



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI  
Facultatea de Fizică



Alexandru-Cristi IANCU

---

CONTROLUL FEROELECTRIC AL ADSORBȚIILOR ȘI  
DESORBȚIILOR MOLECULARE PE SUPRAFEȚE  
MONOCRISTALINE (001) DE TITANAT DE BARIU

---

Rezumatul Tezei de Doctorat

Conducător științific:

C.S. I Dr. abil. Cristian-Mihail Teodorescu (INCDFM)

București, 2025



# Mulțumiri

Doresc să le mulțumesc tuturor persoanelor care m-au ajutat și m-au îndrumat în această carieră, cu toate că nu îmi este ușor să găsesc cuvintele potrivite pentru mulțumiri. În primul rând, doresc să îmi exprim recunoștința față de conducătorul meu de doctorat Cristian-Mihail Teodorescu, care a avut un rol esențial în dezvoltarea mea, ajutându-mă să aprofundez toate informațiile pe care le-am dobândit de-a lungul timpului în cadrul institutului și ghidându-mă să fiu cine sunt în ziua de astăzi pe plan profesional.

Aș vrea să îi mulțumesc Nicoletei Georgiana Apostol, care mi-a deschis calea anturajului grupului din care fac parte. Îi mulțumesc, de asemenea, Ruxandrei Maria Costescu care m-a învățat toate tehnicile necesare în domeniu, lui Marius Adrian Hușanu care mi-a explicat mereu orice nelămurire am avut în știința suprafețelor, lui Catălin Negrilă care m-a învățat tot ce am nevoie să știu despre detaliile tehnice ale aparaturii experimentale, Danei-Popescu Georgeta care m-a încurajat să descopăr ramuri noi în dezvoltarea profesională, Elenei-Larisa Borcan și Adelei Nicolaev care au fost mereu prezente la toate experimentele și au constituit un sprijin atât fizic, cât și moral în derularea lor, Ameliei Bocirnea pentru că m-a învățat inițial cum să analizez date, precum și lui Cristian Alexandru Tache și Eugen Petru Tudor pentru ajutorul acordat în montarea/repararea aparaturii experimentale.

Îi mulțumesc Alexandrei Badea pentru ajutorul acordat în revizuirea de formă a textului, precum și pentru suportul moral oferit pe parcursul scrierii acestei teze de doctorat.

În mod special, aș dori să le mulțumesc părinților mei Iancu Daniela și Iancu Dumitru pentru cine sunt în ziua de astăzi. Le mulțumesc, de asemenea, fratelui meu, Iancu Andrei, care mi-a fost ca un adevărat gardian de-a lungul vieții și cumnatei mele, Mantale Adina, care m-a învățat să mă bucur de orice lucru mic în viață.

Le mulțumesc încă o dată tuturor persoanelor care au avut o influență în viața mea și care au contribuit la formarea mea, ajutându-mă să devin cel care sunt astăzi.



# Cuprins

<b>1</b>	<b>Introducere</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Adsorbția moleculară oscilantă a monoxidului de carbon pe BaTiO<sub>3</sub> feroelectric</b>	<b>5</b>
2.1	Introducere . . . . .	5
2.2	Rezultate și discuții . . . . .	8
2.2.1	Difracție de electroni lenți (LEED) . . . . .	8
2.2.2	Spectroscopie de fotoelectroni de raze X pe niveluri profunde. Aspecte generale . . . . .	8
2.2.3	Analiza compozițională . . . . .	12
2.2.4	Acoperirea și coordonarea carbonului . . . . .	17
2.2.5	Desorbția de CO indusă termic . . . . .	20
2.3	Concluzii . . . . .	25
2.4	Informații Suplimentare (IS) . . . . .	26
2.4.1	Spectru de scan general de XPS . . . . .	28
2.4.2	Spectru de Ti 2p obținut cu radiație Al K $\alpha$ monocromată . . . . .	29
2.4.3	Derivarea drumului liber mediu inelastic folosind intensități necorectate de Ti 2p . . . . .	29
2.4.4	Tranziții de pe stările profunde Ti 2p <sub>3/2</sub> și 2p <sub>1/2</sub> , împreună cu ponderile lor relative . . . . .	31
2.4.5	Date TPD după adsorbția la temperatura camerei și la temperaturi înalte . . . . .	32
2.4.6	Evoluția nivelului C 1s la iradierea cu raze X moi . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Oxidarea reversibilă a etilenei pe BaTiO<sub>3</sub>(001) feroelectric: un studiu de spectroscopie de fotoemisie cu raze X</b>	<b>35</b>
3.1	Introducere . . . . .	35
3.2	Rezultate și discuții . . . . .	36
3.2.1	Spectroscopie de fotoelectroni cu raze X ale nivelurilor profunde .	36
3.2.2	Desorbție indusă termic . . . . .	43
3.3	Concluzii . . . . .	49
3.4	Informații Suplimentare (IS) . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Adsorbția și desorbția moleculară a dioxidului de carbon pe BaTiO<sub>3</sub> (001) feroelectric</b>	<b>53</b>
4.1	Introducere . . . . .	53
4.2	Rezultate și discuții . . . . .	54
4.2.1	Difracție de electroni lenți (LEED) . . . . .	54

4.2.2	Spectroscopie de fotoelectroni cu rezoluție înaltă . . . . .	55
4.2.3	XPS ultra-rapid cu rezoluție temporală . . . . .	62
4.2.4	Geometrii propuse pentru adsorbție . . . . .	68
4.3	Concluzii . . . . .	71
4.4	Informații Suplimentare (IS) . . . . .	73
4.4.1	Spectre generale . . . . .	73
4.4.2	Spectre ale benzii de valență . . . . .	74
4.4.3	Comparația spectrelor de XPS dintre CO și CO <sub>2</sub> adsorbit pe BaTiO <sub>3</sub> la -46 °C. . . . .	75
4.4.4	Aspecte legate de geometria de adsorbție . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Concluzii generale</b>	<b>79</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografie</b>	<b>81</b>
<b>7</b>	<b>Lista contribuțiilor proprii</b>	<b>89</b>
7.1	Lucrări publicate în reviste . . . . .	89
7.1.1	Reviste cotate ISI . . . . .	89
7.2	Lucrări prezentate la conferințe . . . . .	89
7.2.1	Conferințe internaționale . . . . .	89

# Listă de figuri

- 2.1 Mecanismul pentru polarizarea pozitivă a monoxidului de carbon în funcție de cum se apropie de suprafața feroelectrică și devine treptat polarizat, unde avem cazul unui substrat feroelectric cu o polarizare puternică în afara planului, cum ar fi PZT (stânga și mijloc) [32, 33], și în cazul unui substrat feroelectric cu polarizare mai slabă, ca și titanatul de bariu (dreapta), analizat în acest studiu [67]. . . . . 7
- 2.2 Difrakție de electroni lenți pe suprafața curată de BaTiO<sub>3</sub> (001) și după dozare de CO. Energiile electronilor sunt indicate pe fiecare imagine [67]. 9
- 2.3 Spectroscopie de fotoelectroni cu raze X a nivelurilor profunde pentru Ba 4d (a,b) Ti 2p (c), O 1s (d), și C 1s (e) pentru BaTiO<sub>3</sub> (001) curat și după fiecare dozare de CO de 3.4 kL la diferite temperaturi. Energia fotonilor folosită este menționată pe fiecare grafic [67]. . . . . 12
- 2.4 Rezultatele simulării Monte-Carlo reprezentând perechi de valori ale drumului liber mediu inelastic (IMFP) pentru Ba 4d, O 1s, Ti 2p (energia fotonilor de 650 eV), din analiza intensității totale a spectrelor XPS de scan general, cu simboluri roșii, iar analiza componentelor de volum din spectrele deconvolute cu simboluri albastre. Valorile de IMFP ale Ba și O împărțite la parametrul de rețea,  $c$ , sunt reprezentate în raport cu IMFP al Ti divizat cu  $c$ . Liniile drepte reprezintă un fit liniar. Pentru semnificația regiunilor de intersecție ale celor două perechi de linii, a se vedea descrierea din text [67]. . . . . 18
- 2.5 Scheme ale posibilelor locații de adsorbție, pentru a lega cu rezultatele de XPS. (a) adsorbția de CO cu momentul dipolar orientat de-a lungul câmpului orientat către exterior al materialului feroelectric BTO, cu oxigen legat de bariu, vizualizat de-a lungul axei [110]. (b1) Cazul în care molecula resimte câmpul în plan Ba→O. (b2) Cazul în care carbonul din moleculă formează o nouă legătură cu un oxigen din BTO. (c1) Priveliștea de-a lungul axei [100] care conectează doi atomi de oxigen din BTO. (c2) Cazul în care carbonul din CO formează două legături cu două molecule de oxigen din primul strat de BaO din BTO [67]. . . . . 19
- 2.6 (a) Energiile de legătură relative ale atomilor substratului și pentru componente diferite, pentru mai multe stări de suprafață (diferite suprafețe curate, diferite dozări de CO). (b) Raportul compozițiilor pentru diferite stări de suprafață [67]. . . . . 20

2.7	Desorbția în funcție de temperatură a cantității de CO adsorbită inițial la temperaturi joase (3.5 kL), urmată de măsurători ale nivelurilor profunde: (a) Ba 4d; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) C 1s. Punctele roșii reprezintă datele experimentale (linii roșii pentru C 1s). Liniile pline sunt date de funcția de fit (negru pentru total) și contribuții separate cu două componente (pentru Ba 4d și O 1s). Pentru fit au fost folosite funcții similare ca și cele din analiza de XPS din Figura 2.3, cu diferența că, pentru O 1s, doi singleți Voigt au fost folosiți în loc de trei [67]. . . . .	21
2.8	(a) Evoluția energiilor de legătură în funcție de temperatură a câtorva componente și niveluri profunde, pentru dozări de CO de 3.4 kL la temperaturi joase (simboluri albastre) și temperaturi mai ridicate (simboluri roșii). (b) Evoluția ratei de acoperire a carbonului în funcție de temperatură, obținută din intensitatea integrală a spectrului de C 1s, pentru dozări de CO la temperaturi ridicate (48 °C) sau scăzute (-41 °C). Barele de eroare sunt de ordinea mărimii simbolurilor. Liniile de fit reprezintă dependența de temperatură a ratei de acoperire în conformitate cu un model simplu Langmuir, cu energia de adsorbție constantă (linii punctate) sau cu energia proporțională la interacția electrostatică a dipolului molecular indus (linii continue) [67]. . . . .	23
2.9	Difractograma XRD a probei de BTO/STON, ilustrând detalii în jurul liniilor 001 ale substratului și reprezentarea spațiului reciproc în vecinătatea nodului (103) al substratului de STON [67]. . . . .	27
2.10	Măsurători de reflectivitate de raze X ale suprafeței de BTO (001), împreună cu derivarea procedurii de calcul a grosimii filmului [67]. . . . .	27
2.11	Scanuri generale pentru două suprafețe curate de BTO (001) și după trei dozări de CO (3.4 kL) la diferite temperaturi [67]. . . . .	28
2.12	Spectrul de Ti 2p obținut cu radiație monocromată de Al K $\alpha$ pentru o suprafață de BTO a) abia introdusă și b) după procedura de curățare, cu deconvoluții similare cu cele descrise în manuscrisul principal [67]. . . . .	29
2.13	Rezultatele simulării Monte-Carlo conținând seturi de valori ale drumului liber mediu inelastic (IMFP) pentru Ba 4d, O 1s și Ti 2p (energia fotonilor de 650 eV), din analiza intensităților totale din XPS (spectrul de scan general), cu simboluri roșii, și din analiza componentelor de volum din spectrele deconvolute, cu simboluri albastre. Valorile IMFP ale Ba și O împărțite la parametrul de rețea $c$ sunt reprezentate grafic în funcție de IMFP al Ti împărțit la $c$ . Liniile drepte reprezintă un fit liniar [67]. . . . .	30
2.14	Tranziții de fotoionizare din diverse stări ale nivelurilor profunde $2p_{1/2}$ ( $a_1, a_2$ ) și $2p_{3/2}$ ( $b_1, b_2, b_3$ ) către stări continue caracterizate de energia $\varepsilon$ și de multiple seturi de valori ale momentului unghiular total și proiecțiile sale. Pentru fiecare tranziție, valoarea la pătrat a coeficientului corespunzător Clebsch-Gordan este dată cu aceeași culoare ca tranziția reprezentată în fiecare caz [67]. . . . .	31

2.15	Desorbția programată în funcție de temperatură (TPD) a monoxidului de carbon inițial adsorbit la temperatura camerei și temperaturi înalte (3.5 kL), urmată de măsurători ale nivelurilor profunde: (a) Ba 4d; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) C 1s. Punctele reprezintă datele experimentale (linii roșii pentru C 1s). Liniile pline sunt funcțiile de fit (negru pentru întregul fit), iar contribuțiile separate sunt reprezentate cu 2 componente (pentru Ba 4d și O 1s). Pentru fit se folosesc funcții similare ca și pentru analiza XPS din spectrele din Figura 2.3, doar pentru O 1s se folosesc numai 2 componente cu funcții Voigt în loc de 3. Rezultatele simulării sunt reprezentate în Figura 2.8 împreună cu cele ale desorbției, urmate de adsorbția la temperaturi joase, Figura 2.7 în manuscrisul principal [67]. . . . .	32
2.16	Evoluția intensității integrale a C 1s, obținută prin fit al scanurilor individuale din spectrul de C 1s cu o funcție Gauss, imediat ce dozarea cu CO s-a terminat și proba a fost iradiată cu raze X moi la energia de fotoni de 390 eV. Un scan durează aproximativ un minut. Datele sunt reprezentate pentru multiple dozări cu CO în diferite condiții. Marea majoritate din dozări au fost efectuate în incinta de XPS, cu o singură dozare în incinta de epitaxie la temperatura camerei, atunci când au fost efectuate experimente LEED înainte și după dozarea cu CO [67]. . . . .	33
3.1	Măsurători de spectroscopie de fotoelectroni cu raze X ale nivelurilor profunde pentru Ba 4d (a), Ti 2p (b), O 1s (c) și C 1s (d) ale probei curate de BaTiO <sub>3</sub> (001) și după mai multe dozări cu 3.4 kL de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> la diferite temperaturi. Energiile fotonilor incidenți pentru fiecare spectru sunt menționate pe grafic. Spectrele de Ba 4d sunt simulate prin doi dubleți Gauss plus fondul inelastic de electroni, Ti 2p cu un dublet Voigt, O 1s cu două linii Voigt plus fondul inelastic, iar spectrele de carbon (numai în regiunea de după 288.5 eV) sunt simulate cu o singură linie Gauss plus fondul cu negru [81]. . . . .	38
3.2	Spectrele de C 1s obținute la 390 eV pentru adsorbția de CO și C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> pe BaTiO <sub>3</sub> (001) aproape de temperatura camerei și la temperaturi joase. Energiile spectrelor sunt afișate în funcție de fiecare deconvoluție cu o linie spectrală de tip Gauss, cele patru linii pentru toate spectrele. Datele pentru CO/BaTiO <sub>3</sub> (001) sunt la fel ca și cele din Ref. [67, 81]. . . . .	39
3.3	Energiile de legătură relative din atomii substratului, pentru diferite componente, ale mai multor stări de suprafață (diferite suprafețe curate, dozările cu C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> la diferite temperaturi) [81]. . . . .	41
3.4	Rapoartele compozițiilor corectate obținute din analiza nivelurilor profunde. Rapoartele O1:Ba1 sunt legate de componentele de volum, O2:Ba2 sunt legate de componentele de suprafață, Ba1:Ti sunt legate de componentele de volum și C:Ba2 sunt legate de componentele de suprafață [81]. . . . .	42

- 3.5 Un model simplu de adsorbție pentru etilenă pe BaTiO<sub>3</sub> (001) care ar putea explica observațiile din XPS, în principiu poziția liniei de C 1s, caracterul său cu o singură componentă și absența oricăror deplasări chimice în linia O 1s induse de adsorbție. (a) reprezintă situația (vedere laterală) înainte de adsorbția de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. (b<sub>1,2</sub>) descrie vederea laterală și de deasupra a geometriei de adsorbție presupunând că etilena nu este disociată, ci doar legătura C–C este slăbită, permițând legături C–O cu ionii de oxigen adiacenți din primul strat de BaO. (c) situație ipotetică cu disocierea etilenei la suprafață, adsorbită deasupra oxigenului de suprafață, formând o configurație de tip ”formaldehidă” [81]. . . . . 44
- 3.6 Desorbție programată în funcție de temperatură a cantității de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> adsorbită inițial aproape de temperatura camerei (3.4 kL), urmată de toate nivelurile profunde: (a) Ba 4d; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) C 1s. Punctele reprezintă datele experimentale (linii roșii pentru C 1s). Liniile pline reprezintă funcția de fit (linii negre pentru total) și contribuții separate a celor două componente (pentru Ba 4d și O 1s) [81]. . . . . 45
- 3.7 Asemănător cu figura precedentă, adsorbit inițial la temperaturi joase [81]. 46
- 3.8 (a) Evoluția energiilor de legătură în funcție de temperatură a mai multor componente și niveluri profunde, pentru dozări de 3.4 kL la temperaturi joase (simboluri albastre) și la temperaturi înalte (simboluri roșii). (b) Evoluția ratei de acoperire a carbonului în funcție de temperatură, obținută din intensitatea integrală a spectrului de C 1s, după dozare de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> la temperaturi ridicate (19 °C) și joase (–26 °C). Erorile sunt de ordinul de mărime al dimensiunii simbolurilor. Fit-urile reprezintă dependențele de temperatură a ratei de acoperire, pe baza unui model simplu Langmuir, cu energia de adsorbție constantă [81]. . . . . 47
- 3.9 Spectre de scan general obținute la energia fotonilor de 650 eV pentru două seturi de preparare ale probei de BaTiO<sub>3</sub> (001) (linii albastre) și pentru etilena care a fost adsorbită la temperaturi diferite. De menționat că semnalul de C 1s nu este vizibil în aceste spectre, datorită valorii mici a secțiunii eficace de fotoionizare [81]. . . . . 50
- 3.10 Spectre pentru nivelul profund Ba 4d obținute la două energii ale fotonilor incidenti. Spectrele de Ba 4d sunt simulate prin doi dubleți de tip Gauss plus fondul de electroni inelastic, ca în Figura 3.1 [81]. . . . . 51
- 4.1 Imagini de difracție de electroni lenți (LEED) pe proba curată de BaTiO<sub>3</sub> (001) și după dozarea cu CO<sub>2</sub> (22.5 L). Energia electronilor este indicată pe figură [88]. . . . . 55
- 4.2 Măsurători de spectroscopie de fotoelectroni de raze X ale nivelurilor profunde pentru Ba 4d (a,b), Ti 2p (c), O 1s (d) și C 1s (e) pentru proba curată de BaTiO<sub>3</sub> (001) și după multiple dozări cu 3.4 kL de CO<sub>2</sub> la temperaturi diferite. Energiile utilizate ale fotonilor incidenti sunt specificate pe fiecare grafic. (f) Reprezintă variația energiilor de legătură extrase din analiza spectrelor pentru fiecare stare de suprafață [88]. . . . . 59

4.3	Spectre ale Ba 4d cu rezoluție temporală înregistrate cu energia fotonilor de 390 eV în timpul încălzirii: (a) pentru CO <sub>2</sub> dozat la temperaturi joase (−191 °C); (b) pentru CO <sub>2</sub> dozat la temperaturi ridicate (44 °C). Spectrele sunt simulate cu doi dubleți Gauss (vezi textul). (c) variația cu temperatura a energiilor de legătură extrase pentru fiecare componentă; (d) variația cu temperatura a amplitudinilor integrale extrase pentru fiecare componentă, cu același cod de culoare ca și (c) [88]. . . . .	64
4.4	Spectre ale Ti 2p cu rezoluție temporală înregistrate cu energia fotonilor de 650 eV în timpul încălzirii: (a) pentru CO <sub>2</sub> dozat la temperaturi joase (−46 °C); (b) pentru CO <sub>2</sub> dozat la temperaturi ridicate (45 °C). Spectrele sunt simulate cu un dublet Voigt (vezi textul). (c) variația cu temperatura a energiei de legătură extrase; (d) variația cu temperatura a amplitudinilor integrale extrase pentru fiecare componentă, cu același cod de culoare ca și (c) [88]. . . . .	65
4.5	Spectre ale O 1s cu rezoluție temporală înregistrate cu energia fotonilor de 650 eV în timpul încălzirii: (a) pentru CO <sub>2</sub> dozat la temperaturi joase (−46 °C); (b) pentru CO <sub>2</sub> dozat la temperaturi ridicate (45 °C). Spectrele sunt simulate cu doi dubleți Voigt (vezi textul). (c) variația cu temperatura a energiilor de legătură extrase pentru cele două componente principale; (d) variația cu temperatura a amplitudinilor integrale extrase pentru cele două componente principale, cu același cod de culoare ca și (c) [88]. . . .	66
4.6	Spectre ale C 1s cu rezoluție temporală înregistrate cu energia fotonilor de 390 eV în timpul încălzirii: (a) pentru CO <sub>2</sub> dozat la temperaturi joase (−191 °C); (b) pentru CO <sub>2</sub> dozat la temperaturi ridicate (44 °C). Spectrul a fost simulat cu o singură componentă Gauss (vezi textul). (c) variația cu temperatura a energiei de legătură extrase; (d) variația cu temperatura a amplitudinilor integrale extrase, cu același cod de culoare ca și (c) [88].	67
4.7	Geometrii de adsorbție propuse cu CO <sub>2</sub> legat de oxigenul de suprafață, cu două orientări azimutale posibile ale planului cu CO <sub>3</sub> : (1) de-a lungul axei [100] din plan și (2) de-a lungul axei [110] din plan. Primul desen prezintă o imagine de perspectivă obiectivă a procesului, în timp ce a doua imagine reprezintă vederea de deasupra. O evaluare electrostatică a interacției oxigenului terminal cu cationii de suprafață Ba <sup>2+</sup> sugerează că geometria (2) este ușor mai favorabilă [88]. . . . .	68
4.8	Diferența energiei potențiale dintre configurația cu atomii de oxigen dinspre CO <sub>2</sub> orientat către suprafața de BTO (001) și cea cu carbonul mai aproape de suprafața de BTO (001). Atunci când această diferență de energie este pozitivă, molecula ar trebui să fie orientată cu carbonul către un anion de oxigen de suprafață [88]. . . . .	69
4.9	Spectre ale scanului general pentru suprafețele curate de BTO (001) și după dozarea cu CO <sub>2</sub> (de 3.4 kL) la temperaturi diferite [88]. . . . .	73
4.10	Spectrele din banda de valență pentru suprafețe curate de BTO (001) și după dozare cu CO <sub>2</sub> (de 3.4 kL) la diferite temperaturi. Partea descrescătoare a benzii de valență a fost fitată liniar și intersecțiile cu axa x sunt reprezentate (începuturile principalelor structuri ale benzii de valență) [88]. . . . .	74

4.11	Spectre de (a) Ba 4d, (b) Ti 2p, (c) O 1s și (d) C 1s pentru cantități similare (3.4 kL) de CO și CO <sub>2</sub> adsorbit pe BTO (001) la -46 °C [88]. . . . .	75
4.12	Distanțele tipice pentru moleculele adsorbite pe suprafață, cu vedere laterală (a) și pentru cele două orientări azimutale propuse ale moleculei, cu vedere de sus (b,c) [88]. . . . .	76
4.13	Diferența dintre potențialul electrostatic de interacție dintre oxigenul terminal din adsorbția de CO <sub>2</sub> și ionii de suprafață de bariu din celula unitară $V_{Ba}^{(1)} - V_{Ba}^{(2)}$ , pentru o gamă largă a distanței dintre carbonul adsorbit și suprafața h și pentru legătura dintre carbon și oxigenul terminal de pe suprafață [88]. . . . .	77

# Capitolul 1

## Introducere

Pentru a studia un material la nivel atomic, este necesar să studiem proprietățile suprafețelor și interfețelor pentru înțelegerea comportamentului acestui material la scară nanometrică, precum și pentru dezvoltarea de aplicații în domeniu cum ar fi în microelectronică, cataliză sau energie regenerabilă. Suprafața unui material se comportă diferit față de atomii din bulk, de exemplu atomii de la suprafață au coordonare redusă și interacționează diferit, ceea ce rezultă în reactivitatea chimică și proprietățile chimice specifice [1–4].

Acest studiu se poate realiza numai prin folosirea unor serii de tehnici de analiză a suprafeței pentru a investiga proprietățile materialului. Spectroscopia de fotoelectroni produși de raze X (XPS) este tehnica principală care ne permite identificarea speciilor atomice prezente pe suprafața probei, obținerea de informații privind stări chimice și structura electronică a materialului, după cum este descris și în cealaltă denumire a tehnicii, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) [5, 15, 16, 18]. Difracția de electroni lenți (LEED) este folosită pentru a verifica gradul de curățenie și cristalinitatea probei [3, 17]. Aceste tehnici reprezintă metode fundamentale pentru studiul suprafețelor din această lucrare, bazându-se pe interacția radiației electromagnetice cu suprafața materialului, sau a particulelor încărcate, urmată de măsurarea energiilor și intensităților electronilor emiși [2, 5, 7].

Cu ajutorul tehnicii de spectroscopie de fotoelectroni, putem să determinăm compoziția probei și să identificăm stările de oxidare ale elementelor și a componentelor de suprafață sau de volum din probă, oferind în același timp informații despre structura benzilor electronice [5, 15, 16]. Determinarea componentelor de suprafață s-a efectuat foarte ușor variind energia de fotoni incidenti, folosind radiația de sincrotron, rezultând într-o schimbare a adâncimii de probare a fotonilor și grosimea din care se obțin informații din probă, efectul fiind datorat de schimbarea drumului mediu inelastic (IMFP) [19]. În modul de radiație ultravioletă (UPS), se pot investiga electronii din banda de valență, obținându-se informații de înaltă calitate despre structura electronică a materialului cu rezoluție foarte ridicată [5, 14, 15].

Difracția de electroni lenți (LEED) este folosită pentru determinarea ordinii structurale a suprafețelor cristaline, în funcție de imaginile electronilor retroîmprăștiați și modelele de difracție captate pe ecranul fluorescent al aparatului [3, 17]. Tehnica este sensibilă la suprafață, captând doar primele câteva straturi atomice de pe suprafața probei (primii câțiva Å), fiind complementară spectroscopiilor fotoelectronice.

Pentru a putea prepara și măsura aceste probe, este necesară realizarea unor condiții

de vid ultra-înalt în regim de UHV ( $10^{-10} - 10^{-11}$  mbar) cu scopul de a preveni în primul rând contaminarea suprafeței și de a permite curățarea probelor la nivel atomic [8, 9]. Pentru curățarea probelor este utilizată în principal încălzirea prin bombardament electronic pentru atingerea rapidă de temperaturi foarte înalte, iar în unele cazuri se folosește în prealabil și bombardarea suprafeței cu ioni energetici de Ar (Ion Sputtering) pentru eliminarea atomilor sau moleculelor de pe suprafață [11, 12]. Se pot folosi și tehnici avansate de creștere a straturilor subțiri prin epitaxie din fascicul molecular (MBE) [13].

Aceste metode experimentale formează un set de instrumente complementare în studiul suprafețelor și interfețelor, permițând corelarea dintre proprietățile structurale și electronice cu funcționalitatea materialului [1–5, 14–18].

Experimentele au fost efectuate în stația experimentală CoSMoS (microscopie și spectroscopie combinată pe suprafețe) conectată la linia de fascicul SuperESCA în facilitatea de radiație de sincrotron Elettra (Trieste), folosind radiație X moale polarizată linear orizontal. Stația cuprinde o incintă de preparare (epitaxie din fascicul molecular, MBE), o incintă cu un microscop cu efect tunel (STM), o incintă cu analiză de fotoemisie, o cameră de stocare și un "load-lock", dintre care primele 4 operează la o presiune de bază în intervalul de  $10^{-10} - 10^{-11}$  hPa. XPS a fost utilizat prin folosirea unui analizor Phoibos (Specs) de 150 mm diametru cu acceptanță unghiulară de  $\pm 7^\circ$ . Energiile de trecere (EPass) folosite au fost 5 eV pentru C 1s și Ba 4d, măsurate cu energia fotonilor de 390 eV, și 10 eV pentru Ti 2p și O 1s, măsurate cu energia fotonilor de 650 eV. Unghiul de emisie al fotoelectronilor a fost  $24^\circ$ , iar unghiul dintre direcția fotonilor incidenti și fotoelectronii detectați a fost  $90^\circ$ , prin urmare electronii detectați se află într-o direcție paralelă relativă cu polarizarea razelor X moi care intră. Puterea de rezoluție estimată (lărgimea combinată datorată liniei de fascicul și a analizorului) a fost mai mare de 500, în raport cu energia cinetică a fotoelectronilor ( $\leq 0.2$  eV lărgime instrumentală pentru 100 eV energie cinetică a electronilor). Măsurători LEED au fost efectuate prin folosirea unui instrument optic cu electroni retroîmprăștiați pe un ecran fluorescent Specs ErLEED 150.

Filme subțiri de BaTiO<sub>3</sub> (001) au fost crescute pe SrTiO<sub>3</sub> (001) dopat cu 0.5% Nb (STON) într-o incintă de depunere prin puls laser (PLD) utilizând o configurație produsă de firma Surface, folosind un laser KrF (248 nm lărgimea de undă) cu o rată de repetiție de 5 Hz și o fluență laser de  $1.5 \text{ J/cm}^2$ . Substratul a fost încălzit la  $700^\circ\text{C}$ , iar presiunea parțială de oxigen a fost 14 Pa. După depunere, proba a fost răcită într-un mediu bogat în oxigen, cu o presiune de 0.1 MPa, cu o rată de răcire de  $10^\circ\text{C/min}$ . Difracția de raze X a dezvăluit structura tetragonală a cristalului de BTO (001) cu o constantă de rețea  $a = 3.905 \text{ \AA}$  (în plan) și  $c = 4.121 \text{ \AA}$  (în afara planului, adică pe direcția [001] de creștere), a se vedea Informații Suplimentare (IS), Figura 2.9. Prin urmare, BaTiO<sub>3</sub> (001) este crescut epitaxial pe SrTiO<sub>3</sub> (001) dopat cu Nb cu aceleași constante de rețea în plan. Reflectivitatea de raze X (XRR) ne-a permis determinarea grosimii filmului subțire de BTO (001), care ar indica o valoare de 12.5 nm, a se vedea Figura 2.10 din IS. BTO a fost crescut pe STON deoarece se așteaptă ca filmele ultra-subțiri să prezinte o polarizare orientată spre exterior [42].

BTO a suferit o expunere la aer între procesul de preparare prin PLD și introducerea lui în instalația CoSMoS. Prin urmare, a fost stabilită o procedură clară de curățare înainte de experimentele cu radiația de sincrotron. Această procedură constă în încălzirea substratului până la o temperatură de 1150 K pentru 2000 s într-o atmosferă de oxigen de  $5 \cdot 10^{-7}$  hPa, apoi răcire în oxigen timp de 10 minute într-o presiune de  $2 \cdot 10^{-6}$  hPa. Spectrele de XPS au dezvăluit o cantitate redusă de carbon pe suprafață, care nu s-a putut elimina. După curățare, probele au fost caracterizate prin măsurători XPS de

înalță rezoluție la nivelurile profunde, apoi CO a fost adsorbit la diferite temperaturi: RT (20 °C), temperaturi înalte (+48 °C) și temperaturi joase (sub -46 °C). Dozarea de CO a fost similară în toate cazurile cu o presiune de CO de  $5 \cdot 10^{-6}$  hPa timp de 15 min, în jur de 3.4 kL. După fiecare dozare, suprafața a fost caracterizată prin măsurători la nivelurile profunde, apoi a fost încălzită urmărind semnalele diferitelor niveluri profunde prin XPS (Ba 4d, C 1s, Ti 2p, O 1s) folosind măsurători ultra rapide de XPS. La finalul procesului de desorbție indus termic, suprafața a fost din nou caracterizată pentru verificarea gradului de curățenie.

Într-un experiment separat, măsurători LEED au fost efectuate pe suprafața curată de BTO (001) în incinta de MBE, precum și după dozare cu o cantitate similară la temperatura camerei.

Titanatul de Bariu, BaTiO<sub>3</sub> (001) (BTO), este un material ferroelectric perovskit cu proprietăți structurale reversibile și electronice remarcabile, utilizat pe scară largă în domeniul precum stocarea energiei solare, senzori, actuatori, etc. [74–76]. Proprietatea sa principală constă în polarizarea spontană comutabilă prin încălzirea suprafeței deasupra temperaturii Curie a materialului de aproximativ 123 °C [39], dar ne-am putea aștepta să fie mai mare cu câteva zeci de grade în filme ultra-subțiri. Această proprietate este ideală pentru procesele de adsorbție-desorbție, unde polarizarea relativ mică a suprafeței ( $0.2-0.3 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ , care, în teorie, nu ar trebui să fie suficientă pentru disocierea monoxidului de carbon de pe suprafață [33, 34]), reprezintă un avantaj în adsorbția gazelor moleculare, iar comutarea polarizării face tranziția ușoară pentru desorbția indusă termic a suprafeței. Această capacitate de a modula stările de suprafață prin controlul polarizării deschide perspective noi în utilizarea titanatului de bariu pentru procese catalitice și/sau aplicații ale centrelor de captură moleculare [40, 80].

S-a observat în această lucrare că adsorbția de molecule mici, precum CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> și CO<sub>2</sub> este sensibilă la starea de polarizare, temperatura probei, precum și alți factori. În cazul monoxidului de carbon (CO) adsorbția prezintă o mică dependență de temperatură a suprafeței. La temperaturi joase, moleculele de CO se adsorb și se fixează pe atomii de Ba, iar la temperatura camerei se leagă de oxigenul de pe suprafața de BaO, în timp ce la temperaturi înalte aceștia ocupă poziții interstițiale din rețea într-o configurație de tip CO<sub>3</sub> [67]. Cantitatea de monoxid de carbon adsorbită este de aproximativ o moleculă la 10 unități de celulă unitară, iar desorbția are loc prin încălzirea suprafeței peste temperatura Curie, fără degradarea suprafeței [67].

Adsorbția etilenei (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) pe BaTiO<sub>3</sub> (001) a indicat că etilena se adsoarbe în mod nedisociat la temperaturi joase (legate de doi atomi de oxigen de pe suprafață), precum și apariția speciilor parțial disociate pentru adsorbția la temperaturi mai înalte, într-o configurație de tip ”formaldehidă” [81]. Cantitatea de etilenă adsorbită a fost mai mică în comparație cu monoxidul de carbon.

Iar despre dioxidul de carbon (CO<sub>2</sub>), studiile de adsorbție pe suprafața de BTO au evidențiat o cantitate adsorbită de până la o moleculă pe celulă unitară pentru temperaturi joase și o cantitate de două ori mai mică pentru adsorbția la temperatura camerei [75, 88]. În toate cazurile, suprafața rămâne neafectată de ciclurile repetate de adsorbție-desorbție.

Putem spune că suprafața de BaTiO<sub>3</sub> (001) reprezintă o suprafață ideală pentru studiul adsorbțiilor moleculare și controlul interacțiilor cu ajutorul desorbțiilor induse termic. Această capacitate deschide porți pentru aplicații avansate în cataliză controlată electric și tehnologii de captură selectivă a gazelor cu valoare industrială (sau impact ecologic) [67, 81, 88].



## Capitolul 2

# Adsorbția moleculară oscilantă a monoxidului de carbon pe BaTiO<sub>3</sub> feroelectric

### 2.1 Introducere

Monoxidul de carbon este folosit într-o gamă largă de reacții chimice, cum ar fi hidrogenarea pentru formare de alcool, reacții Fischer-Tropsch pentru producerea de hidrocarburi, precum și trecerea din stare lichid gaz pentru producerea de hidrogen, etc. [24, 25]. Există sute de mii de lucrări pe acest subiect și despre sisteme catalitice care permit facilitarea acestor reacții, până la nivelul în care și ChatGPT ar avea dificultăți să facă o poveste pe această literatură imensă. Cu toate acestea, utilizarea sistemelor feroelectrice, adică a celor care furnizează o polarizare permanentă ce permite fixarea moleculară precum și slăbirea sau ruperea legăturilor, se află încă la un stadiu incipient [26–28], deși opțiunea de a controla polarizarea substratului ar putea fi folosită pentru a depăși principiul lui Sabatier dintre adsorbția ridicată a forței de legătură necesare pentru a fixa și activa reactanții și forța joasă pentru desorbția ulterioară [29]. O dificultate se bazează pe lipsa înțelegerii ordinii feroelectrice în sine, unde doar recent un model microscopic pentru feroelectricitatea în filme subțiri cu structură de monodomeniu a fost propusă, evidențiind rolul definitiv al sarcinilor acumulate la suprafață și la interfață [30–32]. A doua dificultate se bazează în principal pe posibilitatea de a lucra pe modele atomice curate, cum ar fi feroelectrice monocristaline, pentru a evalua cantitativ aderența și disocierea la suprafață; de asemenea, astfel de rezultate lipsesc până de curând, când adsorbția și disocierea pe un film subțire monocristalin puternic feroelectric, zircotitanat de plumb (PZT), au fost urmărite prin tehnici de spectroscopie de fotoelectroni [33, 34].

Este de evidențiat faptul că sechestrarea monoxidului de carbon bazat pe titanat de bariu a fost patentată acum un deceniu și probabil implementată industrial până în prezent, dar fără nicio referință cunoscută la proprietățile feroelectrice ale acestui material [35].

Această lucrare studiază procesele de adsorbție și desorbție a monoxidului de carbon pe o suprafață feroelectrică, BaTiO<sub>3</sub> (001) sau BTO (001). Principalul motiv pentru alegerea acestui substrat derivă din non-toxicitatea sa, disponibilitatea extinsă și prețul accesibil, caz în care se dorește să se dezvolte catalizatori la nivel industrial. În același timp, înaintea proiectării unui catalizator industrial, procesul intim care conduce la fixarea moleculară și posibile reacții de suprafață trebuie să fie investigate pe diverse sisteme, cum

ar fi suprafețe monocristaline ultra curate. Alte motive pentru studiul de BTO (001) vor veni din următoarea evaluare succintă.

Principala idee a acestui studiu se bazează pe câmpul electric pe care un material feroelectric îl poate produce în afara materialului, după o procedură de curățare adecvată  $E = P/\epsilon_0$ , unde  $P$  este polarizarea, iar  $\epsilon_0$  este permisivitatea vidului. Câmpul induce în moleculă un moment dipolar  $p = \alpha E = 4\pi\epsilon_0\alpha_v E$ , unde  $\alpha$  este polarizabilitatea moleculară în  $F \cdot m^2$  și  $\alpha_v$  polarizabilitatea în unități de volum (exemplu în  $\text{Å}^3$ ). Dacă presupunem că molecula se apropie progresiv de substratul feroelectric, câmpul resimțit de moleculă va crește progresiv de la 0 la  $E$ , iar molecula va căpăta progresiv un moment dipolar. Energia de interacție a câmpului extern cu dipolul indus poate fi derivată din rezolvarea integralei  $\int -Edp$  ca și:

$$W_i = -\frac{\alpha E^2}{2} = 2\pi\alpha_v \frac{P^2}{\epsilon_0} \quad (2.1)$$

, dacă se presupune în starea finală că dipolul este paralel față de câmpul feroelectric al suprafeței. Cantitatea de energie depozitată în moleculă se estimează în felul următor: se presupune  $2x$  distanța interatomică ( $2x_0$  pentru molecula în starea fundamentală), și  $\pm q(x)$  sarcina pe cei doi atomi pentru  $x > x_0$ . Prin aplicarea progresivă a câmpului electric, pentru o valoare instantanee  $E'$  a lui, pentru o elongație elementară  $dx$ , molecula capătă o energie elastică de  $dW_e = 2F'(x)dx = 2E'q(x)dx = E'dp - 2xdq$ , unde  $F(x)$  este forța aplicată pe un atom și  $p(x) = 2xq(x)$  momentul dipolar indus în moleculă, care urmărește energia elastică existentă în moleculă:

$$W_e = \frac{\alpha E^2}{2} - 2 \int_0^E x(E') dq(E') \equiv \frac{\alpha E^2}{2} + W_a(E) \quad (2.2)$$

, unde ultimul termen (negativ)  $W_a$  poate fi estimat prin calcule de mecanică cuantică [35]. Prin însumarea celor doi termeni  $W_i$  și  $W_e$ , rezultă că  $W_a$  poate fi interpretată ca energia de adsorbție.

Pentru disocierea moleculei este suficient să avem  $W_e > D$ , unde  $D$  este energia de disociere. Primul termen, care este echivalent numeric cu  $|W_i|$ , poate fi estimat în unități ca:

$$|W_i|eV \approx 4.45 \alpha_v [\text{Å}^3] P^2 [C \cdot m^{-2}] (> D) \quad (2.3)$$

Polarizabilitatea monoxidului de carbon este  $1.95 \text{ Å}^3$  [35, 36], în timp ce energia de disociere este  $11.16 \text{ eV}$  [37]. Rezultă că o polarizare minimă a suprafeței materialului, care permite disocierea moleculei va fi  $P \geq 0.225 D [eV] / \alpha_v [\text{Å}^3]^{1/2} = 1.13 C \cdot m^{-2}$ . Desigur, sunt necesare computații *ab initio* mai complicate (a se vedea, de exemplu Ref. [35]), dar valorile estimate anterior pot fi considerate un bun punct de plecare.

După cum am menționat mai sus, disocierea CO-ului pe suprafețe atomice curate de PZT(001) cu polarizare puternică în afara planului a fost raportat în Ref. [32, 33], în timp ce pentru un film subțire feroelectric cu polarizarea în afara planului mai slabă, cum ar fi BaTiO<sub>3</sub> (001), se prezice că monoxidul de carbon o să se absoarbă doar în formă moleculară, urmând să fie eliberat imediat ce suprafața își pierde polarizarea, prin încălzirea peste temperatura Curie. Principalele idei care conduc la mecanismele de adsorbție și posibila disociere sunt schematizate în Fig. 2.1 de mai jos. Trebuie menționat că în Ref. [32], după disocierea CO-ului urmat de adsorbție la temperatura camerei (RT), prin încălzirea treptată a temperaturii substratului deasupra temperaturii Curie, întreaga cantitate de carbon a părăsit suprafața și s-a argumentat cum carbonul redus a părăsit

suprafața sub formă de  $\text{CO}_2$ , prin captarea oxigenului din PZT. Într-o altă ordine de idei, substratul este afectat după un ciclu de adsorbție și desorbție a monoxidului de carbon. Prin urmare, găsirea unui substrat feroelectric care să nu fie afectat de mecanismul de adsorbție-desorbție reprezintă un efort valoros în vederea determinării unor noi mecanisme de sechestrare moleculară reversibilă.

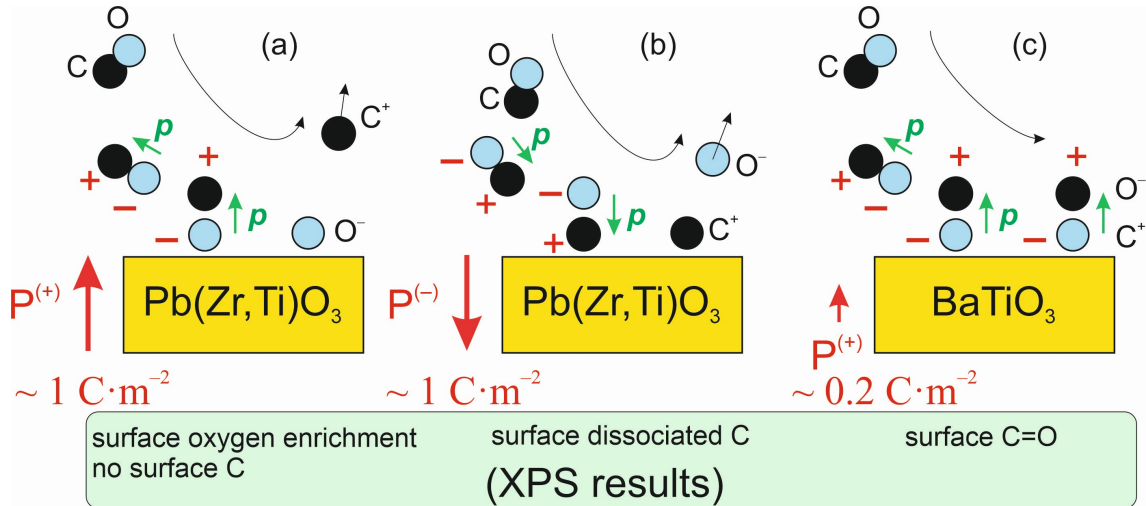


Figura 2.1: Mecanismul pentru polarizarea pozitivă a monoxidului de carbon în funcție de cum se apropie de suprafața feroelectrică și devine treptat polarizat, unde avem cazul unui substrat feroelectric cu o polarizare puternică în afara planului, cum ar fi PZT (stânga și mijloc) [32,33], și în cazul unui substrat feroelectric cu polarizare mai slabă, ca și titanatul de bariu (dreapta), analizat în acest studiu [67].

Prin urmare, alt motiv pentru alegerea suprafeței de BTO se datorează polarizării considerabil de mici a substratului (aproximativ  $0.2 - 0.3 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ ) care, după calculele de mai sus, nu ar fi suficientă pentru disocierea monoxidului de carbon. Dacă CO este adsorbit fără să se disocieze pe feroelectric BTO, acest lucru ar consolida răspunsul dat în Ref. [33,34], unde CO s-a adsorbit pe PZT. În același timp, acest lucru oferă posibilitatea de manipulare ușoară a moleculelor de CO prin capturarea și eliberarea lor reversibilă pentru diverse reacții chimice, care ar putea găsi aplicații în reacții ca cele menționate mai sus.

Adsorbția de CO pe suprafața incipient feroelectrică  $\text{KTaO}_3$  (001) a fost raportată la temperaturi joase (sub 200K) în principal pe zone terminate în  $\text{TaO}_2$  [29]. Pentru aplicații practice, este necesară în schimb identificarea procesului de adsorbție în jurul temperaturii ambientale (RT). Pentru motive de simplificare, este ideal să se lucreze pe suprafețe cu terminație bine definită. Prin urmare, în această lucrare vom studia procesele de adsorbție pe BTO (001) cu o terminație definită în BaO, în jurul temperaturii ambientale (RT și temperaturi mai joase sau mai ridicate), în timp ce desorbția va fi investigată la temperaturi care depășesc temperatura Curie a materialului (în jur de  $123 \text{ }^\circ\text{C}$  [39] pentru volum, probabil cu  $25 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$  mai mari pentru filme subțiri).

Spectroscopia de fotoelectroni produși de raze X reprezintă o unealtă ideală pentru urmărirea acestor procese, în special prin folosirea unei surse de lumină intensă (radiație de sincrotron), permițându-ne să vizualizăm procesele de adsorbție și desorbție în timp real. În afară de posibilitatea unei caracterizări din punct de vedere chimic și de o sensibilitate

extrem de ridicată la suprafață, recent XPS s-a dovedit capabil să cuantifice deplasarea benzilor pe suprafețe și interfețe, ceea ce reprezintă o metodă directă de determinare a orientății polarizării în suprafețe feroelectrice libere [40, 41]. O vizualizare a pierderii semnului de suprafață a orbitalului C 1s concomitent cu pierderea progresivă a polarizării suprafeței prin investigarea nivelurilor profunde ale substratului feroelectric ne-a permis legarea fără niciun dubiu a moleculelor cu polarizarea feroelectrică în afara planului [33, 34]. În plus, metoda permite o cuantificare precisă a cantității de molecule adsorbite pe suprafață. Alte metode sensibile la suprafață precum difracția de electroni lenți sunt folosite pentru caracterizarea cristalinității suprafeței. Aceeași strategie va fi adoptată și în acest studiu. Principalele întrebări vor necesita un răspuns: (i) Determinarea compoziției de BTO la fiecare stadiu. (ii) Găsirea terminației suprafeței de BTO, dacă este posibil. (iii) Să deducem orientarea polarizării. (iv) Verificarea stabilității de BTO, care este capacitatea de recuperare a aceleiași suprafețe după desorbție. (v) Determinarea cantității de CO adsorbit. (vi) Caracterizarea stării (geometriei de adsorbție) a CO adsorbit. (vii) Există vreo variație a polarizării în urma adsorbției de CO? (viii) Urmărirea desorbției de CO, corelată cu polarizarea pe BTO. (ix) Există vreo schimbare în compoziția de BTO după procesele de adsorbție/desorbție?

## 2.2 Rezultate și discuții

### 2.2.1 Difracție de electroni lenți (LEED)

Figura 2.2 reprezintă o structură a atomilor în LEED obținută la două energii pe substratul curat BTO (001) și după dozare de 3.4 kL de CO la RT. Nu a existat o modificare sesizabilă în modelul structurii din imaginile LEED, nici în fundalul ridicat de electroni după dozarea de CO. Acesta este un prim semn convingător cum că suprafața nu este afectată de adsorbția de CO.

### 2.2.2 Spectroscopie de fotoelectroni de raze X pe niveluri profunde. Aspecte generale

Figura 2.3 prezintă investigații ale nivelurilor profunde pentru proba curată BTO (001), printre care multiple variante ale probei curate de BTO și pentru CO/BTO, cu dozări la diferite temperaturi. Spectrele au fost analizate ("deconvolute") după cum urmează:

- (i) Pentru spectrul de Ba 4d (Figura 2.3(a,b)), două componente (dubleți) gaussiene au fost folosite, cu un raport între liniile integrale ale dubleților echivalent cu raportul dintre amplitudinile celor două linii ale dubletului (teoretic  $Ba4d_{5/3}:Ba4d_{3/2}$  ar trebui să fie 1.5), iar diferența între energiile de legătură (BE) fiind despicarea spin-orbită. Folosirea liniilor gaussiene provine de la faptul că este estimat cum lărgimea nivelului profund al Ba 4d (care s-ar putea manifesta ca o linie spectrală de tip Lorentz) ar trebui să fie mult mai mică decât lărgimea estimată experimental, de natură gaussiană, de cel puțin 0.2 eV la 390 eV [43] și cel puțin 0.5 eV pentru energia fotonilor de 650 eV. Un dublet va fi numit drept "componentă". Fiecare componentă conține o variabilă de fond inelastic de electroni, iar o valoare mică de fond este un semn că acea componentă analizată este asociată atomilor de suprafață, datorită faptului că nu există pierderi inelastice în randamentul fotoelectronilor pentru acei



Figura 2.2: Difracție de electroni lenți pe suprafața curată de BaTiO<sub>3</sub> (001) și după dozare de CO. Energiile electronilor sunt indicate pe fiecare imagine [67].

atomi [44]. Acesta este cazul pentru componenta cu energii de legătură mai mari ale orbitalului Ba 4d. În plus, raportul dintre această componentă și cea de la energii de legătură mai mici scade pentru seria de măsurători la energia fotonilor de 650 eV (Figura 2.3(b)) comparativ cu cea înregistrată la energia fotonilor de 390 eV (Figura 2.3(a)), deoarece în ultimul caz atât energia cinetică cât și drumul liber mediu inelastic al fotoelectronului înregistrat sunt mai mici. Prin urmare, amplitudinea relativă a componentei de suprafață crește pentru energii mai mici a fotonilor incidenti. Pe baza acestor două argumente ar rezulta că avem componenta de la energii de legătură mai mari, care va fi denumită "Ba2" în această lucrare, aparținând atomilor de pe suprafața de BTO (001), iar "Ba1", componenta de la energii de legătură mai mici aparține Ba din volum. Este rezonabil să presupunem că atomii de bariu de la suprafață sunt la o energie de legătură mai mare, deoarece coordonarea lor cu oxigenul este mai mică și câmpul cristalin experimentat de atomii de suprafață ai bariului prezintă o valoare mai mică (anioni vecini ai O<sup>2-</sup> dau un termen de repulsie, ridicând nivelurile profunde). Aceeași situație a fost raportată și pentru SrTiO<sub>3</sub> (001) [44]. În plus, după cum va fi discutat în continuare, atomii de suprafață ai bariului sunt mai puternic afectați de curbura de bandă la suprafață datorată polarizării orientate spre exterior a probei de BTO (001). Terminația de SrO a fost de asemenea raportată pentru monocristale de SrTiO<sub>3</sub> (001) ca urmare a încălzirii în oxigen ( $2 \cdot 10^{-6}$  hPa), apoi a încălzirii în vid ultra înalt la 1000 K [46], cu

o atribuire similară a componentei de energie de legătură mai mare. Valorile medii regăsite pentru energia de legătură pentru Ba  $4d_{5/2}$  sunt  $88.33 \pm 0.13$  eV pentru Ba1, respectiv  $89.67 \pm 0.11$  eV pentru Ba2; mici diferențe între proba curată și după dozarea cu CO vor fi discutate în continuare. Valorile despicării spin-orbită sunt  $2.600 \pm 0.004$  și  $2.602 \pm 0.003$  pentru dubleții folosiți. Raportul dintre amplitudinile celor două linii ale dubletului pentru Ba1 este aproape de valoarea lui teoretică de 1.5, în timp ce pentru Ba2 este aproape de 1.6. Lățimile liniilor la jumătatea înălțimii maxime (FWHM) sunt  $0.80 \pm 0.2$  eV și  $1.29 \pm 0.06$  eV pentru Ba1, respectiv Ba2, indicând o dezordine mai mare pentru atomii de suprafață.

- (ii) Pentru spectrul Ti 2p (Figura 2.3(c)), un dublet cu despicare spin-orbită folosind linii Voigt [47] a fost suficient pentru deconvoluția spectrului. Aceasta implică o singură componentă pentru Ti 2p, prin urmare toți atomii de titan se află într-un mediu chimic similar, corespunzând titanului din volumul probei de BTO. Acest lucru sugerează din nou că suprafața se termină în BTO. O analiză mai detaliată dintre raportul amplitudinilor prezentate în continuare confirmă această ipoteză. Necesitatea liniilor Voigt provine de la lărgimile relativ mari ale nivelurilor profunde, apropiindu-se de lărgimea gaussiană experimentală [48]. De asemenea, lărgimea Lorentz a orbitalului  $2p_{1/2}$  este considerabil de mare comparativ cu  $2p_{3/2}$ , datorată canalelor de dezintegrare Coster-Kronig producând o durată de viață redusă a nivelului profund  $2p_{1/2}$  [49] și de asemenea datorată unor efecte subtile de tip "many-body", care duc la o multitudine de configurații cu un nivel profund  $2p_{3/2}$  cu nivelurile profunde ale orbitalului  $2p_{1/2}$  în regiunea spectrală a ultimelor niveluri [50]. Energiile de legătură ale Ti  $2p_{3/2}$  sunt  $458.40 \pm 0.09$  eV, cu despicarea spin-orbită  $5.746 \pm 0.003$  eV, lărgimea Gauss FWHM  $0.71 \pm 0.01$  eV, împreună cu lărgimea Lorentz FWHM  $0.44 \pm 0.01$  eV pentru  $2p_{3/2}$  și  $1.86 \pm 0.03$  eV pentru  $2p_{1/2}$ , raportul dintre cele două linii ale dubletului fiind  $1.435 \pm 0.012$ , în timp ce teoretic ar trebui să fie 2. Comentarii în plus despre acest ultim parametru pot fi găsite în subsecțiunea următoare.
- (iii) Pentru spectrul de O 1s (Figura 2.3(d)) trei componente au fost folosite: în ordinea crescătoare a energiei de legătură vom denumi O1, O2 și O3 fiecare componentă, simulată prin linii Voigt, deoarece este de așteptat ca lărgimea nivelului profund al O 1s să depășească 0.1 eV. O2 și O3 prezintă un fond destul de mic, prin urmare aparțin atomilor de suprafață. O2 va fi asociat în continuare cu Ba2, aparținând primului strat de suprafață BaO, în timp ce O3 va fi asociat cu legăturile carbonului de forma  $CO_x$  formate la suprafață. Este clar cum O3 crește puternic după fiecare dozare de CO. Prezența componentei O3 în proba curată ar putea fi atribuită oxigenului învecinat cu regiuni din suprafața probei cu deficit de oxigen, ridicând nivelul profund la o valoare mai mare a energiei cinetice (energii de legătură mai mici), sau hidroxililor de suprafață adsorbiți din gazul rezidual [46], ca urmare a afinității ridicate pentru moleculele sau radicalii polari ai zonelor cu polarizare orientată spre exterior [41]. Același efect posibil al polarizării orientate spre exterior pentru oxigenul de suprafață, ca și în cazul pentru bariu de suprafață, va fi evidențiat în datele cu dependență de temperatură prin XPS (care va fi descris într-una din subsecțiunile următoare). Numeric, energiile de legătură ale O 1s cuprind valori între  $529.57 \pm 0.12$  eV pentru O1,  $530.58 \pm 0.25$  eV pentru O2 și  $532.24 \pm 0.16$  eV pentru O3, unde lărgimile Lorentz FWHM au fost menținute la fel,  $0.128 \pm 0.004$

eV, în timp ce lărgimile Gauss FWHM sunt  $1.02 \pm 0.03$  eV pentru O1,  $2.06 \pm 0.04$  eV pentru O2 și  $1.43 \pm 0.07$  eV pentru O3. Acestea sugerează o posibilă origine multiplă pentru componenta O2 sau un grad mai mare de dezordine pentru oxigenul de suprafață.

- (iv) Spectrul C 1s a fost analizat doar în regiunea de unde  $\text{CO}_x$  apare după dozarea cu CO, cu o singură componentă gaussiană. Statistica acestor date nu a permis o deconvoluție mai rafinată. Coeficientul de fond este neglijabil și pentru C 1s. Valoarea medie a energiei de legătură este la  $289.85 \pm 0.07$  eV pentru componenta  $\text{CO}_x$  cu lărgimea FWHM  $0.92 \pm 0.03$  eV.

Este clar cum după fiecare dozare cu CO apare o componentă distinctă în spectrul de C 1s, acompaniată de creșterea componentei O3 din spectrul O 1s. Aceasta sugerează că monoxidul de carbon este adsorbit sub formă moleculară pe BTO (001). De asemenea, după fiecare experiment de desorbție, nivelurile profunde ale substratului sunt destul de similare.

În continuare, vom discuta mai detaliat descoperirile din aceste spectre.

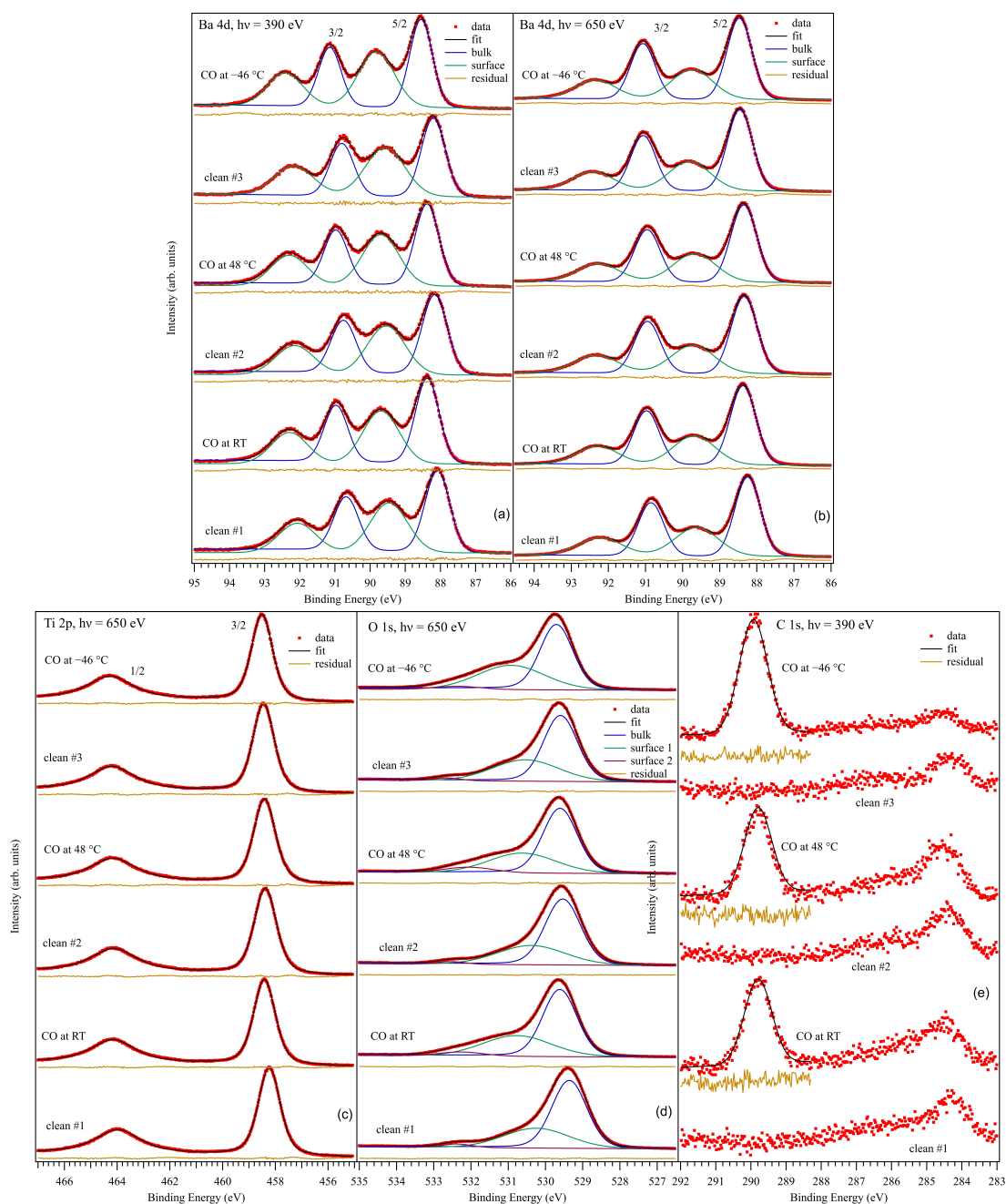


Figura 2.3: Spectroscopie de fotoelectroni cu raze X a nivelurilor profunde pentru Ba 4d (a,b) Ti 2p (c), O 1s (d), și C 1s (e) pentru BaTiO<sub>3</sub> (001) curat și după fiecare dozare de CO de 3.4 kL la diferite temperaturi. Energia fotonilor folosită este menționată pe fiecare grafic [67].

### 2.2.3 Analiza compozițională

Pentru analiza compozițională, este necesară normarea spectrelor. Operațiunea a fost efectuată în relație cu secțiunea eficace  $\sigma$  și cu factorul de asimetrie  $1 + \beta P_2(\cos \gamma)$ , unde  $\gamma$  este unghiul dintre polarizarea razelor X incidente și direcția de detecție a fotoelectronului ( $\gamma = 0$  pentru geometria experimentală utilizată),  $P_2$  este un polinom Legendre de ordin 2

( $P_2(1) = 1$  în modelul curent), iar  $\beta$  este parametrul de asimetrie. Pentru fiecare nivel și fiecare energie a fotonilor folosită, valorile  $\gamma$  și  $\beta$  sunt preluate din Ref. [51]. Secțiunile eficace pentru Ba 4d, Ti 2p și O 1s pentru energia fotonilor de 650 eV sunt 0.4604 Mb, 0.9937 Mb și 0.3383 Mb. Parametrii de asimetrie vor fi 1.206, 1.353 și 2.0. Prima oară a fost analizat spectrul de scan general luat la 650 eV cu  $E_{\text{pass}}$  de 10 eV și reprezentat în figura 2.11 din IS. Valorile deduse experimental ale compozițiilor după normalizarea cu secțiunea eficace a electronilor și factorul de asimetrie au fost în medie următoarele: pentru Ba:Ti  $\approx 3.61$ , O:Ba  $\approx 1.44$  (raportul dintre O:Ti se poate obține din valorile precedente și nu va fi în continuare discutat). S-a observat deja cum conținutul de Ti pare să fie prea scăzut. Se va argumenta mai jos că o parte din intensitatea titanului  $2p_{3/2}$  pare să fie pierdută, iar acest lucru s-ar manifesta într-o valoare mult mai mică a raportului dintre amplitudinile liniilor dubletului  $2p_{3/2}$  și  $2p_{1/2}$ :  $r_{(\text{exp.})} \approx 1.44$ . Prin urmare, un factor de corecție al intensității titanului va fi folosit:  $(1 + r_{(\text{th.})})/(1 + r_{(\text{exp.})}) \approx 3/2.44 \approx 1.23$ . Cu această corecție, raportul Ba:Ti  $\approx 2.94$ .

În mod clar, cantitatea ridicată de Ba poate fi explicată de terminația de BaO a probei. Deviația de compoziția "ideală" Ba:Ti = 1, O:Ba = 3 poate fi modelată prin introducerea de drum liber mediu inelastic diferit pentru Ba, Ti și O:  $\lambda_{\text{O}}$ ,  $\lambda_{\text{Ti}}$ ,  $\lambda_{\text{Ba}}$  din motivul că energiile cinetice ale orbitalilor sunt: O 1s = 120.4 eV, Ti  $2p_{3/2}$  = 191.7 eV, Ba  $4d_{5/2}$  = 561.7 eV. Presupunând terminația în BaO, rezultatul intensităților este dat prin sumarea contribuției tuturor straturilor implicate:

$$I_{\text{Ba}} = I_{\text{Ba}}^{(0)} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nc}{\lambda_{\text{Ba}}}\right) = \frac{I_{\text{Ba}}^{(0)}}{1 - \exp\left(-\frac{c}{\lambda_{\text{Ba}}}\right)} \quad (2.4)$$

$$I_{\text{Ti}} = I_{\text{Ti}}^{(0)} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nc + c/2}{\lambda_{\text{Ti}}}\right) = \frac{I_{\text{Ti}}^{(0)} \exp\left(-\frac{c}{2\lambda_{\text{Ti}}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{c}{\lambda_{\text{Ti}}}\right)} \quad (2.5)$$

$$I_{\text{O}} = I_{\text{O}}^{(0)} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nc}{\lambda_{\text{O}}}\right) + 2 \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nc + c/2}{\lambda_{\text{O}}}\right) \right\} = \frac{I_{\text{Ti}}^{(0)} \left\{ 1 + 2 \exp\left(-\frac{c}{2\lambda_{\text{O}}}\right) \right\}}{1 - \exp\left(-\frac{c}{\lambda_{\text{O}}}\right)} \quad (2.6)$$

, unde  $I_{(\text{Ba,Ti,O})}^{(0)}$  sunt intensitățile normale corespunzătoare unui atom pe celulă unitară și  $c$  este mărimea acestei celule pe direcția [001]. În mod normal, acestea ar trebui să fie egale pentru un cristal perfect.

Rapoartele intensităților sunt date de:

$$\frac{I_{\text{Ba}}}{I_{\text{Ti}}} = \frac{I_{\text{Ba}}^{(0)}}{I_{\text{Ti}}^{(0)}} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{c}{\lambda_{\text{Ti}}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{c}{\lambda_{\text{Ba}}}\right)} \cdot \exp\left(\frac{c}{2\lambda_{\text{Ti}}}\right) \quad (2.7)$$

$$\frac{I_{\text{O}}}{I_{\text{Ba}}} = \frac{I_{\text{O}}^{(0)}}{I_{\text{Ba}}^{(0)}} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{c}{\lambda_{\text{Ba}}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{c}{\lambda_{\text{O}}}\right)} \cdot \left\{ 1 + 2 \exp\left(-\frac{c}{2\lambda_{\text{O}}}\right) \right\} \quad (2.8)$$

Cele două rapoarte independente nu pot fi folosite pentru o determinare unică a celor trei parametri  $\lambda_{\text{O}}/c$ ,  $\lambda_{\text{Ti}}/c$  și  $\lambda_{\text{Ba}}/c$ . O metodă Monte-Carlo a fost folosită pentru a găsi seturi ale acestor trei parametri, care oferă cea mai bună pereche pentru  $I_{\text{Ba}}/I_{\text{Ti}} \approx 2.94$  și  $I_{\text{O}}/I_{\text{Ba}} \approx 1.45$  prin estimarea valorilor date de ecuațiile (2.7) și (2.8), reținând valorile care dau cea mai bună potrivire a intensității rapoartelor experimentale în  $10^7$  iterații pe o gamă largă de lungimi ale drumului mediu inelastic (în unități c), apoi din nou  $10^7$  iterații pentru un interval mai îngust  $\pm 0.1$  în jurul soluțiilor furnizate de primul set de iterații. Întreaga procedură a fost efectuată de 50 ori. Se analizează apoi dependențele  $\lambda_{\text{O}}$  ( $\lambda_{\text{Ti}}$ ) și  $\lambda_{\text{Ba}}$  ( $\lambda_{\text{Ti}}$ ) (în unități c) pentru soluțiile furnizate de simulare. Acestea sunt reprezentate în Figura 2.4 cu simboluri roșii. În mod surprinzător, dependența este aproape de o dependență liniară.

Următorul pas în analiza compoziției este folosirea deconvoluțiilor spectrelor de XPS. După cum a fost menționat mai sus, Ti 2p poate să fie fitat cu o singură componentă, dar cu o valoare destul de mică a raportului dintre arii de  $1.44 \pm 0.01$ , în timp ce teoretic ar trebui să fie 2. Deviații de la valoarea teoretică a raportului poate fi atribuită efectelor difracției de fotoelectroni [52] sau efectelor "many-body", după cum a fost descris de Bagus în Ref. [51]. Luând în considerare faptul că energia cinetică a electronilor care provin de la orbitalul Ti  $2p_{3/2}$  este destul de aproape de energia de ionizare a Ba  $4p_{1/2}$ , se poate presupune o pierdere crescătoare în randamentul acestor fotoelectroni datorată interacțiilor inelastice cu atomii de Ba de la suprafața materialului. Din acest motiv, am înregistrat raportul intensităților orbitalului Ti 2p prin măsurători ale aceleiași probe (abia introdusă și după curățare) într-o altă instalație cu construcție similară cu radiație monocromată de Al  $K_{\alpha}$  (1486.61 eV). A rezultat un raport destul de similar de 1.43, indiferent de gradul de curățare al probei (Fig. S4 din IS). În același timp, pentru spectrul de Ti 2p dintr-o probă cu Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> la energii ale fotonilor de 600 eV într-o altă incintă, dar folosind un analizor de electroni similar, a rezultat un raport de 1.83 [33], în timp ce pentru SrTiO<sub>3</sub> măsurat în aceeași instalație folosită pentru experimentele în vigoare din această lucrare, s-a obținut o valoare de 2.2 pentru raportul intensităților din Ti 2p. Prin urmare, valoarea mică a raportului obținut în BaTiO<sub>3</sub> (001) pare să fie asociată cu acest material sau/și cu structura specifică. Am presupus apoi că există o pierdere inelastică de natură necunoscută din partea intensității Ti  $2p_{3/2}$ , prin urmare am recalibrat aria totală corespunzătoare dubletului Ti 2p printr-un factor care ar lua în considerare această posibilă pierdere:  $(1 + r_{(\text{th.})})/(1 + r_{(\text{exp.})}) \approx 3/2.44 \approx 1.23$ , după cum a fost menționat și mai sus.

Spectrul de Ba 4d prezintă două componente (Ba1 și Ba2 în ordinea crescătoare a energiei de legătură), iar atribuirea sugerată precedent este că Ba2 reprezintă Ba din stratul de pe suprafața de BaO, unde datorită coordonării reduse cu oxigenul, energia potențială medie a câmpului este mai mare. Același lucru este valabil și pentru oxigen, care prezintă 3 linii (O1, O2 și O3 în ordinea crescătoare a energiei de legătură). O3 este în acest caz neglijabil pentru proba curată de BaTiO<sub>3</sub> (001) și nu va fi discutat în relație cu probele curate. În acest caz, O2 va fi atribuit stratului de suprafață BaO, ca și Ba2. Deplasarea chimică este relativ similară pentru ambele cazuri, de 1.34 eV dintre Ba2 și Ba1 și 1.01 eV dintre O2 și O1. Prin urmare, semnalul de volum este reprezentat de O1, Ba1 și Ti; iar din stratul de suprafață BaO rezultă Ba2 și O2. Rapoartele de amplitudine integrală rezultată din deconvoluții, normalizate în relație cu secțiunea eficace și luând în calcul parametrii de asimetrie, sunt O1:Ba1  $\approx 1.42$  în loc de 3, O2:Ba2  $\approx 1.5$  în loc de 1, Ba1:Ti (corectat)  $\approx 1.47$  în loc de 1. Se poate observa că raportul O2:Ba2 deviază drastic de 1, valoarea "teoretică" atribuită stratului de suprafață BaO. În același timp, raportul intensității O1:Ba1 atribuit componentelor de volum este considerabil mai mic în relație cu

3. Acestea sugerează propunerea că o parte din oxigenul de la O2 încă aparține volumului. Un exemplu ar fi că oxigenul din al doilea strat (TiO<sub>2</sub>) este influențat de curbura de bandă la suprafață, datorată polarizării feroelectrice. Anticipăm aici un rezultat care va deveni evident din analiza spectrelor din timpul încălzirii stratului de BTO (001) din subsecțiunea următoare, unde BTO are o polarizare orientată în exterior. (De menționat că nu există asemenea influență la semnalul Ti 2p.) Cu scopul de a obține valoarea medie a O2:Ba2 ≈ 1, din contribuția de O2, un factor de  $f \approx 0.335$  este translatat către O1. Rapoartele rezultate vor fi (O1+f·O2):Ba1 ≈ 1.72, (1 - f)·O2:Ba1 ≈ 1, Ba1:Ti (corectat) ≈ 1.47 (aceeași valoare ca mai sus). Totuși, compoziția din volum nu este derivată.

Valoare relativă a "excesului" de Ba este apoi atribuită, ca și în cazul analizei spectrelor de scan general, IMFP-ului considerabil mai mare al Ba 4d în relație cu celelalte două niveluri profunde. Mai precis, pentru volum (excluzând stratul de suprafață BaO) se obțin următoarele intensități:

$$I_{\text{Ba}}^{\text{bulk}} = I_{\text{Ba}}^{(0)} \exp\left(-\frac{c}{\lambda_{\text{Ba}}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nc}{\lambda_{\text{Ba}}}\right) = \frac{I_{\text{Ba}}^{(0)}}{\exp\left(\frac{c}{\lambda_{\text{Ba}}}\right) - 1} \quad (2.9)$$

$$I_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} = I_{\text{Ti}}^{(0)} \exp\left(-\frac{c}{2\lambda_{\text{Ti}}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nc}{\lambda_{\text{Ti}}}\right) = \frac{I_{\text{Ti}}^{(0)} \exp\left(-\frac{c}{2\lambda_{\text{Ti}}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{c}{\lambda_{\text{Ba}}}\right)} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} I_{\text{O}}^{\text{bulk}} &= I_{\text{O}}^{(0)} \left\{ 2 \exp\left(-\frac{c}{2\lambda_{\text{O}}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nc}{\lambda_{\text{O}}}\right) + \exp\left(-\frac{c}{\lambda_{\text{O}}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nc}{\lambda_{\text{O}}}\right) \right\} \\ &= \frac{I_{\text{O}}^{(0)} \left\{ 1 + 2 \exp\left(\frac{c}{2\lambda_{\text{O}}}\right) \right\}}{\exp\left(\frac{c}{\lambda_{\text{O}}}\right) - 1} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Acest lucru furnizează următorul raport de intensitate:

$$\frac{I_{\text{Ba}}^{\text{bulk}}}{I_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}} = \frac{I_{\text{Ba}}^{(0)}}{I_{\text{Ti}}^{(0)}} \cdot \frac{2 \sinh \frac{c}{2\lambda_{\text{Ti}}}}{\exp\left(\frac{c}{\lambda_{\text{Ba}}}\right) - 1} \quad (2.12)$$

$$\frac{I_{\text{O}}^{\text{bulk}}}{I_{\text{Ba}}^{\text{bulk}}} = \frac{I_{\text{O}}^{(0)}}{I_{\text{Ba}}^{(0)}} \cdot \frac{\exp\left(\frac{c}{\lambda_{\text{Ba}}}\right) - 1}{\exp\left(\frac{c}{\lambda_{\text{O}}}\right) - 1} \left\{ 1 + 2 \exp\left(\frac{c}{2\lambda_{\text{O}}}\right) \right\} \quad (2.13)$$

Următorul pas constă în efectuarea unei simulări Monte-Carlo pentru compoziția din volum rezultată din deconvoluție, într-un mod similar cu cel utilizat pentru compoziția totală obținută din intensitățile totale ale spectrului de scan general. Rezultatele sunt afișate în Figura 2.4, cu simboluri albastre.

Pe scurt, Figura 2.4 reprezintă dependențele  $\lambda_{\text{O}}(\lambda_{\text{Ti}})$  și  $\lambda_{\text{Ba}}(\lambda_{\text{Ti}})$  (în unități  $c$ ) obținute din analiza spectrelor de scan general (totalul intensităților integrate ale semnalelor de

Ba 4d, Ti 2p, O 1s) și din componentele atribuite către volum rezultate din spectrele de deconvoluții (cu o fracțiune de O2 ca stratul de suprafață BaO traslatat către O1, componenta de volum). Poate fi observat ușor cum aceste dependențe se intersectează la o valoare aproximativ similară  $\lambda_{Ti}/c$ . Acest lucru poate fi interpretat ca o dovadă că procedura este auto consistentă, în particular factorul de corecție pentru Ti 2p și intensitatea traslatată de la O2 către O1 au sprijin real. În consecință, următoarele valori ale drumului liber mediu sunt derivate:  $\lambda_{Ti}/c = 0.69 \pm 0.05$ ,  $\lambda_O/c = 0.72 \pm 0.04$ ,  $\lambda_{Ba}/c = 1.42 \pm 0.05$ . Introducând  $c \approx 4.12 \text{ \AA}$ , se obține:  $\lambda_{Ti} \approx 2.8 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_O \approx 3.0 \text{ \AA}$  și  $\lambda_{Ba} \approx 5.9 \text{ \AA}$ . De reținut că proba este înclinată în relație cu normala cu  $\beta = 24^\circ$ , prin urmare, trebuie multiplicat valorile de mai sus cu  $(\cos \beta)^{-1} \approx 1.1$ . Cu aceste valori ale IMFP, rapoartele compozițiilor rezultate folosind ecuațiile (2.7, 2.8, 2.12, 2.13) sunt:

- (1) (Ba:Ti) din scan general, intensitate totală = 3.12 vs 2.94 experimental
- (2) (Ba:Ti) din volum, componentele rezultate din deconvoluții = 1.55 vs 1.47 experimental
- (3) (O:Ba) din scan general, intensitate totală = 1.35 vs 1.45 experimental
- (4) (Ba:Ti) din volum, componentele rezultate din deconvoluții = 1.55 vs 1.47 experimental

Dacă intensitatea Ti 2p nu este corectată, o analiză similară este prezentată în IS, Figura 2.13. După cum era de așteptat din rapoartele mari  $I_{Ba}/I_{Ti}$  (intensitate totală) sau din  $I_{Ba}^{bulk}/I_{Ti}^{bulk}$ , valoarea derivată a IMFP pentru Ti 2p este prea mică, în intervalul de 2.2 la 2.5 Å. De asemenea, coincidența dintre soluțiile  $\lambda_{Ti}$  de la cele două proceduri este inferioară celei prezentate în Figura 2.4.

După cum am menționat anterior, nu avem până în momentul de față o explicație clară pentru diminuarea intensității liniei de fotoemisie pentru Ti  $2p_{3/2}$  din BTO (001). În continuare, încercăm să schițăm o posibilă explicație. Pe baza ultimelor determinări, concluziile specifice ale acestui material/probă sunt în felul următor: (i) Proba este terminată în BaO. Acest lucru reiese clar din invarianța spectrului de Ti 2p cu modificările de suprafață (înainte și după adsorbția de CO, precum și pentru proba "murdară", abia introdusă, a se vedea Figura 2.12), din lipsa unei componente asociate cu suprafața din spectrul de Ti 2p și din dovada clară în componentele de suprafață la Ba 4d și O 1s. (ii) Legătura Ba–O deține un caracter ionic mai pronunțat, comparativ cu legătura Pb–O (din PZT) sau cu Sr–O (din SrTiO<sub>3</sub>), datorită electronegativității Pauling mai mici a bariului (0.89 comparativ cu 1.87 pentru Pb sau 0.95 pentru Sr [53]). Prin urmare, sarcina negativă din primul strat atomic de BaO este mai concentrată în anioni de oxigen. Pe de altă parte, în toate geometriile folosite până acum, detecția fotoelectronilor de ieșire a fost asemănătoare cu emisia normală. Aceasta înseamnă că electronii emiși din Ti pot fi împrăștiați de anionii de oxigen așezați pe stratul de deasupra într-o măsură mai mare în BTO (001) cu o terminație pură de BaO, comparativ cu alte probe (deși în SrTiO<sub>3</sub> (001) analizat în Ref. [45], monocristalul a avut o terminație de SrO). Ar părea că o parte din canalele de excitare de electroni sunt atenuate. În Figura 2.14 din IS sunt reprezentate diagrame care raportează toate excitările posibile către stările continue începând cu  $2p_{1/2}$  și  $2p_{3/2}$ . Pentru fiecare excitare, coeficientul la pătrat Clebsch-Gordan  $\langle j_i m_j 1 q | j_f m_{j_f} \rangle$  este reprezentat, unde  $j_i = 1/2$  sau  $3/2$  este momentul total unghiular inițial,  $m_{j_i}$  proiecția lui, 1 este momentul unghiular al fotonului, iar  $q$  indică componentele vectorului de

polarizare complex din radiația incidentă și  $(j_i, m_{j_i})$  indexează starea unghiulară finală a fotoelectronilor emiși. Poate fi văzut ușor cum:

$$\sum_{m_{j_i}, i_f, m_{j_f}, q} = |\langle \frac{1}{2} m_{j_i} 1 q | j_f m_{j_f} \rangle|^2 = 6 \quad \text{și} \quad \sum_{m_{j_i}, i_f, m_{j_f}, q} = |\langle \frac{1}{2} m_{j_i} 1 q | j_f m_{j_f} \rangle|^2 = 12 \quad (2.14)$$

, unde sumele sunt efectuate respectând regulile sumei  $j_f - j_i = 0, \pm 1$  și  $m_{j_f} = m_{j_i} + q$  [54]. După cum era de așteptat, raportul intensităților rezultat din aceste două sume este 2. Acum, dacă ne imaginăm că tranziții către stări cu proiecții mari ale momentului unghiular  $m_{j_i} = \pm 5/2$  sunt excluse, atunci a doua sumă din ecuația (2.14) devine 10, iar raportul devine 5/3. Aceasta încă este considerabil de mare comparativ cu valoarea experimentală. O altă ipoteză constă în excluderea tuturor canalelor de excitare cu  $m_{j_f} = \pm 5/2, \pm 3/2$ , adică să presupunem într-un fel că electronii detectați au doar  $m_{j_f} = \pm 1/2$ . În acest caz, prima sumă din ecuația (2.14) devine 4, iar din a doua sumă rezultă valoarea 6. Prin urmare, raportul intensității devine 1.5. Din punct de vedere calitativ, explicația unui deficit de electroni ar sugera că fotoelectronii emiși de titan cu o proiecție mare a momentului unghiular sunt în principiu împrăștiați de sarcina negativă a anionilor de oxigen așezați deasupra materialului, în timp ce electronii emiși cu o proiecție joasă a momentului unghiular "penetreză" anionii de oxigen și sunt transmiși către suprafață, iar apoi către analizorul de electroni. Aceasta reprezintă doar o primă încercare de explicație a unei valori atât de mici pentru raportul dintre orbitalii titanului în cazul filmelor subțiri monocristaline de BTO (001) cu terminație în BaO.

În consecință, se poate deduce o stoichiometrie aproape perfectă a BTO (001), iar mare parte din deviațiile față de compoziția inițială a rapoartelor se datorează în principal efectelor IMFP, dar și (i) curburii de bandă care se manifestă doar în componenta O 1s, transferând "artificial" o parte din intensitatea volumică către componenta de suprafață (primul "monostrat"), și (ii) unei pierderi de intensitate în linia Ti 2p<sub>3/2</sub>, care este evident datorată de terminația de BaO din BaTiO<sub>3</sub> (001), întrucât nu apare în Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> și SrTiO<sub>3</sub> măsurate în condiții similare.

## 2.2.4 Acoperirea și coordonarea carbonului

Următoarea întrebare se bazează pe rata de acoperire a monoxidului de carbon pe BTO (001) având în vedere dozarea de CO la diferite temperaturi. Din spectrele măsurate de Ba 4d și C 1s la 390 eV, se poate deriva raportul C:Ba<sub>2</sub>, cunoscând că Ba<sub>2</sub> este atribuit primului strat atomic. Folosim secțiunea eficace de 0.4929 Mb și de 0.8775 pentru C 1s, respectiv Ba 4d pentru energia fotonilor incidenti de 390 eV, iar parametrii de asimetrie 2 și 0.8268 [51]. Reamintim că am considerat componenta O3, deplasată cu aproximativ 2.8 eV către energii de legătură mai mari în relație cu componenta principală (oxigenul de volum din BTO), ca fiind datorată adsorbției de CO. În acest caz, din raportul intensităților Ba<sub>2</sub>:O3 obținut din măsurători la 650 eV, se poate obține în final raportul C:O3, și în același timp starea moleculară a moleculelor care conțin carbon. Rezultatul este prezentat în Tabelul 2.1.

În consecință, raportul C:Ba<sub>surf.</sub> este de aproximativ 9% adsorbit la temperatura camerei de 48 °C, iar pentru -46 °C adsorbția de CO crește până la 12%. Un aspect interesant apare atunci când se asociază intensitățile de la componenta O3, care a crescut de fiecare dată după dozare, cu intensitatea C 1s. Ar părea că prin adsorbția de CO la

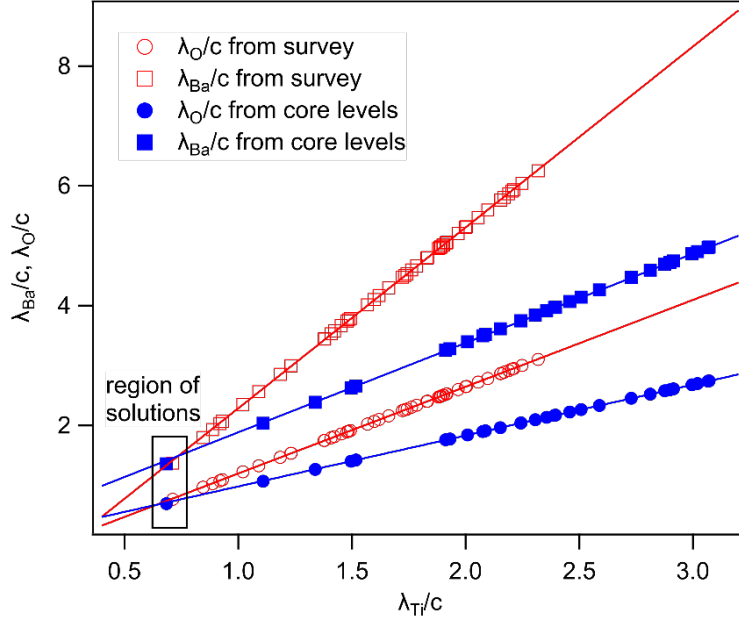
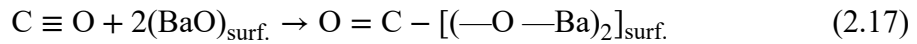


Figura 2.4: Rezultatele simulării Monte-Carlo reprezentând perechi de valori ale drumului liber mediu inelastic (IMFP) pentru Ba 4d, O 1s, Ti 2p (energia fotonilor de 650 eV), din analiza intensității totale a spectrelor XPS de scan general, cu simboluri roșii, iar analiza componentelor de volum din spectrele deconvolute cu simboluri albastre. Valorile de IMFP ale Ba și O împărțite la parametrul de rețea,  $c$ , sunt reprezentate în raport cu IMFP al Ti divizat cu  $c$ . Liniile drepte reprezintă un fit liniar. Pentru semnificația regiunilor de intersecție ale celor două perechi de linii, a se vedea descrierea din text [67].

temperaturi joase, stoichiometria de CO este aproximativ recuperată (ușor îmbogățită în oxigen), dar din adsorbția la RT rezultă că moleculele de suprafață ar avea o stoichiometrie de CO<sub>2</sub>, iar la temperaturi înalte, evoluează către CO<sub>3</sub>.

O ipoteză mecanică ar fi că prin aplicarea unui câmp electric la suprafață și elongând molecula de C≡O, legătura triplă a moleculei este ruptă și apar reacții de suprafață, cum ar fi:



În primul caz (2.15), molecula de CO, care este polarizată cu momentul propriu dipolar orientat de la suprafață către exterior, leagă molecula O( $\delta^-$ ) cu Ba<sup>2+</sup>, după cum este

Temperatură dozare CO	C:Ba2	Ba2:O3	C:O3	Compoziție aproximativă
RT (20 °C)	0.089	4.97	0.44	CO <sub>2</sub>
48 °C	0.088	3.38	0.30	CO <sub>3</sub>
-46 °C	0.118	6.25	0.74	C <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (2CO + CO <sub>2</sub> )

Tabel 2.1: Acoperirea cu specii de carbon și raportul C:O derivat din spectrele XPS din Figura 2.3, pentru dozarea cu 3.4 kL de CO pe BTO (001) la diferite temperaturi.

reprezentat în Figura 2.5(a). Pentru înțelegerea celei de-a doua reacții (2.16), trebuie să se evalueze câmpurile electrice locale la suprafața de BTO (001). Câmpul datorat de polarizarea suprafeței este  $E_0 \approx P/\epsilon_0 \sim 3 \times 10^{10} \text{ Vm}^{-1}$  și este orientat dinspre suprafață către vid. Amintim că în secțiunea următoare, o dovadă clară a polarizării orientate spre exterior în BTO (001) va fi descrisă. La nivel local, la suprafață, la mijlocul distanței dintre  $\text{Ba}^{2+} - \text{O}^{2-}$ , se poate estima că intensitatea maximă a câmpului electric, orientată în plan este:  $E' = 4e/[4\pi\epsilon_0(a\sqrt{2})^2] \sim 7.6 \times 10^{10} \text{ Vm}^{-1}$ , unde  $a \approx 3.905 \text{ \AA}$  este constanta de rețea în plan, iar factorul 4 din față provine de la sarcina 2 din bariu și oxigen și din necesarul în care să se considere ambele contribuții ale câmpului generat de  $\text{Ba}^{2+}$  și  $\text{O}^{2-}$ . Dacă molecula ajunge la stratul de suprafață BaO în apropierea mijlocului legăturii  $\text{Ba}^{2+} - \text{O}^{2-}$ , acest câmp în plan înclină molecula astfel încât să o aducă cu  $\text{C}^{(\delta-)}$  către suprafața de  $\text{O}^{2-}$ . O coordonare locală de genul  $\text{CO}_2$  este formată și cu momentul dipolar orientat probabil în exterior în starea finală (Figura 2.5(b2)). Acest fenomen pare să se întâmple pentru cazul adsorbției la temperatura camerei și parțial pentru adsorbția la temperaturi joase. În final, pentru adsorbția la temperaturi înalte, cel mai probabil sunt implicate interacțiuni de suprafață mai complexe, ducând la legarea carbonului cu 3 atomi de oxigen, un oxigen din molecula inițială și doi din substrat, într-o locație interstițială, după cum este reprezentat în Figura 2.5(c2), sugerând o reacție sub forma celei din ecuația (2.17). Aceste ipoteze pot fi considerate drept o intrare posibilă pentru dinamica moleculară sau pentru calcule ale densității de stări (DFT).

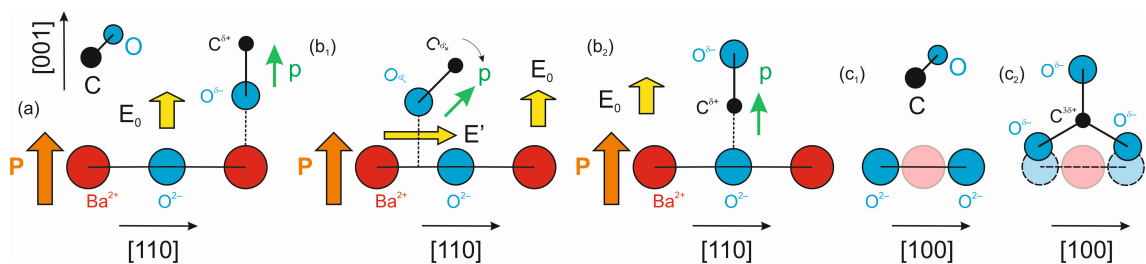


Figura 2.5: Scheme ale posibilelor locații de adsorbție, pentru a lega cu rezultatele de XPS. (a) adsorbția de CO cu momentul dipolar orientat de-a lungul câmpului orientat către exterior al materialului feroelectric BTO, cu oxigen legat de bariu, vizualizat de-a lungul axei [110]. (b1) Cazul în care molecula resimte câmpul în plan Ba→O. (b2) Cazul în care carbonul din moleculă formează o nouă legătură cu un oxigen din BTO. (c1) Priveliștea de-a lungul axei [100] care conectează doi atomi de oxigen din BTO. (c2) Cazul în care carbonul din CO formează două legături cu două molecule de oxigen din primul strat de BaO din BTO [67].

În cadrul datelor reale, unele teste pot fi deja efectuate prin examinarea rezultatelor XPS, după cum este reprezentat în Figura 2.6. În primul rând, vom considera că adsorbția de CO rezultă în creșterea ușoară a energiilor de legătură în Ba1 și Ba2, ceea ce sugerează un transfer de sarcină dinspre Ba către moleculă (de reamintit este că BTO (001) ar trebui să aibă polarizare orientată spre exterior). O influență mai captivantă este legată de energia de legătură a O2, care provine de asemenea de la stratul de suprafață BaO (Figura 2.6(a)). Acest lucru este în concordanță cu proprietățile de reducere ale unui film subțire feroelectric cu polarizare orientată spre exterior [41]. Din punct de vedere al geometriei propuse, o primă verificare va fi de a vedea dacă situația cu monoxidul adsorbit

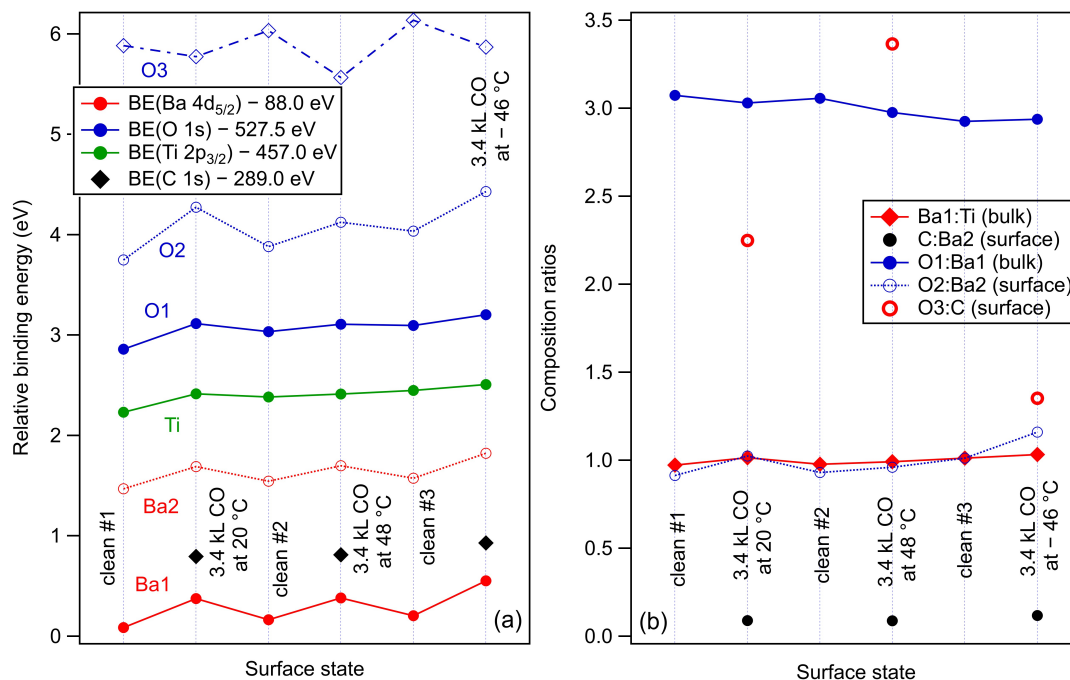


Figura 2.6: (a) Energiile de legătură relative ale atomilor substratului și pentru componente diferite, pentru mai multe stări de suprafață (diferite suprafețe curate, diferite dozări de CO). (b) Raportul compozițiilor pentru diferite stări de suprafață [67].

deasupra pe Ba rezultă într-o scădere a semnalului (de suprafață) al Ba2, și într-adevăr acesta pare să fie cazul pentru adsorbția la temperaturi joase, Figura 2.6(b), unde O2:Ba2 are o dependență crescătoare. Acest efect este mai puțin proeminent pentru datele obținute din celelalte două adsorbții. În același timp, energia de legătură a C 1s prezintă o creștere sesizabilă de aproximativ 0.13 eV pentru adsorbția la temperaturi joase, probabil datorită mediului mai puțin negativ sau proximității  $Ba^{2+}$ .

## 2.2.5 Desorbția de CO indusă termic

Figura 2.7 prezintă spectre de XPS (desorbție programată în funcție de temperatură TPD) ale Ba 4d, Ti 2p, O 1s și C 1s obținute în timpul încălzirii substratului, urmate de dozări la temperaturi sub RT. Pentru date similare de TPD obținute după dozare cu CO la temperaturi mai ridicate, a se vedea IS, Figura 2.15. Se poate observa în primul rând o deplasare constantă a tuturor nivelurilor profunde către energii de legătură mai mici în timpul încălzirii substratului deasupra temperaturii Curie. Astfel ar rezulta că la începutul experimentului, proba se afla într-o stare cu polarizarea orientată spre exterior [40,41,55], după cum a fost inițial presupus.

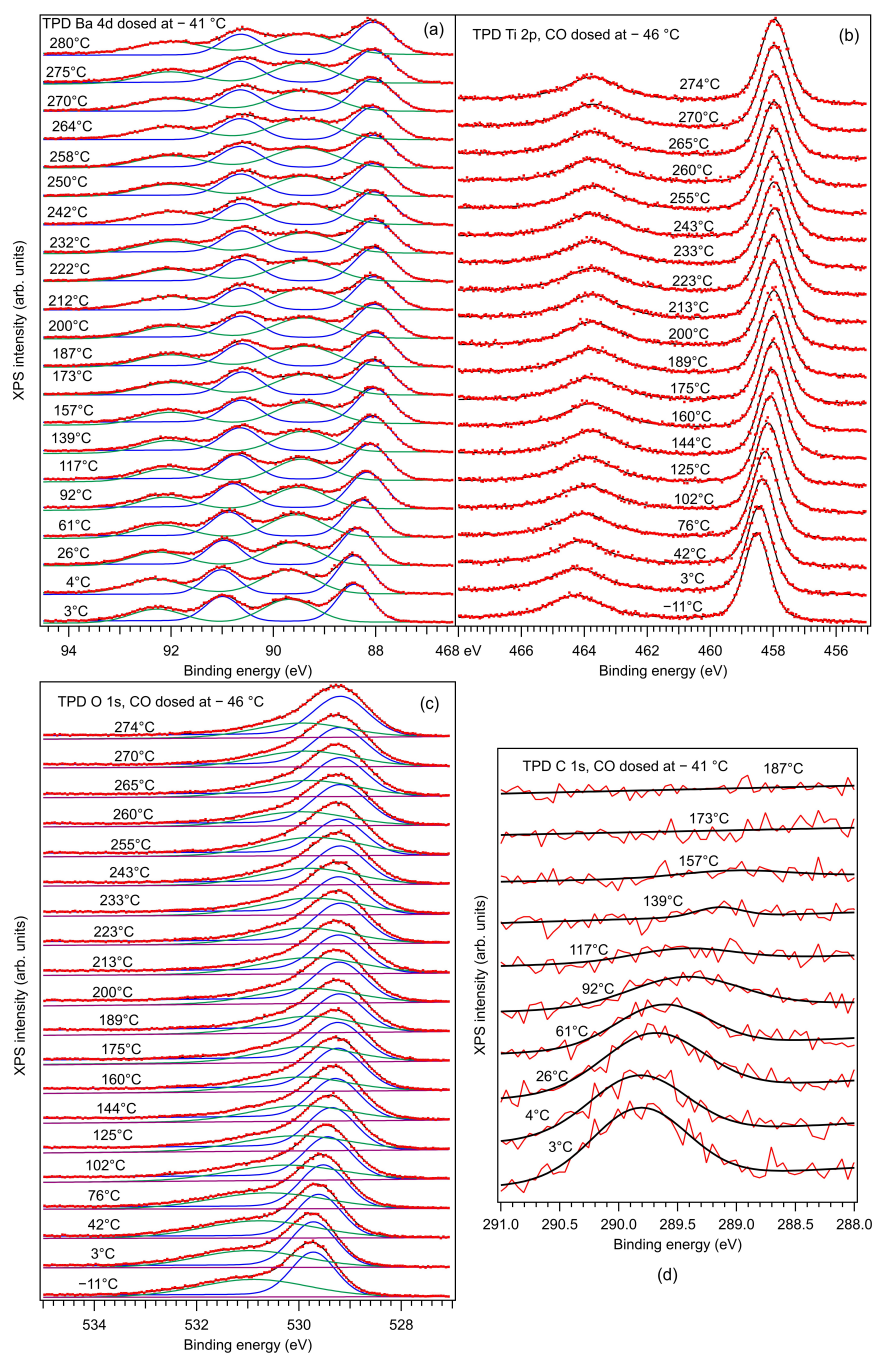


Figura 2.7: Desorbția în funcție de temperatură a cantității de CO adsorbită inițial la temperaturi joase (3.5 kL), urmată de măsurători ale nivelurilor profunde: (a) Ba 4d; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) C 1s. Punctele roșii reprezintă datele experimentale (linii roșii pentru C 1s). Liniile pline sunt date de funcția de fit (negru pentru total) și contribuții separate cu două componente (pentru Ba 4d și O 1s). Pentru fit au fost folosite funcții similare ca și cele din analiza de XPS din Figura 2.3, cu diferența că, pentru O 1s, doi singleți Voigt au fost folosiți în loc de trei [67].

Semnalul de C 1s dispare după ce proba este încălzită peste 160 °C, care este același rezultat ca și cel din Ref. [33, 34] pentru CO adsorbit pe PZT: imediat ce polarizarea

substratului este pierdută, moleculele de CO se desorb. Prin urmare, mecanismul de bază electrostatic ilustrat în Figura 2.1 este confirmat.

Figura 2.8 analizează în mai multe detalii parametrii de fit obținuți din deconvoluțiile spectrelor (incluzând cele incluse în IS din Figura 2.7). De menționat că pentru spectrul de O 1s, datorită statisticii mai slabe a datelor de TPD, nu s-a obținut niciun fit cu semnificație fizică prin utilizarea a trei componente, în timp ce cazul cu două componente oferă rezultate rezonabile și reproductibile. Prin urmare, din discuția spectrului de O 1s din TPD, se va neglija componenta O3 mai slabă. Nu s-a detectat nicio variație vizibilă pentru lărgimile Lorentz sau Gauss, desplicarea spin-orbită și raportul dubleților Ba 4d și Ti 2p, nici pentru amplitudinile din substrat. Prin urmare, compoziția substratului pare că rămâne neafectată de adsorbția și desorbția de CO.

Deplasarea energiilor de legătură este de ordinul  $0.48 \pm 0.05$  eV, care este mai mult de dublu, comparat cu 0.2 eV, după cum a fost raportat în Ref. [56], cel mai probabil datorită unui grad diferit de curățenie a suprafeței și de faptul că grosimea stratului de BTO a fost mult mai mică în cazul curent, acordând structura cu monodomeniu. Este însă de observat că deplasarea relativă a componentei O2 către energii de legătură mai mici (aproximativ 1.1 eV) este aproape dublă comparativ cu deplasările din celelalte componente și niveluri profunde. În prim plan, acest lucru ne reasigură că deplasarea progresivă observată după încălzire nu este datorată posibilelor schimbări în conductivitatea suprafeței, rezultând într-o neutralizare mai bună a sarcinilor de fotoemisie (adică toate deplasările ar fi datorate unui efect de încărcare). Pe de altă parte, se poate sugera că energia potențială datorată curburii benzilor induse de feroelectric este "simțită" într-o măsură mai mare de către anionii de oxigen decât de cationii de bariu de la suprafață.

Semnalul spectrului de C 1s scade treptat cu ridicarea temperaturii. Este de remarcat că, deși acoperirea inițială de CO a fost mai mare pentru adsorbția la temperaturi joase, scăderea semnalului C 1s este considerabil mai rapidă pentru acea adsorbție comparativ cu varianta la temperatura camerei. În funcție de aceste considerații, când am analizat rapoartele de C:O3 (a se vedea Tabel 2.1 și Figura 2.5), ar părea că la temperaturi joase, când CO este adsorbit în mare pe atomii de Ba, desorbția este mai rapidă decât atunci când există o parte semnificativă a CO care formează alte legături cu oxigenul de suprafață, după cum este schematizat în Figura 2.5(b2, c2). Cu toate acestea, pentru ambele cazuri, la aproximativ 180 °C întreaga cantitate de CO se desoarbe de pe suprafața de BTO (001). În Ref. [33], o scădere semnificativă a semnalului de C 1s a fost detectată la scurt timp de la începerea măsurătorilor nivelurilor profunde după dozare, adică după începerea iradierii probei cu radiație X moale. A fost investigat în toate experimentele de dozare dacă acest fenomen este prezent în cazul cu CO/BTO (001) și s-a concluzionat că nu există nicio desorbție clară indusă de radiație, a se vedea Figura 2.16 din IS. Acest lucru poate sugera că desorbția indusă de radiație este datorată unor electroni fierbinți eliberați de cascadele Auger urmate de excitarea nivelurilor profunde, unde în principiu electronii fierbinți proveniți de la nivelurile superficiale de Pb 5d joacă un rol în PZT, după cum este demonstrat în Ref. [57].

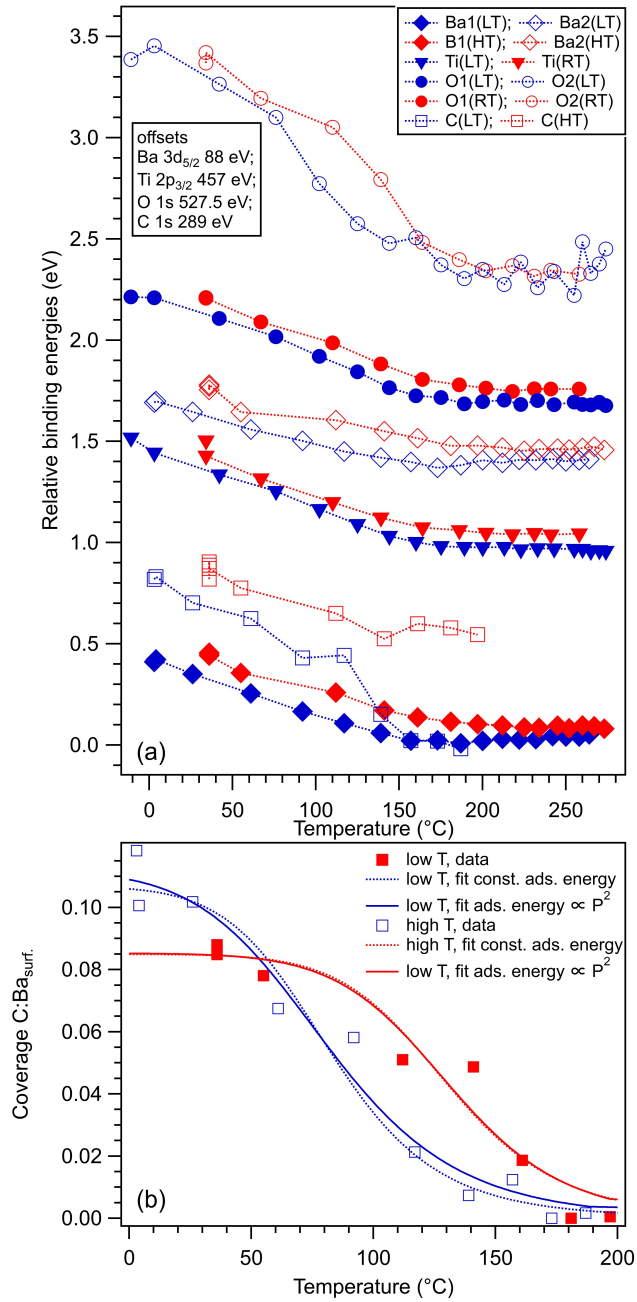


Figura 2.8: (a) Evoluția energiilor de legătură în funcție de temperatură a câtorva componente și niveluri profunde, pentru dozări de CO de 3.4 kL la temperaturi joase (simboluri albastre) și temperaturi mai ridicate (simboluri roșii). (b) Evoluția ratei de acoperire a carbonului în funcție de temperatură, obținută din intensitatea integrală a spectrului de C 1s, pentru dozări de CO la temperaturi ridicate (48 °C) sau scăzute (−41 °C). Barele de eroare sunt de ordinea mărimii simbolurilor. Liniile de fit reprezintă dependența de temperatură a ratei de acoperire în conformitate cu un model simplu Langmuir, cu energia de adsorbție constantă (linii punctate) sau cu energia proporțională la interacția electrostatică a dipolului molecular indus (linii continue) [67].

O clarificare mai bună se poate efectua presupunând un model simplu Langmuir pentru

adsorbției moleculare, conform Ref. [33]. Acoperirea moleculară relativă este scrisă ca:

$$\begin{aligned} \frac{\theta}{\theta_0} &= \left\{ 1 + \frac{k_B T (2\pi M k_B T)^{3/2}}{p h^3} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \right\}^{-1} \\ &\approx \left\{ 1 + 3.87 \times 10^5 \frac{T[\text{K}]^{5/2}}{p[\text{Pa}]} \exp\left(-\frac{1.16 \times 10^4 W[\text{eV}]}{T[\text{K}]}\right) \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (2.18)$$

, unde  $k_B$  este constanta Boltzman,  $T$  temperatura,  $M$  masa moleculară,  $p$  presiunea parțială de echilibru,  $h$  constanta lui Planck și  $-W$  energia de adsorbție. Formula aproximativă a fost scrisă în concordanță pentru moleculele de CO. Ca o primă aproximare, se consideră energia de adsorbție ca fiind constantă. Fitarea temperaturii de acoperire cu aceste dependențe de ipoteze (Figura 2.8(b), linii punctate) oferă energia de adsorbție  $W \approx 0.42$  eV pentru adsorbția la temperaturi joase și  $W \approx 0.53$  eV pentru adsorbția la temperaturi mai ridicate. Aceste valori se află în concordanță cu cele raportate pentru adsorbția de CO pe  $\text{KTaO}_3$  [29]. Acest rezultat este rezonabil, având în vedere că moleculele adsorbite în geometrii ca cele schematizate în Figura 2.5(b2, c2) ne-am aștepta să fie mai puternic legate cu substratul. Parametrul de presiune  $p \approx 1.04 \times 10^6$  Pa pentru adsorbția la temperaturi joase și  $p \approx 3.19 \times 10^5$  Pa pentru adsorbția la temperaturi înalte. Evident, aceste valori sunt cu câteva ordine de mărime mai mari decât presiunea din camera de analiză în timpul desorbției de CO (în jur de  $10^{-7}$  Pa), sau chiar decât presiunea înregistrată în timpul dozării de CO ( $5 \times 10^{-4}$  Pa). Se poate reevalua semnificația parametrului  $p$  ca o presiune locală foarte aproape de suprafața BTO.

O altă ipoteză ar fi să presupunem că energia de adsorbție (valoarea absolută) este proporțională pătratului polarizării substratului, prin urmare să presupunem că factorul cheie de unde rezultă adsorbția moleculară este interacția dipolară. Astfel, trebuie introdusă o energie de interacție de forma ecuațiilor (2.1, 2.3) și luat în considerare cazul scăderii polarizării cu temperatura. Un model simplu de câmp mediu dezvoltat în Ref. [30] rezultă că, folosind însumarea Langevin peste stări și o aproximare a funcției inverse Langevin [58], dependența polarizării remanente a feroelectricului este:

$$\left(\frac{P_r}{P_s}\right)^2 = \begin{cases} \frac{3(T_c - T)}{3T_c - T}, & T \leq T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases} \quad (2.19)$$

, unde  $P_s$  este polarizarea de saturație și  $T_c$  temperatura Curie. Prin introducerea termenului  $P_r^2$  din ecuația (2.19) în ecuația (2.3), în loc de  $P$ , rezultă un parametru de fit  $P_s^2 \alpha_v$ , iar  $|W_i|$  din ecuația (2.3) înlocuiește  $W$  din ecuația (2.18). Acest lucru oferă un fit ușor îmbunătățit al dependenței de acoperire în funcție de temperatură, reprezentat în Figura 2.8(b) cu linii drepte. Valoarea lui chi pătrat ( $\chi^2$ ) prezintă o îmbunătățire de 20% pentru acest fit, deși ar putea fi datorată și faptului că acum există un parametru suplimentar de fit (trei parametri  $\theta_0$ ,  $p$  și  $W$  pentru prima simulare, patru parametri  $\theta_0$ ,  $p$ ,  $T_c$  și  $P_s^2 \alpha_v$  pentru această simulare).

Valorile obținute ale parametrilor de fit sunt rezonabile de asemenea pentru acest caz: (i)  $P_s^2 \alpha_v \approx 5.88 \times 10^{-32} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$  pentru adsorbția la temperaturi joase și  $P_s^2 \alpha_v \approx 8.69 \times 10^{-32} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$  pentru adsorbția la temperaturi înalte, ceea ce înseamnă că polarizabilitatea moleculelor de CO adsorbite la temperaturi înalte este ușor ridicată. Polarizarea de saturație se presupune că se află în intervalul  $0.2 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ . (ii) Temperatura Curie obținută

este la 189 °C pentru adsorbția la temperaturi joase și 197 °C pentru adsorbția la temperaturi ridicate. (iii) Din nou, parametrul  $p$  prezintă valori foarte mari,  $6.13 \times 10^{10}$  Pa pentru adsorbția la temperaturi joase și  $1.45 \times 10^{11}$  Pa pentru adsorbția la temperaturi ridicate, iar acest lucru ar putea fi legat de o anumită densitate de energie a moleculelor de CO în vecinătatea suprafeței de BTO. Înmulțind aceste presiuni cu aria unei locații de adsorbție  $a^2$ , unde  $a \approx 3.905$  Å este constanta de rețea în plan și prin estimarea unei distanțe de CO pe suprafața de 1.5 Å, se obțin energii în intervalul de 8.7 eV pentru adsorbția la temperaturi joase și 20.7 eV pentru adsorbția la temperaturi ridicate.

O analiză mai precisă a curbelor de desorbție, luând în calcul și rata de creștere a temperaturii, ar putea fi efectuată prin folosirea formalismului Redhead [29, 59]. Aceasta implică de fapt analiza ratelor de desorbție, adică diferențierea dependențelor, cum ar fi cele reprezentate în Figura 2.8(b). Din cauza zgomotului prezent în datele experimentale, analiza nu poate fi realizată direct pe datele brute, ci doar pe simulările empirice respective. Erorile induse de astfel de simulări sunt însă inacceptabile pentru o analiză decentă, cu rezultate de încredere.

Terminăm în acest caz tentativa analizei dependenței de acoperire în funcție de temperatură observând că ambele ipoteze, cu energia de adsorbție constantă sau cu energia de adsorbție proporțională cu pătratul polarizării remanente a substratului, oferă rezultate rezonabile; doar parametrii de presiune obținuți nu au semnificație în acest moment în termeni de presiuni de dozare sau desorbție. Această problemă necesită o evaluare mai precisă a mecanicii statistice.

## 2.3 Concluzii

Concluziile principale sunt următoarele: CO este adsorbit pe BTO (001) într-o formă care nu se disociază; desorbția are loc când substratul este încălzit peste temperatura Curie, iar substratul rămâne neafectat de ciclurile repetate de adsorbție și desorbție. Geometriile de adsorbție sugerate de C: rapoartele atomice (oxigenul de suprafață) par să fie diferite pentru temperaturi distincte de adsorbție, iar acest lucru ar fi putut stimula o investigație mai profundă din punct de vedere teoretic.

Suntem atunci capabili să răspundem la toate întrebările formulate în Introducere: (i) Compoziția de BTO (001) este aproape perfectă, considerând că se iau în calcul efectele de drum liber mediu inelastic cu diferite valori și ”pierderea” intensității din  $Ti\ 2p_{3/2}$  de natură necunoscută. De asemenea, este necesară atribuirea unei părți a oxigenului de suprafață către volumul din BTO, probabil afectat de un efect de curbură de bandă la suprafață, care se manifestă într-o măsură mai mare în deplasarea relativă a nivelului profund din oxigenul de suprafață. (ii) Terminația din BTO (001) este de BaO. (iii) Polarizarea este orientată exterior în substratul de BTO (001). (iv) BTO (001) este stabil la supunerea proceselor repetate de adsorbție-desorbție. (v) Cantitatea de CO adsorbit se află în intervalul de o moleculă la 10 unități de celulă pe suprafață, crescând cu aproximativ 30% pentru adsorbția sub RT (în jur de -40 °C). (vi) O mare parte din CO la temperaturi joase este adsorbit deasupra atomilor de bariu de pe suprafață, cu oxigenul către bariu, în timp ce la temperaturi ridicate CO este adsorbit pe oxigenul de suprafață, formând o configurație ”asemănătoare  $CO_2$ ”, sau chiar pe locațiile interstițiale de pe suprafața BaO, imitând o configurație ”asemănătoare  $CO_3$ ”. (vii) Există un fenomen vizibil al curburii de bandă către energii mai mici (energii de legătură ridicate) în timpul adsorbției de CO, manifestat în special în componentele de suprafață Ba și O. Ar putea fi posibil ca monoxidul de

carbon dipolar adsorbit să întărească polarizarea de suprafață la BTO. (viii) CO se desoarbe complet după încălzirea substratului deasupra temperaturii Curie. (ix) Nu există nicio schimbare detectabilă în compoziția stratului de BTO după desorbția de CO.

Cantitatea relativ redusă de CO adsorbit în apropierea RT nu reprezintă un dezavantaj ridicat al posibilităților utilizării ale acestui material pentru eliminarea controlată a monoxidului de carbon din atmosferă. Ne reamintim că în Ref. [29], CO s-a adsorbit pe  $\text{KTaO}_3$  doar la temperaturi joase, iar în Ref. [33,34] o cantitate maximă de 0.3 monostraturi a fost derivată pentru un feroelectric cu polarizare mult mai puternică (PZT). Se poate modela pe scurt o aplicație pentru sechestrarea monoxidului de carbon la suprafață. Dacă adsorbantul se află într-o formă de nanoparticule cuboidale mici, raportul suprafață/volum este invers proporțional cu dimensiunea nanoparticulei. În aceste condiții, o suprafață de  $1 \text{ m}^2$  pe BTO (001) ar putea adsorbi până la  $30 \mu\text{g}$  de CO. O pulbere fină bine dispersată cu nanoparticule de 50 nm prezintă o suprafață specifică maximă de aproximativ  $3.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (densitatea BTO-ului este  $6020 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), prin urmare un gram al acestui material ar putea găzdui aproximativ  $100 \mu\text{g}$  de CO. Dacă ne imaginăm că un ciclu de adsorbție-desorbție (cu colectarea de CO în timpul desorbției) ar dura aproximativ un minut/ciclu, atunci într-un an 1 g de BTO ar fi capabil să capteze și să elibereze controlat aproximativ 50 de ori greutatea sa în monoxid de carbon. Acest lucru stimulează folosirea adsorbantilor sau suporturilor feroelectrice pentru adsorbția controlată și a altor molecule, precum  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , etc. Faptul că molecula în forma ei liberă nu prezintă un moment dipolar nu reprezintă un dezavantaj: tot ce este necesar este ca molecula să prezinte polarizabilitate care să depășească câțiva  $\text{\AA}^3$ . Concluzionăm cu convingerea că acest domeniu va fi explorat în continuare din punct de vedere teoretic și experimental.

Întrebări deschise din acest studiu constau în valoarea mică a raportului derivat pentru  $\text{Ti } 2p$ , care a fost atribuită unor pierderi de intensitate ale liniei  $2p_{3/2}$  de natură necunoscută, dar clar legate de proba de  $\text{BaTiO}_3$  (001) cu terminație în BaO și valoarea ridicată a parametrului  $p$  care trebuie să fie introdusă în simularea dependenței acoperirii de temperatură prin utilizarea unui model simplu Langmuir.

## 2.4 Informații Suplimentare (IS)

Suprafața filmului de BTO a fost investigată structural și morfologic prin difracție de raze X (XRD). Măsurătorile ( $2\theta - \omega$  scanuri în intervalul  $2\theta$  de la  $15^\circ$  la  $80^\circ$ ) au fost efectuate cu un difractometru Rigaku SmartLab echipat cu optică de rezoluție înaltă în direcția paralelă a fasciculului (un monocromator dublu de Ge (220) la fascicul incident) și cu un detector Hypix în regim 0D. Pentru harta spațiului reciproc (RSM) s-a folosit un difractometru BRUKER D8 avansat, în fascicul paralel fără monocromator. Ambele difractometre folosesc raze X cu sursele de radiații a anodelor de Cu, la puterea de 40 kV și 40 mA.

Rezultatele măsurătorilor XRD ale probei BTO/STON sunt prezentate în Figura 2.9. Prin înregistrarea de scanuri simetrice  $2\theta - \omega$  se poate investiga parametrul de rețea din afara planului ( $c = 4.121 \text{ \AA}$ ) demonstrând calitățile ridicate ale cristalinității probei. Cele mai intense spectre corespund liniilor 001 ale filmului de BTO tetragonal ( $c/a = 1.055$ ) și ale substratului cubic de STON, care arată orientația (001) a planurilor de film paralele cu planurile (001) ale substratului (BTO(001)/STON(001)).

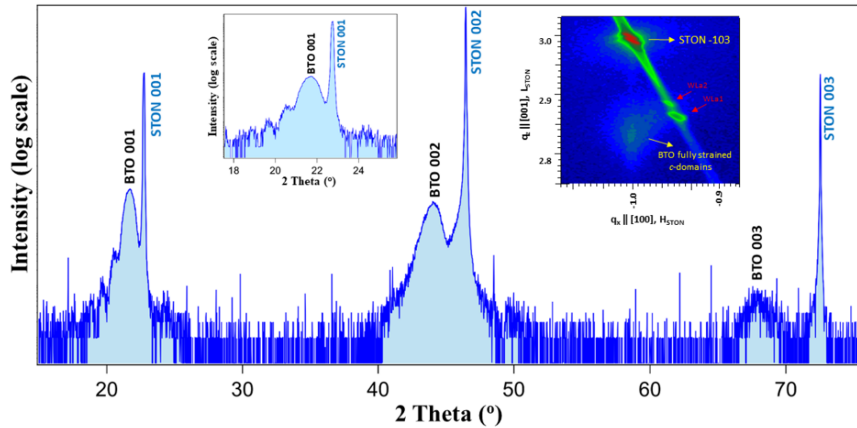


Figura 2.9: Difractograma XRD a probei de BTO/STON, ilustrând detalii în jurul liniilor 001 ale substratului și reprezentarea spațiului reciproc în vecinătatea nodului (103) al substratului de STON [67].

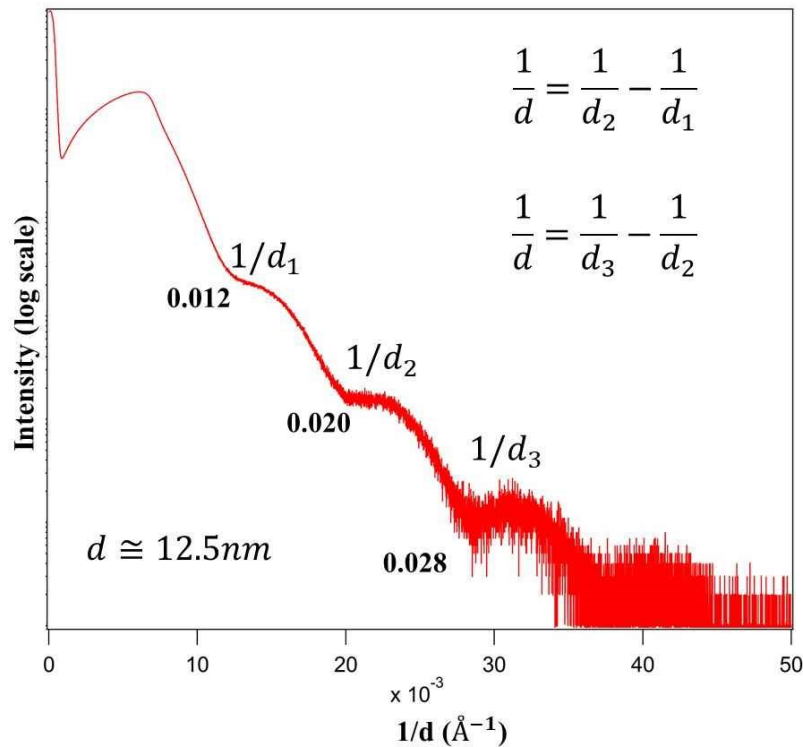


Figura 2.10: Măsurători de reflectivitate de raze X ale suprafeței de BTO (001), împreună cu derivarea procedurii de calcul a grosimii filmului [67].

Cu scopul de a cuantifica constantele de rețea ale probei, măsurători de RSM au fost efectuate. Insetul din Figura ?? afișează scanuri din jurul nodurilor asimetrice (103) ale substratului de STON din spațiul reciproc al filmului subțire de BTO (001). Constanta de rețea din plan  $a = 3.905 \text{ \AA}$  indică un film complet tensionat ( $V_{cell} = 62.841 \text{ \AA}^3$ ).

Reflectivitatea de raze X (Figura 2.10) a fost efectuată în geometria fasciculului paralel folosind un detector 0D de la  $0^\circ - 8^\circ$  cu un pas de  $0.01^\circ$  și viteza de un grad pe minut.

## 2.4.1 Spectru de scan general de XPS

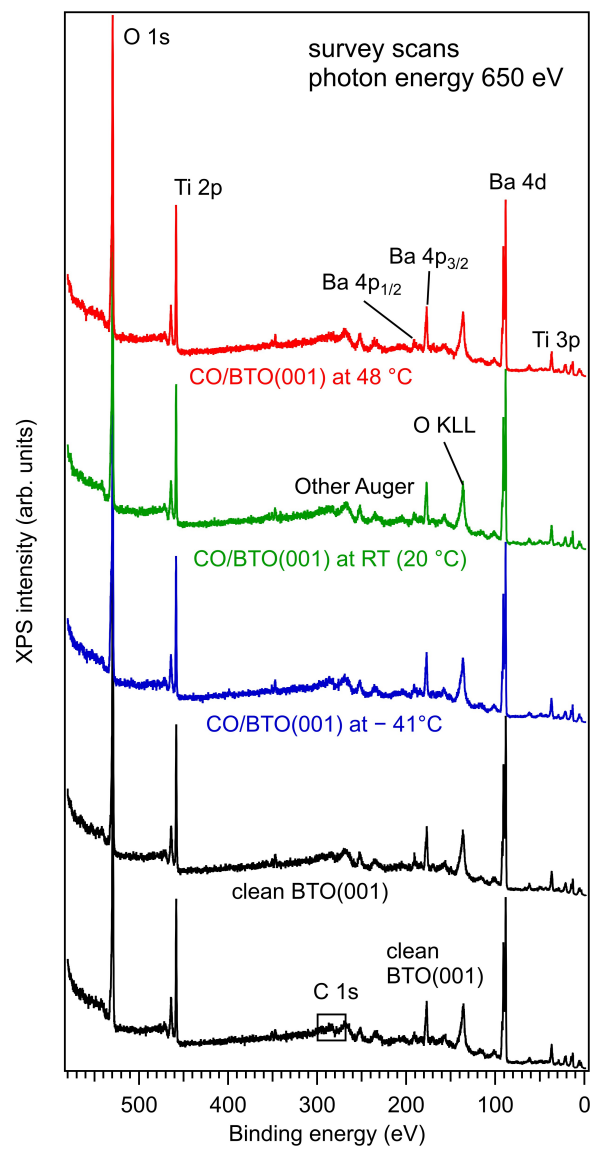


Figura 2.11: Scanuri generale pentru două suprafețe curate de BTO (001) și după trei dozări de CO (3.4 kL) la diferite temperaturi [67].

## 2.4.2 Spectru de Ti 2p obținut cu radiație Al K $\alpha$ monocromată

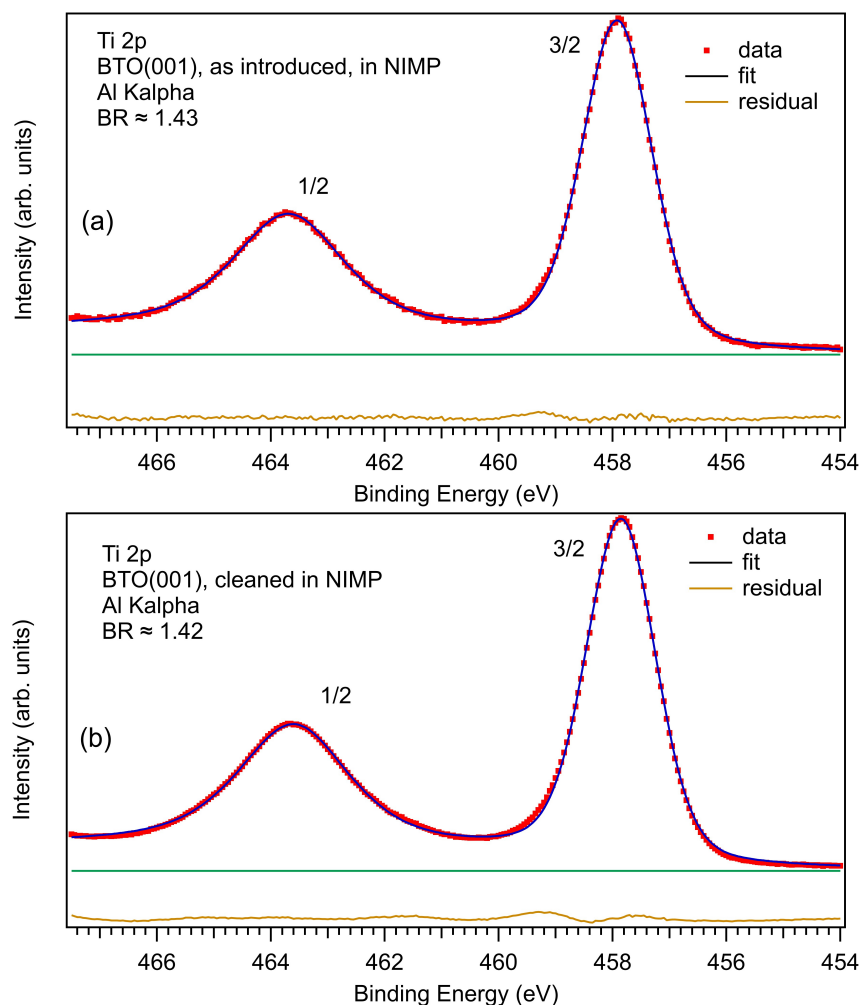


Figura 2.12: Spectrul de Ti 2p obținut cu radiație monocromată de Al K $\alpha$  pentru o suprafață de BTO a) abia introdusă și b) după procedura de curățare, cu deconvoluții similare cu cele descrise în manuscrisul principal [67].

## 2.4.3 Derivarea drumului liber mediu inelastic folosind intensități necorectate de Ti 2p

Factorul de corecție introdus în manuscrisul principal pentru intensitatea ”pierdută” presupusă pentru spectrul de Ti 2p $_{3/2}$  nu a fost considerat în simularea rezultatelor prezentate mai jos. Procedura este similară cu cea descrisă în textul principal. Pentru scan general, rapoartele considerate sunt  $I_{\text{Ba}}/I_{\text{Ti}} = 3.62$  și  $I_{\text{O}}/I_{\text{Ba}} = 1.45$ . Pentru componentele de volum, rapoartele considerate sunt  $I_{\text{Ba}}^{\text{bulk}}/I_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} \approx 1.81$  și  $I_{\text{O}}^{\text{bulk}}/I_{\text{Ba}}^{\text{bulk}} \approx 1.72$ . Din Figura 2.13 se poate observa că există o discrepanță între soluțiile  $\lambda_{\text{Ti}}$  obținute din intersecția  $\lambda_{\text{Ba}}(\lambda_{\text{Ti}})$  și  $\lambda_{\text{O}}(\lambda_{\text{Ti}})$  (în unități  $c$ ) din evaluarea intensităților tuturor spectrelor (din scan general) și din componentele de volum (rezultatul analizei din fit). De asemenea, valoarea  $\lambda_{\text{Ti}}/c = 0.54$  sau  $0.61$  (de la 2.2 la 2.5 Å) obținută din intersecția a două familii de soluții

este mult prea mică să poată fi considerată credibilă.

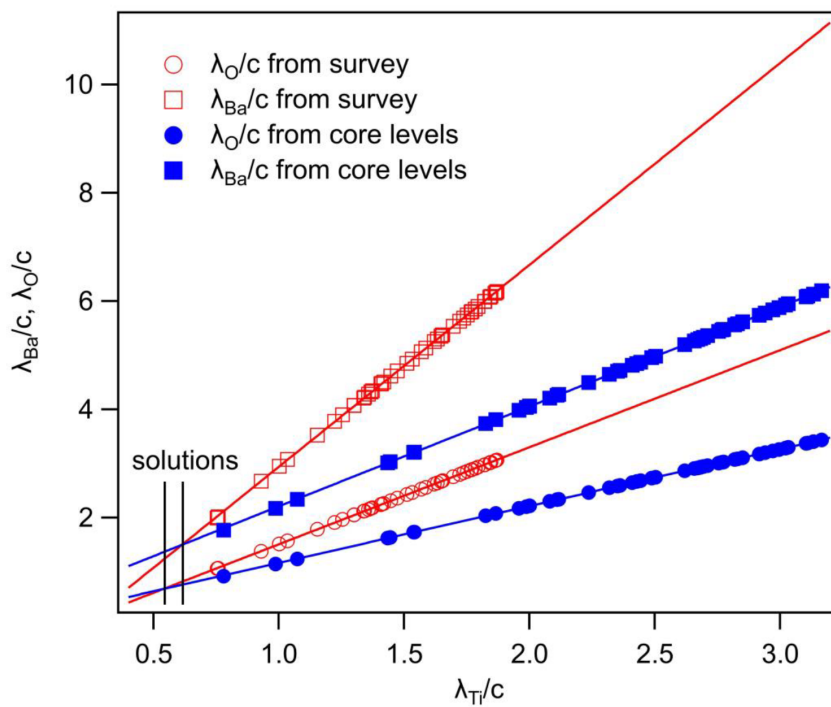


Figura 2.13: Rezultatele simulării Monte-Carlo conținând seturi de valori ale drumului liber mediu inelastic (IMFP) pentru Ba 4d, O 1s și Ti 2p (energia fotonilor de 650 eV), din analiza intensităților totale din XPS (spectrul de scan general), cu simboluri roșii, și din analiza componentelor de volum din spectrele deconvolute, cu simboluri albastre. Valorile IMFP ale Ba și O împărțite la parametrul de rețea  $c$  sunt reprezentate grafic în funcție de IMFP al Ti împărțit la  $c$ . Liniile drepte reprezintă un fit liniar [67].

## 2.4.4 Tranziții de pe stările profunde Ti $2p_{3/2}$ și $2p_{1/2}$ , împreună cu ponderile lor relative

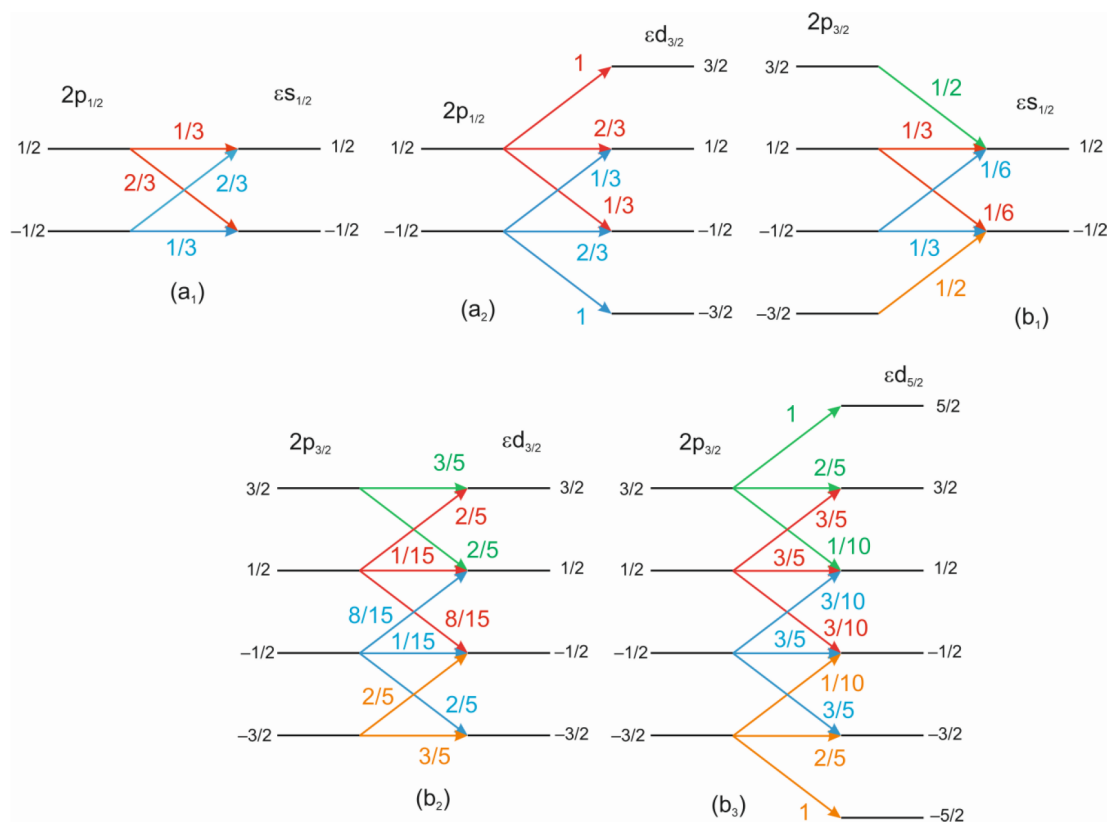


Figura 2.14: Tranziții de fotoionizare din diverse stări ale nivelurilor profunde  $2p_{1/2}$  ( $a_1, a_2$ ) și  $2p_{3/2}$  ( $b_1, b_2, b_3$ ) către stări continue caracterizate de energia  $\epsilon$  și de multiple seturi de valori ale momentului unghiular total și proiecțiile sale. Pentru fiecare tranziție, valoarea la pătrat a coeficientului corespunzător Clebsch-Gordan este dată cu aceeași culoare ca tranziția reprezentată în fiecare caz [67].

## 2.4.5 Date TPD după adsorbția la temperatura camerei și la temperaturi înalte

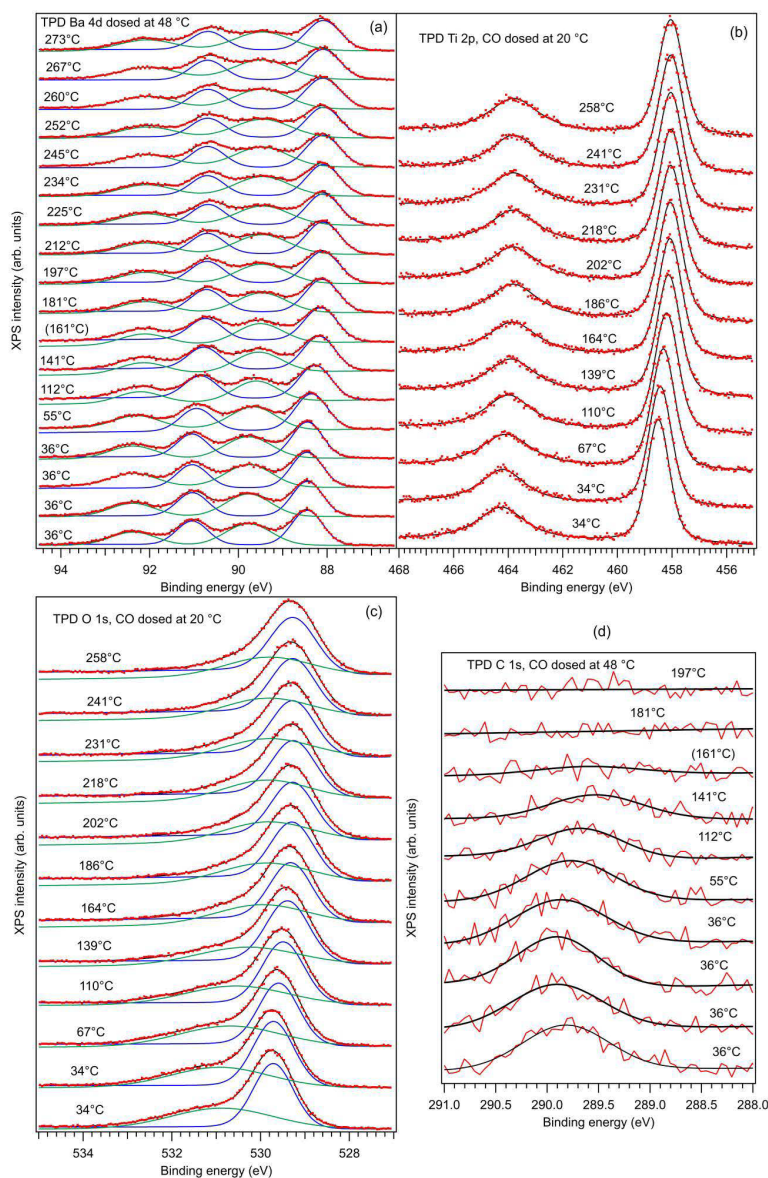


Figura 2.15: Desorbția programată în funcție de temperatură (TPD) a monoxidului de carbon inițial adsorbit la temperatura camerei și temperaturi înalte (3.5 kL), urmată de măsurători ale nivelurilor profunde: (a) Ba 4d; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) C 1s. Punctele reprezintă datele experimentale (linii roșii pentru C 1s). Liniile pline sunt funcțiile de fit (negru pentru întregul fit), iar contribuțiile separate sunt reprezentate cu 2 componente (pentru Ba 4d și O 1s). Pentru fit se folosesc funcții similare ca și pentru analiza XPS din spectrele din Figura 2.3, doar pentru O 1s se folosesc numai 2 componente cu funcții Voigt în loc de 3. Rezultatele simulării sunt reprezentate în Figura 2.8 împreună cu cele ale desorbției, urmate de adsorbția la temperaturi joase, Figura 2.7 în manuscrisul principal [67].

## 2.4.6 Evoluția nivelului C 1s la iradierea cu raze X moi

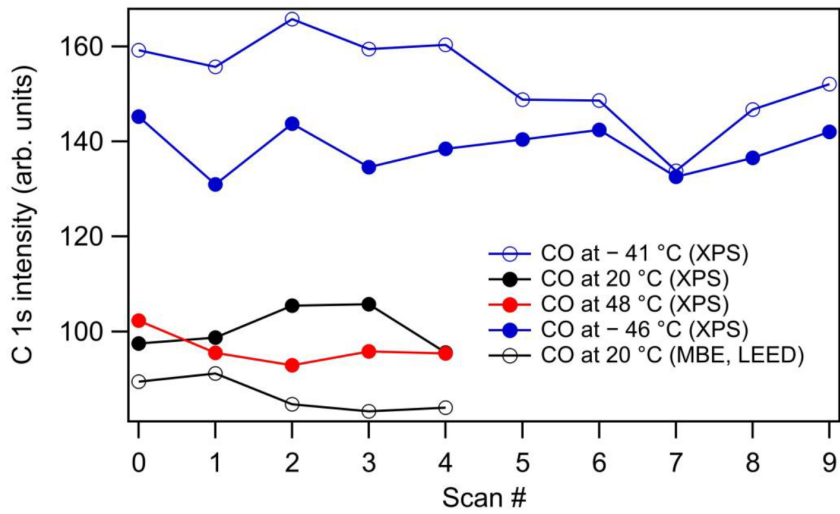


Figura 2.16: Evoluția intensității integrale a C 1s, obținută prin fit al scanurilor individuale din spectrul de C 1s cu o funcție Gauss, imediat ce dozarea cu CO s-a terminat și proba a fost iradiată cu raze X moi la energia de fotoni de 390 eV. Un scan durează aproximativ un minut. Datele sunt reprezentate pentru multiple dozări cu CO în diferite condiții. Marea majoritate din dozări au fost efectuate în incinta de XPS, cu o singură dozare în incinta de epitaxie la temperatura camerei, atunci când au fost efectuate experimente LEED înainte și după dozarea cu CO [67].



## Capitolul 3

# Oxidarea reversibilă a etilenei pe BaTiO<sub>3</sub>(001) feroelectric: un studiu de spectroscopie de fotoemisie cu raze X

### 3.1 Introducere

Suprafețele feroelectrice sunt investigate de aproape două decenii în baza abilităților de a găzdui adsorbția de molecule, de a prelungi timpul de reținere a acestora și de a promova reacțiile de suprafață [26–29, 33, 34, 60–64]. Datorită curburii benzilor la suprafață, materialele feroelectrice cu polarizare în afara planului promovează transportul purtătorilor (fotogenerați) către suprafață, redând acestor suprafețe caracteristici oxidante sau reductive [28, 34, 41, 57, 62, 65]. Un film subțire feroelectric, chiar și cu structură de monodomeniu, este stabilizat de formarea de sarcină acumulată (prin compensare sau stabilizare) în volumul din apropierea suprafeței sau pe straturi adiacente (contaminanți, contacte metalice) [34]. Recent, un nou punct de vedere teoretic privind aceste filme subțiri cu monodomeniu sugerează că sarcina acumulată la interfață sau în apropierea suprafeței joacă un rol determinant în stabilizarea stării feroelectrice [30, 31]. Cu toate acestea, potențialul de suprafață al unor suprafețe feroelectrice curate poate fi semnificativ [32, 66] și, prin urmare, interacția cu moleculele din stare gazoasă ar putea juca un rol important.

În mod previzibil, adsorbția de molecule polare se produce în mod natural pe suprafețe feroelectrice [28, 32, 41, 60–62, 64]. Este ușor de estimat cum câmpul electric produs în vid de o probă cu polarizare în afara planului de  $1 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$  cu o moleculă a cărei moment dipolar este 1D generează o energie de interacție de aproximativ  $-2.35 \text{ eV}$  atunci când dipolul este aliniat cu câmpul electric al substratului. În consecință, până și o moleculă cu un moment dipolar mic, ca și monoxidul de carbon cu 0.1D, resimte o energie de interacție cu o magnitudine mai mare față de energia termică la temperatura camerei pe un feroelectric relativ slab cum ar fi titanatul de bariu cu o polarizare de  $0.2 - 0.3 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ . Energia de interacție ar putea deveni mai puternică dacă s-ar lua în considerare polarizabilitatea  $\alpha = 4\pi\epsilon_0\alpha_v$  a moleculei, unde  $\epsilon_0$  este permeabilitatea vidului și  $\alpha_v$  polarizabilitatea în unități de volum [35]. După cum este demonstrat în Ref. [67], chiar și o moleculă fără un moment dipolar inițial în stare gazoasă poate deveni polarizată în vecinătatea suprafeței feroelectrice, iar energia de interacție este de aproximativ  $-\alpha E^2 \approx -2\pi\alpha_v P^2/\epsilon_0$ , unde  $E \approx P/\epsilon_0$  este câmpul electric la suprafața feroelectrică și  $P$  polarizarea stratului. Pentru

o valoare simplă estimată  $P = -1 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$  și  $\alpha_v = 1 \text{ \AA}^3$  rezultă o energie de interacție de aproximativ 4.44 eV. Prin urmare, această polarizare moleculară creată de câmpul feroelectric al substratului ar putea fi mult mai importantă decât interacția cu momentul dipolar inițial. Acest proces ar putea oferi o explicație fizică pentru ”bariera de fizisorbție superficială, dominată de interacțiunile van der Waals și influențată de polarizare” sau ”starea de fizisorbție a precursorului”, introduse în Ref. [61] pentru a explica adsorbția de  $\text{CO}_2$  (cu moment dipolar nul în stare gazoasă) pe  $\text{BaTiO}_3$  (001) (BTO (001) în continuare). În plus, ordinul de mărime al energiei de interacție de mai sus cu substratul și dependența pătratică de polarizare explică bine adsorbția disociativă a monoxidului de carbon pe  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (001) (PZT (001) în continuare) [33] cu o polarizare puternică (mai mult de  $1 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ ) și adsorbția nedisociată a monoxidului de carbon pe BTO (001) (polarizarea în jur de  $0.2 - 0.3 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ ) [20]. De reținut că, pentru a efectua astfel de experimente, substratul trebuie să fie atomic curat. Metoda folosită în ambele lucrări studiate a fost spectroscopia de fotoelectroni produși de raze X folosind radiația de sincrotron în regim sensibil la suprafață, deoarece această metodă este capabilă (i) să cuantifice compoziții atomice și cantitatea de adsorbanti; (ii) să determine starea chimică; (iii) pentru a evalua polarizarea substratului prin efecte de curbură de bandă la suprafață [40, 42, 55]. Este de asemenea important să se determine dacă substratul este afectat de procesele repetate de adsorbție și desorbție. Într-adevăr, în cazul cu  $\text{CO}/\text{PZT}$  (001) s-a descoperit că în momentul desorbției induse termic a carbonului redus de pe suprafață, substratul devine deficitar în oxigen. Un avantaj relativ al unei polarizări puternice, constând în facilitarea disocierii moleculare pe suprafață, a fost atenuat de instabilitatea probei pentru experimente repetate. În cazul  $\text{CO}/\text{BTO}$  (001), s-a descoperit că molecula nu se disociază pe suprafață, în schimb desorbția are loc ușor la temperaturi înalte, fără să se afecteze stoichiometria suprafeței.

Cu scopul de a obține mai multe informații despre acest mecanism de polarizare moleculară indusă de câmpul electric al substratului feroelectric, un experiment similar trebuie să fie efectuat începând cu molecule care au moment dipolar nul în stare gazoasă. În această lucrare se va prezenta primul tip de experiment de acest fel, care se bazează pe adsorbția etilenei ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) pe BTO (001) în condiții similare cu cele din Ref. [67]. Principala surpriză a venit din faptul că spectrul de carbon a fost găsit într-o stare similară celei din experimentul cu  $\text{CO}/\text{BTO}$  (001), cu o singură componentă la baza spectrului de C 1s. Un model simplificat pentru geometria adsorbției a fost propus și ar putea fi folosit ca un început pentru computații ”*ab initio*”. Desorbția indusă termic a fost urmată de XPS rapid și, prin aplicarea unui model Langmuir, energiile de adsorbție au fost determinate. Stabilitatea stoichiometriei de suprafață în urma ciclurilor repetate de adsorbție și desorbție a fost de asemenea confirmată.

## 3.2 Rezultate și discuții

### 3.2.1 Spectroscopie de fotoelectroni cu raze X ale nivelurilor profunde

Spectrele de scan general sunt reprezentate în Figura 3.9 din Informații Suplimentare (IS). Măsurătorile de rezoluție înaltă ale nivelurilor profunde cu statistică și densitate suficient de bună să permită ”deconvoluții” pentru BTO (001), după multiple procese de adsorbție și desorbție, sunt reprezentate în Figura 3.1 (Ba 4d și C 1s cu energia de

excitare 390 eV, Ti 2p și O 1s cu energia de 650 eV). Figura 3.10 reprezintă spectrul de Ba 4d obținut cu energia fotonilor de 200 eV și 650 eV. Spectrele sunt deconvolute cu profile Voigt, care reprezintă o convoluție dintr-o linie spectrală Lorentz cu o linie Gauss. Caracterul lorentzian este legat de lărgimea nivelului profund al orbitalului studiat, în timp ce lărgimea Gauss este atribuită lărgirii experimentale datorată monocromatorului și analizorului de energie a electronilor. Însă, având în vedere că lărgimile nivelului profund ale spectrelor de Ba 4d și C 1s sunt considerabil de mici comparabil cu lărgimea experimentală, aceste niveluri vor fi simulate doar cu profile de tip Gauss. Liniile de Ti 2p și O 1s sunt simulate folosind o aproximare analitică a profilului Voigt (sau pseudo-Voigt) [47]. Pentru aceste linii, diferite valori ale fundalului de electroni vor fi folosite, ele fiind primitive ale funcțiilor Gauss (funcția de eroare) pentru C 1s și Ba 4d sau primitive ale liniilor pseudo-Voigt, calculate de asemenea în Ref. [47] pentru Ti 2p și O 1s. Motivul asocierii unui fundal diferit pentru fiecare componentă deplasată chimic este că, pentru componentele de suprafață, este de așteptat să nu apară împrăștiere inelastică a fotoelectronilor emiși în drumul lor către analizor, și prin urmare coeficientul de fundal ar trebui să dispară [44, 67]. În continuare, vom denumi o "componentă" (deplasată chimic) ca o singură linie folosită în simularea unui singlet (C 1s sau O 1s) sau ca un dublet cu despicare spin-orbită, folosit în simularea spectrelor de Ba 4d și Ti 2p.

Comparând spectrul din Figura 3.1(a) cu cele din Figura 3.10, este clar cum componenta cu energie de legătură mai mare din Ba 4d prezintă un caracter de suprafață, deoarece amplitudinea sa relativă crește drastic atunci când energia fotonilor incidenti scade și, prin urmare scade și energia cinetică a electronilor, explorând astfel regiunea mai sensibilă la suprafață. De asemenea, fondul inelastic asociat acestei componente este aproape zero. În continuare, vom denumi "Ba1" componenta cu energie de legătură (BE) mai mică, atribuită volumului, și "Ba2" componenta cu energie mai mare atribuită atomilor de suprafață de Ba. Parametrii relevanți de fit sunt în mare parte asemănători pentru toate spectrele: lărgimi Gauss pentru Ba1  $0.900 \pm 0.030$  eV și  $1.205 \pm 0.062$  eV pentru Ba2, despicarea spin-orbită  $2.597 \pm 0.002$  eV pentru Ba1 și  $2.598 \pm 0.003$  pentru Ba2, cu raportul dintre dubleți de  $1.536 \pm 0.014$  pentru Ba1 și  $1.651 \pm 0.012$  pentru Ba2. Energiile de legătură și amplitudinile (în realitate, raporturile de compoziții obținute din aceste amplitudini) prezintă diferențe semnificative pentru suprafețele investigate și vor fi comentate în mai multe detalii mai jos.

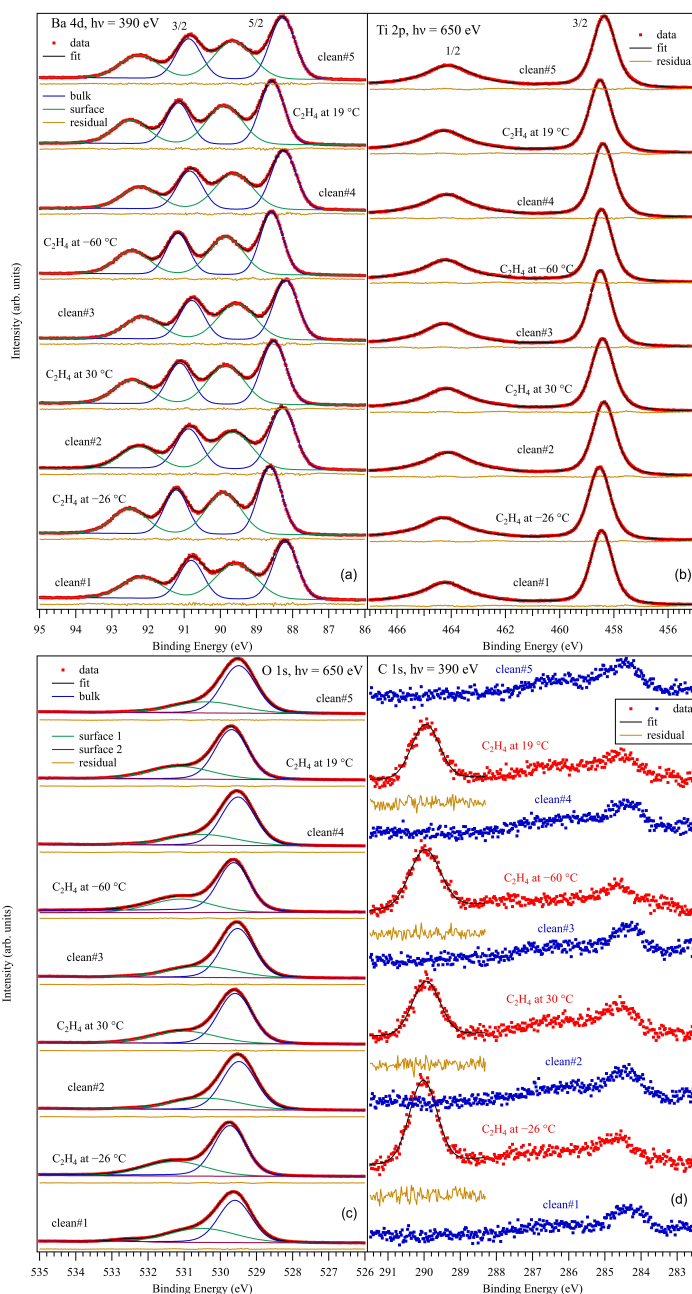


Figura 3.1: Măsurători de spectroscopie de fotoelectroni cu raze X ale nivelurilor profunde pentru Ba 4d (a), Ti 2p (b), O 1s (c) și C 1s (d) ale probei curate de BaTiO<sub>3</sub> (001) și după mai multe dozări cu 3.4 kL de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> la diferite temperaturi. Energiile fotonilor incidenti pentru fiecare spectru sunt menționate pe grafic. Spectrele de Ba 4d sunt simulate prin doi dubleți Gauss plus fondul inelastic de electroni, Ti 2p cu un dublet Voigt, O 1s cu două linii Voigt plus fondul inelastic, iar spectrele de carbon (numai în regiunea de după 288.5 eV) sunt simulate cu o singură linie Gauss plus fondul cu negru [81].

Spectrul de Ti 2p poate fi simulat corect cu un singur dublet, prin urmare nu există nicio componentă de suprafață pentru Ti. Acest lucru implică faptul că proba prezintă o terminație de BaO. Lărgimile Lorentz ale nivelului profund pentru cele două linii ale dubletului de Ti 2p sunt destul de diferite ( $0.454 \pm 0.028$  eV pentru  $2p_{3/2}$  și  $1.860 \pm 0.052$

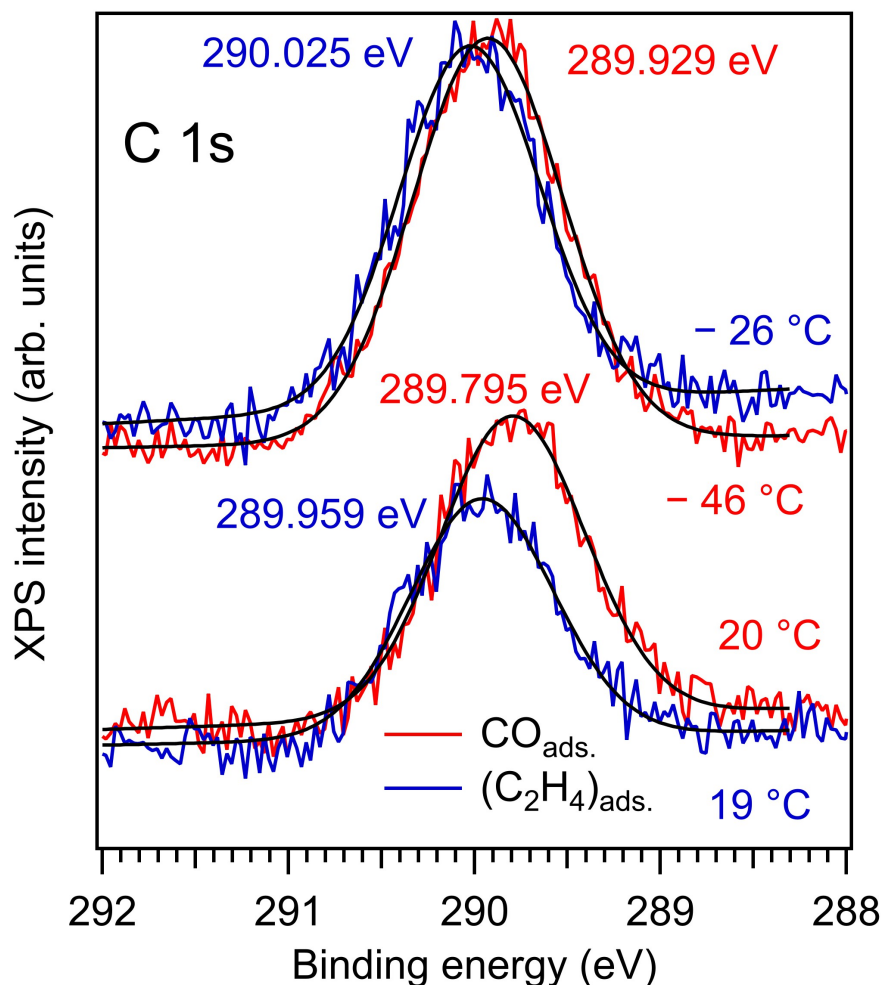


Figura 3.2: Spectrele de C 1s obținute la 390 eV pentru adsorbția de CO și C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pe BaTiO<sub>3</sub> (001) aproape de temperatura camerei și la temperaturi joase. Energiile spectrelor sunt afișate în funcție de fiecare deconvoluție cu o linie spectrală de tip Gauss, cele patru linii pentru toate spectrele. Datele pentru CO/BaTiO<sub>3</sub> (001) sunt la fel ca și cele din Ref. [67,81].

eV pentru 2p<sub>1/2</sub>). Această informație este foarte bine cunoscută în bazele de date din XPS pentru Ti 2p și se datorează duratei de viață considerabil de mică a golurilor din nivelul profund 2p<sub>1/2</sub> în comparație cu cea din 2p<sub>3/2</sub>, din cauza deschiderii unui canal suplimentar de dezexcitare a vacanței profunde Coster-Kronig pentru primul [49]. Lărgimile Gauss au fost  $0.703 \pm 0.010$  eV. Ce este mai puțin cunoscut și a fost descoperit prima oară în Ref. [67], este că raportul intensităților dintre aria liniilor pentru nivelurile 2p<sub>3/2</sub> și 2p<sub>1/2</sub> deviază considerabil din valoarea sa teoretică de 2, fiind  $1.435 \pm 0.019$  pentru Ti 2p în BTO (001) cu terminație de BaO. În Ref. [67], această descoperire a fost discutată mai în detaliu și a fost furnizată o schiță a unei explicații, care indică importanța împrăstierii fotoelectronilor emiși din nivelul de Ti 2p cu moment unghiular mai mare de anionii de oxigen deasupra cationilor de volum din Ti. În final, desplicarea spin-orbită a fost găsită la  $5.741 \pm 0.003$  eV. Energiile de legătură și amplitudinile vor fi comentate mai jos.

Spectrul de O 1s prezintă două componente: una cu energii de legătură mai mici,

numită "O1", care este atribuită volumului din BTO (001) și una cu energii mai mari "O2" în relație cu suprafața de BaO. Atunci când CO a fost adsorbit pe BTO, a mai fost necesară introducerea unei noi componente la energii de legătură mai mari pentru a simula bine spectrul. În cazul de față, nu a fost nevoie de o asemenea componentă. În plus, deconvoluția spectrului O 1s pentru C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/BTO (001) a fost efectuată permițând trei linii Voigt în simulare, iar sistematic amplitudinea celei de-a treia componente a scăzut la zero. Prin urmare, ar părea că prin adsorbția de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, oxigenul se află într-o stare similară cu cea din proba curată de BTO (001), până la variații ale curburii de bandă (a se vedea mai jos). Parametrii relevanți: lărgime Lorentz  $0.117 \pm 0.034$  eV, lărgime Gauss  $1.018 \pm 0.045$  eV pentru O1 și  $2.054 \pm 0.091$  eV pentru O2, sugerând o dezordine mărită pentru oxigenul de suprafață.

Principala caracteristică a spectrului de C 1s apare într-o regiune asemănătoare cu cea din cazul cu CO/BaTiO<sub>3</sub> (001). Figura 3.2 prezintă comparații dintre spectrul de C 1s de la C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/BTO (001) și CO/BTO (001). Calibrarea nivelului Fermi și a monocromatorului a fost identică pentru cele două cazuri. Ar părea că pentru etilenă, spectrul de C 1s este deplasat cu aproximativ 0.1 eV către energii de legătură mai mari. Deplasarea ar putea fi datorată unei interacții mai puternice a atomilor de carbon cu oxigenul de la suprafață, dar poate fi atribuită și efectelor de curbura de bandă. Lărgimea (pur gaussiană) a liniei de C 1s a fost estimată la  $0.92 \pm 0.05$  eV.

Figura 3.3 prezintă un rezumat al tuturor energiilor de legătură pentru fiecare componentă folosită în deconvoluții, pentru multiple stări de suprafață, prin observarea istoriei experimentului. Cel mai vizibil efect este creșterea sistematică a energiei de legătură în momentul adsorbției de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Anticipăm că substratul de BTO (001) manifestă o curbare a benzilor în jos în apropierea suprafeței, corespunzătoare polarizării orientate spre exterior [42, 67]; acest lucru va deveni evident atunci când se va analiza dependența de temperatură a spectrelor XPS la momentul pierderii polarizării feroelectrice. Variația de energie este de aproximativ 0.8 eV pentru O2 de suprafață, aproximativ 0.35 eV pentru Ba2 de suprafață, 0.4 eV pentru volumul din Ba1, și în jur de 0.1 – 0.2 eV pentru volumul de O1 și Ti. O creștere sistematică a energiilor de legătură pentru toate nivelurile profunde investigate poate fi atribuită unei creșteri în magnitudinea curburii de bandă către suprafața de BTO (001); totuși, aceasta ar putea indica și o creștere în interacția cu atomii de oxigen de suprafață, care sunt responsabili pentru componenta O2. În momentul adsorbției de etilenă, oxigenul de suprafață pare că devine mai puțin negativ, ca și cum unii electroni ar fi transferați de la suprafață către C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Prezența etilenei, chiar și în cantități finite (anticipăm o cantitate mai mare a raportului C:Ba2 care ar fi în jurul valorii 0.1) oferă un nou grad de libertate în stabilizarea sarcinilor de suprafață, întărind polarizarea feroelectrică [30]. Cationii de Ba (din volum, cum ar fi Ba1) par să fie mai sensibili la efectele curburii de bandă față de anionii de oxigen sau cationii de Ti din volum. Aceasta ar putea sugera că stabilizarea sarcinii (negative) a fost concentrată inițial către acești cationi situați la câteva straturi înainte de suprafață; când sunt disponibile mai multe locuri pentru a găzdui această stabilizare a sarcinii, și anume etilena adsorbită, atunci stabilizarea sarcinii este distribuită între aceste două posibile gaze.

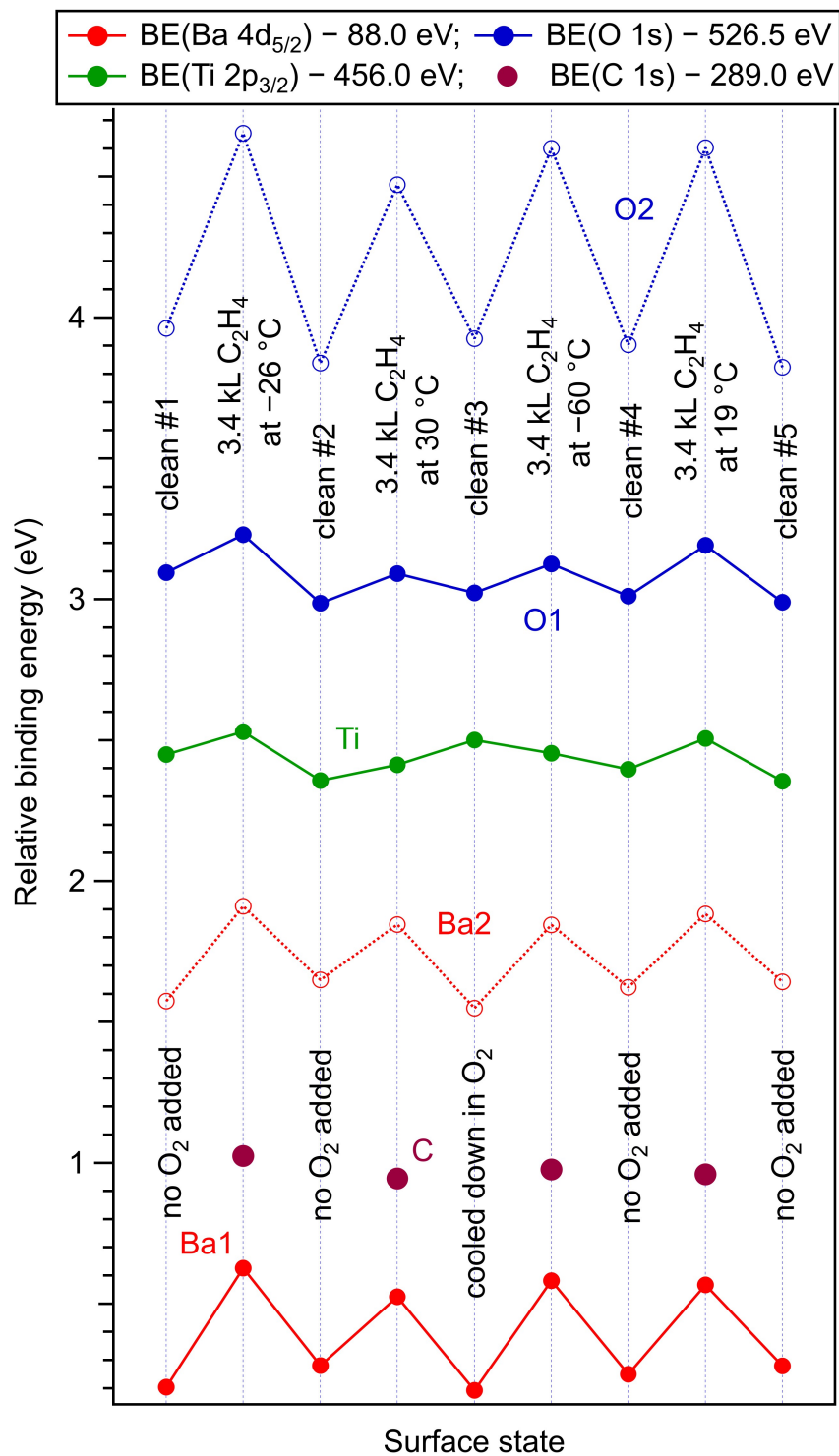


Figura 3.3: Energiile de legătură relative din atomii substratului, pentru diferite componente, ale mai multor stări de suprafață (diferite suprafețe curate, dozările cu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> la diferite temperaturi) [81].

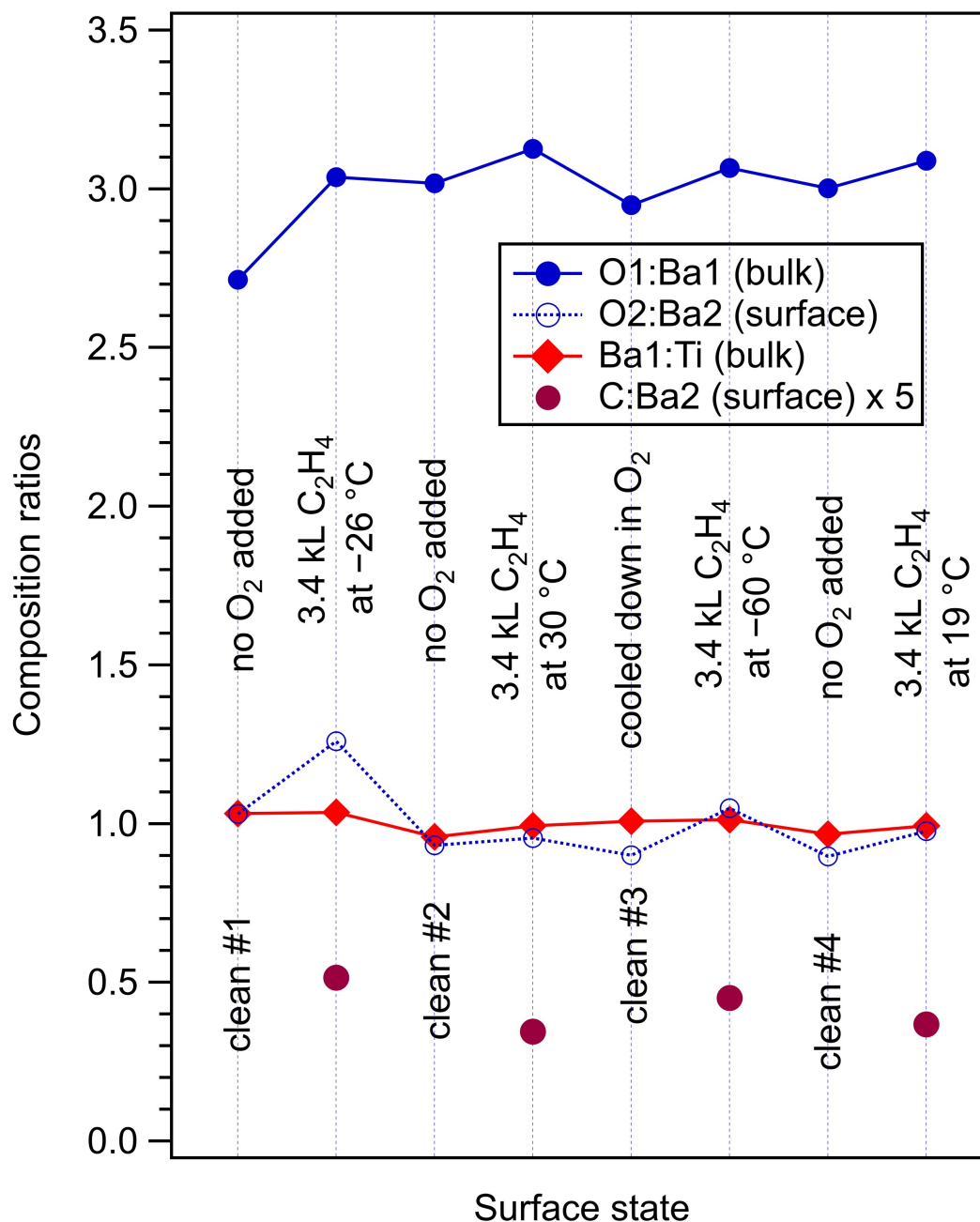


Figura 3.4: Rapoartele compozițiilor corectate obținute din analiza nivelurilor profunde. Rapoartele O1:Ba1 sunt legate de componentele de volum, O2:Ba2 sunt legate de componentele de suprafață, Ba1:Ti sunt legate de componentele de volum și C:Ba2 sunt legate de componentele de suprafață [81].

Rapoartele amplitudinilor obținute din datele de XPS reprezentate în Figura 3.1 și 3.10, corectate prin secțiunea eficace și parametrii din asimetrie (vezi [67]), sunt departe de o stoichiometrie "perfectă". Chiar și în cazul în care se aplică o corecție pentru pierderea de electroni din Ti 2p (manifestată în valoarea mică "r" a raportului spectrelor datorată despiciării spin-orbită), prin introducerea unui factor de corecție  $c = 3/(1 + r) \approx 1.23$  și acceptând că  $f \approx 0.33$  din componenta O2 aparține volumului (a se vedea Ref. [67]

pentru mai multe detalii), se obține  $(1 - f)O_2:Ba_2 \approx 0.98$ ,  $(O_1 + f \cdot O_2):Ba_1 \approx 1.87$  și  $Ba_1:(c \cdot Ti) \approx 1.43$ . Prin urmare, stoichiometria aproximativă ar fi  $Ba_{1.43}TiO_{1.87}$ . În afara efectelor de difracție de fotoelectroni, efectele de drum liber mediu inelastic (IMFP) sunt foarte importante pentru aceste spectre. În Ref. [67], o simulare mai sofisticată de tip Monte-Carlo a fost dezvoltată cu scopul de a deriva valorile de IMFP pentru Ti 2p, O 1s și Ba 4d. Rezultă valori de 2.8, 3.0 și 5.9 Å pentru Ti 2p, O 1s și Ba 4d, respectiv, iar un film perfect stoichiometric ar putea produce rapoarte similare cu cele afișate mai sus. În continuare, se va discuta despre "renormalizarea" rapoartelor amplitudinilor în relație cu media valorilor peste toate spectrele analizate, și multiplicare cu stoichiometriile "ideale" (3 pentru O:Ba, 1 pentru Ba:Ti). Aceste rapoarte sunt reprezentate în Figura 3.4. Cu excepția celor două "anomalii" observate în O1:Ba1 pentru prima suprafață curată, respectiv în O2:Ba2 pentru prima dozare cu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, care pot fi atribuite unor variații ale fasciculului pe probă, rapoartele compozițiilor sunt relativ stabile, în special spre finalul experimentului. Prin urmare, în marja de eroare a experimentului, putem deduce că nu apare o reducere vizibilă a oxigenului de pe suprafață după procesele repetate de adsorbție/desorbție. În particular, până și adăugarea ușor crescută de oxigen după a doua dozare și desorbție nu a condus la o creștere semnificativă a conținutului de oxigen nici din volum, nici din componenta de suprafață. Ca și în cazul cu CO/BTO (001), procesele de desorbție nu afectează suprafața de BTO (001).

Ținând cont de aceste considerații, se poate propune un model pentru adsorbția de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/BTO (001). Este bine știut în literatură faptul că XPS nu poate detecta molecula de hidrogen, dar faptul că în momentul încălzirii probei moleculele sunt îndepărtate de pe suprafață sugerează că hidrogenul este încă legat de carbon, altfel legăturile de carbon-oxigen ar deveni prea puternice și carbonul ar trebui să se desoarbă împreună cu o cantitate de oxigen de pe suprafață, ca și în cazul CO/PZT (001) din Ref. [33]. Al doilea aspect este dat de faptul că C 1s este bine definit doar cu o singură componentă, prin urmare atomii de carbon ar trebui să se așeze într-un mediu similar. În Figura 3.5(b) este prezentată o schemă a unei geometrii de adsorbție propuse, considerând faptul că legătura dublă de carbon C=C a cărei lungime este în jur de 1.34 Å devine legătură simplă C-C (1.53 Å) și luând de asemenea în considerare distanța de 1.42 Å pentru C-O [68]. Distanța dintre atomii de oxigen de pe suprafață este aceeași ca și constanta de rețea în plan din BTO (001), obținută prin difracție de raze X (XRD) ca  $a \approx 3.905$  Å [67]. Nu este necesară presupunerea unor deplasări ale anionilor de oxigen de pe suprafață cu scopul de a acomoda distanța legăturilor menționate mai sus. După cum a fost specificat în Introducere, acest model ar putea fi folosit ca un punct de plecare pentru computații *ab initio* mai sofisticate. În Figura 3.5(c), prezentăm altă ipoteză, unde etilena este disociată și CH<sub>2</sub> este adsorbit pe oxigenul de suprafață, formând local o configurație de tip "formaldehidă" (H<sub>2</sub>C=O). Acest model trebuie luat de asemenea în considerare atunci când se analizează datele de desorbție în următoarea Subsecțiune.

Cantitatea de carbon adsorbită, reflectată din raportul C:Ba<sub>2</sub>, este similară ca și în cazul CO/BTO. Pentru C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/BTO este  $9.5 \pm 0.5\%$ , obținută când adsorbția are loc la temperaturi joase, respectiv  $7.1 \pm 0.2\%$  când adsorbția are loc în jurul temperaturii camerei.

### 3.2.2 Desorbție indusă termic

Temperatura Curie în volum este aproximativ 123 °C [39], dar ne-am putea aștepta să fie mai mare cu câteva zeci de grade în filme ultra-subțiri. Prin urmare, proba de BTO (001)

a fost încălzită după dozare peste 200 °C, luând în considerare experimentul precedent de CO/BTO (001). Figura 3.6 prezintă desorbția programată termic (TPD), urmată de XPS rapid pentru C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/BTO (001) adsorbit aproape de temperatura camerei, în timp ce Figura 3.7 reprezintă cazul pentru C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/BTO (001) adsorbit la temperaturi joase. Aceste spectre de XPS rapid au fost deconvolute cu aceeași procedură ca și spectrele de înaltă rezoluție din Figura 3.1 și S2. Figura 3.8 ilustrează un rezumat al evoluției energiilor de legătură și rapoartele de C:Ba2.

Se observă clar că, în momentul încălzirii, toate nivelurile profunde se deplasează către energii de legătură mai mici cu o valoare similară ( $0.44 \pm 0.02$  eV), cu excepția componentei O2 a cărei variație este de aproximativ  $0.77 \pm 0.04$  eV (Figura 3.8(a)). Acesta este un semn clar al dispariției efectului de curbură de bandă în apropierea suprafeței de BTO (001). În același timp, semnalul de C 1s scade drastic (Figura 3.8(b)). Ca și în toate experimentele precedente, relația dintre adsorbția de carbon și feroelectricitatea substratului este evidentă [33,34,67,69]. În continuare, scăderea intensității spectrului de C 1s a fost simulată cu o funcție Langmuir, în felul următor:

$$\theta(T) = \frac{\theta_0}{1 + \frac{k_B T (2\pi M k_B T)^{3/2}}{p h^3} \cdot \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)} \quad (3.1)$$

, unde  $\theta(T)$  este rata de acoperire la o temperatură  $T$  dată,  $\theta_0$  acoperirea de saturatie,  $k_B$  constanta lui Boltzmann,  $h$  constanta lui Planck,  $M$  masa moleculară,  $W$  energia de adsorbție și  $p$  un parametru cu dimensiunea presiunii.

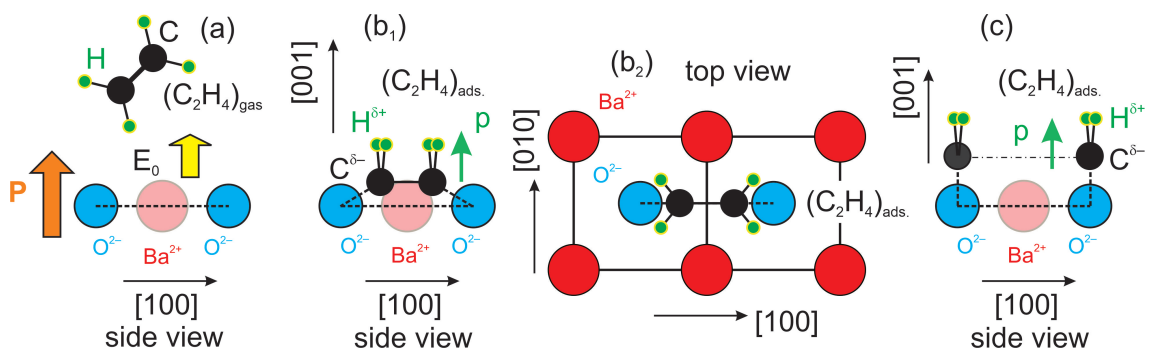


Figura 3.5: Un model simplu de adsorbție pentru etilenă pe BaTiO<sub>3</sub> (001) care ar putea explica observațiile din XPS, în principiu poziția liniei de C 1s, caracterul său cu o singură componentă și absența oricăror deplasări chimice în linia O 1s induse de adsorbție. (a) reprezintă situația (vedere laterală) înainte de adsorbția de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. (b<sub>1,2</sub>) descrie vederea laterală și de deasupra a geometriei de adsorbție presupunând că etilena nu este disociată, ci doar legătura C–C este slăbită, permițând legături C–O cu ionii de oxigen adiacenți din primul strat de BaO. (c) situație ipotetică cu disocierea etilenei la suprafață, adsorbită deasupra oxigenului de suprafață, formând o configurație de tip ”formaldehidă” [81].

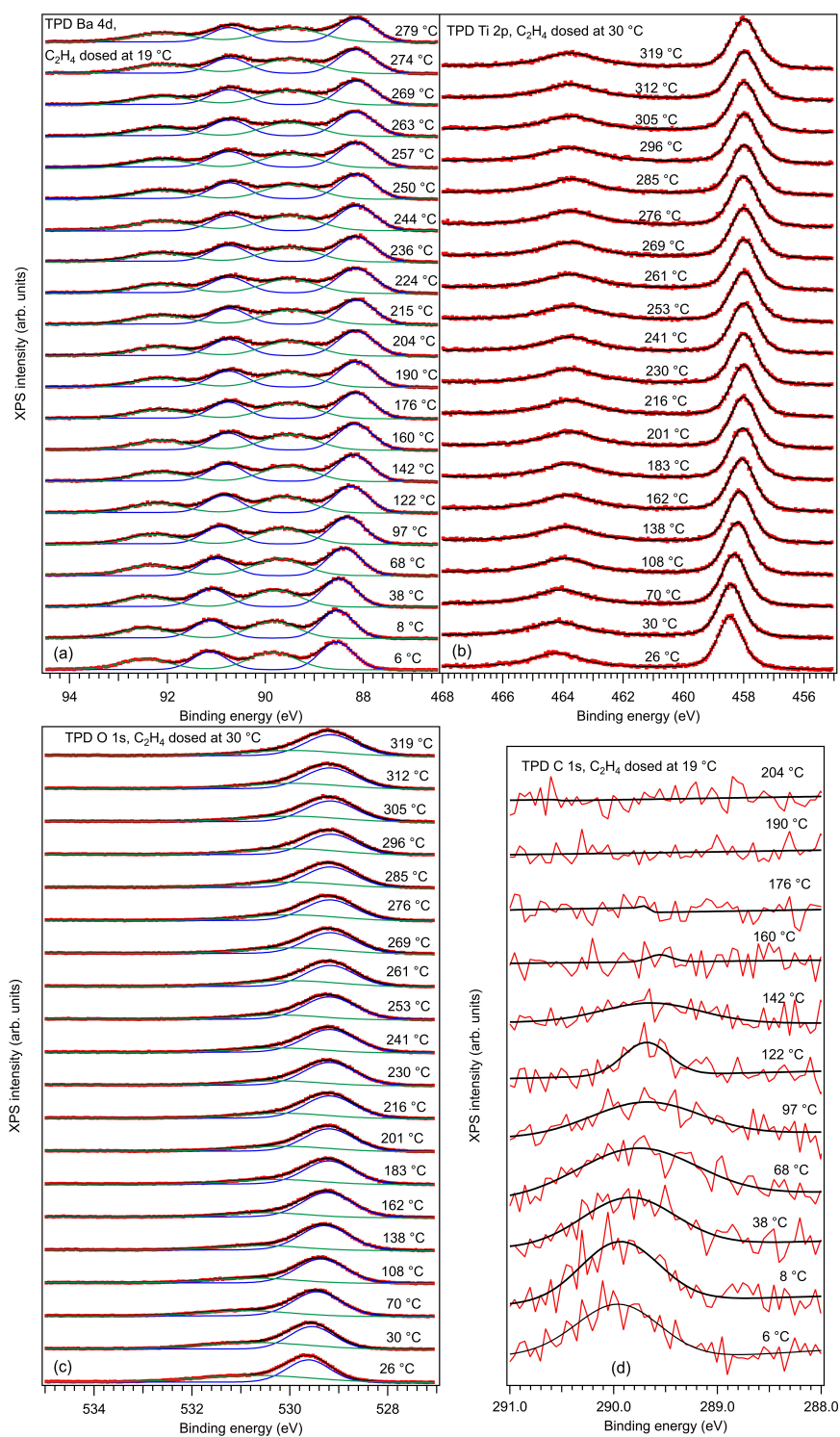


Figura 3.6: Desorbție programată în funcție de temperatură a cantității de  $C_2H_4$  adsorbită inițial aproape de temperatura camerei (3.4 kL), urmată de toate nivelurile profunde: (a) Ba 4d; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) C 1s. Punctele reprezintă datele experimentale (linii roșii pentru C 1s). Liniile pline reprezintă funcția de fit (linii negre pentru total) și contribuții separate a celor două componente (pentru Ba 4d și O 1s) [81].



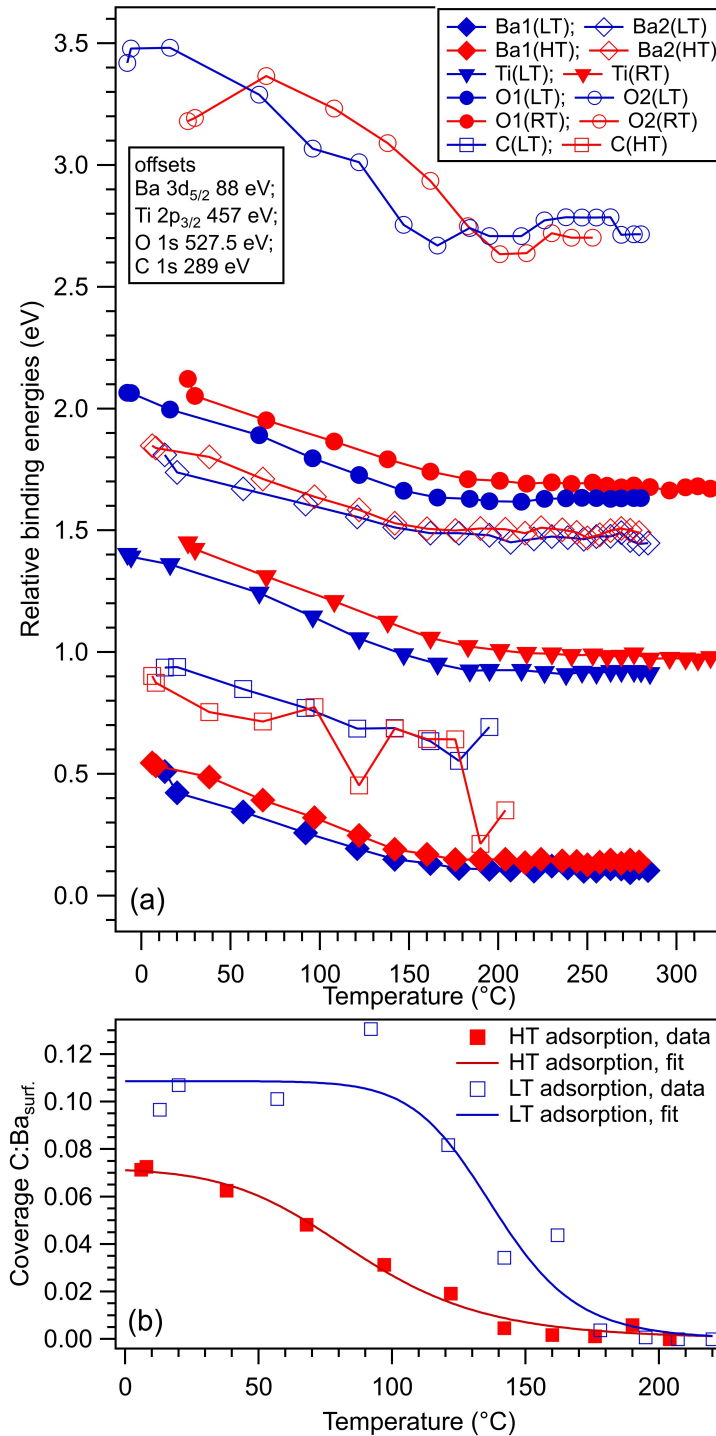


Figura 3.8: (a) Evoluția energiilor de legătură în funcție de temperatură a mai multor componente și niveluri profunde, pentru dozări de 3.4 kL la temperaturi joase (simboluri albastre) și la temperaturi înalte (simboluri roșii). (b) Evoluția ratei de acoperire a carbonului în funcție de temperatură, obținută din intensitatea integrală a spectrului de C 1s, după dozare de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> la temperaturi ridicate (19 °C) și joase (-26 °C). Erorile sunt de ordinul de mărime al dimensiunii simbolurilor. Fit-urile reprezintă dependențele de temperatură a ratei de acoperire, pe baza unui model simplu Langmuir, cu energia de adsorbție constantă [81].

Parametru	Temperatură joasă	Temperatură ridicată
$\theta_0$ (în funcție de Ba)	0.109	0.072
$p$ [Ba]	53.0	$5.43 \times 10^6$ ( $1.92 \times 10^6$ )*
$W$ [eV]	0.849	0.374

\*folosind masa 14 a. m. u. în loc de 18 a. m. u. în ecuația (2.1).

Tabel 3.1: Parametrii de fit rezultați din dependențele de temperatură a ratei de acoperire a carbonului din Figura 3.8(b), pentru adsorbție la temperaturi joase și ridicate.

Formula practică dată de ecuația (2.18) din Ref. [67] poate fi folosită de asemenea în acest caz, datorită faptului că masa etilenei este aceeași cu cea a monoxidului de carbon. Fit-urile sunt reprezentate în Figura 3.8(b) cu linii pline. Parametrii de fit rezultați sunt afișați în Tabelul 3.1.

De menționat că din polarizabilitatea  $\alpha_v$  ( $C_2H_2$ )  $\approx 4.254 \text{ \AA}^3$  [35] și o polarizare a substratului de BTO (001) de  $P \approx 0.2 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ , se obține o energie  $2\pi\alpha_v P^2/\epsilon_0 \approx 0.754 \text{ eV}$ , aproape de valoarea energiei de adsorbție obținute pentru adsorbția la temperaturi joase. Folosind polarizabilitatea configurației de tip "formaldehidă"  $\alpha_v$  ( $H_2CO$ )  $\approx 2.45 \text{ \AA}^3$  și aceeași polarizare de BTO (001), se obține  $2\pi\alpha_v P^2/\epsilon_0 \approx 0.435 \text{ eV}$ , aproape de valoarea energiei de adsorbție obținute pentru adsorbția la temperaturi ridicate. Prin urmare, putem avansa cu ipoteza că la temperaturi joase, o configurație asemănătoare cu cea din Figura 3.5(b) este realizată, cu etilena nedisociată legată de doi anioni de oxigen de pe suprafață, în timp ce la temperaturi înalte configurația de tip "formaldehidă" schițată în Figura 3.5(c) este posibilă. Indiferent de modelul de adsorbție care necesită validare prin alte metode teoretice și experimentale (exemplu spectroscopie vibrațională), rezultatul net destul de vizibil din Figura 3.8(b) sugerează că desorbția carbonului are loc la temperaturi destul de diferite, urmate imediat de adsorbția la temperaturi joase sau ridicate.

Dacă ipoteza de mai sus privind geometriile de adsorbție diferite (Figura 3.5(b,c)) este adevărată, fragmentele emise de desorbție urmată de adsorbția etilenei la diferite temperaturi ar trebui să fie diferite. Prin încălzirea substratului și ulterior adsorbția la temperatură joasă, ar fi de așteptat ca etilena să fie eliberată în vid, unde în timp ce se încălzește proba la temperaturi ridicate, fragmente mai mici ar putea fi emise. Descoperiri similare au fost raportate pentru adsorbția de metanol pe BTO, unde apare un semnal distinct al emisiei de formaldehidă [61]. Deși există instalat un analizor de gaze cu quadrupol (QMA) în incinta de analiză, nu s-au putut identifica semnale de desorbție, și urmează o estimare succintă a ordinelor de mărime. Suprafața probei în acest experiment a fost  $0.25 \text{ cm}^2$ , prin urmare numărul total de atomi de carbon adsorbiți poate fi estimat aproximativ  $1.7 \times 10^{13}$ . Presupunând că desorbția are loc în aproximativ 10 minute, corespunzând unei creșteri de temperatură de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  și unei viteze de pompare de  $500 \text{ l/s}$ , volumul total în timpul desorbției fiind  $300 \text{ m}^3$ , acestea duc la o densitate a speciilor adsorbite  $5.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$ . Folosind ecuația Boltzmann, rezultă presiunea parțială de aproximativ  $2.2 \times 10^{-10} \text{ Pa}$ , mult sub limita de detecție. Pe viitor sunt plănuite experimente cu o reducere de cel puțin două ordine de mărime a vitezei de pompare în timpul desorbției, folosind o incintă dedicată considerabil de mică pentru a reduce desorbția pe pereți și folosind probe cu o suprafață de cel puțin  $4 \text{ cm}^2$ , cu un sistem pe pompare astfel încât fluxul de molecule să treacă prin QMA. Acest lucru ar putea rezulta într-un factor general de 200, rezultând într-o creștere a presiunii datorată desorbției observabile cu echipamente comerciale de QMA.

### 3.3 Concluzii

Adsorbția reușită a unei molecule nepolare (etilena) pe o suprafață feroelectrică ( $\text{BaTiO}_3$  (001) cu terminație în BaO) dezvăluie niște aspecte care încă trebuie investigate. Deși spectroscopia de fotoelectroni cu raze X s-a dovedit încă o dată a fi o tehnică folositoare pentru cuantificarea adsorbanților și stările lor chimice, alături de interacțiunea dintre rata de acoperire a moleculelor adsorbite și polarizarea substratului (analizat prin curbura de bandă la suprafață în suprafețe feroelectrice libere), au apărut întrebări legate de geometriile de adsorbție și despre natura speciilor cu desorbție indusă termic. Geometriile de adsorbție pot fi investigate prin difracție de fotoelectroni cu raze X (XPD) și/sau spectroscopie vibrațională sensibilă la suprafață (adsorbție IR sau spectroscopie Raman), validate prin computații *ab initio*. Natura speciilor desorbite ar putea fi investigată într-un experiment dedicat de spectroscopie de masă, după cum este descris în ultimul paragraf din ultima subsecțiune. Aceste investigații sunt plănuite pentru viitor. Însă, experimentul complet de XPS și modelele de adsorbție prezente în Figura 3.5 ar putea fi folosite ca un punct de plecare rezonabil pentru experimentele din viitor.

Rezultatele prezentate în această lucrare deschid de asemenea porți în continuare pentru mai multe experimente pe adsorbția de molecule nepolare (în special pentru metan și dioxid de carbon) pe substraturi feroelectrice, care ar putea avea aplicații interesante pentru centrele de captură directă a aerului, care se așteaptă să fie construite în următorii ani pentru a reduce conținutul de gaze cu efect de seră din atmosfera planetei noastre [70].

### 3.4 Informații Suplimentare (IS)

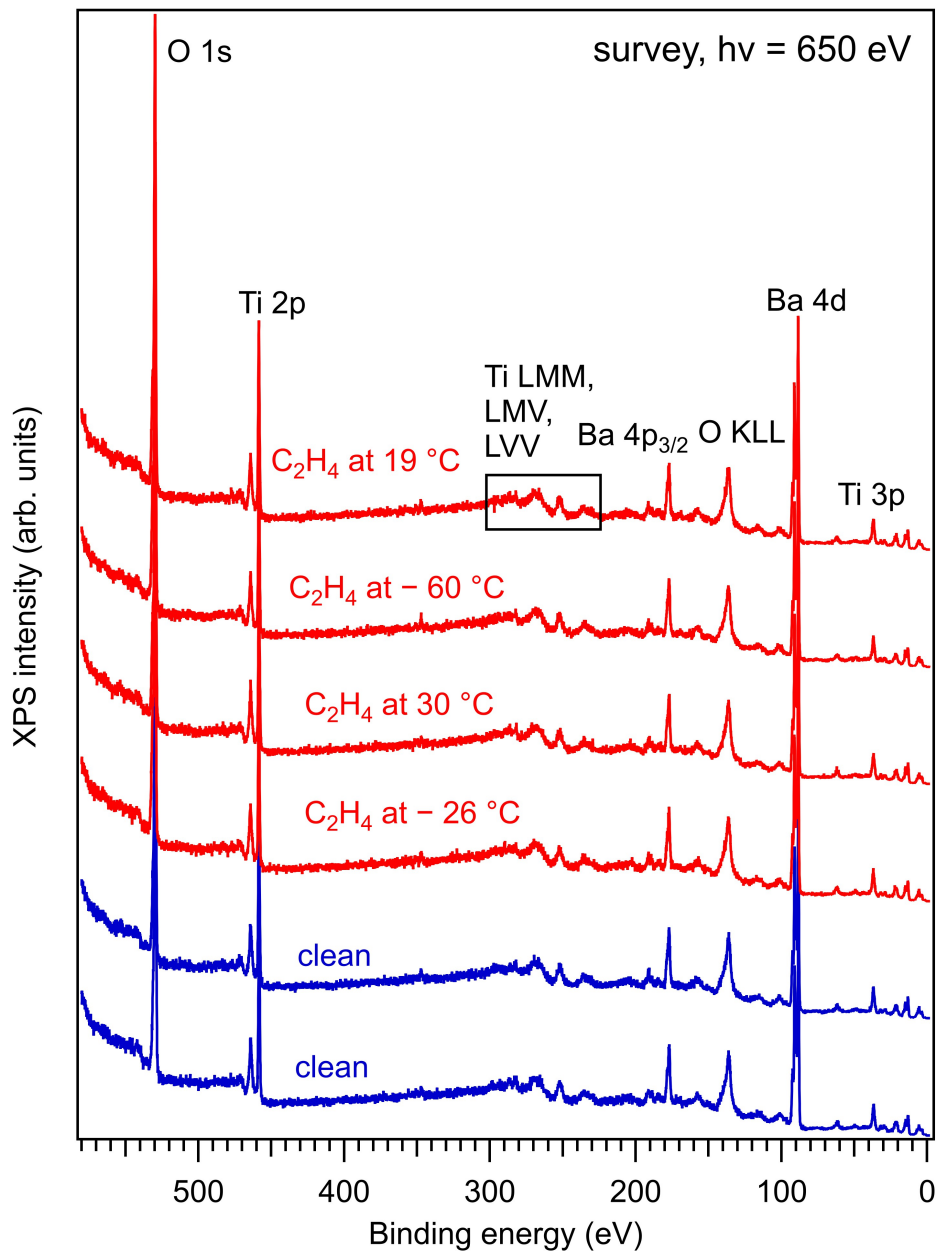


Figura 3.9: Spectre de scan general obținute la energia fotonilor de 650 eV pentru două seturi de preparare ale probei de BaTiO<sub>3</sub> (001) (linii albastre) și pentru etilena care a fost adsorbită la temperaturi diferite. De menționat că semnalul de C 1s nu este vizibil în aceste spectre, datorită valorii mici a secțiunii eficace de fotoionizare [81].

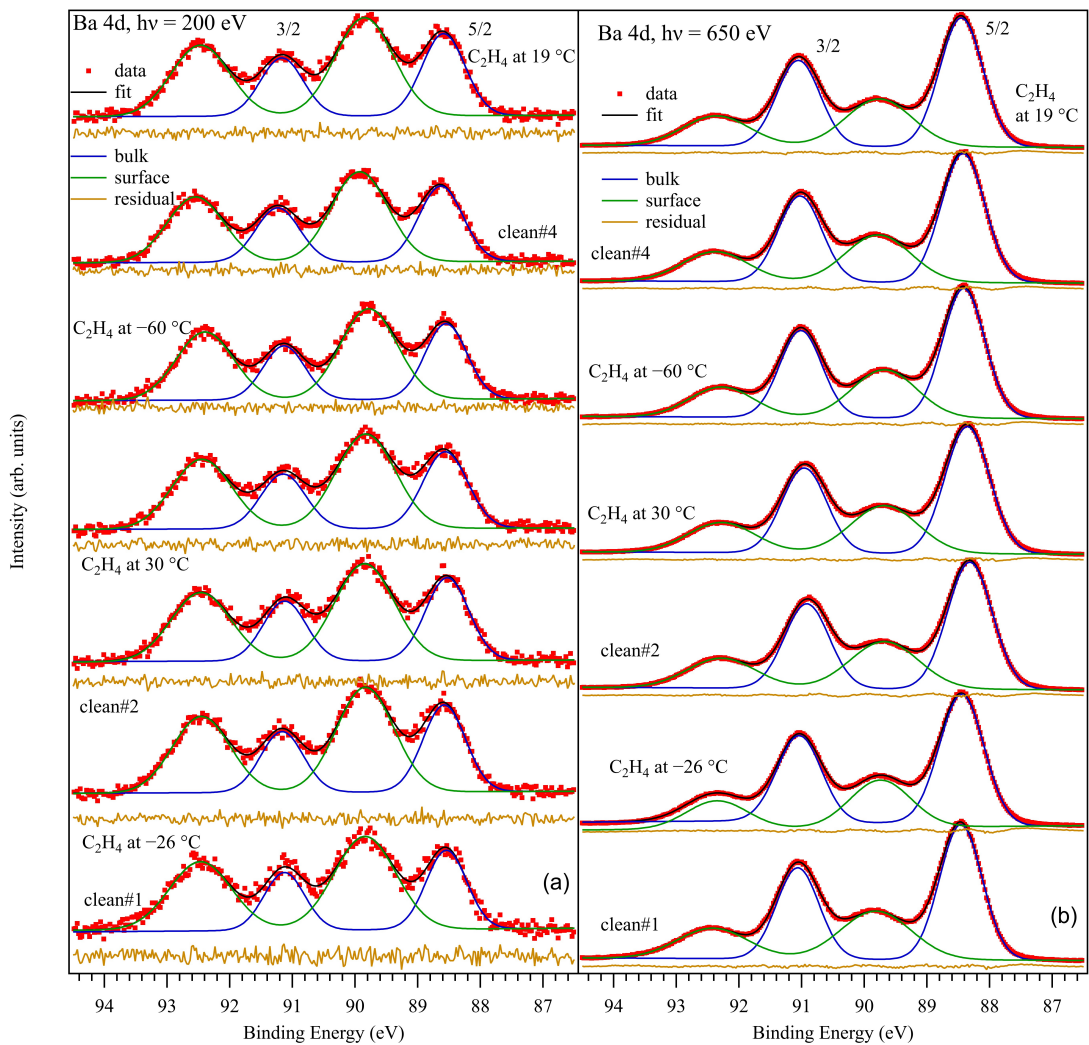


Figura 3.10: Spectre pentru nivelul profund Ba 4d obținute la două energii ale fotonilor incidenti. Spectrele de Ba 4d sunt simulate prin doi dubleți de tip Gauss plus fondul de electroni inelastic, ca în Figura 3.1 [81].



## Capitolul 4

# Adsorbția și desorbția moleculară a dioxidului de carbon pe BaTiO<sub>3</sub> (001) feroelectric

### 4.1 Introducere

Decarbonizarea reprezintă o urgență în ziua de astăzi. Multiple strategii pentru captarea directă a aerului (DAC) sunt propuse în mod constant [71–73], incluzând sorbenți pe bază de hidroxid apos, carbonați alcalini, sorbenți hibridi organici–anorganici (pe bază de amine și structuri metal–organice), membrane de separare a gazului, și adsorbție prin variație de presiune. În afara faptului că materialele feroelectrice sunt recunoscute de aproape două decenii ca și catalizatori sau fotocatalizatori valoroși [26–28, 74], până recent aceste materiale nu au fost considerate sistematic pentru îndepărtarea moleculelor care conțin carbon din atmosferă. Începând cu o lucrare de pionierat din 1994 [75], interesul de a folosi materiale ieftine și disponibile pe scară largă ca titanatul de bariu feroelectric (BaTiO<sub>3</sub>, BTO în continuare) a crescut considerabil în ultimii ani [76–79]. În ciuda faptului că inițial suprafața de BTO pură ar avea capacități de adsorbție destul de reduse, studiile ulterioare au evidențiat capacitatea remarcabilă de sorbție a acestui material în formă de nanopudră [77–79]. Cu toate acestea, până în prezent, au fost raportate foarte puține studii de știința suprafeței asupra acestor sisteme. Un motiv posibil ar putea proveni de la dificultatea preparării și menținerii suprafețelor atomic curate (fără contaminare de carbon și prezentând structură cristalină bine definită, după cum a fost dezvăluit de exemplu prin difracție de electroni lenți LEED) pe care să se testeze diverse specii de adsorbție.

Odată ce suprafețele sunt curate și configurația de dozare controlată este disponibilă, spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS), folosind radiația de sincrotron cu raze X moi, este unealta ideală pentru a studia asemenea sisteme. Această metodă este sensibilă la cantități minuscule de adsorbanți (în limita de 1% dintr-un strat atomic), cu scopul de a dezvălui stările chimice (stări de sarcină, legăturile chimice formate) și de asemenea cuantificarea curburii de bandă la suprafața materialelor feroelectrice, pentru ca ulterior să se determine orientarea polarizării din afara planului [33, 34, 40–42, 55, 66, 67, 80, 81].

Nu este surprinzător că moleculele polare sunt adsorbite pe un substrat feroelectric [32, 41, 61, 62, 64]. Câmpul electric emis de pe suprafața unui asemenea material feroelectric interacționează puternic cu momentul dipolar al adsorbantului, atrăgându-l

către suprafață, unde legăturile chimice sunt formate. Primele experimente pe o suprafață feroelectrică curată au fost efectuate prin teste de adsorbție a monoxidului de carbon (CO), pe un substrat de zircotitanat de plumb (PZT) atomic curat cu o orientare (001) [33], apoi asocierea acestei suprafețe cu nanoparticule de aur cu sarcină negativă [67]. Principalul rezultat a fost că aproximativ jumătate dintr-un monostrat (definit în termeni de atomi de carbon pe o celulă unitară de suprafață) a fost adsorbit și majoritatea moleculelor de CO au fost disociate. Acest lucru a fost apoi explicat calculând că, în prezența unui câmp electric provenit de la substratul feroelectric, interacția este atât de puternică încât rezultă în disocierea chiar și a unei molecule strâns legate [34]. Dezavantajul unui asemenea material cu polarizare ridicată îl reprezintă în principal instabilitatea pentru cicluri repetate de adsorbție-desorbție, datorită carbonului redus care este fixat pe suprafață și este eliminat în formă de CO<sub>2</sub>, prin epuizarea cantității de oxigen din substrat. Prin urmare, un feroelectric cu o polarizare mai slabă, cum ar fi BaTiO<sub>3</sub> (001), ar putea fi folosit pentru adsorbția și desorbția moleculară reversibilă a monoxidului de carbon [67] sau a etilenei [81], chiar și atunci când molecula respectivă deține un moment dipolar inițial destul de mic (0.1 D), în timp ce cea din urmă nu deține un moment dipolar. Mecanismul de bază care permite procesele de adsorbție este polarizabilitatea moleculei: în momentul apropierei de suprafețele feroelectrice, câmpul electric al materialului feroelectric polarizează molecula, iar la final este atrasă și fixată pe suprafață. Având în vedere că în acest caz energia de interacție este pătratică în raport cu câmpul electric, ea va depinde, de asemenea, de pătratul valorii polarizării. Prin urmare, BTO care deține o polarizare de aproximativ 4–5 ori mai mică față de PZT, va dezvolta o energie de interacție cu molecula de 16–25 de ori mai mică. După cum este demonstrat în Ref. [61, 81], această energie de interacție este suficientă pentru fixarea moleculelor pe suprafață, astfel încât să nu se mai rupă legăturile. Moleculele sunt desorbite când substratul este încălzit deasupra temperaturii Curie (120 °C pentru BTO din volum [39], experimental în jur de 150–160 °C pentru un film ultra-subțire). De asemenea, un aspect foarte important este că substratul este recuperat în întregime după desorbție.

În consecință, următorul pas care va fi prezentat în această lucrare este să aplicăm aceeași procedură ca în Ref. [67, 81], prin studiul proceselor de adsorbție și desorbție a dioxidului de carbon pe BTO (001). Suprafețele curate și după adsorbție sunt caracterizate prin măsurători sensibile la suprafață prin XPS cu rezoluție înaltă, în timp ce cristalinitatea suprafeței este verificată prin LEED. Procesele de desorbție sunt urmate de XPS ultra-rapid, în timp ce temperatura substratului este mărită progresiv.

## 4.2 Rezultate și discuții

### 4.2.1 Difracție de electroni lenți (LEED)

Figura 4.1 reprezintă o imagine LEED obținută la două energii pentru proba curată de BTO (001) și după dozare de 3.4 kL de CO<sub>2</sub> la temperatura camerei (RT). Nu s-a sesizat o schimbare vizibilă în imaginile LEED, nici în fondul relativ ridicat, după dozarea cu CO<sub>2</sub>. Acesta este un prim semn că structura suprafeței nu este puternic afectată de adsorbția de CO<sub>2</sub>. Având în vedere că rata de acoperire cu CO<sub>2</sub> derivată din XPS este între 0.5 și 1 monostrat (se va discuta mai târziu), similaritatea măsurătorilor LEED ar putea sugera de asemenea că stratul de CO<sub>2</sub> ar putea forma o superstructură ordonată (1 × 1). Probabil, o analiză a dimensiunii punctului LEED sau a curbelor de I–V ar putea dezvălui mai multe

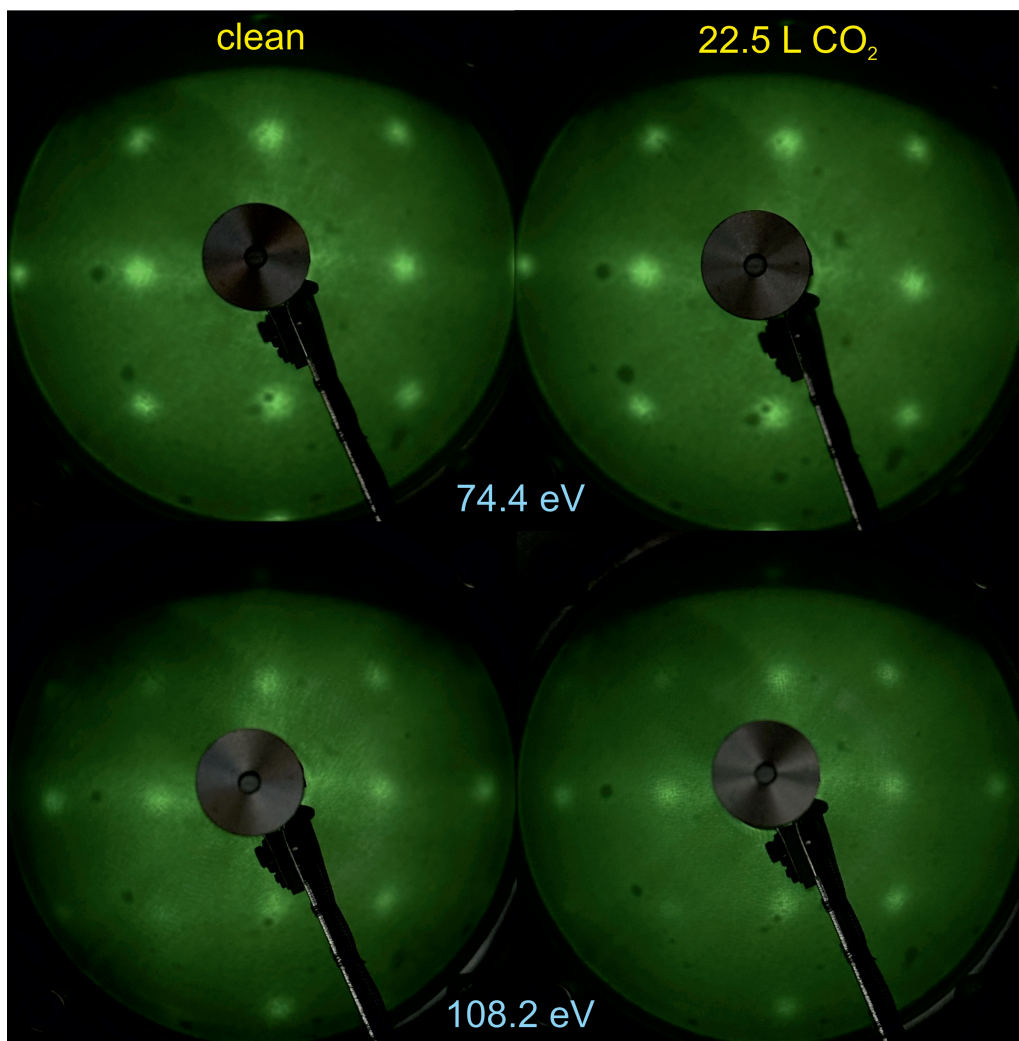


Figura 4.1: Imagini de difracție de electroni lenți (LEED) pe proba curată de BaTiO<sub>3</sub> (001) și după dozarea cu CO<sub>2</sub> (22.5 L). Energia electronilor este indicată pe figură [88].

detalii. Asemenea investigații sunt planificate pentru viitor.

#### 4.2.2 Spectroscopie de fotoelectroni cu rezoluție înaltă

În secțiunea Informații Suplimentare (IS) vor fi prezentate spectrele generale (Figura 4.9) și spectrele cu benzile de valență (Figura 4.10). Spectrele cu scanurile generale nu prezintă vreo diferență vizibilă. Semnalul de C 1s nu este prea vizibil după dozarea cu CO<sub>2</sub>, datorită secțiunii eficace relativ joase pentru energia fotonilor de 650 eV [51]. Maximul benzii de valență este determinat printr-un fit liniar al structurii principale din banda de valență, iar din extrapolarea cu axa  $x$  rezultă o valoare a benzii de valență  $2.46 \pm 0.12$  eV sub nivelul Fermi. O contribuție a acestei diferențe de energie este asociată curbării în jos a benzilor stratului feroelectric de BTO (001) [33], care este în jur de 0.4 eV [67]. Prin urmare, nivelul Fermi din volum este localizat la aproximativ 2.0 – 2.1 eV deasupra maximului benzii de valență (VBM). Banda interzisă este 3.2 eV, prin urmare, pentru o probă intrinsecă nivelul Fermi ar trebui să fie la 1.6 eV deasupra VBM. Acest lucru

sugerează că proba este ușor dopată n, iar cele mai probabile impurități donoare sunt vacanțele de oxigen. Ar trebui să se confirme mai târziu acest argument prin analiza compozițională, fiind prezis de mecanismul de "auto-dopare" propus acum în jur de un deceniu [80]. Structura care apare la energii peste VPM reprezintă stări în banda interzisă, la aproximativ  $2.0 \pm 0.2$  eV. Considerând o curbă de bandă de 0.4 eV, aceste stări sunt localizate în vecinătatea poziției nivelului Fermi pentru o probă intrinsecă. Ar putea fi posibil ca aceste stări să reprezinte ceva regiuni de probă fără dopaj.

Figura 4.2 reprezintă spectrele nivelurilor profunde pe care s-au efectuat "deconvoluții", pentru toate stările investigate ale probei, în ordine cronologică. Spectrul de Ba 4d este simulat cu două componente de tip Gauss, numite "dubleți", din cauză că lărgimea Lorentz a nivelului profund este mult mai mică față de rezoluția experimentală Gauss [48,67,81]. În mod similar, spectrul de C 1s este simulat cu trei linii spectrale de tip Gauss. În același timp, O 1s este simulat cu trei profile de tip Voigt, iar Ti 2p cu un singur dublet de tip Voigt [47]. Acestor linii spectrale le sunt adăugate fonduri integrale de electroni pentru fiecare componentă individuală, permițând discriminarea între componentele de suprafață și de volum, datorită faptului că fotoelectronii de la suprafață ar trebui să prezinte mai puține împrăștiere inelastice și, prin urmare, fondul asociat ar trebui să fie foarte mic [44]. Asemănător ca în Ref. [67,81,84], notația stărilor chimice diferite (componente) și atribuția fiecăreia este în felul următor: Ba1 (energie de legătură mai mică) reprezintă bariul din volum, Ba2 (energie de legătură mai mare) reprezintă componenta care corespunde bariului de la suprafață de pe stratul terminal de BaO. Ti 2p va fi analizat cu o singură componentă și, prin urmare, va reprezenta numai titanul din volumul probei, O1 (energie de legătură mai mică) va reprezenta oxigenul din volum, O2 și O3 cu energii de legătură mai mari vor fi atribuite oxigenului de suprafață. Raportul de Ba1:Ba2 crește la energia fotonilor de 650 eV în raport cu energia de 390 eV, din cauză că energia cinetică și drumul liber mediu inelastic de electroni cresc. De asemenea, faptul că Ba și O prezintă componente de suprafață în timp ce Ti nu, este un semn clar cum că BaO este terminația din BTO (001).

Parametrii principali de fit sunt afișați în continuare, și variații relevante sunt reprezentate în Tabelul 4.1 și 4.2.

- a) Ba 4d, excitat cu energia fotonilor de 650 eV: Energiile de legătură ( $4d_{5/2}$ )  $88.20 \pm 0.09$  eV și  $89.50 \pm 0.08$  eV, lărgimea Gauss  $0.81 \pm 0.03$  eV și  $1.26 \pm 0.02$  eV pentru componentele în ordinea crescătoare a energiei de legătură, desplicarea spin-orbită  $2.60 \pm 0.00$  eV și  $2.60 \pm 0.01$  eV pentru componentele de volum și de suprafață, respectiv, rapoartele dintre dubleți  $1.49 \pm 0.01$  și  $1.59 \pm 0.01$  (suprafață și volum).
- b) Ti 2p, excitat cu energia fotonilor de 650 eV: Energia de legătură ( $2p_{3/2}$ )  $458.15 \pm 0.11$  eV, lărgimea Lorentz  $0.43 \pm 0.03$  eV și  $1.79 \pm 0.06$  eV pentru liniile  $2p_{3/2}$  și  $2p_{1/2}$ , respectiv, lărgimile Gauss  $0.74 \pm 0.02$  eV, desplicarea spin-orbită  $5.75 \pm 0.01$  eV, raportul dintre amplitudinile liniilor dubletului  $1.48 \pm 0.03$ .
- c) O 1s, probă curată, excitată cu energia fotonilor de 650 eV: Energiile de legătură  $529.36 \pm 0.03$  eV și  $530.13 \pm 0.12$  eV, lărgimea Lorentz  $0.02 \pm 0.01$  eV, lărgimea Gauss  $1.09 \pm 0.02$  eV și  $2.24 \pm 0.08$  eV pentru componentele în ordinea crescătoare a energiei de legătură.
- d) O 1s, dozare cu CO<sub>2</sub>, excitat cu energia fotonilor de 650 eV: Energiile de legătură  $529.47 \pm 0.08$  eV,  $531.24 \pm 0.14$  eV și  $534.55 \pm 0.54$  eV, lărgimea Lorentz  $0.02 \pm$

0.01 eV, lărgimea Gauss  $1.09 \pm 0.03$  eV,  $1.87 \pm 0.12$  eV și  $1.88 \pm 0.51$  eV pentru componentele în ordinea crescătoare a energiei de legătură.

- e) Ba 4d, excitat cu energia fotonilor de 390 eV: Energiile de legătură ( $4d_{5/2}$ )  $88.44 \pm 0.11$  eV și  $89.74 \pm 0.11$  eV, lărgimea Gauss  $0.77 \pm 0.04$  eV și  $1.19 \pm 0.06$  eV pentru componentele în ordinea crescătoare a energiei de legătură, despicierea spin-orbită  $2.60 \pm 0.00$  eV și  $2.60 \pm 0.01$  eV pentru componenta de volum și de suprafață, respectiv raportul dintre amplitudinile liniilor dubletului  $1.52 \pm 0.02$  și  $1.65 \pm 0.01$  (suprafață și volum).
- f) C 1s, excitat cu energia fotonilor de 390 eV: Energiile de legătură  $289.86 \pm 0.05$  eV,  $290.58 \pm 0.18$  eV și  $288.82 \pm 0.15$  eV, lărgimile Gauss  $0.88 \pm 0.03$  eV,  $0.76 \pm 0.22$  eV și  $1.44 \pm 0.22$  eV.

Următoarea ipoteză de lucru are scopul de a asocia cât de posibil cantitativ aceste date.

- a) Semnalul de Ti 2p este subevaluat datorită valorii considerabil de mici a raportului dintre amplitudinile liniilor dubletului, care este mai mic decât 2. O posibilitate este că electronii cu moment unghiular mai mare sunt puternic împrăștiați de anionii de  $O^{2-}$  așezați la suprafață și, prin urmare, nu sunt detectați [67, 81]. Valoarea medie a acestui raport derivată din toate spectrele deconvolute din Figura 4.2 (c) este  $1.48 \pm 0.03$ . Prin urmare, un factor de corecție de  $2/1.48 \approx 1.35$  a fost introdus în amplitudinea integrală a spectrului de Ti 2p. Cu această corecție, compozițiile relevante pentru suprafața curată sunt afișate în Tabelul 4.1, primele trei coloane. Se poate observa cum raportul de volum din Ba:Ti este aproape de valoarea ideală de 1, dar cantitatea de oxigen derivată din probă este mult prea mică, sub 50% din valoarea ideală de 1.5. De asemenea, raportul componentelor de suprafață O:Ba din calculul de compoziții este mult prea ridicată. Prin urmare, vom sugera, asemănător ca în Ref. [67], ca o parte din intensitatea de O2 (de la energii de legătură mai mari) să aparțină oxigenului din volum, iar acest nivel profund să fie deplasat de curbura de bandă la suprafață datorită polarizării orientate spre exterior din probă, după cum a fost demonstrat în Ref. [40, 41] și va fi evaluat în continuare prin măsurători rapide de XPS în timpul încălzirii probei cu rezoluție temporală.
- b) Acest lucru sugerează o a doua corecție. Un factor  $f_O$  înmulțit cu intensitatea de suprafață a bariului (Ba2) va fi translatat dinspre suprafață către compoziția oxigenului din volum. Faptul că acest factor înmulțește intensitatea (de suprafață) din Ba2 și nu intensitatea (de suprafață) din O2 pentru probele curate a fost o alegere dictată de posibilitatea de a aplica aceeași procedură probelor dozate cu  $CO_2$ , unde o parte din componentă, la energii de legătură mai mari, va fi legată de dioxidul de carbon adsorbit.
- c) Totuși, cu doar acești doi factori de corecție nu se poate deriva o compoziție corectă a volumului. În Ref. [67] a fost argumentat cum efectele de drum liber mediu inelastic afectează această determinare compozițională. O procedură sofisticată Monte-Carlo a fost creată pentru a demonstra că până și un substrat ideal de  $BaTiO_3$  (001) cu terminație în BaO poate prezenta deviații puternice în compoziția rapoartelor, datorită diferențelor în IMFP din elementele investigate. În plus, pot exista efecte de difracție de fotoelectroni și posibilitatea ca valorile secțiunii

eficace teoretice și a parametrului de asimetrie din Ref. [51] să nu fie precise (în particular, calculele din referința precedentă au fost efectuate printr-o metodă Hartree-Fock-Slater non-relativistă). În continuare, vom adapta un punct de vedere mai "practic" și vom introduce câteva valori pentru factorul de corecție pentru nivelurile profunde de Ba 4d (volum și suprafață,  $c_{Ba}^{(1)}$ , respectiv  $c_{Ba}^{(2)}$ ), iar pentru titan (doar volum)  $c_{Ti}$ . Având în vedere că majoritatea rapoartelor de compoziții implică intensitatea spectrelor de oxigen, se va presupune în mod simplu că factorul de corecție pentru oxigen este 1, prin urmare factorii de corecție precedenți pentru titan și bariu sunt în funcție de cel al oxigenului. Se vor permite de asemenea niște deviații ușoare din compoziția ideală din volum  $O1:(Ba1 + Ti) = 1.5$  prin introducerea unui alt parametru  $c_{volum}$  pentru compoziția din volum. În total avem 5 parametri care trebuie determinați ( $c_{Ba}^{(1)}$ ,  $c_{Ba}^{(2)}$ ,  $c_{Ti}$ ,  $f_O$  și  $c_{volum}$ ) și care ar trebui să dea cele mai apropiate valori pentru compoziția ideală din volum și suprafață pentru toate preparările investigate. Dacă  $Ba1_j$  și  $Ba2_j$  sunt intensitățile integrale ale bariului pentru energii de legătură mai mici și mai mari, pentru prepararea  $j = 1, \dots, 5$ ,  $O1_j$ ,  $O2_j$  și  $O3_j$  sunt intensitățile integrale din componentele de oxigen în ordinea crescătoare a energiei de legătură,  $Ti_j$  este intensitatea integrală pentru Ti (din volum), toate acestea normalizate în raport cu secțiunea eficace și parametrii de asimetrie, atunci următoarele rapoarte de compoziții vor fi calculate.

1) Evaluarea compoziției medii din volum:

$$\left\langle \frac{O}{Ba + Ti} \right\rangle_{\text{volum}} = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 \frac{O1_j + f_O Ba2_j c_{Ba}^{(2)}}{c_{Ba}^{(1)} Ba1_j + c_{Ti} Ti_j} \quad (4.1)$$

2) Compoziția medie de suprafață:

$$\left\langle \frac{Ba}{Ti} \right\rangle_{\text{suprafață}} = \frac{1}{5c_{Ba}^{(2)}} \sum_{j=1}^5 \frac{O2_j}{Ba2_j} - f_O \quad (4.2)$$

3) Raportul mediu de volum Ba în funcție de Ti:

$$\left\langle \frac{Ba}{Ti} \right\rangle_{\text{volum}} = \frac{c^{(1)}}{5c_{Ti}} \sum_{j=1}^5 \frac{Ba1_j}{Ti_j} \quad (4.3)$$

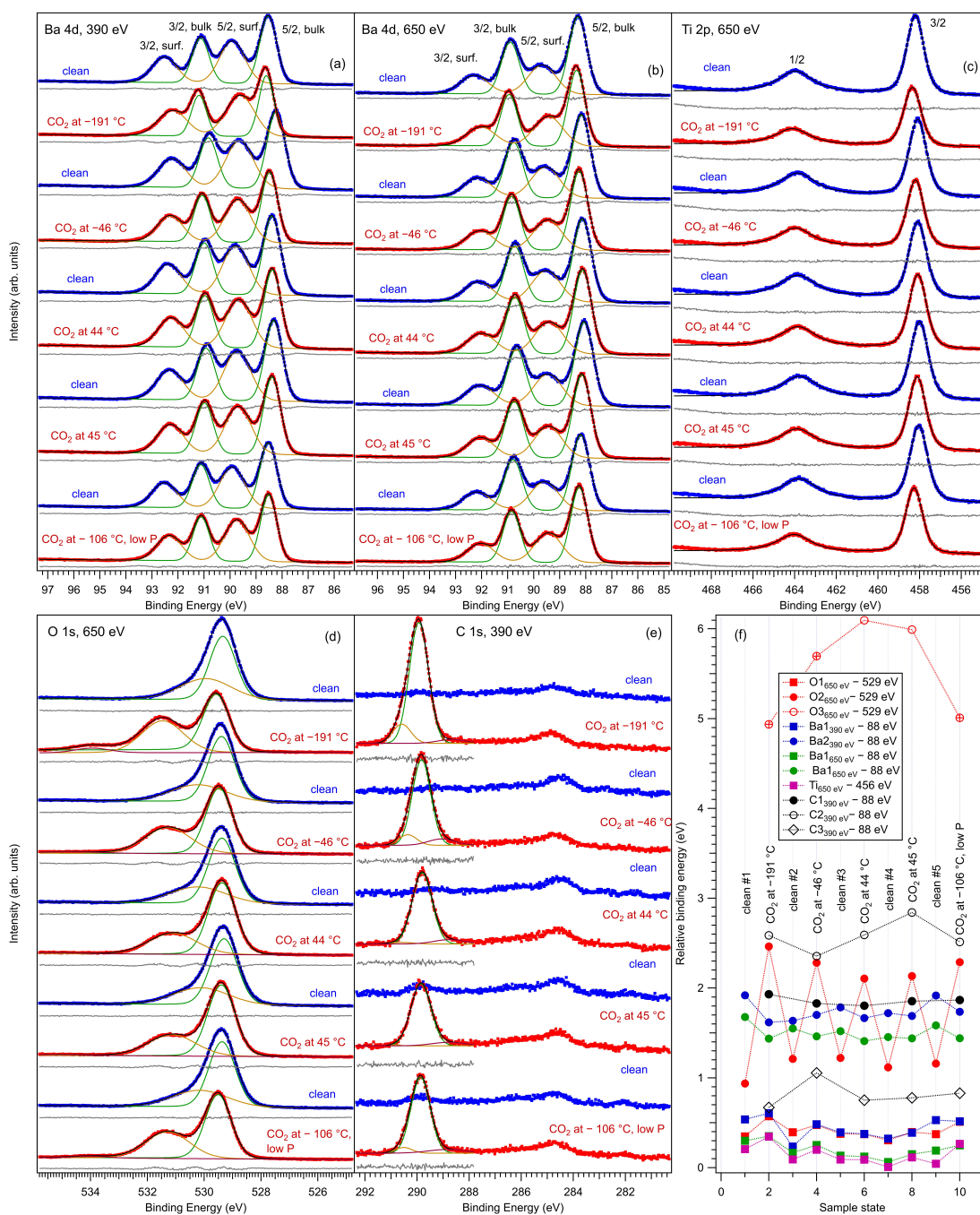


Figura 4.2: Măsurători de spectroscopie de fotoelectroni de raze X ale nivelurilor profunde pentru Ba 4d (a,b), Ti 2p (c), O 1s (d) și C 1s (e) pentru proba curată de BaTiO<sub>3</sub> (001) și după multiple dozări cu 3.4 kL de CO<sub>2</sub> la temperaturi diferite. Energiile utilizate ale fotonilor incidenți sunt specificate pe fiecare grafic. (f) Reprezintă variația energiilor de legătură extrase din analiza spectrelor pentru fiecare stare de suprafață [88].

Valoarea lui chi pătrat care decide cei mai buni parametri care să fie păstrați în

Preparare	Date brute			Date corectate		
	O2:Ba2 (O:Ba <sub>suprafață</sub> )	O1:(Ti+Ba1) (O:(Ba+Ti) <sub>volum</sub> )	Ba1:Ti (Ba:Ti <sub>volum</sub> )	O:Ba <sub>suprafață</sub>	O:(Ba+Ti) <sub>volum</sub>	Ba:Ti <sub>volum</sub>
1	1.563	0.740	0.999	1.253	1.454	0.977
2	1.239	0.719	1.040	0.923	1.440	1.017
3	1.199	0.733	1.073	0.888	1.472	1.049
4	1.167	0.713	1.063	0.897	1.444	1.040
5	1.258	0.737	0.938	1.037	1.485	0.918

Tabel 4.1: Primele 3 coloane: rapoartele de compoziții obținute prin analiza amplitudinilor integrale obținute din deconvoluții, normalizate în funcție de secțiunea eficace și parametrul de asimetrie din Ref. [51], cu amplitudinea Ti 2p normalizată în continuare prin  $2/BR$ , unde  $BR \approx 1.48$  este raportul dintre dubleți (branching ratio) obținut din deconvoluții (a se vedea textul pentru mai multe detalii). Ultimele 3 coloane: rapoartele compozițiilor obținute după efectuarea calculelor Monte-Carlo pentru derivarea factorilor de corecție, datorate efectelor de drum liber mediu inelastic, inexactitatea valorilor teoretice de secțiune eficace, difracția fotoelectronilor, presupunând că o parte din componenta O2 aparține volumului din BaTiO<sub>3</sub> și permițând mici deviații în raportul compozițiilor de O:(Ti+Ba).

procedură este dată de:

$$\chi^2 = \left( \left\langle \frac{O}{Ba + Ti} \right\rangle_{\text{volum}} - C_{\text{volum}} \right)^2 + \left( \left\langle \frac{O}{Ba} \right\rangle_{\text{suprafață}} - 1 \right)^2 + \left( \left\langle \frac{Ba}{Ti} \right\rangle_{\text{volum}} - 1 \right)^2 \quad (4.4)$$

Din simularea Monte-Carlo, cu restricție progresivă a intervalului permis pentru variația tuturor parametrilor, a rezultat:  $c_{Ba}^{(1)} \approx 0.566$ ;  $c_{Ba}^{(2)} \approx 0.893$ ;  $c_{Ti} \approx 0.637$ ;  $f_O \approx 0.653$ ;  $c_{\text{volum}} \approx 1.461$ ;  $\chi^2 \approx 2.47 \times 10^{-7}$ , împreună cu datele din Tabelul 4.1, ultimele 3 coloane. Prima concluzie promptă este că există variații ușoare a rapoartelor de O:Ba (suprafață) și Ba:Ti (volum). În particular, ar părea că prima probă "curată" care a fost preparată a fost ușor îmbogățită în oxigen la suprafață. Această deviație este apoi eliminată datorită unor deficiențe de oxigen pentru următoarele 3 preparări și, pentru ultima preparare, cantitatea de oxigen crește din nou. Acest fenomen ar putea fi legat de o posibilă migrație (necontrolabilă) a oxigenului din volum, dar spectrele pot să fie de asemenea asociate unor erori experimentale din achiziția datelor (de exemplu, instabilitatea fasciculului) sau analiza datelor. O deviație mai sistematică este evidențiată de cantitatea generală a oxigenului din volum O:(Ba + Ti)volum, care este ușor sub valoarea teoretică de 1.5. În raport cu măsurătorile de bandă de valență, aceasta fortifică ipoteza prezenței vacanțelor de oxigen în apropierea suprafeței.

Pentru probele dozate cu CO<sub>2</sub>, principala întrebare, în afară de verificarea compoziției probei, este cantitatea de molecule adsorbite. Acesta a fost motivul pentru care s-a măsurat Ba 4d la două energii, 390 eV și 650 eV. Principalele cifre din această analiză sunt prezentate în Tabel 4.2. Știind cum componenta la energii de legătură mai mari (Ba2) este atribuită bariului de pe suprafața BaO din ultimul strat atomic, se poate deriva cu ușurință cantitatea de specii atomice de carbon în raport cu densitatea atomică a unui monostrat de BaO. Atunci, raportul dintre oxigenul de suprafață și Ba2, înregistrate la 650 eV, poate fi folosit împreună cu raportul dintre carbonul de suprafață și Ba2, măsurate la 390 eV, pentru a deriva raportul de oxigen pe carbon din suprafață, și, prin urmare, pentru a deduce

Temp. de dozare	O1:(Ba1+Ti) (650 eV)	O3:Ba2 (650 eV)	C2:Ba2 (390 eV)	O3:C2 fizisorbit	O2:Ba2 (650 eV)	C1:Ba2 (390 eV)	O2:C1 adsorbit
-191 °C	1.467	0.250	0.139	1.795	1.868	0.924	2.021
-46 °C	1.501	0.152	0.077	1.983	1.714	0.651	2.633
44 °C	1.512	0.065	N/R	N/R	0.888	0.549	2.395
45 °C	1.504	0.056	N/R	N/R	0.897	0.501	2.071
-106 °C	1.516	0.092	0.042	2.222	1.037	0.634	2.814

Tabel 4.2: Compozițiile relevante ale rapoartelor pentru BaTiO<sub>3</sub> (001), dozat cu CO<sub>2</sub> la diferite temperaturi. Ba1, O1 și Ti reprezintă componentele de volum, în timp ce Ba2, O2, C1 și C2 sunt componente de suprafață. Pentru mai multe detalii, a se consulta textul din articol. Componentele atribuite la C2 și O3 de energie de legătură cele mai mari, sunt relevante doar pentru dozări de CO<sub>2</sub> la temperatură joasă și, prin urmare atribuite moleculelor fizisorbite de monoxid de carbon.

legarea la suprafață a speciilor adsorbite, după cum a fost efectuat în Ref. [67,81]. Cu toate acestea, faptul că un factor de corecție  $c_{Ba}^{(2)}$  a fost introdus pentru bariu de suprafață excitat cu 650 eV nu implică automat că același factor de corecție ar trebui să fie utilizat pentru energia fotonilor de 390 eV. Discrepanța dintre valoarea teoretică și cea experimentală a secțiunii eficace ar putea fi diferită, precum și efectele de difracție a fotoelectronilor ar putea fi de asemenea diferite, având în vedere că energia cinetică a fotoelectronului emis este diferită. Prin urmare, un alt factor de corecție  $c_{Ba}^{(2)'} \approx 0.62$  a fost folosit cu scopul de a obține raportul mediu dintre O3:C2 (între componentele de energie de legătură cea mai înaltă pentru carbon și oxigen) cât mai aproape posibil de 2, cu presupunerea implicită că aceste componente de energie de legătură mare, care se manifestă în mare parte atunci când CO<sub>2</sub> este adsorbit sub temperatura camerei, sunt datorate moleculelor fizisorbite pe suprafața rece. Aceasta presupunere va fi verificată mai târziu, atunci când datele cu măsurătorile ultra-rapide de XPS cu rezoluție unghiulară vor fi analizate. Factorul  $f_O$  ce consideră cantitatea din componenta O2 care sa fie scoasă din raportul de (suprafață) O2:Ba2 și să fie adăugată intensității oxigenului din (volum) O1:(Ba + Ti) ar putea fi de asemenea diferit. Acesta a fost ajustat la  $f_{O'} \approx 0.197$  cu scopul de a obține o compoziție a volumului cât mai apropiată posibil de 1.5. Cu acești factori de corecție implementați în ecuațiile (4.1) și (4.2), rapoartele rezultante de C1:Ba2 (principala componentă la carbon cu bariu de suprafață) și O2:C1 (pentru adsorbantii) sunt reprezentate în ultimele 3 coloane din Tabel 4.2.

Rapoartele de O2:C1 se află într-un interval între 2 și 3, prin urmare acest lucru sugerează persistența moleculei de CO<sub>2</sub> la adsorbție sau formarea unor structuri de suprafață de tip CO<sub>3</sub> (vezi mai jos). Ca fapt divers, dacă structurile CO<sub>3</sub> se formează pe atomii de oxigen de pe suprafață, atunci ne-am putea aștepta ca semnalul care provine inițial de la oxigenul din stratul de suprafață BaO să fie atenuat de molecula adsorbită deasupra sa, în timp ce semnalul din oxigenul terminal din moleculă și din carbon să nu fie atenuat, deci raportul O:C o să varieze între 2 și 3.

Un rezultat promițător este cantitatea totală de carbon adsorbit, în relație cu bariul de suprafață (componenta Ba2). Raportul C1:Ba2 este aproape 1, când adsorbția se efectuează la temperaturi joase, și este aproape de 0.5 atunci când adsorbția este efectuată la temperaturi peste temperatura camerei. Acest lucru înseamnă aproape un ordin de mărime mai mult față de cantitatea de carbon adsorbit când CO [67] și C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [81] sunt

dozate pe BaTiO<sub>3</sub> (001). Faptul că o cantitate considerabil de mare de carbon este adsorbit în cazul cu CO<sub>2</sub>/BTO (001) față de cazul cu CO/BTO (001) într-un experiment destul de similar (aceeași doză, temperatură a substratului) este destul de vizibil din intensitatea de C 1s reprezentat în IS, Figura 4.11(d).

Cu privire la variația energiilor de legătură (Figura 4.2(f)), cele mai importante variații sunt reprezentate de componenta O2 a oxigenului (oxigen de suprafață din stratul terminal de BaO). Aceasta este o primă observație cum locația respectivă este cel mai mult afectată de adsorbția de CO<sub>2</sub>, prin urmare gazul de CO<sub>2</sub> este adsorbit deasupra acestui oxigen de suprafață. Când CO<sub>2</sub> este adsorbit, energiile de legătură ale componentei O2 scad, ceea ce înseamnă că oxigenul de suprafață este mai negativ încărcat în relație cu oxigenul de suprafață din spațiul terminal de BaO. Aceasta înseamnă că sarcina parțial negativă trebuie să compenseze și să stabilizeze polarizarea orientată spre exterior din BTO (001) [30, 31] și este localizată pe moleculele adsorbite ("compensare extrinsecă" sau "stabilizare extrinsecă"). Această situație a fost discutată în mai multe detalii în Ref. [34, 42]. Un aspect interesant este dezvăluit din comparația nivelurilor profunde din CO/BTO (001) și CO<sub>2</sub>/BTO (001) prezente în Figura 4.11 din IS. Cu excepția spectrului C 1s, toate energiile de legătură din componentele de volum sunt mai mici în cazul dozării cu CO<sub>2</sub>, ceea ce indică cum curbura de bandă din BTO (001) este mai mică. Acest lucru sugerează că, în cazul cu CO<sub>2</sub>/BTO (001), o cantitate mai mică de stabilizare a sarcinii negative este localizată înăuntrul substratului feroelectric, în timp ce sarcinile rămase vor fi localizate pe straturile moleculare adsorbite.

### 4.2.3 XPS ultra-rapid cu rezoluție temporală

Aceste date sunt prezente în Figura 4.4, pentru Ba 4d, Figura 4.5 pentru Ti 2p, Figura 4.6 pentru O 1s, și Figura 4.7 pentru C 1s. Pentru O 1s sunt afișate separat doar variațiile de temperatură ale energiilor de legătură în funcție de amplitudine pentru liniile cele mai intense din Figura 4.6(c,d). Dependența de temperatură a amplitudinii integrale și energiei de legătură pentru O3 este prea zgomotoasă pentru a extrage o informație relevantă. Se pare că nu există o dependență semnificativă de temperatură pentru această componentă, rezultat la care nu ne-am așteptat inițial (o desorbție de CO<sub>2</sub> fizisorbit atunci când temperatura se află sub 0 °C). Am putea atribui de asemenea acest rezultat statisticii limitate a spectrului de O 1s cu rezoluție temporală. Pur și simplu nu s-a putut forța această componentă să dispară la anumite temperaturi, având în vedere că acest lucru ar reprezenta o intervenție abuzivă (și lipsită de etică) în procedura de fit automată. În același timp, amplitudinea acestei componente este destul de mică, suficient încât prezența sau absența acestei componente să nu afecteze prea mult celelalte două componente, care sunt mult mai intense.

Se poate identifica în toate nivelurile profunde din substrat o scădere constantă a energiilor de legătură în raport cu creșterea temperaturii. Această descoperire este consistentă cu toate constatările anterioare de pierdere progresivă a polarizării, după cum este dezvăluit de curbura de bandă către suprafață [33, 34, 67, 81]. Este de asemenea clar cum deplasările (vezi Tabel 4.3) sunt mai mici față de cazul CO/BTO (001), unde Ba 4d (volum) a fost deplasat cu 0.41 eV, Ti 2p cu 0.56 eV, și O 1s (volum) cu 0.54 eV. De reținut că, spre deosebire de Ref. [33, 34, 67, 81], în acest caz, scăderea intensității spectrului de C 1s pare să prezinte o dependență liniară "universală" în funcție de temperatură (vezi Figura 4.6(d)), și practic lipsită de dependență (a curbei de ansamblu) la temperatura de adsorbție

inițială. De notat că acest studiu a fost efectuat cu o rată a variației de temperatură mult mai scăzută și cu multe puncte experimentale înregistrate în timpul măsurătorilor ultra-rapide de XPS cu rezoluție temporală.

Nivel probă	Ba1	Ba2	Ti	O1	O2	C
Dozat la LT	0.38	0.18	0.27	0.31	1.40	0.93
Dozat la HT	0.24	0.18	0.20	0.23	1.35	0.93

Tabel 4.3: Diferențele dintre energiile de legătură pentru adsorbțiile la temperaturi joase și ridicate, obținute din spectrele deconvolute cu rezoluție temporală, spectrul dependent de temperatură,  $BE_{LT} - BE_{HT}$  (eV). Erorile sunt în ordin de  $\pm 0.05$  eV pentru Ba, Ti și O. Deplasarea în spectrul de C 1s este luată doar ca o indicație, datorită faptului că intensitatea acestui semnal la temperaturi ridicate este foarte mică.

Nivel probă	Ba1	Ba2	Ti	O1	O2	C
Dozat la LT	0.131	0.095	0.180	0.205	-0.528	-0.936
Dozat la HT	0.060	0.086	0.127	0.091	-0.572	-0.912

Tabel 4.4: Variația relativă a amplitudinii intensității integrale pentru fiecare componentă dintre dozările cu temperatură ridicată și joasă  $(A_{HT} - A_{LT})/A_{HT}$ . Erorile sunt estimate să fie mai mici de 10%.

Cel mai intens efect este dezvăluit prin deplasarea nivelului profund a componentei O2 (de suprafață). Acest lucru este în acord cu cea mai intensă variație a acestei componente când CO<sub>2</sub> este dozat, după cum a fost discutat în subsecțiunea precedentă. Aceasta întărește ipoteza că cei mai afectați la adsorbția de CO<sub>2</sub> sunt cationii de oxigen de suprafață.

Cu creșterea temperaturii, intensitatea nivelurilor profunde din substrat crește, după cum era de așteptat pentru o atenuare mai scăzută a fotoelectronilor emiși din probă datorită moleculelor adsorbite, vezi Tabel 4.4. Cu toate acestea, creșterea intensității spectrului Ti 2p și intensității O 1s, atribuit oxigenului din volum, este mai mare decât pentru bariu (ambele componente). Această ipoteză ar implica că CO<sub>2</sub> este așezat pe cationii de titan, dar având în vedere că proba are terminație în BaO, ipoteza că CO<sub>2</sub> este adsorbit pe oxigenul de suprafață (care, la rândul său, este așezat pe Ti) este în continuare consolidată.

Faptul că O 1s și, într-o oarecare măsură C 1s, prezintă deplasări semnificative către energii de legătură mai ridicate atunci când polarizarea este pierdută (respectiv CO<sub>2</sub> este desorbit) sugerează că moleculele adsorbite sunt încărcate negativ, după cum a fost presupus inițial doar pentru cationii de suprafață. În același timp, faptul că pentru CO<sub>2</sub>/BTO (001) anionii oxigenului de suprafață sunt în mod convenabil simulați doar cu o singură componentă O2 (nu se ia în considerare componenta O3, la energie de legătură considerabil de mare, atribuită pentru CO<sub>2</sub> fizisorbit), sugerează că CO<sub>2</sub> formează o legătură cu oxigenul de suprafață cu o configurație locală ca și CO<sub>3</sub> și cu stări chimice similare pentru cei trei atomi de oxigen.

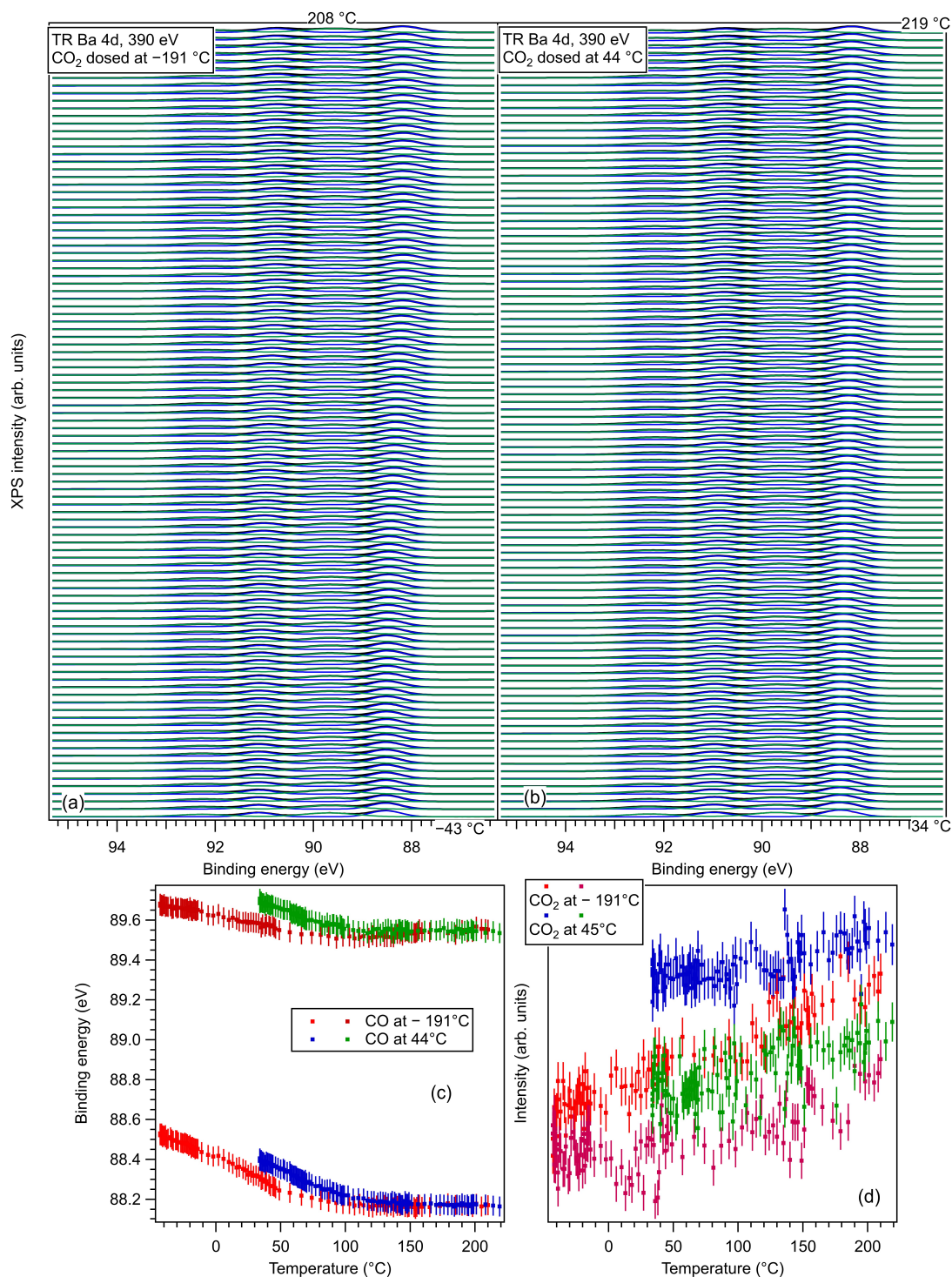


Figura 4.3: Spectre ale Ba 4d cu rezoluție temporală înregistrate cu energia fotonilor de 390 eV în timpul încălzirii: (a) pentru CO<sub>2</sub> dozat la temperaturi joase (-191 °C); (b) pentru CO<sub>2</sub> dozat la temperaturi ridicate (44 °C). Spectrele sunt simulate cu doi dubleți Gauss (vezi textul). (c) variația cu temperatura a energiilor de legătură extrase pentru fiecare componentă; (d) variația cu temperatura a amplitudinilor integrale extrase pentru fiecare componentă, cu același cod de culoare ca și (c) [88].

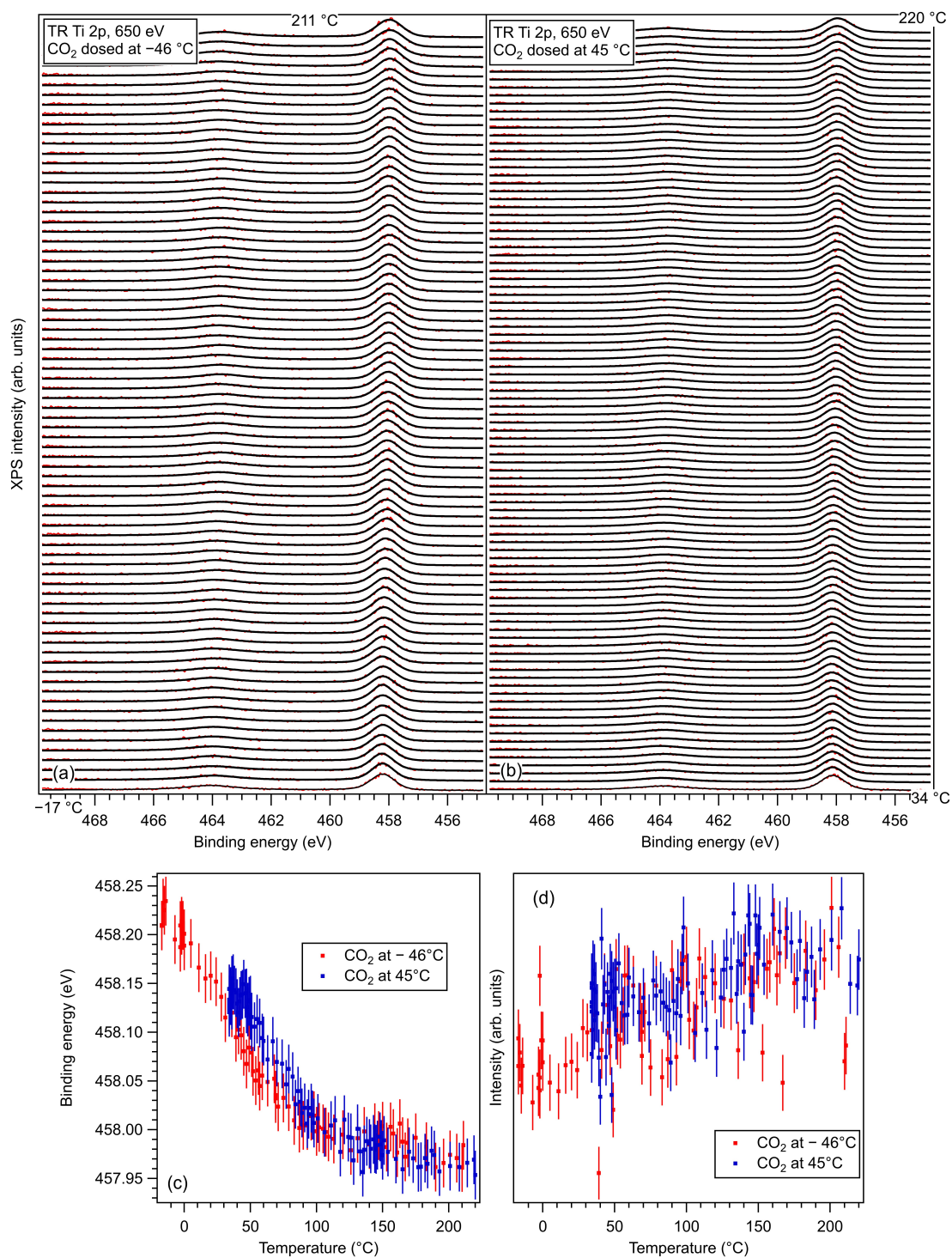


Figura 4.4: Spectre ale Ti 2p cu rezoluție temporală înregistrate cu energia fotonilor de 650 eV în timpul încălzirii: (a) pentru CO<sub>2</sub> dozat la temperaturi joase (-46 °C); (b) pentru CO<sub>2</sub> dozat la temperaturi ridicate (45 °C). Spectrele sunt simulate cu un dublet Voigt (vezi textul). (c) variația cu temperatura a energiei de legătură extrase; (d) variația cu temperatura a amplitudinilor integrale extrase pentru fiecare componentă, cu același cod de culoare ca și (c) [88].

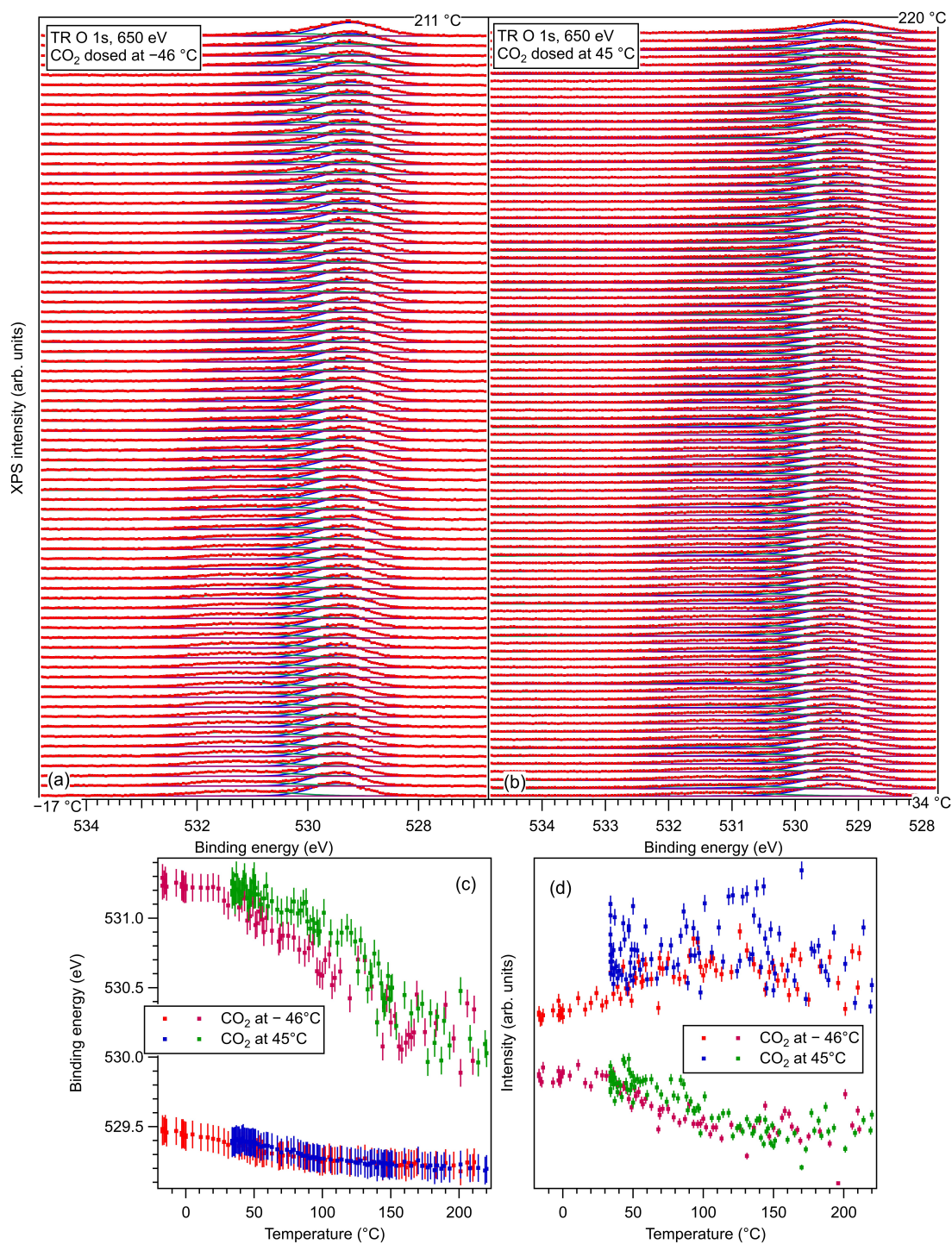


Figura 4.5: Spectre ale O 1s cu rezoluție temporală înregistrate cu energia fotonilor de 650 eV în timpul încălzirii: (a) pentru CO<sub>2</sub> dozat la temperaturi joase (-46 °C); (b) pentru CO<sub>2</sub> dozat la temperaturi ridicate (45 °C). Spectrele sunt simulate cu doi dubleți Voigt (vezi textul). (c) variația cu temperatura a energiilor de legătură extrase pentru cele două componente principale; (d) variația cu temperatura a amplitudinilor integrale extrase pentru cele două componente principale, cu același cod de culoare ca și (c) [88].

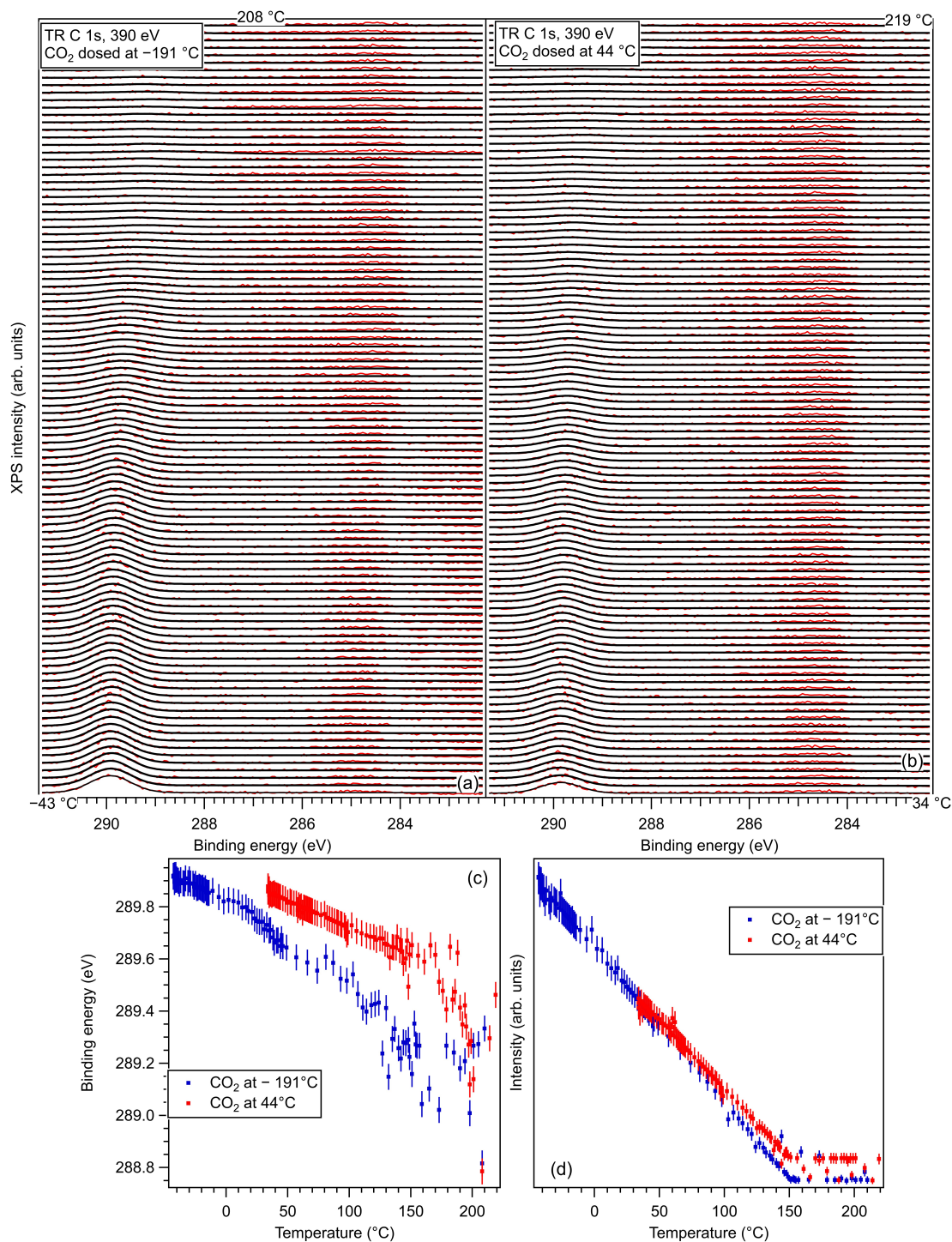


Figura 4.6: Spectre ale C 1s cu rezoluție temporală înregistrate cu energia fotonilor de 390 eV în timpul încălzirii: (a) pentru CO<sub>2</sub> dozat la temperaturi joase (-191 °C); (b) pentru CO<sub>2</sub> dozat la temperaturi ridicate (44 °C). Spectrul a fost simulat cu o singură componentă Gauss (vezi textul). (c) variația cu temperatura a energiei de legătură extrase; (d) variația cu temperatura a amplitudinilor integrale extrase, cu același cod de culoare ca și (c) [88].

## 4.2.4 Geometrii propuse pentru adsorbție

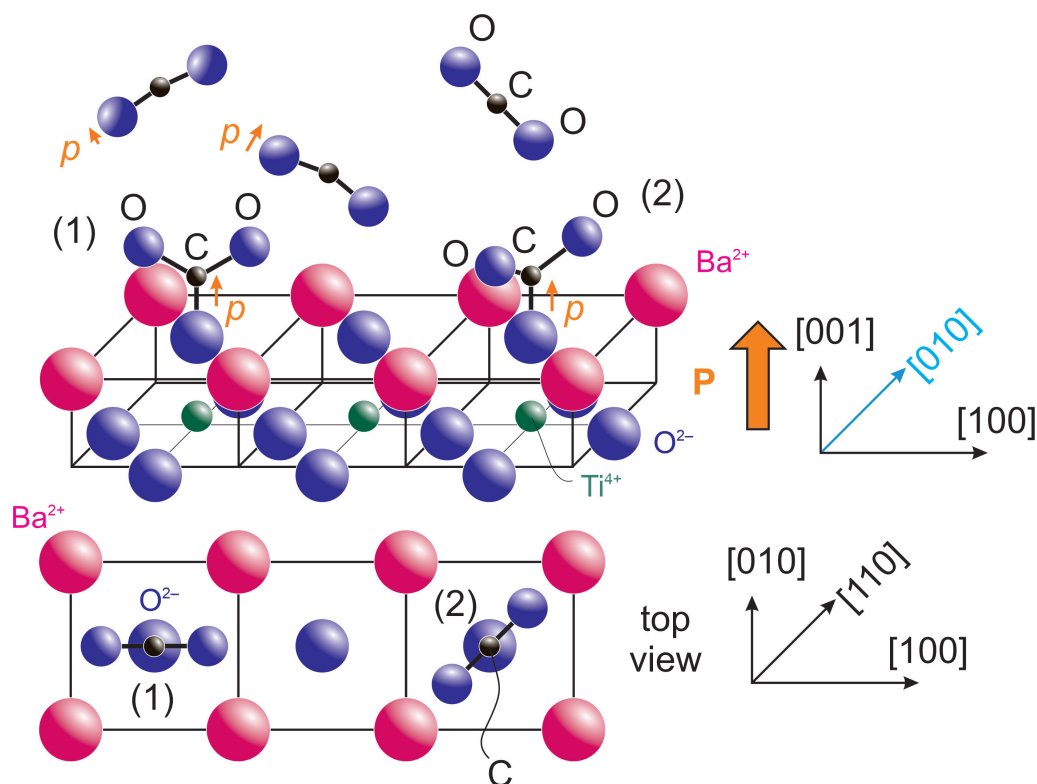


Figura 4.7: Geometrii de adsorbție propuse cu  $\text{CO}_2$  legat de oxigenul de suprafață, cu două orientări azimutale posibile ale planului cu  $\text{CO}_3$ : (1) de-a lungul axei  $[100]$  din plan și (2) de-a lungul axei  $[110]$  din plan. Primul desen prezintă o imagine de perspectivă obiectivă a procesului, în timp ce a doua imagine reprezintă vederea de deasupra. O evaluare electrostatică a interacției oxigenului terminal cu cationii de suprafață  $\text{Ba}^{2+}$  sugerează că geometria (2) este ușor mai favorabilă [88].

Luând în considerare ultimele observații din subsecțiunea anterioară, suntem capabili să propunem modele pentru adsorbția de  $\text{CO}_2$  pe BTO (001). Dacă moleculele sunt adsorbite pe oxigenul terminal de pe suprafață, cea mai naturală modalitate pentru această adsorbție este cu carbonul legat de oxigenul de suprafață din BTO (001) și două molecule de oxigen care aparțineau inițial gazului de  $\text{CO}_2$ , orientate spre exterior, creând un unghi între ele de  $2\beta$ . Faptul că molecula de  $\text{CO}_2$  deviază din configurația inițială liniară este determinat de polarizarea progresivă a substratului.  $\text{CO}_2$  prezintă o polarizabilitate moleculară  $4\pi\epsilon_0\alpha_v$ , unde  $\epsilon_0$  este permisivitatea vidului și  $\alpha_v = 2.911 \text{ \AA}^3$  este polarizabilitatea în unități de volum [37]. De reținut că această polarizabilitate este mai mare decât cea a monoxidului de carbon ( $1.95 \text{ \AA}^3$ ) și acest lucru ar putea explica cantitatea mai mare de molecule adsorbite pe BTO (001), deși chimia de suprafață ar trebui să predomină. În al doilea rând, cea mai rezonabilă ipoteză din considerentele de simetrie este că planul de molecule (împreună cu oxigenul de suprafață inițial din BTO (001)) este vertical și interacția sa cu suprafața (001) ar trebui să fie de-a lungul unei axe de simetrie ridicate  $[100]$  sau  $[110]$ . Aceste două configurații sunt reprezentate în Figura 4.7. Câteva considerente la baza interacțiunii electrostatice dintre oxigenul terminal din  $\text{CO}_3$  și cationii de bariu de suprafață sunt detaliate în IS, în Figura 4.12–4.13 și textul adiacent. Prima

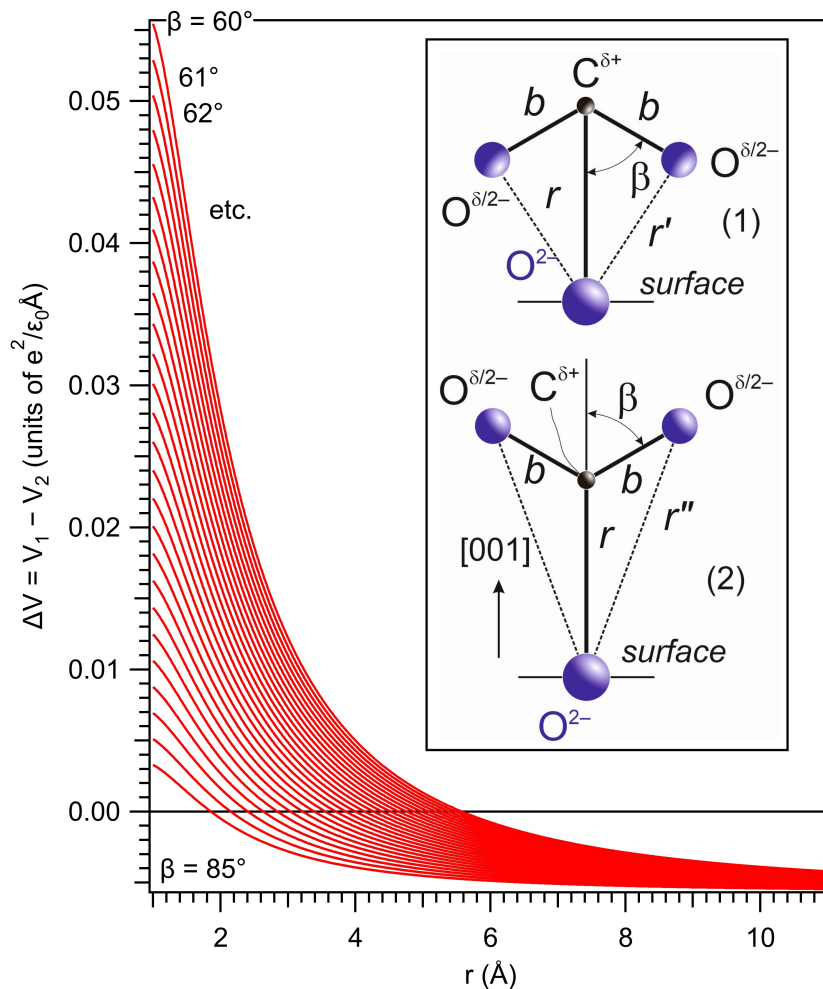


Figura 4.8: Diferența energiei potențiale dintre configurația cu atomii de oxigen dinspre CO<sub>2</sub> orientat către suprafața de BTO (001) și cea cu carbonul mai aproape de suprafața de BTO (001). Atunci când această diferență de energie este pozitivă, molecula ar trebui să fie orientată cu carbonul către un anion de oxigen de suprafață [88].

estimare este cum configurația (2) cu molecula văzută de deasupra orientată de-a lungul axei [110] din plan este cea mai stabilă. Totuși, diferența în energie electrostatică dintre ambele configurații este prea mică, prin urmare alte efecte chimice sau chiar vecinătatea altor molecule adsorbite ar putea afecta această geometrie de adsorbție. Asemănător ca în Ref. [67, 81], această geometrie de adsorbție propusă este derivată din considerente de bază datorită măsurătorilor XPS și dedusă folosind considerații de simetrie. Mai multe informații detaliate ar putea fi oferite doar prin metode structurale, cum ar fi difracție de fotoelectroni, spectroscopie vibrațională și/sau *ab initio* dinamică moleculară.

În Figura 4.7 am reprezentat de asemenea și orientarea unui posibil moment dipolar,  $p$ , al structurii de CO<sub>3</sub> care se formează pe suprafață. Este destul de clar că dacă toți cei 3 atomi de oxigen prezintă o sarcină negativă similară și  $\beta > 60^\circ$ , momentul dipolar general va fi orientat spre exterior. Dacă oxigenul de pe suprafața de BTO (001) este mai negativ încărcat față de oxigenul din exterior al moleculei, atunci momentul dipolar general va fi orientat către exterior, chiar și pentru unghiuri mai mici ale lui  $\beta$ . Principala problemă este

ce se întâmplă înaintea formării unei legături chimice dintre oxigenul de suprafață din BTO (001) și CO<sub>2</sub>. În acest caz, bazat pe ipoteza că momentul dipolar al moleculei ar trebui să fie paralel cu polarizarea (orientată înspre exterior) substratului feroelectric, în mod normal, oxigenul negativ din CO<sub>2</sub> ar trebui să fie orientat către suprafață și carbonul pozitiv în mod opus. La un moment dat, altfel de interacții ar trebui să manifeste o "basculare" în orientarea din CO<sub>2</sub> cu oxigenul către substratul de BTO (001). Acest subiect va fi discutat în continuare.

Să presupunem că direcția C–oxigen de suprafață este de-a lungul direcției [001]. A se vedea în Figura 4.8, în interiorul graficului. Molecula se apropie de suprafață cu oxigenul orientat către suprafața de BTO, atunci momentul dipolar este orientat în plan paralel cu polarizarea. Să denumim această configurație (1). Energia de atracție din carbonul ușor ionizat ( $q$  fiind sarcina sa pozitivă) către un oxigen de suprafață O<sup>2-</sup> situat la distanța  $r$  este dată de formula:

$$V_a^{(1)} = -\frac{qe^2}{2\pi\epsilon_0 r} \quad (4.5)$$

, unde  $e$  este sarcina elementară și  $\epsilon_0$  permeabilitatea vidului. În același timp, dacă molecula este orientată cu oxigenul către BTO, o să apară o energie de repulsie dintre aceste molecule de oxigen cu sarcina  $-q/2$  și anionul de oxigen de pe suprafață:

$$V_r^{(1)} = \frac{qe^2}{2\pi\epsilon_0(r^2 + b^2 - 2rb\cos\beta)^{1/2}} \quad (4.6)$$

, unde  $b$  este lungimea legăturii C=O din moleculă și  $2\beta$  unghiul dintre cele două legături C=O. Energia de interacție a dipolului cu câmpul electric orientat exterior este dată de:

$$V_d^{(1)} = \frac{p \cdot E}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{P}{\epsilon_0} \right)^2 \times 4\pi\epsilon_0\alpha_v = -2\pi \cdot \frac{P^2\alpha_v}{\epsilon_0} = 2\pi \cdot \frac{e^2}{\epsilon_0} \cdot \alpha_v \left( \frac{P}{e} \right)^2 \equiv -\frac{e^2}{\epsilon_0} \times \frac{2\pi}{r_0} \quad (4.7)$$

, unde  $p$  este momentul indus,  $P$  polarizarea din BTO,  $4\pi\epsilon_0\alpha_v$  polarizabilitatea moleculară și  $\alpha_v$  polarizabilitatea dată în unități de volum.  $r_0$  reprezintă o distanță caracteristică definită de polarizarea substratului și polarizabilitatea moleculei. Pentru  $\alpha_v$  [CO<sub>2</sub>]= 2.911 Å<sup>3</sup> și  $P = 0.2$  Cm<sup>2</sup>, rezultă în jur de 220 nm. Prin urmare, energia potențială totală va fi:

$$V_1 = \frac{e^2}{\epsilon_0} \left\{ -\frac{q}{2\pi r} + \frac{q}{w\pi(r^2 + b^2 - 2rb\cos\beta)^{1/2}} - \frac{2\pi}{r} \right\} \quad (4.8)$$

Pentru configurația cu molecula "basculată" cu carbonul către suprafața O<sup>2-</sup> și atomii de oxigen în direcția opusă în relație cu suprafața probei (vezi Figura 4.11), energia de interacție a carbonului cu oxigenul de suprafață va fi la fel,  $V_a^{(1)} = V_a^{(2)}$ , iar energia de repulsie:

$$V_r^{(2)} = \frac{qe^2}{2\pi\epsilon_0(r^2 + b^2 + 2rb\cos\beta)^{1/2}} \quad (4.9)$$

, iar dipolul molecular este acum orientat anti paralel cu polarizarea, prin urmare:

$$V_d^{(2)} = +\frac{e^2}{\epsilon_0} \times \frac{2\pi}{r_0} \quad (4.10)$$

Energia totală de interacție a acestei configurații este dată de:

$$V_2 = \frac{e^2}{\epsilon_0} \left\{ -\frac{q}{2\pi r} + \frac{q}{w\pi(r^2 + b^2 + 2rb\cos\beta)^{1/2}} + \frac{2\pi}{r} \right\} \quad (4.11)$$

Reprezentând  $\Delta V = V_1 - V_2$  ne permite să determinăm care configurație este cea mai stabilă. Un dezavantaj este că sunt prea mulți parametri în acest model: sarcina indusă a carbonului în  $\text{CO}_2$   $q$ , lungimea legăturii  $b$ , unghiul  $\beta$ . În Figura 4.8 este prezentată o variație posibilă a lui  $\Delta V(r)$  pentru multiple valori ale lui  $\beta$ ,  $q = 1$  și lungimea legăturii  $\text{C}=\text{O}$   $b = 1.16 \text{ \AA}$ , [85]. Poate fi observat cum, pentru o distanță sub o anumită limită (aproximativ  $5.5 \text{ \AA}$  pentru  $\beta = 60^\circ$ ), a doua configurație cu carbonul orientat către BTO (001), este cea mai stabilă.

Acest model mai poate fi rafinat luând în considerare interacțiunile multiple, ca exemplu cea a atomilor de Ba de pe suprafață. Suntem, totuși, sceptici dacă ar putea fi obținute rezultate cantitative de încredere printr-un model atât de simplu, luând în considerare varietatea parametrilor care trebuie să fie utilizați și faptul că, la asemenea distanțe, chimia cuantică intră în acțiune pentru a consolida legăturile chimice la suprafață. Experimentele sugerează că la o separație mai mare, dipolul indus ar trebui să fie mai mult sau mai puțin paralel cu polarizarea substratului, apoi atomii de oxigen din  $\text{CO}_2$  ar trebui să fie orientați către BTO (001); la un anumit grad de separare moleculele se basculează, astfel încât la final carbonul este cel mai apropiat atom dinspre suprafață; o explicație mult mai sofisticată ar putea fi oferită prin simulări ale dinamicii moleculare.

### 4.3 Concluzii

Experimentul a fost un succes, în ideea că s-a adsorbit o cantitate de  $\text{CO}_2$  semnificativ mai mare față de cazul cu CO sau  $\text{C}_2\text{H}_4$  pe același substrat, apropiindu-se de o moleculă pe celulă unitară de suprafață la temperaturi joase. Pentru o estimare a capacității de adsorbție pentru o pudră de  $\text{BaTiO}_3$  (001) de  $20 \text{ nm}$  [86, 87], presupunând că pudra este formată din nanoparticule cuboidale, volumul lor va fi  $8000 \text{ nm}^3$  și masa lor  $4.82 \times 10^{-17} \text{ g}$ , folosind densitatea din  $\text{BaTiO}_3$  de  $6.02 \text{ g cm}^{-3}$ . Aria totală a celor două fețe opuse unde polarizarea se presupune a fi orientată în afara planului este  $800 \text{ nm}^2$ , și ar cuprinde aproximativ 5246 de celule unitare din suprafața BaO. Dacă pe fiecare celulă unitară, o moleculă de  $\text{CO}_2$  este adsorbită, atunci masa totală a adsorbantului este estimată la  $44 \times 1.67 \times 10^{-24} \text{ g} \times 5246 = 3.86 \times 10^{-19} \text{ g}$ . Prin urmare,  $1 \text{ g}$  de  $\text{BaTiO}_3$  pudră poate adsorbi aproximativ  $8 \text{ mg}$  de  $\text{CO}_2$ . Această valoare este sub cantitatea minimă necesară de  $20 \text{ mg/g}$  pentru sorbenții de carbon astfel încât materialul să fie utilizat în decarbonizare, dar costul relativ scăzut de pudră de titanat de bariu (inclusiv măcinarea acestuia pentru a produce nanoparticule) și simplitatea acestui proces ar putea fi văzute ca o compensare a acestui dezavantaj. De menționat că desorbția ar putea fi nu numai indusă termic, ci și prin aplicarea unui câmp electric pentru a induce depolarizarea acestui material.

Pe lângă acest rezultat, studiul în cauză reprezintă un pas înainte în raport cu Ref. [67, 81] din punct de vedere al metodologiei, având în vedere că desorbția de  $\text{CO}_2$  a fost urmărită în pași mult mai mici și datorită faptului că analiza stoichiometrică a fost în continuare dezvoltată și simplificată. După cum a fost discutat anterior, geometria de adsorbție propusă ar trebui să fie confirmată prin experimente ulterioare și studii teoretice.

Pentru final, dorim să menționăm că un experiment separat cu adsorbția de  $\text{N}_2$  pe BTO (001) a oferit rezultate negative, în ideea că nu s-a detectat nicio urmă de azot pe suprafață. În același timp, ar fi rezonabil să presupunem că nu se va absorbi oxigen în plus din atmosferă care să se atașeze pe BTO (001), având în vedere că în timpul preparării, proba ar trebui să devină saturată în oxigen. Prin urmare, din cantitatea atmosferei terestre, în principal doar moleculele care conțin apă și carbon ar trebui să fie adsorbite. Studiul

adsorbției apei pe BTO (001) va fi detaliat într-o altă lucrare.

În concluzie, acest studiu fundamental al adsorbției de dioxid de carbon pe un substrat atomic curat de titanat de bariu cu orientația (001), ar putea fi văzut ca un prim reper încurajator pentru a continua spre fezabilitatea industrială a adsorbanților feroelectrici pentru decarbonizare.

## 4.4 Informații Suplimentare (IS)

### 4.4.1 Spectre generale

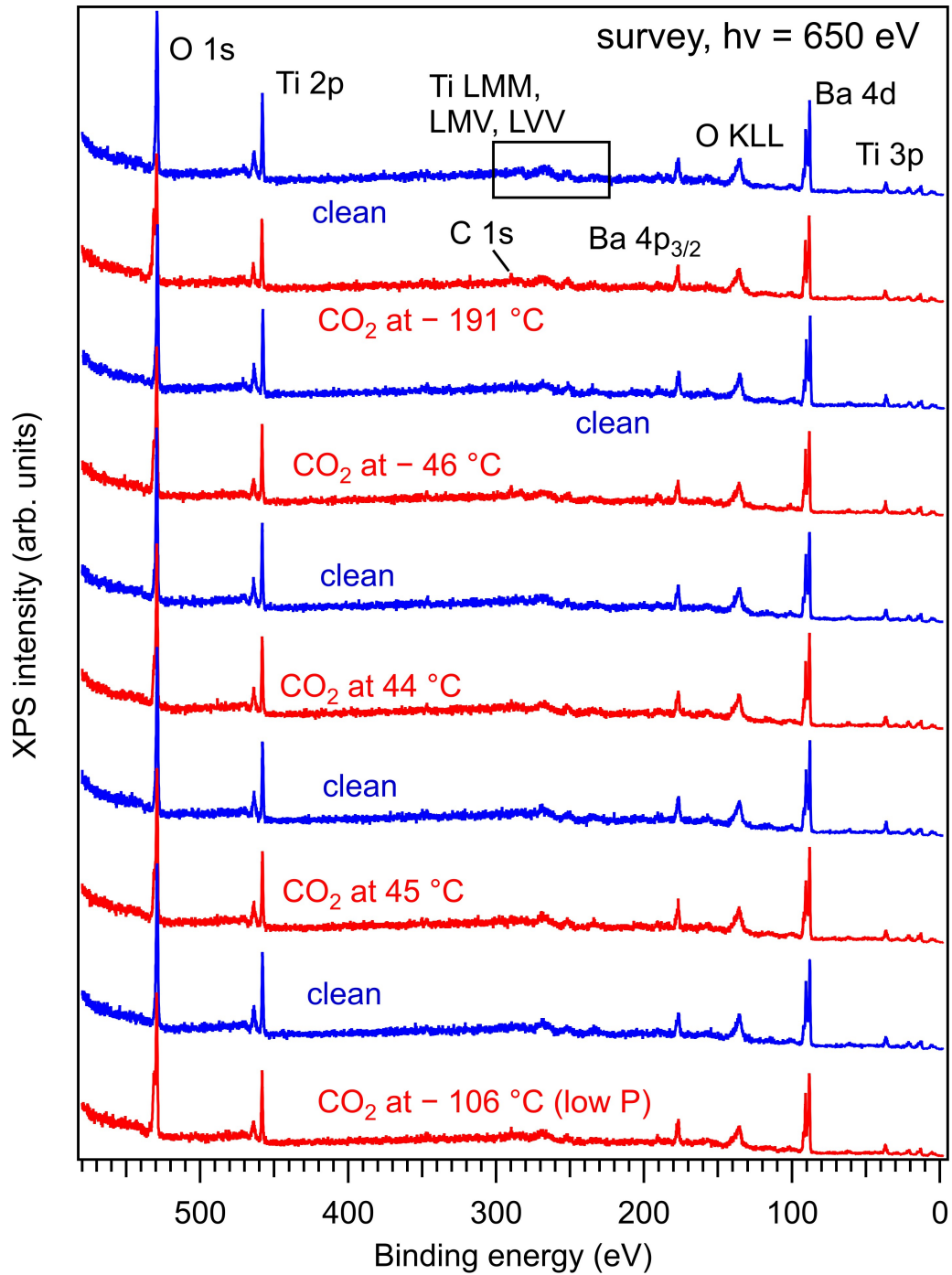


Figura 4.9: Spectre ale scanului general pentru suprafețele curate de BTO (001) și după dozarea cu CO<sub>2</sub> (de 3.4 kL) la temperaturi diferite [88].

#### 4.4.2 Spectre ale benzii de valență

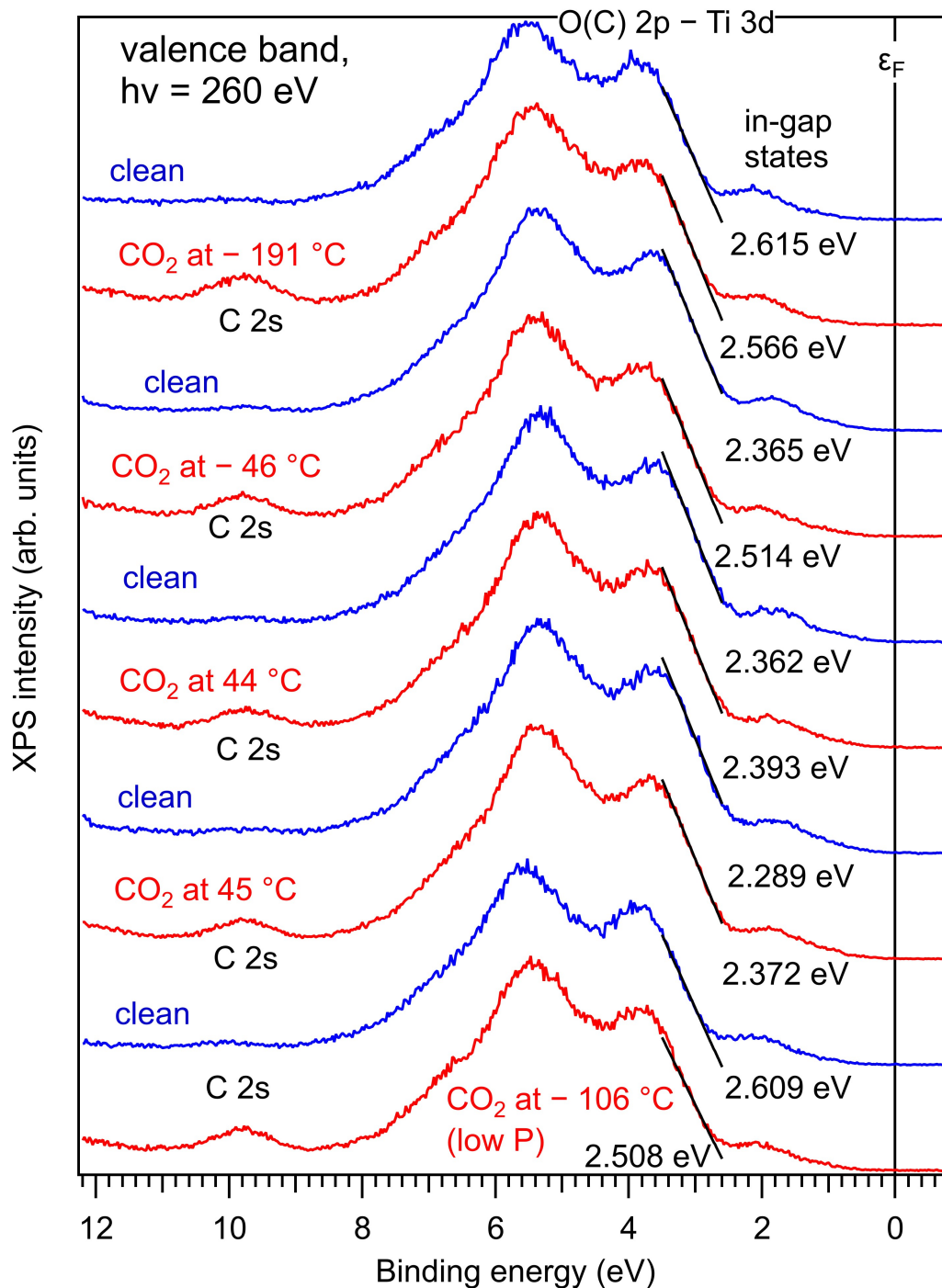


Figura 4.10: Spectrele din banda de valență pentru suprafețe curate de BTO (001) și după dozare cu CO<sub>2</sub> (de 3.4 kL) la diferite temperaturi. Partea descrescătoare a benzii de valență a fost fitată liniar și intersecțiile cu axa x sunt reprezentate (începuturile principalelor structuri ale benzii de valență) [88].

#### 4.4.3 Comparația spectrelor de XPS dintre CO și CO<sub>2</sub> adsorbit pe BaTiO<sub>3</sub> la -46 °C.

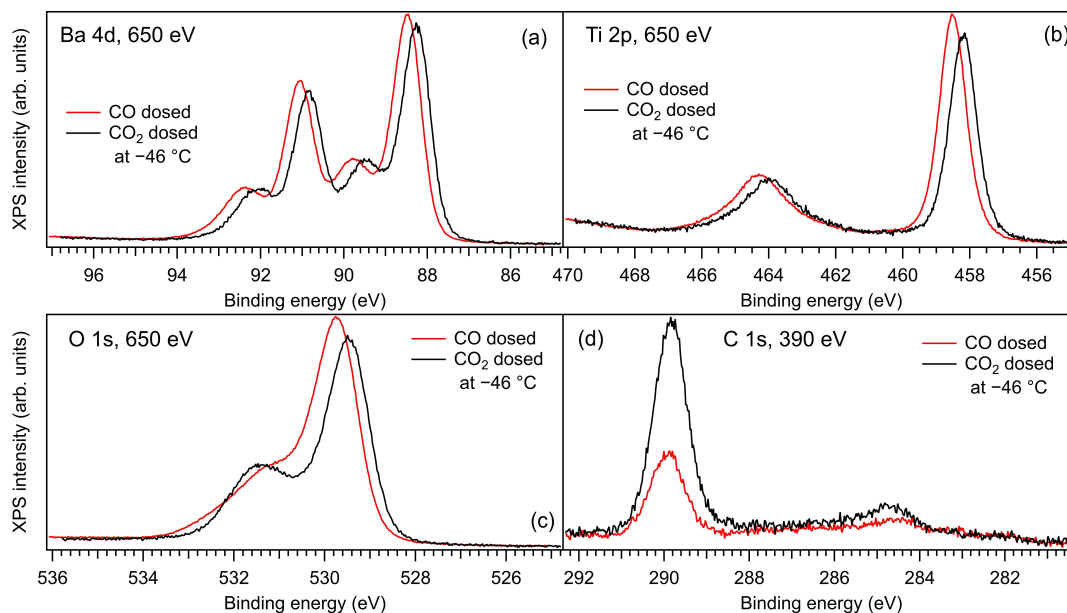


Figura 4.11: Spectre de (a) Ba 4d, (b) Ti 2p, (c) O 1s și (d) C 1s pentru cantități similare (3.4 kL) de CO și CO<sub>2</sub> adsorbit pe BTO (001) la -46 °C [88].

Energiile de legătură pentru CO/BTO (001) sunt mai mari decât cele pentru CO<sub>2</sub>/BTO (001) cu aproximativ 0.23 eV pentru Ba 4d, 0.38 eV pentru Ti 2p și 0.30 eV pentru O 1s (doar componentele de volum sunt luate în calcul pentru Ba 4d și O 1s, în timp ce Ti 2p prezintă oricum doar o componentă de volum). Energia de legătură a spectrului de C 1s este destul de similară, în marja de eroare de 0.01 eV.

#### 4.4.4 Aspecte legate de geometria de adsorbție

Din textul principal s-a tras concluzia că CO<sub>2</sub> este în mare parte adsorbit deasupra atomilor de oxigen de pe suprafață, deoarece componenta O2 este cea mai puternic afectată de adsorbție. De asemenea, raportul de suprafață C(1):O(2) (Tabel 4.2) variază între 2 și 3, iar acest lucru poate fi explicat începând cu geometriile de adsorbție propuse în Figura 4.7: semnalul de la oxigenul de suprafață provenit inițial din stratul de suprafață BaO va fi atenuat de moleculele adsorbite și contribuția sa va corespunde unei fracțiuni dintr-un atom. Scopul acestei secțiuni este de a discrimina dintre diferitele orientări azimutale ale gazului de CO<sub>2</sub> adsorbit deasupra oxigenului. Cele mai probabile geometrii care pot fi propuse pe baza considerațiilor de simetrie sunt schițate în Figura 4.7 și detaliate în Figura 4.11.

Distanța dintre oxigenul terminal și cei 4 ioni de Ba poate fi ușor dedusă cu ajutorul Figurii 4.12. Potențialul de interacție electrostatic al oxigenului terminal (se presupune că prezintă un caracter anionic) cu cei mai apropiați patru ioni de Ba este proporțional cu:

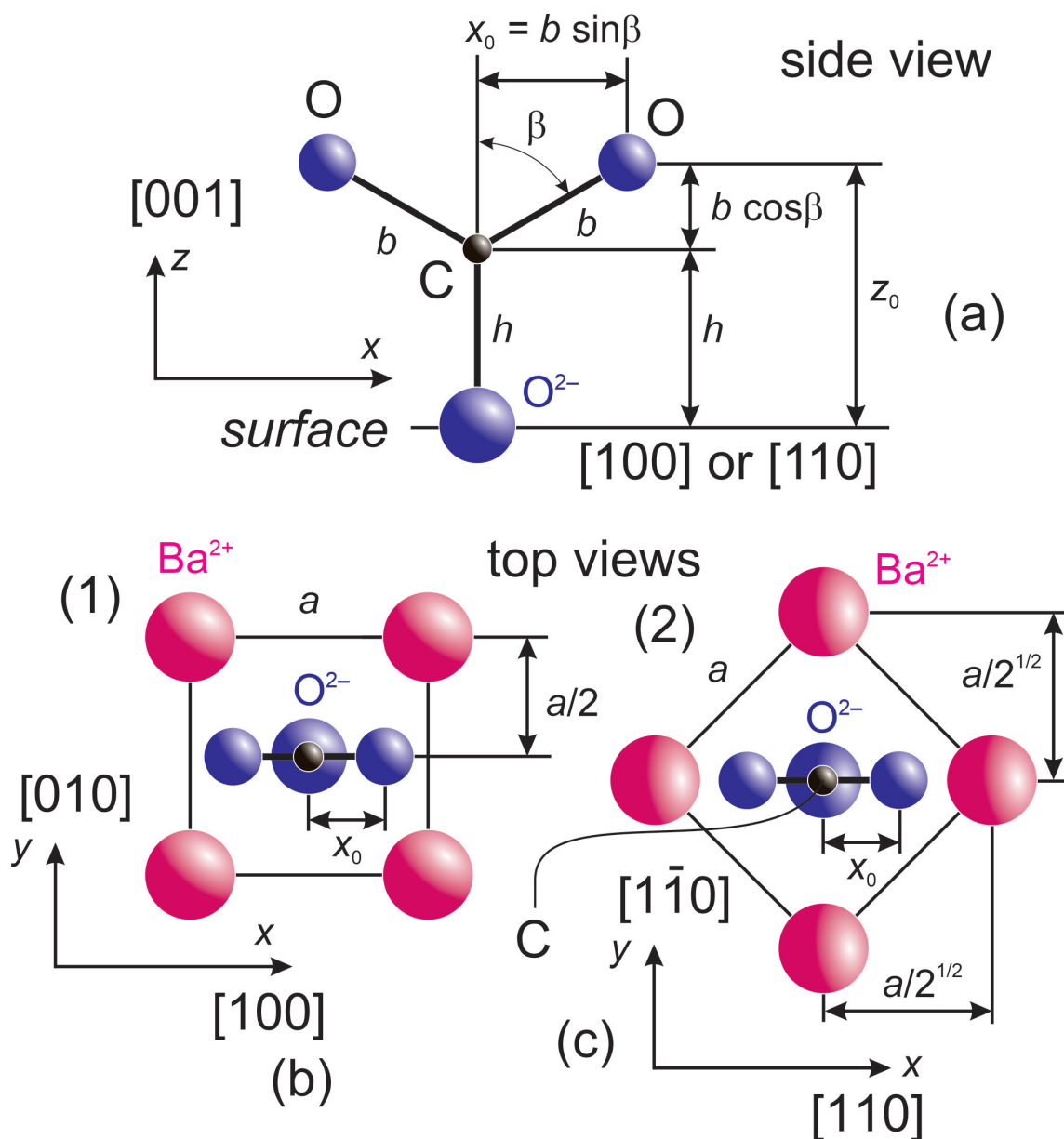


Figura 4.12: Distanțele tipice pentru moleculele adsorbite pe suprafață, cu vedere laterală (a) și pentru cele două orientări azimutale propuse ale moleculei, cu vedere de sus (b,c) [88].

$$V_{Ba}^{(1)} \propto -4 \left\{ \left[ \left( \frac{a}{2} - x_0 \right)^2 + \frac{a^2}{4} + z_0^2 \right]^{-1/2} + \left[ \left( \frac{a}{2} + x_0 \right)^2 + \frac{a^2}{4} + z_0^2 \right]^{-1/2} \right\} \quad (4.12)$$

$$V_{Ba}^{(2)} \propto -2 \left\{ \left[ \left( \frac{a}{\sqrt{2}} - x_0 \right)^2 + z_0^2 \right]^{-1/2} + \left[ \left( \frac{a}{\sqrt{2}} + x_0 \right)^2 + z_0^2 \right]^{-1/2} + 2 \left[ x_0^2 + \frac{a^2}{2} + z_0^2 \right]^{-1/2} \right\} \quad (4.13)$$

, unde (vezi Figura 4.11):

$$z_0 = h + b \cos \beta \quad \text{și} \quad x_0 = b \sin \beta \quad (4.14)$$

pentru cele două orientări azimutale reprezentate în Figura 4.7 și 4.12. Figura 4.12 reprezintă variația între  $V_{\text{Ba}}^{(1)} - V_{\text{Ba}}^{(2)}$  pentru o varietate de valori ale lui  $b$  și  $h$ , cu  $a = 3.905$  Å și două unghiuri dintre oxigenul terminal  $2\beta = 120^\circ$  și  $150^\circ$ . Experimentele efectuate la multiple unghiuri de  $2\beta$  au dezvăluit că pentru tot intervalul investigat  $2\beta = 120 - 180^\circ$ ,  $V_{\text{Ba}}^{(1)} > V_{\text{Ba}}^{(2)}$ . Prin urmare, a doua locație de rețea de adsorbție (2) din Figura 4.7 și 4.11, cu planul de radical de  $\text{CO}_3$  intersectând suprafața de-a lungul axei  $[110]$ , pare să fie cea mai stabilă.

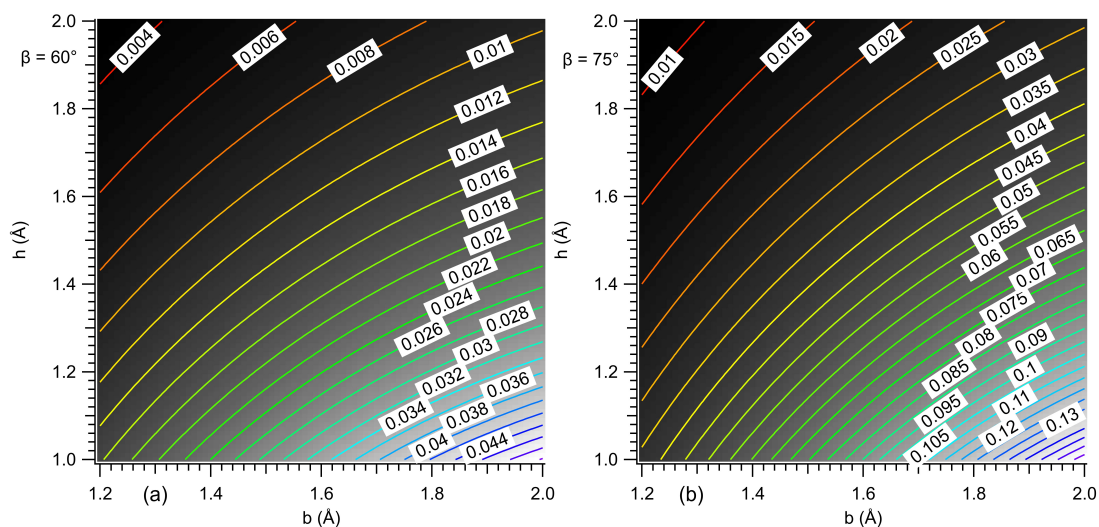


Figura 4.13: Diferența dintre potențialul electrostatic de interacție dintre oxigenul terminal din adsorbția de  $\text{CO}_2$  și ionii de suprafață de bariu din celula unitară  $V_{\text{Ba}}^{(1)} - V_{\text{Ba}}^{(2)}$ , pentru o gamă largă a distanței dintre carbonul adsorbit și suprafața  $h$  și pentru legătura dintre carbon și oxigenul terminal de pe suprafață [88].



# Capitolul 5

## Concluzii generale

Tehnicile utilizate în această lucrare s-au dovedit a fi mai mult decât suficiente pentru caracterizarea suprafețelor primelor straturi atomice din proba respectivă de titanat de bariu,  $\text{BaTiO}_3$  (001). Tehnica XPS a fost în principal folosită pentru caracterizarea suprafețelor și prin diferite metode de analiză s-au putut extrage suficiente informații legate de natura chimică și compozițională, precum și identificarea modificărilor de pe suprafața de  $\text{BaO}$ . O altă tehnică care a ajutat la analiză a fost LEED, care ne-a oferit informații utile legate de gradul de curățenie a suprafeței, precum și de cristalinitatea probei înainte și după dozare. Nu s-a observat o diferență sesizabilă între imaginile LEED înainte și după dozările cu gazele moleculare, și nici în fondul relativ ridicat. Acesta este un semn important că suprafața nu este puternic afectată de adsorbția moleculară. Dar cea mai importanta parte a constat în obținerea suprafeței curate la nivel atomic de BTO, care nu ar fi fost posibilă fără încălzirea prin bombardament electronic, unde s-au efectuat flash-uri, adică încălzirea foarte bruscă a suprafeței pentru o scurtă perioadă de timp, pentru eliminarea contaminanților prezenți pe suprafața probei. Pentru proba de BTO, procedura de curățare a constat în încălzirea substratului până la o temperatură de 1150 K pentru 2000 s într-o atmosferă de oxigen de  $5 \cdot 10^{-7}$  hPa, apoi răcire în oxigen timp de 10 minute într-o presiune de  $2 \cdot 10^{-6}$  hPa. Toată această analiză a fost posibilă folosind radiația de sincrotron care ne-a permis observarea schimbărilor în suprafața noastră prin măsurători de XPS ultra-rapid. O măsurătoare este de ordinul minutelor, în timp ce măsurătorile cu rezoluție temporală (time-resolved) se află în intervalul zecilor de secunde pe scan.

Titanatul de bariu s-a dovedit a fi un material ideal pentru experimentele de adsorbție moleculară, el fiind un material feroelectric cu o polarizare relativ scăzută de aproximativ  $0.2-0.3 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ , care, în teorie, nu ar trebui să fie suficientă pentru disocierea monoxidului de carbon pe suprafață [33,34]. În momentul încălzirii probei deasupra temperaturii Curie a materialului (în jur de  $123^\circ\text{C}$  [39] pentru volum, probabil cu  $25-50^\circ\text{C}$  mai mari pentru straturi subțiri), suprafața ar trebui să-și piardă polarizarea și speciile adsorbite vor începe să se desoarbă de pe suprafață. Un alt avantaj al acestui material constă în costul relativ redus și disponibilitatea pe scară largă, a cărui popularitate a crescut în ultimii ani [76-79].

S-a descoperit o valoare relativ scăzută a raportului dintre amplitudinile celor două linii ale dubletului Ti 2p de aproximativ 1.45 (care în mod normal pentru orbitalul 2p ar trebui să fie în jur de 2), de natură necunoscută care pare să fie specifică materialului de BTO (001) sau/și a unei structuri asemănătoare specifice. Sarcina negativă din primul strat atomic de  $\text{BaO}$  este mai concentrată în anioni de oxigen, prin urmare electronii emiși din Ti pot fi împrăștiați de anionii de oxigen într-o măsură mai mare în BTO.

Din adsorbțiile moleculare se pot trage următoarele concluzii: CO este adsorbit pe BTO (001) într-o formă nedisociată, iar cantitatea adsorbită este de o moleculă la 10 unități de celulă pe suprafață, crescând cu aproximativ 30% pentru adsorbția la temperaturi joase ( $\approx -40^\circ$ ). Geometriile de adsorbție sunt reprezentate în Figura 2.8, unde mare parte din CO la temperaturi joase este adsorbit deasupra atomilor de bariu de pe suprafață, cu oxigenul către bariu, în timp ce la temperaturi ridicate este adsorbit pe oxigenul de suprafață într-o configurație de tip  $\text{CO}_2$ , sau chiar pe locațiile interstițiale într-o configurație de tip  $\text{CO}_3$ . În cazul etilenei, cantitatea adsorbită este destul de similară, de  $9.5 \pm 0.5\%$ , obținută când adsorbția are loc la temperaturi joase, respectiv  $7.1 \pm 0.2\%$  când adsorbția are loc în jurul temperaturii camerei. Etilena la temperatură joasă se absoarbe cu cele două molecule de C de oxigenul de suprafață, presupunând că etilena nu este disociată, astfel încât permite legături C–O cu ionii de oxigen adiacenți din primul strat, în timp ce la temperaturi înalte configurația de tip “formaldehidă” este posibilă cu molecula parțial disociată. Dintre toate dozările,  $\text{CO}_2$  a avut cel mai bun rezultat, adsorbând cea mai mare cantitate moleculară, apropiindu-se de o moleculă pe celulă unitară de suprafață la temperaturi joase, respectiv 0.5 pentru adsorbția la temperaturi ridicate. Geometria de adsorbție sugerează că  $\text{CO}_2$  este legat de oxigenul de suprafață, formând o configurație de tip  $\text{CO}_3$ . În toate cazurile, pentru CO,  $\text{C}_2\text{H}_4$  și  $\text{CO}_2$ , dozarea a avut loc într-o presiune de  $5 \cdot 10^{-6}$  hPa timp de 15 min, în jur de 3.4 kL. După fiecare dozare, suprafața a fost caracterizată prin măsurători la nivelurile profunde, apoi a fost încălzită urmărind semnalele diferitelor niveluri profunde prin XPS (Ba 4d, C 1s, Ti 2p, O 1s) folosind măsurători ultra rapide de XPS. La finalul procesului de desorbție indus termic, suprafața a fost din nou caracterizată pentru verificarea gradului de curățenie.

În final, materialul de  $\text{BaTiO}_3/\text{STON}$  (001) cu terminație specifică în BaO s-a dovedit a fi ideal pentru experimentele de adsorbție moleculară, substratul fiind neafectat după nenumăratele cicluri de adsorbție-desorbție. Această proprietate face ca titanatul de bariu să fie un material valoros și ideal în vederea determinării unor noi mecanisme de sechestrare moleculară reversibilă.

# Capitolul 6

## Bibliografie

### Bibliografie

- [1] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*, Springer, 2006.
- [2] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, Springer, 2009.
- [3] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer, 2015.
- [4] K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience, 3rd Edition*, Wiley, 2012.
- [5] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, 3rd Edition*, Springer, 2003.
- [6] B.H. Bransden, C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules, 2nd Edition*, Prentice Hall, 1983.
- [7] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [8] A. Roth, *Vacuum Technology, 3rd Edition*, Elsevier, 1990.
- [9] C. M. Teodorescu, *Metode de caracterizare a suprafețelor și interfețelor bazate pe spectroscopii și difracție de electroni. Alte tehnici în știința suprafețelor*, Materiale complementare pentru suport de curs 2013 <https://infim.ro/wp-content/uploads/2018/12/Ghidul-specialistului-in-stiinta-suprafetelor-interfetelor-si-spectroscopii-pdf>.
- [10] C. M. Teodorescu, G. Socol, C. Negrila, D. Luca, and D. Macovei, *Nanostructured thin layers of vanadium oxides doped with cobalt, prepared by pulsed laser ablation: chemistry, local atomic structure, morphology, and magnetism*, J. Exper. Nanosci. **5**, 509–526 (2010).
- [11] A. Ishizaka, Y. Shiraki, *Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE*, Journal of The Electrochemical Society **133**, No. 4, pp. 666–671 (1986).

- [12] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, 4th Edition*, Springer, 2001.
- [13] M. Henini, *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production*, Elsevier, 2013.
- [14] J. C. Vickerman, I. S. Gilmore, *Surface Analysis – The Principal Techniques, 2nd Edition*, Wiley, 2009.
- [15] S. Zafeiratos, *Applications of X-ray Photoelectron Spectroscopy to Catalytic Studies*, Catalytic Science Series: Volume **21**, World Scientific, 2023.
- [16] S. Neppel, O. Gessner, *Time-resolved X-ray photoelectron spectroscopy techniques for the study of interfacial charge dynamics*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **200**, pp. 64–77 (2015).
- [17] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Wiley, New York, 1974.
- [18] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd Edition*, Wiley, 1983.
- [19] *Inelastic mean free path*, Wikipedia, *ultima modificata la 11 August 2025*, [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Inelastic\\_mean\\_free\\_path&oldid=1305272252](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Inelastic_mean_free_path&oldid=1305272252)
- [20] F. A. Stevie, C. A. Donley, *Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **38**, pp. 063204 (2020).
- [21] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, 1988.
- [22] K. Kolasinski, *Surface science : foundations of catalysis and nanoscience - Second Edition*, John Wiley & Sons, 2008.
- [23] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, 5th Edition*, Springer, 2010.
- [24] E. de Smit, B. M. Weckhuysen, *The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour*, Chem. Soc. Rev. **37**, 2758–2781(2008).
- [25] J. Bao, G. H. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Significant advances in CI catalysis: Highly efficient catalysts and catalytic reactions*, ACS Catal. **9**, 3026–3053 (2019).
- [26] K. Garrity, A. M. Kolpak, S. Ismail-Beigi, E. I. Altman, *Chemistry of ferroelectric surfaces*, Adv. Mater. **22**, 2969-2973 (2010).
- [27] A. Kakekhani, S. Ismail-Beigi, *Ferroelectric-based catalysis: Switchable surface chemistry*, ACS Catal. **5**, 4537–4545 (2015).
- [28] A. Kakekhani, S. Ismail-Beigi, E. I. Altman, *Ferroelectrics: A pathway to switchable surface chemistry and catalysis*, Surf. Sci. **650**, 302–316 (2016).
- [29] Z. C. Wang, M. Reticcioli, Z. Jakub, I. Sokolović, M. Meier, L. A. Boatner, M. Schmid, G. S. Parkinson, U. Diebold, C. Franchini, M. Stevin, *Surface chemistry on a polarizable surface: Coupling of CO with KTaO<sub>3</sub>(001)*, Sci. Adv. **8**, eabq1433 (6 pp.) (2022).

- [30] C. M. Teodorescu, *Ferroelectricity in thin films driven by charges accumulated at interfaces*, Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 4085–4093 (2021).
- [31] C. M. Teodorescu, *Self-consistently derived sample permittivity in stabilization of ferroelectricity due to charge accumulated at interfaces*, Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 5419–5430 (2022).
- [32] L. E. Abramiuc, L. C. Tănase, M. J. Prieto, L. de Souza Caldas, A. Tiwari, N. G. Apostol, M. A. Huşanu, C. F. Chirilă, T. Schmidt, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, *Surface charge dynamics on air-exposed ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001) thin films*, Nanoscale **15**, 13062–13075 (2023).
- [33] L. C. Tănase, N. G. Apostol, L. E. Abramiuc, C. A. Tache, L. Hrib, L. Trupină, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, *Ferroelectric triggering of carbon monoxide adsorption on lead zirco-titanate (001) surfaces*, Sci. Rep. **6**, 35301(18 pp.) (2016).
- [34] N. G. Apostol, M. A. Huşanu, D. Lizzit, I. A. Hristea, C. F. Chirilă, L. Trupină, C. M. Teodorescu, *CO adsorption, reduction and oxidation on Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001) surfaces associated with negatively charged gold nanoparticles*, Catal. Today **366**, 141–154 (2021).
- [35] S. C. Kwon, J. H. Park, H. J. Kwon, Y. J. Park, H. C. Lee, Y.-K. Choi, *Carbon dioxide adsorbent including barium titanate, carbon dioxide capture module including the same, and methods for separating carbon dioxide using the same*, US Patent application no. US 2014/0174292 A1.
- [36] S. Sowlati-Hashjin, C. F. Matta, *The chemical bond in external electric fields: Energies, geometries, and vibrational Stark shifts of diatomic molecules*, J. Chem. Phys. **139**, 144101(14 pp.) (2013).
- [37] T. M. Miller, *Atomic and molecular polarizabilities*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, David R. Lide, editor-in-chief, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2005, pp. 10-167/10-182, <http://www.hbcpnetbase.com>.
- [38] J. Alistair Kerr, *Strengths of chemical bonds*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, and David R. Lide, editor-in-chief, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2005, pp. 9-52/9-75, <http://www.hbcpnetbase.com>. See also [https://en.wikipedia.org/wiki/Bond-dissociation\\_energy](https://en.wikipedia.org/wiki/Bond-dissociation_energy)
- [39] K. Sakayori, Y. Matsui, H. Abe, E. Nakamura, M. Kenmoku, T. Hara, D. Ishikawa, A. Kokubu, K. Hirota, T. Ikeda, *Curie temperature of BaTiO<sub>3</sub>*, Jap. J. Appl. Phys. **34**, 5443–5445 (1995).
- [40] N. G. Apostol, L. E. Stoflea, G. A. Lungu, C. A. Tache, D. G. Popescu, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, *Band bending at free Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> surfaces analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy*, Mater. Sci. Eng. B **178**, 1317–1322 (2013).
- [41] L. E. Ştoflea, N. G. Apostol, L. Trupină, C. M. Teodorescu, *Selective adsorption of contaminants on Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> surfaces shown by X-ray photoelectron spectroscopy*, J. Mater. Chem. A **2**, 14386–14392 (2014).

- [42] L. C. Tănase, L. E. Abramiuc, D. G. Popescu, A.-M. Trandafir, N. G. Apostol, I. C. Bucur, L. Hrib, L. Pintilie, I. Pasuk, L. Trupină, C. M. Teodorescu, *Polarization orientation in lead zirco-titanate (001) thin films driven by the interface with the substrate*, Phys. Rev. Applied **10**, 034020(19 pp.) (2018).
- [43] N. G. Apostol, I. C. Bucur, G. A. Lungu, C. A. Tache, C.M. Teodorescu, *CO adsorption and oxidation at room temperature on graphene synthesized on atomically clean Pt(001)*, Catal. Today **366**, 155–163 (2021).
- [44] D. Luca, D. Mardare, F. Iacomi, C. M. Teodorescu, *Increased surface hydrophilicity of titania thin films by doping*, Appl. Surf. Sci. **252**, 6122–6126 (2006).
- [45] D. G. Popescu, A. Nicolaev, R. M. Costescu, L. E. Borcan, G. A. Lungu, C. A. Tache, M. A. Huşanu, C. M. Teodorescu, *Spin asymmetry of O 2p –related states in SrTiO<sub>3</sub>(001)*, Phys. Rev. Research, under review (2024).
- [46] A. Pancotti, J. Wang, P. Chen, L. Tortech, C. M. Teodorescu, E. Frantzeskakis, N. Barrett, *X-ray photoelectron diffraction study of relaxation and rumpling of ferroelectric domains in BaTiO<sub>3</sub>(001)*, Phys. Rev. B **87**, 184116(10 pp.) (2013).
- [47] C. M. Teodorescu, J. M. Esteva, R. C. Karnatak, A. El Afif, *An approximation of the Voigt I profile for the fitting of experimental x-ray absorption data*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **345**, 141–147 (1994).
- [48] M. O. Krause, J. H. Oliver, *Natural widths of atomic K and L levels, Ka X-ray lines and several KLL Auger lines*, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 329–338 (1979).
- [49] D. Luca, C. M. Teodorescu, R. Apetrei, D. Macovei, D. Mardare, *Preparation and characterization of increased-efficiency photocatalytic TiO<sub>2-2x</sub>N<sub>x</sub> thin films*, Thin Solid Films **515**, 8605–8610 (2007).
- [50] P. S. Bagus, C. J. Nelin, C. R. Brundle, S. A. Chambers, *A new mechanism for XPS line broadening: The 20-XPS of Ti(IV)*, J. Phys. Chem. C **123**, 7705–7716 (2019).
- [51] <https://vuo.elettra.eu/services/elements/WebElements.html>, taken from J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: 1 ≤ Z ≤ 103*, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1–55 (1985).
- [52] H. W. Yeom, T. Abukawa, Y. Takakuwa, S. Fujimori, T. Okane, Y. Ogura, T. Miura, S. Sato, A. Kakizaki, S. Kono, *Anisotropy of the spin-orbit branching ratio in angle-resolved photoemission from adsorbate layers*, Surf. Sci. **395**, L236–L241 (1998).
- [53] See Ref. [38], p. 9-74 and also [https://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativities\\_of\\_the\\_elements\\_\(data\\_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativities_of_the_elements_(data_page))
- [54] B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*, Longman, Harlow, **1983**, p. 357. See also [https://en.wikipedia.org/wiki/Table\\_of\\_Clebsch-Gordan\\_coefficients](https://en.wikipedia.org/wiki/Table_of_Clebsch-Gordan_coefficients)

- [55] N. G. Apostol, L. E. Stoflea, G. A. Lungu, C. Chirila, L. Trupina, R. F. Negrea, C. Ghica, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, *Charge transfer and band bending at Au/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> interfaces investigated by photoelectron spectroscopy*, Appl. Surf. Sci. **273**, 415–425 (2013).
- [56] D. G. Popescu, M. A. Husanu, C. Chirila, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, *The interplay of work function and polarization state at the Schottky barriers height for Cu/BaTiO<sub>3</sub> interface*, Appl. Surf. Sci. **502**, 144101 (7 pp.) (2020).
- [57] L. E. Abramiuc, L. C. Tănase, A. Barinov, N. G. Apostol, C. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, *Polarization landscape effects in soft X-ray-induced surface chemical decomposition of lead zirco-titanate, evidenced by photoelectron spectromicroscopy*, Nanoscale **9**, 11055–11067 (2017).
- [58] A. Cohen, *A Padé approximant to the inverse Langevin function*, Rheol. Acta **30**, 270–273 (1991).
- [59] P. A. Redhead, *Thermal desorption of gases*, Vacuum **12**, 203–211 (1962).
- [60] Y. Yun, L. Kampschulte, M. Li, D. Liao, E. I. Altman, *Effect of ferroelectric poling on the adsorption of 2-propanol on LiNbO<sub>3</sub>(0001)*, J. Phys. Chem. C **111**, 13951–13956 (2007).
- [61] D. Li, M. H. Zhao, J. Garra, A. M. Kolpak, A. M. Rappe, D. A. Bonnell, J. M. Vohs, *Direct in situ determination of the polarization dependence of physisorption on ferroelectric surfaces*, Nature Mater. **7**, 473–477 (2008).
- [62] M. A. Khan, M. A. Nadeem, H. Idriss, *Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review*, Surf. Sci. Rep. **71**, 1–31 (2016).
- [63] E. S. Beh, S. A. Basun, X. F. Feng, I. U. Idehenre, D. R. Evans, M. W. Kanan, *Molecular catalysis at polarized interfaces created by ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>*, Chem. Sci. **8**, 2790–2794 (2017).
- [64] N. Domingo, E. Pach, K. Cordero-Edwards, V. Pérez-Dieste, C. Escudero, A. Verdagner, *Water adsorption, dissociation and oxidation on SrTiO<sub>3</sub> and ferroelectric surfaces revealed by ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy*, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 4920–4930 (2019).
- [65] D. G. Popescu, M. A. Huşanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C. M. Teodorescu, *Spectro-microscopic photoemission evidence of charge uncompensated areas in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001) layers*, Phys. Chem. **17**, 509–520 (2015).
- [66] C. M. Teodorescu, L. Pintilie, N. G. Apostol, R. M. Costescu, G. A. Lungu, L. Hrib, L. Trupină, L. C. Tănase, I. C. Bucur, A. E. Bocîrnea, *Low energy electron diffraction from ferroelectric surfaces. Dead layers and surface dipoles in clean Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001)*, Phys. Rev. B **96**, 115438 (2017).
- [67] A.-C. Iancu, N. G. Apostol, A. Nicolaev, L. E. Abramiuc, C. F. Chirilă, D. G. Popescu, and C. M. Teodorescu, *Molecular adsorption–desorption of carbon monoxide on ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>(001)*, Mater. Adv. **5**, 5709–5723 (2024).

- [68] *Characteristic bond lengths in free molecules*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, David R. Lide, editor-in-chief, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 9-44 (2005) <http://www.hbcnetbase.com>.
- [69] E. Ramos-Moore, J. A. Baier-Saip, A. L. Cabrera, *Desorption of carbon dioxide from small potassium niobate particles induced by the particles' ferroelectric transition*, *Surf. Sci.* **600**, 3472–3476 (2006).
- [70] <https://climeworks.com/direct-air-capture>, accessed May 11, 2024.
- [71] E. S. Sans-Perez, C. R. Murdock, S. A. Didas, C. W. Jones, *Direct capture of CO<sub>2</sub> from ambient air*, *Chem. Rev.* **116**, 11840–11876 (2016).
- [72] D. W. Keith, G. Holmes, D. St. Angelo, K. Heidel, *A process for capturing CO<sub>2</sub> from the atmosphere*, *Joule* **2**, 1573–1594 (2018).
- [73] O. O. Ayeleru, H. U. Modekwe, O. R. Onisuru, C. R. Ohoro, C. A. Akinnawo, P. A. Olubambi, *Adsorbent technologies and applications for carbon capture, and direct air capture in environmental perspective and sustainable climate action*, *Sust. Chem. Clim. Act.* **3**, 100029(17 pp.) (2023).
- [74] W. T. Ding, J. Lu, X. Tang, L. Z. Kou, L. Liu, *Ferroelectric materials and their applications in activation of small molecules*, *ACS Omega* **8**, 6164–6174 (2023).
- [75] A. L. Cabrera, F. Vargas, R. A. Zarate, *Adsorption of carbon dioxide by barium titanate: Evidence of adsorption process mediated by dipole-dipole interaction*, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 1303–1307 (1994).
- [76] T. Isobe, S. Saito, T. Oshima, H. Tanaka, K. Yamaura, T. Hoshina, D. Atarashi, O. Sakurai, *Carbon dioxide absorption of barium titanate system*, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan* **20**, 107–110 (2013).
- [77] T. Watanabe, S. Md Khan, H. Kanoh, T. Ohba, *Significant CO<sub>2</sub> adsorption ability of nanoscale BaTiO<sub>3</sub> ceramics fabricated by carbon-template-solvothermal reactions*, *Phys. Chem. Ind. J.* **S1**, 101 (9 pp.) (2017).
- [78] T. Watanabe and T. Ohba, *Temperature-dependent CO<sub>2</sub> sorption and thermal-reduction without reactant gases on BaTiO<sub>3</sub> nanocatalysts at low temperatures in the range of 300–1000 K*, *Nanoscale* **14**, 8318–8325 (2022).
- [79] S. Takawane, M. Miyamoto, T. Watanabe, T. Ohba, *Pressure-dependent CO<sub>2</sub> thermolysis on barium titanate nanocatalysts*, *RSC Sustain.* **2**, 2218–2224 (2024).
- [80] L. Pintilie, C. Ghica, C. M. Teodorescu, I. Pintilie, C. Chirila, I. Pasuk, L. Trupina, L. Hrib, A. G. Boni, N. G. Apostol, L. E. Abramiuc, R. Negrea, M. Stefan, D. Ghica, *Polarization induced self-doping in epitaxial Pb(Zr<sub>0.20</sub>Ti<sub>0.80</sub>)O<sub>3</sub> thin films*, *Sci. Rep.* **5**, 14974(14 pp.) (2015).
- [81] A.-C. Iancu, A. Nicolaev, N. G. Apostol, L. E. Abramiuc, C. M. Teodorescu, *Reversible oxidation of ethylene on ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>(001): an X-ray photoelectron spectroscopy study*, *Heliyon* **10**, e35072(14 pp.) (2024).

- [82] L. E. Borcan, C. M. Teodorescu, A.-C. Iancu, N. G. Apostol, A. Nicolaev, R. M. Costescu, M.A. Huşanu, D. G. Popescu, G. A. Lungu, *Surface spin asymmetry in Pt(001)-hex induced by electron accumulation*, J. Phys. Mater. **8**, 035010 (2025).
- [83] R. M. Costescu, N. G. Gheorghe, M. A. Husanu, G. A. Lungu, D. Macovei, I. Pintilie, D. G. Popescu, C.M. Teodorescu, *Epitaxial ferromagnetic samarium and samarium silicide synthesized on Si(001)*, J. Mater. Sci. **47**, 7225–7234 (2012).
- [84] D. G. Popescu, A. Nicolaev, R. M. Costescu, L. E. Borcan, G. A. Lungu, C. A. Tache, M. A. Huşanu, C. M. Teodorescu, *Spin asymmetry of O 2p –related states in SrTiO<sub>3</sub>(001)*, Phys. Scripta **99**, 105925 (2024).
- [85] *Bond lengths and angles in gas phase molecules*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, David R. Lide, editor-in-chief, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2005, p. 9-17, <http://www.hbcnetbase.com>.
- [86] A. K. Nath, C. T. Jiten, K. Chandramani Singh, *Influence of ball milling parameters on the particle size of barium titanate nanocrystalline powders*, Physica B: Cond. Matt. **405**, 430–434 (2010).
- [87] K. Chandramani Singh, A. K. Nath, *Barium titanate nanoparticles produced by planetary ball milling and piezoelectric properties of corresponding ceramics*, Mater. Lett. **65**, 970–973 (2011). See also <https://www.americanelements.com/barium-titanate-nanoparticles-12047-27-7>
- [88] A.-C. Iancu, G. A. Lungu, C. A. Tache, C. M. Teodorescu, *Ferroelectric-enabled significant carbon dioxide molecular adsorption on BaTiO<sub>3</sub> (001)*, Mater. Adv. **5**, 8798-8811 (2024).



# Capitolul 7

## Lista contribuțiilor proprii

### 7.1 Lucrări publicate în reviste

#### 7.1.1 Reviste cotate ISI

1. A.-C. Iancu, N. G. Apostol, A. Nicolaev, L. E. Abramiuc, C. F. Chirilă, D. G. Popescu, and C. M. Teodorescu, *Molecular adsorption–desorption of carbon monoxide on ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>(001)*, Mater. Adv. **5**, 5709–5723 (2024).
2. A.-C. Iancu, A. Nicolaev, N. G. Apostol, L. E. Abramiuc, C. M. Teodorescu, *Reversible oxidation of ethylene on ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>(001): an X-ray photoelectron spectroscopy study*, Heliyon **10**, e35072(14 pp.) (2024).
3. A.-C. Iancu, G. A. Lungu, C. A. Tache, C. M. Teodorescu, *Ferroelectric-enabled significant carbon dioxide molecular adsorption on BaTiO<sub>3</sub> (001)*, Mater. Adv. **5**, 8798-8811 (2024).

### 7.2 Lucrări prezentate la conferințe

#### 7.2.1 Conferințe internaționale

1. A.-C. Iancu, L. E. Borcan, N. G. Apostol, A. Nicolaev, R. M. Costescu, M. A. Hușanu, D. G. Popescu, G. A. Lungu, C. M. Teodorescu, *Surface Magnetism of Pt(001) and SrTiO<sub>3</sub>(001) Investigated by Spin-Resolved Photoelectron Spectroscopy*, TIM International Physics Conference "TIM24", Timișoara, România, 30 Mai – 1 Iunie (2024)
2. A.-C. Iancu, N. G. Apostol, A. Nicolaev, L. E. Abramiuc, C. F. Chirilă, D. G. Popescu, and C. M. Teodorescu, *Swinging molecular adsorption of carbon monoxide on ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>(001)*, International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science – IBWAP, Constanța, România, 09 Iulie - 12 Iulie (2024)
3. A.-C. Iancu, N. G. Apostol, A. Nicolaev, L. E. Abramiuc, C. F. Chirilă, D. G. Popescu, and C. M. Teodorescu, *Swinging molecular adsorption of carbon*

*monoxide on ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>(001)*, The 10th International Conference On  
Advanced Materials: ROCAM, București, România, 15 Iulie - 18 Iulie (2024)