

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA
"LA SAPIENZA"**

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI

TESI DI LAUREA IN FISICA

**"Ruolo della diffusione multipla nello spettro XANES (X-ray
Absorption Near Edge Structure) del silicio"**

Relatore:

Prof. Antonio Bianconi

Laureando:

Andrea Di Cicco

Anno Accademico 1986-87

TESINE

"Effetto Hall quantistico intero"

Relatore: Prof. Carlo Di Castro

**"Studi di modulazione solare mediante dati dei rivelatori standard della
componente nucleonica dei raggi cosmici"**

Relatore: Prof. Marisa Storini

INDICE

Introduzione	Pag.1
Capitolo I) EXAFS e XANES	Pag.5
I.1) Cenni generali sugli spettri d'assorbimento di raggi X	Pag.5
I.2) Cenni storici	Pag.10
I.3) Teoria del fotoassorbimento	Pag.14
I.4) Lo sviluppo in serie della sezione d'urto	Pag.24
Capitolo II) Misure e campioni	Pag.34
II.1) Sorgenti ed apparecchiature	Pag.34
II.2) Campioni utilizzati	Pag.40
II.3) Spettri d'assorbimento del silicio	Pag.42
Capitolo III) Calcolo dello spettro XANES del silicio	Pag.49
III.1) Calcolo del potenziale e dei phase shifts	Pag.50
III.2) Calcolo dei termini χ_2 e χ_3	Pag.55
III.3) Estrazione del fattore d'attenuazione $\lambda(E)$	Pag.61
III.4) Introduzione degli effetti dell'agitazione termica	Pag.76
Capitolo IV) Discussione dei risultati	Pag.80
IV.1) Estrazione del segnale χ_{exp}	Pag.82
IV.2) Analisi EXAFS del silicio cristallino	Pag.85
IV.3) Analisi XANES del silicio cristallino	Pag.97
IV.4) Diffusione multipla nel silicio amorfo	Pag.106
IV.5) Conclusioni	Pag.113
Appendice	Pag.115
Ringraziamenti	Pag.116
BIBLIOGRAFIA	Pag.117

INTRODUZIONE

La spettroscopia di assorbimento di raggi X è diventata recentemente un potente strumento per determinare la disposizione strutturale degli atomi nell'intorno di un dato sito fotoassorbitore.

L'analisi degli spettri EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) e XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) consente infatti di ottenere informazioni sulla disposizione locale degli atomi anche in sistemi disordinati ai quali non sono applicabili le tecniche di diffrazione sensibili all'ordinamento a lunga distanza.

La struttura fine degli spettri di assorbimento di raggi X viene oggi generalmente interpretata alla luce della teoria della diffusione. Nell'ambito di questa teoria l'andamento osservato della sezione d'urto di assorbimento nell'intorno di una soglia di fotoionizzazione è dovuto all'esistenza di fenomeni di diffusione del fotoelettrone nello stato finale da parte degli atomi vicini al sito fotoassorbitore. Una teoria di singola diffusione è sufficiente per spiegare la regione EXAFS di uno spettro d'assorbimento, che si estende tipicamente da 50-100 eV a 0.5-1 KeV sopra la soglia di fotoionizzazione.

Negli ultimi anni si è evidenziato come la regione XANES di uno spettro d'assorbimento, che si estende fino a 50-100 eV sopra la soglia, può essere sensibile alla distribuzione angolare degli atomi nell'intorno del fotoassorbitore.

La teoria della diffusione multipla del fotoelettrone nello stato finale è generalmente in grado di spiegare gli spettri XANES. Nell'ambito di questa teoria si può anche dimostrare come il formalismo di singola diffusione utilizzato per spiegare la regione EXAFS sia il giusto limite per alte energie cinetiche del fotoelettrone di stato finale.

Questo lavoro si inserisce nel dibattito riguardo al ruolo dei contributi di diffusione multipla negli spettri d'assorbimento in sistemi la cui struttura locale non presenti atomi in configurazione collineare. Infatti recentemente lo spettro XANES della soglia K del rame cristallino è stato calcolato in accordo con l'esperimento considerando la semplice teoria di singola diffusione, comprensiva di una correzione dovuta agli effetti anelastici. D'altro canto lo stesso spettro risulta essere in buon accordo con i calcoli XANES della teoria di diffusione multipla.

Il problema aperto all'inizio di questo lavoro di tesi era se il caso del rame rappresentasse o meno un caso generale e quindi quanto importanti fossero gli effetti di diffusione multipla.

Lo spettro d'assorbimento di un cristallo così noto com'è quello del silicio è interessante in quanto si ha l'opportunità di mettere alla prova le teorie di multipla e singola diffusione essendo possibile determinare i processi fisici che contribuiscono negli spettri XANES come diffusioni anelastiche del fotoelettrone e vibrazioni termiche.

Il caso del silicio è importante in quanto in un cluster comprendente 7 shells di coordinazione non esistono cammini di diffusione multipla collineari. E' ben noto che questi ultimi possono dare un forte contributo nello spettro d'assorbimento sia nella regione XANES che in quella EXAFS a causa dell'alta probabilità di diffusione in avanti del fotoelettrone. Ci si aspettava invece che il contributo dei cammini non collineari, che contiene l'informazione sulla geometria delle strutture locali, fosse più debole ed attenuato ad alte energie.

In questo lavoro per la prima volta il segnale di diffusione multipla è stato estratto e separato dal segnale di diffusione singola in uno spettro sperimentale di un sistema solido. Si è dimostrato che gli effetti di diffusione multipla generano un rilevante contributo allo spettro XANES del silicio cristallino nei primi 70 eV oltre

la soglia K. L'analisi del segnale di diffusione multipla ha dimostrato che il contributo dominante proviene da un gruppo di cammini di duplice diffusione all'interno di due shells di coordinazione.

Le misure su campioni di silicio cristallino ed amorfo sono state effettuate nei laboratori dedicati agli esperimenti con uso di radiazione di sincrotrone di Stanford ed Orsay. Sono stati misurati usando due diverse tecniche di acquisizione di uno spettro d'assorbimento campioni di silicio cristallino ed amorfo diversamente preparati.

L'analisi degli spettri d'assorbimento del silicio cristallino è stata effettuata rimuovendo il segnale di diffusione singola (termine EXAFS). Tale termine è stato calcolato teoricamente superando la usuale approssimazione di diffusione di onde piane ed introducendo il formalismo delle onde sferiche. Gli effetti di diffusione anelastica dell'elettrone nello stato finale sono stati valutati a partire dall'estrazione del cammino libero medio del fotoelettrone nel silicio da misure di fotoemissione. Sono stati inclusi nel calcolo anche il tempo di vita medio dello stato di buca e l'effetto dell'agitazione termica. Il contributo calcolato di singola diffusione è risultato in accordo con lo spettro sperimentale nella regione d'energie superiore a 70 eV.

Il segnale di diffusione multipla ricavato per sottrazione del segnale EXAFS di diffusione singola è stato confrontato con una simulazione del contributo di duplice diffusione. In tal modo è stato possibile separare ed analizzare i contributi di diffusione multipla che provengono da determinati cammini dimostrando che esiste un contributo assolutamente dominante nel segnale di diffusione multipla dovuto ad un gruppo di cammini triangolari che coinvolgono atomi della prima e della seconda shell di coordinazione.

L'altro problema che abbiamo affrontato è stato lo studio dello spettro

d'assorbimento del silicio amorfo. L'analisi dello spettro XANES vicino alla soglia K del silicio amorfo preparato tramite bombardamento elettronico prova che in tal caso il contributo di diffusione multipla è trascurabile. L'attenuazione del segnale di diffusione multipla è dovuta al disordine degli angoli di legame presente nella fase amorfa.

Il lavoro si articola in quattro capitoli divisi in paragrafi.

Il capitolo I è dedicato ad una descrizione generale del fenomeno del fotoassorbimento che comprende un'introduzione fenomenologica, i cenni storici ed una parte teorica. Nella parte teorica si è cercato di riassumere, per quanto possibile, la strategia di calcolo ed i principali risultati della moderna teoria della diffusione multipla. Si è data particolare attenzione a quei risultati, come lo sviluppo in serie della sezione d'urto, che vengono sfruttati nella simulazione teorica dello spettro d'assorbimento del silicio presentato nel capitolo seguente.

Il capitolo II tratta delle tecniche di acquisizione degli spettri di fotoassorbimento dei campioni utilizzati. Nella prima parte si descrive l'uso della radiazione di sincrotrone come sorgente di fotoni e le stazioni sperimentali utilizzate nel corso del lavoro di tesi. La seconda parte è dedicata alla preparazione dei diversi campioni di silicio ed alle tecniche di registrazione degli spettri d'assorbimento.

Il capitolo III è dedicato a quelli che sono i "parametri" del calcolo dello spettro XANES del silicio che sono stati utilizzati nell'analisi dei dati sperimentali. Si descrivono le caratteristiche dei programmi di simulazione utilizzati unitamente a tutti i fattori di cui è necessaria la conoscenza al momento d'intraprendere un calcolo. Vengono mostrate in particolare l'estrazione sperimentale da esperienze di fotoemissione del fattore d'attenuazione dovuto agli urti anelastici del fotoelettrone nello stato finale e la determinazione dei termini dovuti all'agitazione termica nel

silicio cristallino.

Nel quarto ed ultimo capitolo vengono esposti i risultati finali del lavoro e la loro interpretazione. Viene mostrata l'estrazione del segnale oscillante sperimentale contenente l'informazione strutturale; questo segnale viene successivamente analizzato sulla base delle simulazioni eseguite secondo lo schema esposto nel cap. III e con il metodo della trasformata di Fourier. Si riporta infine l'estrazione e l'analisi del segnale di diffusione multipla ed un confronto con lo spettro d'assorbimento relativo al silicio amorfo. Un breve riassunto dei risultati ottenuti seguito dai ringraziamenti e dalla bibliografia è posto in chiusura del lavoro.

I-EXAFS E XANES

I.1) Cenni generali sugli spettri di assorbimento di raggi X.

Uno spettro di assorbimento di raggi X si ottiene investendo con un fascio di fotoni di alta energia un campione della sostanza in esame; ciò che generalmente si misura è il coefficiente di assorbimento α che è definito dalla relazione :

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{da cui} \quad \alpha = [\ln(I_0/I)]/d$$

dove d è lo spessore di sostanza assorbente, I_0 è il flusso di fotoni incidenti ed I è quello uscente.

Il coefficiente di assorbimento è legato alla sezione d'urto di assorbimento σ dalla relazione $\alpha = n\sigma$ dove n è il numero di atomi assorbitori per unità di volume (espresso in 10^{24} at./cm³ se si vuole la sez. d'urto espressa in barn e il coeff. di assorbimento in cm⁻¹).

In approssimazione di dipolo la sezione d'urto d'assorbimento si può scrivere come:

$$\sigma(E) = 4\pi^2 \alpha E \sum_{i,f} |\langle f | \underline{p} \cdot \underline{D} | i \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_i)$$

dove E_i, E_f sono rispettivamente le energie del livello di 'core' iniziale e dello stato finale, α è la costante di struttura fine, E è l'energia del fotone e \underline{p} è il suo vettore di polarizzazione; \underline{D} è l'operatore di dipolo.

L'analisi di uno spettro di assorbimento da materia condensata si effettua generalmente estraendo il contributo oscillante al coefficiente di assorbimento α che contiene l'informazione strutturale desiderata. Esso si definisce con:

$$\chi_{\text{exp}} = (\alpha - \alpha_0) / \alpha_0$$

dove α_0 è il contributo lentamente variabile con l'energia che corrisponde all'assorbimento dovuto all'atomo isolato.

Assorbimento atomico.

La sezione d'urto di assorbimento atomico è il punto di partenza per discutere anche l'assorbimento della materia nello stato condensato. Ricordiamo perciò alcune caratteristiche generali relative all'andamento in energia della sezione d'urto atomica:

1) nella regione di energie propria dei raggi X (per $E=h\nu < 10$ KeV) la sezione d'urto di fotoassorbimento totale, generalmente divisibile nella somma di una sezione d'urto di diffusione quasi elastica e di una di fotoionizzazione, è di fatto uguale a quest'ultima essendo i processi di scattering Compton trascurabili (vedi fig. I.1).

2) Gli spettri di assorbimento vicino alle soglie K,L dei gas nobili come Ar, Kr mostrano degli scalini nell'assorbimento alle energie caratteristiche dei livelli di 'core' atomici seguite da un andamento decrescente privo di strutture (vedi fig. I.2).

3) Considerando spettri atomici ad alta risoluzione si notano delle strutture secondarie dovute in gran parte a stati legati di tipo serie di Rydberg o ad effetti di ionizzazione multipla (vedi fig. I.3).

Gli stati legati si situano vicino alla soglia e ad es. per le soglie K si avranno transizioni del tipo $1s \rightarrow np$. Tali effetti diminuiscono andando a considerare atomi di numero atomico elevato in quanto la vita media dello stato eccitato (larghezza intrinseca della 'buca di core') diminuisce sempre di più.

Gli effetti di eccitazione multipla di elettroni provocata da un singolo fotone sono importanti negli spettri di alcune sostanze. Nell'approssimazione one-electron, l'unica completamente sviluppata teoricamente, vi è un solo elettrone di 'core' che interagisce con il fotone mentre gli altri elettroni, detti 'passivi', rimangono nelle rispettive configurazioni proprie dell'atomo neutro passando istantaneamente alla configurazione finale (stato finale 'fully relaxed').

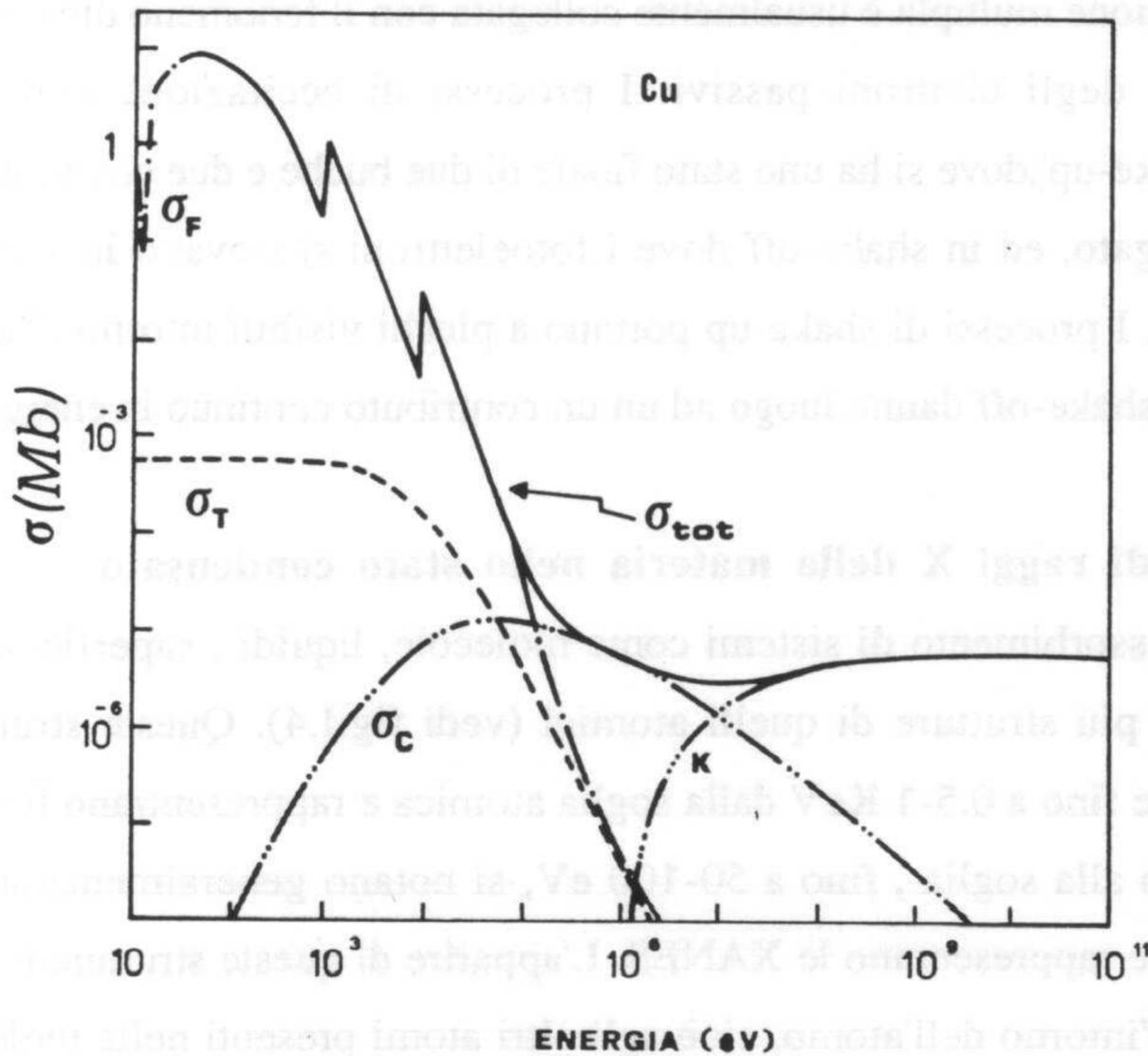


Fig. I.1
Andamento della sezione d'urto totale σ_{tot} in funzione dell'energia per il rame. Si noti che la sezione d'urto di fotoionizzazione σ_F dà il maggiore contributo alla σ_{tot} fino ad energie dell'ordine dei 50 KeV. Altri processi di assorbimento come l'effetto Compton (σ_C), e la produzione di coppie (K) sono trascurabili in questa regione di energie⁽²⁵⁾.

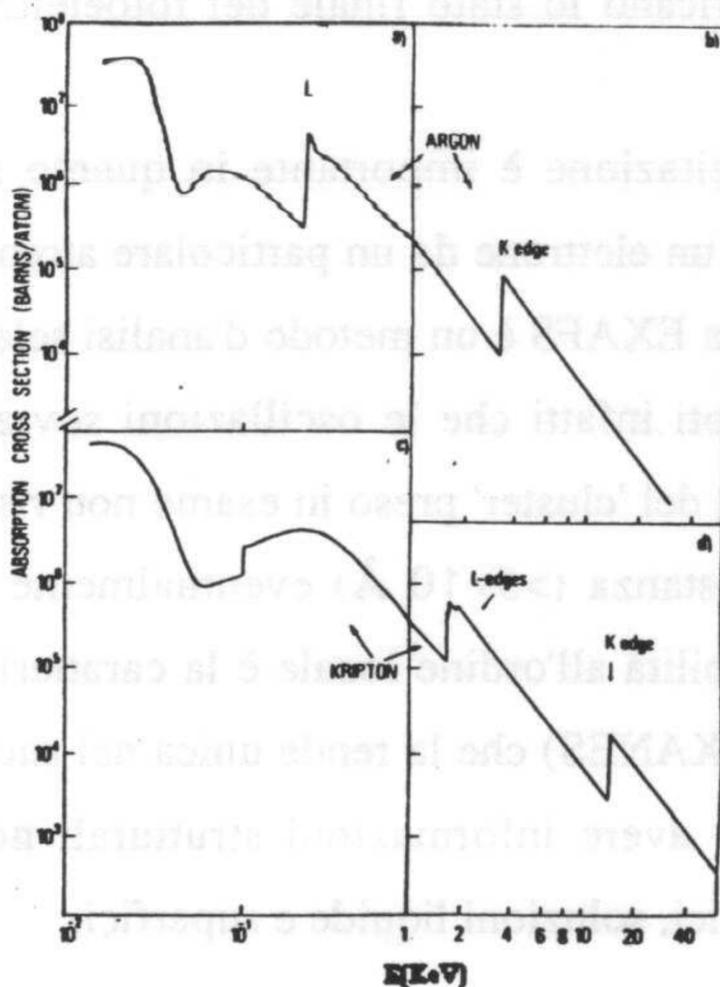


Fig. I.2
Sezione d'urto d'assorbimento dei gas nobili Argon e Krypton. Gli scalini sono dovuti alle soglie d'assorbimento atomiche L e K indicate⁽²⁵⁾.

La ionizzazione multipla è usualmente collegata con il fenomeno dinamico del riarrangiamento degli elettroni passivi. I processi di eccitazione multipla si dividono in 'shake-up', dove si ha uno stato finale di due buche e due elettroni in uno stato eccitato legato, ed in shake-off dove i fotoelettroni si trovano in stati dello spettro continuo. I processi di shake-up portano a picchi visibili intorno alla soglia mentre quelli di shake-off danno luogo ad un contributo continuo in energia.

Assorbimento di raggi X della materia nello stato condensato.

Spettri di assorbimento di sistemi come molecole, liquidi, superfici e solidi mostrano molte più strutture di quelli atomici (vedi fig.I.4). Queste strutture si possono risolvere fino a 0.5-1 KeV dalla soglia atomica e rappresentano il segnale EXAFS. Vicino alla soglia, fino a 50-100 eV, si notano generalmente strutture molto intense che rappresentano le XANES. L'apparire di queste strutture è dovuto all'esistenza dell'intorno dell'atomo, cioè agli altri atomi presenti nella molecola o nel cristallo esaminato che modificano lo stato finale del fotoelettrone e perciò anche la sezione d'urto.

Il carattere atomico dell'eccitazione è importante in quanto selezionando l'energia dei fotoni si può estrarre un elettrone da un particolare atomo presente in un materiale. In tal modo la tecnica EXAFS è un metodo d'analisi selettivo sul tipo di atomo e sul suo intorno. Si noti infatti che le oscillazioni sovrainposte alla sezione d'urto atomica dagli atomi del 'cluster' preso in esame non risultano essere dipendenti dall'ordine a lunga distanza ($>5-10 \text{ \AA}$) eventualmente presente nel campione in esame. Questa sensibilità all'ordine locale è la caratteristica saliente della tecnica EXAFS (e di quella XANES) che la rende unica nel suo genere. Con questa tecnica infatti è possibile avere informazioni strutturali non altrimenti ottenibili riguardo a sistemi biologici, soluzioni liquide e superfici.

I-EXAFS e XANES

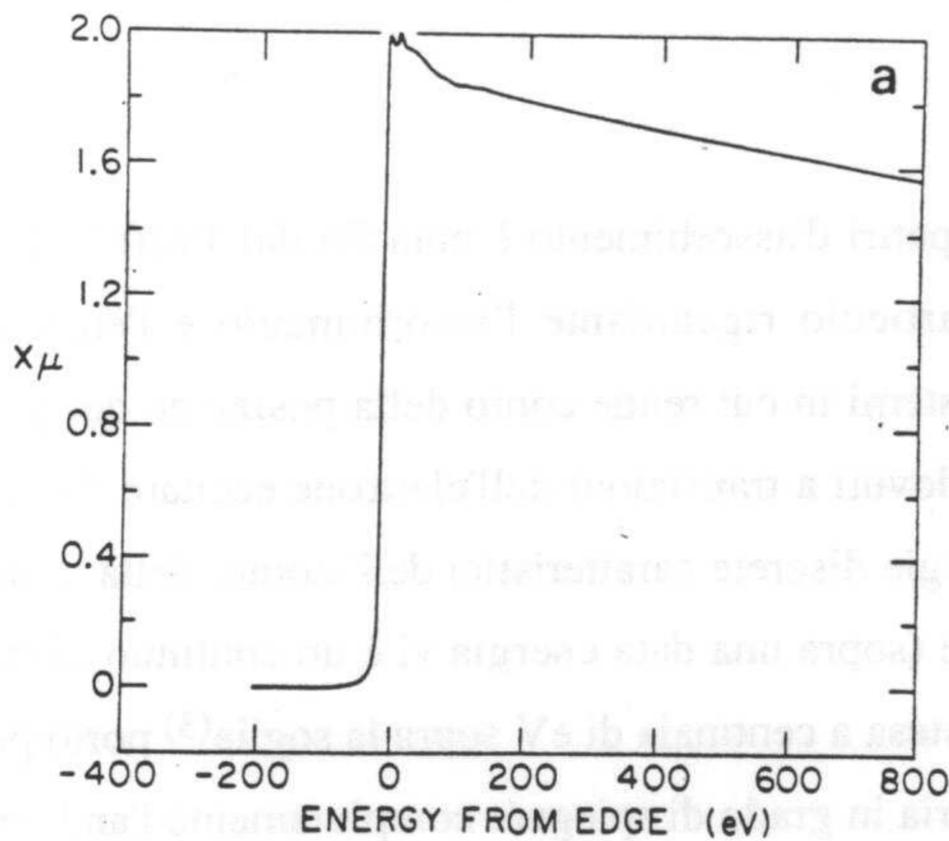


Fig. I.3

Densità ottica $\alpha \cdot d$ di un campione di Krypton allo stato gassoso. Le piccole strutture vicino alla soglia sono dovute a transizioni verso stati legati⁽⁸⁾.

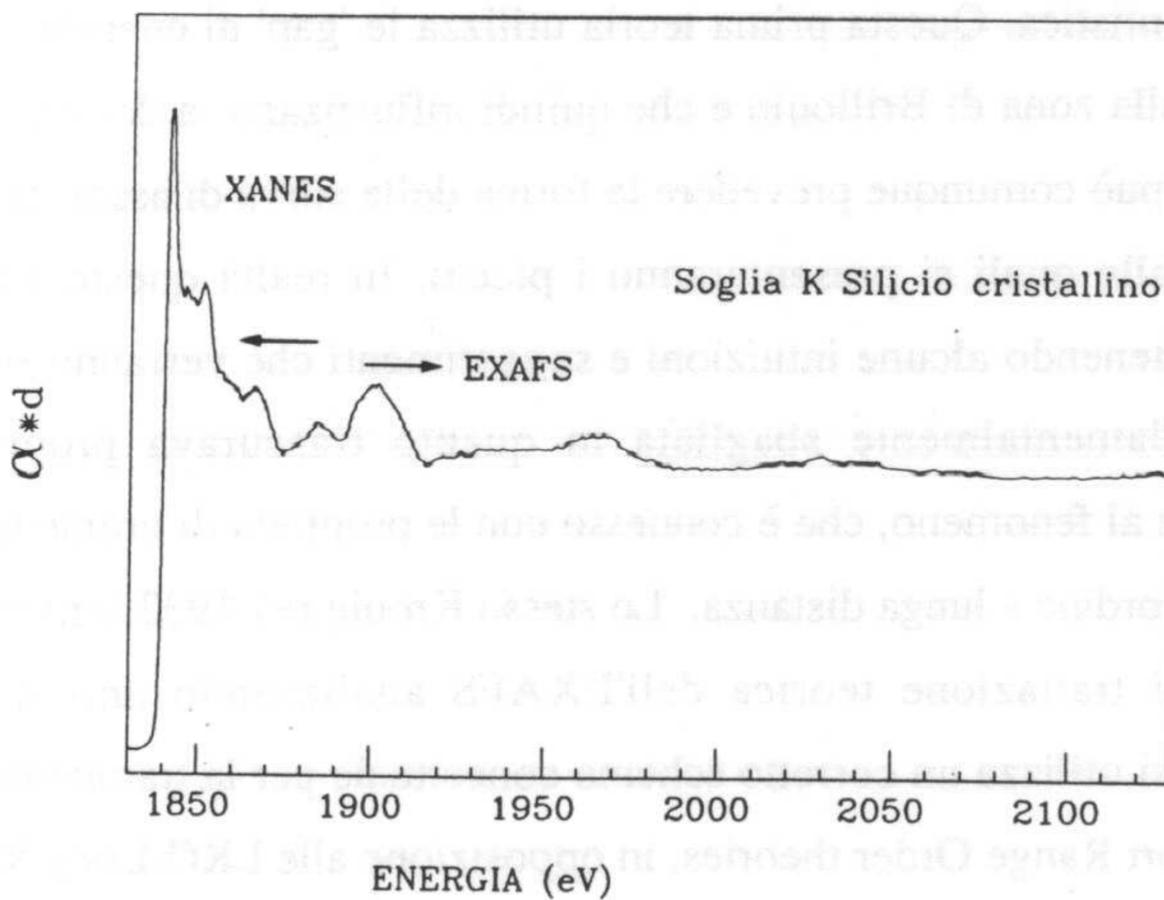


Fig. I.4

Coefficiente di assorbimento del silicio cristallino intorno alla soglia K. Si può riconoscere una regione EXAFS ($E > 1.9 \text{ KeV}$) in cui vi è il solo contributo di singola diffusione e una regione XANES di diffusione multipla⁽⁴⁰⁻⁴²⁾.

I.2) Cenni Storici.

La struttura fine degli spettri d'assorbimento è nota fin dal 1920⁽¹⁾. In quegli anni Kössel⁽²⁾ pubblica un'articolo riguardante l'assorbimento e l'emissione di raggi X da parte di alcuni sistemi in cui rende conto della posizione dei principali picchi d'assorbimento come dovuti a transizioni dell'elettrone eccitato da uno stato di 'core' a stati liberi con energie discrete caratteristici dell'atomo, della molecola o del 'cluster' di atomi in esame (sopra una data energia vi è un continuo di stati). La scoperta della struttura fine estesa a centinaia di eV sopra la soglia⁽³⁾ portò però alla necessita di elaborare una teoria in grado di spiegare compiutamente l'andamento di $\alpha(E)$ lungo tutto lo spettro; dovranno però passare circa 50 anni prima di arrivare ad una teoria soddisfacente. Dopo un primo tentativo⁽³⁾ di spiegazione dell'EXAFS in termini di eccitazioni multielettroniche nel 1931 Krönig⁽⁴⁾ getta le basi per una prima formulazione teorica del fenomeno riguardante i materiali cristallini sulla base della teoria quantistica. Questa prima teoria utilizza le 'gap' di energia che si trovano ai confini della zona di Brillouin e che quindi influenzano la densità degli stati finali. Essa non può comunque prevedere la forma della curva di assorbimento ma solo le energie alle quali si presenteranno i picchi. In realtà questo tipo di spiegazione, pur contenendo alcune intuizioni e suggerimenti che verranno ripresi in seguito era fundamentalmente sbagliata in quanto trascurava proprio il contributo dominante al fenomeno, che è connesso con le proprietà di ordine locale più che con quelle di ordine a lunga distanza. Lo stesso Krönig nel 1932 fornisce un secondo esempio di trattazione teorica dell'EXAFS analizzando uno spettro molecolare⁽⁵⁾ in cui si utilizza un corretto schema concettuale per la trattazione del fenomeno (SRO:Short Range Order theories, in opposizione alle LRO:Long Range Order theories). In ogni modo non venne compreso che lo stesso tipo di teoria poteva venire applicata con successo anche nei materiali con ordine a lunga distanza.

Già nel 1932 Petersen sviluppa l'idea di Krönig considerando lo sfasamento che i potenziali atomici sperimentati dal fotoelettrone aggiungono alla funzione d'onda, idea questa che sta alla base della moderna trattazione. Un ulteriore passo avanti venne fatto da Kostarev nel 1941 (vedi gli articoli di rassegna di Azàroff⁽⁷⁾ e di Stern ed Heald⁽⁸⁾) che suggerì come lo stesso metodo SRO potesse venire applicato anche alla materia in stati condensati. Un termine di smorzamento tenente conto delle perdite di energia del fotoelettrone venne introdotto per la prima volta da Shiraiwa et al.⁽⁹⁾ attraverso un fattore esponenziale di libero cammino medio mentre Shmidt (citato nel rif. 8) introdusse un fattore di attenuazione causato dal disordine termico calcolabile attraverso la teoria delle vibrazioni reticolari.

Fino al 1970 non vi era alcuna chiarezza nella valutazione di quale fra i vari approcci fosse quello corretto anche se numerose erano state le misure sperimentali ed i tentativi di analisi teorica. La situazione cambiò solo nel 1971 quando Sayers et al.⁽¹⁰⁾ mostrarono, sulla base di una espressione teorica approssimata delle oscillazioni EXAFS che teneva conto solo della diffusione singola, che era possibile ricavare informazioni strutturali dagli spettri sperimentali in modo semplice con la tecnica della trasformata di Fourier. In questo modo l'EXAFS diventava uno strumento d'indagine microscopica affidabile che non aveva necessariamente bisogno di simulazioni teoriche per l'analisi dei dati. Inoltre pochi anni dopo diventava possibile raccogliere uno spettro EXAFS in poche decine di minuti grazie alla disponibilità di sorgenti di radiazione di sincrotrone⁽¹¹⁾. Già nel 1976 erano disponibili una ventina di anelli d'accumulazione e sincrotroni con canali dedicati all'utilizzo della radiazione di sincrotrone⁽¹²⁾ come la macchina italiana ADONE presso i Laboratori Nazionali di Frascati.

Negli ultimi anni si è poi assistito ad una indagine approfondita sia teorica che sperimentale degli spettri XANES. Nei primi lavori teorici^(13,14) si poteva disporre di formule che consideravano la possibilità di eventi di diffusione multipla ma la

valutazione numerica di questi e la loro connessione con grandezze fisiche importanti non erano state esplicitate. Di fatto le XANES rappresentavano una 'zona oscura' in cui effetti di ogni tipo davano luogo alle nette strutture osservate. I lavori di Lee e Pendry⁽¹⁵⁾ e Ashley e Doniach⁽¹⁶⁾ del 1975 riportano i primi calcoli di scattering multiplo in sistemi cristallini. I lavori sono però mirati ad una più chiara comprensione degli spettri EXAFS e perciò gli effetti di scattering multiplo sono visti come distorsioni al segnale utilizzabile. Inoltre si suggeriva come questi effetti possano essere trascurati specie in strutture aperte come il silicio e il germanio⁽¹⁶⁾.

Negli ultimi 10 anni lo studio delle XANES si è volto proprio nella direzione di riuscire ad ottenere informazioni strutturali mentre si è evidenziato sempre più come l'approssimazione del fotoelettrone come onda piana fosse insufficiente nel descrivere il segnale anche ad energie relativamente alte. Molti lavori hanno provveduto a generare il necessario formalismo teorico per l'analisi degli effetti di diffusione multipla nelle XANES^(15,17,18) mentre si è assestata anche la teoria di singolo scattering basata su uno sviluppo in onde sferiche^(15,19-21).

E' comunque necessario arrivare al 1982 per ottenere un buon accordo tra i risultati degli esperimenti XANES su materia nello stato condensato e la teoria della diffusione multipla. Precedentemente (1975) si erano ottenuti buoni risultati sugli spettri d'assorbimento del N₂ usando la teoria di diffusione multipla di Dehmer e Dill⁽¹⁷⁾. Una serie di lavori sperimentali su sistemi condensati, effettuati con l'uso della radiazione di sincrotrone, mostrarono alcuni anni dopo che la struttura fine degli spettri XANES entro un intervallo energetico di circa 50 eV sopra la soglia erano interpretabili come risonanze di diffusione multipla entro clusters delle dimensioni dell'ordine di 5 Å⁽²²⁻²⁵⁾; allo stesso tempo fu dimostrata la dipendenza di queste risonanze dalla distribuzione geometrica degli atomi nel cluster⁽²⁶⁾.

Il superamento della teoria di Dehmer e Dill, applicabile solo a molecole o clusters di pochissimi atomi, ha portato in questi ultimi anni ad un buon accordo tra

gli spettri sperimentali XANES e le simulazioni teoriche. I risultati sperimentali ottenuti dal confronto tra la teoria ed una vasta serie di esperimenti hanno dimostrato come gli spettri XANES nell'intervallo di energie 10-80 eV sopra la soglia siano essenzialmente dovuti alla distribuzione spaziale degli atomi.

Gli sviluppi recenti sia teorici che sperimentali sono centrati proprio sulla possibilità di una accurata analisi degli spettri sperimentali XANES ed EXAFS alla luce di una teoria unificata che permetta di ottenere la conoscenza con buona accuratezza di sempre maggiori informazioni strutturali.



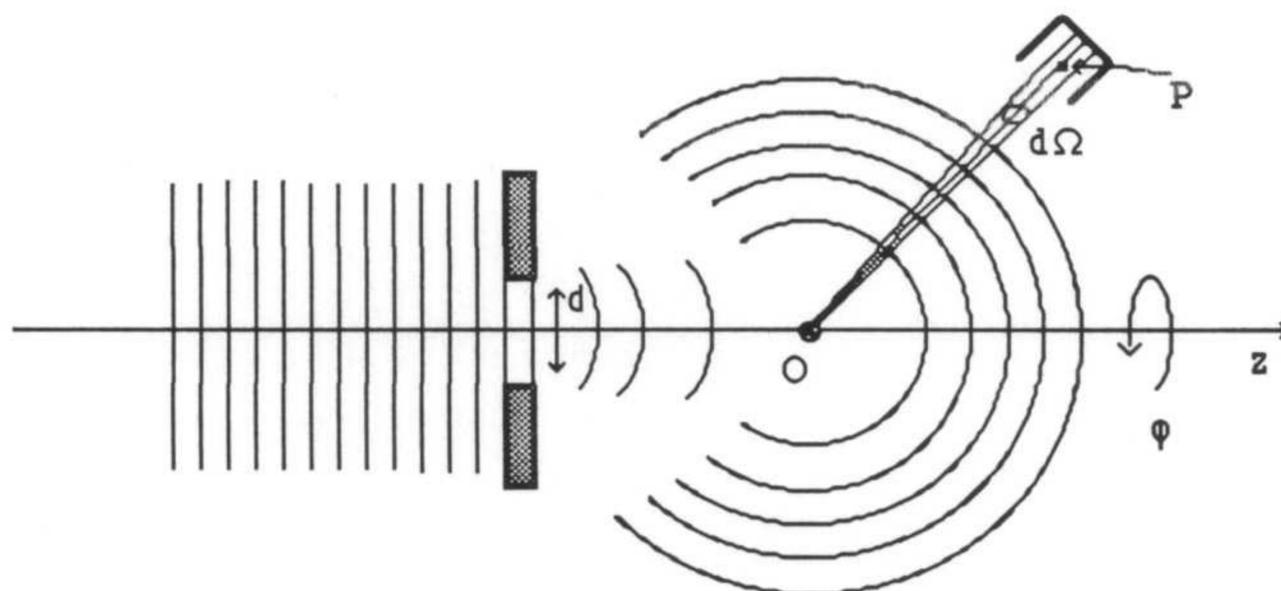
I.3) Teoria del fotoassorbimento.

Il problema centrale del calcolo teorico di uno spettro di assorbimento di raggi X è la valutazione dell'elemento di matrice di dipolo $\langle f | \underline{p} \cdot \underline{D} | i \rangle$. Il problema può essere considerato nello spazio reale oppure in quello coniugato dei vettori d'onda k ⁽²⁷⁾. Il primo punto di vista si può affrontare calcolando la funzione d'onda di stato finale con la teoria della diffusione oppure usando il metodo delle funzioni di Green. Nel secondo schema lo stato finale è trattato come combinazione di opportune onde di Bloch.

In questa discussione teorica riassumeremo alcuni risultati inerenti al primo schema concettuale trattato nell'ambito della teoria della diffusione considerando prima il fotoassorbimento atomico e poi quello da materia condensata. Sia in questo paragrafo che nel cap.III si useranno di preferenza le unità atomiche di Rydberg (u.a.R., vedi appendice) che consentono una scrittura semplice di molte espressioni.

Cenni di teoria della diffusione.

Il processo di diffusione così come è generalmente riportato sui testi⁽²⁸⁻³⁰⁾ è del tipo:



In un simile processo si suppone di avere un'onda piana incidente su un centro O dal quale si genera un'onda sferica. Il centro diffusore O è rappresentabile attraverso un termine di potenziale nell'hamiltoniana che viene supposto a corto raggio d'azione ($V(r)=0$ per $r>a$) oppure velocemente decrescente ($V(r) \sim 1/r^\gamma$ con $\gamma>1$). In un processo di fotoemissione la situazione è leggermente diversa in quanto prima che avvenga la fotoionizzazione di un atomo (tempo $t<0$) non si hanno elettroni in stati del continuo mentre per $t>0$ si ha una 'buca' ed un elettrone che viaggia nella materia. Questa condizione di funzione d'onda nulla per $t<0$ andrà imposta alla soluzione dell'equazione di Schrödinger del sistema.

Trascurando fenomeni anelastici si ha che l'equazione a cui soddisfa la funzione d'onda dello stato di diffusione è (unità $\hbar/2\pi=1$):

$$[\Delta+k^2-U(r)]\psi(r)=0 \quad (I.1)$$

dove con la definizione di potenziale $V(r)=U(r)/2m$ a simmetria sferica e di 'range' d'azione finito si è potuto scrivere $E=k^2/2m$. Una soluzione particolare dell'equazione cerca generalmente nella forma (di onda uscente):

$$\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r})=e^{ikz}+f(\theta,\varphi)e^{ikr}/r \quad (I.2)$$

che si suppone valida per r grandi (grande distanza dal centro diffusore).

Nell'equazione I.2 si riconosce la somma dell'onda piana incidente con l'onda sferica diffusa. La funzione $f(\theta,\varphi)$ dà l'ampiezza dell'onda diffusa ed è detta funzione di scattering (per potenziali di simmetria sferica in realtà dipende solo da θ). Si può dimostrare che nell'ambito di condizioni piuttosto generali⁽²⁸⁾ la sezione d'urto differenziale per la diffusione è data da: $d\sigma/d\Omega = |f(\theta,\varphi)|^2$ e che la funzione

di scattering corrisponde alla trasformata di Fourier del potenziale diffusore.

Nel caso di forze centrali si usa per valutare la funzione d'onda il metodo delle "onde parziali". Supponiamo perciò che il potenziale sia centrale e di raggio d'azione finito ($U(r)=0$, $r>a$, potenziale di tipo muffin-tin) e cerchiamo lo sviluppo in onde parziali della soluzione nella zona di potenziale nullo. Ciò significa espandere la funzione d'onda in autofunzioni dell'operatore di momento angolare. La soluzione dell'eq. di Schrödinger è separabile in una parte radiale $R_l(r)$ e una angolare $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ (sovrapposizione di armoniche sferiche). Perciò scriveremo la soluzione per un dato valore di energia, cioè di momento k , nella forma:

$$\Psi_{klm}^+(\mathbf{r})=R_{kl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)=J_{klm}(\mathbf{r})+it_l H_{klm}^+(\mathbf{r}) \quad (I.3)$$

dove $J_{klm}(\mathbf{r})=j_l(kr)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ e $H_{klm}^+(\mathbf{r})=h_l^+(kr)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ con $j_l(kr)$ e $h_l^+(kr)$ rispettivamente funzioni sferiche di Bessel ed Hankel⁽²⁸⁻³⁰⁾. La funzione di Hankel sferica è definita come $h_l^+(kr)=j_l(kr)+in_l(kr)$ con $n_l(kr)$ funzione di Neumann sferica.

Più che la forma esatta sono importanti gli andamenti asintotici di queste funzioni ($kr \gg 1$):

$$j_l(kr) \approx [\sin(kr-l\pi/2)]/kr ; n_l(kr) \approx -[\cos(kr-l\pi/2)]/kr ; h_l^+(kr) \approx (e^{ikr})/kr \quad (I.4)$$

Da quanto scritto nelle equazioni I.2,I.3,I.4 risulta evidente che $J_{klm}(\mathbf{r})$ e $t_l H_{klm}^+(\mathbf{r})$ rappresentano rispettivamente l'onda incidente e quella diffusa. La quantità t_l è detta "matrice di scattering" e di fatto rappresenta la componente l -esima della funzione di scattering cioè la percentuale di onda l diffusa dal centro O . Essa può essere posta nella forma di numero complesso di modulo minore di

uno:

$$t_l = e^{i\delta_l} (\sin \delta_l) \quad (I.5)$$

In tal modo si introducono delle quantità δ_l , i 'phase shifts' (spostamenti di fase), che racchiudono in sè le proprietà del potenziale diffusore. Il risultato che si ottiene è un'onda diffusa sovrapposizione di infiniti termini di momento angolare l definito e di ampiezza e fase modificate rispetto all'onda incidente dai 'phase shifts'.

Il significato fisico dei phase shifts si coglie subito andando a scrivere l'andamento asintotico della funzione d'onda⁽²⁸⁾:

$$\Psi_{klm}^+(\mathbf{r}) \approx \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} i^l P_l(\cos\theta) \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)/kr$$

Confrontato con l'analogo sviluppo per l'onda piana:

$$e^{ikz} \approx \sum_l (2l+1) i^l P_l(\cos\theta) \sin(kr - l\pi/2)/kr$$

mostra che la differenza sostanziale è nella fase dell'onda parziale, variata di δ_l .

La funzione di scattering $f(\theta)$ si esprime attraverso la matrice t_l e perciò attraverso i δ_l come⁽²⁸⁾:

$$f(\theta) = (1/k) \sum_l (2l+1) t_l P_l(\cos\theta)$$

e soddisfa il teorema ottico:

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 = \text{Im}[f(0)]$$

che si ritrova anche nella forma parziale:

$$|t_l|^2 = \text{Im}[t_l] ; (d\sigma/d\Omega)_l = \text{Im}[t_l] (2l+1)/k$$

Il processo di diffusione si può così visualizzare come una distorsione dell'onda piana incidente attraverso l'azione di diversi cambiamenti di fase in ogni componente l -esima. In tal modo il problema della diffusione è stato ricondotto al calcolo dei phase shifts. Una espressione matematica per il calcolo dei phase shifts si può ottenere scrivendo l'equazione di Schrödinger in forma integrale e poi

sviluppando in onde parziali⁽²⁸⁻³⁰⁾:

$$\text{sen} \delta_l = -k \int_0^\infty j_l(kr) U(r) R_{kl}(r) r^2 dr \quad (\text{I.6})$$

la valutazione di questo integrale non è però cosa banale in quanto occorre conoscere forma della funzione d'onda e del potenziale nella zona (la sfera di muffin-tin) ove esso è diverso da zero.

Lo sviluppo in onde parziali semplifica il problema in quanto non occorre considerare tutte le onde di dato momento angolare ma generalmente è sufficiente fermarsi ai primi termini dello sviluppo se si considera la diffusione per bassi valori dell'energia.

Questo argomento si può capire intuitivamente considerando una particella incidente di momento \mathbf{k} e parametro d'urto s : il momento angolare rispetto al centro diffusore O è $l = ks$ (in unità $h/2\pi$); la diffusione avviene solo se $s < a$. In tal modo si ottiene una condizione restrittiva sugli l da considerare al variare dell'energia e del raggio d'azione del potenziale: $l < ka$. Questa condizione è la stessa che si trova anche dopo un calcolo più accurato anche se vi sono dei casi (risonanze di diffusione) in cui la rapida variazione di $R_{kl}(r)$ dà luogo a 'phase shifts' non trascurabili anche ad l grandi per alcune energie caratteristiche.

Teoria dell'assorbimento atomico.

Assumiamo che il potenziale dell'atomo assorbitore sia del tipo muffin-tin. Si dimostra che per descrivere il processo di fotoemissione occorre considerare anziché la soluzione dell'equazione 1 di Schrödinger con onde uscenti $\Psi^+_{\mathbf{k}}$ quella, invertita temporalmente, $\Psi^-_{\mathbf{k}}$ in quanto quest'ultima soddisfa le giuste condizioni al contorno temporali^(27,31). Questo però non comporta gravi problemi in quanto

nel calcolo della sezione d'urto si ha a che fare con un modulo quadro e $\Psi_{-k} = (\Psi_{+k})^*$. Così ci si può ridurre a considerare la Ψ_{+k} .

Nella sezione d'urto si deve considerare l'elemento di matrice:

$$M_{fi} = \sum_{i,f} \sum_j \langle \Psi_f(r_1, r_2, \dots, r_n) | \underline{p} \cdot \underline{r}_j | \Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_n) \rangle$$

Le funzioni d'onda degli stati iniziale e finale sono approssimativamente date da determinanti di Slater di funzioni d'onda di singolo elettrone e supponendo che si ecciti un solo elettrone si ha che l'elemento di matrice si riduce a:

$$M_{fi} = \sum_{i,f} \langle \Psi_f(\underline{r}) | \underline{p} \cdot \underline{r} | \Psi_i(\underline{r}) \rangle$$

dove le funzioni $\Psi_i(\underline{r})$ e $\Psi_f(\underline{r})$ sono le autofunzioni dello stato di 'core' iniziale e dello stato finale eventualmente degeneri. Così facendo si trascurano tutti gli effetti a molti corpi, che possono diventare importanti per basse energie del fotoelettrone.

La funzione d'onda di 'core' è localizzata sul sito del fotoassorbitore perciò in fotoemissione è importante conoscere la funzione d'onda dello stato finale all'interno della sfera di muffin-tin.

Dalla teoria generale della diffusione sappiamo che la parte radiale della funzione d'onda al di fuori della sfera di muffin-tin ($U(r)=0$) è:

$$R_{kl}^+(r) = j_l(kr) + i t_l h_l^+(kr) \quad (r > a)$$

mentre per $r < a$ si ha :

$$R_{kl}(r) = C_l R_{kl}^0(r)$$

dove $R_{kl}^0(r)$ è una soluzione, che si impone essere regolare nell'origine, dell'equazione di Schrödinger comprensiva del termine di potenziale.

Poichè la parte radiale dell'equazione di Schrödinger è una equazione differenziale del II ordine per ottenere una soluzione unica all'interno della sfera di muffin-tin si deve imporre una seconda condizione che per comodità si scrive come:

$$\underline{R}^0_{kl}(a) = j_l(ka) \cotg \delta_{l-n_l}(ka)$$

Queste soluzioni devono raccordarsi con continuità alla superficie della sfera.

Imponendo $C_l \underline{R}^0_{kl}(a) = j_l(ka) + it_l h^+_{l-1}(ka)$ si trova facilmente:

$$C_l = t_l \quad \text{con} \quad t_l = i \{ W[j_l, \underline{R}^0_{l1}] / W[h^+_{l-1}, \underline{R}^0_{l1}] \} \Big|_{r=a}$$

dove $W[f, g] = f(dg/dr) - g(df/dr)$ è il Wronskiano.

Si è ora in grado di scrivere la sezione d'urto di assorbimento che per soglie K, L_I è data da:

$$\sigma_{at}(\mathcal{E}) = 4\pi^2 \alpha (\mathcal{E} + E_0) |\langle \underline{R}^0_{kl} | \underline{p} \cdot \underline{D} | i \rangle|^2 |t_l|^2 N(\mathcal{E})$$

dove \mathcal{E} denota l'energia cinetica del fotoelettrone nello stato finale, E_0 l'energia necessaria perchè avvenga la transizione di fotoemissione e $N(\mathcal{E})$ la densità degli stati finali appartenenti allo spettro continuo che si considera essere quella di elettrone libero $N(\mathcal{E}) \propto k = 2\pi(2m\mathcal{E})^{1/2}/h$ (in u.a.R. si ha $N(\mathcal{E}) = k/4\pi^2$).

Nel caso generale in cui lo stato di 'core' iniziale ha momento angolare l_0 si ha che lo stato finale sarà del tipo $l_0 \pm 1$ a causa delle regole di selezione di dipolo.

Mediando inoltre sulle direzioni del vettore di polarizzazione si ottiene⁽³²⁾ per la sezione d'urto (in u.a.R.):

$$\sigma_{at}(\mathcal{E}) = (16/3)\pi^2 \alpha [(l_0+1)M_{l_0+1, l_0} |t_{l_0+1}|^2 + l_0 M_{l_0-1, l_0} |t_{l_0-1}|^2] k \quad (I.7)$$

Il termine dominante nella sezione d'urto I.7 è quello con a fattore l_0+1 cosicchè generalmente si può trascurare il contributo del secondo termine. Nella formula compaiono gli elementi di matrice atomici:

$$M_{l_0 \pm 1, l_0} = (2j_0 + 1 / 2l_0 + 1) \left| \int \underline{R}^0_{k, l_0 \pm 1}(r) \cdot R^c_{l_0}(r) r^3 dr \right|^2$$

dove gli integrali sono da calcolarsi nella regione di spazio in cui la funzione d'onda di 'core' $R^c_{l_0}(r)$ è diversa da zero e tengono conto dei pesi statistici degli stati iniziale e finale.

L'equazione I.7 è la formula finale per il calcolo della sezione d'urto d'assorbimento atomica. Essa ha delle limitazioni, in particolare l'approssimazione one-electron e l'approssimazione di dipolo; quest'ultima può essere valida anche nella regione dei raggi X purchè l'energia non sia troppo elevata (per le soglie K si può ammetterne l'uso fino alla soglia del rame, n.a. 29) ed in generale consente una buona riproduzione degli spettri atomici sperimentali.

L'andamento con l'energia della sezione d'urto è dominato dall'elemento di matrice $M_{l_0 \pm 1, l_0}$ che è però una funzione lentamente variabile dopo la soglia. Un termine che può dare luogo a delle strutture (risonanze di scattering) è $|t_l|^2$ a causa della variazione dei phase shifts che può diventare importante per alcuni valori di l_0 .

Teoria dell'assorbimento da materia nello stato condensato.

Supponiamo ora di avere un sistema di atomi rappresentabili tramite potenziali centrati su ogni sito aventi simmetria sferica e raggio d'azione finito. Vi è allora una zona interstiziale in cui si suppone vi sia un potenziale costante.

Questa può essere una approssimazione insufficiente per il reale stato di cose in un cluster ma garantisce un efficace trattamento matematico. Inoltre con opportuni artifici e aggiustamenti si può rendere questo modello più aderente alla situazione fisica descritta. In ogni modo il problema della diffusione per potenziali non a simmetria sferica è stato recentemente risolto da Natoli ed al.⁽³³⁾

Il primo punto da toccare è proprio il potenziale interstiziale che ora non può essere considerato nullo come nel caso atomico; è facile però vedere che si possono considerare validi tutti i risultati purchè si consideri una nuova scala delle energie traslata secondo l'energia potenziale V_I : $k = (\epsilon - V_I)^{1/2}$ (u.a.R.) .

Se si considera l'intero sistema di centri diffusori è chiaro che il momento

angolare non è conservato e perciò si può descrivere l'onda di stato finale nella regione interstiziale come un'onda entrante $J_{lm}(\mathbf{r}_o)$ riferita al centro del cluster dove è situato l'atomo fotoassorbente più il contributo di onde entranti relative a tutti i valori di l,m provenienti da tutti i centri diffusori j situati in \mathbf{R}_j di ampiezza $B_{L'}(\underline{L})$ (27,34):

$$\Psi^+_{L'}(\mathbf{r}) = J_{L'}(\mathbf{r}_o) + i \sum_{j,L'} B_{L'}^{j,L'}(L) H^+_{L'}(\mathbf{r}_j) \quad (\mathbf{r}_j = \mathbf{r} - \mathbf{R}_j; L=l,m) \quad (I.8)$$

In questa formula vi è da notare che l'argomento della funzione di Hankel è il vettore posizione riferito al particolare centro j ; in tal modo si evidenzia il significato fisico di onde emanate dagli atomi del cluster.

La funzione d'onda e la sua derivata devono essere continue attraverso le superfici S_j delle sfere di muffin-tin centrate su ogni sito. All'interno di ogni sfera si può risolvere l'equazione di Schrödinger ottenendo una soluzione del tipo:

$$\Psi^+_{L'}(\mathbf{r}_i) = \sum_{L'} C_{L'}^{i,L'}(L) R_{L'}^{i,L'}(r_i) Y_{L'}(\mathbf{r}_i)$$

La soluzione nei pressi della superficie della sfera (I.8) si deve raccordare con quest'ultima e definendo una matrice $t_{L'}^i$ per ciascun sito i analogamente al caso atomico si ottiene un'equazione ricorsiva per i coefficienti $B_{L'}^{j,L'}(L)$:

$$B_{L'}^{i,L'}(L) = t_{L'}^i J_{L'}^{io} + t_{L'}^i \sum_{j \neq i, L''} G_{L'L''}^{ij} B_{L''}^{j,L''}(L) \quad (I.9)$$

qui $G_{L'L''}^{ij}$ è una sovrapposizione di funzioni di Hankel e rappresenta l'onda sferica che si propaga dal sito i con momento angolare L ed arriva al sito j con momento L'' mentre $J_{L'}^{io}$ è l'ampiezza dell'onda uscente $J_{L'}(\mathbf{r}_o)$ dal fotoassorbitore calcolata in i . La forma esplicita delle matrici $G_{L'L''}^{ij}$ e $J_{L'}^{io}$ è (27):

$$\begin{cases} G_{LL'}^{ij} \\ J_{LL'}^{ij} \end{cases} = 4\pi i \sum_{L''} i^{(l''+l-l')} C_{LL''}^{L'} \begin{cases} H_{L''}^+(kr_{ij}) \\ i J_{L''}^+(kr_{ij}) \end{cases}$$

dove vi sono i coefficienti di Gaunt $C_{LL''}^{L'} = \int Y_L Y_{L'}^* Y_{L''} d\Omega$ e $r_{ij} = r_i - r_j$. E' inoltre conveniente definire $G_{L'L}^{ii} = 0$ (nessuna propagazione da un sito a se stesso).

Il significato fisico dell'equazione I.9 è semplice: l'ampiezza dell'onda diffusa dal centro i è la somma di quella dovuta all'onda incidente $J_L(r_o)$ più quella dovuta alle onde precedentemente diffuse dagli altri siti j del cluster con ampiezza e fase modificati da $G_{L'L}^{ij}$ e da $B_{L''}^j(L)$.

Introducendo le matrici

$$\mathbf{T}_a = T_a^{ij}{}_{LL'} = \delta_{ij} \delta_{LL'} t_l^i ; \quad \mathbf{G} = G_{LL'}^{ij}$$

e i vettori

$$\mathbf{B}(L) = B_{L'}^i(L) ; \quad \mathbf{J}(L) = J_{LL'}^i$$

si può riscrivere l'equazione I.9 in forma compatta:

$$(\mathbf{I} - \mathbf{T}_a \mathbf{G}) \mathbf{B}(L) = \mathbf{T}_a \mathbf{J}(L)$$

Nella sezione d'urto di assorbimento si ha l'elemento di matrice che collega gli stati iniziale e finale. La cosa da fare è quindi andare a calcolare la funzione d'onda di stato finale all'interno della regione in cui la funzione d'onda dello stato iniziale è sostanzialmente diversa da zero. Indicando con 0 l'atomo fotoassorbente si può imporre la condizione di continuità per la funzione d'onda nel passaggio attraverso la sfera di muffin-tin S_0 di raggio a tramite una condizione analoga al caso atomico $R_{kl}^0(a) = (1/t_l^0) j_l(ka) + ih_l^+(ka)$. Ciò porta a scrivere (per il generico atomo i):

$$\Psi_{L'}^+(\mathbf{r}_i) = \sum_L B_{L'}^i(L) R_{L'}^i(\mathbf{r}_i) Y_{L'}(\mathbf{r}_i)$$

Si può ora scrivere l'espressione per la sezione d'urto mediata sulle polarizzazioni riconoscendo ai termini $B_{L'}^i(L)$ lo stesso ruolo della matrice di

scattering t_1 nel caso atomico (u.a.R.):

$$\sigma(\epsilon) = (16/3)\pi^2\alpha(\epsilon+E_0)[\sum_{L'L''} M_{L'} M_{L''} \sum_{L_0} B_{L'}^0(L_0) B_{L''}^{0*}(L_0)]k$$

dove $M_L \Big|_{l=l_0\pm 1} \approx \langle R_{l_0}^0 | r | R_{l_0}^C \rangle$ e $M_L \Big|_{l \neq l_0\pm 1} = 0$.

I.4) Lo sviluppo in serie della sezione d'urto.

Si può dimostrare che il teorema ottico $|t_1|^2 = \text{Im}[t_1]$ vale anche nella forma generalizzata⁽²⁷⁾

$$\sum_L |B_{L'}^0(L)|^2 = \text{Im}[(\mathbf{I} - \mathbf{T}_a \mathbf{G})^{-1} \mathbf{T}_a]_{L'L}^{00}$$

Questa espressione viene dall'equazione I.9 scritta in forma matriciale considerando per semplicità un solo stato finale come è il caso delle soglie K, L_I .

In tal modo si ottiene una semplice scrittura della sezione d'urto d'assorbimento:

$$\sigma(\epsilon) = (16/3)\pi^2\alpha(\epsilon+E_0)k |M_L|^2 \text{Im}[(\mathbf{I} - \mathbf{T}_a \mathbf{G})^{-1} \mathbf{T}_a]_{LL}^{00} \quad (\text{I.10})$$

Considerare soglie di momento angolare caratteristico più elevato (L_{II}, L_{III} , le soglie M) porta complicazioni non sostanziali nella scrittura. In I.10 si può riconoscere semplicemente un contributo atomico che si isola completamente ponendo $\mathbf{G}=0$, condizione corrispondente all'assenza di atomi vicini. Ricordando che $|t_1^0|^2 = \text{sen}^2 \delta_1^0$ e le regole di selezione di dipolo si può porre la sezione d'urto nella forma generale:

$$\sigma(\epsilon) = (l_0+1) \sigma_{at}^{l_0+1}(\epsilon) \chi^{l_0+1}(\epsilon) + l_0 \sigma_{at}^{l_0}(\epsilon) \chi^{l_0}(\epsilon) \quad (\text{I.11})$$

dove vi è il contributo atomico

$$\sigma_{at}^1(\epsilon) = (16/3)\pi^2\alpha(\epsilon + E_0)k |M_L|^2 \text{sen}^2\delta_1^0$$

moltiplicato per un fattore oscillante in cui vi è il contenuto di informazione strutturale

$$\chi^1(\epsilon) = [1/(2l+1)\text{sen}^2\delta_1^0] \sum_m \text{Im}[(\mathbf{I} - \mathbf{T}_a \mathbf{G})^{-1} \mathbf{T}_a]_{LL}^{00} \quad (\text{I.12})$$

L'equazione posta in questa forma non è però ancora utile per ricavare informazioni strutturali dal processo di fotoassorbimento. Sviluppando l'inversione della matrice per serie si ottiene (purchè la serie converga) una più trasparente interpretazione fisica:

$$(\mathbf{I} - \mathbf{T}_a \mathbf{G})^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (\mathbf{T}_a \mathbf{G})^n \quad (\text{I.13})$$

in tal modo si ha:

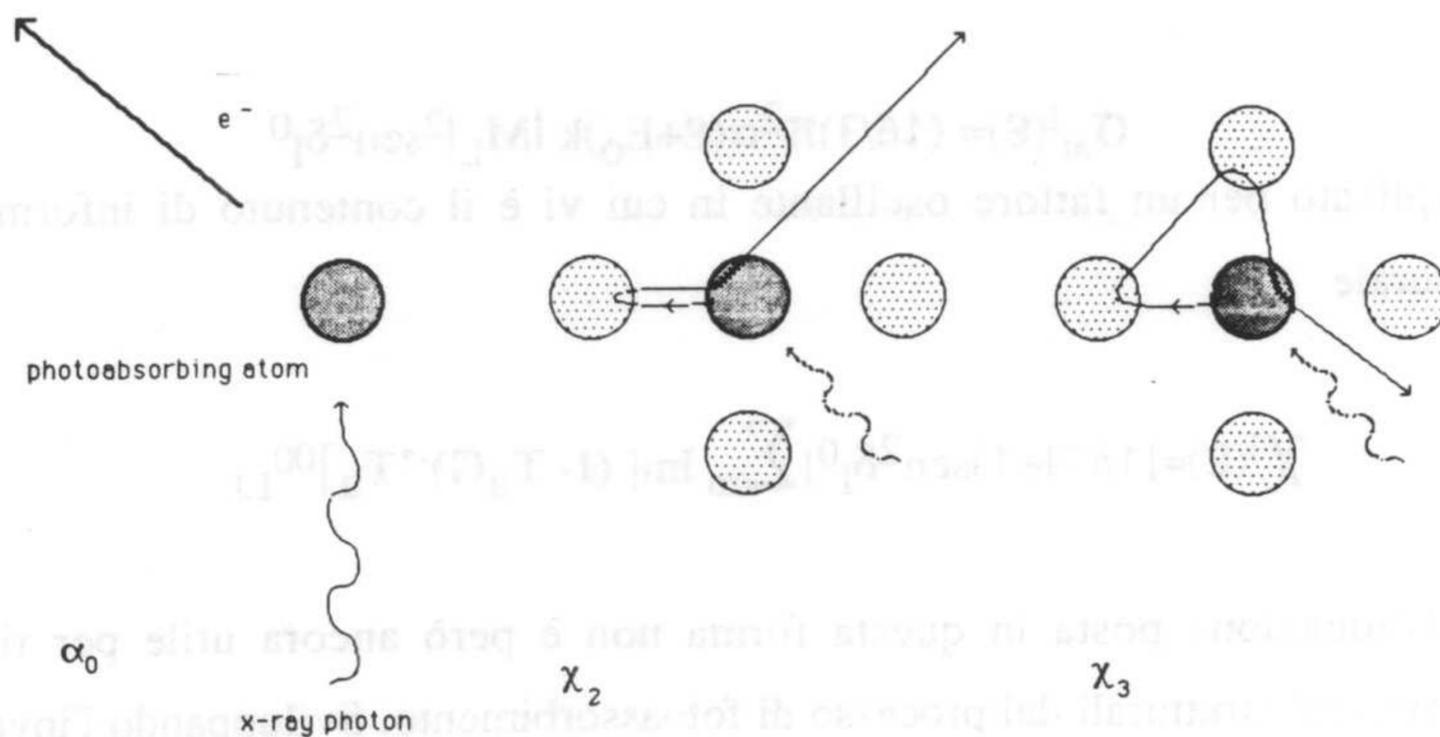
$$\chi^1(\epsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \chi_n^1(\epsilon) = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} \chi_n^1(\epsilon) \quad (\text{I.14})$$

in quanto $\chi_0^1 = 1$ e $\chi_1^1 = 0$ poichè \mathbf{G} è non diagonale sugli indici di sito mentre \mathbf{T}_a è diagonale.

L'espressione di ogni termine n-esimo della serie I.14 è data da:

$$\chi_n^1(\epsilon) = [1/(2l+1)\text{sen}^2\delta_1^0] \sum_m \text{Im}[(\mathbf{T}_a \mathbf{G})^n \mathbf{T}_a]_{LL}^{00} \quad (\text{I.15})$$

Queste quantità rappresentano il contributo parziale alla sezione d'urto dovuto a tutti quei processi in cui l'elettrone fotoemesso dal sito 0 viene diffuso n-1 volte dagli atomi del cluster preso in esame prima di ritornare nei pressi del

**Fig. I.5**

Rappresentazione geometrica dei primi due termini della serie I.14 χ_2 e χ_3 in cui si trova traccia della struttura intorno all'atomo fotoassorbitore paragonati con il fenomeno dell'assorbimento atomico che è misurato da α_0 .

fotoassorbitore prima di sfuggire all'infinito (vedi fig. I.5).

Il ritornare del fotoelettrone nei pressi del sito fotoassorbente è condizione essenziale per l'osservabilità di un contributo alla sezione d'urto in quanto si deve considerare un elemento di matrice in cui compare la funzione d'onda localizzata di stato iniziale.

Perchè gli sviluppi I.13 e I.14 abbiano senso è necessario che la serie converga e se ciò avviene è ragionevole attendersi una decrescita rapida dell'ampiezza dei contributi χ_n all'aumentare di n .

Una conferma della convergenza della serie per alte energie cinetiche del fotoelettrone si è avuta presto, poichè tenendo conto del solo termine χ_2 della serie (chiamato contributo EXAFS), rappresentativo di una diffusione singola del fotoelettrone, si può generalmente spiegare la parte oscillante dello spettro d'assorbimento per energie maggiori di 50-100 eV sopra la soglia.

Dal punto di vista teorico la convergenza assoluta della serie avviene se il valore assoluto dell'autovalore di modulo massimo della matrice $T_a G$ soddisfa la condizione: $\rho(T_a G) < 1$. Ciò proviene dai teoremi generali sull'espansione in serie di funzioni di matrici (vedi per esempio ref. 34) che ci dicono che lo sviluppo in serie di una funzione di matrice è possibile se tutti gli autovalori sono compresi nella regione di convergenza dello sviluppo in serie della funzione ordinaria.

Questo criterio di convergenza risulta utile in quanto ci fa capire l'andamento con l'energia dell'importanza dei termini dello sviluppo. Infatti $\rho(T_a G)$ è una funzione del numero d'onda $k = (\epsilon - V_I)^{1/2}$ del fotoelettrone che va a zero per k grandi poichè nullo diventa $|t_1^i|$ mentre tende all'infinito per $k \rightarrow 0$ (poichè la funzione di Hankel nel propagatore è singolare in $k=0$). In tal modo vi sarà una regione di basse energie in cui la serie non converge ed in cui tutti i contributi di scattering del cluster sono mescolati. Questa regione si restringe di solito ai primi 5-10 eV dello spettro (FMS: regione di full multiple scattering). Vi sarà poi un semispazio in cui la serie converge ed in cui ha un senso la divisione in contributi χ_n . Nella regione XANES (oltre i primi 5-10 eV) occorre di solito considerare un certo numero di termini della serie. Tipicamente si può riconoscere una regione di ampiezza 50-100 eV in cui contano, in ordine d'importanza, i primi 4-5 termini della serie. E' questa una regione di scattering multiplo intermedio (IMS) in cui possono essere isolati i singoli contributi allo spettro. Ad energie più alte, nella zona EXAFS dello spettro si ha $|t_1^i| \ll 1$ e si può concludere che solo il termine χ_2 è importante. Per energie ancora maggiori $|t_1^i| \approx 0$ e rimane il solo contributo atomico.

Esistono comunque dei casi particolari, com'è quello del rame, in cui la convergenza della serie si ha su tutto lo spettro poichè i phase shifts sono piccoli a bassa energia e gli autovalori una volta arrivati vicino al loro valore massimo scendono di nuovo vicino alla soglia. In questo caso tutto lo spettro si può descrivere

bene con il solo termine EXAFS^(35,36) sebbene le deviazioni riscontrate intorno ai 100-150 eV siano imputabili ad un risorgere di effetti di diffusione multipla.

Supponendo perciò la convergenza della serie si può andare a scrivere l'espressione del termine EXAFS χ_2 così come si deriva dalla I.15:

$$\chi_2^1(\epsilon) = [1/(2l+1)] \sum_{m,l',m',j \neq 0} \text{Im}[\exp(2i\delta_l^0) G_{LL'}^{0j} t_l^j G_{L'L}^{j0}] \quad (\text{I.16})$$

Analoghe espressioni si possono ottenere per ciascun termine della serie ma esse diventano sempre più complicate e ne decresce l'utilità pratica ($n > 5$).

Si può dimostrare che le quantità χ_n^1 possono essere poste nella semplice forma generale:

$$\chi_n^1(k) = \sum_{p_n} A_n^1(k, R_{p_n}) \text{sen}[(kR_{p_n} + 2\delta_l^0 + \Phi(k, R_{p_n}))] \quad (\text{I.17})$$

dove la somma si svolge su tutti i possibili cammini p_n di lunghezza totale R_{p_n} di ordine n che coinvolgono $n-1$ atomi vicini al fotoassorbitore. Questa forma si può derivare dall'espressione del propagatore $G_{LL'}^{ij}$ che contiene un termine $e^{ikR_{ij}}$ che può essere fattorizzato.

Questa formula è importante perchè consente di tracciare una semplice analogia con le espressioni comunemente usate in letteratura per la descrizione dell'EXAFS^(8,10).

Espressioni approssimate del termine EXAFS.

Il calcolo della sezione d'urto di assorbimento può essere portato avanti in modo esatto tramite l'inversione diretta della matrice $(\mathbf{I} - \mathbf{T}_a \mathbf{G})$. Naturalmente in un simile calcolo non si può tenere conto di tutte le onde parziali e si ricorre perciò ad

un taglio a grandi valori di l secondo il criterio esposto nel paragrafo I.3.1. Oltre a questo l'uso della teoria della diffusione impone di considerare un cluster di atomi di dimensione ridotta per chiudere le somme sui siti. Nonostante ciò l'inversione diretta della matrice non è in generale conveniente nè da un punto di vista di tempo di calcolo nè da un punto di vista della comprensione fisica. Infatti l'inversione mescola in sé direttamente tutti i contributi di scattering che non sono più recuperabili per ottenere informazioni fisiche. Inoltre le approssimazioni di urti elastici per il fotoelettrone e di disordine termico nullo per gli atomi del cluster insite nella formula generale rendono il risultato finale poco conclusivo rispetto all'interpretazione di uno spettro sperimentale.

Effetti anelastici e disordine termico possono invece essere inclusi a posteriori in ogni termine dello sviluppo in serie della sezione d'urto.

I primi termini dello sviluppo ($n=2-5$) possono essere calcolati esattamente con un dispendio relativamente piccolo di tempo di calcolo. In ogni caso si possono usare generalmente delle formule approssimate per rendere il calcolo più veloce. Per semplificare le espressioni dei termini χ_n si scrive una formula approssimata per il propagatore sferico $G_{LL'}^{ij}$. È stato però dimostrato⁽²⁷⁾ che tali espressioni approssimate possono essere accettate solo nel calcolo del termine EXAFS χ_2 , che è quello dominante, mentre i contributi di ordine più elevato necessitano in generale dell'espressione esatta.

Un primo tipo di approssimazione che può essere applicata al propagatore sferico (chiamata SWA: spherical wave approximation) consiste nello scrivere⁽³⁵⁾:

$$G_{LL'}^{ij} = 4\pi Y_L(\mathbf{r}_{ij}) Y_{L'}(\mathbf{r}_{ij}) [\exp(i\rho_{ij}) / \rho_{ij}] f_{L'}(\rho_{ij})$$

$$f_{L'}(\rho_{ij}) = [1 + c_{L'}/2\rho_{ij}^2]^{1/2} \exp(ic_{L'}/2\rho_{ij}) \quad (I.18)$$

$$c_{L'} = l(l+1) + l'(l'+1) \quad ; \quad \rho_{ij} = kr_{ij} \quad ; \quad \rho_{ij} \gg c_{L'}$$

che è una espressione valida per energie grandi (la formula è derivata nel limite di l

piccoli e la condizione per le onde parziali è $l < ka$).

Usando questa espressione si ha una "correzione" di onda sferica allo shift di fase che compare nella formula I.17 del tipo $[l(l+1)]^2/2\rho$ che in generale è importante. L'effetto di questo termine si sente soprattutto a bassi valori di k ma dovendo considerare onde parziali di momento angolare sempre più elevato all'aumentare dell'energia si ha in generale la necessità di considerare la correzione sferica lungo la maggior parte dello spettro. L'approssimazione SWA consente di evitare il calcolo esplicito della funzione di Hankel tramite il suo valore approssimato

$$h_l^+ \approx i^{-(l+1)} [1 + l(l+1)/2\rho] \exp(ip)/\rho \quad \rho \gg l(l+1)$$

e fornisce una buona stima del termine EXAFS a partire da circa 10 eV sopra la soglia.

L'approssimazione di "onde piane", comunemente riportata nella letteratura specifica^(8,10) si ritrova ponendo nella I.18 $f_{ll} = 1$ che è un limite di energie estremamente alte ($h_l^+ \approx \exp(ip)/\rho$). Si può osservare che questo limite non può comunque essere raggiunto per ogni l vista la condizione posta nella I.18 ma bisogna ricordare che ad alti valori di l la matrice t_l^i tende a zero cosicché il fatto che l'errore di valutazione su f_{ll} cresce al crescere di l non è importante ad energie sufficientemente elevate.

In tal modo, richiamandosi alla espressione I.17, si può scrivere la formula per il contributo EXAFS valida sia nel limite di onde piane^(35,36) che in quello di onde sferiche SWA (soglie K, L_I):

$$\chi_2^1(k) = \sum_j |f_j(k, R_j, \theta)|_{\theta=\pi} |N_j \sin[2kR_j + 2\delta_l^0 + \Phi_j(k, R_j)]| / kR_j^2 \quad (I.19)$$

con

$$f_j(k, R_j, \theta) = |f_j(k, R_j, \theta)| \exp[i \Phi_j(k, R_j)]$$

Qui N_j è il numero di atomi ad eguale distanza R_j dal fotoassorbitore (numero di coordinazione di una data 'shell') mentre la differenza tra onde piane e sferiche si riassume in una dipendenza delle fasi e della funzione di scattering f_j da R_j , assente nell'approssimazione piana, dove si ha:

$$f_j(k, R_j, \theta) = f_j(k, \theta) = (1/k) \left| \sum_l (2l+1) t_l^j P_l(\cos\theta) \right| \exp[i \Phi_j(k)]$$

Nella formula I.19 si può comprendere l'effetto dell'agitazione termica degli atomi e di un eventuale disordine strutturale presente nel campione in esame. Supponendo una distribuzione simmetrica di tipo gaussiano delle distanze interatomiche di varianza σ_j^2 (tipica del disordine termico):

$$g_j(r) = [1/(2\pi)^{1/2} \sigma_j] \exp[-(r-R_j)^2/2\sigma_j^2]$$

ed integrando su tutte le distanze si ottiene la formula nota dell'EXAFS:

$$\chi_2^1(k) = \sum_j |f_j(k, R_j, \theta)|_{\theta=\pi} N_j \sin[2kR_j + 2\delta_l^0 + \Phi_j(k, R_j)] \exp[-2\sigma_j^2 k^2] / kR_j^2$$

Effetti di natura anelastica, cioè perdite d'energia del fotoelettrone dovute ad urti anelastici e tempi di vita finiti dello stato finale eccitato si possono comprendere a posteriori tramite un termine fenomenologico di decadimento esponenziale $\exp(-2R_j/\lambda_{\text{eff}})$ dove λ_{eff} è legato al cammino libero medio del fotoelettrone nel materiale. Così la formula finale dell'EXAFS, valida anche in approssimazione SWA può assumere la forma:

$$\chi_2^1(k) = \sum_j |f_j(k, R_j, \pi)| N_j \sin[2kR_j + 2\delta_l^0 + \Phi_j(k, R_j)] \exp[-2\sigma_j^2 k^2 - 2R_j/\lambda_{\text{eff}}] / kR_j^2 \quad (\text{I.20})$$

L'analisi degli spettri sperimentali dimostra come il tenere conto di fenomeni anelastici e di disordine nelle distanze è condizione essenziale per una buona riuscita del calcolo teorico. Grazie alla particolare forma della funzione $\exp[-2\sigma_j^2 k^2 - 2R_j/\lambda_{\text{eff}}]$ si dimostra che tali termini diventano particolarmente importanti nella zona EXAFS dello spettro.

Informazioni fisiche contenute nei termini χ_n .

E' noto come il termine EXAFS χ_2 contenga un gran numero d'informazioni strutturali deducibili semplicemente dallo spettro sperimentale. La semplicità dell'analisi del termine EXAFS è dovuta al fatto che esso è predominante su tutti gli altri segnali sulla maggior parte dello spettro d'assorbimento.

La sensibilità del segnale χ_2 riguardo ai parametri strutturali è evidente dalla formula I.20 dove si vedono comparire le distanze interatomiche R_j , la varianza di queste σ_j^2 e il numero di coordinazione N_j . Si deve però sottolineare che la varianza σ_j^2 non corrisponde al termine di Debye-Waller $\sigma_R^2 = \langle \sum_i u_{iR}^2 \rangle$ che si trova nelle esperienze di diffrazione (u_{iR} rappresenta lo spostamento dalla posizione di equilibrio nella direzione i dell'atomo posto in R). Nel caso dell'EXAFS si ha che $\sigma_j^2 = \langle [(\mathbf{u}_{Rj} - \mathbf{u}_Q) \cdot \mathbf{R}_j]^2 \rangle / R_j^2$ perciò in generale questo scarto quadratico medio relativo potrà assumere valori diversi in dipendenza dalla correlazione di moto degli atomi e quindi della loro distanza reciproca.

L'interesse che suscita l'EXAFS è dovuto alla sua sensibilità all'ordine a corto raggio; le altre tecniche spettroscopiche come la diffrazione di raggi X o di neutroni che forniscono analoghe informazioni richiedono infatti ordine a lunga distanza. Il terreno naturale per l'analisi EXAFS diventa perciò è quello dei sistemi disordinati come i materiali amorfi o i sistemi biologici. Il termine χ_2 si può estrarre da uno spettro sperimentale ricavando informazioni sia sulla disposizione statica degli atomi che sulla loro dinamica. Esso non può però dare un'informazione completa a causa della natura unidimensionale del processo di diffusione singola e perciò si può ottenere la sola funzione di distribuzione radiale $g_j(r)$. Si perde così l'informazione sugli angoli di legame e dall'analisi EXAFS risulta impossibile una ricostruzione tridimensionale della struttura atomica.

Recentemente, di pari passo con il progredire della teoria della diffusione multipla, è stata messa in luce la sensibilità dei termini di ordine superiore a 2 nella serie I.14 agli angoli di legame^(18,22-27,37). In tal modo si è evidenziato come la parte XANES dello spettro, dove generalmente si ha un forte contributo di diffusione multipla, possa dare informazioni non altrimenti ottenibili riguardo agli angoli di legame in sistemi complessi come ad esempio le proteine.

Ciò si mette in luce subito a livello teorico in quanto le grandezze misurabili a partire dagli spettri sperimentali $\chi_n(k)$ sono direttamente connesse con le funzioni di correlazione statiche di ordine n-esimo $g_n(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m)$ per un cluster di $m+1$ atomi. La quantità che in effetti si misura è infatti una media configurazionale sulle posizioni \mathbf{R}_j degli atomi rispetto al sito fotoassorbente 0:

$$\langle \chi^1(k) \rangle = 1 + \sum_n \int \prod_j d^3R_j g_n(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m) \chi_n^1(k, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m) \quad (\text{I.21})$$

Sino ad oggi l'analisi dati è stata concentrata sul termine dominante χ_2 , al quale sono applicabili semplici operazioni matematiche come ad es. la trasformata di Fourier per ottenere informazioni strutturali. Gli sforzi sono ora diretti da un lato ad una più accurata comprensione dello stesso termine EXAFS (analisi in onde sferiche) e dall'altro a riuscire ad estrarre dalle XANES, ricchissime di informazioni fisiche pur se difficili da interpretare, quelle indicazioni sugli angoli di legame e sulla struttura elettronica che altre tecniche non sono in grado di rivelare.

Alcune recenti pubblicazioni⁽³⁸⁻⁴²⁾ e anche l'analisi descritta in questa tesi⁽⁴⁰⁻⁴²⁾ mostrano come l'estrazione dei contributi di ordine superiore al secondo nella serie I.14 sia possibile (in particolare il termine χ_3) e come questi rappresentino in generale un contributo importante nelle XANES sensibile alla geometria dei cammini e perciò agli angoli di legame.

II-MISURE E CAMPIONI

Questo capitolo è dedicato alle misure sperimentali che sono state effettuate sui campioni di silicio cristallino ed amorfo analizzate in questa tesi.

Si tratta di misure di assorbimento di raggi X nell'intorno della soglia K del silicio che si estendono in un intervallo di energie 1800-2300 eV. La sorgente di fotoni scelta è stata naturalmente la radiazione di sincrotrone in quanto si può disporre di uno spettro continuo di energie di eccezionali caratteristiche di intensità e collimazione. Vi sono però pochi anelli d'accumulazione nel mondo che dispongono di stazioni sperimentali dedicate all'utilizzo della radiazione di sincrotrone nella regione d'interesse dei raggi X molli (vedi fig. II.1).

Le misure sperimentali sono state effettuate presso gli anelli di accumulazione SPEAR (Stanford) ed ACO (Orsay) che rispondono alle caratteristiche richieste. Nelle due stazioni sperimentali è possibile eseguire esperienze di assorbimento di tipo diverso: di "yield" elettronico a Stanford e misure in trasmissione ad Orsay (vedi par. II.3). I campioni misurati sono stati preparati perciò in funzione del tipo d'esperimento: films sottili per le misure in trasmissione e campioni "clivati" con superficie pulita (misure in ultra-alto vuoto) per le misure di yield.

Il capitolo si divide dunque in una introduzione alle stazioni sperimentali, una descrizione dei campioni utilizzati ed una discussione delle misure d'assorbimento del silicio.

II.1) Sorgenti ed apparecchiature.

Radiazione di sincrotrone.

La spettroscopia di assorbimento di raggi X, EXAFS e XANES, è diventata una tecnica semplice e veloce con il grande sviluppo che ha avuto la disponibilità di

sorgenti di radiazione di sincrotrone. In effetti l'interesse stesso che rivestono queste tecniche è in parte legato alla semplicità dell'acquisizione dei dati nelle moderne linee dedicate nella maggior parte degli anelli d'accumulazione del mondo.

Infatti la radiazione di sincrotrone ha tipicamente un'intensità di alcune volte superiore alle sorgenti convenzionali (tubi a raggi X), è estremamente collimata e dispone di una distribuzione continua in energia dei fotoni. In tal modo il tempo di misura di uno spettro d'assorbimento è passato dall'ordine di grandezza di una settimana a quello di alcuni minuti. L'aumentata intensità ha reso possibili misure su campioni estremamente diluiti altrimenti impensabili e recentemente sono state usate nuove tecniche (EXAFS dispersivo) che consentono di ottenere spettri d'assorbimento in tempi dell'ordine della frazione di secondo.

Descrizioni del fenomeno della radiazione di sincrotrone, irraggiamento da

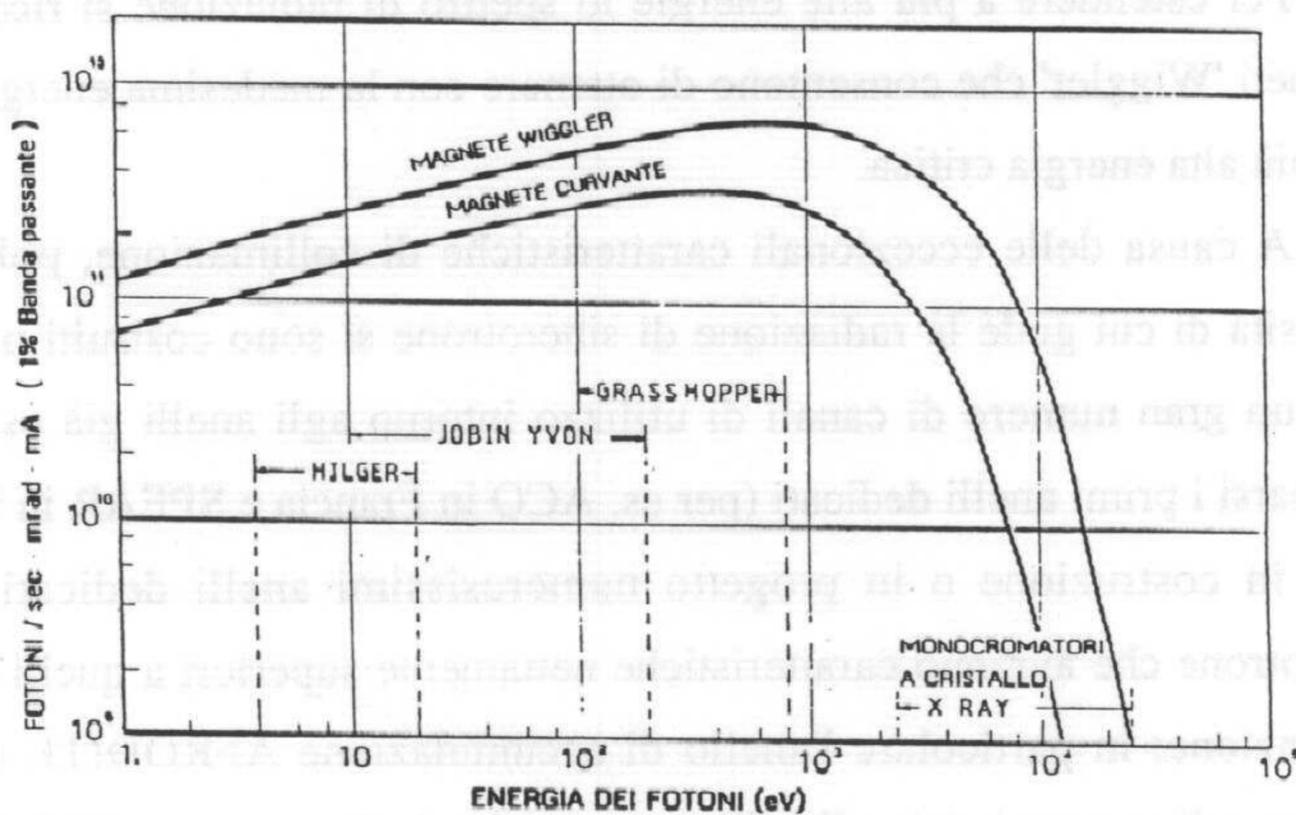


Fig. II.1

Spettro della radiazione emessa da un magnete curvo di Adone e dal magnete wiggler: sono anche individuate le regioni spettrali in cui operano i vari monocromatori (tratto da 'Notiziario INFN', vol.2, 1986).

cariche in moto ultrarelativistico, si trovano su qualsiasi testo (vedi per es. il libro di Jackson⁽⁴³⁾). La radiazione dovuta alla componente normale dell'accelerazione è in questo caso dominante ed è emessa tangenzialmente alla velocità in un ristretto cono di apertura angolare $1/\gamma$ (per energie dei fotoni irradiati vicine ad una certa energia critica E_c).

Lo spettro in frequenza della radiazione emessa è mostrato in fig. II.1 nel caso dell'anello di accumulazione ADONE in funzione presso i laboratori nazionali di Frascati (LNF). Lo spettro d'intensità è piuttosto piatto per tutte le energie fino circa all'energia critica E_c , oltre la quale si ha una diminuzione monotona dell'intensità emessa. L'energia critica è semplicemente legata all'energia E posseduta dagli elettroni accumulati nell'anello ed al raggio di curvatura R del magnete sul quale si osserva la radiazione: $E_c(\text{KeV})=2.22 E^3(\text{GeV})/R(\text{m})$.

Per estendere a più alte energie lo spettro di radiazione si ricorre all'uso di magneti 'Wiggler' che consentono di ottenere con la medesima energia accumulata una più alta energia critica.

A causa delle eccezionali caratteristiche di collimazione, polarizzazione e intensità di cui gode la radiazione di sincrotrone si sono costruiti negli ultimi 10 anni un gran numero di canali di utilizzo intorno agli anelli già esistenti e sono comparsi i primi anelli dedicati (per es. ACO in Francia e SPEAR in U.S.A.). Sono oggi in costruzione o in progetto numerosissimi anelli dedicati alla luce di sincrotrone che avranno caratteristiche nettamente superiori a quelli odiernamente in funzione; in particolare l'anello di accumulazione AFRODITE (Trieste), con eccezionali caratteristiche di brillantezza, andrà ad affiancare ADONE che è finora l'unica sorgente italiana di radiazione di sincrotrone.

Stazioni sperimentali di acquisizione dei dati.

La radiazione di sincrotrone è adatta per usi spettroscopici in un vastissimo

intervallo di energie che parte dall'infrarosso fino ai raggi X duri (0.1 eV-50 KeV). La necessità di disporre di fasci monoenergetici di fotoni ha portato allo sviluppo di monocromatori che risultano idonei in particolari intervalli di energia.

Le misure analizzate si riferiscono alla soglia K del silicio, cioè ad energie situate nell'intervallo 1.8-2.3 KeV (soglia K: $E_T \approx 1840$ eV). Questo è proprio l'intervallo di energie mancante nei monocromatori delle linee a raggi X esistenti a Frascati (vedi fig. II.1). Per questo motivo sono stati analizzati spettri raccolti in due linee d'acquisizione, una presso l'anello d'accumulazione SPEAR dei laboratori SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory) e l'altra presso ACO del LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique, Orsay).

In ambedue le linee vi è la possibilità di usare un monocromatore a cristallo doppio di InSb tagliato lungo i piani (111) (vedi fig. II.2).

Questo cristallo, grazie alla spaziatura del reticolo, consente di ottenere per riflessione di Bragg dai piani cristallini un fascio monocromatico in uscita di energia variabile tra i 700 e i 7000 eV a seconda delle caratteristiche della linea presa in esame⁽⁴⁴⁾.

Il monocromatore Jumbo presso SSRL può coprire l'intervallo di energie 800-4500 eV grazie alla possibilità di cambiare "in situ" il cristallo usato. La linea d'acquisizione presso ACO è equipaggiata con un doppio cristallo sostituibile ed è in grado di coprire l'intervallo di energie 700-2500 eV.

Il tipo di esperienze che sono state eseguite nei due laboratori è diverso: a Stanford si sono effettuate esperienze di "yield" (conteggio degli elettroni fotoemessi in un dato intervallo di energie) mentre a Orsay sono state effettuate esperienze di assorbimento per trasmissione.

La linea in cui è inserito il monocromatore Jumbo⁽⁴⁵⁾ (vedi lo schema di fig.II.3) contiene uno specchio toroidale ad altissima riflettività che focalizza la radiazione che passa attraverso il monocromatore fino al campione in esame. Tutto

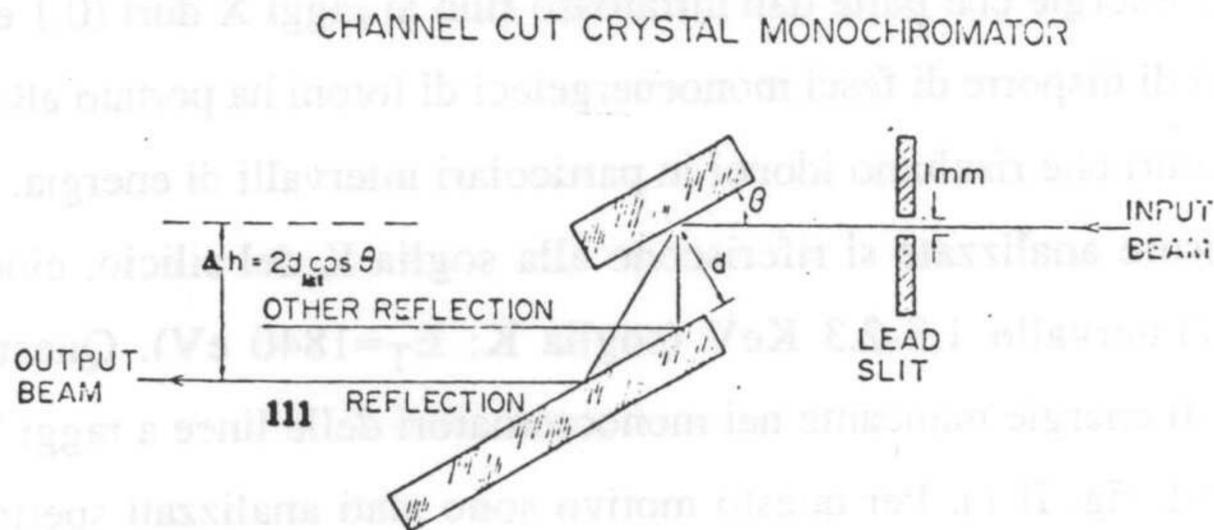


Fig.II.2

Descrizione schematica del monocromatore a cristallo doppio con taglio "a canale"(channel cut).

il sistema è posto in ultra-alto vuoto in connessione diretta con l'anello d'accumulazione in quanto la presenza dell'aria attenuerebbe la radiazione incidente a queste energie.

La radiazione monocromatica attraversa una retina di nickel che è posta a 45° rispetto al fascio incidente e della quale viene registrata l'emissione totale di elettroni che è proporzionale all'intensità I_0 del fascio. La radiazione raggiunge la camera di misura dove vi è il campione, manovrabile tramite un manipolatore, e un CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) a doppio passo che registra l'intensità degli elettroni fotoemessi dal campione ad una data energia.

L'anello di accumulazione ACO presso il quale sono state eseguite altre misure su campioni di silicio è sostanzialmente diverso da SPEAR, che è un grosso anello con energia accumulabile di 4 GeV ($E_c=11.2$ KeV), in quanto è una macchina di bassa energia $E=0.55$ GeV ed energia critica $E_c=333$ eV^(8,46). In essa possono però circolare alte correnti ($I \approx 600$ mA da paragonare con i 100 mA di ADONE) con tempi di decadimento di oltre 10 ore. Lo spettro di fotoni risultante da questo tipo di

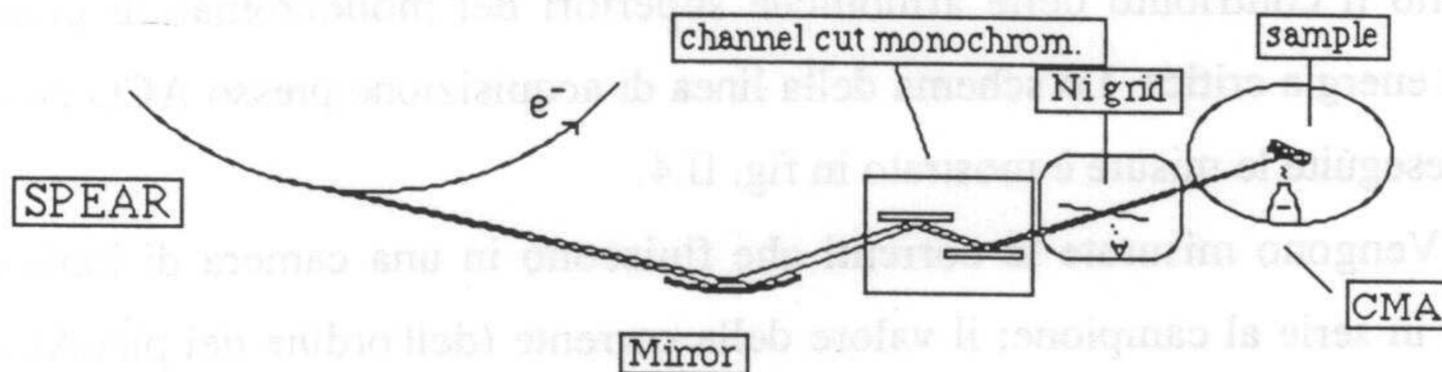


Fig. II.3

Disegno schematico della linea (Stanford, California) dove è inserito il monocromatore Jumbo adatto per misure nella regione utile dei raggi X per la soglia K del silicio.

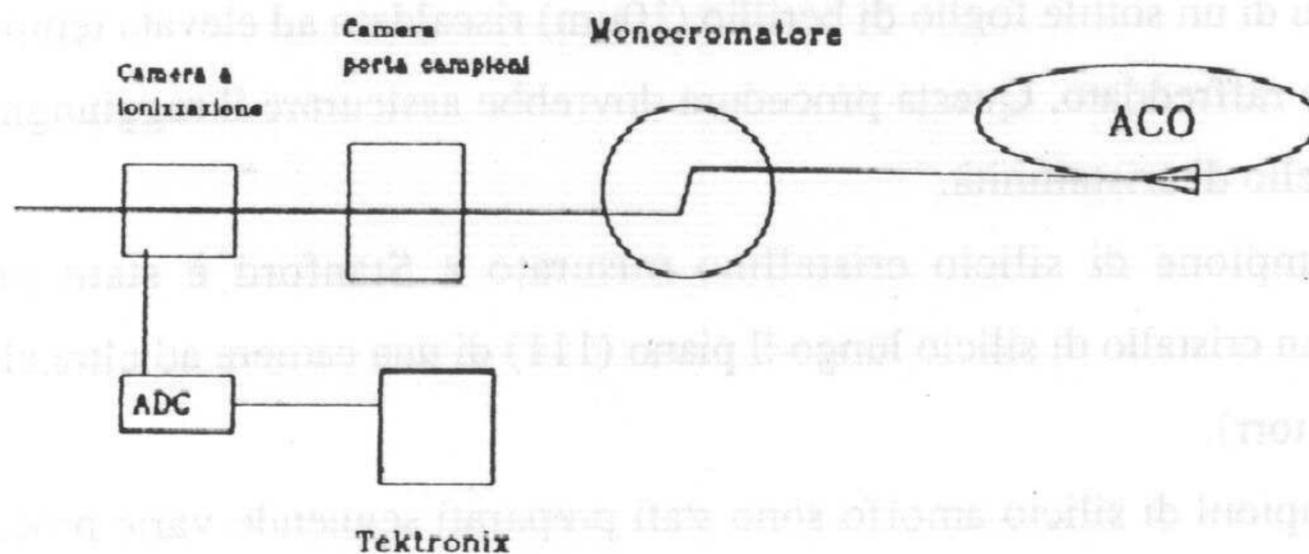


Fig. II. 4.

Descrizione schematica della stazione sperimentale presso ACO⁽⁵²⁾(Orsay,Francia).

macchina è adatto allo studio delle soglie K degli elementi del II periodo, essendo minimo il contributo delle armoniche superiori del monocromatore grazie alla bassa energia critica. Lo schema della linea di acquisizione presso ACO dove sono state eseguite le misure è mostrato in fig. II.4.

Vengono misurate le correnti che fluiscono in una camera di ionizzazione posta in serie al campione; il valore della corrente (dell'ordine dei picoAmpère) è proporzionale al flusso di fotoni che attraversa la camera stessa. Il difetto principale della linea è quello di non consentire misure contemporanee del flusso incidente I_0 e di quello trasmesso I_1 costringendo a ripetute misure della I_0 in assenza di campione.

II.2) Campioni utilizzati.

Le misure di assorbimento da silicio cristallino sono state effettuate su due tipi di campioni diversamente preparati. I campioni misurati ad Orsay sono adatti per l'uso in trasmissione e consistono in una evaporazione di silicio (di spessore circa $2.5 \mu\text{m}$) su di un sottile foglio di berillio ($10\mu\text{m}$) riscaldato ad elevata temperatura e lentamente raffreddato. Questa procedura dovrebbe assicurare il raggiungimento di un alto livello di cristallinità.

Il campione di silicio cristallino misurato a Stanford è stato preparato tagliando un cristallo di silicio lungo il piano (111) di una camera ad ultra alto vuoto ($P < 10^{-10}$ torr).

I campioni di silicio amorfo sono stati preparati seguendo varie procedure. Il campione misurato a Stanford è il risultato di una evaporazione di silicio per bombardamento elettronico depositato su di un substrato di germanio mantenuto a temperatura ambiente. Lo spessore della deposizione è risultato essere maggiore di 200 \AA . Con questo metodo si ottiene un campione con massimo grado di disordine

anche se probabilmente con scarso grado di omogeneità.

Presso ACO si sono misurati anche altri campioni di silicio amorfo, preparati diversamente e adatti per le misure in trasmissione⁽⁴⁷⁾.

La caratteristica principale di questi campioni è di presentare livelli differenti di disordine. Il silicio amorfo è stato ottenuto per bombardamento ionico (con ioni di argon) su silicio policristallino. L'apparato è descritto in fig. II.5.

Un fascio di ioni monoenergetici di argon incide su di un campione di silicio policristallino dalla superficie del quale vengono eiettati atomi di silicio con una certa distribuzione di energia. In questo caso gli atomi posseggono un'energia cinetica maggiore rispetto al caso del bombardamento elettronico usato nella preparazione del campione misurato a Stanford. Un substrato (in questo caso di berillio) opportunamente posizionato raccoglie tali atomi che formano così uno strato sottile.

Tale tecnica si chiama "sputtering" e si distingue generalmente da quella di evaporazione in quanto gli atomi eiettati non sono in equilibrio termico con il campione. La temperatura alla quale è mantenuto il substrato è una caratteristica essenziale della tecnica in quanto determina cambiamenti strutturali nel campione risultante. Così sono stati preparati alcuni campioni con differenti temperature del substrato (da temperatura ambiente a 400 °C) ed un altro bombardato con ioni argon durante la deposizione da un secondo cannone ionico.

L'aumento della temperatura del substrato favorisce un processo di sistemazione degli atomi che in generale tende verso l'ordinamento. Ciò è stato verificato a partire da misure di trasmittanza nella regione del visibile e dell'infrarosso che sondano l'estensione degli stati localizzati all'interno della 'gap' di energia. Queste misure suggeriscono che campioni di silicio amorfo diversamente preparati possono possedere un diverso grado di disordine strutturale.

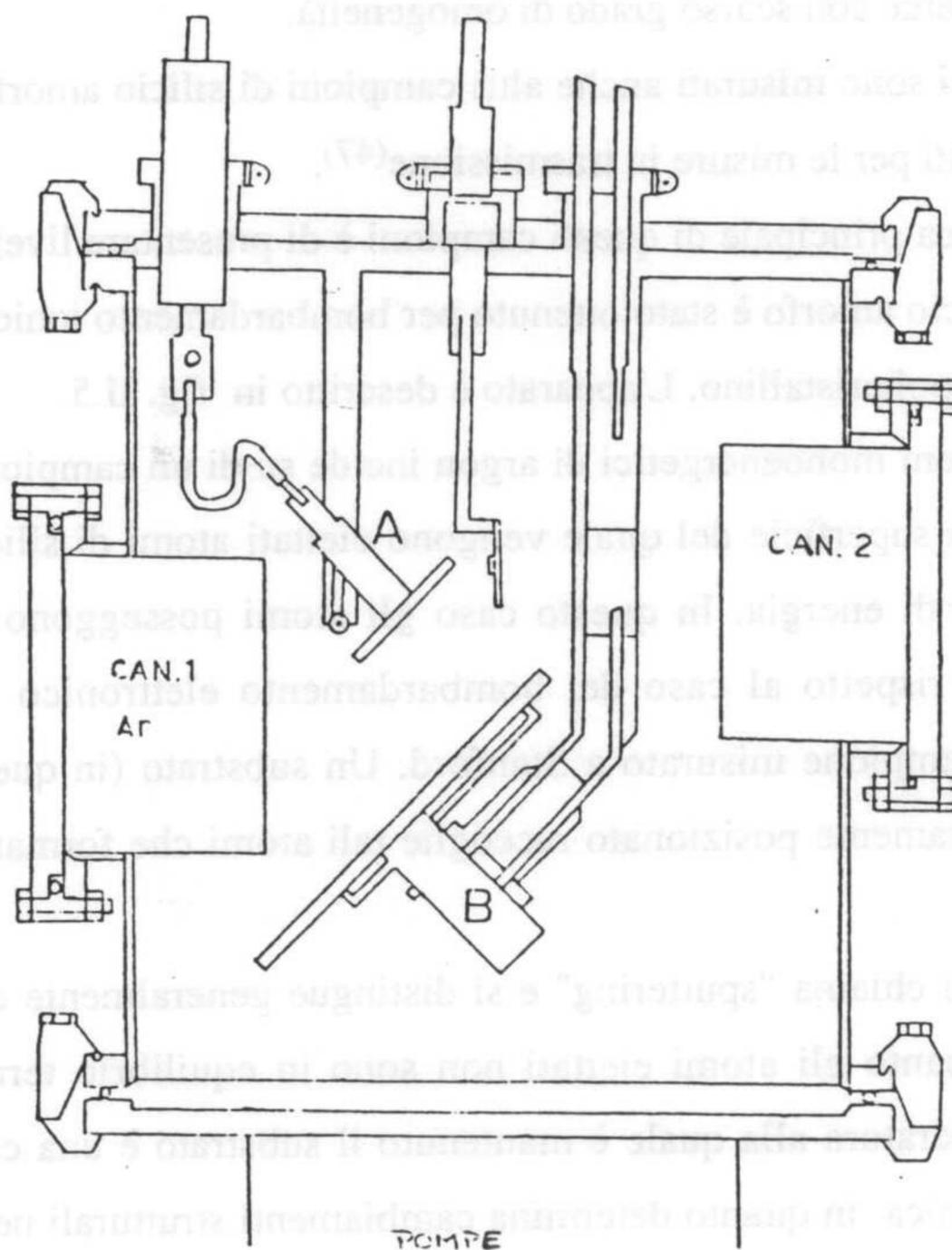


Fig. II.5.

L'apparato per la deposizione di strati sottili di silicio amorfo (47).

II.3) Spettri d'assorbimento del silicio.

E' noto che le misure eseguite in trasmissione attraverso il campione sono semplicemente legate al coefficiente d'assorbimento del materiale in esame: $\alpha=(1/d)[\ln(I_0/I_1)]$ dove d è lo spessore del campione.

Più complesso è invece mettere in relazione gli spettri ricavati da fotoemissione con il coefficiente di assorbimento.

La tecnica utilizzata nel nostro caso ai laboratori SSRL di Stanford è quella di registrare il numero di elettroni fotoemessi nell'intorno di una certa linea "Auger" (vedi per esempio rif.48 e letteratura in esso citata).

E' facile mostrare con un semplice ragionamento come in questo caso la corrente Auger ricavata $Y_A(E)$ sia proporzionale al coefficiente di assorbimento. Il processo Auger è uno dei fenomeni che contribuiscono al tempo di vita finito dello stato eccitato di buca (vedi anche cap. III). Esso nasce dall'interazione coulombiana tra la buca e gli elettroni situati su stati atomici (emissione KLL ad es.) o in banda di valenza (emissione LVV ad es.). Ne risulta una diseccitazione con emissione contemporanea di un altro elettrone (detto "Auger") che possiede energia fissata E_A caratteristica dell'atomo e completamente indipendente dall'energia del fotone che ha provocato la buca (vedi ad es. fig. II.6). Perciò i processi di emissione Auger e di assorbimento sono del tutto indipendenti e la corrente Auger risulta essere il semplice prodotto del coefficiente di assorbimento atomico e di una costante proporzionale alla probabilità di diseccitazione Auger:

$$Y_A(E) = \alpha(E) f_A(E)$$

Perciò in linea di principio il segnale oscillante estraibile dalla corrente Auger è identico a quello proveniente da una misura in trasmissione. Si hanno del resto prove sperimentali^(48,49) di questa affermazione e le tecniche di spettroscopia fotoelettronica Auger si sono ormai affermate per quanto concerne l'acquisizione di spettri d'assorbimento. Altre tecniche di misura che coinvolgono elettroni fotoemessi direttamente da livelli profondi o della banda di valenza (fig. II.6) contengono invece una dipendenza supplementare dall'energia (in generale debole) che proviene dagli effetti anelastici e dalla propagazione attraverso la superficie e che va a modificare leggermente le ampiezze delle oscillazioni EXAFS e XANES.

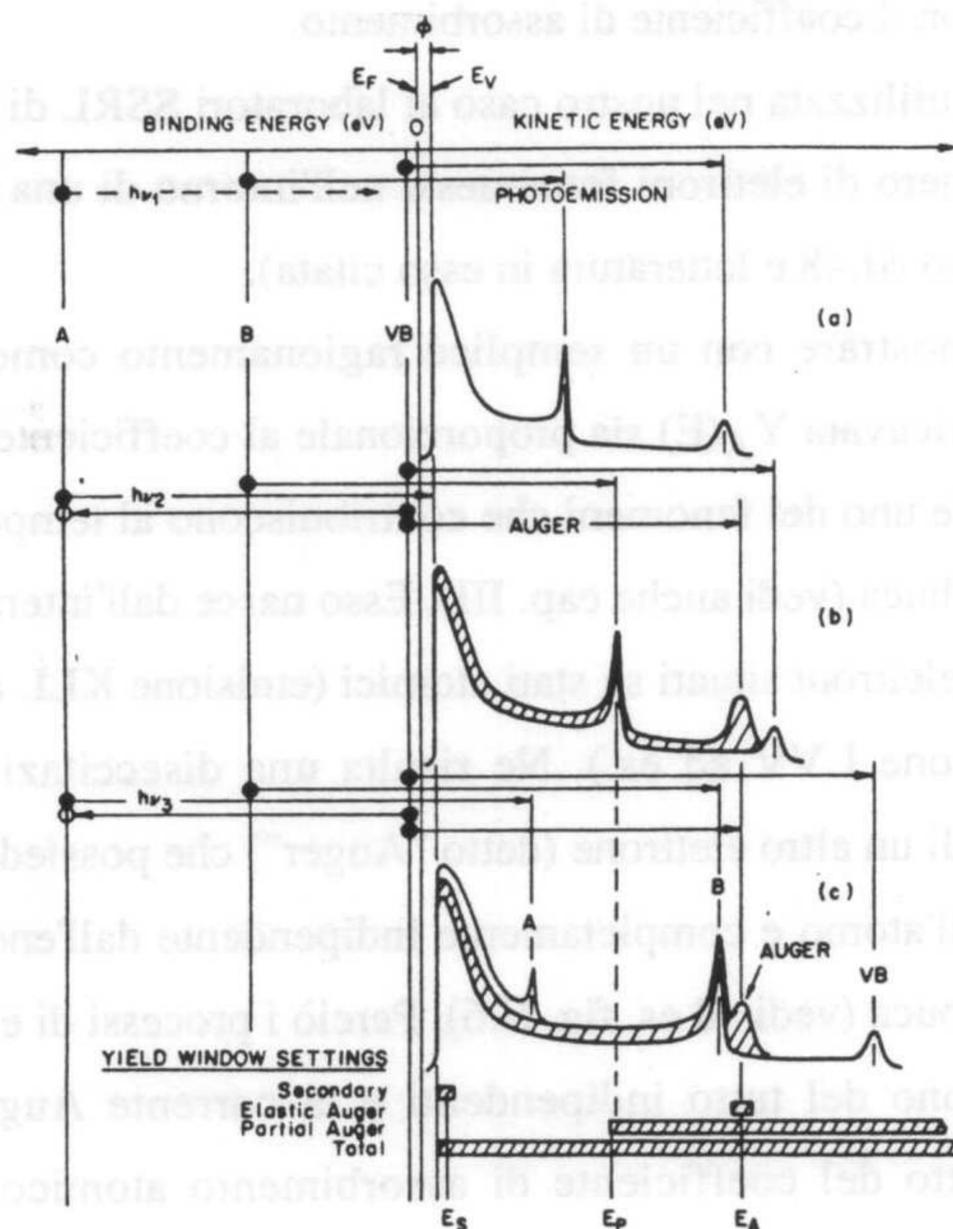


Fig. II.6

Diagramma dei livelli di energia e spettri schematizzati di fotoemissione per: a) $h\nu$ minore della soglia di eccitazione del livello profondo A; b) $h\nu$ appena superiore all'energia necessaria per l'assorbimento dal livello A ma sotto la soglia di fotoemissione; c) $h\nu$ molto superiore al livello di soglia. Sono indicati i contributi allo spettro di fotoemissione da parte degli elettroni Auger la cui riga di emissione principale è ad energia fissata. Si osservano in tutto lo spettro contributi dovuti agli elettroni che hanno subito processi anelastici.

II-Misure e campioni

Nel caso del silicio si ha un'emissione di elettroni Auger a 1610 eV (emissione KLL) dovuta ai complessi processi di riarrangiamento elettronico che avvengono in presenza di una buca nello stato $1s$. Si è scelto di operare in "elastic Auger yield" relativamente alla riga KLL con una finestra di circa 22 eV di ampiezza.

Si noti che l'energia degli elettroni della riga KLL è tale che la profondità di fuga (proporzionale al cammino libero medio del fotoelettrone nel materiale, vedi cap.III) risulta essere dell'ordine di $50 \text{ \AA}^{(40,41,50)}$. In questo modo si può essere sicuri che il segnale risultante sia relativo al volume del campione in esame e che contenga tutte le caratteristiche desiderate di ordine a lungo raggio.

Il coefficiente di assorbimento è stato ottenuto (a meno di una costante di proporzionalità) normalizzando la corrente Auger $Y_A(E)$ così registrata al valore di flusso incidente di fotoni ottenuto tramite il conteggio degli elettroni fotoemessi $Y_{TY}(E)$ da una retina di nickel.

Differenze di taratura dei monocromatori hanno portato a diversità nella scala delle energie tra gli spettri registrati a Stanford e quelli registrati ad Orsay. Le scale sono state allineate ponendo il primo massimo della derivata del coefficiente di assorbimento (corrispondente alla soglia) al valore $E_T=1839 \text{ eV}$ ottenuto a Stanford e traslando lo spettro di conseguenza.

In fig. II.7 sono mostrati gli spettri così come si registrano sulla linea d'acquisizione di dati presso ACO. La curva tratteggiata in alto è il segnale I_0 così come si rileva dalla camera di ionizzazione in assenza di campione; tale spettro è stato mediato su alcune misure registrate prima e dopo l'inserimento del campione.

La seconda curva di fig. II.7 mostra l'andamento della corrente I_1 in presenza dell'assorbimento dovuto ad un campione di silicio cristallino.

In fig. II.8 sono mostrati alcuni tra gli spettri d'assorbimento registrati su diversi campioni di silicio amorfo e cristallino nelle due diverse linee di acquisizione dei dati.

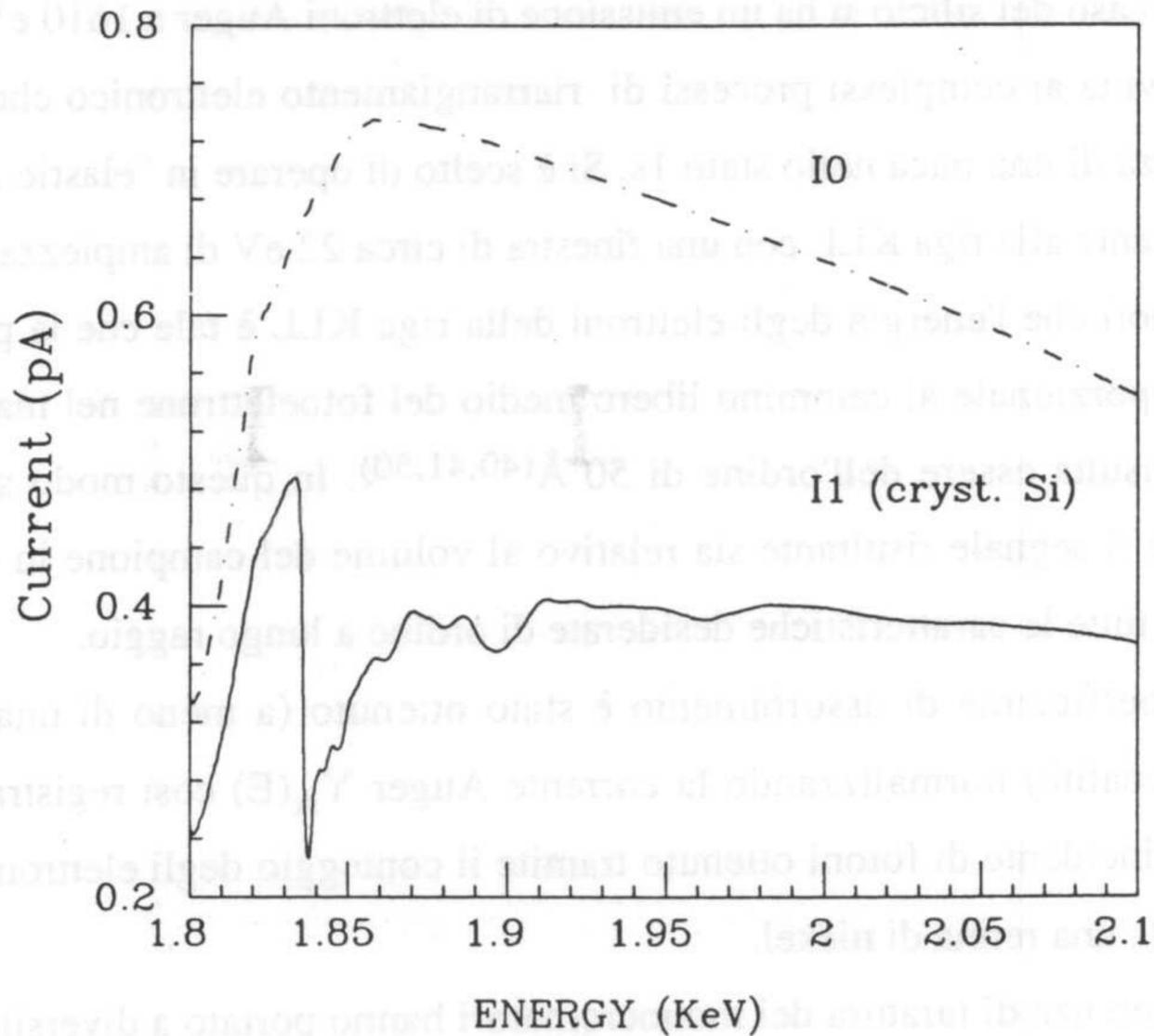


Fig. II.7

Correnti registrate dalla camera di ionizzazione in assenza di campione (I_0) ed in presenza di un campione di silicio cristallino (I_1). I valori riportati sono una media di varie misure eseguite successivamente.

Tutti gli spettri sono stati normalizzati ad un'intensità fissata arbitrariamente in modo da avere un'ampiezza paragonabile. La procedura di normalizzazione scelta (descritta nel cap. IV) risulta insensibile alle strutture vicino alla soglia che sono molto diverse tra i campioni di silicio cristallino e quelli di silicio amorfo.

Si può notare come tutte le strutture presenti nello spettro di silicio cristallino ricavato da misure di trasmissione siano più deboli di quelle caratteristiche dello spettro di fotoemissione Auger. Ciò può essere dovuto sostanzialmente a due fattori:

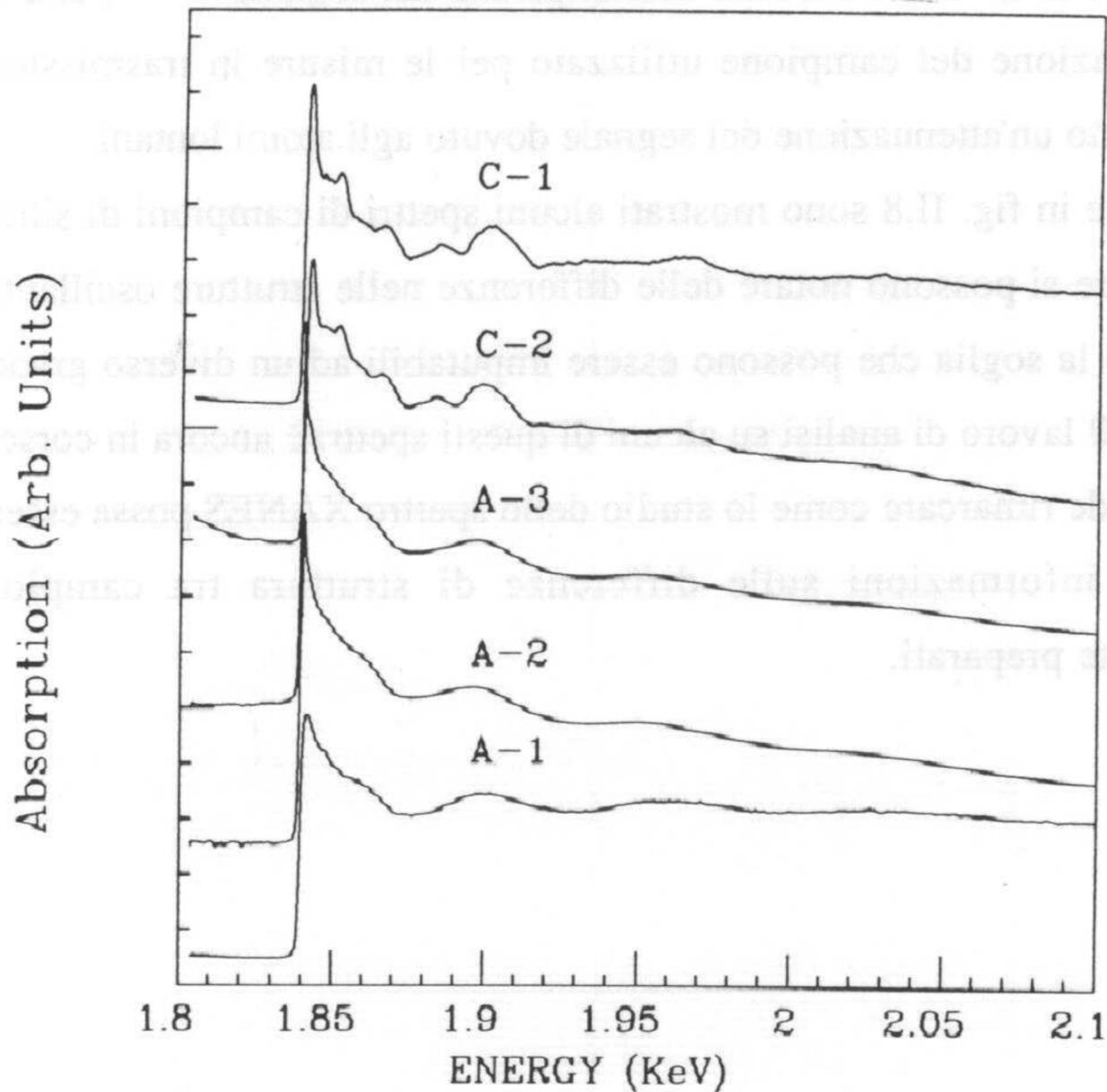
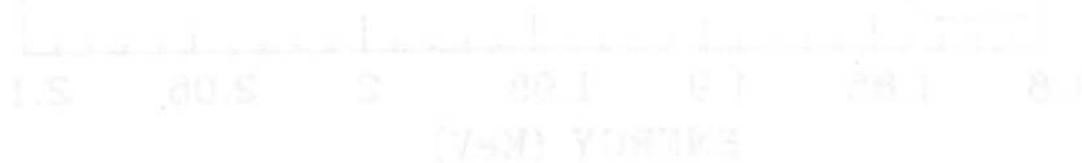


Fig. II.8

Spettri d'assorbimento ricavati da misure sul silicio. C-1 proviene dalla misura effettuata in "elastic Auger yield" sul silicio cristallino, C-2 da quella in trasmissione su di un campione ricristallizzato. Gli spettri contrassegnati con la A provengono da campioni di silicio amorfo: A-1 proviene da una misura in "elastic Auger yield" su di un campione proveniente da un'evaporazione di silicio per bombardamento elettronico e substrato mantenuto a temperatura ambiente; A-2 e A-3 provengono da misure effettuate in trasmissione su campioni trattati per sputtering con ioni di argon mantenendo i substrati rispettivamente a temperatura ambiente ed a 400°C.

il cosiddetto "effetto spessore" che, in presenza di disomogeneità nello spessore del campione porta ad una riduzione dell'ampiezza del segnale^(51,52); una incompleta ricristallizzazione del campione utilizzato per le misure in trasmissione, che ha come risultato un'attenuazione del segnale dovuto agli atomi lontani.

Sempre in fig. II.8 sono mostrati alcuni spettri di campioni di silicio amorfo. In particolare si possono notare delle differenze nelle strutture oscillanti nei primi 30 eV dopo la soglia che possono essere imputabili ad un diverso grado di ordine strutturale. Il lavoro di analisi su alcuni di questi spettri è ancora in corso ma è utile in questa sede rimarcare come lo studio dello spettro XANES possa essere in grado di fornire informazioni sulle differenze di struttura tra campioni amorfi diversamente preparati.



III-CALCOLO DELLO SPETTRO XANES DEL SILICIO

Solitamente l'analisi dei dati che si effettua sugli spettri EXAFS consiste nel ricavare alcuni parametri strutturali caratteristici del campione in esame, come ad esempio distanze interatomiche e numeri di coordinazione, a partire dal confronto con spettri sperimentali o simulazioni teoriche usati come modello.

L'analisi dei dati EXAFS e XANES presentata in questa tesi parte con obiettivi diversi. Lo stato attuale della teoria della diffusione multipla consente il confronto diretto tra uno spettro calcolato "ab initio" e il segnale $\chi_{\text{exp}}(k)$ dedotto dalle misure sperimentali. L'analisi dei dati alla luce di questo confronto può fornire informazioni sullo stato attuale della teoria e sul ruolo di fenomeni fisici quali diffusione multipla, urti anelastici del fotoelettrone e disordine termico.

In questo capitolo presentiamo la procedura di calcolo della parte oscillante $\chi_{\text{exp}}(k)$ dello spettro d'assorbimento del silicio a partire dalla valutazione di tutti i parametri necessari al compimento della simulazione. Sono stati calcolati i primi due termini, $\chi_2(k)$ e $\chi_3(k)$, che contribuiscono allo spettro $\chi_{\text{exp}}(k) = \sum_n \chi_n(k)$. Il termine di diffusione singola χ_2 è stato calcolato tramite i contributi dovuti a sette shells di atomi intorno al fotoassorbitore. Il contributo complessivo di duplice diffusione χ_3 è stato anch'esso suddiviso in segnali dovuti a classi di cammini "prototipici".

Gli effetti di attenuazione dovuti agli urti anelastici del fotoelettrone nello stato finale sono stati calcolati considerando il cammino libero medio del fotoelettrone estratto da esperienze di fotoemissione. E' stata considerata anche l'attenuazione dovuta al tempo di vita medio dello stato eccitato di buca ed agli effetti di agitazione termica.

Il risultato finale del calcolo dei termini $\chi_2(k)$ e $\chi_3(k)$ eseguite in base alle formule I.20 ed I.17 sarà riportato nel capitolo IV dove è presentata l'analisi degli

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

spettri sperimentali per confronto con le simulazioni teoriche.

III.1) Calcolo del potenziale e dei phase shifts.

La simulazione teorica della parte oscillante $\chi_{\text{exp}}(k)$ dello spettro d'assorbimento di raggi X vicino alla soglia K del silicio è stata effettuata grazie all'uso di due diversi programmi. Uno di questi (programma EXAFS) è stato messo a punto ai laboratori di Daresbury in Inghilterra mentre l'altro (programma CONTINUUM) è in funzione presso i laboratori nazionali di Frascati (LNF).

Il programma inglese gira sul calcolatore UNIVAC del centro interfacoltà ed è capace di calcolare 'ab initio' il solo contributo χ_2 in onde sferiche allo spettro d'assorbimento. Il programma CONTINUUM gira sul VAX 8600 dei LNF e può simulare la sezione d'urto totale sulla base dell'inversione diretta della matrice $(I-T_a G)^{-1}$ e i contributi fino al quinto termine dello sviluppo in serie (vedi cap.I). Può inoltre calcolare il contributo atomico α_0 al coefficiente di assorbimento.

Sia il programma EXAFS che il CONTINUUM necessitano di un ingresso di dati proveniente da alcuni sottoprogrammi posti "in cascata" l'uno rispetto all'altro.

Ambedue i programmi lavorano nell'ambito del formalismo della teoria della diffusione perciò nel calcolo numerico è necessario considerare un cluster di atomi di dimensione finita. Anche nel caso di materiali cristallini purchè si scelga in modo appropriato la dimensione del cluster questa non è una seria limitazione in quanto effetti anelastici e risoluzione sperimentale attenuano fortemente il segnale proveniente dagli atomi lontani (tipicamente 5-6 Å di distanza dal fotoassorbitore in dipendenza dal tipo di atomo considerato). Effetti dovuti all'ordine a lungo raggio, ritrovabili nell'ambito di un conto numerico di teoria delle bande si possono trovare nei primi 5-10 eV sopra la soglia.

Per il calcolo dei phase shifts e anche per il conto dell'elemento di matrice

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

presente nella formula finale è necessario conoscere la forma del potenziale nel cluster in esame.

La forma dei potenziali si determina nell'ambito dell'approssimazione di muffin-tin usando la cosiddetta prescrizione di Mattheiss che consiste sostanzialmente nel seguire i seguenti passi:

- 1) Le densità di carica degli atomi isolati sono ottenute a partire da calcoli autoconsistenti del tipo Hartree-Fock.
- 2) Le densità di carica atomiche sono poste in ogni sito del cluster in esame e la sovrapposizione di queste è mediata sfericamente intorno ad ogni sito del quale è necessario conoscere il potenziale.
- 3) Considerando questa densità di carica sferica si risolve l'eq. di Poisson all'interno di ogni sfera di muffin-tin centrata sui siti atomici ottenendo così il potenziale coulombiano mentre la parte di potenziale di scambio si tratta usando l'approssimazione statistica X_α di Slater.

L'uso dell'approssimazione di muffin-tin consente di riconoscere due zone fondamentali nel volume occupato dal cluster: la zona interatomica in cui si suppone di avere un potenziale costante e le zone atomiche in cui vi sono potenziali sfericamente simmetrici.

Le funzioni d'onda atomiche calcolate in approssimazione di Hartree-Fock si trovano tabulate nel libro di Clementi e Roetti⁽⁵³⁾ e sono proposte come coefficienti di combinazioni lineari di opportune funzioni di base. Le densità di carica atomiche vengono costruite attraverso le funzioni atomiche Ψ_{nl} tramite l'espressione:

$$\rho_j(r) = \sum_i d_{ij} |\Psi_{jnl}|^2$$

dove i numerava i livelli atomici pieni e j numerava gli atomi mentre d_{ij} è la degenerazione del livello i -esimo.

Per la sovrapposizione delle $\rho_j(r)$ è necessario conoscere le posizioni di tutti gli atomi facenti parte del cluster scelto; nel calcolo con il programma EXAFS sono

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

state considerate le posizioni di 87 atomi di silicio (7 'shells' di atomi più il fotoassorbitore) mentre per il calcolo con il CONTINUUM è stato considerato un cluster di 29 atomi (3 shells) in quanto l'inversione della matrice risulta già così dispendiosa di tempo di calcolo.

Per il contributo χ_2 allo spettro risulta importante suddividere gli atomi in shells di eguale distanza dal centro fotoassorbitore: in tab. III.1 sono mostrate le distanze ed i numeri di coordinazione per le prime 8 shells del silicio.

Si noti che in generale all'aumentare della distanza R_j decresce l'importanza del contributo dovuto all'atomo diffusore in tutti i termini χ_n purchè si consideri la degenerazione del contributo che è legata al numero di coordinazione N_j .

L'equazione di Poisson contenente la sovrapposizione delle densità di carica atomiche mediate sfericamente su ciascun sito viene risolta all'interno di ogni sfera di muffin-tin consentendo la scrittura della parte coulombiana di potenziale $V_c(\mathbf{r})$.

Tab. III.1

Distanze R_j e numeri di coordinazione N_j per il silicio cristallino.

N.Shell Distanza di shell(Å) Numero di coordinazione

I	2.352	4
II	3.840	12
III	4.503	12
IV	5.431	6
V	5.918	12
VI	6.652	24
VII	7.055	16
VIII	7.681	12

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

Il potenziale totale sperimentato dal fotoelettrone nelle regioni atomiche si ottiene aggiungendo un contributo di scambio che viene valutato a partire dalla densità di carica nell'ambito dell'approssimazione X_α (54):

$$V_j(r) = V_{jc}(r) + V_{jX_\alpha}(r) = V_{jc}(r) - 6\alpha[3\rho_j(r)/8\pi]^{1/3}$$

Il parametro α assume valori diversi a seconda dell'atomo preso in esame ed è positivo in quanto il potenziale coulombiano (in cui si comprendono le cariche dei nuclei e degli elettroni) sovrastima la repulsione elettrostatica tra elettroni trascurando l'interazione spin-spin. Si usano generalmente i valori calcolati da Schwarz per atomi leggeri (55) che mostrano un andamento monotono decrescente al crescere del n.a. Z. Per il silicio tale valore è $\alpha_{Si} = 0.727$. In ogni modo il risultato finale sembra dipendere debolmente dal valore di questo parametro come abbiamo verificato variandone i valori nell'ambito 0.7-1.

Il potenziale viene calcolato per tutti gli atomi considerati nel cluster e anche per l'atomo fotoassorbitore che nello stato finale è in uno stato eccitato con una buca nel livello 1s (caso della soglia K). Per l'atomo fotoeccitato si usa l'approssimazione Z+1 che consiste nell'assumere come funzioni d'onda quelle dell'atomo di n.a. immediatamente conseguente e calcolare le densità di carica togliendo un elettrone nello stato 1s.

Nella zona interatomica viene eseguita una media sul volume interstiziale ω_I che dà come risultato un potenziale costante

$$V_I(r) = (1/\omega_I) \int_{\omega_I} V(r) d^3r$$

L'approssimazione di muffin-tin sarà tanto migliore quanto più si può restringere la zona interstiziale di volume ω_I , dove l'errore sulla determinazione del potenziale è maggiore.

Si è comunque verificato che purchè si tenda a minimizzare questo volume, nel caso del silicio il risultato finale è abbastanza insensibile alla scelta dei raggi di

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

muffin-tin. In particolare con il programma CONTINUUM, dove è consentito sovrapporre formalmente i raggi di muffin-tin, si ottengono risultati analoghi a quelli del programma EXAFS inglese in cui la sovrapposizione non è consentita.

Il problema della sovrapposizione nasce dall'esigenza di superare i limiti di questo metodo nel caso di strutture aperte e legami covalenti, come è nel silicio, dove lo spazio interstiziale è grande e quindi l'errore sul potenziale è più elevato. Il raggio di muffin-tin scelto per effettuare il calcolo con il programma CONTINUUM produce una sovrapposizione di circa il 15% delle sfere mentre quello usato nel programma EXAFS consente il massimo impacchettamento senza sovrapposizione.

Noto il potenziale, metodi numerici consentono di ottenere, risolvendo l'equazione di Schrödinger, la funzione d'onda radiale all'interno delle sfere di muffin-tin.

Questa viene saldata con continuità della derivata alla soluzione in presenza del potenziale interstiziale costante andando così a definire la matrice di scattering t_j^1 e quindi i coefficienti $B_j^L(L')$ tramite le equazioni viste nel paragrafo I.3 . In tal modo si calcolano i phase shifts relativi ai diversi atomi del cluster che vanno a modificare l'elemento di matrice presente nella sezione d'urto.

Nel caso del programma EXAFS il calcolo delle fasi si esegue separatamente dal conto finale sfruttando un formalismo leggermente diverso⁽¹⁵⁾, ma equivalente, da quello descritto nel cap. I. Il programma CONTINUUM ha come uscita fasi e sezione d'urto complessiva calcolata tramite l'inversione diretta della matrice $(I-T_a G)^{-1}$ descritta nel cap. I. Si può inoltre ottenere come uscita il calcolo teorico dei primi termini della serie I.14.

La presenza di fenomeni anelastici e del disordine termico ha reso però conveniente lo sviluppo di una serie di programmi "dedicati" adatti a calcolare i vari termini dello sviluppo in serie a partire dalla struttura geometrica e dai phase

shifts.

III.2) Calcolo dei termini χ_2 e χ_3 .

Il programma EXAFS genera il solo contributo χ_2 in onde sferiche e necessita di opportuni ingressi: i phase shifts dei vari atomi che intervengono nella formula I.16 ed i parametri tipici λ_{eff} e σ_j che compaiono nella formula I.20 oltre a tutte le distanze e i numeri di coordinazione di shell contenuti nella tab. III.1. L'uscita di questo programma è costituita da grafici in cui è contenuta la simulazione teorica confrontata con lo spettro sperimentale e le trasformate di Fourier corrette per i phase shifts calcolati.

I programmi sviluppati recentemente a Frascati per il calcolo dei primi termini della serie $\chi = \sum_n \chi_n$ necessitano di un ingresso di dati analogo che diviene via via più complesso al crescere dell'ordine n. Il calcolo del contributo χ_2 è di relativa semplicità e richiede gli stessi parametri del programma EXAFS mentre per calcolare ad esempio il contributo proveniente da un unico cammino p_n (vedi formula I.17) a χ_3 occorre conoscere le coordinate spaziale degli atomi e la degenerazione (cioè il numero di cammini equivalenti). La divisione del termine χ_n in contributi 'prototipici' risulta necessaria per l'introduzione degli effetti anelastici e di disordine, che sono trascurati nel calcolo eseguito direttamente dal programma CONTINUUM. Il considerare questi effetti risulta comunque importante per una corretta simulazione dello spettro.

Il calcolo del termine di attenuazione λ_{eff} dovuto agli effetti anelastici nel silicio cristallino sarà presentato nel prossimo paragrafo mentre i fattori di varianza relativa σ_j^2 sono stati calcolati sulla base di un modello di Walker e Keating e i risultati sono esposti nel paragrafo III.4.

Il termine χ_2 è stato calcolato sia usando il programma EXAFS sia un

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

programma appositamente costruito per la lettura delle fasi prodotte dai programmi dei LNF e la simulazione dello spettro comprensivo del fattore d'attenuazione $\exp[-2R_j/\lambda_{\text{eff}} - 2\sigma_j^2 k^2]$ per ogni shell atomica considerata. Il calcolo è stato eseguito seguendo la formula esatta (I.16), l'approssimazione SWA (I.18-I.19) e la formula asintotica delle onde piane (vedi par. I.4). I risultati saranno esposti nel IV capitolo, dedicato all'analisi dati, per il confronto diretto con gli spettri sperimentali.

Il calcolo in onde sferiche esatte eseguito con il programma EXAFS è risultato essere in pieno accordo con quello compiuto in approssimazione SWA a partire da circa 10 eV sopra la soglia d'assorbimento mentre il calcolo in onde piane mostra variazioni d'ampiezza e di fase in tutto lo spettro (la pendenza è in accordo con il conto esatto a partire da circa 130 eV). Ciò si può vedere nella fig.III.1a dove si nota il corretto andamento della fase totale $\Phi(k, R_j)$ (vedi eq. I.19) per il calcolo SWA rispetto al conto esatto. L'introduzione nella SWA di un diverso phase shift debolmente dipendente dalla distanza rispetto al caso delle onde piane è visibile in fig. III.1b. Si noti che la differenza maggiore tra onde piane ed onde sferiche si trova per gli atomi più vicini (I shell) che sono quelli che contribuiscono di più allo spettro.

C'è poi da notare che per poter effettuare correttamente il confronto dei risultati occorre scegliere una appropriata scala delle energie: infatti questa viene fissata dal programma EXAFS ponendo l'energia potenziale interstiziale come nulla mentre nella procedura seguita ai LNF si è scelta la 'giusta' scala delle energie in cui il numero d'onda è misurato come $k=(E-V_I)^{1/2}$ con $V_I=-8.57$ eV così com'è risultato dal calcolo (il potenziale interstiziale è attrattivo in quanto occorre considerare il contributo fornito dai nuclei). In realtà si è dovuto anche operare un altro aggiustamento della scala delle energie per il confronto con lo spettro sperimentale, che è risultato essere spostato rispetto alla scala teorica di soli 5.1eV

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

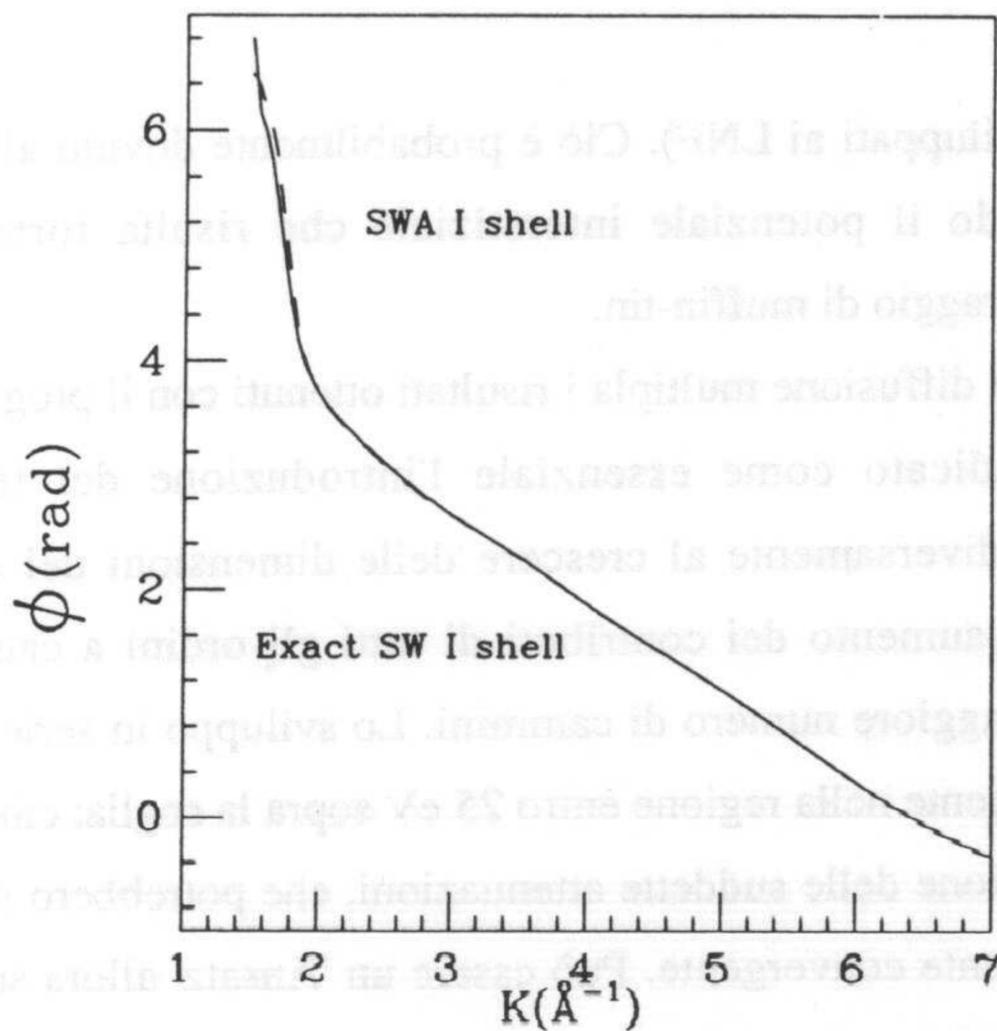
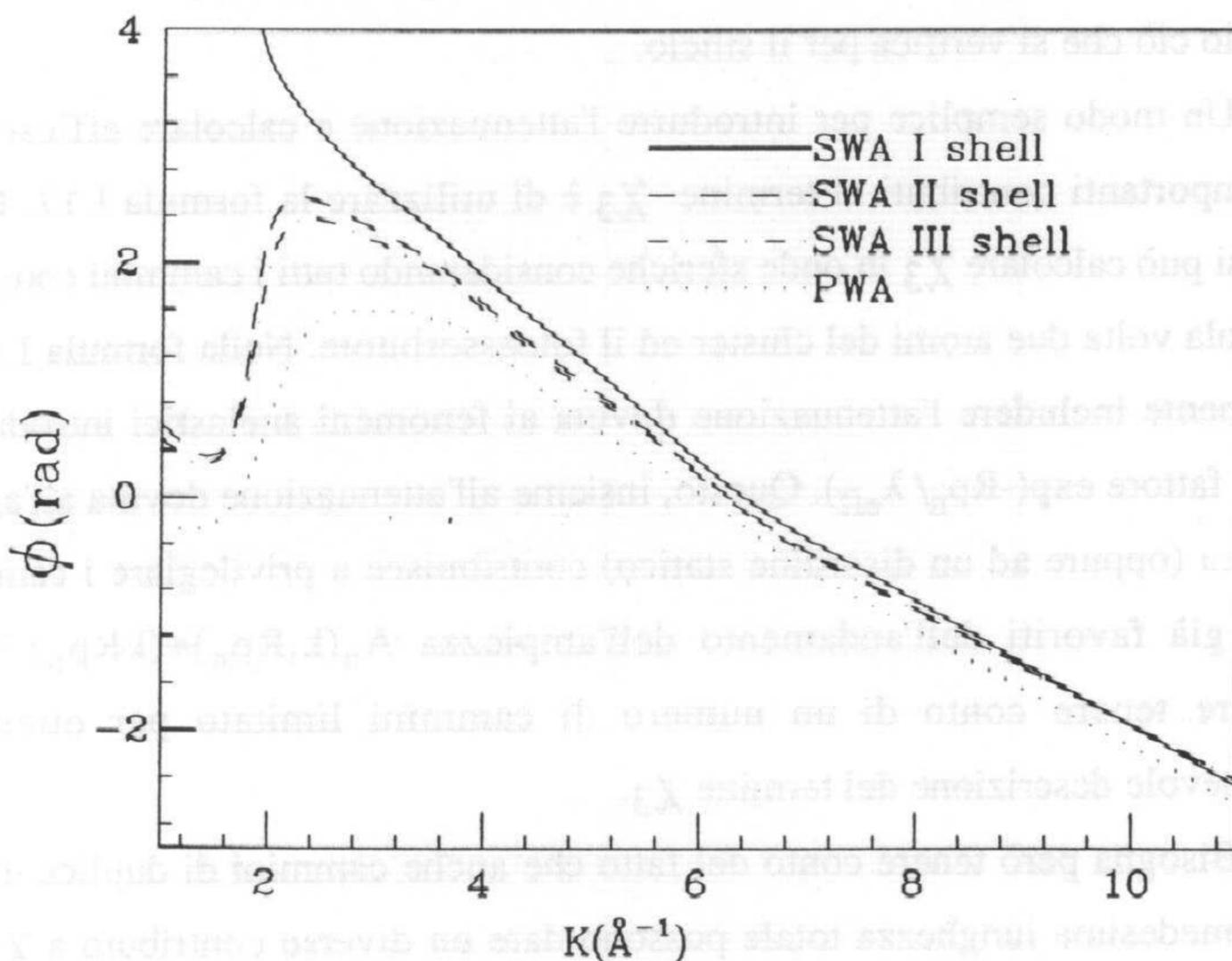


Fig. III.1a

Andamento della fase totale $\phi(k, R_j)$ per il caso del segnale EXAFS di I shell nel conto in onde sferiche esatte e in approssimazione SWA. L'accordo è perfetto per $E > 10$ eV.

Fig. III.1b

Confronto tra la fase totale calcolata con formalismo SWA per il segnale EXAFS relativo alle prime tre shells e la fase calcolata in onde piane. La pendenza della fase delle onde piane diventa corretta per $E > 130$ eV.



III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

(calcolo dei programmi sviluppati ai LNF). Ciò è probabilmente dovuto all'errore che si introduce mediando il potenziale interstiziale che risulta fortemente dipendente dalla scelta del raggio di muffin-tin.

Riguardo ai termini di diffusione multipla i risultati ottenuti con il programma CONTINUUM hanno indicato come essenziale l'introduzione del termine d'attenuazione in quanto diversamente al crescere delle dimensioni del cluster considerato si osserva un aumento dei contributi di tutti gli ordini a causa del comparire di un sempre maggiore numero di cammini. Lo sviluppo in serie I.14 è risultato essere non convergente nella regione entro 25 eV sopra la soglia; ciò però è senz'altro dovuto all'esclusione delle suddette attenuazioni, che potrebbero rendere la serie molto più rapidamente convergente. Può essere un 'Ansatz' allora supporre la convergenza della serie per poi andare a verificare se un limitato numero di termini sono sufficienti a rendere conto dello spettro d'assorbimento. Questo è proprio ciò che si verifica per il silicio.

Un modo semplice per introdurre l'attenuazione e calcolare efficacemente i più importanti contributi al termine χ_3 è di utilizzare la formula I.17. In questo caso si può calcolare χ_3 in onde sferiche considerando tutti i cammini comprendenti una sola volta due atomi del cluster ed il fotoassorbitore. Nella formula I.17 si può facilmente includere l'attenuazione dovuta ai fenomeni anelastici introducendo il solito fattore $\exp(-R p_n / \lambda_{\text{eff}})$. Questo, insieme all'attenuazione dovuta all'agitazione termica (oppure ad un disordine statico) contribuisce a privilegiare i cammini più corti già favoriti dall'andamento dell'ampiezza $A_n(k, R p_n) \approx (k R p_n)^{-n}$. Perciò occorre tenere conto di un numero di cammini limitato per ottenere una ragionevole descrizione del termine χ_3 .

Bisogna però tenere conto del fatto che anche cammini di duplice diffusione della medesima lunghezza totale possono dare un diverso contributo a χ_3 . Infatti l'espressione che si deduce dalla I.15 per χ_3 contiene una dipendenza angolare che

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

si esprime attraverso i polinomi di Legendre $P_1(\cos\theta_k)$ dipendenti dagli angoli θ_k formati sui siti atomici dal cammino triangolare^(27,42).

I cammini triangolari sono così stati divisi in classi di eguale perimetro ed angolo sul sito fotoassorbitore (ciò assicura la completa eguaglianza del contributo a χ_3). Ciò è stato fatto per clusters di silicio rispettivamente di 5,17,29 atomi. Il numero dei cammini possibili aumenta con il numero di atomi N presenti nel cluster secondo la legge $Np_3=(N-1)(N-2)$. Così per un cluster comprendente solo gli atomi primi vicini (I shell) si hanno solo 12 cammini mentre considerando 3 shells si hanno 756 cammini.

Considerando il cluster di 29 atomi (3 shells) si vede che si può raggruppare i cammini tripli in 41 classi prototipiche come mostrato in tab. III.2.

L'importanza del contributo dato da una singola classe di cammini è principalmente legato a due fattori (raccolti nella tab.III.2): la lunghezza totale Rp_3 e la degenerazione di classe Cp_3 . Ovviamente maggiore è la degenerazione e più importante sarà il contributo finale.

Sono stati eseguiti numerosi conti comprendenti 500 cammini appartenenti a 16 classi di lunghezza totale inferiore a 14 Å e di alta degenerazione (contrassegnate da una linea nella tab. III.2). Il risultato di questi conti, eseguiti comprendendo l'attenuazione dovuta agli urti anelastici ma non quella dovuta al disordine termico, mostra che vi è un contributo assolutamente dominante che proviene da solo 24 cammini della classe contrassegnata da 3S2 nella tab. III.2. I contributi delle classi 3S1 e 3S2, che sono quelle comprendenti i cammini di minima lunghezza $R^m p_3=8.54$ Å, sono di ampiezza del tutto diversa a causa della dipendenza angolare della ampiezza $A_3(k,Rp_n)$, che favorisce il cammino 3S2.

Rimandiamo la discussione più approfondita al cap. IV sull'analisi dati notando però sin d'ora che per simulare efficacemente lo spettro del silicio cristallino oltre 5-10 eV sopra la soglia è sufficiente tenere conto del termine χ_2 , includendo 7 shell

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

Tab. III.2

Suddivisione dei cammini triangolari comprendenti due atomi e il fotoassorbitore in classi per un cluster di 29 atomi. Le colonne contengono: 1) l'indicazione degli atomi coinvolti in base ad un codice prestabilito; 2) la degenerazione (numero di cammini equivalenti); 3) la lunghezza totale dei cammini in unità atomiche.

N.ATOMS=29		N.KI3 PROT.=41		TOT. KI3= 756		
INDEX	A e B	7	17	DEG=	24.00	LUN.TOT= 16.15 3s2
INDEX	A e B	7	28	DEG=	44.00	LUN.TOT= 20.22 -
INDEX	A e B	6	7	DEG=	12.00	LUN.TOT= 16.15 3s1
INDEX	A e B	7	18	DEG=	48.00	LUN.TOT= 20.22 -
INDEX	A e B	7	15	DEG=	24.00	LUN.TOT= 22.90 -
INDEX	A e B	7	27	DEG=	22.00	LUN.TOT= 23.23 -
INDEX	A e B	7	25	DEG=	22.00	LUN.TOT= 25.54 -
INDEX	A e B	2	29	DEG=	2.00	LUN.TOT= 25.69
INDEX	A e B	18	27	DEG=	44.00	LUN.TOT= 20.22 -
INDEX	A e B	17	18	DEG=	48.00	LUN.TOT= 21.78 -
INDEX	A e B	15	16	DEG=	24.00	LUN.TOT= 24.79 -
INDEX	A e B	15	17	DEG=	48.00	LUN.TOT= 27.10 -
INDEX	A e B	12	13	DEG=	12.00	LUN.TOT= 29.04
INDEX	A e B	18	22	DEG=	44.00	LUN.TOT= 26.97 -
INDEX	A e B	18	26	DEG=	44.00	LUN.TOT= 24.29 -
INDEX	A e B	18	28	DEG=	22.00	LUN.TOT= 24.29 -
INDEX	A e B	18	23	DEG=	44.00	LUN.TOT= 29.12
INDEX	A e B	18	19	DEG=	44.00	LUN.TOT= 30.96
INDEX	A e B	18	24	DEG=	22.00	LUN.TOT= 29.12
INDEX	A e B	8	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 31.10
INDEX	A e B	27	28	DEG=	20.00	LUN.TOT= 24.30 -
INDEX	A e B	26	28	DEG=	12.00	LUN.TOT= 29.61
INDEX	A e B	25	27	DEG=	10.00	LUN.TOT= 24.29 -
INDEX	A e B	25	26	DEG=	20.00	LUN.TOT= 31.56
INDEX	A e B	21	27	DEG=	12.00	LUN.TOT= 29.61
INDEX	A e B	23	27	DEG=	20.00	LUN.TOT= 33.27
INDEX	A e B	21	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 33.37
INDEX	A e B	7	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 20.37
INDEX	A e B	6	29	DEG=	2.00	LUN.TOT= 23.30
INDEX	A e B	9	29	DEG=	2.00	LUN.TOT= 29.31
INDEX	A e B	12	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 29.18
INDEX	A e B	15	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 27.08
INDEX	A e B	14	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 24.49
INDEX	A e B	16	29	DEG=	2.00	LUN.TOT= 24.29
INDEX	A e B	18	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 20.29
INDEX	A e B	25	28	DEG=	16.00	LUN.TOT= 29.61
INDEX	A e B	20	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 31.70
INDEX	A e B	23	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 29.81
INDEX	A e B	25	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 29.68
INDEX	A e B	26	29	DEG=	2.00	LUN.TOT= 24.51
INDEX	A e B	28	29	DEG=	4.00	LUN.TOT= 24.29

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

di atomi intorno al fotoassorbitore, e del segnale χ_3 proveniente da pochi ma importanti cammini di duplice diffusione all'interno di due sole shells di coordinazione (contributo 3S2). Le residue differenze che si osservano nello spettro possono essere dovute al 'focusing effect' (diffusione multipla lineare) che si ottiene dalla VIII shell, collineare con la II shell nella struttura del diamante, e a deboli contributi di triplice diffusione.

III.3) Estrazione dei fattori d'attenuazione $\lambda_{\text{eff}}(E)$.

Introduzione degli effetti anelastici.

L'introduzione degli effetti anelastici può essere effettuata "a posteriori" nel calcolo della sezione d'urto d'assorbimento. Considerando una parte immaginaria dell'energia potenziale⁽¹⁵⁾ $\underline{V}_I = V_I - iE_I$ si può facilmente ottenere un'attenuazione del segnale calcolato dipendente sia dalla lunghezza totale R_{tot} del tragitto compiuto dal fotoelettrone di stato finale che dalla parte reale del numero d'onda complesso $\underline{k} = (\epsilon - V_I + iE_I)^{1/2}$ (u.a.R.). Si ha infatti che ogni contributo χ_n contiene una somma di fattori $e^{ikR_{pn}}$ dove $R_{pn} = R_{\text{tot}}$ (vedi eq. I.15, I.17). In tal modo l'introduzione della parte immaginaria dell'energia potenziale porta a scrivere per ogni termine della somma:

$$\exp(ikR_{\text{tot}}) = \exp[i(E + iE_I)^{1/2}R_{\text{tot}}] \approx \exp[i(E)^{1/2}(1 + iE_I/2E)R_{\text{tot}}] = \exp(ikR_{\text{tot}} - E_I R_{\text{tot}}/2k)$$
$$k = (E)^{1/2} ; E_I \ll E = \epsilon - V_I \quad (\text{u.a.R.}) \quad (\text{III.1})$$

dove si suppone che la parte immaginaria del potenziale sia piccola rispetto alle energie considerate. Il fattore d'attenuazione λ_{eff} (vedi eq. I.20) risulta allora semplicemente legato a E_I dalla relazione:

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

$$\lambda_{\text{eff}}=2k/E_I=4k/\Gamma \quad (\text{u.a.R.}) \quad (\text{III.2})$$

In Γ ("larghezza" totale dello stato finale $\Gamma=h/2\pi\tau_{\text{ecc}}$) devono essere conglobate tutte le sorgenti di attenuazione per lo stato finale: le perdite d'energia del fotoelettrone e la vita media dello stato eccitato sull'atomo fotoionizzato.

Il metodo descritto è comunque approssimativo in quanto non può tenere conto del carattere locale delle perdite d'energia del fotoelettrone che produce una dipendenza effettiva dal cammino p_n che può non essere conglobabile in un termine d'attenuazione esponenziale. Inoltre la dipendenza dall'energia di questo termine può essere in generale complicata $\Gamma=\Gamma(E)$ e si ha bisogno quindi di conoscere la forma funzionale.

Mentre non è facile tenere conto del primo tipo d'osservazione (un programma in tal senso si sta sviluppando ai LNF con uso di potenziali complessi dipendenti dalla densità di carica locale⁽⁵⁶⁾) si può invece ricavare una ragionevole approssimazione per $\Gamma(E)$ tenendo conto dei vari contributi in esso contenuti.

In $\Gamma(E)$ si comprendono gli urti anelastici al quale è sottoposto il fotoelettrone attraverso il cammino libero medio (in letteratura si usa la sigla IMFP:inelastic mean free path) $\lambda(E)$ nel materiale in esame⁽³²⁾, la vita media finita dello stato eccitato di buca attraverso la 'larghezza' Γ_h e si può anche tenere conto della risoluzione sperimentale⁽³⁹⁻⁴³⁾. I due ultimi contributi sono costanti da aggiungere alla 'larghezza' $\Gamma_{\text{el}}(E)$ dovuta al MFP del fotoelettrone:

$$\Gamma=\Gamma_h+\Gamma_{\text{sp}}+\Gamma_{\text{el}}(E) \quad (\text{III.3})$$

Trascurando la risoluzione sperimentale finita che porta al termine Γ_{sp} si devono calcolare i due termini rimanenti. Il termine Γ_h proviene dalla possibilità che ha l'atomo eccitato di effettuare una transizione, cioè dalla vita media dello

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

stato. La transizione può essere o meno accompagnata da emissione di radiazione ed in particolare per atomi leggeri ($Z < 30$) è dominante il processo non radiativo, accompagnato da emissione di elettroni secondari (transizioni Auger). Le vite medie degli stati atomici eccitati sono tabulate⁽⁵⁷⁾ in termini di 'larghezze' di decadimento radiative o non radiative. Per il silicio⁽⁵⁸⁾ si ha che il contributo radiativo è trascurabile e perciò:

$$\tau_{\text{ecc}} = h/2\pi\Gamma_a \quad \Gamma_{\text{asi}} \approx 0.4 \text{ eV}$$

dove la 'larghezza' Γ_a è proprio quella cercata Γ_h .

Gli urti anelastici del fotoelettrone contribuiscono ad elevare ancora la 'larghezza' totale Γ e perciò ad accorciare la lunghezza di attenuazione attraverso il fattore $\Gamma_{\text{el}}(E)$ nella III.3. L'andamento in energia di questo termine è in generale complicato in quanto dipende dalle interazioni che si stabiliscono tra il fotoelettrone e gli altri elettroni distribuiti nel solido, descritte generalmente attraverso un termine di cammino libero medio $\lambda(E) = 4k/\Gamma_{\text{el}}(E)$. Nei prossimi due paragrafi sarà presentata la derivazione del contributo a partire dall'IMFP nel silicio ricavato da misure di fotoemissione.

Il cammino libero medio $\lambda(E)$.

Nonostante l'importanza che riveste il cammino libero medio per urti anelastici IMFP nell'analisi di esperienze di fotoemissione ed in qualunque problema riguardante il moto degli elettroni nei solidi, lo stato attuale dell'elaborazione teorica e della disponibilità di dati sperimentali è insoddisfacente.

Infatti dal punto di vista teorico risulta che sono stati finora pubblicati solo calcoli relativi a metalli (come l'alluminio) che sono relativamente semplici da trattare. Dal punto di vista dei dati sperimentali si può affermare che essi non sono esaurienti nè dal punto di vista dell'estensione in energia e di varietà di materiali esaminati nè da quello dell'incertezza associata alla difficoltà di alcune tecniche

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

sperimentali.

Solo recentemente Penn⁽⁵⁹⁾ ha proposto una serie di calcoli teorici riguardanti metalli nobili e alluminio basati sull'approssimazione statistica. Qui la diffusione anelastica di un elettrone in un elemento di volume d^3r di un solido si approssima con quella relativa ad un gas di elettroni liberi di data densità. Il cammino libero medio è in questo caso legato ad un termine di potenziale di scambio complesso da aggiungere all'energia totale di un elettrone in uno stato eccitato^(60,59,56).

Il cammino libero medio del fotoelettrone può essere ridotto anche a causa della diffusione elettrone-fonone ma questo processo conta poco per due motivi: le perdite d'energia sono in questo caso piccole se comparate con l'energia posseduta dall'elettrone e la probabilità di diffusione risulta essere modesta e praticamente indipendente dall'energia.

La diffusione elettrone-elettrone è il processo dominante in quanto per energie cinetiche maggiori di 5-10 eV vi è la possibilità di eccitare moti collettivi di plasma degli elettroni di valenza (plasmoni). Ciò risulta confermato anche dai calcoli teorici eseguiti in approssimazione di singolo plasmone⁽⁵⁹⁾.

In ogni caso questi calcoli sono stati applicati solo a metalli in cui gli elettroni si possono trattare come quasi liberi e i risultati sono finora solo in qualitativo accordo con i dati sperimentali. Per isolanti e semiconduttori non esistono in letteratura simulazioni teoriche dell'IMFP se si eccettua la teoria fenomenologica di Seah⁽⁶¹⁾. Questa teoria si basa sui dati sperimentali di diversi materiali che sembrano seguire con buona approssimazione una semplice legge di dipendenza dall'energia. I dati vengono raggruppati da Seah in alcune categorie in cui i parametri variabili sono i coefficienti **a** e **b** contenuti nella formula:

$$\lambda(E) = aE^{1/2} + b/E^2 \quad (\text{III.4})$$

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

In generale si ha così un comportamento $\lambda \approx k$ ad alte energie che risulta plausibile in quanto vi è proporzionalità con la velocità dell'elettrone. L'andamento $1/E^2$ a basse energie è previsto teoricamente⁽⁶¹⁾ e rende conto dell'aumentare dell'IMFP per piccole energie cinetiche del fotoelettrone.

Negli anni '70 sono state pubblicati alcuni articoli contenenti tabelle di valori di λ provenienti da esperienze di fotoemissione in un vasto intervallo di energie. Importanti sono gli articoli di rassegna di Brundle⁽⁶²⁾ e Lindau e Spicer⁽⁶³⁾ (vedi fig.III.2) che contengono le prime raccolte di dati a quel tempo disponibili. Queste tabelle mostrano che il libero cammino medio ha un andamento qualitativamente simile per tutti i campioni esaminati ma può assumere valori assoluti molto diversi da composto a composto.

Risulta così necessario ed interessante per il nostro calcolo sulla sezione d'urto estrarre il IMFP nel silicio, del quale mancano i dati nell'intervallo di energia utile per l'analisi EXAFS. Ciò è stato fatto utilizzando precedenti ricerche di fotoemissione XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) con un metodo di

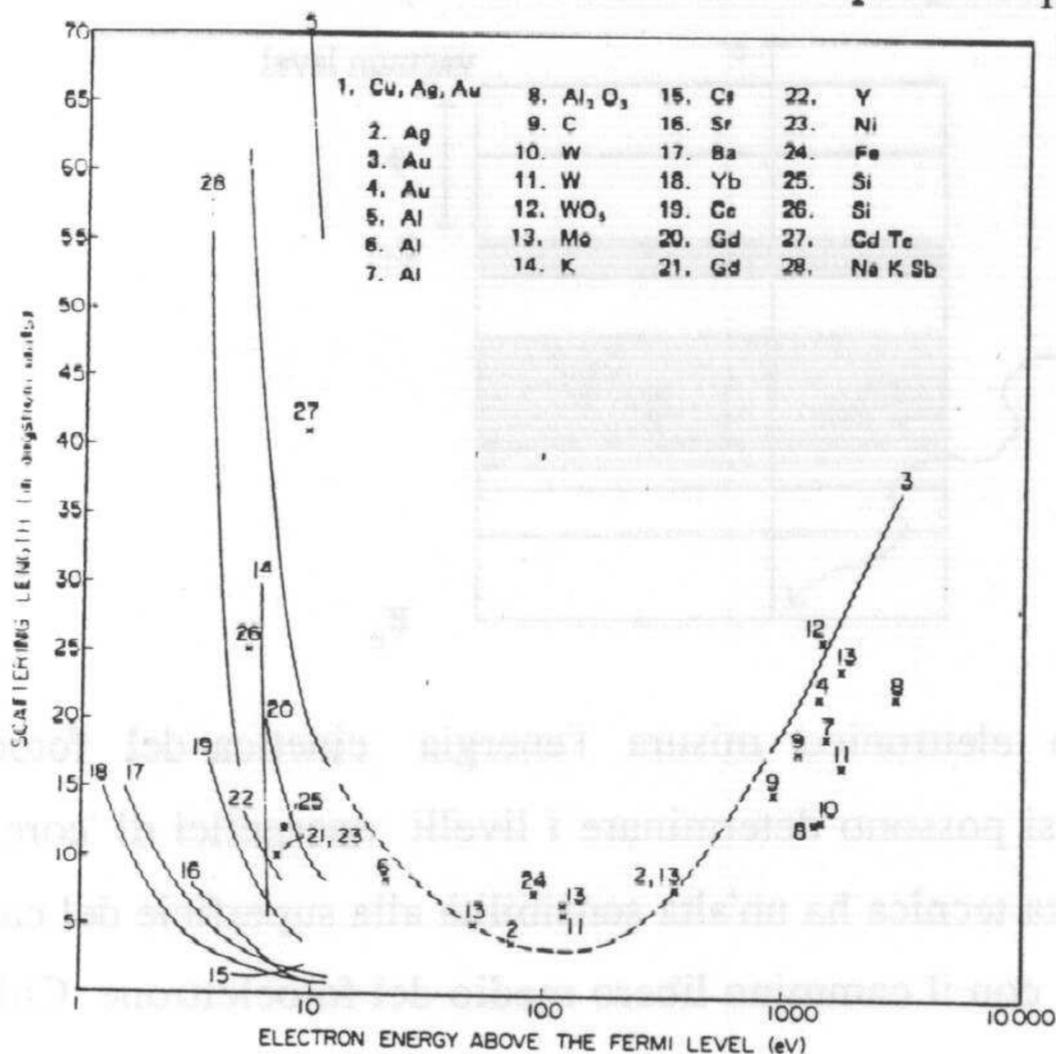


Fig. III.2

Raccolta di dati di IMFP tratta dall'articolo di Lindau e Spicer⁽⁶³⁾.

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

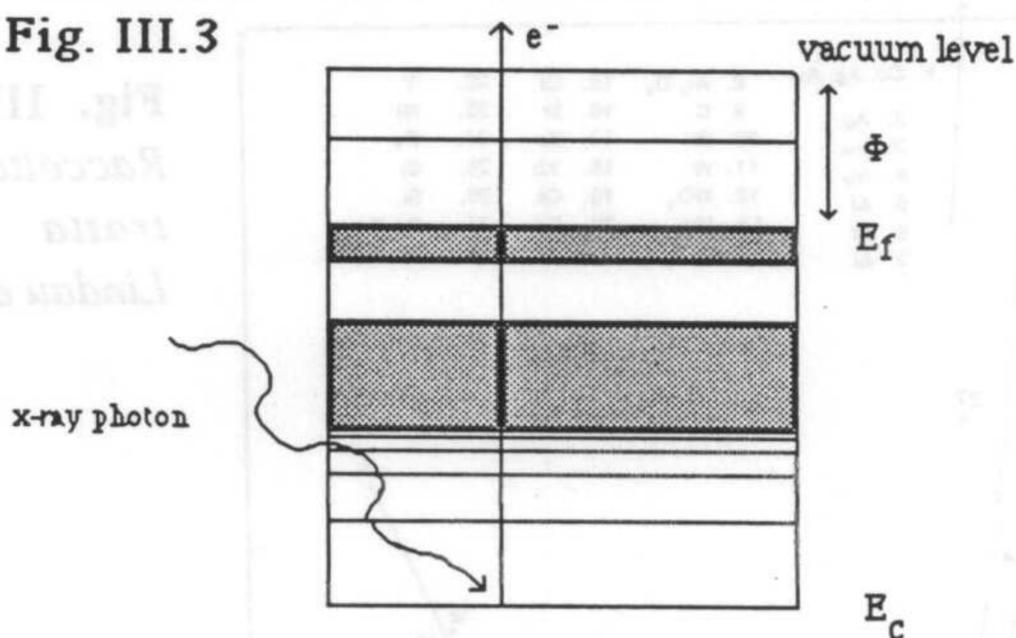
estrazione originale presentato nel prossimo paragrafo.

IMFP nel silicio ed estrazione del $\lambda_{\text{eff}}(E)$.

Per poter estrarre l'IMFP dai dati XPS presenti in letteratura⁽⁶⁴⁻⁷¹⁾ occorre una breve rivisitazione delle formule principali che governano la fotoemissione da livelli profondi. Questa tecnica fornisce indicazioni precise sulle energie di legame degli elettroni di 'core' e di valenza, sui 'chemical shift' nei composti e perciò sul tipo di atomi coinvolti e sulla configurazione locale della struttura^(72,62).

Nell'XPS vi è un fascio di raggi X che incide su di un campione: sommariamente si può dire che si hanno dei picchi d'assorbimento dei fotoni segnalati dall'eccitazione e dalla conseguente espulsione degli elettroni (fig.III.3) di energia cinetica $E_{\text{cn}}=h\nu - BE_n - \Phi$ dove BE_n è l'energia di legame degli elettroni relativa al livello di Fermi e Φ è la funzione lavoro del campione (differenza tra il livello di vuoto fuori del campione e il livello di Fermi).

Fig. III.3



Uno spettrometro elettronico misura l'energia cinetica del fotoelettrone uscente di modo che si possono determinare i livelli energetici di 'core' e della banda di valenza; questa tecnica ha un'alta sensibilità alla superficie del campione, cosa connessa proprio con il cammino libero medio del fotoelettrone. Chiamando

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

BE_n=E_c (energia del livello di 'core') si ha che il flusso di elettroni generato da un eccitazione di 'core' per un singolo strato atomico di superficie è:

$$I_g(E_c, \nu, \psi) \sim I_0 N f(E_c, \nu) \operatorname{cosec} \psi$$

dove f è la sezione d'urto del processo, ψ è l'angolo formato tra la normale \underline{n} alla superficie del campione e la direzione di flusso dei fotoni incidenti, N è la densità di superficie del layer (Numero degli atomi emettitori/cm²), ν è la frequenza ed I_0 è il flusso di fotoni incidente. Si vuole scrivere il flusso di elettroni proveniente ad un dato angolo da un film di n layers assumendo: a) l'assenza di anisotropia di emissione; b) il non degradamento del fascio X con la penetrazione nel campione; c) un modello esponenziale per le perdite d'energia degli elettroni nell'attraversamento della materia (approssimazione del continuo in cui si suppone che λ sia molto maggiore della distanza tra gli strati atomici).

Così si ha che il flusso uscente di elettroni è:

$$I_n(E_c, \nu, \theta, \psi) = \int_0^{na} I_g \exp[-x/\lambda(E_e) \cos \theta] dx$$

$$E_e = E(E_c, \nu)$$

Qui $\lambda(E_e) \cos \theta$ ha il significato di 'lunghezza di fuga media' e $\lambda(E_e)$ è il termine di libero cammino medio nel materiale in esame. L'integrazione dell'equazione dà:

$$I_n(\nu, E_c, \theta, \psi) = I_g(E_c, \nu, \psi) \lambda(E_e) \cos \theta [1 - \exp(-na/\lambda(E_e) \cos \theta)]$$

Il segnale misurato in realtà è dato da: $I^{mis} = \int I_n T(E_e) d\Omega$ dove l'integrazione è estesa all'angolo solido coperto dallo spettrometro e T riassume le caratteristiche di risposta dello strumento in funzione dell'energia cinetica del fotoelettrone.

La determinazione di $\lambda(E_e)$ da misure di fotoemissione si può eseguire facendo condensare uno strato di sostanza in modo da avere un film molto sottile su di un substrato. Per il silicio quest'operazione è stata eseguita⁽⁶⁴⁻⁶⁸⁾ per varie immissioni di O₂ che viene adsorbito alla superficie di un cristallo pulito di silicio. Il risultato che si ottiene è una separazione in energia del picco di emissione degli

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

elettroni 2p dovuta al "chemical shift" su questo livello causato dalla presenza dell'ossigeno; si sono potuti osservare 3 picchi ben risolti da quello 2p del silicio puro cristallino che corrispondono a diverse coordinazioni del silicio con l'ossigeno (fig.III.4,III.5); il picco spostato di 3.6 eV è quello caratteristico del SiO₂ mentre gli altri sono caratteristici per una minore coordinazione tra Si ed O (SiO_x, x<2).

Il modello proposto per un tale sistema è una crescita di SiO₂ su silicio puro separata da una sottile interfaccia di ossidi di silicio a minore coordinazione (fig.III.6). Il fenomeno del 'chemical shift' ci consente di separare i contributi provenienti dal substrato di Si e dalla superficie ossidata. In fig.III.5 sono riportate le curve corrispondenti ai rapporti tra le intensità misurate del segnale proveniente dal SiO_x e dal Si. Queste curve sono essenziali per la determinazione del cammino libero medio.

Assumendo una deposizione uniforme ed un modello esponenziale per l'attenuazione degli elettroni fotoemessi si ha che per lo strato di condensato (ossido) ho:

$$I^c(\theta, E_c, \nu) = \int_0^a I_g^c \exp[-x/\lambda(E)\cos\theta] dx$$

perciò si ottiene:

$$I^c = I_g^c \lambda(E)\cos\theta [1 - \exp(-a/\lambda(E)\cos\theta)] \quad (\text{III.5})$$

mentre per il substrato ho:

$$I^b(\theta, E_c', \nu) = \int_a^\infty I_g^b \exp[-x/\lambda(E)\cos\theta] dx$$

ed integrando si ottiene:

$$I^b = I_g^b \lambda(E)\cos\theta [\exp(-a/\lambda(E)\cos\theta)] \quad (\text{III.6})$$

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

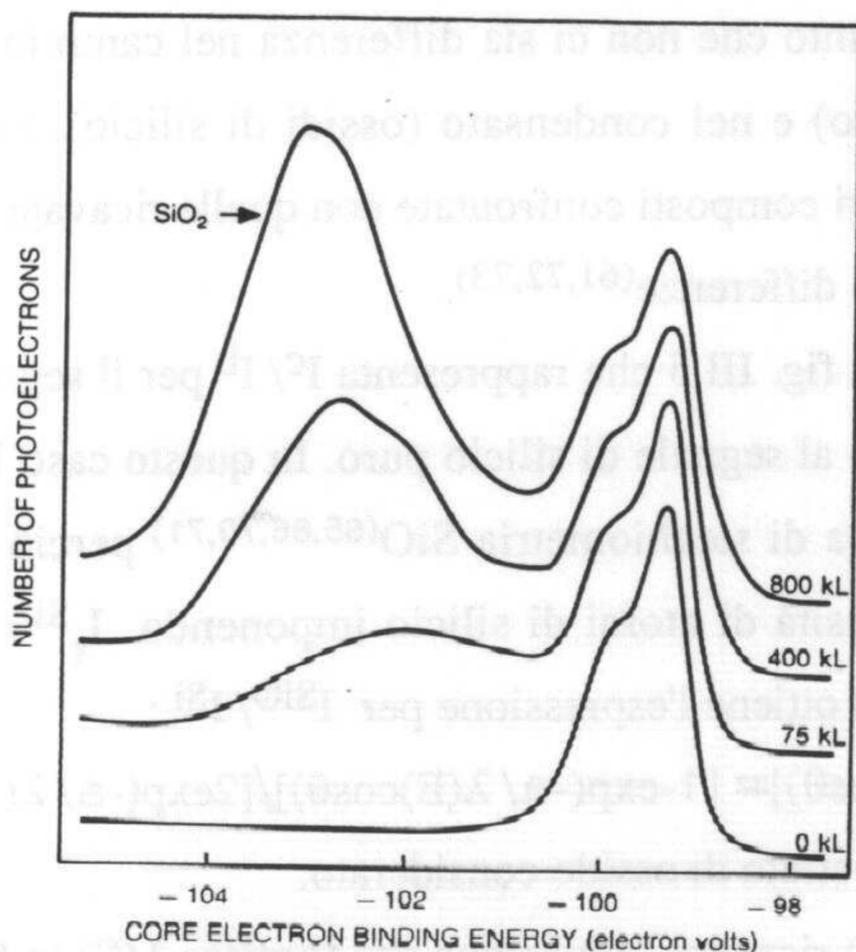


Fig. III.4

Distribuzione in energia degli elettroni fotoemessi dai livelli di 'core' 2p del silicio per radiazione di sincrotrone di 150 eV (piani 111). La superficie è ossidata dall'esposizione con differente intensità di flusso (mostrata in kilolangmuirs=torr·sec) di molecole eccitate di ossigeno. L'aumento del flusso di ossigeno determina una maggiore ossidazione della superficie con formazione di uno strato finale di SiO₂.

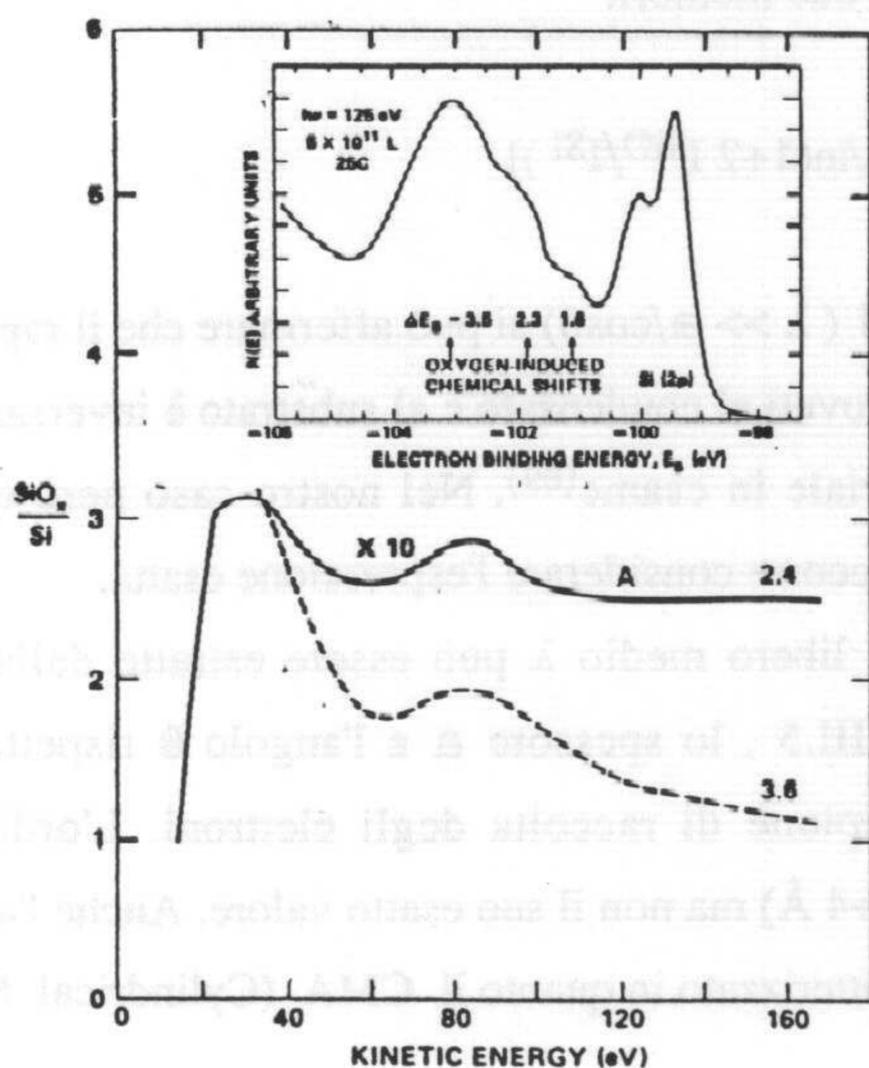


Fig. III.5

Nel riquadro interno è mostrata la distribuzione in energia degli elettroni fotoemessi da una superficie di silicio pulito esposta ad ossigeno nello stato fondamentale. Ognuno dei tre picchi è causato da una diversa coordinazione degli atomi di ossigeno con il silicio e in appropriate condizioni si può seguire la nascita separata dei picchi. La curva A rappresenta il rapporto delle intensità del picco spostato 2.5 eV rispetto al valore di silicio puro al variare dell'energia. La curva tratteggiata è relativa ad esposizioni con ossigeno eccitato e crescita dello strato finale di SiO₂.

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

Così facendo abbiamo assunto che non ci sia differenza nel cammino libero medio $\lambda(E)$ nel substrato (silicio) e nel condensato (ossidi di silicio). Del resto misure precedenti di IMFP su vari composti confrontate con quelle ricavate sui loro ossidi non mostrano apprezzabili differenze^(61,72,73).

Consideriamo la curva A di fig. III.5 che rappresenta I^c/I^b per il segnale con 'chemical shift' di 2.5 eV rispetto al segnale di silicio puro. In questo caso lo strato di ossido è una sottile interfaccia di stechiometria $SiO^{(65,66,70,71)}$ perciò si deve tenere conto della diminuita densità di atomi di silicio imponendo $I_g^{Si} = 2I_g^{SiO}$.

Dalle formule III.5 e III.6 si ottiene l'espressione per I^{SiO}/I^{Si} :

$$I^{SiO}/I^{Si} = I_g^{SiO} [1 - \exp(-a/\lambda(E)\cos\theta)] = [1 - \exp(-a/\lambda(E)\cos\theta)] / [2\exp(-a/\lambda(E)\cos\theta)]$$

dove a è lo spessore medio dello strato di ossido considerato.

Da questa espressione si può ricavare l'equazione che fornisce $\lambda(E)$ in funzione di I^{SiO}/I^{Si} semplicemente moltiplicando e dividendo per $\exp(a/\lambda(E)\cos\theta)$ ed estraendo il logaritmo naturale dei due membri:

$$\lambda(E) = (a/\cos\theta) [1/\ln(1 + 2 I^{SiO}/I^{Si})] \quad (III.7)$$

Nel caso in cui $2 I^{SiO}/I^{Si} \ll 1$ ($\lambda \gg a/\cos\theta$) si può affermare che il rapporto delle intensità associate ai picchi dovuti al condensato e al substrato è inversamente proporzionale al IMFP del materiale in esame⁽⁶⁹⁾. Nel nostro caso però questa approssimazione non è valida ed occorre considerare l'espressione esatta.

A questo punto il cammino libero medio λ può essere estratto dalla III.7 considerando la curva A di fig. III.5, lo spessore a e l'angolo θ rispetto alla normale alla superficie del campione di raccolta degli elettroni. L'ordine di grandezza dello spessore è noto (2-4 Å) ma non il suo esatto valore. Anche l'angolo θ in questo caso non è ben caratterizzato in quanto il CMA (Cylindrical Mirror

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

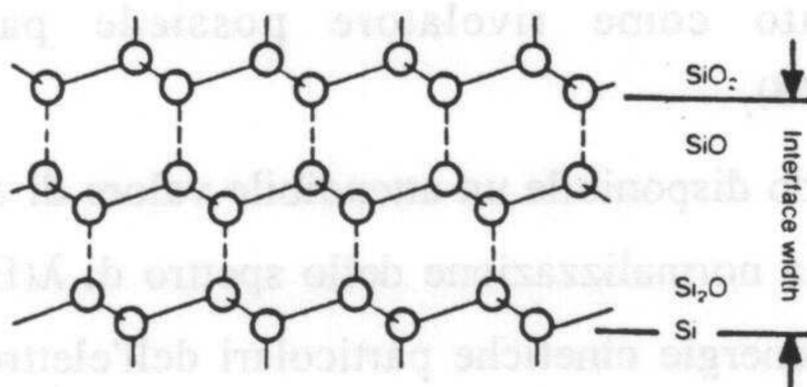


Fig. III.6

Modello dell'interfaccia Si-SiO₂ così come viene dedotta da esperienze di fotoemissione. Vi è un sottilissimo strato di Si₂O seguito da uno strato di SiO che coinvolge un solo 'layer' di atomi di silicio.

Tab. III.3a

E(eV)	$\lambda(\text{\AA})$	$\Delta\lambda(\text{\AA})$		Valori di cammino libero medio per il silicio reperibili in letteratura.
5.5	25	5	#	# vedi rif. 74.
8.5	12	3	§	§ vedi rif. 75.
321	13	3	*	* vedi rif. 72.
554	23	5	*	
1178	39	8	*	

Tab. III.3b

E(eV)	$\lambda(\text{\AA})$	$\Delta\lambda/\lambda$ (%)	Valori di cammino libero medio per il silicio ricavati in questo lavoro.
20	6.3	25	
25	5.4	35	
30	5.3	35	
40	5.5	35	
50	6.0	35	
60	6.3	35	
80	5.8	35	
100	6.3	35	
120	6.4	35	

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

Analyzer) usato come rivelatore possiede particolari caratteristiche geometriche^(67,68).

Non essendo disponibile un attendibile valore di a si è scelta una procedura alternativa per la normalizzazione dello spettro di $\lambda(E)$. Sono infatti noti alcuni valori di λ per energie cinetiche particolari dell'elettrone provenienti da misure precedenti all'avvento della radiazione di sincrotrone nella spettroscopia di fotoemissione. I valori di λ comprensivi dell'errore massimo sono riportati in tab. III.3a^(74,75,72) e in fig. III.7.

Sui valori di tab. III.3a è stato eseguito un calcolo seguendo il metodo dei minimi quadrati per ottenere i migliori valori dei coefficienti \mathbf{a} e \mathbf{b} della relazione fenomenologica III.4. Un programma concepito a tale scopo ha confermato (effettuando il fit ed eseguendo il test del χ^2) un risultato già ottenuto da Klasson riguardo alla legge asintotica $\lambda \approx E^{1/2}$ che risulta non essere soddisfacente nel caso del silicio (Klasson suggerisce un'andamento $\lambda \approx E^{0.7}$). In ogni caso la relazione III.4 può ragionevolmente simulare per energie minori di 100 eV lo spettro di MFP del silicio (vedi fig.III.7). I valori ottenuti dalla procedura descritta per i coefficienti \mathbf{a} e \mathbf{b} sono: $\mathbf{a} = 1.028$ ($\text{\AA eV}^{-1/2}$) e $\mathbf{b} = 664.8$ (\AA eV^2). Gli errori relativi sono calcolabili in base alla tab. III.3a e risultano essere intorno al 20%.

Dalla curva di λ descritta dai parametri \mathbf{a} e \mathbf{b} si può conoscere il valore di $(a/\cos\theta)$ noto quello della curva A per una data energia. Si è scelto come valore di normalizzazione per il calcolo di $(a/\cos\theta)$ $E=20$ eV in quanto l'efficacia della relazione III.4 decresce all'aumentare dell'energia. Si è ottenuto:

$$(a/\cos\theta)=2.55 \text{ \AA}$$

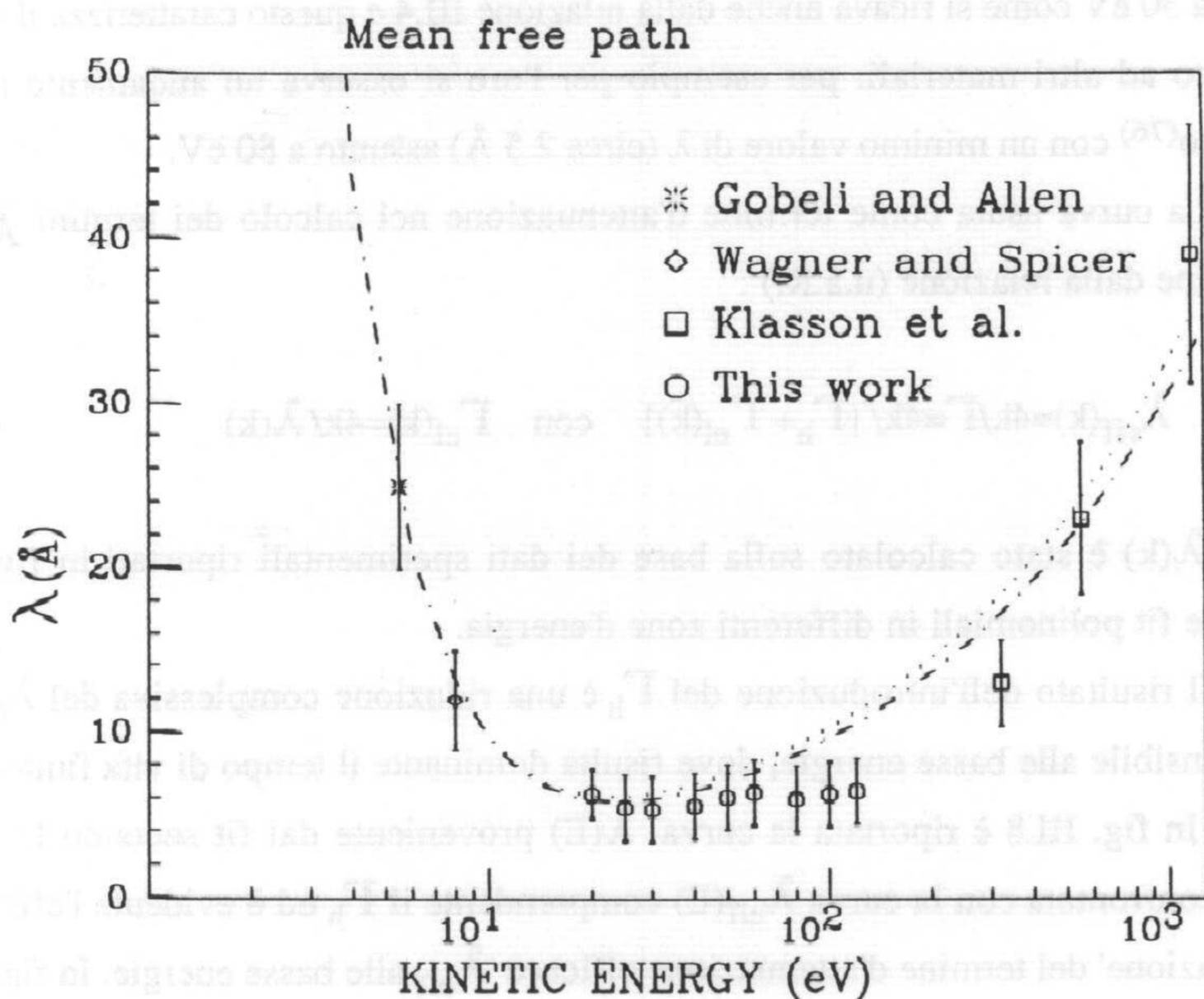
con errore relativo del 30% se si valuta l'errore sulla curva A del 10%.

Questo valore è consistente con la struttura geometrica proposta per l'interfaccia Si-SiO₂^(66-68,70,71).

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

Fig. III.7

Dati di cammino libero medio ricavati in misure precedenti di fotoemissione ed in questo lavoro (punti sperimentali con errore massimo) confrontati con il fit eseguito secondo la legge $\lambda(E)=aE^{1/2}+b/E^2$. La curva punteggiata tiene conto dei dati riportati in letteratura (*, \diamond ,) e non differisce, nell'ambito dell'errore sui coefficienti **a**,**b** dall'analogica curva (linea tratto-punto) ricavata eseguendo il fit su tutti i dati sperimentali.



III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

I valori di λ ricavati con questa procedura sono presentati in tab. III.3b ed in fig. III.7 e sono in accordo con alcuni valori presentati da Garner ed al. seguendo una diversa procedura⁽⁶⁸⁾.

L'autoconsistenza del metodo è stata provata eseguendo nuovamente il fit secondo la legge III.4 su tutti i valori di λ ed osservando una variazione della curva ben dentro gli errori sperimentali (vedi fig. III.7).

In ogni caso una volta di più si deve osservare che la relazione III.4 non descrive bene l'andamento misurato dell'IMFP nel silicio già per energie cinetiche superiori a 70-80 eV. Si nota in particolare che l'IMFP è di fatto costante in tutta la regione di energie misurata (30-120 eV). Il minimo valore di IMFP viene raggiunto a circa 30 eV come si ricava anche dalla relazione III.4 e questo caratterizza il silicio rispetto ad altri materiali: per esempio per l'oro si osserva un andamento molto diverso⁽⁷⁶⁾ con un minimo valore di λ (circa 2.5 Å) assunto a 80 eV.

La curva usata come termine d'attenuazione nel calcolo dei termini $\chi_n(k)$ proviene dalla relazione (u.a.R.) :

$$\lambda_{\text{eff}}(k) = 4k/\Gamma = 4k/[\Gamma_h + \Gamma_{\text{el}}(k)] \quad \text{con} \quad \Gamma_{\text{el}}(k) = 4k/\lambda(k) \quad (\text{III.8})$$

dove $\lambda(k)$ è stato calcolato sulla base dei dati sperimentali riportati in fig. III.7 tramite fit polinomiali in differenti zone d'energia.

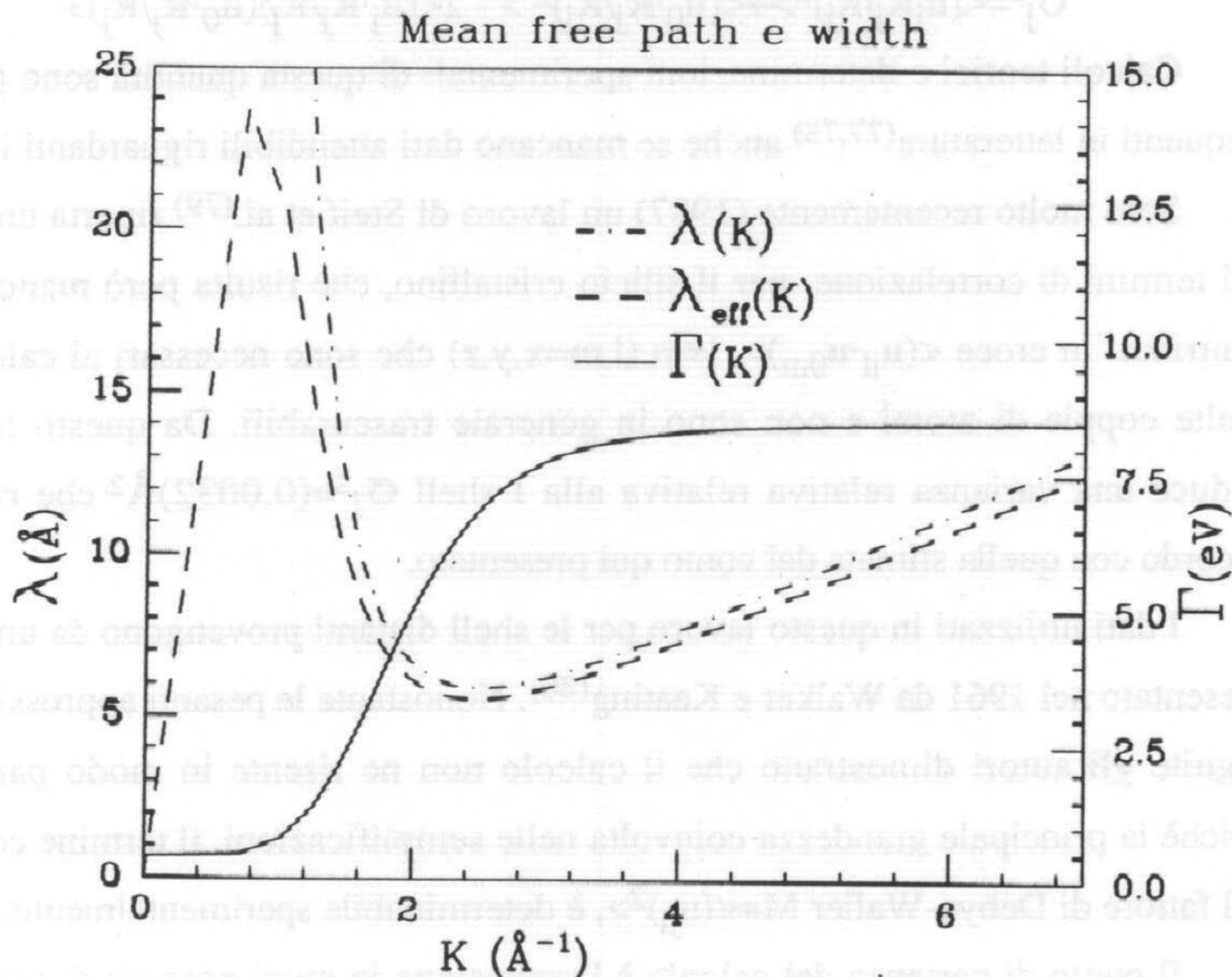
Il risultato dell'introduzione del Γ_h è una riduzione complessiva del $\lambda_{\text{eff}}(k)$ più sensibile alle basse energie, dove risulta dominante il tempo di vita finito della buca. In fig. III.8 è riportata la curva $\lambda(E)$ proveniente dal fit secondo la legge III.4 confrontata con la curva $\lambda_{\text{eff}}(E)$ comprendente il Γ_h ed è evidente l'effetto di 'saturazione' del termine d'attenuazione efficace λ_{eff} alle basse energie. In fig. III.8 è mostrata anche la curva di larghezza totale Γ che può ben approssimare la

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

larghezza effettiva nella zona 0-80 eV ($k < 4.5 \text{ \AA}^{-1}$, zona XANES). Il valore che si ottiene nel limite (EXAFS) di alte energie considerando i dati sperimentali di fig. III.7 è $\Gamma(E \approx 500 \text{ eV}) \approx 12 \text{ eV}$ contro i circa 8.5 previsti dalla legge III.4 tenendo anche conto della larghezza di buca Γ_h .

Fig. III.8

La curva di cammino libero medio ricavata dal fit secondo la legge III.4 descritta nel testo (vedi anche fig. III.7) è confrontata con il termine di attenuazione efficace λ_{eff} così come viene ricavato dalla relazione III.8. E' mostrata anche la 'larghezza' Γ ricavata dal medesimo fit che si può considerare una ragionevole approssimazione della curva reale nell'intervallo di energie 0-80 eV ($k < 4.5 \text{ \AA}^{-1}$). Per valori $k > 3 \text{ \AA}^{-1}$ ($E > 35 \text{ eV}$) la larghezza può essere considerata pressochè costante.



III.4) Introduzione degli effetti di agitazione termica.

Come si è accennato nel paragrafo I.4 lo scarto quadratico medio delle distanze interatomiche σ_j^2 presente nella formula dell'EXAFS è esprimibile come⁽⁷⁷⁾:

$$\sigma_j^2 = \langle [(\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_0) \cdot \mathbf{R}_j / R_j]^2 \rangle$$

dove \mathbf{u}_j e \mathbf{u}_0 rappresentano la posizione dell'atomo j e del fotoassorbitore 0 rispetto ai siti d'equilibrio.

Queste quantità variano in dipendenza della particolare coppia di atomi considerata: in generale atomi più vicini tenderanno ad essere maggiormente correlati portando a bassi valori del σ_j^2 . Ciò è dovuto al termine di correlazione $\langle (\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{R}_j / R_j)(\mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{R}_j / R_j) \rangle$ presente nello sviluppo:

$$\sigma_j^2 = \langle [\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{R}_j / R_j]^2 \rangle + \langle [\mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{R}_j / R_j]^2 \rangle - 2 \langle (\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{R}_j / R_j)(\mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{R}_j / R_j) \rangle$$

Calcoli teorici e determinazioni sperimentali di questa quantità sono piuttosto frequenti in letteratura^(77,78) anche se mancano dati attendibili riguardanti il silicio.

Solo molto recentemente (1987) un lavoro di Steif et al.⁽⁷⁹⁾ riporta un calcolo dei termini di correlazione per il silicio cristallino, che risulta però mancante dei contributi in croce $\langle (\mathbf{u}_{jl} \cdot \mathbf{u}_{0m}) \rangle$, $l \neq m$ ($l, m = x, y, z$) che sono necessari al calcolo per molte coppie di atomi e non sono in generale trascurabili. Da questo lavoro si deduce una varianza relativa relativa alla I shell $\sigma_1^2 = (0.0032) \text{Å}^2$ che risulta in accordo con quella stimata dal conto qui presentato.

I dati utilizzati in questo lavoro per le shell distanti provengono da un calcolo presentato nel 1961 da Walker e Keating⁽⁸⁰⁾. Nonostante le pesanti approssimazioni seguite gli autori dimostrano che il calcolo non ne risente in modo particolare poichè la principale grandezza coinvolta nelle semplificazioni, il termine compreso nel fattore di Debye-Waller $M = \langle (\mathbf{u}_{jl})^2 \rangle$, è determinabile sperimentalmente.

Il punto di partenza del calcolo è l'espansione in modi normali del vettore \mathbf{u}_j

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

mentre le semplificazioni più importanti consistono in: 1) limitarsi a considerare un reticolo cubico monoatomico in cui le ampiezze di vibrazione medie $\langle(u_1)^2\rangle$ non dipendono dal sito; 2) limite di temperature sufficientemente alte tale da consentire l'equipartizione dell'energia in ogni modo; 3) uso della relazione di dispersione $\omega(q) \approx \text{sen}(qa/2)$ valida per una catena lineare monoatomica di passo a .

Il modello di Walker e Keating porta ad un'espressione per i σ_j^2 contenente un parametro dipendente solo dalla distanza interatomica R_j :

$$\sigma_j^2 = 2\langle(u_1)^2\rangle\gamma(R_j) \quad (\text{III.9})$$

dove $\gamma(R_j)$ è tabulato nello stesso articolo di Walker e Keating (vedi fig.III.9).

Probabilmente l'errore più grosso nella determinazione dei σ_j^2 a partire dalla formula III.5 viene commesso nell'uso della relazione di dispersione valida per una catena lineare e quindi nella supposizione di considerare un reticolo monoatomico.

In ogni modo i valori estrapolati dal modello di Walker e Keating per il silicio usando il valore $\langle(u_x)^2\rangle = (0.0048)\text{\AA}^2$ (81,82) sono risultati essere sufficientemente accurati nel riprodurre lo spettro EXAFS del cristallo (vedi fig.III.10). C'è da notare che nel passaggio dalla prima alla seconda shell di coordinazione il cambiamento nella correlazione di moto è tale che il σ_j^2 risulta più che raddoppiato.

Già dalla quarta shell di coordinazione si nota una saturazione del valore di σ_j^2 dovuta alla scarsa correlazione di moto tra gli atomi del cluster ed il fotoassorbitore.

Si è visto (cap. I) che il contributo di disordine termico si esprime nella formula dell'EXAFS con il termine di tipo Debye-Waller $\exp(-2k^2 \sigma_j^2)$ che attenua il segnale dovuto ad ogni shell atomica; una formula analoga non è stata derivata per i termini di ordine superiore $\chi_n, n>2$. Per questi termini non si è quindi tenuto conto del disordine termico anche se c'è da notare che introducendo tale effetto si ha

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

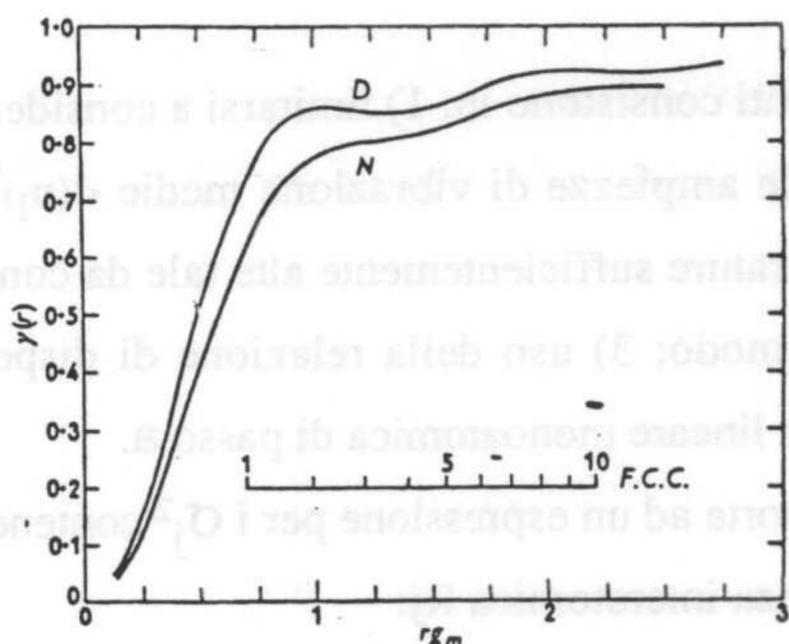


Fig. III.9
 Curva calcolata di tratta dall'articolo di Walker e Keating per due modelli di dispersione delle onde elastiche: D indica il modello di catena lineare mentre N si riferisce al caso di assenza di dispersione.

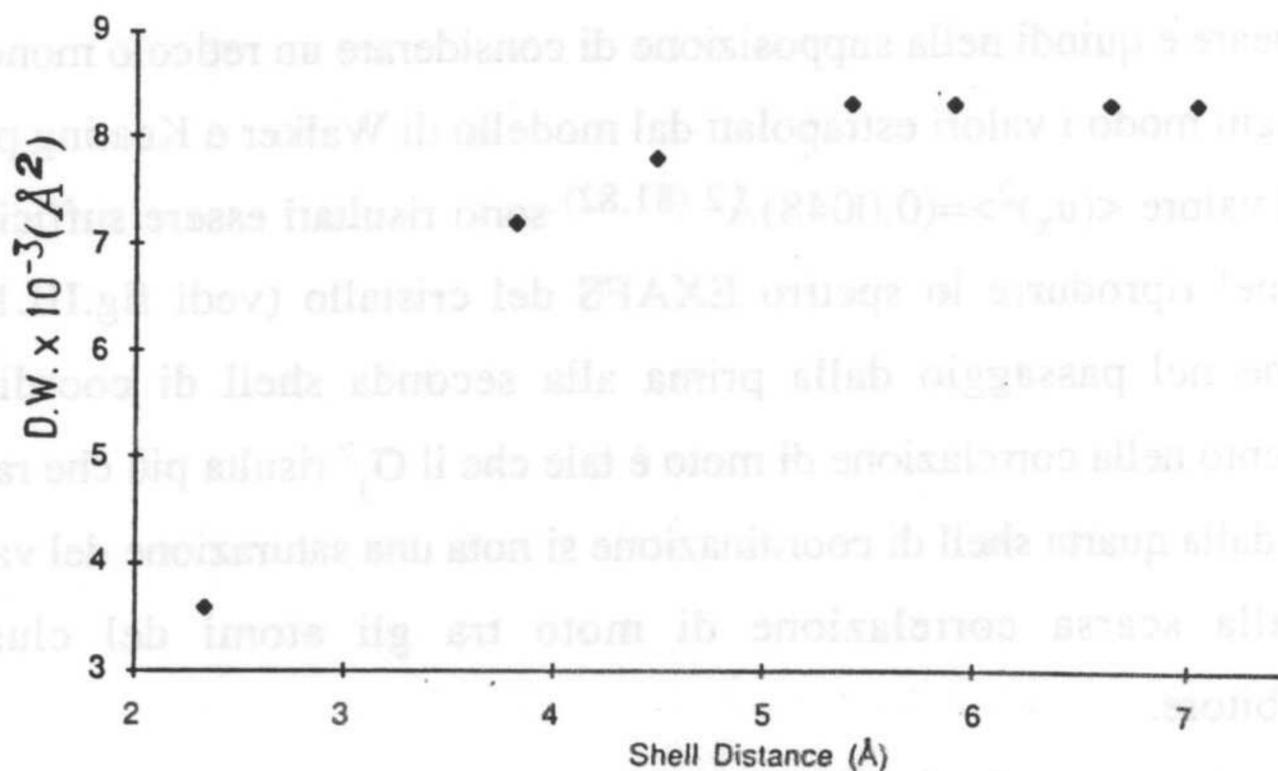


Fig. III.10

Valori ricavati dello scarto quadratico medio delle distanze interatomiche σ_j^2 per il silicio cristallino secondo il calcolo di Walker e Keating in funzione della distanza dal fotoassorbitore.

III-Calcolo dello spettro XANES del silicio

una attenuazione per alti valori di k (nella zona EXAFS) proprio dove i termini di ordine superiore contano poco. I risultati teorici ottenuti per il calcolo dei contributi a χ_3 si possono considerare una buona approssimazione del segnale effettivo nella regione XANES di energie.

Andando a considerare materiali disordinati, come si è fatto per il silicio amorfo in questo lavoro, si può generalmente approssimare la nuova distribuzione di distanze per una data coppia di atomi $0,j$ come una gaussiana di varianza^(83,84):

$$\sigma_j^2 = \sigma_{Tj}^2 + \sigma_{Cj}^2$$

dove vi è il contributo termico σ_{Tj}^2 (l'unico sinora esaminato) e quello dovuto al disordine configurazionale (statico) σ_{Cj}^2 . Questo tipo di approccio ha dato buoni risultati nel descrivere il segnale di II shell nel silicio amorfo per la quale il contributo statico σ_{Cj}^2 è dominante. Non sembra perciò determinante tenere conto in questo caso della reale distribuzione $g(r)$ degli atomi di seconda shell che nei modelli correnti per la struttura del silicio amorfo è lievemente asimmetrica.

Quando la distribuzione di distanze è decisamente asimmetrica occorre costruire una funzione $g(r)$ appropriata al sistema in esame e portare avanti l'integrazione della formula dell'EXAFS:

$$\chi_2(k) = \sum_j [f_j(k, \pi, R_j)/k] \int_0^\infty dr [g_j(r)/r^2] \sin(2kr + 2\delta_1^0 + \phi_j(k, \pi, R_j)) \quad (\text{III.10})$$

ciò si rende necessario in materiali amorfi, leghe metalliche⁽⁸⁵⁾ per l'interpretazione dei dati e per ottenere corrette valutazioni del segnale EXAFS.

IV-DISCUSSIONE DEI RISULTATI

In questo capitolo si discute l'analisi degli spettri d'assorbimento sperimentali del silicio cristallino ed amorfo presentati nel cap. II. La parte oscillante del coefficiente di assorbimento χ_{exp} viene confrontata con gli spettri provenienti dalle simulazioni teoriche del contributo di singola diffusione χ_2 descritte nel cap. III. Questo termine è generalmente sufficiente a spiegare tutta la regione EXAFS dello spettro sperimentale χ_{exp} (vedi cap. I).

L'interesse che suscita questo tipo di analisi dello spettro d'assorbimento di un cristallo così noto com'è quello del silicio nasce da un lato dall'opportunità di mettere alla prova la teoria di singola diffusione e dall'altro di chiarire il ruolo di processi fisici fondamentali come diffusioni anelastiche, vibrazioni termiche e diffusione multipla nello spettro d'assorbimento.

Lo spettro vicino alla soglia K del rame è stato già usato a tale scopo⁽¹⁹⁾ evidenziando come una teoria di singola diffusione, comprensiva di una correzione dovuta agli effetti anelastici, sia in grado con buona approssimazione di rendere conto di tutta la struttura fine dello spettro d'assorbimento. Questo però, come si è accennato nell'introduzione e nel cap. I, è un caso fortunato in quanto la serie I.13 converge rapidamente e perciò il termine χ_2 è nettamente dominante.

E' stato anche suggerito⁽⁸⁶⁾ che specie in strutture aperte (come quella del silicio) gli effetti di diffusione multipla siano trascurabili. Si è così introdotta una nomenclatura⁽⁸⁶⁾ dei cammini di duplice diffusione che distingue i cammini collineari (tipo 1) da quelli non collineari (tipo 2). La giustificazione di tale distinzione proviene dalla maggiore probabilità di diffusione in avanti che favorisce i cammini di tipo 1.

E' stato però verificato^(22-25,87) che lo spettro XANES è sensibile alla distribuzione angolare degli atomi nell'intorno del fotoassorbitore. Questa

dipendenza si realizza attraverso i contributi allo spettro d'assorbimento dovuti ai cammini "aperti" di diffusione multipla.

Nell'ambito di questo dibattito diventa così naturale cercare una verifica dell'esistenza di fenomeni di diffusione multipla in una struttura aperta nota come quella del silicio. Essa non contiene atomi collineari rispetto ad un qualsiasi centro fotoassorbitore fino alla settima shell.

Uno studio sistematico dello spettro d'assorbimento del silicio è inoltre importante in quanto alcuni lavori pubblicati negli ultimi anni^(88-91,50) contengono un'analisi di composti del silicio (SiC per esempio) e del silicio amorfo in cui si usa il silicio cristallino come composto modello; in particolare in un lavoro di Lagarde⁽⁸⁸⁾ si trova un'analisi dello spettro in termini della trasformata di Fourier del segnale oscillante χ_{exp} in cui si sostiene che gli effetti di diffusione multipla sono trascurabili e il segnale degli atomi lontani fino all'ottava shell ben riconoscibile nella trasformata.

Nei paragrafi che seguiranno si presenta l'estrazione e l'analisi del segnale di diffusione multipla nel silicio cristallino alla luce delle simulazioni teoriche del cap.III. Viene utilizzata anche la tecnica della trasformata di Fourier dimostrando che effetti dovuti alla diffusione multipla possono essere riconosciuti ed analizzati.

L'altro problema importante che abbiamo affrontato è l'analisi dello spettro d'assorbimento del silicio amorfo. Viene mostrato^(42,91) come gli effetti di diffusione multipla siano in questo caso praticamente trascurabili. Lo spettro d'assorbimento del silicio amorfo preparato per sputtering con elettroni è stato analizzato sulla base dei risultati ottenuti per il silicio cristallino e di simulazioni teoriche dei contributi χ_2 e χ_3 nel silicio amorfo.

La discussione presentata in questo capitolo si articolerà così in 4 punti: estrazione del segnale oscillante sperimentale χ_{exp} ; analisi EXAFS per confronto con la simulazione in approssimazione di diffusione singola (calcolo del termine

χ_2) e analisi di Fourier; analisi XANES con estrazione del segnale residuo $\chi_{MS} = \chi_{exp} - \chi_2$ e confronto con la teoria del segnale residuo; analisi della differenza tra lo spettro d'assorbimento del silicio cristallino e quello di un campione di silicio amorfo.

IV.1) Estrazione del segnale $\chi_{exp}(k)$.

Il primo parametro da fissare è la scala del numero d'onda del fotoelettrone $k = 2\pi[2m(E-E_0)]^{1/2}/h$ che ci consente il raffronto con i dati teorici ed una opportuna sottrazione del contributo atomico allo spettro. La curva $\chi_{exp}(k) = \chi^{l=1}(k) - 1$ (vedi cap. I, eq. I.11-I.14) è in questa scala una sovrapposizione di funzioni oscillanti di data frequenza (i termini χ_n , vedi eq. I.17).

Generalmente si assume per E_0 il valore di energia E_T corrispondente al primo massimo della derivata dello spettro d'assorbimento, che ne caratterizza la soglia (per il silicio cristallino si ha $E_T = 1839$ eV, vedi fig. IV.1). Questa scelta è in realtà piuttosto arbitraria in quanto dipende non solo dalla scala assoluta di k determinata dagli stati di elettrone libero ma anche dagli stati legati accessibili al fotoelettrone vicino alla soglia. Per il confronto con i dati teorici occorre in realtà variare ancora la scala delle energie.

Una procedura per la scelta di E_0 è quella di minimizzare lo scarto quadratico medio tra il segnale risultante dal calcolo del contributo χ_2 (vedi cap. III) e la curva sperimentale χ_{exp} nell'intervallo di energie in cui è dominante il termine EXAFS ($k > 4 \text{ \AA}^{-1}$). Questo è stato il metodo adottato nel nostro caso variando la scala delle energie dello spettro sperimentale per quanto riguarda il programma inglese EXAFS e della simulazione teorica per quanto riguarda i programmi sviluppati presso i LNF.

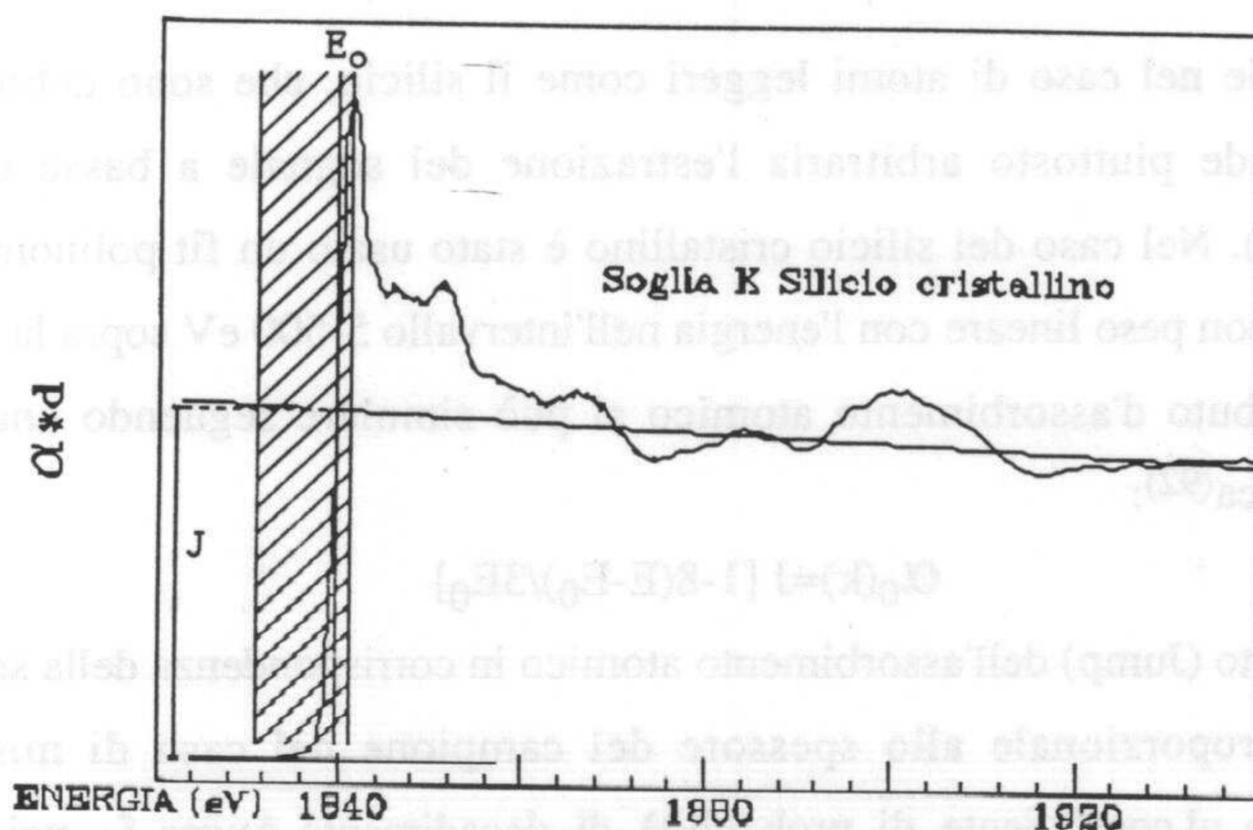


Fig. IV.1

Metodo di scelta dell'energia caratteristica E_0 (variabile nella zona tratteggiata) e del 'salto' J relativi alla soglia d'assorbimento del silicio cristallino.

L'estrazione di $\chi_{\text{exp}}(k)$ dallo spettro d'assorbimento sperimentale $\alpha_{\text{exp}}(k)$ tiene conto di due passi distinti: il primo è la rimozione del segnale di fondo $\alpha_{\text{N}}(k)$ che è dovuto a tutti gli altri canali di fotoassorbimento presenti ed al metodo di misura adottato ed il secondo è la rimozione normalizzata del contributo atomico. Per una soglia K si ha infatti:

$$\alpha_{\text{exp}}(k) = \alpha_{\text{K}}(k) + \alpha_{\text{N}}(k)$$

perciò:

$$\chi_{\text{exp}}(k) = [\alpha_{\text{K}}(k) - \alpha_0(k)] / \alpha_0(k) = [\alpha_{\text{exp}}(k) - \alpha_{\text{N}}(k) - \alpha_0(k)] / \alpha_0(k) \quad (\text{IV.1})$$

Il termine $\alpha_{\text{N}}(k) + \alpha_0(k)$ è stato determinato come di consueto eseguendo un fit polinomiale nella regione dopo la soglia. Considerando un polinomio di basso grado (od una spline-function) le oscillazioni di $\chi_{\text{exp}}(k)$ si mediano a zero. Questo

metodo, specie nel caso di atomi leggeri come il silicio, che sono debolmente diffusori, rende piuttosto arbitraria l'estrazione del segnale a basse energie ($E-E_0 < 15$ eV). Nel caso del silicio cristallino è stato usato un fit polinomiale di quinto grado con peso lineare con l'energia nell'intervallo 5-500 eV sopra la soglia.

Il contributo d'assorbimento atomico si può simulare seguendo una legge fenomenologica⁽⁹²⁾:

$$\alpha_0(k) = J [1 - 8(E - E_0)/3E_0]$$

dove J è il salto (Jump) dell'assorbimento atomico in corrispondenza della soglia. Il fattore J è proporzionale allo spessore del campione nel caso di misure di trasmissione e al coefficiente di probabilità di decadimento Auger f_A nel caso di

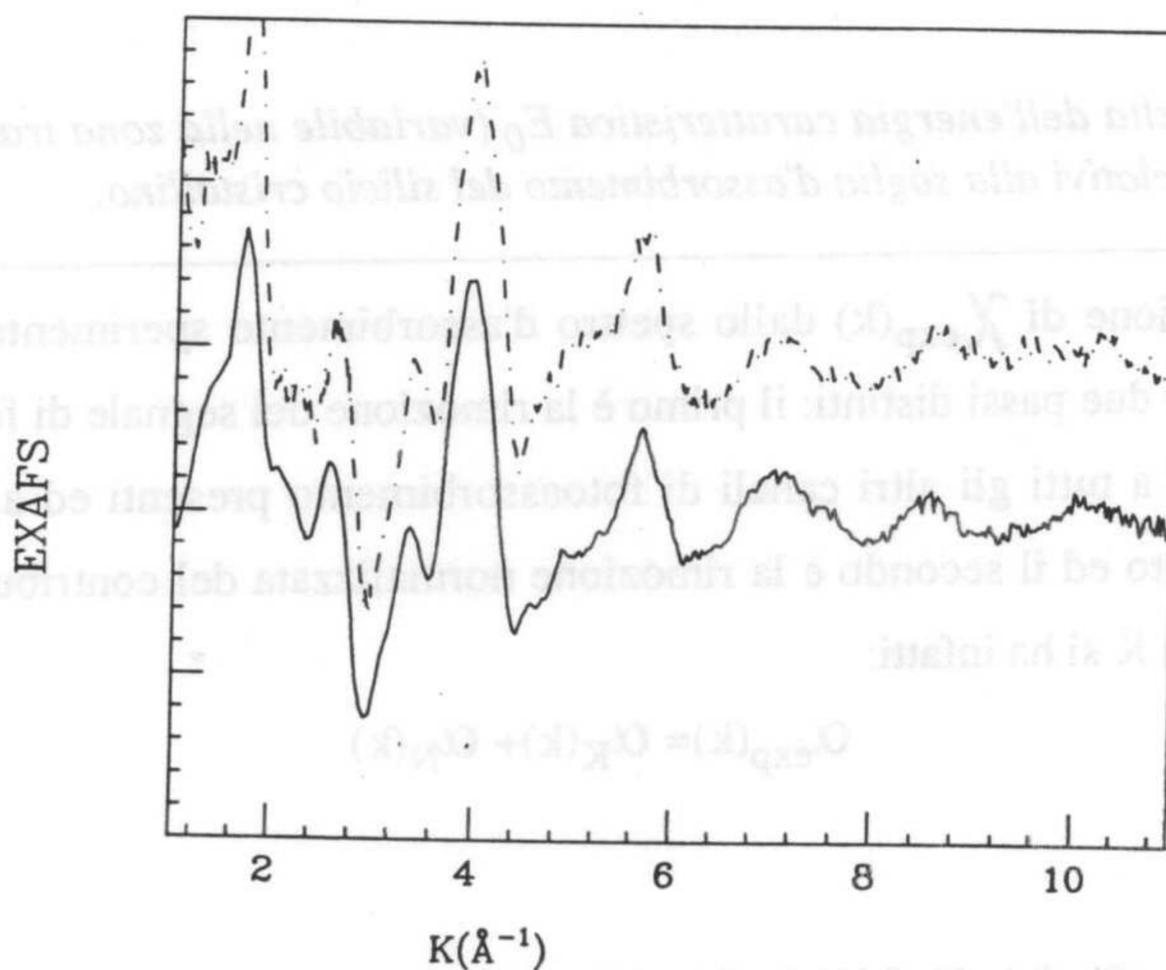


Fig. IV.2

Spettri χ_{exp} ricavati dalle misure di coefficiente di assorbimento del silicio cristallino eseguite a Stanford presso i laboratori SSRL (C-1, curva in alto) e ad Orsay presso i laboratori del LURE (C-2, vedi cap. II, fig. II.8).

misure eseguite in "elastic Auger yield" (vedi cap. II).

Il salto J si determina sperimentalmente, ignorando le strutture vicino alla soglia, come differenza tra le ordinate all'energia E_0 di due fit lineari della regione pre-soglia e di quella EXAFS (fig. IV.1). Questo metodo di estrazione del χ_{exp} si è rivelato soddisfacente sia per un confronto tra campioni diversi sia per un confronto con i dati teorici.

L'uso di una sezione d'urto atomica proveniente da una simulazione teorica non è in questo caso risultato conveniente in quanto la procedura di calcolo introduce delle oscillazioni residue che non hanno carattere fisico.

Il risultato finale della procedura descritta è mostrato in fig. IV.2 per i due campioni di silicio cristallino analizzati (vedi par. II.2).

IV.2) Analisi EXAFS del silicio cristallino.

Confronto con la teoria.

L'analisi EXAFS dei dati sperimentali di silicio cristallino qui presentata si basa sostanzialmente sul confronto con i dati provenienti dalla simulazione teorica (vedi cap. III). Questo tipo di approccio consente una maggiore comprensione dei fenomeni fisici ed una analisi critica delle procedure correntemente utilizzate di analisi dati.

Gli spettri ricavati secondo la procedura descritta nel precedente paragrafo sono la parte oscillante del coefficiente di assorbimento:

$$\chi_{\text{exp}}(k) = \sum_{n=2}^{\infty} \chi_n(k) \quad (\text{IV.2})$$

come si ricava dalle espressioni IV.1 e I.11-I.14 ammettendo la convergenza della serie I.13.

L'analisi sull'intero spettro χ_{exp} può cominciare con il termine EXAFS $\chi_2(k)$, che tiene conto del solo contributo di diffusione singola.

Il calcolo del termine χ_2 è stato eseguito grazie ai due programmi descritti nel cap. III. Sono stati usati tre diversi livelli di approssimazione: l'uso della teoria esatta delle onde sferiche (in cui si considera l'espressione completa del propagatore G_{LL}^{ij}), l'approssimazione SWA (vedi par. I.4) e la consueta approssimazione di onde piane.

E' stato constatato come l'uso della approssimazione SWA nel calcolo del termine χ_2 sia equivalente al calcolo esatto (SW) per energie maggiori di 10 eV sopra la soglia (vedi par. III.2 e fig. III.1a). Considereremo perciò indifferentemente i calcoli SW e SWA in onde sferiche nel corso della discussione dei risultati.

Il calcolo in onde sferiche è stato eseguito considerando 7 shell di atomi intorno al fotoassorbitore e l'attenuazione dovuta all'agitazione termica e a collisioni anelastiche del fotoelettrone (cap. III). In fig. IV.3a sono mostrati i segnali dovuti a ciascuna shell di coordinazione ottenuti considerando il numero di coordinazione ed il fattore d'attenuazione $\exp(-2k^2\sigma_j^2)$; in fig. IV.3b tali segnali sono stati attenuati in ragione del fattore $\exp(-2R_j/\lambda_{\text{eff}})$ secondo quanto esposto nel cap. III. Si nota come la frequenza del segnale cresca con la distanza dal fotoassorbitore (tab. III.1) e come i contributi delle shells lontane risultino molto attenuati nella regione EXAFS dello spettro.

In fig. IV.4a e IV.4b sono mostrati differenti calcoli teorici del termine χ_2 eseguiti dal programma EXAFS in confronto con lo spettro sperimentale χ_{exp} ricavato dalla misura effettuata presso ACO. La scelta della scala delle energie secondo il metodo precedentemente descritto ha portato a traslare lo spettro sperimentale di circa 11 eV rispetto al valore di soglia ($E_0=1828$ eV).

La curva sperimentale (Δ) è in ottimo accordo con lo spettro simulato in onde

Fig. IV.3a

Sono mostrati, ordinati dal basso in alto per distanza crescente dall'atomo fotoassorbente, i contributi relativi a ciascuna delle prime 7 shell di coordinazione nel silicio cristallino. Il calcolo è stato eseguito in onde sferiche e tiene conto del numero di coordinazione e del fattore di disordine termico caratteristico di ciascuna shell.

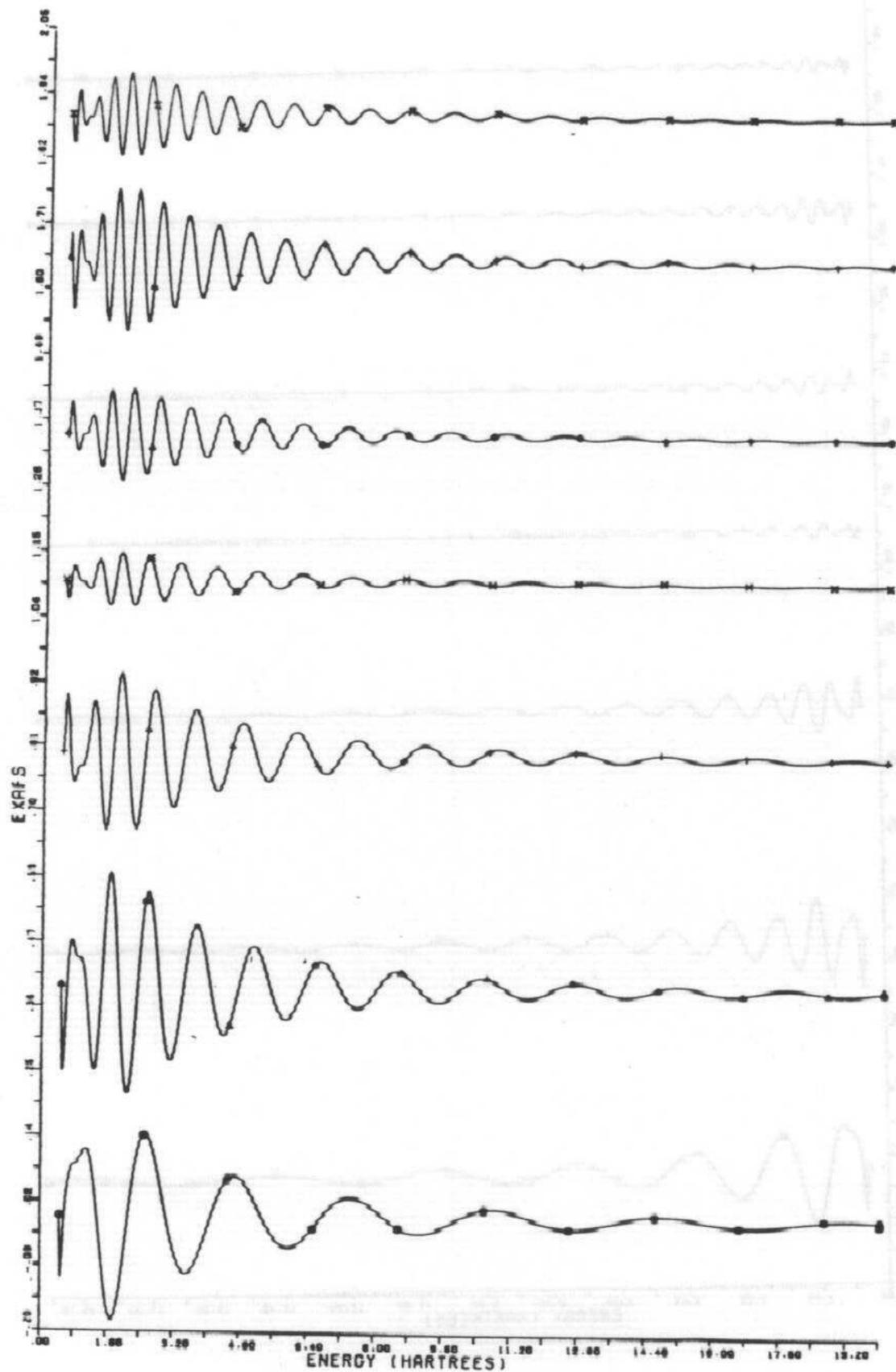
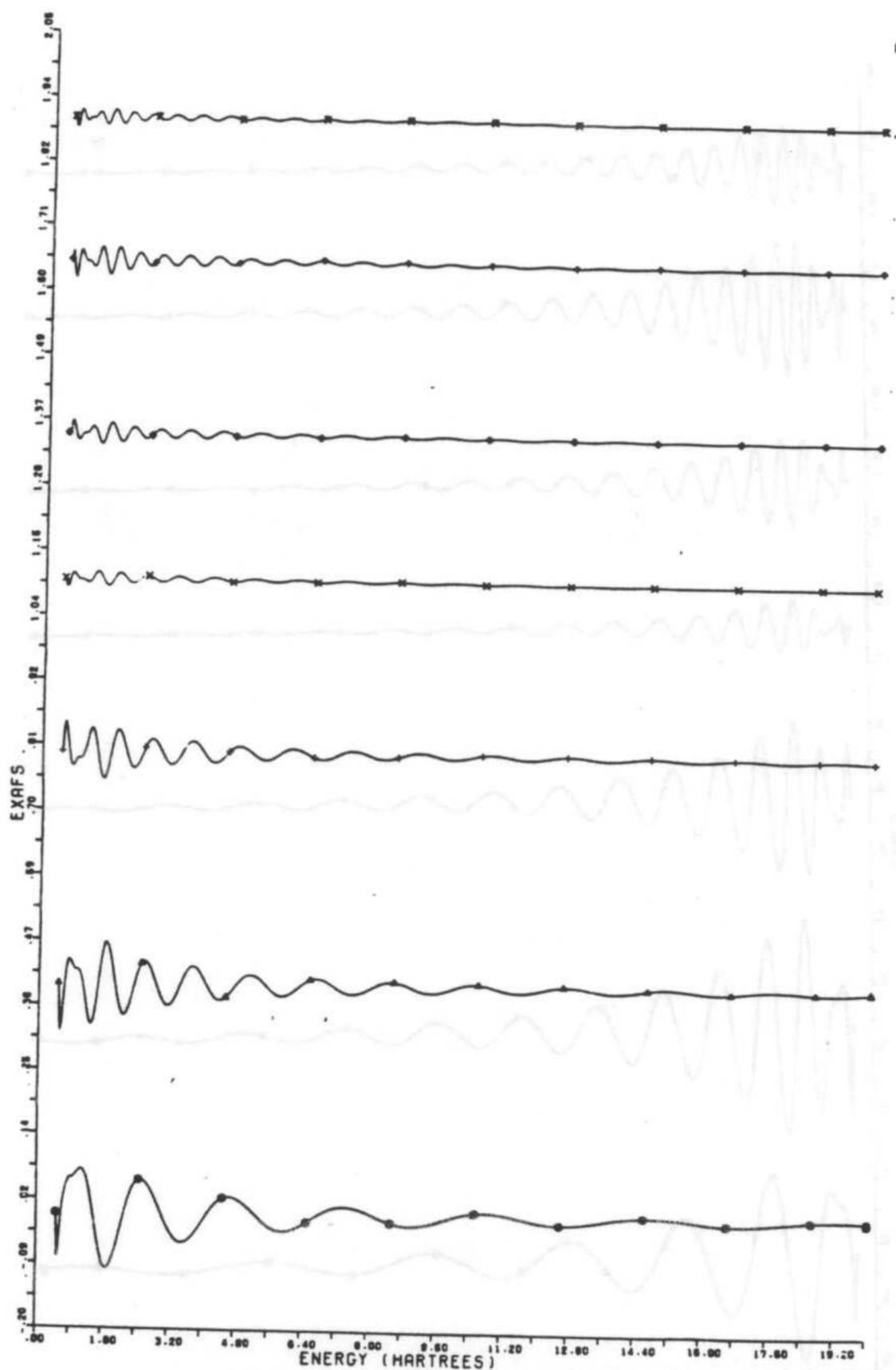


Fig. IV.3b

Effetto dell'introduzione del fattore d'attenuazione per urti anelastici $\exp(-2R_j/\lambda_{eff})$ nel calcolo dei segnali di singola shell presentati in fig. IV.3a.



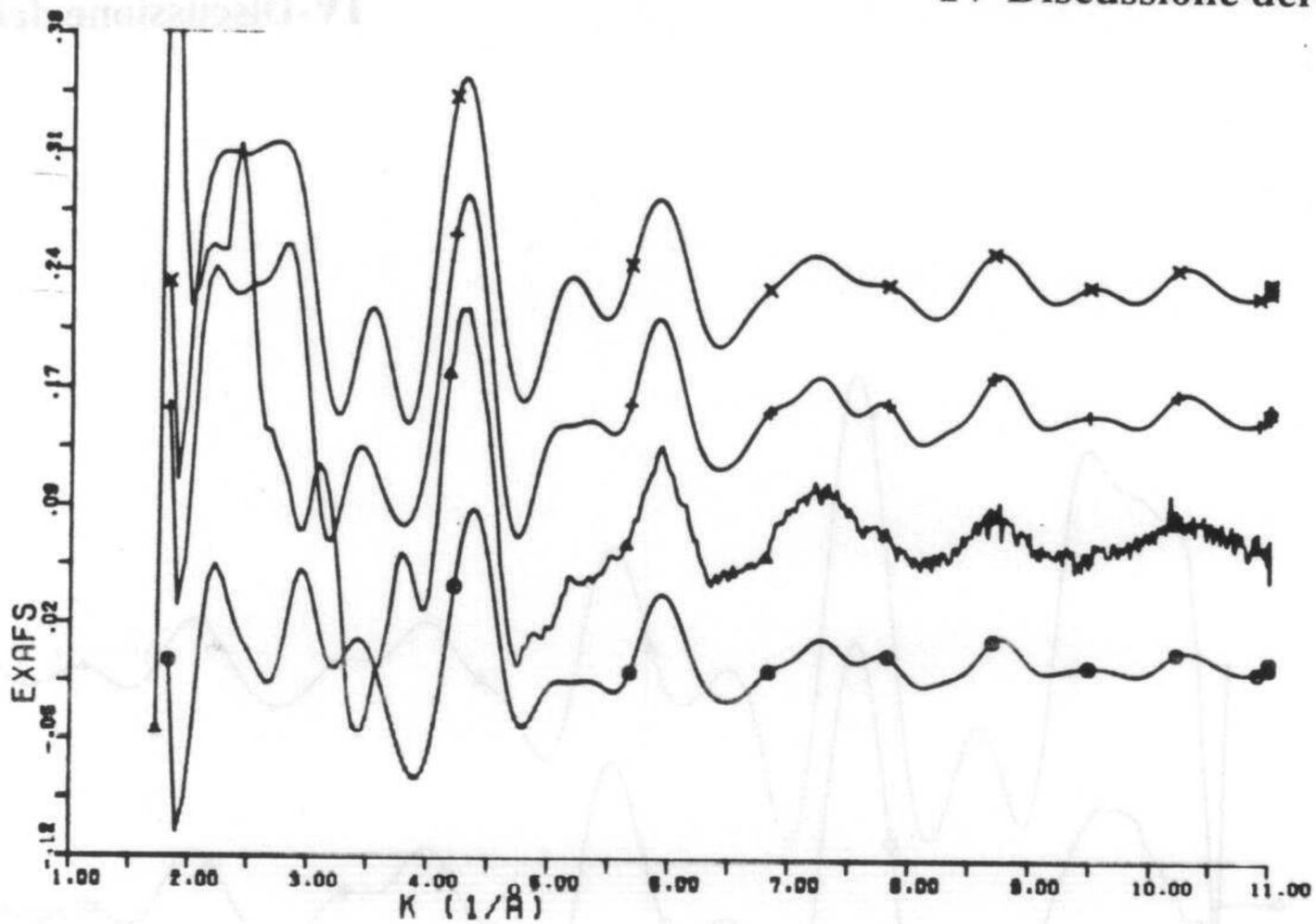


Fig.IV.4a

Confronto tra lo spettro sperimentale χ_{exp} (C-1, curva segnata con Δ) e la simulazione in onde sferiche (+) ed in onde piane (o) comprensiva di 7 shells di coordinazione. E' riportato anche il calcolo in onde sferiche che tiene conto delle prime 4 shells(x).

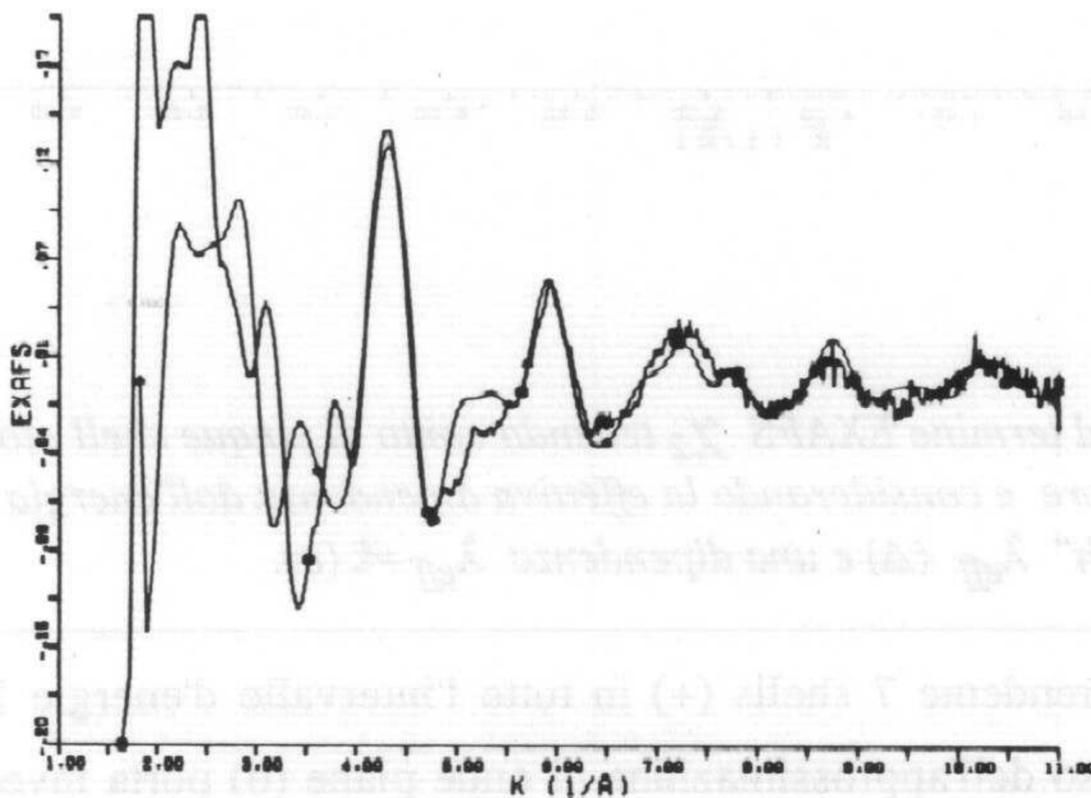


Fig.IV.4b

Comparazione diretta tra spettro sperimentale χ_{exp} e il calcolo in onde sferiche comprendente 7 shells.

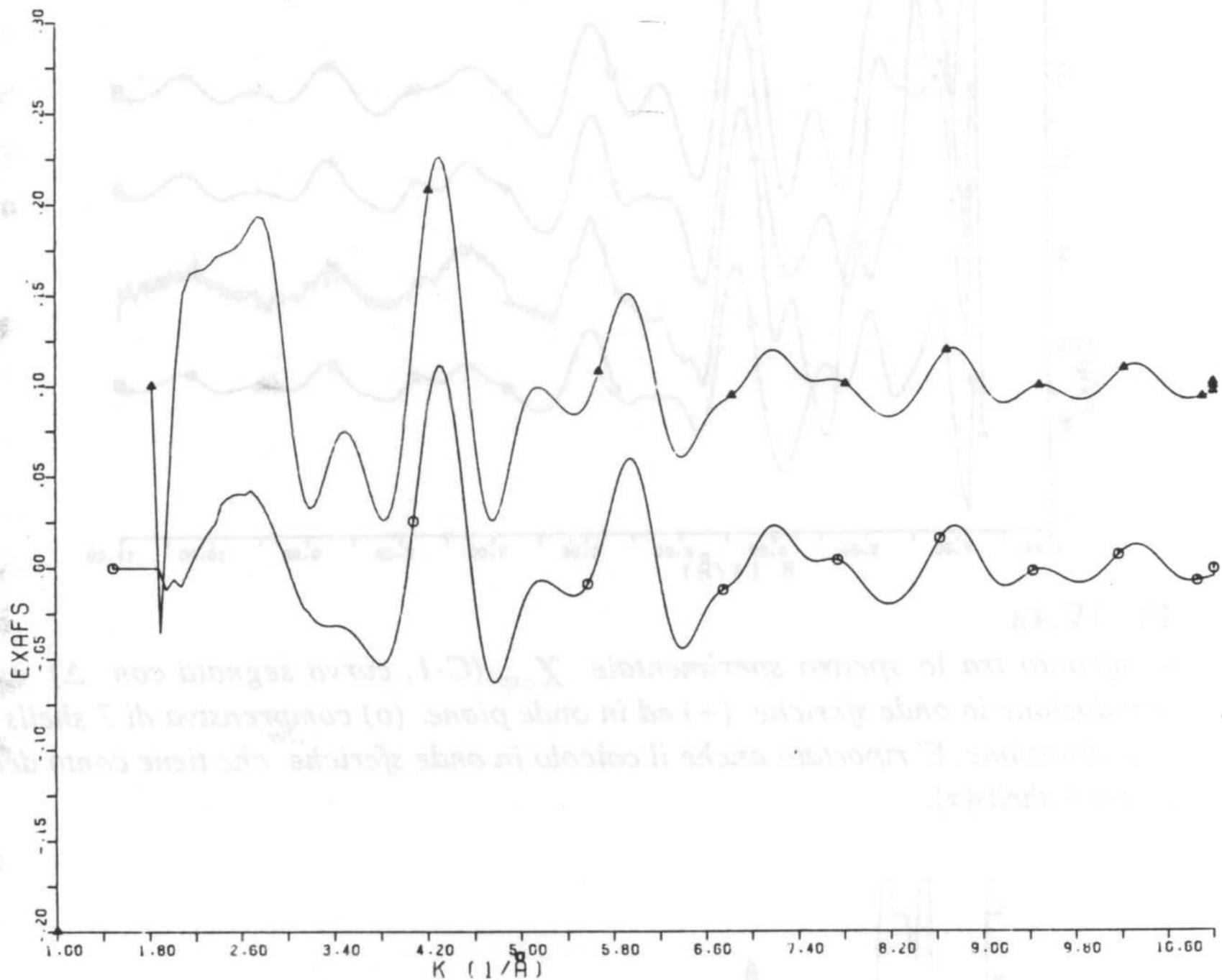


Fig. IV.5

Simulazione del termine EXAFS χ_2 tenendo conto di cinque shell atomiche intorno al fotoassorbitore e considerando la effettiva dipendenza dall'energia del termine di "mean free path" λ_{eff} (Δ) e una dipendenza $\lambda_{eff} \approx k$ (o).

sferiche comprendente 7 shells (+) in tutto l'intervallo d'energie 1890-2300 eV ($k > 4 \text{ \AA}^{-1}$). L'uso dell'approssimazione di onde piane (o) porta invece ad evidenti variazioni di ampiezza e di fase rispetto allo spettro sperimentale in un intervallo di energie che si estende fino a 130 eV sopra la soglia. E' anche interessante il

confronto tra la curva calcolata in onde sferiche tenendo conto delle prime 4 shells (x) e quella calcolata con 7 shells (+). Le piccole correzioni che l'aggiunta delle 3 shells lontane portano allo spettro teorico portano evidenti miglioramenti nell'accordo con lo spettro sperimentale (in special modo per valori di k intorno a 5 \AA^{-1}).

Sono stati eseguiti anche calcoli in cui si considera un termine d'attenuazione con "larghezza" $\Gamma = 2k/\lambda_{\text{eff}}$ (u.a.R.) costante con l'energia ($\lambda_{\text{eff}} \approx k$). Questo tipo di calcolo è interessante in quanto usualmente il termine d'attenuazione viene incluso nel calcolo proprio in questa forma. L'uso di questa approssimazione conduce a risultati soddisfacenti nella sola regione EXAFS (vedi fig. III.8) come si vede in fig. IV.5. Si è constatato che il miglior accordo con lo spettro sperimentale si ottiene per un valore $\Gamma \approx 12 \text{ eV}$ che corrisponde all'andamento sperimentale riscontrato per il cammino libero medio nella regione d'energie 100-500 eV.

Analisi di Fourier.

Essendo il segnale sperimentale una sovrapposizione di onde sinusoidali attenuate

$$\chi_{\text{exp}}(k) = \sum_n \sum_{p_n} A_n(k, R_{p_n}) \text{sen}[kR_{p_n} + 2\delta^0 + \varphi(k, R_{p_n})]$$

la sua trasformata di Fourier (FT) è una funzione nello spazio coniugato delle distanze di semplice significato⁽¹⁰⁾. La FT presenta dei massimi ai valori di distanza R_{p_n} tipici dei cammini di diffusione.

I programmi utilizzati sono stati concepiti per l'analisi dello spettro in termini di diffusione singola perciò le trasformate vengono eseguite con argomento dell'esponenziale integrando $2kR$. In tal modo i massimi nella trasformata di Fourier si trovano a valori di distanza $R = R_j + \Phi_1/2$ dove R_j è la distanza della j -esima shell di coordinazione dal fotoassorbitore (o la semilunghezza R_{p_n} di un cammino totale di diffusione multipla) e Φ_1 è il coefficiente del termine lineare

dell'espansione di Taylor della funzione:

$$2\delta^0 + \varphi(k, R_{p_n}) = \Phi_0 + \Phi_1 k + \dots$$

Per evidenziare il contenuto di armoniche nella FT si usa moltiplicare lo spettro χ_{exp} per opportuni fattori. Tenendo conto della dipendenza da k del termine χ_2 (eq. I.19-I.20) di solito si trasforma la funzione $(\chi_{\text{exp}} \cdot k)/f(k, \pi)$ oppure, tenendo conto della dipendenza asintotica $f(k, \pi) \approx 1/k$ si moltiplica semplicemente lo spettro da trasformare per k^2 . Il programma EXAFS segue la prima procedura utilizzando la funzione di back-scattering calcolata relativa alla prima shell atomica $f_1(k, \pi)$ e correggendo lo spettro ottenuto con l'inserimento del phase shift teorico di prima shell $\Psi_1 = 2\delta^0 + \varphi_1(k)$. Il risultato che si ottiene è che il modulo della FT (che è una grandezza complessa) presenta i massimi alle corrette distanze cristallografiche R_j . I programmi di trasformazione utilizzati presso i LNF calcolano invece la trasformata della funzione $(\chi_{\text{exp}} \cdot k^n)$ senza correggere per la pendenza dei phase shifts. In tal modo i picchi relativi alla distribuzione di distanze si trovano spostati per la quantità $\Phi_1/2$ che è generalmente negativa (per il silicio si ha un valore medio $\Phi_1/2 \approx -0.38$ per la I shell).

L'altezza e la larghezza dei picchi nella FT sono connessi al fattore d'attenuazione della sinusoide ed al fatto che la trasformata è eseguita in una regione finita di valori dello spazio k . Quest'ultima condizione è inevitabile ed introduce una oscillazione residua nello spettro trasformato che in generale provoca un allargamento e una distorsione dei picchi. Ne risulta che occorre scegliere una "finestra" di valori di k più ampia possibile per ottenere informazioni corrette soprattutto riguardo ai segnali più deboli. L'effetto dovuto alla finestra si riduce considerando l'uso di funzioni (gaussiane, "hanning functions") che attenuano il segnale ai margini dello spettro; per i nostri scopi è risultato utile usare funzioni Hanning⁽⁹³⁾ che consentono di ridurre al minimo le perdite di segnale originale.

Un'altro problema nell'uso della trasformata di Fourier nell'analisi dei dati è

stata messa in rilievo da Babanov, Ershov ed al.^(94,95) che hanno studiato dal punto di vista teorico l'inversione del problema dell'EXAFS dallo spazio k a quello delle distanze. Il risultato di questi studi evidenzia l'estrema sensibilità della FT agli errori casuali sperimentali, che provocano distorsioni evidenti del segnale trasformato arrivando anche ad annullare i segnali più deboli. Un metodo di inversione "regolarizzato" proposto dagli autori^(94,95) sembra più efficace nello studio della funzione di distribuzione delle distanze $g(r)$ specialmente all'aumentare della distanza.

Da quanto detto sulle caratteristiche generali della FT risulta chiaro che la trasformata del χ_{exp} del silicio cristallino contiene un gran numero di segnali dovuti ai contributi χ_n , dei quali il termine χ_2 è dominante, agli effetti di finestra e al rumore sperimentale.

In fig. IV.6 è riportata la FT del segnale calcolato χ_{exp} in onde sferiche tenendo conto degli effetti anelastici (o) e non tenendone conto (Δ). È evidente l'effetto di attenuazione soprattutto sulle shells lontane e l'effetto dovuto alla finestra (oscillazioni residue nell'intervallo $1.5\text{\AA} > R > 7.5\text{\AA}$).

In fig. IV.7 sono mostrate le trasformate di Fourier del segnale χ_{exp} effettuate in due diversi intervalli nello spazio k . Si noti come la FT comprendente la regione XANES dello spettro (o) sia più ricca d'armoniche di quella effettuata nella sola regione EXAFS dello spettro (Δ). Il contributo a bassa frequenza che si nota nella regione $R < 1.5\text{\AA}$ è dovuto ad una imperfetta estrazione del segnale χ_{exp} dallo spettro χ_{exp} che ha introdotto una oscillazione priva di significato fisico. È da notare come comprendendo la regione XANES si ottenga un'indicazione circa la presenza dei contributi dovuti alla quarta e alla quinta shell mentre i segnali dovuti alle shells più lontane sono comunque nascosti dal rumore. Lo "spostamento" dei picchi che si osserva per la quarta e la quinta shell rispetto alle distanze cristallografiche è probabilmente dovuto all'effetto congiunto della finestra usata e

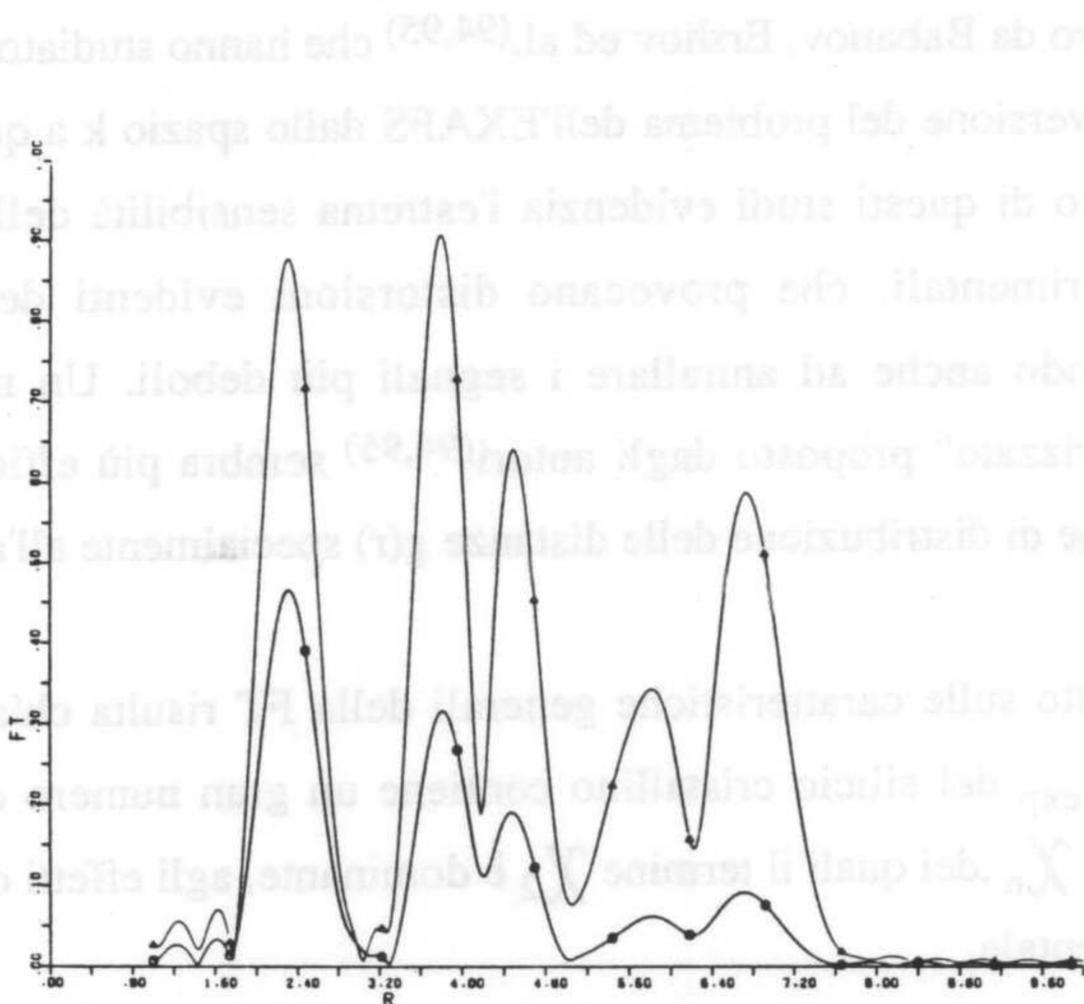


Fig. IV.6 —
Trasformata di Fourier del segnale EXAFS simulato comprendendo 7 shells tenendo conto del termine di attenuazione $\exp(-2R/\lambda_{eff})$ (curva o) e non tenendone conto (curva Δ).

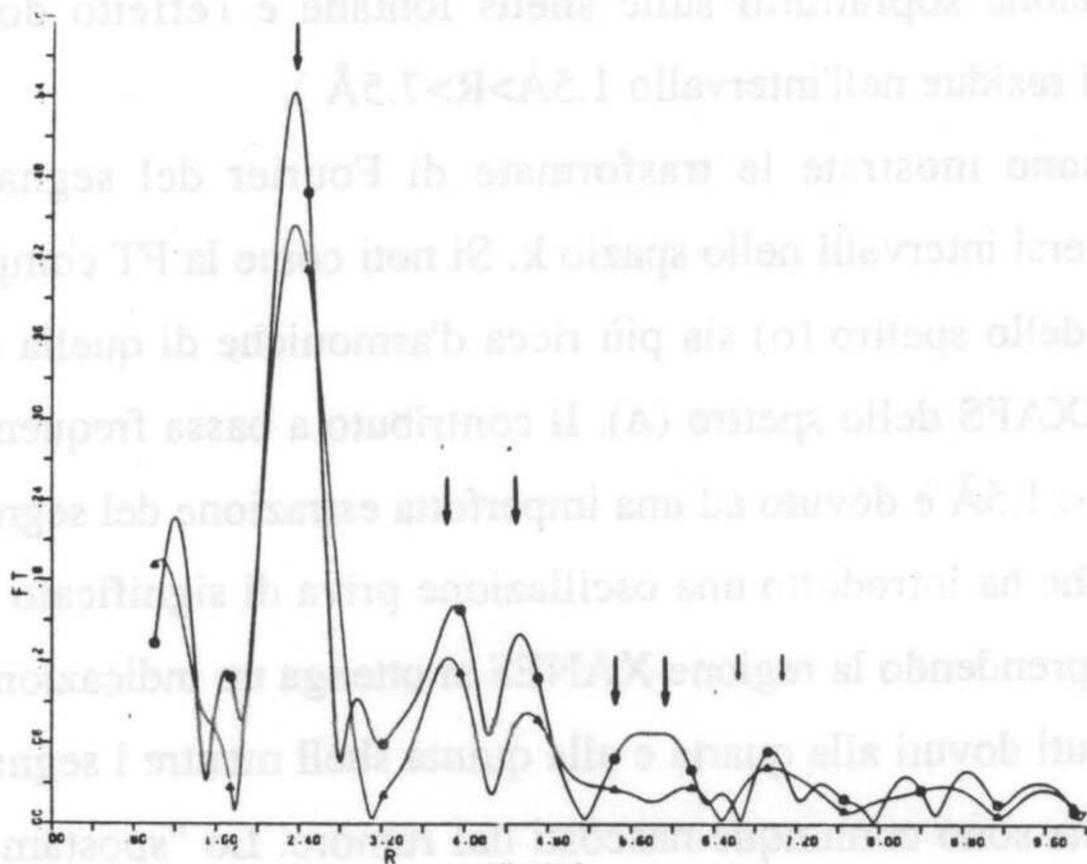
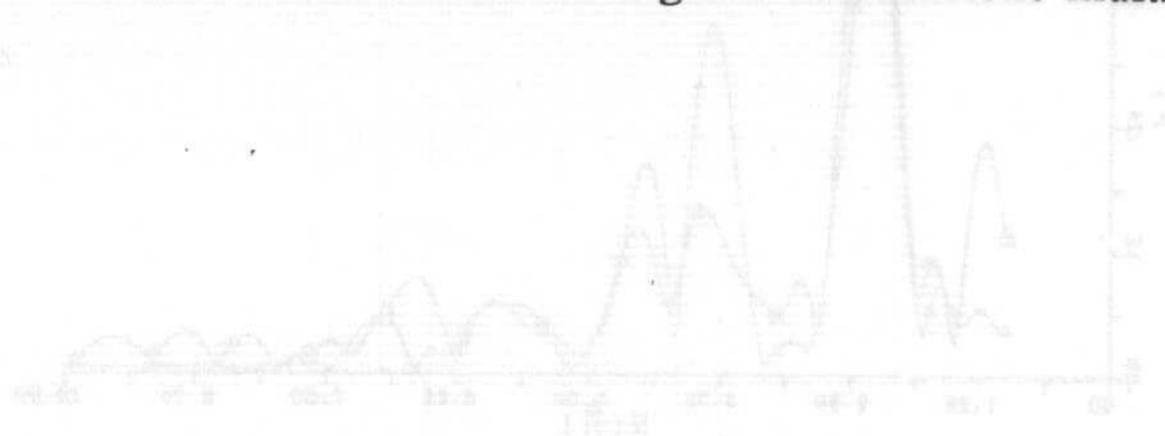


Fig. IV.7
FT dello spettro sperimentale χ_{exp} eseguite in due diversi intervalli di energia: la curva (o) comprende la regione XANES (5-470 eV) mentre quella (Δ) è eseguita nella sola regione EXAFS (50-470 eV). Le frecce indicano le reali posizioni cristallografiche delle singole shell atomiche. La FT è stata calcolata tenendo conto del phase shift previsto teoricamente.

della pendenza dello shift di fase nella zona di basse energie che è irregolare e comunque diversa da quella caratteristica della prima shell (vedi fig. III.1b) usata nella procedura di trasformazione.

Un'altro effetto ben visibile in fig. IV.8a, IV.8b è la diversa intensità dei picchi di seconda e di terza shell rispetto a quanto previsto dalla simulazione teorica usando la stessa finestra di trasformazione. Questo fatto può essere imputato a molti fattori: il rumore statistico che influenza pesantemente il segnale trasformato^(94,95); l'inapplicabilità di un semplice termine di cammino libero medio λ_{eff} nel caso di composti covalenti in cui la diffusione anelastica è sostanzialmente anisotropa⁽⁹⁶⁾. Il fenomeno importante che però dimostreremo essere principale causa di questo problema, almeno per quanto riguarda le trasformate che includono la regione XANES, è la presenza di fenomeni di diffusione multipla che danno luogo ad un segnale molto pronunciato nei primi 60-70 eV dello spettro e che attenua il segnale proveniente dalla terza ed in particolare dalla seconda shell di coordinazione. Quest'interferenza con il segnale di seconda shell si nota già in fig. IV.8 dove l'inclusione della regione XANES provoca un cambiamento visibile nel rapporto d'intensità tra i picchi di seconda e terza shell. Quest'effetto sarà messo bene in evidenza in fig. IV.9 durante la discussione del segnale di diffusione multipla nel silicio cristallino.



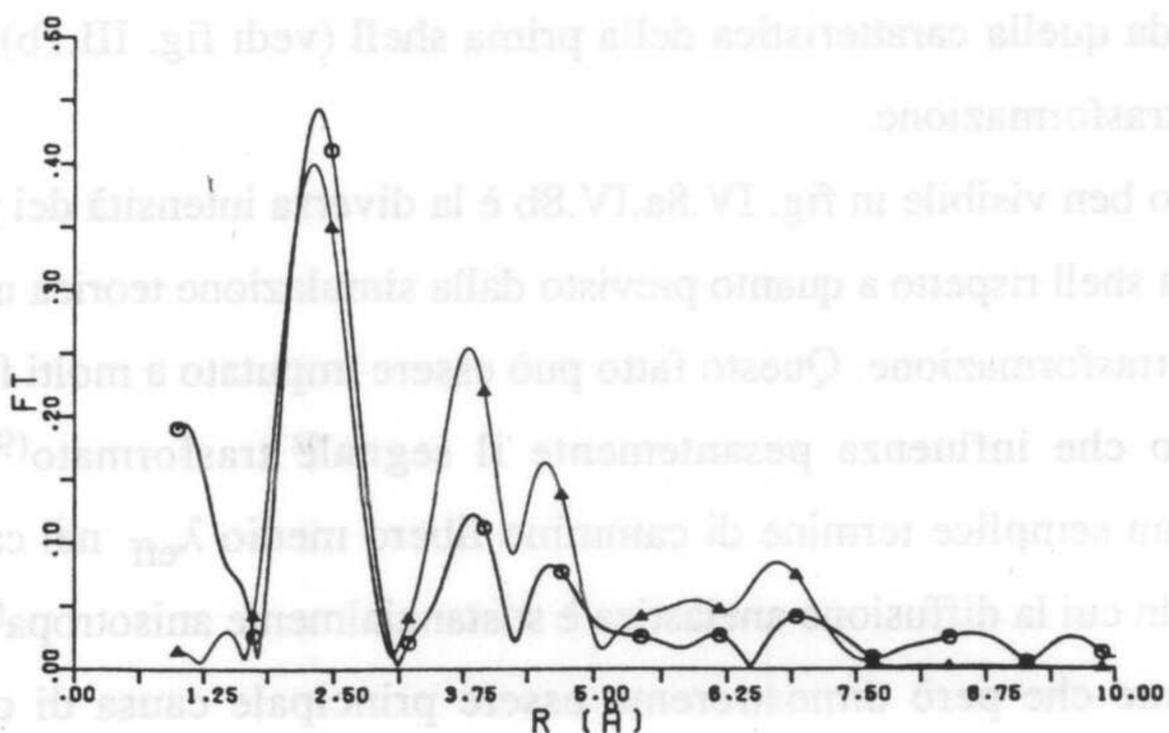


Fig. IV.8a

FT dello spettro χ_{exp} sperimentale (o) e di quello χ_2 simulato (Δ) eseguita nell'intervallo di energie 50-470 eV. La FT è stata calcolata tenendo conto del phase shift previsto teoricamente.

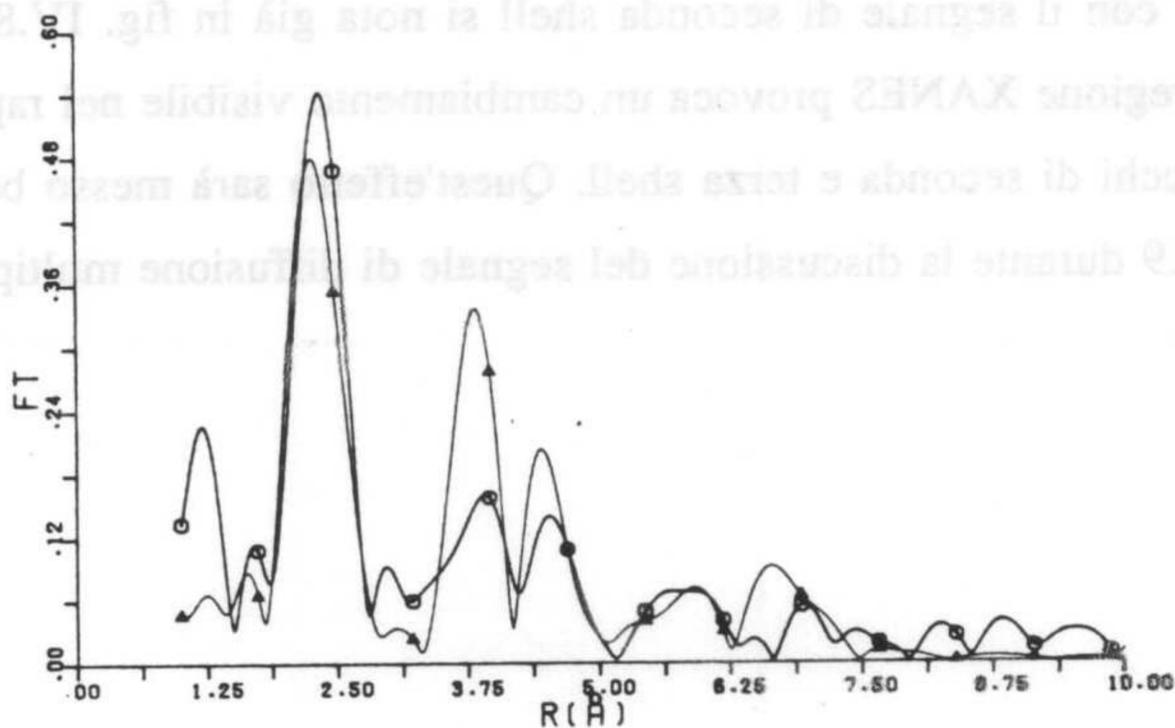


Fig. IV.8b

FT dello spettro χ_{exp} sperimentale (o) e di quello χ_2 simulato (Δ) eseguita nell'intervallo di energie 5-470 eV. La FT è stata calcolata tenendo conto del phase shift previsto teoricamente.

IV.3) Analisi XANES del silicio cristallino.

Estrazione del segnale di diffusione multipla.

Il termine EXAFS χ_2 calcolato in onde sferiche è in buon accordo con lo spettro sperimentale per energie superiori a circa 70 eV sopra la soglia. Questo risultato è stato ottenuto indipendentemente dalle simulazioni eseguite con i due diversi programmi utilizzati e risulta perciò indipendente dalle particolari procedure di calcolo. L'indicazione che si ricava è la necessità di considerare altri termini dello sviluppo in serie IV.2 per migliorare l'accordo nella regione XANES.

Una prima analisi del contributo di diffusione multipla si può fare considerando la sottrazione:

$$\chi_{MS}(k) = \chi_{exp}(k) - \chi_2(k)$$

in tal modo si ottiene un segnale che contiene tutti i contributi di diffusione multipla dello spettro d'assorbimento del silicio cristallino.

Il risultato di questa operazione eseguita sfruttando il χ_2 calcolato dal programma EXAFS è mostrato in fig. IV.9 (x) dove $\chi_{MS}(k)$ è messo a confronto con il segnale risultante dalla somma dei contributi di singola diffusione della seconda e terza shell (+). Si può notare come il segnale $\chi_{MS}(k)$ sia rappresentato da una oscillazione piuttosto regolare che si annulla velocemente rispettando il caratteristico andamento di ampiezza proporzionale a $1/k^3$ che ci si aspetta da un contributo di duplice diffusione. Inoltre la frequenza è paragonabile ai contributi di seconda e terza shell e l'oscillazione è in controfase con la somma di questi ed in particolare con quella di seconda shell (o).

La presenza di un simile segnale nello spettro d'assorbimento può spiegare la riduzione d'ampiezza delle armoniche relative alla seconda ed alla terza shell e l'attenuazione più accentuata del segnale di seconda shell.

Risulta poi evidente come la trasformata di Fourier dello spettro non possa

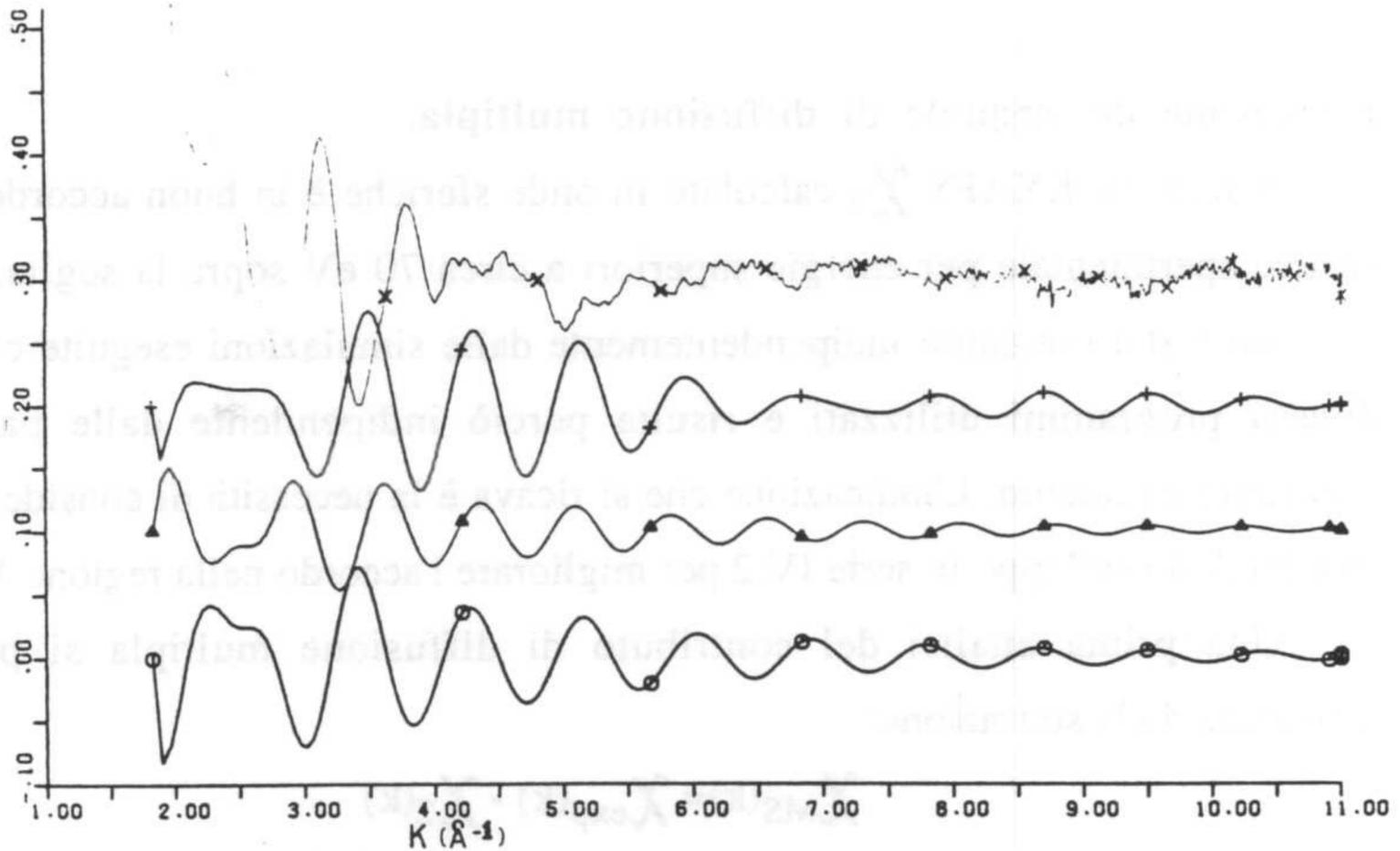


Fig. IV.9

Il segnale χ_{MS} così come si ricava dalla sottrazione $\chi_{exp} - \chi_2$ paragonato al contributo χ_2 dovuto alla seconda shell (o), alla terza (Δ) e ad al segnale somma dei due (+).

contenere informazioni relative al segnale di diffusione multipla⁽⁸⁸⁾ in quanto vi è un'interferenza distruttiva che ne cancella il contributo.

La successiva analisi dello spettro χ_{MS} si è svolta con l'ausilio dei programmi sviluppati presso i LNF. Questi consentono di simulare e di suddividere in cammini prototipici (vedi par. III.2) il contributo dei termini di diffusione multipla.

Il segnale χ_{MS} ottenuto da un secondo calcolo di χ_2 in onde sferiche e dallo spettro χ_{exp} ricavato dalla misura in "elastic Auger yield" (vedi cap. II, curva C-1 di fig. II.8) è risultato essere in pieno accordo entro l'errore sperimentale con quello estratto in precedenza. In questo caso si è però scelta una diversa scala del numero d'onda k ($E_0 = E_T = 1839$ eV) poichè è stato scelto di variare quella del

IV-Discussione dei risultati

contributo χ_2 simulato in accordo con quanto descritto nei par. III.2 e IV.1.

Lo spettro χ_{MS} così ricavato contiene però dei residui di bassa frequenza dovuti all'estrazione di χ_{exp} e un debole residuo di segnale di prima shell. L'esecuzione di un'analisi su questo spettro e la comparazione con il segnale teorico di diffusione multipla risultano semplificate filtrando opportunamente il segnale.

La procedura di filtro consiste nell'eseguire una trasformata di Fourier del segnale χ_{MS} e poi un'antitrasformata della regione di basse frequenze che si desidera eliminare ($R < 2 \text{ \AA}$). In questa regione si può essere certi che non vi è il contributo di cammini di diffusione multipla, che hanno minima semilunghezza totale $R^m = 4.27 \text{ \AA}$. Il segnale antitrasformato può venire sottratto dallo spettro χ_{MS} che perde così il contributo di basse frequenze.

In fig. IV.10a è mostrato lo spettro sperimentale χ_{exp} in paragone al termine χ_2 calcolato in onde sferiche (al quale è stato aggiunto il contributo di basse frequenze antitrasformato per agevolare il confronto) ed al segnale χ_{MS} . Si nota come le più evidenti strutture presenti nello spettro XANES, i picchi A, B e C, siano dovute ai fenomeni di diffusione multipla contenuti nello spettro χ_{MS} .

La fig. IV.10b mostra diversi calcoli del contributo $\chi_3(k)$ simulato comprendendo un numero sempre maggiore di cammini (vedi par. III.2). Nei calcoli è stato tenuto conto del fattore d'attenuazione $\exp(-R_{tot}/\lambda_{eff})$ ma non dell'agitazione termica.

Si noti come la curva a, calcolata tenendo conto di 500 cammini di duplice diffusione, sia in ottimo accordo con la curva χ_{MS} estratta dallo spettro sperimentale. La minore ampiezza delle oscillazioni dello spettro χ_{MS} è da attribuire all'agitazione termica mentre probabilmente le altre strutture presenti sono dovute ad altri contributi sinora esclusi dal calcolo e ad errori nella stima del contributo χ_2 . La piccola struttura che si nota intorno a $k = 6 \text{ \AA}^{-1}$ è ad esempio stata attribuita all'apertura di un canale di eccitazione a due elettroni⁽⁹¹⁾. La curva b di

IV-Discussione dei risultati

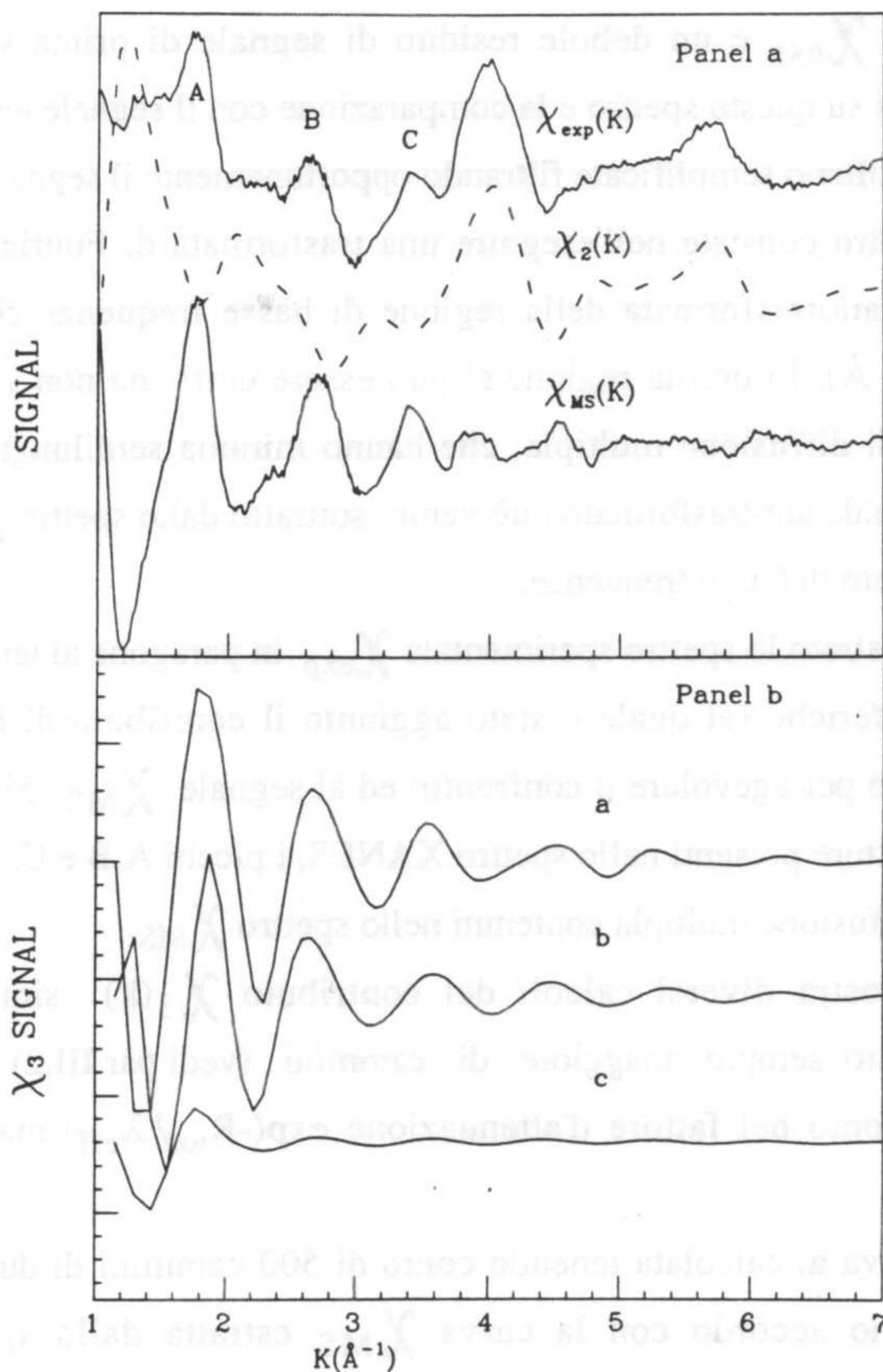


Fig.IV.10a

Sono mostrati lo spettro χ_{exp} così come si ricava dalla misura eseguita in "elastic Auger yield" sul silicio cristallino e la simulazione teorica in onde sferiche del termine χ_2 comprendente 7 shell. Lo spettro χ_{MS} è stato privato del contenuto di basse frequenze che deriva da una imperfetta estrazione del segnale χ_{exp} .

Fig. IV.10b

Sono mostrate 3 differenti simulazioni del contributo χ_3 nel silicio cristallino. La curva c corrisponde al contributo dovuto ai 12 cammini di tipo 3S1; la curva b a tutti i 36 cammini di duplice diffusione di minima lunghezza totale (3S1 e 3S2, vedi fig. IV.11); la curva a comprende 500 cammini all'interno delle prime tre shells di coordinazione. Si nota come tale segnale rappresenta bene il segnale di diffusione multipla totale χ_{MS} .

fig. IV.10b mostra il segnale χ_3 dovuto ai 36 cammini di duplice diffusione di minima lunghezza totale ($R_{\text{tot}}=8.54 \text{ \AA}$). Questi cammini, come si è visto nel par. III.2, possono essere scomposti in due classi prototipiche (gruppi di cammini di eguale contributo a χ_3) denominate 3S1 e 3S2.

La differente geometria dei due tipi di cammini è visibile in fig. IV.11 dove si evidenzia il differente angolo formato dai cammini uscenti ed entranti nel sito fotoassorbente. In particolare si nota che il cammino di tipo 3S2 coinvolge atomi

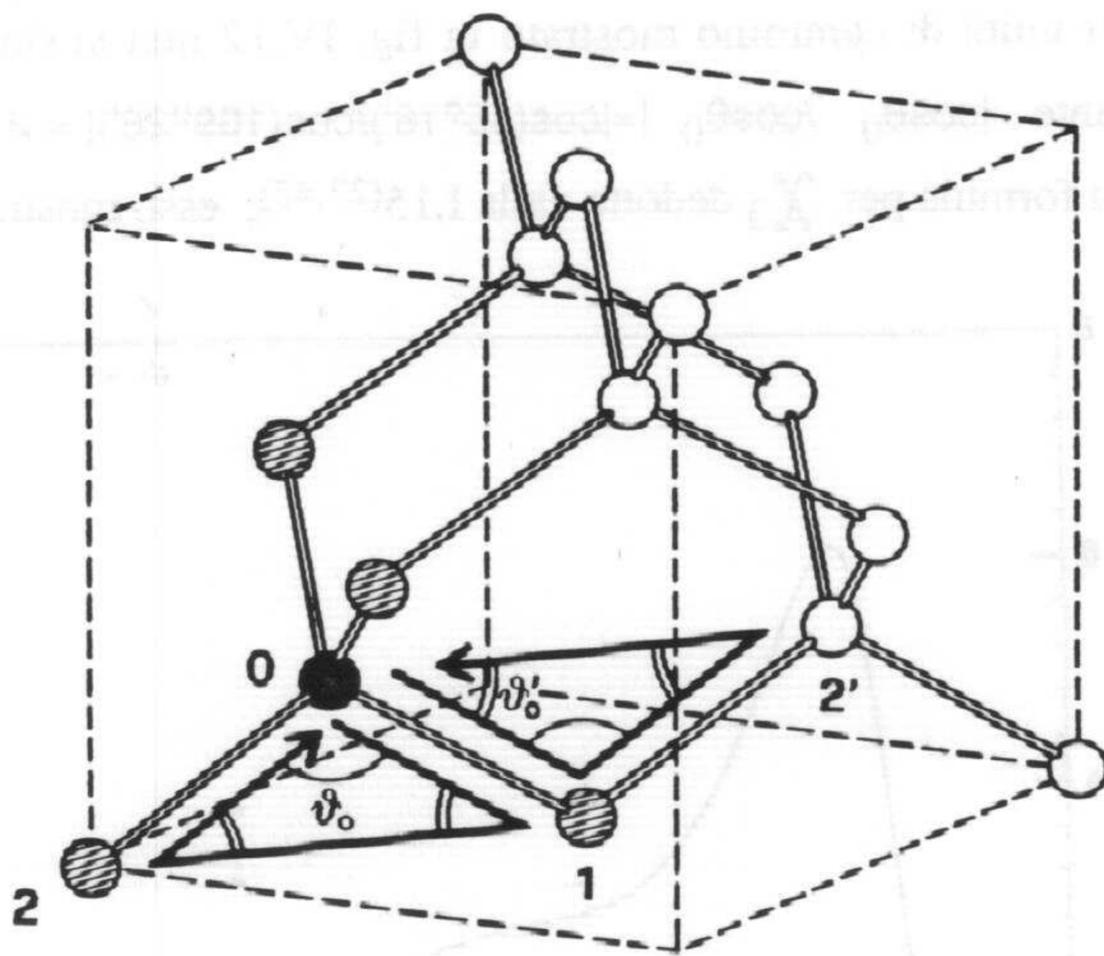


Fig. IV.11

Struttura del silicio cristallino mostrata in una cella unitaria. L'atomo fotoassorbitore è contrassegnato da uno 0 e disegnato in nero mentre gli atomi primi vicini sono tratteggiati. I cammini 0120 e 012'0 differiscono per l'angolo formato sul sito fotoassorbitore e sono contrassegnati come tipo 3S1 e tipo 3S2. Si possono trovare 12 cammini di tipo 3S1 e 24 di tipo 3S2.

della seconda shell mentre quello di tipo 3S1 rimane nell'ambito degli atomi di prima shell di coordinazione. Come la dipendenza angolare del contributo χ_3 sia importante si può vedere considerando la curva c di fig. IV.10b che tiene conto solo dei 12 cammini di tipo 3S1. Il segnale ha un'ampiezza modesta pur considerando il numero minore, 12 contro 24, di cammini di tipo 3S1 rispetto a quelli di tipo 3S2.

Normalizzando il segnale al numero dei cammini si può vedere infatti in fig. IV.12 che l'ampiezza di un segnale dovuto ad un cammino 3S2 è nella regione XANES sei volte maggiore di quella dovuta ad un cammino 3S1. Il rapporto tra le ampiezze per unità di cammino mostrato in fig. IV.12 non si riduce al semplice fattore costante $|\cos\theta_0' / \cos\theta_0| = |\cos(35^\circ 16') / \cos(109^\circ 28')| \approx 2.45$ che viene previsto dalla formula per χ_3 dedotta dalla I.15^(27,42); esso mostra un andamento

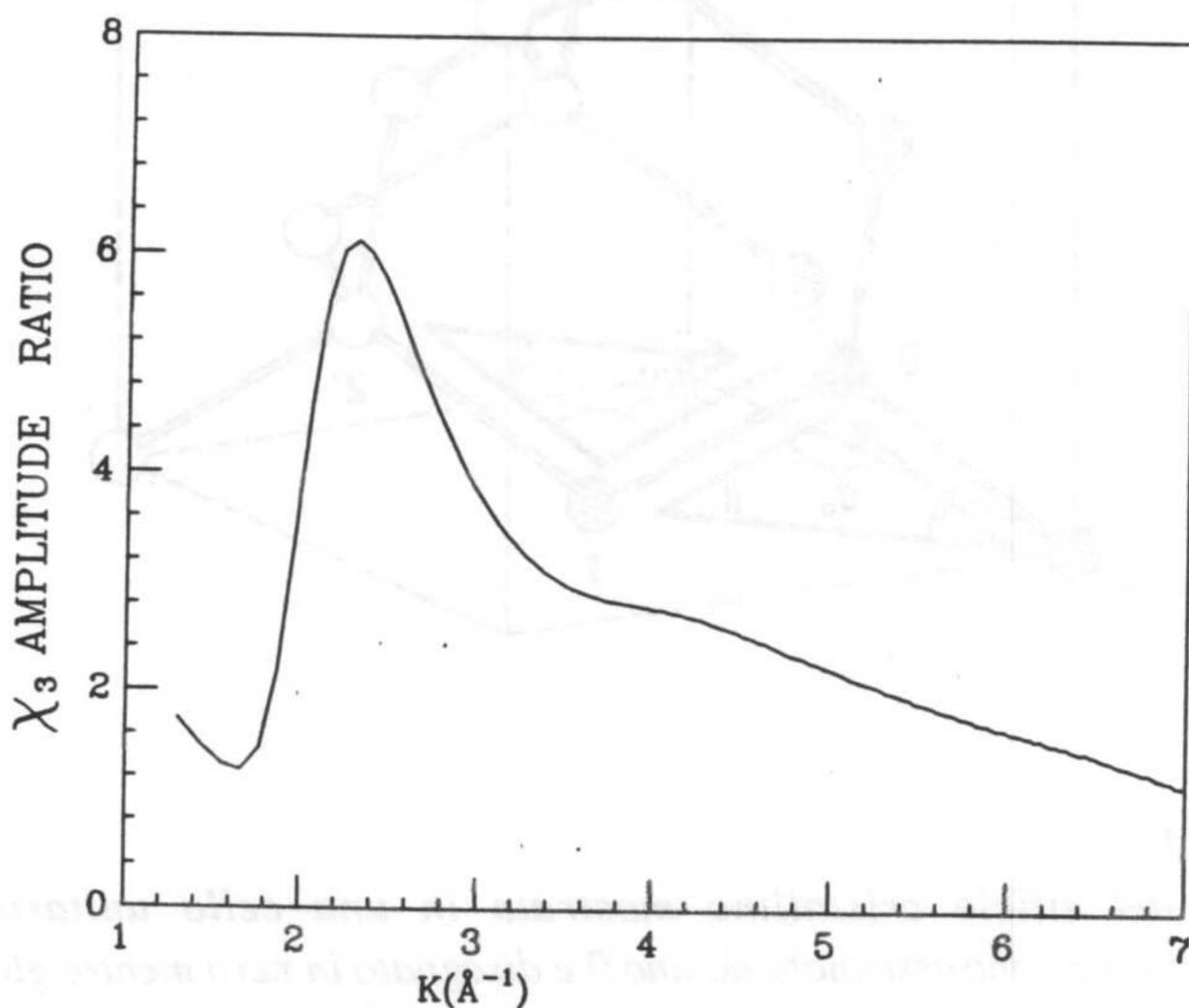


Fig. IV.12

Rapporto delle ampiezze per unità di cammino dei segnali χ_{MS} dovuti ai cammini di tipo 3S2 e 3S1 in funzione del valore del vettore d'onda k .

IV-Discussione dei risultati

con l'energia complesso che sottolinea la dipendenza angolare dei contributi di duplice diffusione che risulta in questo caso veramente accentuata nella regione XANES di energie. Quest'analisi sullo spettro XANES del silicio cristallino, eseguita alla luce del calcolo dei contributi di diffusione multipla dimostra alcuni fatti importanti: 1) considerare l'effetto d'attenuazione dovuto agli urti anelastici ed al tempo di vita finito della buca è condizione essenziale per riconoscere il diverso peso che i singoli contributi hanno nello spettro d'assorbimento. 2) Considerato tale effetto si può riconoscere un contributo dovuto ai cammini di tipo 3S2 dominante nel segnale χ_3 e in quello χ_{MS} , che risulta così dipendente dalla distribuzione angolare degli atomi intorno al fotoassorbitore; 3) I contributi χ_n , $n > 3$, risultano fortemente attenuati come dimostra il buon accordo tra lo spettro χ_3 calcolato e quello χ_{MS} ed alcuni calcoli "campione" eseguiti sui cammini di minore lunghezza totale.

Analisi di Fourier del contributo di diffusione multipla.

L'analisi mediante trasformata di Fourier dello spettro d'assorbimento del silicio cristallino non permette di riconoscere in modo diretto nessuno specifico segnale di diffusione multipla. La fig. IV.13a mostra comunque in modo efficace come questo segnale, in gran parte dovuto ai cammini di tipo 3S2, influenzi la FT dello spettro χ_{exp} . Le due curve di fig. IV.13a sono state ottenute trasformando il segnale $(\chi_{exp} \cdot k^2)$ privato del fondo di basse frequenze in due "finestre" di eguale estensione delle quali quella disegnata con tratto continuo comprende la regione XANES di energie. E' immediato riconoscere la distorsione del segnale trasformato comprendente questa regione in quanto il segnale dovuto alla seconda shell si attenua fino a scomparire come segnale distinto.

L'analisi con la trasformata di Fourier del contributo di diffusione multipla può però essere eseguita sullo spettro χ_{MS} dove è stato rimosso il contributo di

singola diffusione. La FT del segnale χ_{MS} (linea continua in fig. IV.13b) mostra un picco pronunciato esattamente alla distanza prevista dalla FT del calcolo del contributo χ_3 comprendente 500 cammini (linea tratteggiata). Il picco principale, indicato dalla freccia in neretto della fig. IV.13b è dovuto ai cammini di tipo 3S1 e 3S2. E' chiaro dalla posizione di questo picco ($R_3 \approx 3.6 \text{ \AA}$) come sia possibile una forte interferenza, nella regione in cui è apprezzabile il contributo di duplice diffusione, con il segnale di seconda shell ($R_{II} \approx 3.4 \text{ \AA}$).

Gli altri segnali di intensità rilevante che si notano nella FT dello spettro χ_{MS} possono essere spiegati tenendo conto di molteplici fattori: a) il contributo dovuto agli altri cammini di duplice diffusione che danno luogo ai segnali ad alti valori di R ottenuti nella FT del segnale χ_3 simulato (linea tratteggiata); b) piccoli errori nella determinazione teorica di χ_2 che portano ad una presenza di frequenze caratteristiche dei segnali di singola diffusione; c) la presenza di altri deboli contributi χ_n , $n > 3$, nella zona XANES dello spettro χ_{MS} ; d) il contributo dovuto alla finestra di trasformazione usata e quello relativo al "rumore" sperimentale.

Riguardo alla presenza dei contributi χ_4 , che comprendono la diffusione collineare (focusing effect, cammini di tipo 1), ci si aspetta che essi possano essere importanti nella regione vicino alla soglia. Contributi apprezzabili potrebbero venire dal cammino collineare comprendente la seconda e la ottava shell e dal più corto cammino di triplice diffusione che si trova all'interno della prima shell di coordinazione. Al cammino collineare deve corrispondere un segnale che nella FT corrisponde ad un picco a circa 6.8 \AA (si tiene conto della lunghezza totale del cammino $R = 15.36 \text{ \AA}$ e del phase shift totale relativo ad un contributo χ_4), mentre il calcolo eseguito riguardo al contributo del più corto cammino di triplice diffusione ($R = R_I \cdot 4 = 9.4 \text{ \AA}$) risulta essere di ampiezza e frequenza paragonabile al contributo 3S1 e in opposizione di fase rispetto ad esso. Quest'ultimo debole contributo può quindi contribuire a spiegare l'attenuazione osservata del segnale principale di χ_{MS}

IV-Discussione dei risultati

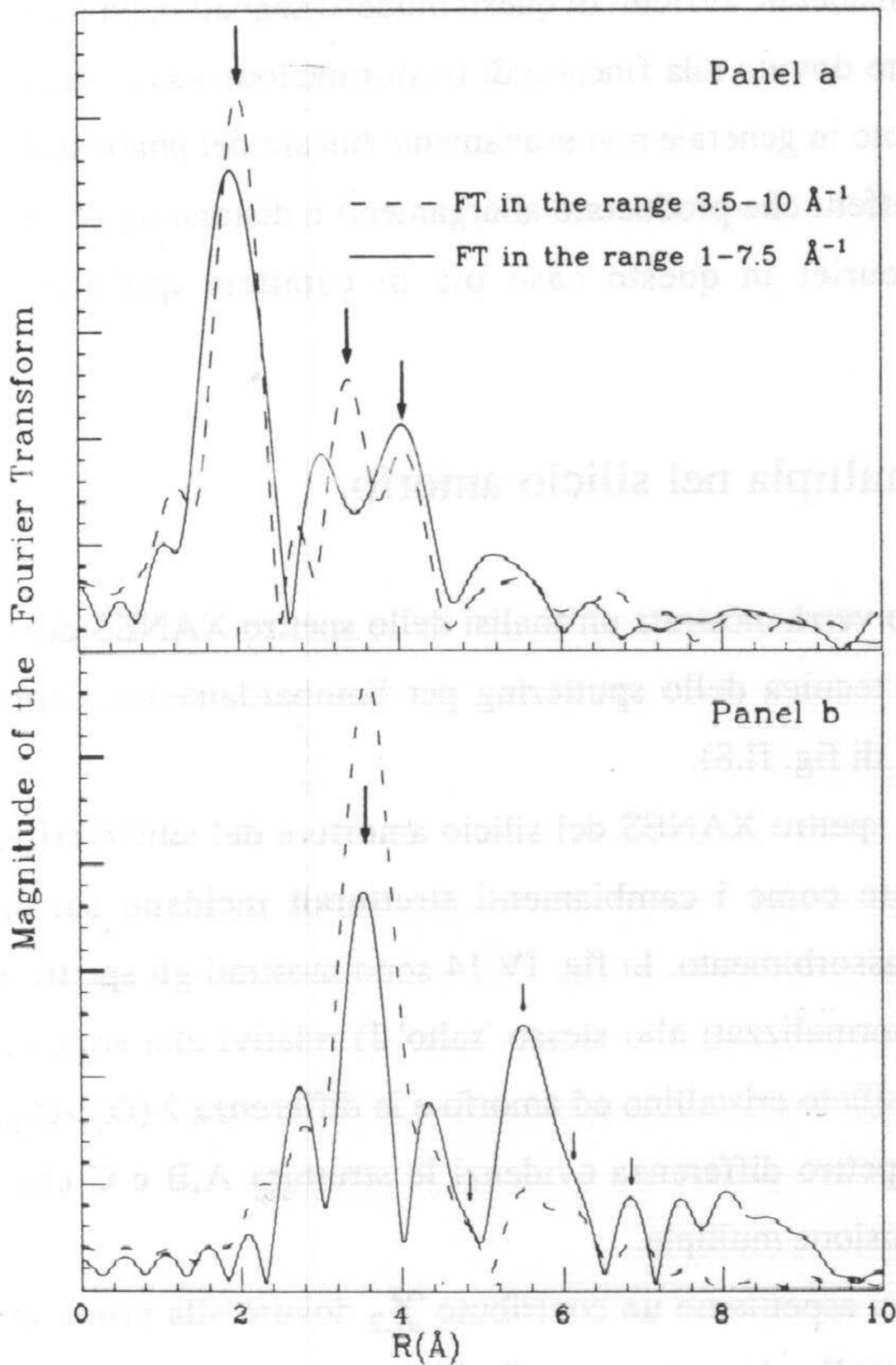


Fig. IV.13a

FT dello spettro sperimentale χ_{exp} privato del fondo di basse frequenze eseguite in due differenti intervalli di energia. Le trasformate non sono corrette per i phase shifts totali perciò i picchi non rispettano le reali posizioni cristallografiche. Le tre frecce indicano la posizione delle prime tre shells di coordinazione. La FT eseguita comprendendo la regione XANES mostra un segnale distorto di II shell.

Fig. IV.13b

FT dello spettro χ_{MS} di fig. IV.10a paragonata alla FT eseguita nello stesso intervallo di energie del segnale χ_{MS} simulato comprendente 500 cammini di duplice diffusione. La freccia grande indica il contributo dovuto principalmente ai cammini di tipo 3S2.

intorno a 3.6 Å rispetto alla simulazione teorica .

In ogni caso nel considerare l'effetto di questi modesti segnali nella FT occorre ricordare (d) il contributo dovuto alla finestra di trasformazione usata, del rumore sperimentale e l'andamento in generale non esattamente lineare del phase shift totale nella regione XANES, effetti che producono allargamenti e distorsioni dei picchi e rendono l'analisi di Fourier in questo caso più di carattere qualitativo che quantitativo.

IV.4) Diffusione multipla nel silicio amorfo.

In questo paragrafo verrà mostrata un'analisi dello spettro XANES del silicio amorfo ottenuto con la tecnica dello sputtering per bombardamento elettronico (vedi cap. II e curva A-1 di fig. II.8).

Il confronto tra gli spettro XANES del silicio amorfo e del silicio cristallino consente di comprendere come i cambiamenti strutturali incidano sui diversi contributi allo spettro d'assorbimento. In fig. IV.14 sono mostrati gli spettri α_{cr} e α_{am} di assorbimento (normalizzati allo stesso 'salto' J) relativi alla soglia K del silicio per i campioni di silicio cristallino ed amorfo e la differenza $2 \cdot (\alpha_{cr} - \alpha_{am})$. E' facile vedere come lo spettro differenza evidenzi le strutture A, B e C che sono dovute agli effetti di diffusione multipla.

Nel silicio amorfo ci aspettiamo un contributo χ_2 dovuto alla prima shell di coordinazione simile a quello riscontrato per il silicio cristallino. La funzione di distribuzione delle distanze è infatti solo lievemente allargata dalla presenza di un certo disordine statico (vedi par. III.4). Ciò si manifesta con una piccola variazione del fattore di attenuazione σ_I^2 relativo alla prima shell ($\sigma_{I,am}^2 \approx 0.0044 \text{ \AA}^2$ (91), $\sigma_{I,cr}^2 \approx 0.0035 \text{ \AA}^2$).

Il segnale EXAFS proveniente dagli atomi esterni alla prima shell di

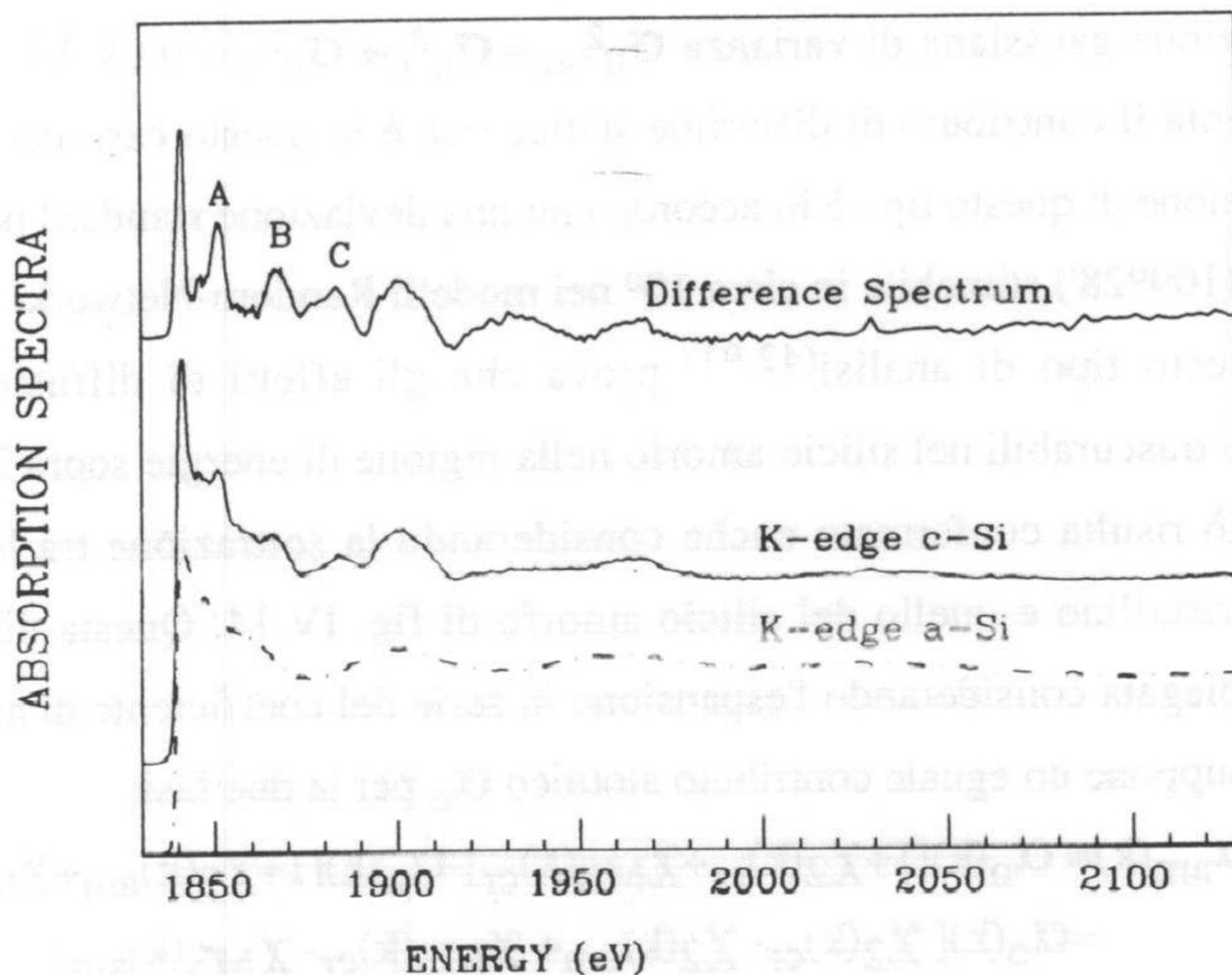


Fig. IV.14

Spettri sperimentali registrati a Stanford del silicio cristallino e di quello amorfo (A-1) e differenza tra i due. Lo spettro sperimentale è stato moltiplicato per 2 al fine di evidenziare le strutture presenti.

coordinazione è fortemente soppresso dal disordine statico caratteristico della fase amorfa. Il contributo dovuto alla seconda shell di coordinazione è attenuato a causa della apprezzabile larghezza della funzione di distribuzione (modello di Random-Network, vedi rif. 97,98) mentre quello dovuto alle altre shells di coordinazione non può essere risolto (vedi rif. 98 per le funzioni di distribuzione parziali).

In effetti si può ottenere un'ottima simulazione dello spettro EXAFS del silicio amorfo nella regione di energie oltre 20 eV sopra la soglia K considerando solo due shells di atomi intorno al fotoassorbitore. Il contributo di seconda shell si può calcolare approssimando la $g_{II}(r)$, che è lievemente asimmetrica, con una

distribuzione gaussiana di varianza $\sigma_{II}^2_{am} = \sigma_{II}^2_C + \sigma_{II}^2_T \approx 0.08 \text{ \AA}^2$ dove $\sigma_{II}^2_C$ rappresenta il contributo di disordine statico che è in questo caso dominante. Una distribuzione di questo tipo è in accordo con una deviazione standard per l'angolo di legame ($109^\circ 28'$) stimabile in circa 10° nei modelli Random-Network.

Questo tipo di analisi^(42,91) prova che gli effetti di diffusione multipla risultano trascurabili nel silicio amorfo nella regione di energie sopra 20 eV ($k > 2.3 \text{ \AA}^{-1}$). Ciò risulta confermato anche considerando la sottrazione tra lo spettro del silicio cristallino e quello del silicio amorfo di fig. IV.14. Questa differenza può essere spiegata considerando l'espansione in serie del coefficiente di assorbimento, dove si suppone un eguale contributo atomico α_0 per le due fasi:

$$\begin{aligned} \alpha_{cr}(k) - \alpha_{am}(k) &= \alpha_0(k)[1 + \chi_2(k)_{cr} + \chi_{MS}(k)_{cr}] - \alpha_0(k)[1 + \chi_2(k)_{am} + \chi_{MS}(k)_{am}] = \\ &= \alpha_0(k)[\chi_2(k)_{cr} - \chi_2(k)_{am} + \chi_{MS}(k)_{cr} - \chi_{MS}(k)_{am}] \end{aligned}$$

perciò:

$$[\alpha_{cr}(k) - \alpha_{am}(k)] / \alpha_0(k) = \{ \chi_{MS}(k)_{cr} + [\chi_2(k)_{cr} - \chi_2(k)_{am}] - \chi_{MS}(k)_{am} \} \quad (IV.3)$$

In fig. IV.15 è riportata la parte oscillante di $[\alpha_{cr}(k) - \alpha_{am}(k)] / \alpha_0(k)$ (curva con tratto continuo). In questo modo possiamo confrontare direttamente questo segnale con l'espressione a destra dell'eq. IV.3 che è composta di tre termini: il segnale di diffusione multipla nel silicio cristallino $\chi_{MS}(k)_{cr}$; il residuo di singola diffusione $\chi_2(k)_{res} = [\chi_2(k)_{cr} - \chi_2(k)_{am}]$ ed il contributo di diffusione multipla del silicio amorfo $\chi_{MS}(k)_{am}$.

Il termine dominante nella regione XANES di energie è il primo ed in fig. IV.15 è mostrato il segnale $\chi_{MS}(k)_{cr}$ precedentemente ricavato (curva tratteggiata in alto) che risulta essere in buon accordo con lo spettro differenza $[\alpha_{cr}(k) - \alpha_{am}(k)] / \alpha_0(k)$ nei primi 45 eV sopra la soglia ($k < 3.5 \text{ \AA}^{-1}$). Il secondo termine diviene importante in una regione intermedia di energie ($3 + 6 \text{ \AA}^{-1}$) in

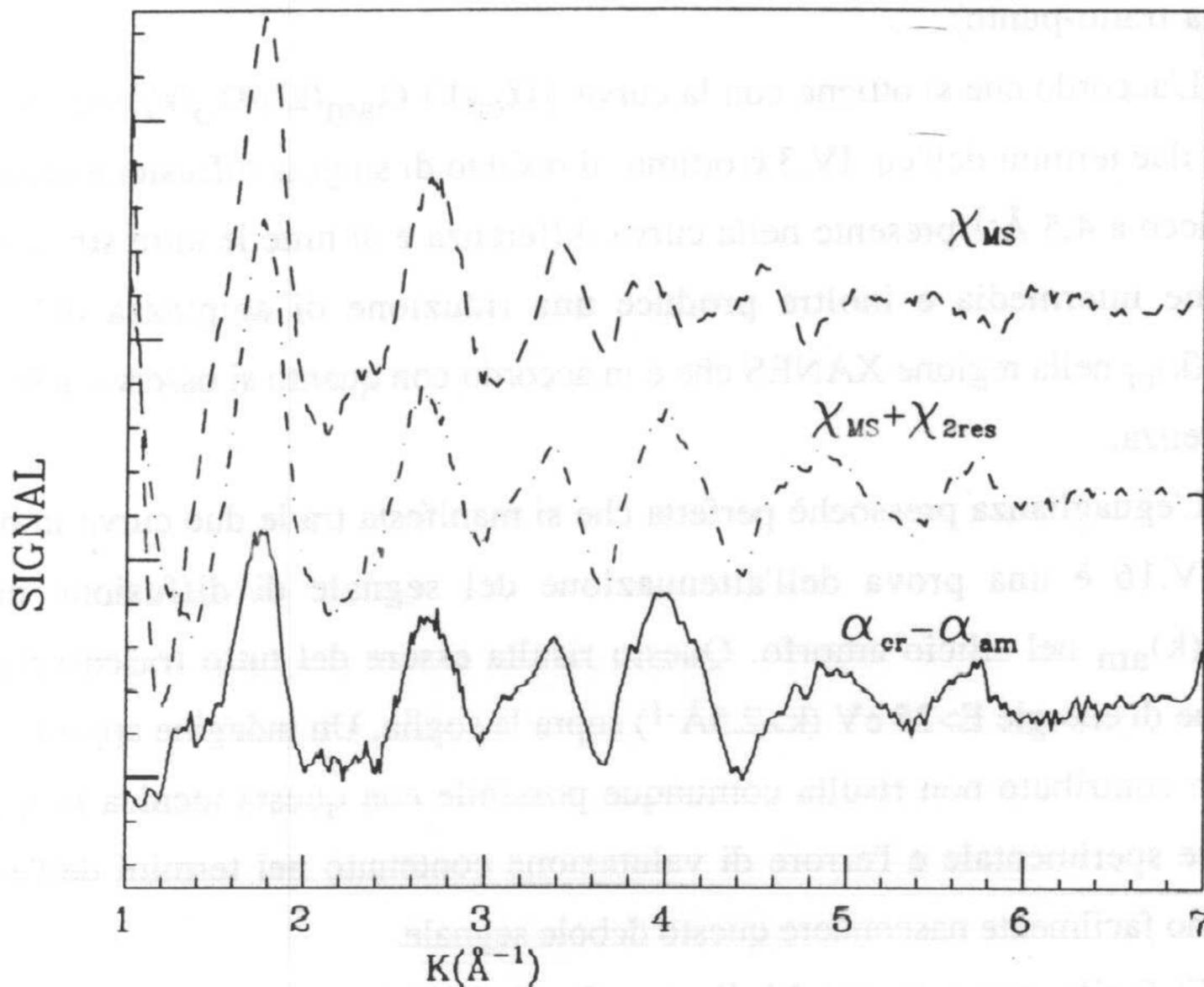


Fig. IV.15

La parte oscillante della differenza $[\alpha_{cr}(k) - \alpha_{am}(k)] / \alpha_o(k)$ posta a confronto con il segnale di diffusione multipla del silicio cristallino $\chi_{MS}(k)_{cr}$ e con la somma $\chi_{MS}(k)_{cr} + \chi_2(k)_{res}$.

quanto lo spettro d'assorbimento del silicio amorfo contiene contributi di singola diffusione dovuti agli atomi delle shells distanti solo nella regione XANES a causa dell'attenuazione dovuta al fattore di tipo Debye-Waller $\exp(-2k^2\sigma^2)$. Nel calcolo del residuo di singola diffusione si è considerato il segnale di seconda shell attenuato presente nel silicio amorfo e il contributo dovuto alle 6 shells atomiche superiori alla prima per il silicio cristallino. Nonostante il contributo dovuto alle shells distanti del silicio cristallino questo segnale è piuttosto debole rispetto al contributo $\chi_{MS}(k)_{cr}$ nella regione XANES come si nota dalla curva riportata in fig. IV.15

(curva tratto-punto).

L'accordo che si ottiene con la curva $[\alpha_{cr}(k) - \alpha_{am}(k)]/\alpha_o(k)$ considerando i primi due termini dell'eq. IV.3 è ottimo: il residuo di singola diffusione rende conto del picco a 4.5 \AA^{-1} presente nella curva differenza e di tutte le altre strutture nella regione intermedia e inoltre produce una riduzione di ampiezza del segnale $\chi_{MS}(k)_{cr}$ nella regione XANES che è in accordo con quanto si osserva nello spettro differenza.

L'eguaglianza pressochè perfetta che si manifesta tra le due curve in basso in fig. IV.16 è una prova dell'attenuazione del segnale di diffusione multipla $\chi_{MS}(k)_{am}$ nel silicio amorfo. Questo risulta essere del tutto trascurabile nella regione di energie $E > 25 \text{ eV}$ ($k > 2.5 \text{ \AA}^{-1}$) sopra la soglia. Un'indagine approfondita su questo contributo non risulta comunque possibile con questa tecnica in quanto il rumore sperimentale e l'errore di valutazione contenuto nei termini dell'eq. IV.3 possono facilmente nascondere questo debole segnale.

E' facile spiegare perchè il segnale di diffusione multipla si attenua nel passaggio da una struttura ordinata ad una disordinata. Nel silicio amorfo ciò proviene dal disordine sugli angoli di legame per quanto riguarda il segnale proveniente dagli atomi di prima e seconda shell e dalla distribuzione di angolo diedro⁽⁹⁷⁻⁹⁹⁾ per gli atomi delle shells distanti. Il segnale di diffusione multipla è così soggetto a delle medie configurazionali sulle posizioni atomiche che ne attenuano l'intensità (vedi eq. I.21). La larga distribuzione di angolo diedro contribuisce a sopprimere il contributo degli atomi situati oltre la seconda shell di coordinazione.

Essendo il segnale di diffusione multipla nel silicio cristallino ben rappresentato dal contributo dovuto ai cammini 3S2 comprendenti gli atomi di seconda shells (vedi fig.IV.11) il passaggio ad un calcolo per una struttura amorfa può tenere conto soltanto della distribuzione degli angoli di legame.

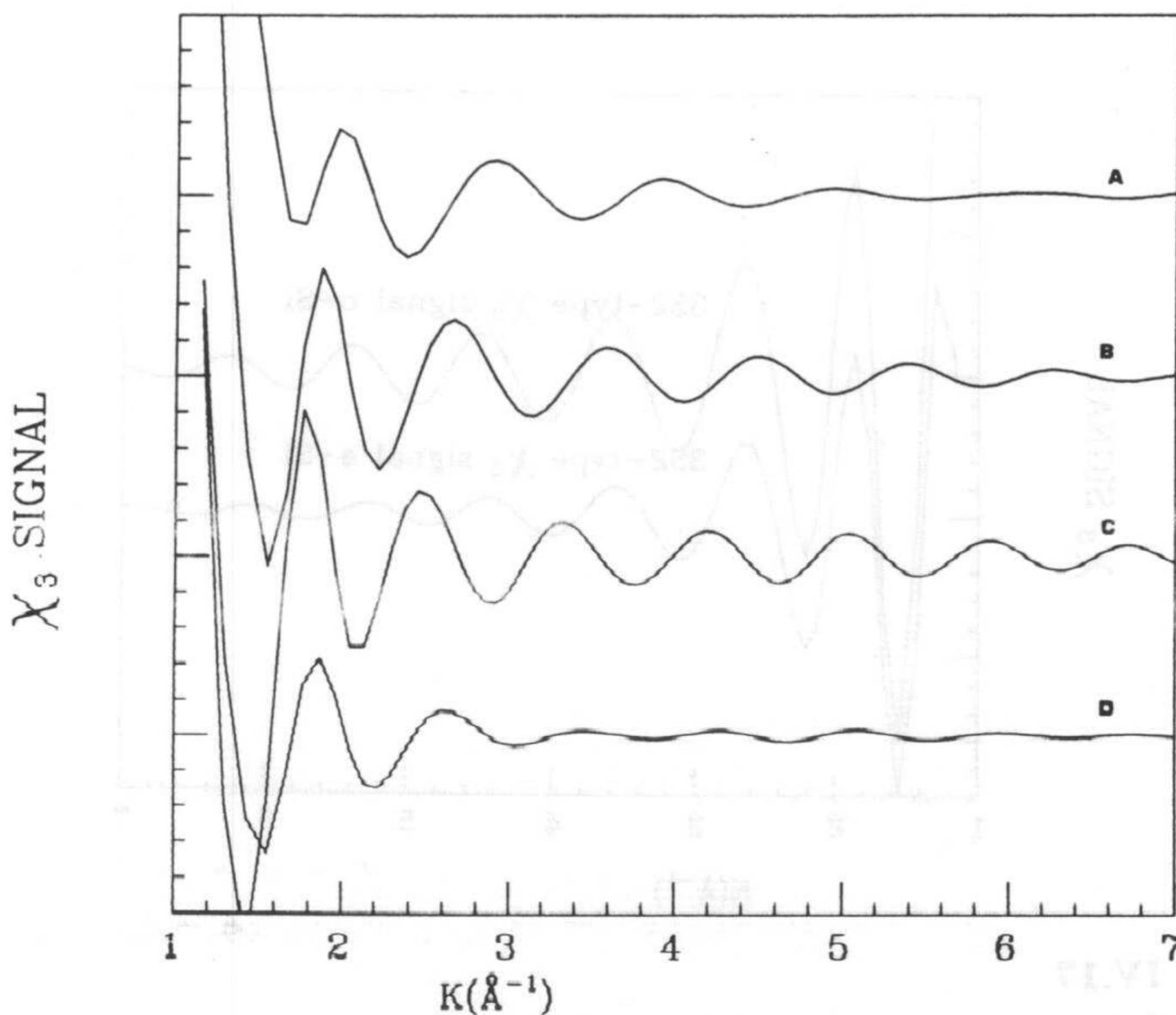


Fig. IV.16

Segnale χ_3 dovuto ai cammini di tipo 3S2 calcolato per diversi valori dell'angolo di legame: la curva A considera un angolo $\theta_0 = 94^\circ 28'$, la curva B il valore $\theta_0 = 109^\circ 28'$ caratteristico della struttura tetraedrica, la curva C il valore $\theta_0 = 124^\circ 28'$. La curva D, media dei tre segnali precedenti, risulta pesantemente attenuata.

Il cambiamento del contributo χ_3 dovuto alla variazione dell'angolo di legame (pari a $\theta_0 = 109^\circ 28'$ nel caso del cammino 3S2) è visibile in fig. IV.16, dove tale segnale è mostrato per valori di angolo compresi tra $94^\circ 28'$ (curva A) e $124^\circ 28'$ (curva C). Si noti come la maggiore probabilità di diffusione in avanti favorisca il segnale dovuto ai cammini di tipo 3S2 con angoli di legame più vicini a 180° .

Un primo tentativo di simulare efficacemente il contributo 3S2 nel silicio amorfo è stato fatto considerando il calcolo proveniente da 15 cammini con diverso

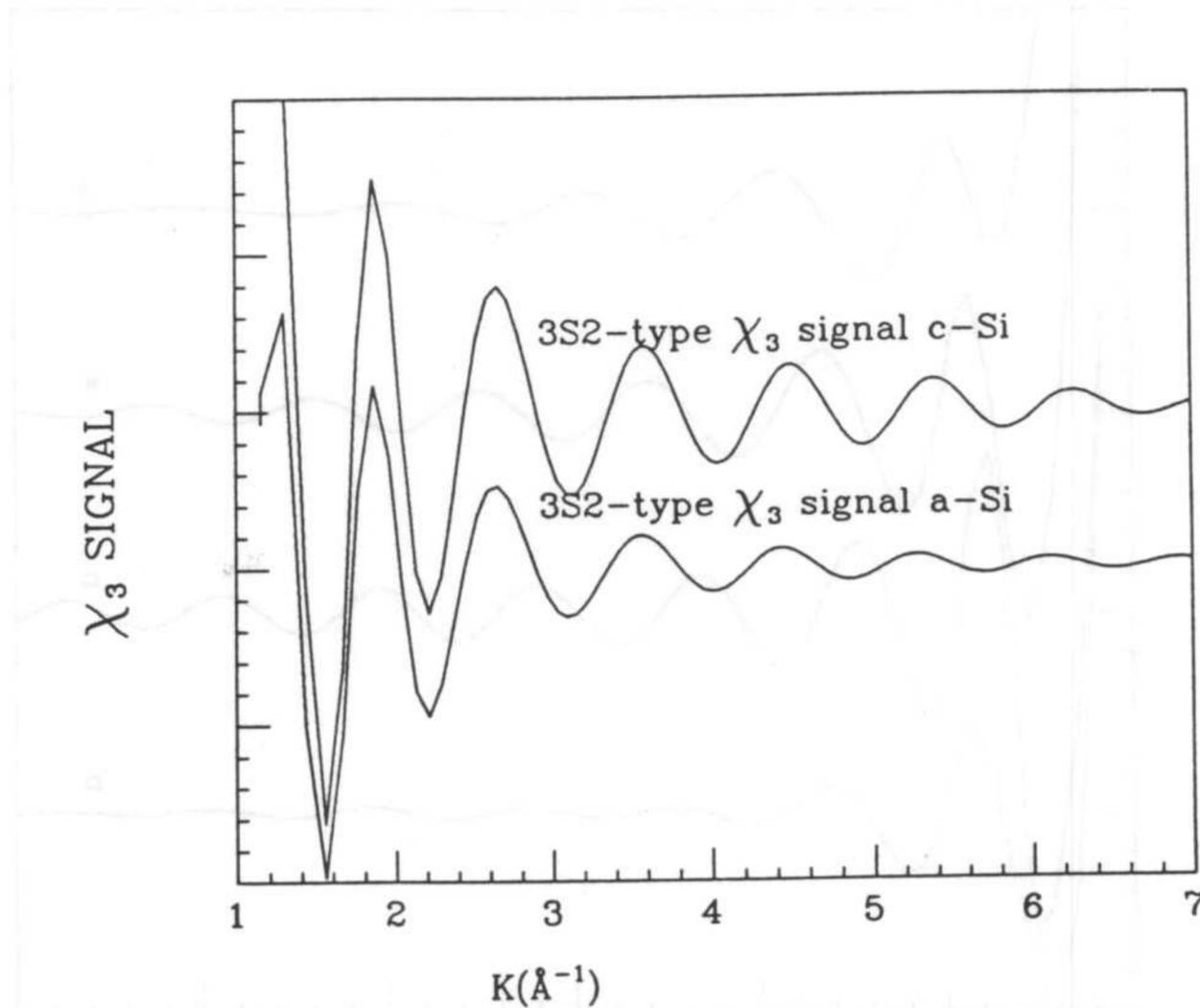


Fig. IV.17

Segnale χ_3 dovuto ai cammini di tipo 3S2 calcolato per una distribuzione di angoli di legame con deviazione standard di 10° (a-Si). Questo segnale dovrebbe essere una buona approssimazione del segnale di diffrazione multipla presente nel silicio amorfo. Nella figura esso è paragonato al corrispondente contributo presente nel silicio cristallino (c-Si).

angolo di legame e poi eseguendo la somma pesata dei contributi. Si è scelta una funzione di distribuzione gaussiana di varianza 10° degli angoli di legame centrata al valore $109^\circ 28'$. Il risultato di questa operazione è mostrato in fig. IV.17 dove è posto a confronto con il segnale χ_3 dovuto ai cammini 3S2 del silicio cristallino.

Il segnale risulta essere marcatamente più debole di quello caratteristico del silicio cristallino e di frequenza e fase leggermente diverse a causa del contributo dei cammini con angolo di legame più grande. In questo calcolo non è stato però inserito il contributo di disordine termico ed inoltre la media configurazionale è stata eseguita su di un campione di piccole dimensioni; ciò induce a ritenere che il

segnale effettivo di diffusione multipla sia di ampiezza ancora minore di quella riscontrata nella curva di fig. IV.17.

Si è così mostrato come la sensibilità del segnale di diffusione multipla alla distribuzione degli angoli di legame può essere molto forte. Questa caratteristica potrebbe essere sfruttata per riconoscere la presenza di differenti livelli di disordine nei campioni amorfi preparati diversamente. Si è visto infatti come differenti campioni di silicio amorfo presentino delle strutture leggermente diverse nella regione di energie vicino alla soglia ($k < 2.5 \text{ \AA}$); questo può essere dovuto a differenti contributi di diffusione multipla legati ad un differente grado di disordine nella distribuzione degli angoli.

Per rendere questo tipo di analisi quantitativa occorre comunque un'analisi accurata degli spettri sperimentali alla luce di calcoli XANES di diffusione multipla che tengano conto dell'effettiva distribuzione $g_n(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m)$ (vedi par. I.4) delle posizioni atomiche.

IV.5) Conclusioni.

In questo lavoro si è mostrato come da un'accurata analisi dello spettro XANES del silicio, in cui si tiene conto dei fenomeni di diffusione anelastica e del disordine termico, possa essere estratto il contributo χ_{MS} dovuto ai fenomeni di diffusione multipla.

Rimuovendo il segnale di diffusione singola χ_2 ottenuto teoricamente è stata mostrata la presenza di un importante contributo χ_{MS} nei primi 70 eV oltre la soglia K di assorbimento del silicio. In particolare le più evidenti strutture dello spettro XANES (i picchi A, B e C) risultano provenire da questo segnale.

Il contributo più importante a χ_{MS} viene dal segnale di duplice diffusione χ_3 dovuto ai cammini di minore lunghezza totale che comprendono gli atomi di

seconda shell (cammini 3S2).

Ciò risulta confermato dalle simulazioni teoriche del termine χ_3 e dall'analisi di Fourier. Quest'ultima, spesso usata nell'analisi dei dati EXAFS, non è in grado in questo caso di fornire indicazioni sul segnale di diffusione multipla se si considera direttamente lo spettro sperimentale. Sottraendo il termine χ_2 dallo spettro sperimentale si possono però ottenere alcune informazioni attendibili riguardo al segnale χ_{MS} .

E' stato anche mostrato come la differenza tra gli spettri d'assorbimento sperimentali del silicio cristallino e quello amorfo nella regione XANES di energie sia imputabile quasi totalmente agli effetti di diffusione multipla nel silicio cristallino. Ciò significa che il segnale di diffusione multipla viene soppresso nella transizione verso la fase amorfa. Questa soppressione è determinata dal disordine presente negli angoli di legame nella struttura del silicio amorfo.

Alla luce di questo risultato si può affermare che l'ampiezza del segnale di diffusione multipla è correlata al disordine presente in un dato materiale e potrebbe essere usata per determinarne il livello.

Futuri sforzi nell'analisi degli spettri XANES potrebbero essere compiuti proprio in questa direzione.

APPENDICE : Unità atomiche di Rydberg.

Nei capitoli I e III della tesi si fa spesso uso delle unità atomiche di Rydberg, indicate come u.a.R.. Questo consente spesso di semplificare le formule presentate senza alcuna perdita di chiarezza.

- I) L'unità di massa è $2m=1.821906 \cdot 10^{-27}$ g (due volte la massa dell'elettrone).
- II) L'unità di carica è $e/\sqrt{2}=3.396411 \cdot 10^{-10}$ esu.
- III) L'unità di lunghezza è $a_0 = h^2/(2\pi e)^2 m = 5.291772 \cdot 10^{-9}$ cm = 0.5291772 Å.
- IV) L'unità di energia è $\text{Ryd} = e^2/2a_0 = 2.179914 \cdot 10^{-11}$ erg = 13.605823 eV
- V) L'unità di momento angolare è $h/2\pi = 1.054592 \cdot 10^{-27}$ erg·sec

In questo sistema di unità di misura si ottengono molte semplificazioni nelle formule esposte: ad esempio l'energia di un elettrone libero di numero d'onda k è semplicemente $E=k^2$. La relazione tra 'larghezza' Γ e cammino libero medio λ è in unità di Rydberg semplicemente $\Gamma=4k/\lambda$ mentre se si desidera esprimere l'energia in eV e il vettore d'onda in (Å^{-1}) come si è scelto nelle fig. III.7 e III.8 si ha: $\Gamma=(h/\lambda\pi)(2mE)^{1/2}$.

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare il prof. N.V. Pavel ed i dott. M. Benfatto e C.R. Natoli per il prezioso aiuto ed i consigli forniti riguardo ai problemi teorici affrontati in questa tesi.

Ringrazio anche P.Pianetta , P.Lagarde e P. Rudolf per quanto riguarda la collaborazione nel lavoro di preparazione e di misurazione dei campioni.

BIBLIOGRAFIA

- 1) H. Fricke, Phys. Rev. 16, 202 (1920); G. Hertz, Z. Phys. 3, 19 (1920).
- 2) W. Kössel, Z. Phys. 1, 119 (1920); 2, 470 (1920).
- 3) B. Kievit, G.A. Lindsay, Phys. Rev. 36, 348 (1930).
- 4) R. Krönig, Z. Phys. 70, 317 (1931); Z. Phys. 75, 191 (1932).
- 5) R. Krönig, Z. Phys. 75, 468 (1932).
- 6) H. Petersen, Z. Phys. 76, 768 (1932); Z. Phys. 80, 258 (1933); Z. Phys. 98, 569 (1936).
- 7) L.V. Azàroff, Rev. Mod. Phys. 35, 1012 (1963).
- 8) " Handbook on Synchrotron Radiation " vol.1, cap.10, 955, E.A. Stern, S.M. Heald, North-Holland Publishing Company, ed. E.E. Koch (1983).
- 9) T. Shiraiwa, T. Ishimura e M. Sawada, J. Phys.Soc. Jap. 13, 847 (1958).
- 10) D.E. Sayers, F.W. Lytle and E.A. Stern, Phys. Rev. Lett. 27, 1204 (1971).
- 11) B.M. Kincaid, P. Eisenberger, Phys. Rev. Lett. 34, 1361 (1975).
- 12) E.E. Koch, C. Kunz, B. Sonntag, Phys. Rep. 29, 153 (1977).
- 13) D.E. Sayers, F.W. Lytle and E.A. Stern, Adv. X-ray Anal. 13, 248 (1970).
- 14) E.A. Stern, Phys. Rev. B 10, 3027 (1974).
- 15) P.A. Lee, J.B. Pendry, Phys.Rev. B 11, 2795 (1975).
- 16) C.A. Ashley, S. Doniach, Phys.Rev. B 11, 1279 (1975).
- 17) D. Dill, J.L. Dehmer, J. Chem.Phys. 61, 692 (1974).
- 18) C.R. Natoli, D.K. Misemer, S. Doniach, F.W. Kutzler, Phys.Rev A 22, 1104 (1980).
- 19) J.E. Müller, W.L. Schaich, Phys.Rev. B 27, 6489 (1983).
- 20) W.L. Schaich, Phys.Rev. B 29, 6513 (1984).

- 21) S.J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, J. Phys. C 17,143 (1984).
- 22) A. Bianconi, Appl. Surf. Sci. 6,392 (1980).
- 23) A. Bianconi, S. Doniach, D. Lublin, Chem. Phys. Lett. 59,121 (1980).
M. Belli, A. Bianconi, E. Burattini, S. Mobilio, L. Palladino, A. Reale e A. Scafati, Sol. St. Comm 35,355 (1980).
- 24) A. Bianconi, M. Dell'Aricecia, P.J. Durham, J.B. Pendry, Phys. Rev. B 26, 6502 (1982).
- 25) "X-Ray absorption: principles, applications techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", cap.2 , A. Bianconi, Editori R. Prinz e D. Koningsberger, J. Wiley and Sons (1987).
- 26) P.J. Durham, J.B. Pendry, C.H. Hodges, Sol. St. Comm. 38,159 (1981).
- 27) C.R. Natoli e M. Benfatto, Proc. della conferenza internazionale su EXAFS e NES, Fontevraud (France), EXAFS AND NEAR EDGE STRUCTURE IV, Journal de Physique , 47 Colloque C8, 11 (1986).
- 28) "Advanced Quantum Theory", P. Roman. Addison-Wesley Publishing Company (Mass.) (1965).
- 29) "Quantum Theory of Scattering", Cap. I; T. Wu, T. Ohmura. Prentice-Hall Inc., N.J.(1962).
- 30) "Meccanica Quantistica- teoria non relativistica", cap. 17; L.D. Landau e E.M. Lifshits. Editori Riuniti (1976).
- 31) G. Breit, H.A. Bethe, Phys. Rev. 93,888 (1954).
- 32) J.E. Müller, J.W. Wilkins, Phys. Rev. B 29,4331 (1984); J.E. Müller, O. Jepsen, J.W. Wilkins, Sol. St. Comm. 42, 365 (1982)
- 33) C.R. Natoli, M. Benfatto, S. Doniach, Phys. Rev. A 34,4682 (1986).
- 34) "Methods of Matrix Algebra", pag. 150-160. M.C. Pease. Academic Press, New York e Londra (1965).

BIBLIOGRAFIA

- 35) J.J. Rehr, R.C. Albers, C.R. Natoli and E.A.Stern, Phys.Rev. B 34, 4350 (1986).
- 36) A.G. McKale, G.S. Knapp, S.-K. Chan, Phys. Rev. B 33 (1986).
- 37) J.B. Pendry, Conf. Proc. of the 'Workshop on investigation of higher order correlation functions', Grenoble(1985). Jour. de Phys., Colloque C9, 12, 93 (1985).
- 38) J.Garcia, M.Benfatto, C.R.Natoli, A.Bianconi, I.Davoli e A.Marcelli, Solid State Comm. 58, 595 (1986).
- 39) M.Benfatto, C.R.Natoli, A.Bianconi, J.Garcia, A.Marcelli, M.Fanfoni, e I.Davoli, Phys. Rev. B 34, 5774 (1986).
- 40) A.Di Cicco, N.V. Pavel, A.Bianconi, M.Benfatto, C.R. Natoli, Proc. della conferenza internazionale su EXAFS e NES, Fontevraud (France), EXAFS AND NEAR EDGE STRUCTURE IV, Journal de Physique, 47 Colloque C8, 71 (1986).
- 41) A.Di Cicco, N.V. Pavel, A.Bianconi, Solid State Comm. 61, 635 (1987).
- 42) A.Bianconi, A.Di Cicco, N.V. Pavel, M.Benfatto, A. Marcelli, C.R. Natoli, P.Pianetta e J.Woicik, spedito a Phys. Rev B (1987).
- 43) "Elettrodinamica classica", cap. 14. J.D. Jackson. Ed. Zanichelli, Bologna (1984).
- 44) A.A. MacDowell, D. Norman, J.B. West, Rev. Sci. Instrum. 57, 2667 (1986).
- 45) SSRL activity report, Stanford (U.S.A.) 1982.
- 46) LURE, rapport d'activité pour la periode 4/1981-7/1983 (Orsay, France).
- 47) "Silicio amorfo idrogenato depositato mediante fasci ionici", tesi di laurea in fisica di P. Rudolf, univ. "La Sapienza" di Roma, anno acc. 1985-86.
- 48) J. Stöhr, C. Noguera, T. Kendelewicz, Phys. Rev. B 30, 5571 (1984).
- 49) T. Guo, M.L. denBoer, Phys. Rev. B 31, 6233 (1985).

- 50) F. Comin, L.Incoccia, P.Lagarde, G. Rossi, P.H. Citrin, Phys. Rev. Lett. 54, 122 (1985).
- 51) E.A. Stern, K.Kim, Phys. Rev. B 23, 3781 (1981).
- 52) "Studio delle proprietà strutturali dei semiconduttori amorfi mediante spettroscopia con luce di sincrotrone" tesi di laurea in fisica di A. Filipponi, univ. "La Sapienza" di Roma, anno acc. 1985-86.
- 53) E.Clementi, C.Roetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables 14,177-478 (1974). Academic Press, N.Y. e London.
- 54) K.H. Johnson, Adv. Quant. Chem., 7,143 (1973).
- 55) K. Schwarz, Phys. Rev. B, 5,2466,(1972).
- 56) L. Hedin, I. Lundqvist, J. Phys. C, Solid St. Phys., 4, 2064 (1971).
- 57) W. Bambynek, B.Crasemann, R.W. Fink, H.-U. Freund, H. Mark, C.D. Swift, R.E. Price, P. Venugopala Rao, Rev. Mod. Phys., 44, 716 (1972).
- 58) V.O. Kostroun, M.H. Chen, B. Crasemann, Phys. Rev. A, 3, 533 (1971).
- 59) D.R. Penn, Phys.Rev B, 35, 482 (1987).
- 60) J.J. Quinn, Phys.Rev, 126, 1453 (1962).
- 61) M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. and Interf. Anal. 1,2 (1979).
- 62) C.R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol., 11, 212 (1974).
- 63) I. Lindau, W.E. Spicer, J. El.Spectr.Rel. Phen., 3,409 (1974).
- 64) C.M. Garner, I. Lindau, J.N. Miller, P.Pianetta, W.E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol., 14, 372 (1977).
- 65) C.M. Garner, I. Lindau, C.Y. Su, P.Pianetta, J.N. Miller, W.E. Spicer, Phys. Rev. Lett., 40,403 (1978).
- 66) R.S. Bauer, J.C. McMenamin, R.Z. Bachrach, A. Bianconi, L.Johansson, H.Petersen (Physics of semiconductors), Ist. Phys. Conf. Ser. 43, cap. 23, (1979).

BIBLIOGRAFIA

- 67) R.S. Bauer, J.C. McMenamin, H.Petersen, A. Bianconi, Proc. of the int. conf. on "The physics of SiO₂ and its interfaces" (1978).
- 68) C.M. Garner, I. Lindau, C.Y. Su, P.Pianetta, W.E. Spicer, Phys. Rev. B, 19, 3944 (1979).
- 69) I.T.Mc Govern, A.W. Parke, R.H. Williams, Sol. St. Comm. 26, 21 (1978).
- 70) A. Bianconi, R.S. Bauer, Surf. Sci. 99, 76 (1980).
- 71) R.S. Bauer, G. Margaritondo, Physics Today, 27, Jan. 1987.
- 72) M.Klasson, J.Hedman, A.Berndtsson, R.Nilsson, C. Nordling, P.Melnik, Phys. Scripta, 5, 93 (1972).
- 73) M.Klasson, A.Berndtsson, J.Hedman, R.Nilsson, R. Nyholm, C. Nordling, Jour. of El. Spectr. Rel. Phen. , 3, 427 (1974).
- 74) L.F. Wagner, W.E. Spicer, Phys. Rev. B, 9, 3944 (1974).
- 75) G.W. Gobeli, F.G. Allen, Phys. Rev. , 127, 141 (1962).
- 76) D. Norman, D.P. Woodruff Sol. St. Comm., 22, 711 (1977).
- 77) E. Sevillano, H. Meuth, J.J. Rehr, Phys. Rev. B, 20, 4908 (1979).
- 78) P.P. Lottici, Phys. Rev. B, 35, 1236 (1987).
- 79) A. Steif, S.C. Tiersten, S.C. Ying, Phys. Rev. B, 35, 857 (1987).
- 80) C.B. Walker, D.T. Keating, Acta Cryst., 14,1170 (1961).
- 81) W. Schülke, Phil. Mag. B, 43,451 (1981).
- 82) B.W. Batterman, D.R. Chipman, Phys. Rev. , 127, 690 (1962).
- 83) G. Etherington, A.C. Wright, J.T. Wenzel, J.C. Dore, J.H. Clarke, R.N. Sinclair, Jour. Non-cryst. Sol. 48,265 (1982).
- 84) F. Evangelisti, M.G. Proietti, A. Balzarotti, F. Comin, L. Incoccia, S. Mobilio, Sol. St. Comm. 37, 413 (1981).
- 85) S. Mobilio, L. Incoccia, Nuovo Cimento D 3, 846 (1984).
- 86) G. Bunker, E.A. Stern, Phys. Rev. Lett. 52,1990 (1984).

BIBLIOGRAFIA

- 87) V.Vvedensky, J.B. Pendry, Phys. Rev. Lett. 54,2725 (1985).
- 88) P.Lagarde, A.M. Flanck, Jour. de Phys. 47, 1389 (1986).
- 89) A. Filipponi, D. Della Sala, F. Evangelisti, A. Balerna, S. Mobilio Proc. of the international EXAFS and NES conference, Fontevraud (France), EXAFS AND NEAR EDGE STRUCTURE IV, Journal de Physique , 47 Colloque C8, (1986).
- 90) A. Filipponi, P. Fiorini, F. Evangelisti, A. Balerna, S. Mobilio Proc. of the international EXAFS and NES conference, Fontevraud (France), EXAFS AND NEAR EDGE STRUCTURE IV, Journal de Physique , 47 Colloque C8 , 357 (1986).
- 91) A. Balerna, M. Benfatto, S. Mobilio, C. R. Natoli, A. Filipponi, F. Evangelisti, Proc. of the international EXAFS and NES conference, Fontevraud (France), EXAFS AND NEAR EDGE STRUCTURE IV, Journal de Physique , 47 Colloque C8 ,63 (1986).
- 92) B. Lengerer, P. Eisenberger, Phys. Rev. B 21, 4507 (1980).
- 93) S. Mobilio, F. Comin, L. Incoccia, LNF rep.-82/19(NT), Frascati (1982).
- 94) Y.A. Babanov, V.V. Vasin, A.L. Ageev, N.V. Ershov, Phys. Stat. Sol. 105, 747 (1981).
- 95) N.V. Ershov, A.L. Ageev, V.V. Vasin, Y.A. Babanov, Phys. Stat. Sol. 108, 103 (1981).
- 96) K. Kim, E.A. Stern, Proc. of the international EXAFS and NES conference, Stanford(U.S.A.), EXAFS and Near Edge Structure III, Springer-Verlag, 20, (1984).
- 97) D.E. Polk, D.S. Bodreaux, Phys. Rev. Lett. 31,92 (1973).
- 98) G.A.N. Connell and R.J.Temkin, Phys. Rev. B9, 5323, (1974).
- 99) F.Wooten, K.Winer and D. Weaire, Phys.Rev. Lett. 54, 1392, (1985).