del picco nel primo spettro in cui era visibile. La diminuzione di Φ_S suggerisce un trasferimento di carica dagli atomi di sodio ai nanotubi e la formazione di un layer di dipoli superficiale [66,67]. Le larghezze a metà altezza FWHM del picco Na-I sono graficate nel secondo pannello della Fig. 4.1.3. Come si può osservare, per entrambi i campioni, le larghezze prima aumentano raggiungendo un massimo, poi diminuiscono e si livellano ad alte dosi. Questo riflette l'iniziale aumento dell'inomogeneità del potenziale elettrostatico superficiale locale e la seguente evoluzione graduale verso una distribuzione più uniforme di atomi di sodio impiantati sulla superficie. La stretta correlazione tra la larghezza dei picchi con il cambiamento della funzione lavoro locale del campione è evidenziata dal fatto che le larghezze raggiungono i loro valori massimi alla stessa Φ e la seguente riduzione più lenta in ΔE_k è accompagnata da una simultanea riduzione nelle larghezze FWHM. Quando la concentrazione degli atomi di sodio impiantati aumenta, gli eventi di collisione Na-Na e la conseguente eccitazione del sodio aumentano. Nel pannello inferiore di Fig. 4.1.3 presentiamo le intensità del picco di autoionizzazione del sodio $I_{\text{Na-I}}$ in funzione della dose D . Esse sono state ottenute integrando le gaussiane usate per riprodurre i picchi dopo la sottrazione del background. Le aree dei picchi così ottenute sono determinate con un'incertezza del 30% circa, valutata variando la funzione che rappresenta il background e le regioni a destra e sinistra dei picchi di autoionizzazione cui la procedura di sottrazione è applicata.

Si può osservare che, per entrambi i campioni, l'intensità aumenta rapidamente nella fase iniziale dell'irradiazione e poi gradualmente raggiunge il suo valore di saturazione.

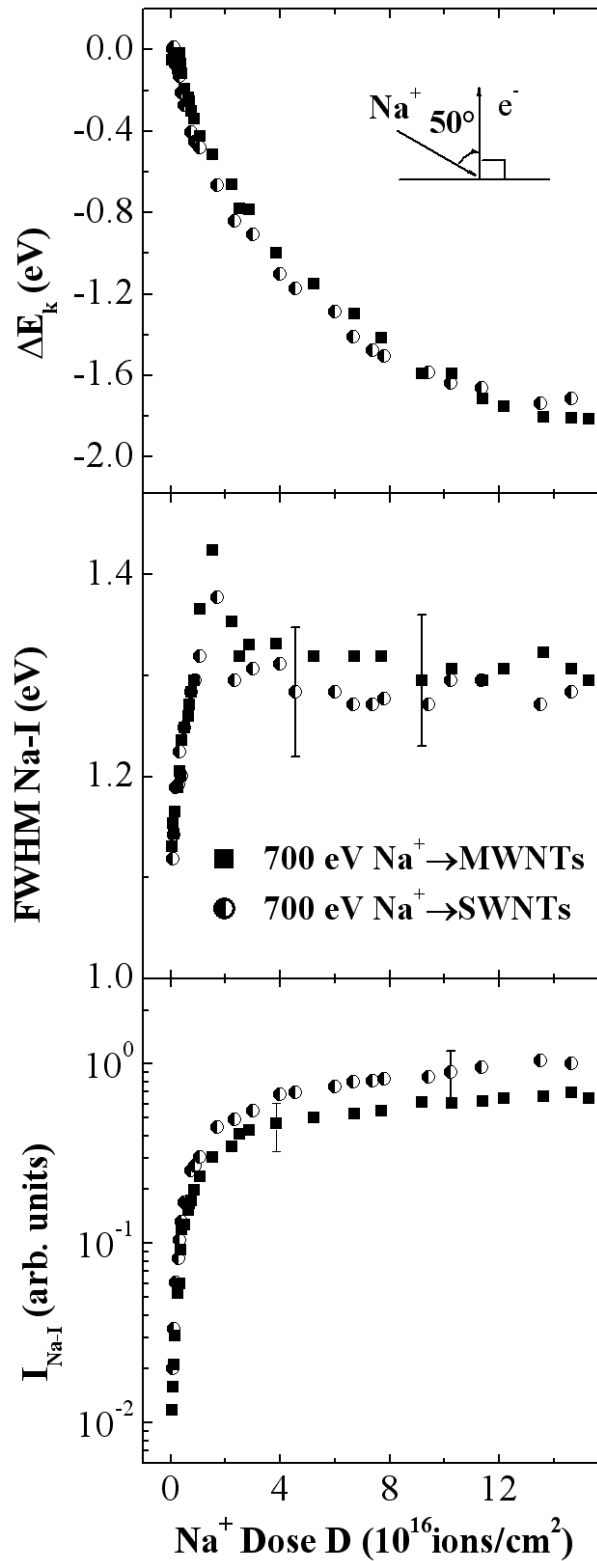


Fig. 4.1.3 Shift energetico ΔE_k , larghezze, e intensità del picco di autoionizzazione Na-I in funzione della dose di ioni Na^+ Φ per i nanotubi irradiati da 700 eV Na^+ [64].

Per confronto, noi riportiamo in Fig. 4.1.4 l'intensità del picco Na-I per l'irradiazione di 700 eV di ioni Na^+ su un campione di grafite amorfo. In modo sorprendente, ai ricoprimenti caratteristici della saturazione, $I_{\text{Na-I}}$ nei nanotubi è circa un ordine di grandezza più grande che nella grafite. Questo risultato sottolinea l'abilità delle nanostrutture ad accettare atomi alcalini. Abbiamo irradiato anche i campioni di nanotubo con ioni Na^+ a bassa energia e gli spettri mostrati in Fig. 4.1.5 presentano caratteristiche molto simili a quelle della Fig. 4.1.1. I risultati delle nostre analisi sono mostrati nella Fig. 4.1.6 per un'energia del fascio primario di ioni Na^+ incidenti pari a 300 eV. È interessante notare come lo shift in energia ΔE_k e l'intensità di saturazione del picco Na-I siano significativamente maggiori per i campioni a multipla parete rispetto a quelli a singola, indicando una più grande concentrazione di dopante ottenibile sulla superficie. Tutto ciò è piuttosto differente dal caso in cui l'energia primaria era 700 eV, discussa sopra, quando entrambi i campioni si comportavano in maniera simile.

È interessante confrontare questi risultati con il caso di deposizione di atomi di sodio sui campioni di nanotubo a multipla parete attraverso l'evaporazione da getter a temperatura ambiente. La concentrazione massima in superficie di atomi di sodio che abbiamo intercalato è circa la metà di quella che abbiamo ottenuto attraverso l'impiantazione ionica all'energia di 300 eV. Questo è evidenziato in esperimenti di AES (Auger-Electron-Spectroscopy) dalla più intensa emissione di elettroni Auger dalla riga del sodio KLL relativa al ricoprimento di saturazione come indicato nel pannello superiore della Fig. 4.1.7. Tuttavia lo spettro acquisito usando un fascio di ioni Na^+ incidenti ad un'energia di 300 eV, subito dopo la deposizione, mostra l'assenza di segnali dovuti a decadimento per autoionizzazione dei proiettili incidenti, suggerendo in tal caso una

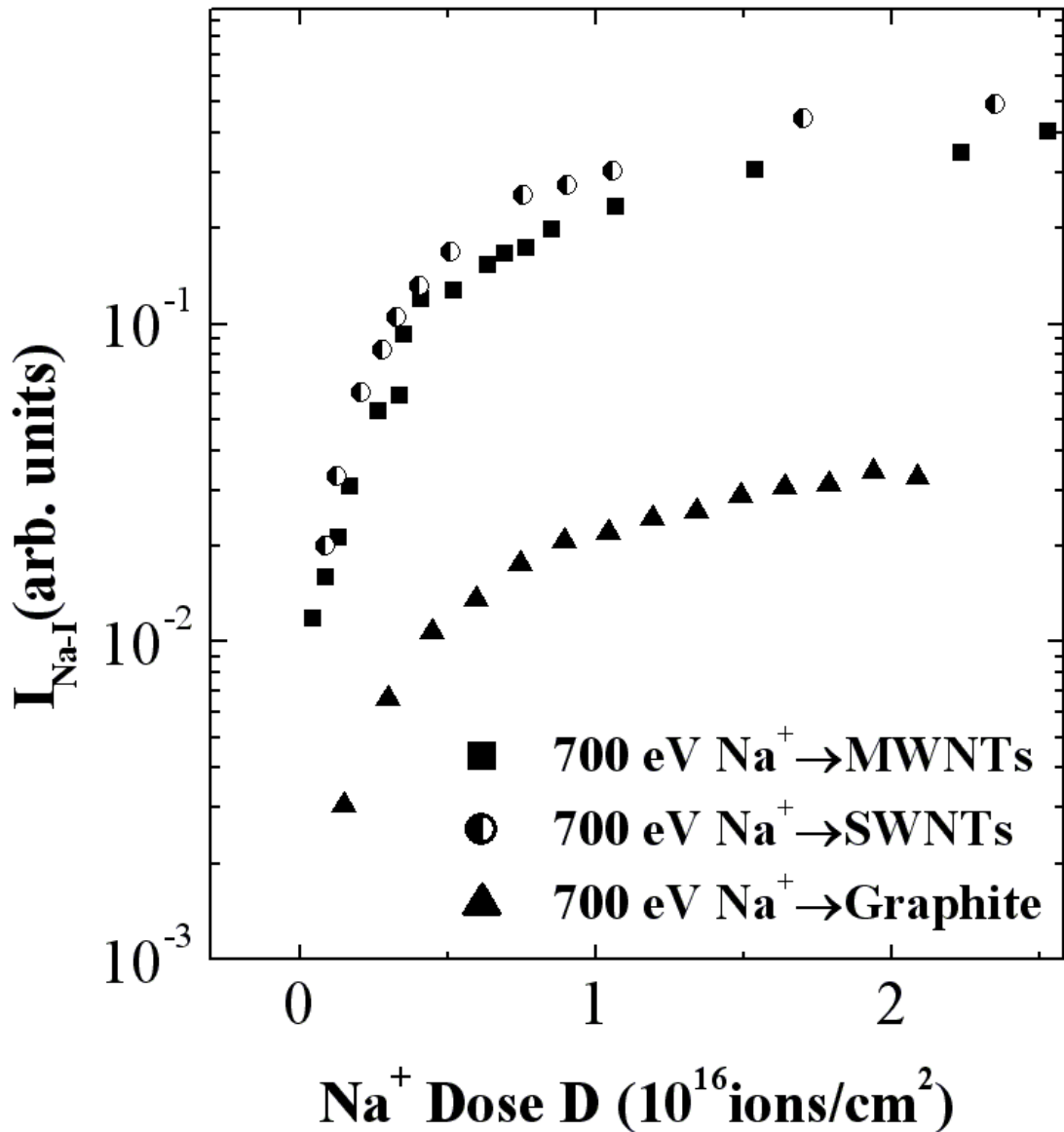


Fig. 4.1.4 *Paragone tra le intensità del picco Na-I per l'irradiazione di 700 eV di ioni Na⁺ su un campione di grafite amorfo sui nanotubi a singola e multipla parete. Tali intensità sono state ottenute interando le gaussiane utilizzate per riprodurre i picchi di autoionizzazione dopo la sottrazione di un background di elettroni secondari[64].*

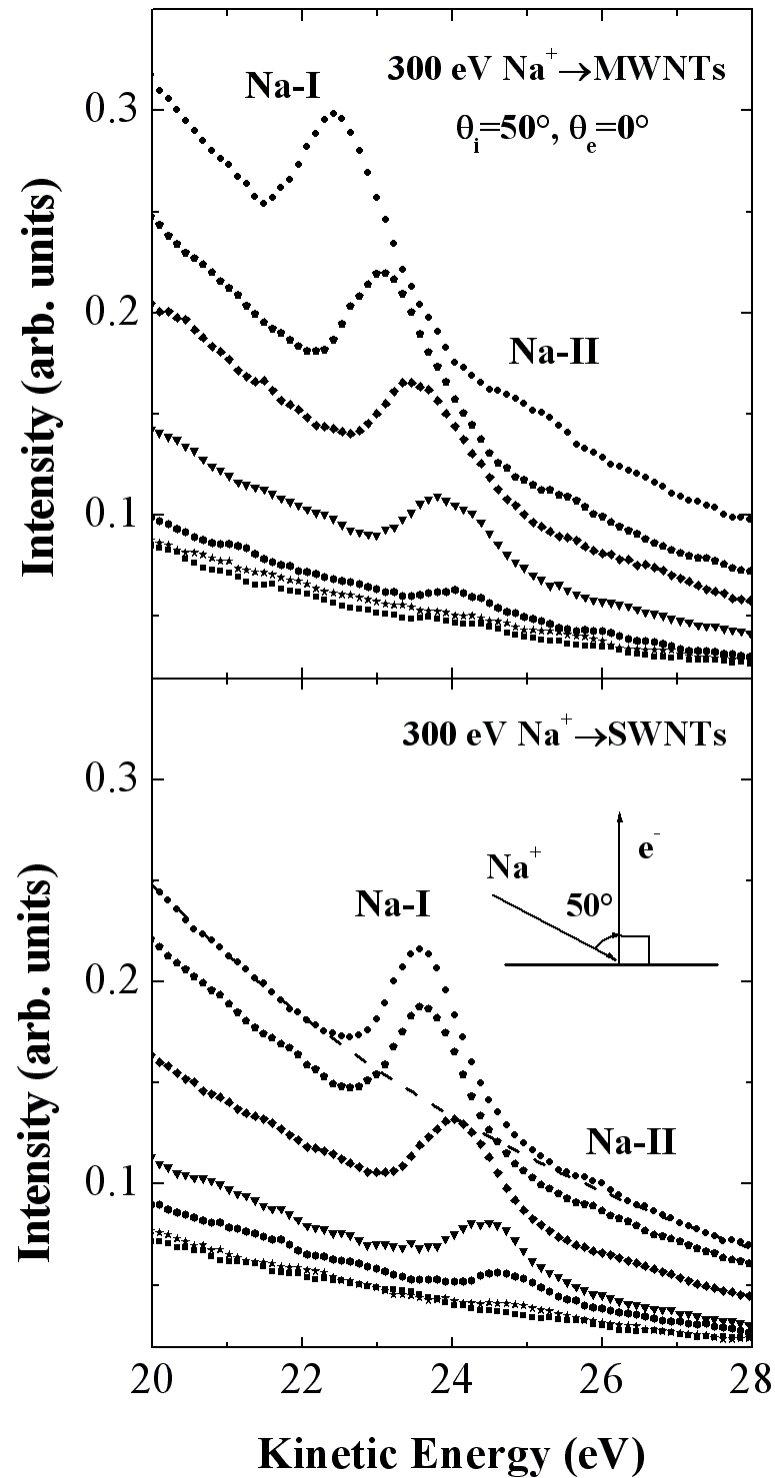


Fig. 4.1.5 Curve delle distribuzioni in energia degli elettroni emessi da nanotubi a multipla parete (MWNTs, pannello superiore) e singola parete (SWNTs) sotto l'irradiazione di un fascio di 300 eV di ioni Na^+ .

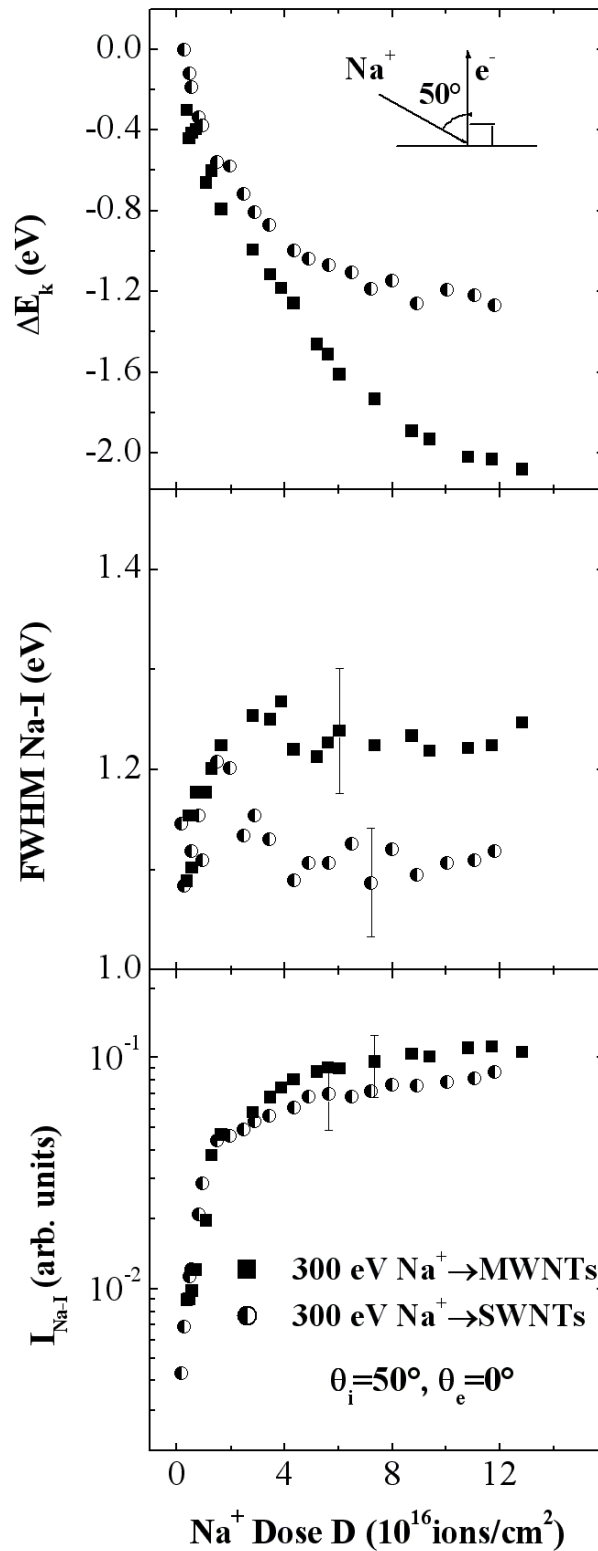


Fig. 4.1.6 Shift energetico ΔE_k , larghezze, e intensità del picco di autoionizzazione Na-I in funzione della dose di ioni Na^+ Φ per i nanotubi irradiati da 300 eV Na^+ [64].

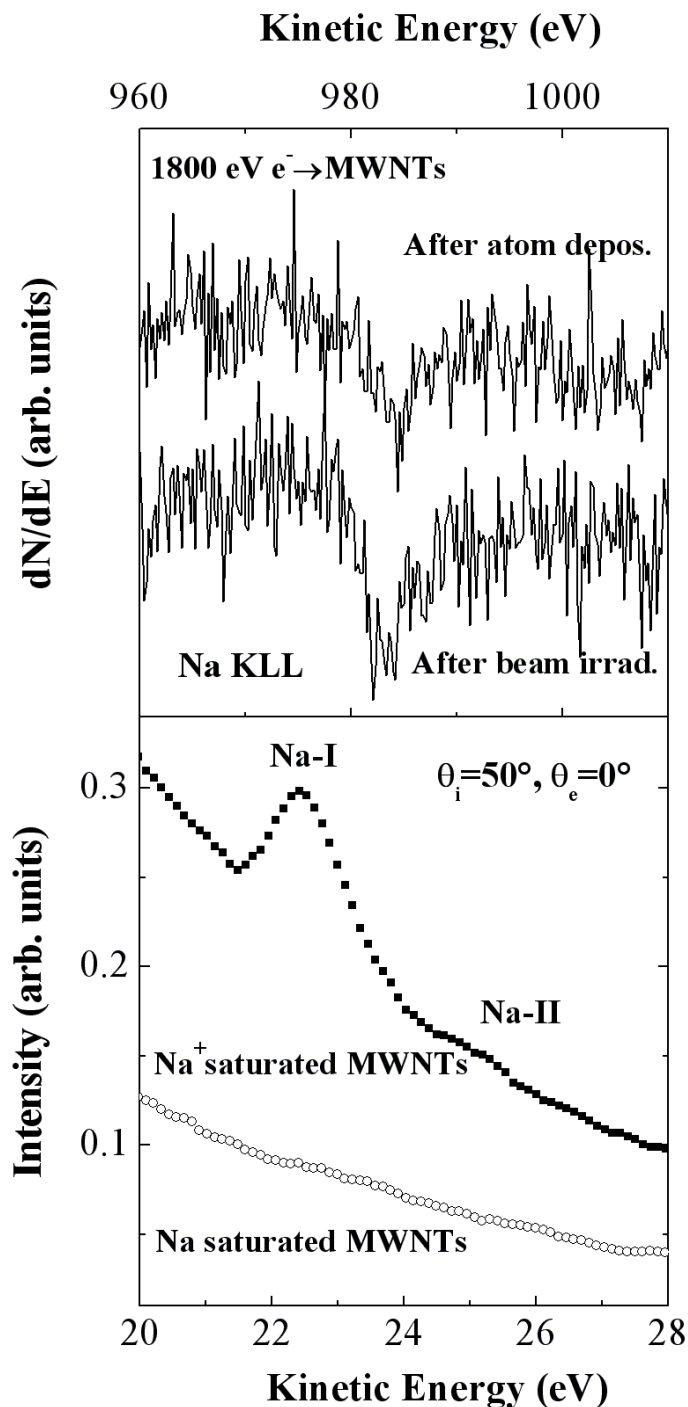


Fig. 4.1.7 Pannello superiore: Spettri di emissione di elettroni Auger della riga KLL del sodio per campioni MWNTs dopo deposizione di atomi di sodio e dopo l'irradiazione di 300 eV di ioni Na⁺. Pannello inferiore: Spettri degli elettroni emessi per autoionizzazione durante 300 eV di irradiazione di ioni Na⁺ su MWNTs saturi di Na⁺ e di atomi Na [64].

presenza trascurabile di atomi di sodio sulla superficie, in forte contrasto con i risultati che provengono dall'irradiazione ionica evidenziati nel pannello inferiore della Fig. 4.1.7.

I nostri risultati sono in accordo con studi precedenti relativi all'intercalazione di metalli alcalini nei nanotubi di carbonio che facevano uso di spettroscopie di diffrazione elettronica, microscopia elettronica di trasmissione e spettroscopia Raman che suggerivano come la maggior parte degli atomi alcalini non si depositi efficientemente alla superficie e diffonda velocemente nel bulk [58-62].

4.2 Caratterizzazione dei nanotubi a singola e multipla parete dopo il bombardamento ionico mediante varie spettroscopie elettroniche.

Le Fig. 4.2.1 e 4.2.2 mostrano gli spettri di emissione degli elettroni Auger dalla riga KLL del sodio da campioni di nanotubo a singola e multipla parete subito dopo l'irradiazione con il fascio di ioni Na^+ alle energie di 700 eV e 300 eV rispettivamente. Inoltre tali figure riportano l'evoluzione degli spettri in seguito a due cicli di riscaldamento alle temperature di 700 K e 1000 K per una durata temporale pari a 30 minuti. Le curve di energia sperimentali sono state indotte da un fascio primario di elettroni all'energia di 1800 eV nella geometria angolare quasi speculare $\theta_i=55^\circ$, $\theta_e=60^\circ$.

La sequenza di tali spettri evidenzia come già dopo il primo ciclo di riscaldamento alla temperatura più bassa la riga Auger KLL del sodio, chiaramente discernibile negli spettri dopo l'irradiazione ionica, non sia più osservabile, indicando pertanto la rimozione completa di tale dopante.

In Fig. 4.2.3 riportiamo spettri EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) effettuati sui nanotubi a singola parete con un fascio primario di elettroni all'energia di 400 eV nella geometria angolare $\theta_i=55^\circ$, $\theta_e=60^\circ$. Tali spettri sono stati normalizzati all'intensità del picco elastico. L'utilizzo di tale spettroscopia consente di valutare il grado di danneggiamento prodotto dall'irradiazione ionica nei campioni di nanotubo, attraverso l'osservazione dei cambiamenti nella struttura plasmonica π , come ampiamente dimostrato nei vari esperimenti EELS riportati in letteratura [69-71].

Nella parte inferiore della figura riportiamo lo spettro EELS effettuato sui nanotubi puliti, dopo il riscaldamento effettuato alla temperatura di 1500 K. Tale spettro mostra due strutture, una più stretta all'energia di 6.1 eV e una più larga all'energia di 25 eV assegnate ai plasmoni π e $\sigma+\pi$ rispettivamente [72].

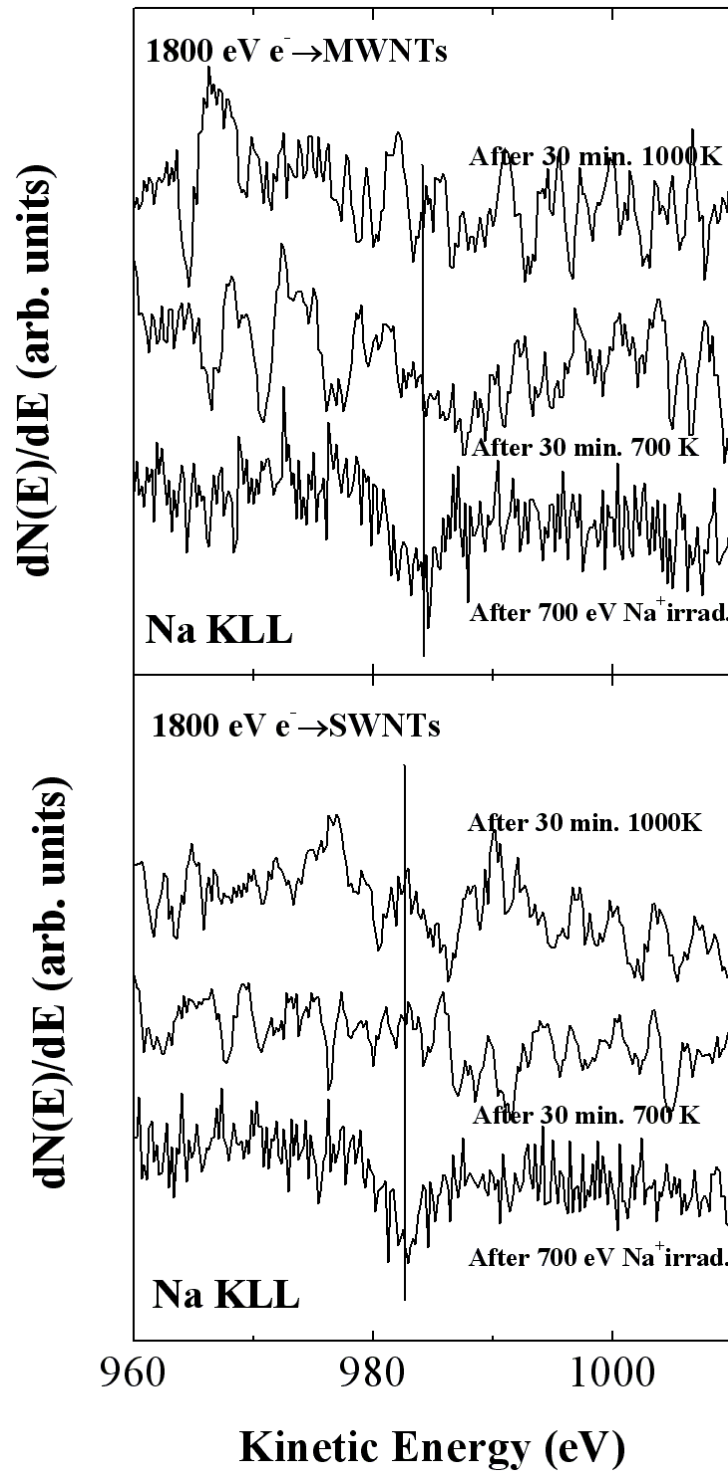


Fig. 4.2.1 Spettri di emissione di elettroni Auger della riga KLL del sodio per campioni MWNTs (pannello superiore) e SWNTs (pannello inferiore) dopo l'irradiazione con un fascio di 700 eV di ioni Na⁺ e dopo cicli riscaldamento alle temperature di 700 K e 1000 K.

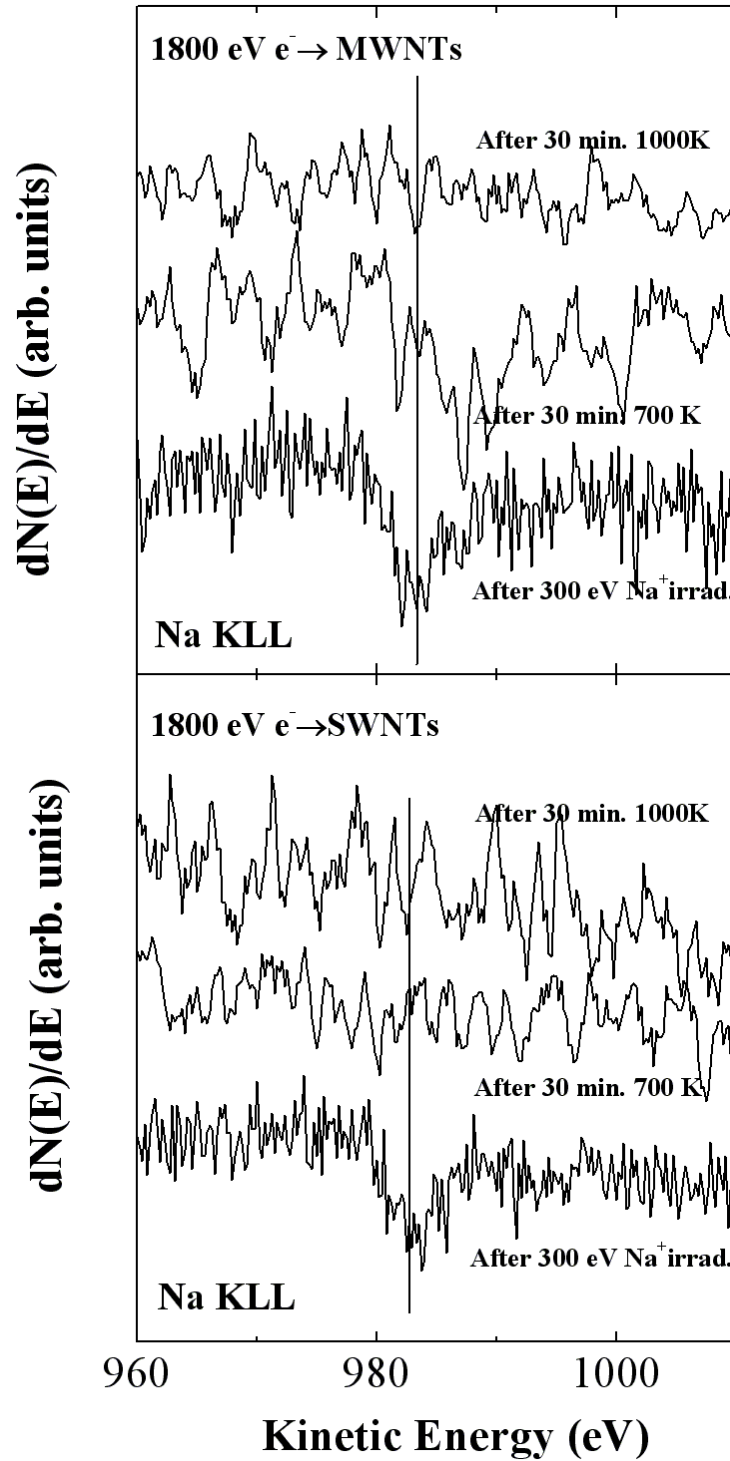


Fig. 4.2.2 Spettri di emissione di elettroni Auger della riga KLL del sodio per campioni MWNTs (pannello superiore) e SWNTs (pannello inferiore) dopo l'irradiazione con un fascio di 300 eV di ioni Na⁺ e dopo cicli riscaldamento alle temperature di 700 K e 1000 K.

Lo spettro successivo a questo è stato effettuato sul campione subito dopo l'irradiazione con i proiettili di sodio all'energia di 700 eV. In esso si può chiaramente osservare come il picco relativo all'eccitazione plasmonica π sia drasticamente ridotto in intensità; inoltre si può notare come l'energia della struttura plasmonica sia diminuita rispetto al valore iniziale (indicato con una linea) e come la sua larghezza sia debolmente aumentata. Tali osservazioni sono consistenti con quanto riportato in esperimenti di irradiazione di nanotubi a singola e multipla parete e di grafite con ioni Ar^+ [68-70]. Gli spettri EELS effettuati sul campione dopo i cicli di riscaldamento alle temperature di 700 K e 1000 K mostrano invece come l'intensità e posizione del plasmon π siano parzialmente recuperate.

I risultati EELS si accordano bene con le misure che abbiamo eseguito facendo uso della spettroscopia UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) con una sorgente di He I all'energia $h\nu=21.2$ eV, mostrate in Fig. 4.2.4. In essa riportiamo lo spettro della banda di valenza del nanotubo a singola parete pulito, che evidenzia l'esistenza di tre strutture (indicate con delle linee) alle energie di 3 eV, 5.5 eV e 8 eV assegnate rispettivamente a stati $2p-\pi$ e $2p-\sigma$ [73]. Lo spettro acquisito dopo il bombardamento di ioni sodio presenta principalmente una diminuzione del segnale di emissione degli stati $2p-\pi$ che viene in parte recuperata dopo i cicli di riscaldamento. Perciò, noi attribuiamo i cambiamenti che abbiamo osservato negli spettri delle Fig. 4.2.3 e Fig. 4.2.4 essenzialmente ai difetti e al disordine introdotti dal bombardamento ionico e alla parziale ricostruzione della struttura del nanotubo successiva al riscaldamento.

In conclusione abbiamo mostrato come l'impiantazione con un fascio ionico a bassa energia dia luogo ad una più alta concentrazione di sodio nei nanotubi di carbonio rispetto alla comune intercalazione dei metalli

alcalini.e fornisca un differente profilo di distribuzione spaziale delle specie dopanti.

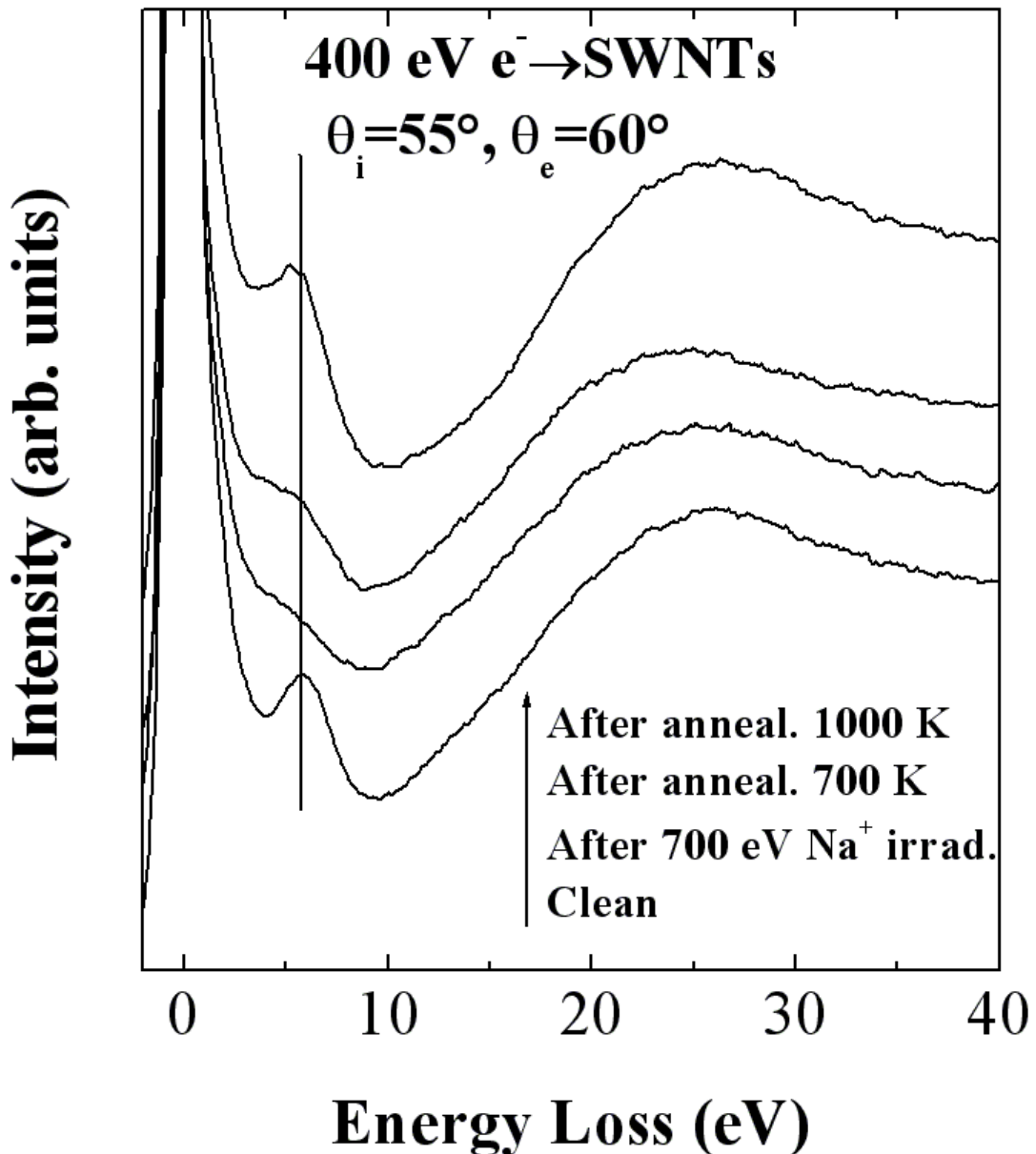


Fig. 4.2.3 Sequenza di spettri EELS eseguiti su nanotubi a singola parete puliti, dopo l'irradiazione con un fascio di ioni Na⁺ all'energia di 700 eV e dopo cicli di riscaldamento alle temperature di 700 K e 1000 K. Tali spettri sono stati normalizzati all'energia del picco elastico e traslati verticalmente arbitrariamente al fine di rendere più evidenti le modifiche indotte nella struttura plasmonica π .

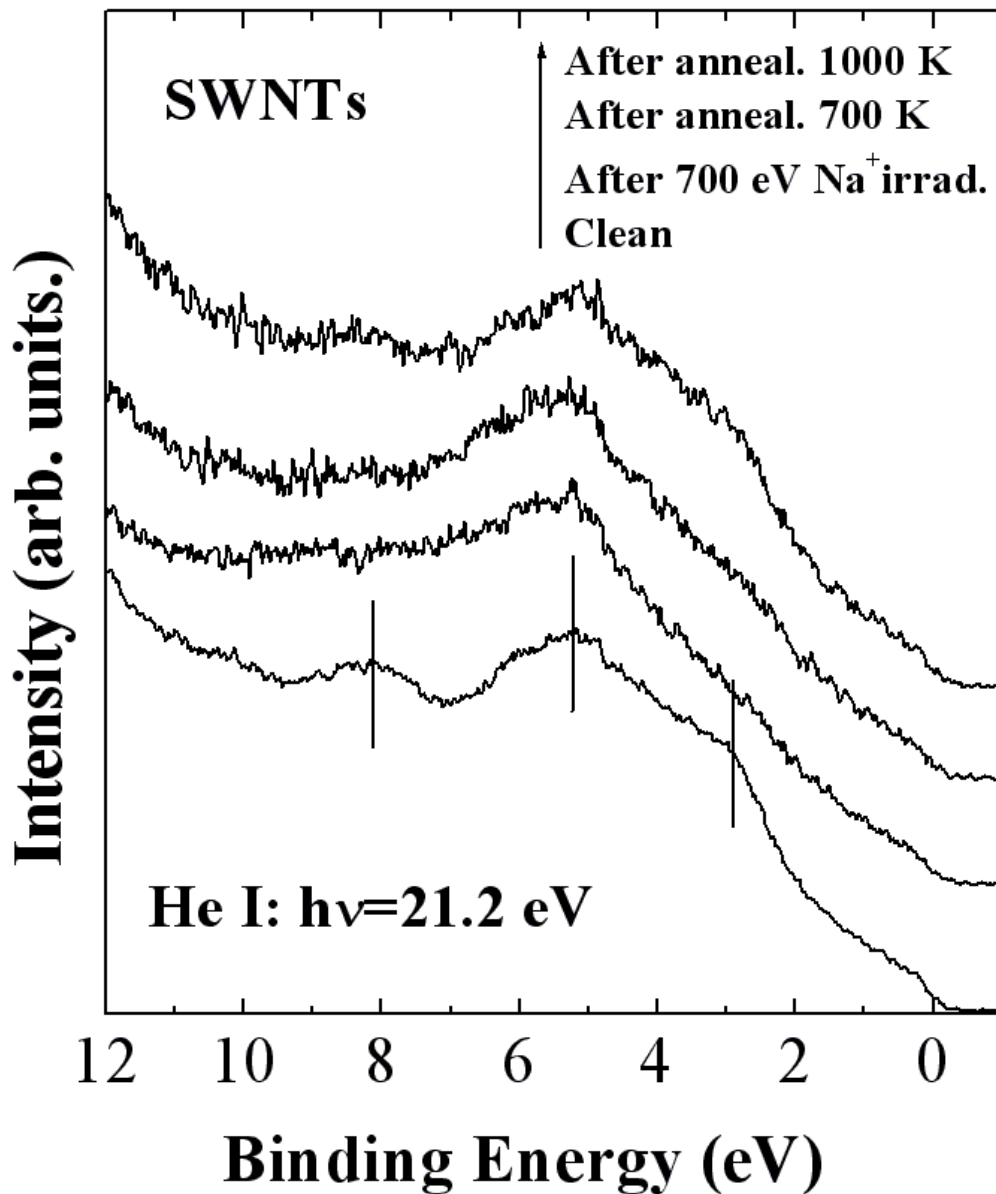


Fig. 4.2.4 Spettri di fotoemissione della banda di valenza eseguiti su nanotubi a singola parete puliti, dopo il bombardamento con un fascio di ioni Na^+ all'energia di 700 eV e dopo i cicli di riscaldamento alle temperature di 700 K e 1000 K. Tali spettri sono stati traslati verticalmente arbitrariamente allo scopo di rendere più evidenti le modifiche indotte negli stati $2p-\pi$.

Capitolo 5

Studio degli effetti della nuvola elettronica (e-cloud effect) negli acceleratori di particelle

La radiazione di sincrotrone emessa (SR, Synchrotron Radiation) negli acceleratori di particelle da fasci intensi e carichi positivamente può dare luogo a fenomeni di instabilità del fascio. La sua potenza irradiata induce un riscaldamento [74] che porta al desorbimento di gas dalle pareti del sistema da vuoto (o direttamente attraverso l'emissione di fotoni o mediato da elettroni [75,76]) e alla generazione di fotoelettroni che possono essere accelerati verso le pareti opposte dalla carica positiva del fascio [77]. La presenza di questa nuvola elettronica nel tubo da vuoto (Electron Cloud, EC) può generare il "multipacting" elettronico [78]. Quest'ultimo effetto risonante è dovuto all'oscillazione della nuvola di elettroni secondari in fase con il fascio tra le pareti opposte della camera da vuoto. Se in aggiunta, lo yield degli elettroni secondari è più grande dell'unità, la popolazione elettronica cresce rapidamente portando a un'alta densità di nuvola elettronica in un breve tempo. Questi fenomeni possono causare instabilità del fascio e aumenti di pressione e temperatura indesiderati, e quindi devono essere presi in considerazione nella costruzione di una macchina criogenica come LHC (Large Hadron Collider).

E' stato sperimentalmente osservato [79-81] che tale yield, che è uno dei parametri fondamentali nel determinare l'efficienza di una superficie a indurre e sostenere il multipacting, diminuisce con il bombardamento elettronico (scrubbing). Inoltre, i dati sperimentali e le simulazioni al computer [79] dimostrano chiaramente come gli elettroni riflessi elasticamente costituiscono buona parte dello yield per basse energie degli

elettroni incidenti, poiché la probabilità di riflessione raggiunge l'unità nel limite di energia incidente prossima a zero.

Le simulazioni relative agli effetti di nuvola elettronica richiedono una più dettagliata conoscenza degli spettri di emissione di elettroni e degli Yield in funzione degli angoli di incidenza del fascio e di emissione degli elettroni. La teoria predice che gli elettroni secondari veri (SE) varino seguendo una legge di tipo coseno in funzione dell'angolo di emissione [82], mentre la loro intensità aumenti in funzione dell'angolo di incidenza secondo la legge $(\cos \theta_i)^{-n}$ [82,83]. Inoltre, nelle attuali simulazioni relative all'effetto di nuvola elettronica si assume che la distribuzione angolare sia uguale per tutti gli elettroni che determinano lo yield. Questa assunzione non è stata verificata sperimentalmente e l'unico studio che si occupa di questo argomento [80] riporta distribuzioni angolari sperimentali senza separare il contributo degli elettroni secondari da quelli riflessi elasticamente. E' stato mostrato che piccole variazioni dei parametri possono avere un grande effetto sulle simulazioni della nuvola elettronica (codici ECE) [74]. Lo scopo del nostro lavoro sarà quello di verificare l'ipotesi di uguali distribuzioni angolari per tutti gli elettroni emessi o, in caso contrario, proporre differenti parametrizzazioni delle distribuzioni angolari che potranno essere inserite nei codici ECE. Gli studi che finora abbiamo condotto e che in breve discuteremo [84], sono stati effettuati su un campione di rame (libero da ossigeno) che non è rappresentativo del rame preparato industrialmente del quale è costituito LHC. Tuttavia tali studi possono fornire risultati che possono essere estrapolati per il caso reale del LHC, poiché il materiale usato per la costruzione di tale acceleratore è simile al nostro per quanto concerne la rugosità e la pulizia.

5.1 Distribuzione angolare dell'emissione di elettroni secondari da superfici di rame indotta da fasci di elettroni a bassa energia.

In Fig. 5.1.1 riportiamo le curve delle distribuzioni in energia degli elettroni emessi da una superficie di rame bombardata da un fascio elettronico all'energia di 8 eV, in funzione dell'angolo di incidenza θ_i per un fissato angolo di osservazione θ_o , entrambi misurati rispetto alla normale alla superficie del campione. Gli spettri sono corretti per la trasmissione dell'analizzatore e sono normalizzati alla corrente del fascio elettronico.

Gli elettroni emessi da una superficie come conseguenza del bombardamento elettronico sono classificati in tre componenti [82,83]: (i) elettroni elastici o riflessi (EE, Elastic Electrons), cioè la porzione di fascio scatterata alla stessa energia incidente, (ii) elettroni rediffusi (RE, Rediffused Electrons), gli elettroni che penetrano nel materiale, sono scatterati da uno o più atomi e sono riflessi ad un'energia inferiore, (iii) elettroni secondari veri (SE, Secondary Electrons), cioè elettroni a bassa energia che hanno interagito in maniera più complicata nel materiale. Consideriamo in questo caso tutti gli elettroni emessi da zero fino all'onset del picco elastico come elettroni secondari veri, mentre l'integrale di tale picco fornisce la quantità degli elettroni riflessi elasticamente [79]. Si può chiaramente osservare come l'intensità totale degli spettri aumenti con il crescere dell'angolo di incidenza.

In Fig. 5.1.2, e Fig. 5.1.3 riportiamo le intensità dei vari contributi allo yield totale (Yield, SE, RE e EE) in funzione dell'angolo di incidenza per le energie di 8 eV e 200 eV, opportunamente riscalate.

Nel caso dell'energia incidente di 200 eV il contributo a SE è dato da tutti gli elettroni emessi tra 0 fino a 50 eV [82,83], mentre l'emissione di

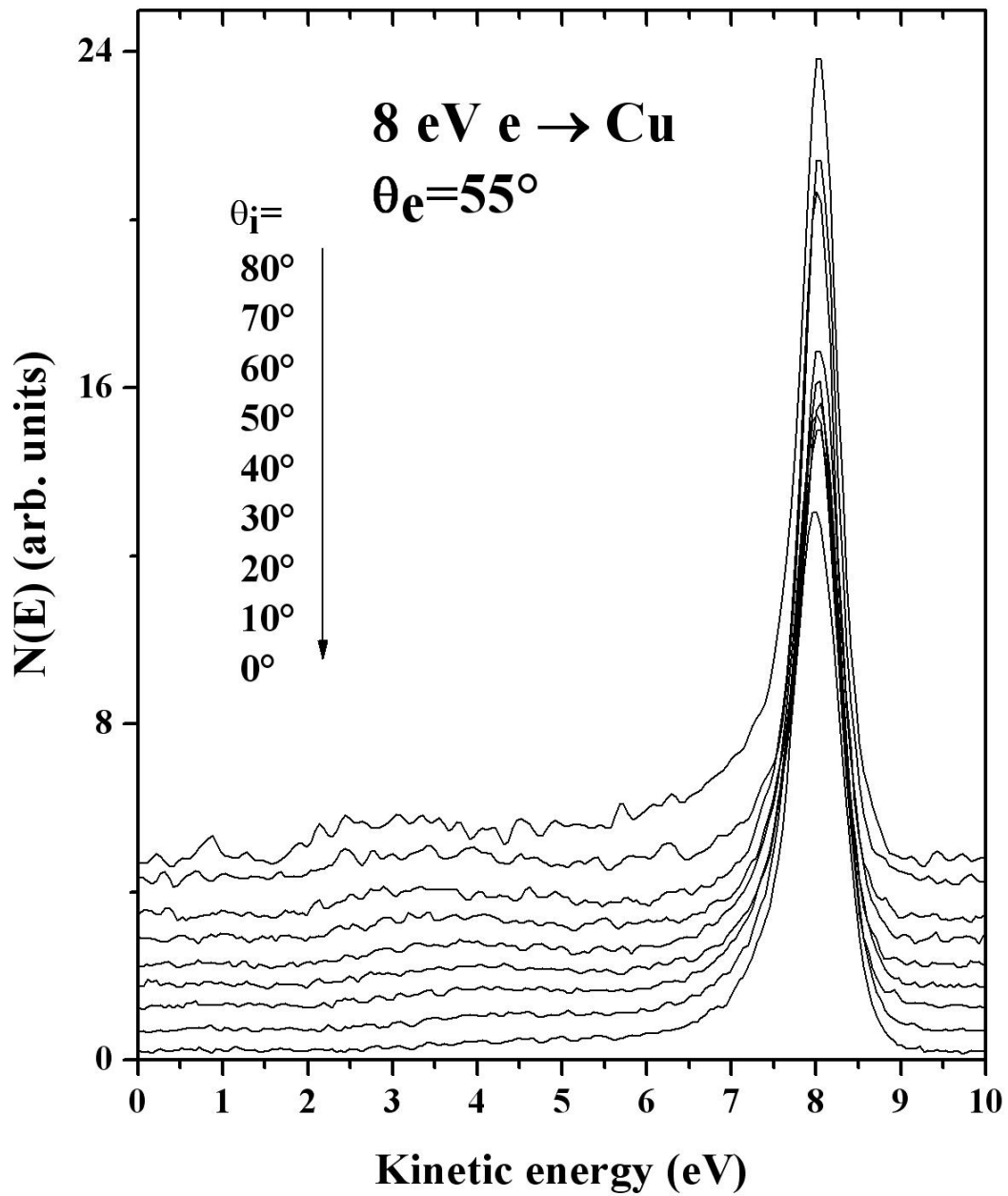


Fig. 5.1.1 *Curve delle distribuzioni in energia degli elettroni emessi da una superficie di rame bombardata da un fascio elettronico all'energia di 8 eV, in funzione dell'angolo di incidenza per un angolo di emissione $\theta_e = 55^\circ$. Gli spettri sono traslati verticalmente per chiarezza [84].*

elettroni tra 50 eV e l'onset del picco elastico viene considerato come il contributo dovuto agli elettroni rediffusi. Le intensità mostrate nelle Fig. 5.1.2, 5.1.3 sono state interpolate con la seguente funzione [82]: $p_1[1+p_2(1-\cos\theta)^{p_3}]$, dove p_1 , p_2 , p_3 sono dei parametri.

Possiamo chiaramente osservare come l'intensità degli elettroni SE cresca seguendo la legge $(\cos\theta)^{-n}$, e questo comportamento è lo stesso quando l'energia incidente è pari a 200 eV (non mostrato). Si ottiene infatti un valore per l'esponente della funzione coseno pari a $n=1$, come ci si aspetta per materiali con circa $Z=30$ [83]. Tale andamento costituisce una proprietà generale che è valida anche per i materiali che costituiscono l'acceleratore LHC. L'osservata crescita dell'intensità degli elettroni SE con l'aumentare dell'angolo di incidenza si spiega considerando la piccola profondità di fuga degli elettroni secondari: a piccoli angoli di incidenza, il fascio elettronico può penetrare più in profondità e gli elettroni eccitati all'interno nel loro cammino verso la superficie saranno più attenuati di quelli eccitati a minore profondità, accessibili a grandi angoli di incidenza.

Inoltre, la Fig. 5.1.2 mostra che l'intensità degli elettroni riflessi segue un andamento differente per basse e alte energie incidenti. Quando l'energia del fascio elettronico è pari a 200 eV, l'intensità dei riflessi aumenta con l'angolo di incidenza; invece quando l'energia è 8 eV l'intensità dipende debolmente dall'angolo di incidenza come rappresentato dal valore del parametro p_2 ($p_2 \approx 0.0013$), in accordo a quanto predetto per superfici rugose [81]. Questa differenza si evidenzia anche nel comportamento dello yield totale come mostrato in Fig. 5.1.3; infatti per l'energia incidente di 8 eV lo yield riflette l'andamento degli elettroni riflessi elasticamente, confermando l'importanza del picco elastico nello yield totale per basse energie degli elettroni incidenti [79]. Quando l'energia del fascio incidente

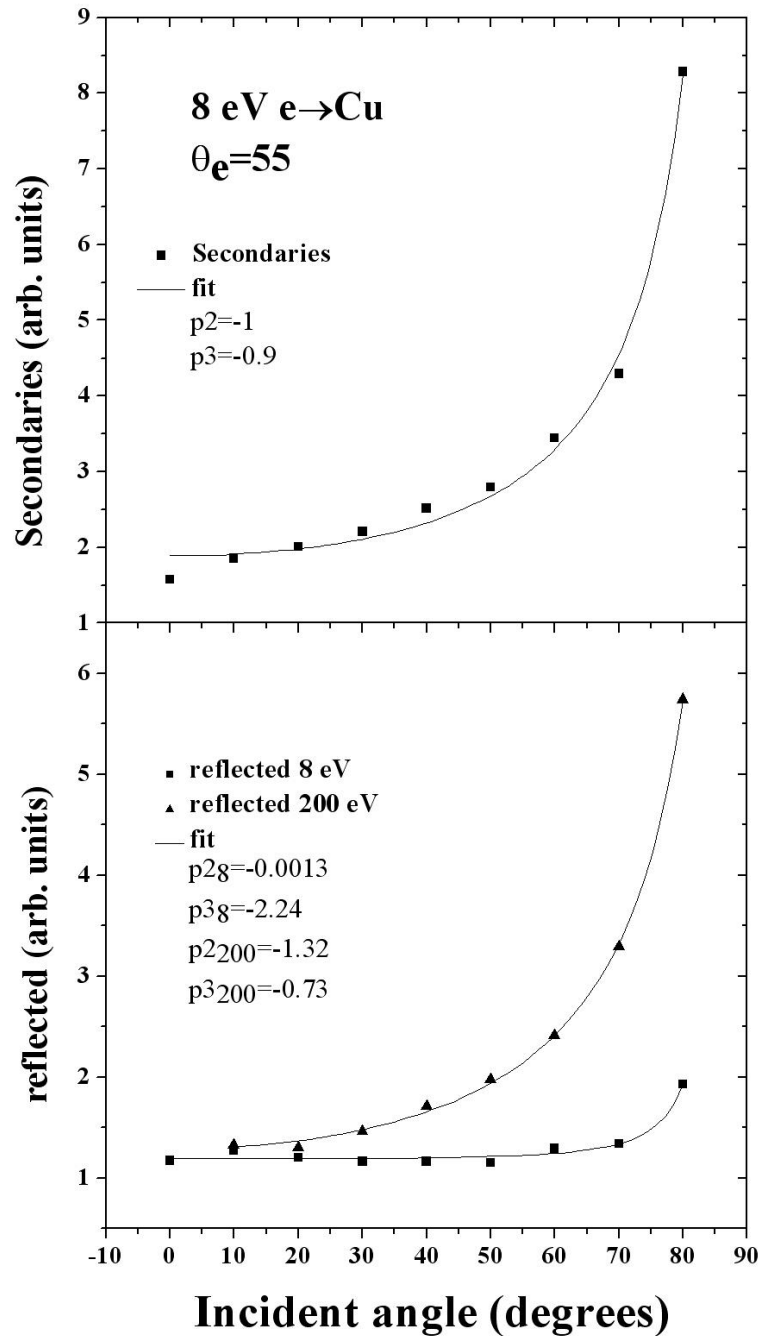


Fig. 5.1.2 Pannello superiore: Intensità degli elettroni secondari per elettroni a 8 eV incidenti su un campione di rame, in funzione dell'angolo di incidenza. Pannello inferiore: Intensità degli elettroni riflessi per 8 eV e 200 eV incidenti su una superficie di rame in funzione dell'angolo di incidenza (opportunamente riscalate)[84]. Le curve sono fittate con la funzione $p1[1+p2(1-\cos\theta^{p3})]$ [82].

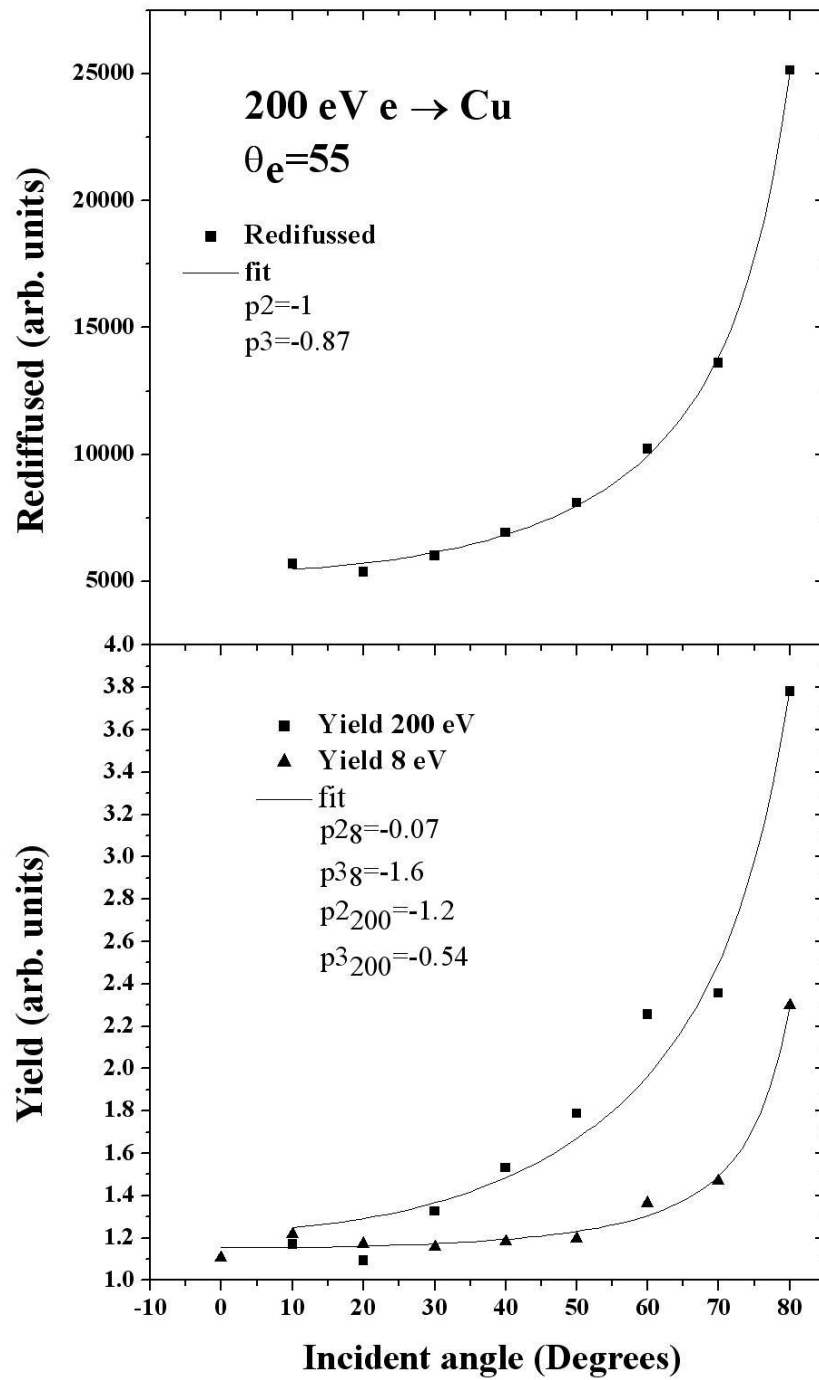


Fig. 5.1.3 Stesse rappresentazioni della Fig. 5.1.2 ma per lo Yield totale e per l'intensità degli elettroni rediffusi [84].

è pari a 200 eV, osserviamo che il maggior contributo allo yield è dato principalmente dagli elettroni secondari veri e dai rediffusi (Fig. 5.1.3).

Ricapitolando, abbiamo mostrato studi preliminari relativi all' emissione di elettroni secondari da superfici di rame bombardate da fasci di elettroni a basse energie. Tale studio mette in evidenza il differente comportamento dei contributi allo yield SEY (SE, RE e EE) in funzione dell'energia e dell'angolo di incidenza. I nostri risultati possono essere usati nelle simulazioni relative all'effetto della nuvola elettronica per analizzare in dettaglio il suo potenziale impatto nelle simulazioni ECE. Noi osserviamo che gli elettroni secondari crescono seguendo una legge $(\cos\theta_i)^{-n}$ ad alte e basse energie incidenti, mentre gli elettroni riflessi elasticamente risultano indipendenti dall'angolo di incidenza a bassa energia. Gli esperimenti ulteriori che condurremo saranno atti a studiare in maniera più approfondita la distribuzione angolare degli elettroni EE in funzione delle energie elettroniche incidenti, il loro contributo alle simulazioni e la loro dipendenza dalla temperatura e dal grado di pulizia del campione, impiegando però i materiali che sono utilizzati nel Large Hadron Collider.

Conclusioni

Questa tesi è stata incentrata sullo studio di alcuni fenomeni di emissione elettronica nella interazione di fasci ionici ed elettronici con superfici metalliche e campioni di nanotubi di carbonio.

A conclusione del lavoro vogliamo riassumere i principali risultati e delineare alcune conseguenze che potrebbero risultare importanti per investigazioni future.

I nostri esperimenti forniscono una dettagliata descrizione della complessità dell'emissione cinetica di elettroni da superfici di alluminio, stabilendo il ruolo di ciascun processo di emissione osservato negli spettri. I risultati indicano che processi di promozione elettronica, che portano all'eccitazione di atomi del bersaglio, giocano il ruolo dominante nell'emissione cinetica indotta da ioni lenti. Nel caso di proiettili di ioni Krypton, la promozione elettronica avviene in collisioni atomiche tra atomi del bersaglio rinculanti. Per proiettili Na^+ , un contributo significativo all'eccitazione dell'Alluminio deriva anche da collisioni asimmetriche che coinvolgono ioni proiettili che non sono stati neutralizzati nell'interazione con la superficie. Le nostre osservazioni implicano che: i) l'emissione cinetica è significativamente influenzata dallo stato di carica delle particelle incidenti al momento della collisione. Questo fatto va tenuto in conto nella scelta dei sistemi proiettile-bersaglio e appare in contrasto con la pratica diffusa di utilizzare proiettili neutri per studi di emissione cinetica, allo scopo di eliminare l'indesiderata emissione potenziale; ii) processi di trasferimento di carica, quando presenti, devono essere considerati nella discussione dell'intensità di emissione. I nostri esperimenti, inoltre, mostrano anche che questi processi possono determinare la formazione di specie ioniche emesse per sputtering dal

campione, un argomento a lungo discusso nella spettroscopia di massa di ioni secondari (SIMS); iii) La complessità del processo di emissione e la competizione tra differenti meccanismi di eccitazione in molti casi non può essere trascurata. Modelli teorici [17,20] hanno trascurato il ruolo della promozione elettronica, anche in casi in cui essa dovrebbe avvenire efficientemente, come nel caso di bombardamento con ioni Na^+ di superfici di Rutenio contaminate con l'adsorbimento di atomi di sodio. I nostri risultati suggeriscono che, a seconda della quantità di sodio depositata, la promozione elettronica possa svolgere un ruolo significativo anche in questo caso.

La spettroscopia degli elettroni emessi a seguito del decadimento degli stati autoionizzanti, creati per promozione elettronica nei proiettili di sodio, costituisce un utile strumento di caratterizzazione di materiali. In questa tesi, tale tecnica è stata applicata allo studio delle modificazioni indotte da bombardamento ionico su campioni di nanotubi di carbonio. I nostri esperimenti dimostrano come l'impiantazione con il fascio ionico a bassa energia dia luogo ad una più alta concentrazione di sodio nei nanotubi di carbonio rispetto alla comune intercalazione dei metalli alcalini e fornisca, inoltre, un differente profilo di distribuzione spaziale delle specie dopanti. Ci pare importante rimarcare il fatto che, a nostra conoscenza, questo è il primo lavoro nel quale le tecniche di spettroscopia elettronica indotta da ioni lenti sono applicate per lo studio di materiali nanostrutturati. I risultati dimostrano le potenzialità di tali tecniche spettroscopiche, aprendo la strada a tutta una serie di studi futuri, riguardanti i meccanismi di emissione elettronica, di neutralizzazione e di scambio di carica indotti dall'interazione di ioni lenti con tali materiali.

L'ultima parte dell'attività di dottorato è stata dedicata ad un problema di natura prettamente applicativa. Si è studiata l'emissione di elettroni da

materiali che vengono usati nella costruzione di acceleratori, allo scopo di ridurre i problemi di instabilità del fascio causati dalla presenza di una nuvola elettronica tra le pareti degli stessi. Tali studi sono stati effettuati relativamente all'emissione di elettroni secondari indotti da fasci di elettroni di bassa energia in funzione della geometria angolare. Noi osserviamo che gli elettroni secondari aumentano in intensità con l'angolo di incidenza seguendo una legge $(\cos\theta_i)^{-n}$ ad alte e basse energie incidenti, mentre gli elettroni di bassa energia riflessi elasticamente risultano indipendenti dall'angolo di incidenza. Questi risultati forniscono importanti parametri per le simulazioni al computer mediante le quali si studia l'effetto della nuvola elettronica. Ulteriori esperimenti saranno atti a studiare la distribuzione energetica degli elettroni emessi in funzione delle energie elettroniche incidenti e la dipendenza dell'intensità di emissione dalla temperatura e dal grado di pulizia del campione, utilizzando i materiali che costituiscono il Large Hadron Collider.

Bibliografia

- [1] R. A. Baragiola, in *Low Energy Ion-Surface Interactions* edited by J. W. Rabalais (Wiley, New York, 1994), (cap.4).
- [2] H. D. Hagstrum, in: N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland, C.W. White (Eds), *Inelastic Ion-Surface Collisions*, Academic Press, New York, 1977.
- [3] U.Fano, W. Lichten, *Phys. Rev. Lett.* 14, 627 (1965).
- [4] W.Litchen, *Phys. Rev.* 164, 131 (1967).
- [5] M.Barat, W. Lichten, *Phys. Rev. A* 6, 211 (1972).
- [6] M. Minniti, *Tesi di Laurea*, Università della Calabria (2005).
- [7] J. Lorincik, Z. Sroubrek, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 164-165, 633-640 (2000).
- [8] M. Commisso, M. Minniti, A. Sindona, A. Bonanno, A. Oliva, R. A. Baragiola, P. Riccardi, *Phys. Rev. B* 72, 165419 (2005).
- [9] R. A Baragiola C. Dukes, P. Riccardi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 182, 73-83 (2001).
- [10] S. Valeri, *Surf. Sci. Repts.* 17, 85 (1993).
- [11] R. A. Baragiola, E. V. Alonso, and H. J. L. Raiti, *Phys. Rev. A* 25, 1969 (1982).
- [12] N. Mandarino, P. Zoccali, A. Oliva, M. Camarca, A. Bonanno, F. Xu, *Phys. Rev. A* 48, 2828 (1993).
- [13] P. Riccardi, P. Barone, A. Bonanno, A. Oliva, R. A. Baragiola, *Phys. Rev. Lett.* 84, 378 (2000).
- [14] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Deerfield Beach, F1, USA edit VCH (1985).
- [15] A. Goldoni, L. Petaccia, L. Gregoratti, B. Kaulich, A. Barinov, S. Lizzit, A. Laurita, L. Sangaletti, R. Larciprete, *Carbon* 42, 2099-2112 (2004).

- [16] J. A. Yarmoff, T. D. Liu, S. R. Qiu, Z. Sroubek, *Phys. Rev. Lett.* 80, 2469 (1998).
- [17] J. A. Yarmoff, H.T. Than, Z. Sroubek, *Phys. Rev. B* 65, 205412 (2002).
- [18] J. A. Yarmoff, H.T. Than, Z. Sroubek, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 193, 667-673 (2002).
- [19] J. Lorincik, Z. Sroubek, H. Eder, F. Aumayr, H. Winter, *Phys. Rev. B* 62 16116 (2000).
- [20] Z. Sroubek, X. Chen, J. A. Yarmoff, *Phys. Rev. B* 73, 045427 (2006).
- [21] M. Commisso, M. Minniti, A. Sindona, A. Bonanno, A. Oliva, R. A. Baragiola, P. Riccardi, sottomesso a *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* (2006).
- [22] M. Commisso, A. Bonanno, A. Oliva, M. Camarca, F. Xu, P. Riccardi, R. A. Baragiola, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 230, 438-442 (2005).
- [23] P. Barone, A. Bonanno, M. Commisso, M. Minniti, A. Oliva, P. Riccardi, in stampa su *Rad. Phys. and Chem. Elsevier Science*.
- [24] M. Minniti, M. Commisso, A. Sindona, A. Bonanno, A. Oliva, P. Riccardi, sottomesso a *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* (2006).
- [25] M. Minniti, M. Commisso, A. Sindona, P. Barone, A. Bonanno, A. Oliva, P. Riccardi, sottomesso a *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* (2006).
- [26] M. S. Chung, T. E. Everhart, *Phys. Rev. B* 15 4699 (1977).
- [27] P. Riccardi, A. Sindona, P. Barone, A. Bonanno, A. Oliva, R.A. Baragiola, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 212, 339 (2003).
- [28] N. Bajales, S. Monitoro, E. C. Goldberg, R. A. Baragiola and J. Ferrón, *Surf. Sci. Lett.* 579, L97 (2005).

- [29] N. Stoltherfoht, D. Niemann, V. Hoffman, M. Rosler, R. A. Baragiola, *Phys. Rev. A* 61, 52902 (2000).
- [30] K. D. Tsuei, E. N. Plummer, A. Liebsch, E. Pehlke, K. Kempa, P. Bakshi, *Surf. Sci.* 247, 302 (1991).
- [31] P. Barone, Tesi di Dottorato Università della Calabria (2003).
- [32] K. Wittmack, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 115 288 (1996).
- [33] E. V. Alonso, R. A. Baragiola, J. Ferron, A. Oliva Florio, *Phys. Rev. B* 22, 80 (1980).
- [34] R. A. Baragiola *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 88, 33 (1994).
- [35] P. Riccardi, P. Barone, M. Camarca, N. Mandarino, F. Xu, A. Oliva, R.A. Baragiola, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 182, 84 (2001).
- [36] P. Barone, R. A Baragiola, A. Bonanno, M. Camarca, A. Oliva, P. Riccardi, F. Xu, *Surf. Sci. Lett.* 480, L420-L426 (2001).
- [37] A. Bonanno, N. Mandarino, A. Oliva, F. Xu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 71, 161 (1992).
- [38] P. Dahl, M. Rodbro, G. Hermann, B. Fastrupp, M. E. Rudd, *J. Phys.* B 9, 1581 (1976).
- [39] J. Østgaard et al. *Phys. Rev. A* 19, 1457 (1979).
- [40] Q. B. Lu, R. Souda, D. J. O'Connor, B. V. King, R. J. MacDonald, *Phys. Rev. B* 54, R8389 (1996).
- [41] F. Xu, N. Mandarino, A. Oliva, P. Zoccali, M. Camarca, A. Bonanno, A. R. Baragiola, *Phys. Rev. A* 50, 4040 (1994).
- [42] G. Zampieri, F. Meier, R. A. Baragiola, *Phys. Rev. A* 29, 116 (1984).
- [43] F. Xu, R. A. Baragiola, A. Bonanno, P. Zoccali, M. Camarca, A. Oliva, *Phys. Rev. Lett.* 72, 4041 (1994).
- [44] L. Guillemot et al. *Surf. Sci.* 365, 353 (1996).

- [45] F. Ascione, G. Manicò, P. Alfano, A. Bonanno, N. Mandarino, A. Oliva, F. Xu, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 135, 401 (1998).
- [46] F. Xu, N. Mandarino, A. Oliva, P. Zoccali, M. Camarca, A. Bonanno, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 90, 564 (1994).
- [47] N. Stolterfoht, Phys. Rev. A 47, R763 (1993).
- [48] D. A. Shirley, R. A. Martin, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, L. Ley, Phys. Rev. B 15, 544 (1977).
- [49] P. Riccardi et al. In fase di pubblicazione.
- [50] HP. Winter et al. Phys. Rev. B 72, 161402(R) (2005).
- [51] Y. Matulevich, S. Lederer, H. Winter Phys. Rev. B 71, 033405 (2005).
- [52] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, Carbon nanotubes: syntesis, structure, properties and applications (Springer 2000).
- [53] Hongjie Dai, Surf. Sci. 500, 218-241(2002).
- [54] L. Grigorian, G. U. Sumanasekera, A. L. Loper, S. Fang, J. L. Allen, P. C. Eklund Phys. Rev. B 58, R4195 (1998).
- [55] S. Suzuki, F. Maeda, Y. Watanabe, T. Ogino, Phys. Rev. B 67, 115418 (2003).
- [56] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, O. Zhou, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 4007.
- [57] S. Suzuki, C. Bower, T. Kiyokura, K. G. Nath, Y. Watanabe, O. Zhou, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 114-116, 225-228 (2001).
- [58] J. Choi, I.A. Samayoa, S.C. Lim, C. Jo, Y.C. Choi, Y.H. Lee, P.A. Dowben, Phys. Lett. A 299 601-606 (2002).
- [59] S. Suzuki, M. Tomita, J. Appl. Phys. 79, 3739 (1996).
- [60] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer and J. Fink, Phys. Rev. B 67, 125403 (2003).

- [61] S. Suzuki, C. Bower, O. Zhou, Chem. Phys. Lett. 285, 230-234 (1998).
- [62] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, Nature 338, 257 (1997).
- [63] G. H. Jeong, A. A. Farajian, R. Hatakeyama, T. Hirata, T. Yaguchi, K. Tohji, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, Phys. Rev. B 68, 075410 (2003).
- [64] M. Commisso, A. Bonanno, M. Minniti, P. Barone, P. Riccardi, A. Oliva, L. Papagno, F. Xu, sottomesso a Surf. Sci. (2006).
- [65] F. Xu, Mod. Phys. Lett. B 9, 319-341 (1995).
- [66] A. Bonanno, P. Zoccali, F. Xu, Phys. Rev. B 50, 18525 (1994).
- [67] P. Zoccali, A. Bonanno, M. Camarca, A. Oliva, F. Xu, Phys. Rev. B 50, 9767 (1994).
- [68] G. Zampieri, R. A. Baragiola, Phys. Rev. B 29, 1480 (1984).
- [69] M. Portail, I. Forbeaux, N. Papageorgiou, M. Carrerè, D. Roy, J. M. Layet, Surf. Sci. 454-456, 384-389 (2006).
- [70] M. M. Brzhezinskaya, E. M. Baitinger, V. V. Shnitov, Phys. B 348, 95-100 (2004).
- [71] M. M. Brzhezinskaya, E. M. Baitinger, V. V. Shnitov, A. B. Smirnov, Phys. Solid State 47, 772-777 (2005).
- [72] T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, A. Rinzler, R. E. Smalley, Phys. Rev. Lett. 80, 4729 (1998).
- [73] A. Bianconi, S. B. M. Hagström, R. Z. Bachrach, Phys. Rev. B 16, 5543 (1977).
- [74] M. A. Furman, V. H. Chaplin, Phys. Rev. ST. Accel. Beams 9 034403 (2006).
- [75] J. Gomez-Goni, O. Grobner, A. G. Mathewson, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (4), 1714 (1994).

- [76] O. Grobner, Vacuum 47, 591 (1996); in Proceedings of the Particle Accelerator Conference, Vancouver, Canada, 1997 (IEEE, Piscataway, NJ, 1998).
- [77] M. A. Furman, LBNL Reprt No LBNL-41482/CBP Note 247, 1998; CERN LHC Project Report No 180, 1998.
- [78] L. Wang, M. Blaskiewicz, J. Wei, and W.T. Weng, K. Ohmi, R. Macek, Phys. Rev. E 70, 036501 (2004).
- [79] R. Cimino, I. R. Collins, M. A. Furman, M. Pivi, F. Ruggiero, G. Rumolo, F. Zimmermann, Phys. Rev. Lett. 93, 014801(2004).
- [80] R. E. Kirby, F. K. King, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 469 1 (2001).
- [81] ICFA Beam Dynamics Newsletter No 33, <http://www-bd.fnal.gov/icfabd/>.
- [82] H. Seiler, J. Appl. Phys. 54, R1 (1983).
- [83] M. A. Furman, M.T.F. Pivi, Phys. Rev. ST. Accel. Beams 5, 124404 (2002).
- [84] P.Barone, A Bonanno, R. Cimino, M. Commisso, M. Minniti, A. Oliva, P. Riccardi, F. Xu, sottomesso a Surf. Sci. (2006).