

DISS. ETH NO. 20242

**LINKING STRUCTURE AND FUNCTION AT THE SURFACE
OF SELECTED METAL-BASED SOLIDS THROUGH
ATOMISTIC SIMULATIONS**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

ROBERTO GASPARI

Dipl. Phys. University of Genoa

born May 17, 1982

citizen of Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Michele Parrinello, examiner

Prof. Dr. Nicola Spaldin, co-examiner

Dr. Daniele Passerone, co-examiner

2012

Compendio

In questa tesi si affronta il problema dell'identificazione strutturale di sistemi complessi investigando, a livello atomistico, tre materiali di interesse tecnologico e scientifico attuale. Particolare attenzione è rivolta alla morfologia di superficie e alle possibili funzionalizzazioni delle superfici stesse. Le diverse metodologie impiegate nel presente lavoro appartengono al campo della nanoscienza computazionale, pur mantenendo un paragone continuo con il corrispondente lavoro sperimentale. I risultati originali proposti in questo lavoro concernono principalmente quattro diversi argomenti.

Il primo argomento riguarda un nuovo metodo che tiene conto degli effetti di "forma finita della punta" per le simulazioni della microscopia a effetto tunnel (STM). Considerando il caso in cui gli atomi della punta possono essere visti come sorgenti indipendenti di orbitali di tipo s , la corrente di tunnel è calcolata usando la formula di Bardeen e l'approssimazione di scattering incoerente. La corrente di tunnel, mediata su tutte le possibili configurazioni di punta compatibili con la effettiva forma esterna del campionatore STM, è proporzionale, nel limite del modello proposto, al prodotto di convoluzione tra la densità locale degli stati del sistema e una funzione a gradino tridimensionale definita dal volume effettivo della punta. Il metodo è verificato su tre sistemi di attuale interesse scientifico, rispettivamente, una molecola di hexabenzocoronene adsorbita su di una superficie Cu(111), una superficie ricostruita Au(677) e, infine, una molecola HCO adsorbita su Pt(111). Nei tre casi, esperimenti di tipo STM sono combinati con calcoli basati sulla teoria del funzionale densità (DFT) per sistemi di grande scala. Dai risultati si evince un accordo eccellente tra le immagini STM misurate e quelle simulate. Viene dimostrato che, nelle condizioni tipiche di un esperimento, il nuovo approccio recupera i risultati propri del celeberrimo modello di Tersoff e Hamann nel caso di punte sferiche, permettendo allo stesso tempo una maggior versatilità nella scelta della forma del campionatore STM.

Il secondo argomento riguarda lo studio dell'influenza reciproca tra gradini e ricostruzione superficiale nelle vicinali di Au(111) nonché le ragioni strutturali della modulazione su scala nanometrica delle proprietà elettroniche, con particolare riferimento all'alternanza di regioni con impilamento atomico fcc e hcp. Sono stati effettuati calcoli di funzionale densità (DFT) e semiempirici, i quali hanno fornito la struttura superficiale in prossimità dei gradini. Si dimostra che la minore reattività, per quanto riguarda l'adsorbimento molecolare, dei segmenti hcp dei gradini è dovuta ad una geometria di superficie particolare. L'influenza della ricostruzione sulle proprietà elettroniche della superficie piana di Au(111) è discussa in termini della relazione esistente tra rilassamento superficiale, il potenziale elettrostatico alla superficie e lo stato di superficie.

Il terzo argomento riguarda lo studio delle superfici a basso indice di Miller del PdGa, un composto intermetallico con possibili applicazioni come catalizzatore nell'ambito della produzione di polietilene. Studi preliminari indicano che le superfici sono troncamenti del bulk. Le terminazioni ottimali da un punto di vista energetico sono state determinate a mezzo di calcoli di energia di superficie basati sulla teoria della funzionale densità e tramite il confronto tra simulazioni ed esperimenti di STM. Studi sperimentali e simulazioni di diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED) confermano il risultato ottenuto. La selettività delle superfici di PdGa, per quanto concerne i processi di adsorbimento molecolare, è delineata a partire dalla conoscenza della struttura superficiale del composto.

Il quarto argomento riguarda lo studio di una lega metallica complessa (CMA) ovvero la fase ortorombica dell' $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$. La distribuzione dei metalli pesanti nella cella unitaria è determinata attraverso il confronto di immagini di microscopia elettronica a scansione e a trasmissione (STEM), ottenute tramite simulazioni ed esperimenti. I risultati mostrano che i metalli di transizione sono distribuiti sui siti di parziale occupazione in maniera ordinata, corrispondente ad una superstruttura 2×1 della cella unitaria di bulk risolta da precedenti analisi di esperimenti di diffrazione di raggi X e neutroni. Rispetto ai metodi di diffrazione, i risultati STEM sono in grado di fornire una prospettiva complementare, che fornisce informazioni sulla struttura locale, e non semplicemente media, del cristallo. I risultati dell' analisi STEM permettono quindi un ulteriore miglioramento del modello basato sugli studi di diffrazione.

Abstract

In this thesis the problem of the structural determination of complex systems is addressed, by investigating three materials of current technological and scientific interest at the atomistic level, with a special focus on the surface morphology and its possible functionalization. The methodologies used in this thesis belong to the field of computational nanoscience but a continuous comparison to the concurrent experimental work is made. The original work proposed in this thesis regards mainly four different topics.

The first topic concerns a novel method accounting for tip size effects in scanning tunneling microscopy (STM) simulations. By considering the case where the tip atoms can be regarded as independent sources of s-orbitals, the tunneling current is computed using the Bardeen formula and the approximation of incoherent scattering. The tunneling current, averaged over the many possible tip configurations compatible with the effective external shape of the STM probe, is proportional, within the model proposed, to the convolution product between the local density of states of the system and a three-dimensional step function defined by the effective tip volume. The method is tested on three systems of current scientific interest, namely, a hexabenzocoronene molecule adsorbed on Cu(111), a reconstructed Au(677) surface, and a formate molecule adsorbed on Pt(111), which is studied here by means of large-scale density functional theory (DFT) calculations and STM experiments. An excellent agreement between experimental and simulated STM images is found. It is shown that, under typical experimental conditions, the novel approach recovers the results of the well-known Tersoff-Hamann modeling in the case of spherical tips, while allowing for more versatility in the choice of the shape of the STM probe.

The second topic concerns the interplay between steps and reconstruction in Au(111) vicinals and the structural reasons for the nanopatterning of the electronic properties due to the alternation of fcc- and hcp-stacking regions. DFT and semiempirical calculations are performed, providing the surface structure at the step edges. An unusual atomic arrangement is shown to be responsible for the lower reactivity, with respect to molecular adsorbates, of hcp segments of step edges compared to the one of fcc segments. The influence of the reconstruction on the electronic properties of the flat Au(111) is discussed in terms of the relationship between the surface relaxation, the surface electrostatic potential and the Au(111) surface state.

The third topic concerns the study of the low-index surfaces of PdGa, an intermetallic compound with possible applications on the catalysis of the polyethylene production. Preliminary studies indicate that the surfaces are bulk truncations. Among all the possible terminations, the most energetically favored are determined with the use of DFT-based surface energy calculations and the

comparison between simulated and experimental STM images. Experiments and simulations of LEED patterns confirm the result found. The site-selectivity of the PdGa surfaces, with respect to processes of adsorption, are discussed in view of the knowledge of the surface structure.

The fourth topic concerns the study of a complex metallic alloy (CMA), the orthorhombic phase of the $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$. The distribution of the transition metal atoms in the unit cell is determined by comparison of simulated and experimental scanning transmission electron microscopy (STEM) images. The results show that the atoms are distributed on the partially occupied sites in a ordered way, which is realized by a 2×1 superstructure of the bulk unit cell obtained by previous analysis of X-rays and neutron diffraction data. With respect to diffraction methods, STEM results are able to provide a complementary view, giving information on the local, as opposite to average, structure of the bulk unit cell, thereby allowing for a further refinement of the models based on diffraction methods.