

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**Studio della struttura locale di droganti in
quantum dots mediante spettroscopia di
assorbimento di raggi X**

Tesi di Laurea Magistrale in Fisica

Relatore:
Prof. Federico Boscherini

Presentata da:
Jacopo Stefano
Pelli Cresi

Correlatore:
Dott. Francesco D'Acapito

I Sessione
Anno Accademico 2014-2015

Sommario

La capacità della spettroscopia di assorbimento di riuscire a determinare la struttura locale di campioni di ogni tipo e concentrazione, dagli elementi puri ai più moderni materiali nanostrutturati, rende lo studio dei meccanismi di incorporazione di droganti in matrici di semiconduttori il campo che meglio ne esprime tutto il potenziale. Inoltre la possibilità di ottenere informazioni sulla struttura locale di un particolare elemento in traccia posto in sistemi senza ordine a lungo raggio risulta, ovviamente, nello studio dei semiconduttori di grandissimo interesse. Tuttavia, la complessità di determinate strutture, generate dalla incorporazione di elementi eterovalenti che ne modificano la simmetria, può far sì che all'analisi sperimentale si debbano affiancare dei metodi avanzati *ab-initio*. Questi approcci garantiscono, attraverso la simulazione o di strutture atomiche o dello stesso spettro XAS, di ottenere una più completa e precisa interpretazione dei dati sperimentali.

Nella fase preliminare di questo elaborato si illustrerà la fenomenologia della spettroscopia di assorbimento e i fondamenti teorici che stanno alla base dell'analisi della struttura fine di soglia. Si introdurranno contemporaneamente le tecniche sperimentali con cui si realizzano le misure di spettri di assorbimento su una beamline che sfrutta sorgente di radiazione di sincrotrone facendo riferimento agli strumenti montati sulla linea LISA (o BM08) presso l'European Synchrotron Radiation Facility di Grenoble su cui si sono realizzati gli esperimenti di questo lavoro. Successivamente si realizzerà una rassegna di alcuni esperimenti simbolo della analisi della struttura locale di droganti in semiconduttori mediante XAFS, andando ad approfondire i metodi sperimentali associati. Nella parte principale della tesi verranno descritti alcuni tipi di analisi avanzate effettuate su *Colloidal Quantum Dots* a base di solfuro di piombo drogati con antimonio. Tali sistemi, particolarmente interessanti per potenziali applicazioni in campo optoelettrico, sono stati analizzati mediante misure di fluorescenza ottenute sulla beamline LISA. La fase di analisi ha visto la progettazione di una suite di programmi in C++ per realizzare simulazioni di uno spettro XAS teorico completo basato su strutture ottenute (anche esse) da metodi *ab-initio*.

Non tutti i plantigradi sono violinisti, Margot

A Italia, Rosetta e Francesca

Ringraziamenti

Per primo vorrei ringraziare il Professor Boscherini per avermi dato l'opportunità di poter svolgere l'attività per la tesi a ESRF. Al Dottor Francesco D'Acapito vorrei dedicare un sentito ringraziamento per la quantità di tempo dedicatomi e per l'estrema disponibilità ed entusiasmo mostrato nell'aiutarmi a realizzare questo lavoro.

Un ringraziamento particolare va anche a tutto lo staff di LISA: Angela, Alessandro e Fabrizio mi avete fatto sentire a casa e grazie a voi la mia esperienza a Grenoble è letteralmente volata.

Vorrei poi ringraziare la mia famiglia per avermi sempre sostenuto e incoraggiato. Penso di poter parlare a nome di tutti i miei fratelli quando ringrazio mia madre Francesca per essere stata la nostra roccia e mio padre Lorenzo per essere stato il nostro primo sostenitore: dovete essere fieri di voi stessi, avete cresciuto su una famiglia coesa e unita nonostante le avversità che abbiamo dovuto affrontare. Mi avete aperto a tutte le opportunità possibili e non mi avete mai fatto pesare alcuna scelta. Vi voglio bene.

Ringrazio i miei nonni Italia, Pino, Rosetta ed Egidio che mi hanno sempre ricoperto di affetto e stima. Ringrazio i miei fratelli Federico e Giovanni per la loro pazienza: so di non essere un fratello maggiore esemplare, ma potete essere certi che per voi ci sarò sempre.

Voglio ringraziare Tommaso e Leonardo per essere miei amici: spero che il tempo non ci porti troppo lontano ma sappiate che potrete sempre contare su di me.

Vorrei quindi ringraziare due persone speciali che hanno avuto un ruolo fondamentale nella mia crescita: anche se non ci sentiamo più con frequenza per lontananza o per divergenze voglio che sappiate, Janosh e Magda, che non sarei potuto essere la persona che sono oggi se non vi avessi incontrato. Siete stati i primi ad avermi insegnato a credere in me stesso credendoci voi per primi. Mi avete insegnato che il lavoro duro e i sacrifici sono fondamentali per costruire qualcosa di importante nella vita. Sono caduto tante volte ma, anche grazie a voi, mi sono sempre rialzato più forte e determinato.

Infine vorrei ringraziare tutti coloro che mi conoscono e con cui ho condiviso un pezzo della mia vita: sappiate che ne ho apprezzato ogni istante.

Bologna, Luglio 2015

J.S.P.C.

Indice

1	Spettroscopia di assorbimento di raggi X	1
1.1	Raggi X e interazione radiazione-materia	1
1.2	Spettro di assorbimento	2
1.2.1	Coefficiente di assorbimento	3
1.3	Storia e fenomenologia della spettroscopia XAFS	4
1.4	Modello semiclassico per la XAFS	6
1.4.1	EXAFS	9
1.4.2	XANES	14
1.5	Apparato sperimentale	14
1.5.1	La sorgente	14
1.5.2	ESRF	15
1.5.3	Beamline LISA BM08	16
1.5.4	L'apparato Ottico	17
1.5.5	L'apparato Sperimentale	22
2	Studi della struttura locale di droganti in semiconduttori mediante XAFS	25
2.1	Metodi sperimentali	25
2.1.1	Fluorescenza	26
2.1.2	Elettroni Auger	27
2.2	Alcuni esempi	27
2.2.1	Droganti in silicio	28
2.2.2	Silicio in Arsenuro di Gallio	29
2.2.3	Manganese in semiconduttori del IV tipo	31
2.2.4	Meccanismi di incorporazione di atomi di piombo in cristalli di LiF.	32
3	Analisi EXAFS dell'incorporazione di antimonio in CQDs di solfuro di piombo	35
3.1	Colloidal Quantum Dots	35
3.1.1	Proprietà del solfuro di piombo bulk	36
3.1.2	Sintesi di CQDs	37
3.1.3	Incorporazione di droganti	38
3.2	Campioni	39
3.3	Analisi EXAFS della struttura locale	40
3.3.1	Complessi di incorporazione	43
3.3.2	Dati sperimentali	45
3.3.3	Calibrazione del fattore S_0^2	47

3.3.4	Analisi	48
3.4	Analisi con metodi di Dinamica Molecolare	51
3.4.1	Simulazione EXAFS	52
3.4.2	Simulazioni su PbS	54
3.4.3	Simulazioni sui complessi di incorporazione	57
A	Metodi ab initio di simulazione strutturale	65
A.1	Metodi di simulazione strutturale Statica	65
A.2	Metodi di simulazione Dinamica	66
B	Ulteriori Analisi Statiche dei campioni Sb:PbS	69
C	Software analisi simulazioni dinamiche	75
	Bibliografia	85

Capitolo 1

Spettroscopia di assorbimento di raggi X

In questo capitolo si illustreranno, in un primo momento, le linee fenomeniche e teoriche che stanno alla base della spettroscopia ad assorbimento di raggi X e successivamente si tratterà della struttura fine di assorbimento distinguendo l'analisi delle regioni XANES e EXAFS. Infine verranno descritti gli apparati di misura necessari a realizzare la spettroscopia di assorbimento, soffermandosi sulle caratteristiche dell'apparato sperimentale della beamline di ESRF BM08 (LISA) su cui si sono svolti gli esperimenti e le analisi dati che stanno alla base di questo lavoro di tesi.

1.1 Raggi X e interazione radiazione-materia

La radiazione X, nominata così dal suo scopritore Röntgen, rappresenta quella parte dello spettro elettromagnetico caratterizzata da lunghezze d'onda dell'ordine dell'Angstrom ($\sim \text{Å} = 10^{-10}\text{m}$) e da energie di qualche decina di KeV. Tali caratteristiche, come si illustrerà a breve, ne hanno fatto uno dei più potenti e utilizzati strumenti di indagine della struttura dello stato solido.

Qualunque onda elettromagnetica interagisce con la materia attraverso due canali preferenziali: la diffusione (o scattering) e l'assorbimento. Allo scattering di raggi X contribuiscono lo scattering elastico (o Thompson), per il quale vi è la sola variazione della direzione del versore \hat{k} associato al vettore d'onda della radiazione, e lo scattering anelastico (o Compton) nel quale parte della quantità di moto del fotone viene trasferita al materiale.

I fenomeni riconducibili allo scattering elastico possono essere descritti classicamente attraverso la natura ondulatoria della luce. In tale ottica, il fatto che la scala della lunghezza d'onda dei raggi X sia confrontabile con le distanze interatomiche tra atomi in reticoli cristallini, fa sì che un solido con ordine a lungo raggio (un cristallo solitamente) possa fungere da reticolo di diffrazione. A partire da una analisi di Fourier dell'immagine di diffrazione è possibile ricostruirne la struttura. Questa analisi prende il nome di diffrazione da raggi X (XRD) e le tecniche derivate sono tuttora fondamentali nello studio di stati solidi cristallini.

In questo capitolo, tuttavia, ci si concentrerà maggiormente sulle tecniche che sfruttano l'assorbimento per riuscire a indagare la struttura locale di un campione. L'assorbimento è il processo per cui l'energia associata al fotone viene usata per promuovere

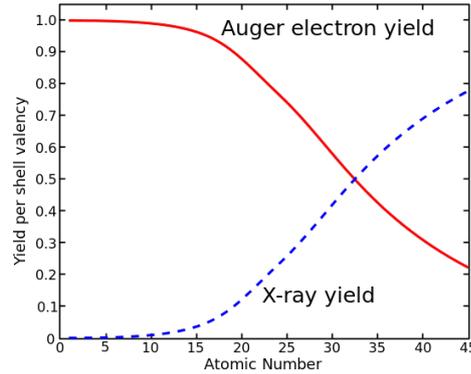


Figura 1.1: Competizione tra i fenomeni di fluorescenza e produzione di elettroni Auger.

un elettrone o a uno stato legato che provoca un'eccitazione del sistema, o a uno stato non legato con conseguente ionizzazione dell'atomo assorbente e emissione di un fotoelettrone. Nel caso dei raggi X le energie dei fotoni (comprese tra le decine e l'unità di keV) sono confrontabili con le energie di legame degli elettroni delle shell di core K ed L (le più interne) di quasi tutti gli elementi della tavola periodica. L'eccitazione del sistema, provocando l'allontanamento di un fotoelettrone, genera lacune nei livelli energetici di core la cui vita media, inversamente proporzionale al numero atomico Z , risulta estremamente breve (circa $10^{-15}/10^{-16}$ s [10]). Il rilassamento del sistema avviene attraverso la ricombinazione di un elettrone a più alte energie con la lacuna di core e, a seconda dei casi, può condurre a due fenomeni differenti:

- la fluorescenza, ovvero l'emissione di radiazione caratteristica con energia $\hbar\omega_f = E_f - E_i$;
- l'emissione di elettroni Auger dotati di energie caratteristiche.

Questi due sistemi di rilassamento sono in competizione tra loro ma, come è riportato in figura 1.1, per elementi leggeri (a basso Z) domina il contributo Auger mentre per elementi più pesanti il contributo della fluorescenza diventa quello maggioritario. Data l'alta specificità delle loro energie, le analisi degli spettri di fluorescenza e degli elettroni Auger risultano importanti tecniche analitiche che aiutano a identificare le specie atomiche che compongono un campione. Inoltre, dato che l'intensità della loro emissione dipende dalla probabilità di assorbimento dei raggi X da parte del campione, possono essere usate per misurare il coefficiente di assorbimento di cui parleremo nel prossimo paragrafo.

1.2 Spettro di assorbimento

L'intensità dell'interazione tra radiazione e materia può essere espressa attraverso la sezione d'urto σ , parametro che descrive la probabilità da parte del fotone incidente di incorrere in scattering o assorbimento per unità di superficie.

Per un fascio uniforme di fotoni che interagisce con uno strato di materia possiamo esprimere la sezione d'urto di assorbimento come

$$\sigma_a = \frac{W}{\Phi_0 n A d}, \quad (1.1)$$

in cui W è il numero di fotoni assorbiti per secondo, Φ_0 rappresenta il flusso incidente sul campione, n è la densità di centri assorbenti per unità di volume e A e d sono rispettivamente l'area illuminata e lo spessore del campione.

Sotto le ipotesi di un bersaglio sottile δx e omogeneo con densità atomica ρ è possibile realizzare una misura della sezione d'urto introducendo il fattore di attenuazione dell'intensità dell'onda incidente μ :

$$\rho\sigma\delta x = \mu\delta x. \quad (1.2)$$

Realizzato che la diminuzione dell'intensità dI tra x e $x + \delta x$ del materiale risulta proporzionale $I(x)$ moltiplicata per il fattore $\mu\delta x$ (secondo la 1.2), integrando su tutto lo spessore

$$\int_{I_0}^{I(x)} \frac{dI}{I} = \int_x^{x+\delta x} \mu dx,$$

si ottiene come risultato dell'integrale

$$I(x) = I_0 \exp^{-\mu d}, \quad (1.3)$$

ovvero la legge di Lambert-Beer.

Ovviamente le approssimazioni fatte per giungere a tale espressione mettono dei forti limiti all'analisi di campioni con superfici non piane o con marcate discontinuità: la dipendenza dell'intensità della radiazione uscente dall'esponenziale dello spessore, infatti, può portare a seri problemi di valutazione della misura del coefficiente.

1.2.1 Coefficiente di assorbimento

In generale il coefficiente di attenuazione μ risulta, a seconda del regime considerato, sia direttamente proporzionale ad una potenza del numero atomico Z del target sia inversamente proporzionale a una potenza dell'energia del fascio incidente; la sua variazione in funzione dell'energia $\mu(\hbar\omega)$, di cui viene dato l'esempio nel caso del ferro Fe in figura 1.2, definisce lo spettro di assorbimento del materiale. Nella figura sono evidenziati inoltre i contributi di scattering, di effetto fotoelettrico e di creazione di coppie elettrone-lacuna che ne determinano l'andamento.

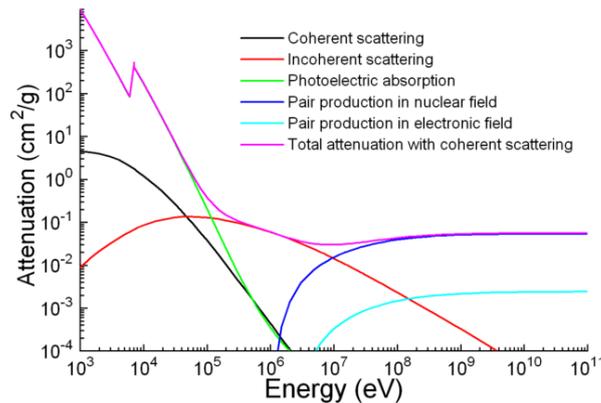


Figura 1.2: Andamento del coefficiente di assorbimento del Fe rispetto alle sezioni d'urto.

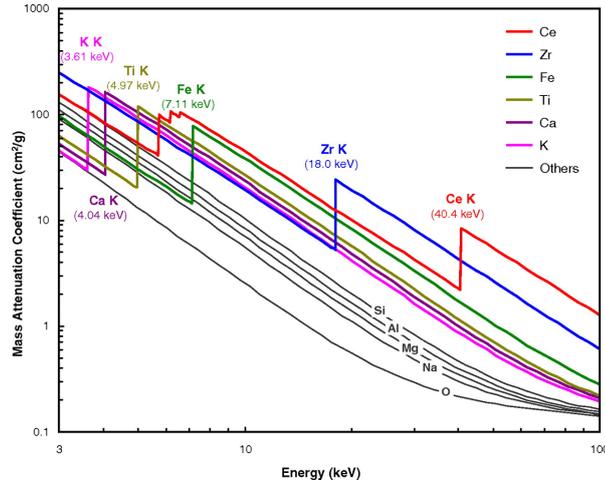


Figura 1.3: Soglie K di alcuni elementi della tavola periodica.

Il coefficiente di attenuazione $\mu(\hbar\omega)$ si può approssimare, nella regione energetica dei raggi X (tra il keV e i 100 keV), a quello di assorbimento fotoelettrico alla luce del dominio di questo termine sui contributi di scattering elastico ed anelastico. In questa regione il coefficiente di attenuazione ha quindi un andamento

$$\mu(\hbar\omega) \propto Z^5/E^3, \quad (1.4)$$

ma presenta delle discontinuità corrispondenti a ben definite energie fotoniche (figura 1.2). Tali discontinuità prendono il nome di soglie e rappresentano l'energia cui i fotoni riescono a promuovere elettroni di core, l'assorbimento fotoelettrico diminuisce drasticamente il numero di fotoni trasmessi e si produce un picco nello spettro di assorbimento.

Ciascuna soglia presenta valori differenti e ben definiti per ciascun elemento della tavola periodica; questo permette generalmente di identificare univocamente la regione dello spettro che corrisponde all'elemento cercato nel campione.

Si faccia particolare attenzione alle soglie L del Ce, presenti in figura 1.3: esse mostrano, a differenza della soglia K, una struttura più complessa che comprende tre picchi negli intorni della discontinuità L. Se la L_I corrisponde a transizioni dall'orbitale s, la presenza delle soglie supplementari L_{II} ed L_{III} fa riferimento alla struttura atomica fine dell'elemento considerato ed è causata, nel caso del Ce, dallo *split* energetico degli orbitali $2p$ in $2p_{\frac{1}{2}}$ e $2p_{\frac{3}{2}}$ dovuti all'interazione spin-orbita.

1.3 Storia e fenomenologia della spettroscopia XAFS

La struttura fine delle soglie di assorbimento fu per la prima volta osservata dal fisico Hugo Fricke nel 1920 [11] per elementi dal magnesio al cromo. Studi di spettroscopia successivi mostrarono d'altronde che anche la soglia K, legata a un solo livello energetico (orbitale 1s), presentava nell'intorno del picco oscillazioni sinusoidali del coefficiente di assorbimento (figura 1.4). Tale comportamento risultava inspiegabile e divise gli spettroscopisti in coloro che ne sostenevano una origine basata su effetti di ordine a lungo raggio e coloro che invece ne affermavano un modello risolutivo fondato su un ordine locale.

Solo nel 1971, anno in cui su *Physical Review Letters* uscì l'articolo "*New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure*" [23], i fisici Stern, Sayers e Lytle riuscirono a sintetizzare anni di studi in una teoria convincente e coerente che legava l'oscillazione osservata alla struttura locale negli intorni dell'atomo assorbente.

Il modello presentato da Stern, Sayers e Lytle si basa sull'idea che la funzione d'onda di un fotoelettrone, prodotto per effetto fotoelettrico in un sistema legato (o una molecola o un solido), è modificata dalla presenza dei potenziali atomici dei suoi elementi vicini. La funzione d'onda associata al sistema eccitato si esprime quindi come una sovrapposizione di onde, in prima approssimazione sferiche, uscenti dall'atomo assorbente e retrodiffuse dai vicini (come viene rappresentato in figura 1.5).

La differenza di fase tra le funzioni d'onda uscenti e retrodiffuse genera un effetto di interferenza che modifica la funzione d'onda associata all'elettrone di core e quindi la probabilità di trovarlo nei pressi dell'atomo. Le conseguenze sono la modulazione del coefficiente di attenuazione $\mu(\hbar\omega)$ che si manifesta nella struttura fine nell'assorbimento.

Nasceva così la spettroscopia XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*), analisi della struttura fine della soglia di assorbimento che permette di indagare la composizione e la struttura locale di una data specie chimica in un materiale. Infatti i fotoelettroni, essendo caratterizzati da una vita relativamente breve (dovuta al fatto che risultano dotati di energia elevata ma limitata), sono in grado di esplorare solo una porzione limitata della configurazione geometrica del campione, rendendo la XAFS un'analisi votata unicamente alle indagini di struttura atomica locale.

Secondo quanto detto in precedenza, a partire da uno spettro XAFS come quello in figura 1.4 è possibile (secondo quanto riferito dalla teoria) ottenere differenti informazioni sulla struttura locale del campione a seconda degli intervalli energetici considerati. Per questo motivo la regione successiva alla soglia di assorbimento viene suddivisa in due regioni riferite a differenti approcci di analisi XAFS:

- la regione XANES compresa tra $0 \div \sim 50$ eV oltre la soglia;
- la regione EXAFS che si estende oltre la XANES fino a $\sim 10^3$ eV.

Questa suddivisione nasce dal fatto che la presenza di massimi e minimi del coefficiente di attenuazione dipende unicamente dall'energia dei fotoelettroni e dalla geometria

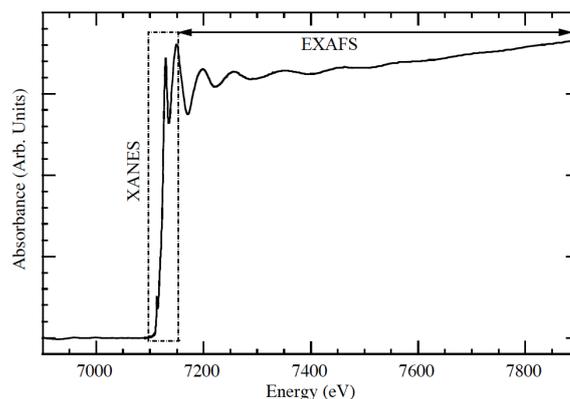


Figura 1.4: Suddivisione convenzionale dello spettro XAFS in XANES ed EXAFS.

della struttura atomica considerata. Se l'energia dei fotoelettroni risulta poco più elevata di quella della soglia di assorbimento, il fotoelettrone retrodiffuso (dotato di basse energie) risentirà maggiormente del potenziale atomico dei vicini, favorendo fenomeni di scattering multiplo (MS). Ad energie più elevate, invece, si possono limitare i cammini fotoelettronici a semplici percorsi di singolo scattering (SS) riducendo la complessità del problema a molti corpi.

Nel prossimo paragrafo si andrà, subito dopo una breve introduzione al modello semiclassico per l'assorbimento, a illustrare in maniera più approfondita il modello Stern *et al.* che spiega la presenza della struttura fine di assorbimento. Successivamente si illustreranno le origini delle differenze tra gli approcci XANES ed EXAFS.

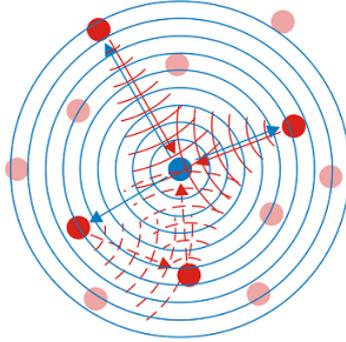


Figura 1.5: Interferenza tra onda del fotoelettrone emesso e quelle diffuse dagli atomi circostanti.

1.4 Modello semiclassico per la XAFS

Nonostante la genesi della struttura fine sia un fenomeno esclusivamente quantistico, mediante alcuni accorgimenti, è possibile trattarla attraverso la teoria semiclassica dell'interazione radiazione materia. Per far ciò si considererà la radiazione come un'onda elettromagnetica classica mentre l'atomo assorbente sarà quantistico in una approssimazione non relativistica.

Il fenomeno cui si interessati, come si diceva nel paragrafo precedente, è l'effetto fotoelettrico nel quale un elettrone nel suo stato iniziale $|\Psi_i\rangle$ di energia E_i , interagendo con un fotone di energia $\hbar\omega$, passa a uno stato $|\Psi_f\rangle$ di energia $E_f = E_i + \hbar\omega$ (dove quest'ultimo può essere uno stato legato o appartenete al continuo). La probabilità di tale transizione per unità di tempo, trattata con la teoria perturbativa dipendente dal tempo, viene espressa attraverso la regola d'oro di Fermi

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.5)$$

nella quale l'elemento di matrice M_{if} descrive il passaggio dallo stato iniziale al finale, $\rho(E_f)$ è la densità degli stati finali permessi al fotoelettrone e la delta di Dirac viene utilizzata per rispettare formalmente la conservazione dell'energia. M_{if} è legato al potenziale perturbativo dipendente dal tempo $H_\lambda(t)$ secondo la relazione

$$M_{if} = \langle \Psi_i^{(0)} | H_\lambda(t) | \Psi_f^{(0)} \rangle = \int \Psi_i^{(0)*}(\mathbf{r}) H_\lambda(t) \Psi_i^{(0)}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.6)$$

Per riuscire a valutare tale elemento è quindi necessario analizzare il potenziale $H_\lambda(t)$ associato all'interazione tra il campo elettromagnetico e l'elettrone. Nella trattazione che si sta per fornire, si è considerata l'approssimazione di singolo elettrone per la quale un fotone interagisce unicamente con un solo elettrone di core.

Dalla teoria classica del campo elettromagnetico, si ricorda che una particella dotata di carica q e con velocità v non relativistica, immersa in un campo e.m., è soggetta alla forza di Lorentz

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = q(\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)). \quad (1.7)$$

Si ricorda quindi che sia il campo elettrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ che il campo magnetico $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ possono essere ridefiniti, mediante i concetti di potenziale vettore $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ e di potenziale scalare $\phi(\mathbf{r}, t)$ attraverso le relazioni

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.8)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (1.9)$$

In questa maniera è possibile esprimere l'equazione (1.7) nella forma

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -q \left[\nabla\phi + \frac{\partial\mathbf{A}}{t} - \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{A}) \right], \quad (1.10)$$

la quale può essere vista come l'equazione di Eulero-Lagrange della lagrangiana

$$L(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 - q\phi(\mathbf{r}, t) + q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (1.11)$$

Passando quindi a un formalismo hamiltoniano, definendo i momenti coniugati \mathbf{p} e \mathbf{v}

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial v_j} \quad j = x, y, z \quad (1.12)$$

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}, \quad \mathbf{v} = \frac{1}{m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}) \quad (1.13)$$

si arriva a definire l'hamiltoniana per una particella carica immersa in un campo elettromagnetico:

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \sum_j v_j p_j - L = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + q\phi(\mathbf{r}, t) \quad (1.14)$$

Osservando la 1.14 si nota che l'introduzione del campo elettromagnetico al sistema corrisponde praticamente alla una semplice sostituzione dei termini

$$V \rightarrow V - q\phi \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A} \quad (1.15)$$

Questa regola applicativa prende il nome di accoppiamento minimale e vale anche nel caso quantistico.

Partendo quindi dall'hamiltoniana imperturbata associata all'atomo quantistico

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - V_0, \quad (1.16)$$

in cui si è sostituito al vettore impulso il corrispettivo operatore quantistico $\hat{p} = -i\hbar\nabla$, attraverso l'introduzione del campo elettromagnetico e secondo la regola dell'accoppiamento minimale, si ottiene l'hamiltoniana totale del sistema

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(i\hbar\nabla - e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + q\phi + V_0. \quad (1.17)$$

Assumendo ora di avere una onda elettromagnetica monocromatica polarizzata linearmente

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} + c.c. = \mathbf{A}(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.18)$$

allora sviluppando il termine quadratico dell'hamiltoniana 1.14 si nota che, utilizzando un gauge iniziale di radiazione

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad \phi = 0 \quad (1.19)$$

∇ ed \mathbf{A} commutano e pertanto l'operatore hamiltoniano totale risulterà

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_0 - i\hbar \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla + O(\mathbf{A}^2) = \hat{H}_0 + \hat{H}_\lambda, \quad (1.20)$$

in cui \hat{H}_0 è l'operatore hamiltoniano associato all'atomo imperturbato e \hat{H}_λ è la perturbazione. Nell'equazione precedente si è considerato il solo termine lineare in \mathbf{A} nell'approssimazione di campo debole.

Ricavata una espressione per la perturbazione, è possibile finalmente esprimere il rate di assorbimento in maniera più esauriente:

$$W_{i \rightarrow f} = (\pi e^2 A_0^2 / 2\hbar m^2) \left| \left\langle \Psi_i^{(0)} \left| e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon} \cdot \nabla \right| \Psi_f(0) \right\rangle \right|^2 \rho(E_f), \quad (1.21)$$

con $E_f = E_i + \hbar\omega$.

L'elemento di matrice può essere ulteriormente sviluppato considerando l'approssimazione di dipolo elettrico: se si assume un'onda elettromagnetica dotata di lunghezza d'onda λ grande rispetto all'estensione spaziale dell'orbitale di core ¹, e quindi tale per cui il prodotto $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \frac{2\pi}{\lambda} r \ll 1$, allora è possibile troncare l'espansione dell'esponenziale $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ a 1 permettendo di riscrivere la 1.21 come

$$W_{i \rightarrow f} \propto \left| \left\langle \Psi_i^{(0)} \left| \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \right| \Psi_f^{(0)} \right\rangle \right|^2 \rho(E_f). \quad (1.22)$$

Da questa equazione, considerando che le funzioni d'onda degli stati elettronici legati sono proporzionali ad armoniche sferiche, si ricavano le regole di selezione che identificano gli stati finali a cui l'elettrone, nello stato $|\Psi_i\rangle$, può accedere. Per transizioni di singolo elettrone le regole sono legate al momento angolare dei livelli energetici iniziale e finale ed alla sua proiezione lungo l'asse z:

$$\Delta\ell = \pm 1, \quad \Delta s = 0, \quad \Delta j = \pm 1, 0, \quad \Delta m = 0, \quad (1.23)$$

Un'ultima approssimazione al modello XAFS prevede che si trascurino le potenziali interazioni tra la radiazione e gli altri elettroni dell'atomo assorbente. Ciò permette di fattorizzare le funzioni d'onda atomiche come segue:

$$|\Psi_i\rangle = |\psi_i \Psi_i^{N-1}\rangle = |\psi_i\rangle |\Psi_i^{N-1}\rangle. \quad (1.24)$$

La parte ψ è dovuta al contributo degli elettroni attivi, mentre la parte Ψ_i^{N-1} , che rappresenta il resto degli elettroni passivi, viene limitata a una costante integrativa

$$S_0^2 = |\langle \Psi_f^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle|^2; \quad (1.25)$$

coefficiente che varia generalmente tra 0.7 e 0.9 e misura la frazione di assorbimento totale dovuta a transizioni "elastiche".

¹Genericamente tale approssimazione è lecita in regime EXAFS.

Si è giunti così a una rappresentazione esauriente per il rate di transizione per il modello semiclassico di assorbimento:

$$W_{i \rightarrow f} = (\pi e^2 A_0^2 / 2 \hbar m^2) \left| \langle \psi_i^{(0)} | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_f(0) \rangle \right|^2 S_0^2 \rho(E_f). \quad (1.26)$$

Ora è possibile attraverso la 1.1 riuscire a dare una espressione per il coefficiente di assorbimento in unità SI

$$\mu(\hbar\omega) = n\sigma_a(\hbar\omega) = (2\hbar/\epsilon_0\omega A_0^2 c) n \sum_f W_{i \rightarrow f} \quad (1.27)$$

$$= n(\pi e^2 \omega^2 / \epsilon c) \left| \langle \psi_i^{(0)} | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_f(0) \rangle \right|^2 S_0^2 \rho(E_f). \quad (1.28)$$

L'informazione sulla geometria locale del campione è quasi completamente racchiusa all'interno della sovrapposizione di onde entranti e retrodiffuse che rappresenta lo stato finale $|\psi_f\rangle$.

1.4.1 EXAFS

Come si faceva riferimento nel paragrafo precedente, il calcolo della funzione d'onda finale associata ad un fotoelettrone in una molecola o in materia condensata può ricondursi a un formalismo di multiplo scattering (MS). Le energie che caratterizzano la regione EXAFS permettono tuttavia di ridurre il problema al caso di scattering singoli (SS) semplificandone la trattazione che sarà ulteriormente integrata in questo paragrafo con la parametrizzazione di alcuni effetti originati dalla struttura e dalla temperatura del sistema.

Per prima cosa risulta conveniente rappresentare le oscillazioni del coefficiente di attenuazione non in funzione della energia bensì in funzione dei vettori d'onda k . La conversione, in approssimazione di elettrone libero, si può esprimere attraverso

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(\hbar\omega - E_0)} \quad (1.29)$$

in cui E_0 rappresenta la energia di soglia, ossia l'energia di legame tra elettrone e nucleo.

Si richiami l'espressione (1.42): se si ammettono transizioni unicamente elastiche (tali per cui quindi il coefficiente $S_0^2 = 1$) e densità degli stati finali $\rho(E_f)$ che subiscono lentamente variazioni con l'energia dei fotoni incidenti in regime EXAFS, allora il coefficiente di assorbimento corrispondente a un atomo assorbente isolato sarà dato dall'espressione

$$\mu_0(\omega) \propto \left| \langle \psi_i | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_f^0 \rangle \right|^2 \quad (1.30)$$

in cui $\mu_0(\omega)$ è definito come il coefficiente di assorbimento atomico. Se invece l'atomo non fosse isolato la funzione d'onda dello stato finale risulterebbe perturbata dall'interazione del fotoelettrone con gli atomi vicini; il coefficiente di assorbimento associato in questo caso sarà dotato di una forma:

$$\mu(\omega) \propto \left| \langle \psi_i | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_f^0 + \delta\psi_f \rangle \right|^2. \quad (1.31)$$

in cui il termine $\delta\psi_f$ rappresenta, appunto, la perturbazione.

A partire da queste due definizioni si ottiene la funzione EXAFS normalizzata

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}, \quad (1.32)$$

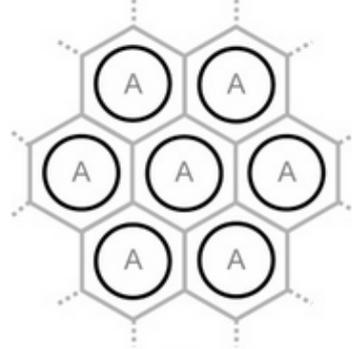


Figura 1.6: Rappresentazione grafica dei potenziali degli atomi assorbiti nel modello *muffin-tin* (letteralmente stampo per muffin).

che, in quanto sottrazione normalizzata tra i contributi perturbati e isolati al coefficiente di attenuazione, esprime le oscillazioni originate dall'interazione dei fotoelettroni con i potenziali atomici vicini.

Sostituendo ai coefficienti di assorbimento di (1.32) le relative espressioni (1.30)(1.31) e, trascurando i termini successivi al primo ordine in $\delta\psi_f$, si ottiene l'espressione esplicita della funzione EXAFS

$$\chi(k) = \frac{2 \operatorname{Re} \left\{ \int [\psi_f^0(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})] [\psi_f^{0*}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \right\}}{\int |\psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} \psi_f^0(\mathbf{r})|^2 dx}. \quad (1.33)$$

Questa formula tuttavia risulta ancora troppo complessa e difficilmente utilizzabile. Per questo motivo quello che si cerca di fare è approssimare la funzione attraverso il formalismo di scattering che utilizza modelli semplificati per rappresentare i potenziali atomici. La teoria di multiplo scattering infatti ha il pregio di separare il potenziale in contributi localizzati e riconducibili al singolo atomo in posizione \mathbf{R} . Ciò risulta particolarmente utile nella rappresentazione esplicita delle autofunzioni ψ_i e ψ_f^0 a patto di valutarne la sola perturbazione $\delta\psi_f$ associata al percorso di scattering.

Molti approcci di MS (multiplo scattering) che stanno alla base di programmi di simulazione EXAFS si basano sul modello approssimato di *muffin-tin* in cui il sistema è ricondotto a un insieme di potenziali Coulombiani atomici a simmetria sferica a corto raggio circondati da un potenziale interstiziale costante. Questo approccio risulta particolarmente efficace nella regione EXAFS dato che l'energia cinetica dei fotoelettroni risulta sufficientemente elevata per considerare trascurabile il potenziale interstiziale. In figura 1.6 vi è una rappresentazione grafica del modello.

Per poter ottenere una espressione più funzionale per la EXAFS nella prossima trattazione si analizzerà la variazione della funzione d'onda finale all'interno del modello appena introdotto e, per semplicità, si supporrà inizialmente che le distanze tra i siti atomici risultino congelate.

La funzione d'onda del fotoelettrone appena prodotto al centro dell'atomo assorbito è la stessa di quella che si avrebbe per un atomo isolato $\psi_f = \psi_f^0$ ma, giunta al bordo della regione, essa viene modificata dal potenziale dello stesso atomo assorbito secondo la relazione

$$\psi_A = \psi_f^0(e^{ikr}/2kr)e^{i\delta_A} \quad (1.34)$$

valida per energie sufficientemente alte ($kr \ll 1$). La δ_A contenuta nell'equazione rappresenta lo sfasamento dovuto all'interazione del fotoelettrone con il potenziale

associato all'atomo assorbente nella regione A.

Successivamente bisognerebbe descrivere il comportamento della funzione nella regione interstiziale, tuttavia è già stato detto che l'energia associata al fotoelettrone nella regione dell'EXAFS è tale per cui l'interazione risulta trascurabile rispetto a quella che si ottiene nei pressi del potenziale atomico dell'atomo scatterante e di quello assorbente. Il processo di retrodiffusione del fotoelettrone da parte del potenziale dell'atomo vicino B è caratterizzato invece da un'ampiezza $f_B(k, \pi)$ che può essere espressa come una combinazione lineare di onde parziali sfasate tra loro di δ_l

$$f_B(k, \pi) = (1/k) \sum_l^{\infty} (-1)^l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l. \quad (1.35)$$

La funzione d'onda finale di un fotoelettrone emesso e retrodiffuso potrà essere fattorizzata nella sequenza di termini di interazione e di propagazione:

$$\psi_f = \psi_f^0 \frac{1}{2k} \underbrace{e^{i\delta_A}}_{inter.} \underbrace{\frac{e^{2ikR}}{R}}_{prop.} \underbrace{f_B(k, \pi)}_{inter.} \underbrace{\frac{e^{2ikR}}{R}}_{prop.} \underbrace{e^{i\delta_A}}_{inter.} \quad (1.36)$$

in cui i termini di propagazione descrivono il tragitto del fotoelettrone all'interno del potenziale atomico (di estensione R) dell'atomo assorbente.

Inserendo l'equazione per la funzione d'onda appena ottenuta nella formula generale 1.33, separando la fase dal modulo nell'ampiezza complessa di backscattering $f_B(k, \pi) = |f_B(k, \pi)|e^{i\zeta}$ e raggruppando i fattori di fase nella variabile $\phi(k)$, si ottiene la seguente espressione

$$\chi(k) = 3 (\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 \frac{1}{kR^2} |f_B(k, \pi)| \sin [2kR + \phi(k)] \quad (1.37)$$

in cui si è rappresentato con $\hat{\mathbf{R}}$ il versore che congiunge i due siti atomici.

Si può notare come la funzione $\chi(k)$ risulta da una parte dominata da un segnale sinusoidale perturbato dallo sfasamento in $\phi(k)$ e dall'altra modulata in ampiezza dalla funzione $|f_B(k, \pi)|$; ciò rende la $\chi(k)$ dotata di comportamenti differenti a seconda delle specie atomiche che circondano l'atomo assorbente e ne fa quindi un potente strumento di analisi strutturale e compositiva del campione.

Fino ad ora si è considerato il caso di un sistema a due atomi. Per estendere la teoria a strutture più complesse è sufficiente costruire la nuova funzione EXAFS come somma di molteplici contributi (1.37) dotati di differenti distanze atomiche \mathbf{R}_i dall'atomo assorbente. Per semplificare risulta particolarmente utile raggruppare, ove reso possibile dalle simmetrie del sistema, gli atomi diffondenti in shell di coordinazione contenenti ciascuna N_j elementi dotati della medesima distanza R_j dal centro assorbente. L'espressione per la funzione EXAFS 1.37 si potrà così riesprimere come

$$\chi(k) = 3 \frac{S_0^2}{k} \sum_j \frac{N_j (\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)^2}{R_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin [2kR_j + \phi(k)]. \quad (1.38)$$

Si ricorda che questo ragionamento, oltre che trascurare tutta una serie di fenomeni quali contributi anelastici e effetti di disordine termico, esclude cammini di multiplo scattering. Tali effetti sono però integrabili, in maniera approssimata, all'interno dell'equazione trovata alcuni di questi effetti.

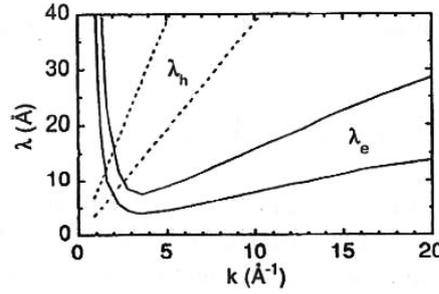


Figura 1.7: Cammino libero medio del fotoelettrone in funzione del vettore d'onda k . I valori di λ_e , misurati per differenti elementi, sono compresi tra le linee continue. I valori λ_h invece includono quelli per le soglie K di atomi con $Z \in [30,50]$.

Processi anelastici

I processi anelastici che influiscono sulla espressione della funzione EXAFS possono essere ricondotti a: effetti anelastici intrinseci dovuti alle interazioni a molti corpi tra il sistema e l'atomo assorbente e urti anelastici originati dalle interazioni tra fotoelettroni e i potenziali atomici del sistema (che ne limitano il libero cammino medio). In generale i primi (gli effetti anelastici intrinseci) sono dovuti alle multiple eccitazioni dell'atomo assorbente da parte dei potenziali atomici vicini e che sfociano in un canale alternativo $\mu_a n$ di assorbimento con conseguente modifica delle condizioni di interferenza tra onda uscente dall'atomo assorbente e onde retrodiffuse che implica la modulazione del segnale EXAFS. Tali effetti si possono inglobare nel parametro S_0^2 , già introdotto nell'equazione (1.25), che passa da essere unitario a valori compresi tra 0.9 e 0.7.

Il cammino libero medio λ , invece, ha due distinti contributi che ne limitano l'estensione: la vita media della coppia elettrone-lacuna di core che stabilisce la distanza percorribile dal fotoelettrone prima che intercorra il processo di rilassamento e le collisioni anelastiche dello stesso con gli altri elettroni del solido.

In generale si considererà un cammino libero medio per il fotoelettrone fornito dalla combinazione questi due cammini:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_h} + \frac{1}{\lambda_e}. \quad (1.39)$$

In figura 1.7 è riportata la dipendenza dei due contributi in funzione del numero d'onda della radiazione: a energie corrispondenti alla regione XANES domina il contributo associato alla lunghezza d'onda elettrone-lacuna mentre ad alte energie (zona EXAFS) $\lambda \sim \lambda_e$. Si noti che, anche per i fotoelettroni più energetici, il libero cammino medio $\lambda \in [5, 15] \text{ \AA}$, valore che chiarisce il perché l'analisi EXAFS risulti insensibile a contributi di ordine a lungo raggio.

Gli effetti qui sopra riportati sono racchiusi all'interno del fattore $\exp[-2R_j/\lambda(k)]$ inserito nell'equazione 1.40, ottenendo

$$\chi(k) = 3 \frac{S_0^2}{k} \sum_j \left[N_j (\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)^2 \frac{e^{-2R_j/\lambda(k)}}{R_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin [2kR_j + \phi(k)] \right] \quad (1.40)$$

Effetti di disordine

Quando si tratta con EXAFS si fa riferimento o al disordine termico o al disordine configurazionale e composizionale. Gli effetti del disordine atomico infatti hanno degli ovvi effetti sulla funzione EXAFS dato che modificano le distanze interatomiche e il grado di simmetria del sistema considerato. Se infatti, in precedenza, si è fondata la formula dell'EXAFS sul modello *muffin-tin* con posizioni atomiche congelate, d'altronde i sistemi reali presentano ovviamente vibrazioni termiche la cui ampiezza aumenta, appunto, con la temperatura. Dato quindi che il periodo di oscillazione per questo tipo di processi risulta circa 10^3 volte quello del tempo di volo per il fotoelettrone ciò che si ottiene da una misura EXAFS è una media di un grande numero di configurazioni atomiche ognuna dotata di differenti distanze interatomiche.

I disordini di tipo configurazionale e compositivo invece sono da ricondurre al particolare sistema considerato per cui la presenza di shell di coordinazione distorte può essere dovuta alla presenza di specie atomiche differenti nella stessa shell di coordinazione. Tali fonti di disordine possono essere inquadrate all'interno del termine esponenziale

$$e^{-2k^2\sigma^2} \quad (1.41)$$

che produce uno smorzamento delle oscillazioni della funzione EXAFS più o meno elevato. La quantità σ^2 definisce il fattore di Debye-Waller che rappresenta la fluttuazione quadratica media delle distanze interatomiche e che cresce all'aumentare dei fattori di disordine. D'altronde il termine esponenziale però dipendendo anche dal termine k^2 provoca l'abbattimento delle oscillazioni EXAFS a energie elevate.

L'equazione EXAFS che si ottiene aggiungendo questo termine è

$$\chi(k) = 3 \frac{S_0^2}{k} \sum_j \left[N_j (\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)^2 \frac{e^{-2R_j/\lambda(k)}}{R_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin [2kR_j + \phi(k)] e^{-2k^2\sigma^2} \right] \quad (1.42)$$

Multiplo scattering

Per rendere completa questa breve parentesi sul modello EXAFS si introducono i fenomeni di multiplo scattering che fino ad ora erano stati trascurati perché generalmente rari per fotoelettroni ad alte energie.

Riprendendo il modello *muffin-tin* è possibile, attraverso il metodo delle funzioni di Green, estendere la trattazione al caso di multiplo scattering ottenendo:

$$\mu(k) = \mu_0(k) \left[1 + \sum_{i \neq 0} \chi_2^{0i0}(k) + \sum_{i \neq j \neq 0} \chi_3^{0ij0}(k) + \dots \right] \quad (1.43)$$

in cui la somma in i identifica le differenti shell di coordinazione mentre i pedici delle funzioni χ rappresentano il numero di interazioni da ricondurre al percorso compiuto dal fotoelettrone. Per le energie proprie dell'EXAFS la serie risulta convergente, mentre nella regione XANES essa diverge.

La funzione generica χ_p può essere espressa attraverso un fattore di ampiezza e uno di oscillazione caratteristici del numero di passi percorsi:

$$\chi_p(k) = A_p(k, \mathbf{r}_p) \sin[k\mathbf{R}_p + \phi(k, \mathbf{r}_p)]. \quad (1.44)$$

1.4.2 XANES

Per completezza in questo paragrafo si aprirà anche una breve parentesi sulla spettroscopia XANES che utilizza lo spettro di assorbimento negli intorni della soglia di assorbimento.

In questa regione dello spettro la serie di multiplo scattering 1.43 non converge rendendo troppo dispendioso, in una eventuale simulazione, il calcolo della sommatoria. La forma della XANES non è solo molto più sensibile ai potenziali di quanto non lo sia l'EXAFS (a causa della più bassa energia dei fotoelettroni emessi) ma è sensibile anche alla configurazione atomica in 3 dimensioni rendendo la approssimazione *muffin-tin* a volte inadeguata per strutture a bassa simmetria.

Un'altra caratteristica estremamente interessante dell'analisi XANES riguarda la sua sensibilità alla struttura elettronica del campione analizzato: il coefficiente di assorbimento, negli intorni della regione di soglia, è infatti funzione della densità degli stati finali accessibili secondo le regole di selezione (1.23) oltre che della specie atomica considerata.

Altri tipi di analisi XANES che riguardano sempre l'ambito della configurazione elettronica sono quelle che studiano le origini dei picchi nella regione di *pre-edge*: a seconda della loro posizione e intensità si possono rivelare simmetrie locali e stati di ossidazione. Le numerose potenzialità delle analisi EXAFS e XANES, rendono le analisi XAFS un interessantissimo campo di indagine e un potente metodo di analisi della struttura locale della materia condensata.

1.5 Apparato sperimentale

Fino a questo momento si è trattata una rapida introduzione a che cosa è la spettroscopia di assorbimento fine e quali sono le sue origini teoriche e storiche. In questa sezione quello che si andrà ad approfondire sarà l'apparato di misura necessario alla realizzazione di tali esperimenti, con particolare attenzione alla composizione e le caratteristiche della linea LISA a ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) di Grenoble, luogo in cui è stato realizzato l'esperimento fulcro di questo lavoro.

1.5.1 La sorgente

I sistemi classici di produzione di raggi X sfruttano la radiazione emessa da particelle accelerate. Dato che l'intensità della radiazione risulta inversamente proporzionale alla massa delle particelle emettitrici, le particelle più utilizzate per ottenere radiazione sono gli elettroni. Ad oggi le due sorgenti classiche utilizzate per ottenere un fascio di raggi X sono o i tubi a raggi X o i sincrotroni. A queste due si sta affiancando un terzo tipo di sorgente, l'XFEL (*X-rays Free Electron Laser*), che però a differenza dei precedenti non sfrutta l'accelerazione di elettroni ma l'emissione stimolata di radiazione X come avviene in nelle sorgenti laser.

Per realizzare un buon spettro di assorbimento XAFS l'apparato sperimentale deve riuscire a misurare il più fedelmente, con un basso valore di Signal to Noise Ratio (SNR), le piccole variazioni del coefficiente di assorbimento $\mu(\hbar\omega)$ e deve poterlo fare su un intervallo energetico piuttosto ampio ($\sim 10^3$ eV successivi alla soglia). Il problema legato all'SNR affligge soprattutto la tecnica EXAFS dato che le oscillazioni poste alla fine dello spettro sono abbattute dal termine esponenziale 1.41. Quello che si può fare per migliorare la qualità del segnale è quindi, a parità di risoluzione,

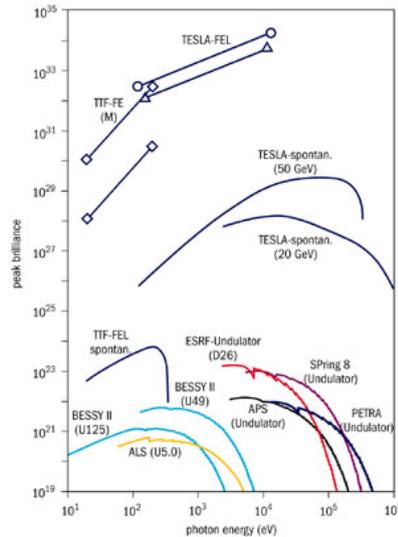


Figura 1.8: Confronto tra brillanze di differenti sorgenti X.

incrementare il segnale stesso o con un aumento del tempo di integrazione o con un aumento del flusso di fotoni incidente sul campione. Nell'analisi XAFS, per avere un buon compromesso tra buone misure e in tempi di realizzazione non eccessivamente lunghi, risulta fondamentale essere in possesso di una sorgente dotata di un flusso di fotoni superiore ai 10^{10} phot./s con una risoluzione di circa un eV. Con un fascio dotato di tali caratteristiche diventa possibile realizzare studi su sistemi diluiti o su droganti. Per questo motivo il progresso tecnologico dei sincrotroni, dagli anni 70 fino ad oggi, ha portato questo tipo di sorgenti a risultare le più idonee per analisi XAFS. Basti vedere in figura 1.8 il confronto tra brillanze di differenti sorgenti: le brillanze associate ai sincrotroni risultano le più alte in circolazione. Solitamente viene considerata la brillantezza per caratterizzare il fascio prodotto perché essendo definita come

$$brilliance = \frac{\#photons}{sec. \cdot (Source Area [mm^2]) \cdot (Source ang. div. [mrad^2])} \quad (1.45)$$

risulta un invariante, per il teorema di Liouville, di un sistema ottico ideale.

Nel prossimo sottoparagrafo si farà riferimento alle caratteristiche del centro ESRF facendo riferimento alle proprietà del fascio prodotto e al futuro upgrade del sistema.

1.5.2 ESRF

Il centro ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), situato a Grenoble in Francia, è dotato di un sincrotrone di terza generazione con un anello di accumulazione con una circonferenza di 844 metri in grado di mantenere in circolo elettroni dotati di un'energia massima di 6 GeV.

E' considerato ad oggi uno dei sincrotroni più importanti a livello europeo e mondiale con ben attive 42 beamlines che offrono agli users una vastissima gamma tecniche di indagine. Le beamline sono suddivise in BM o ID a seconda dell'elemento che fa da sorgente sulla linea: BM abbrevia il termine *Bending Magnet* (magnete curvante) mentre la sigla ID corrisponde a *Insetion Device* e identifica o un wiggler o un undulatore.

Parametro	Unità	Valore Odierno	Valore 2022
Energia del Fascio Elettronico	GeV	6.04	6.00
Corrente elettronica	mA	200	200
Emittanza Orizzontale	10^{-9} m · rad	4	0.147
Emittanza Verticale	10^{-12} m · rad	4	5
Energia persa/giro	MeV	4.9	2.6

Tabella 1.1: Parametri caratteristici futuri e presenti di ESRF.

Entrambi i dispositivi sfruttano per la produzione di radiazione l'accelerazione che un campo magnetico fornisce agli elettroni.

Gli ID, in generale, hanno uno spettro dotato di una maggior brillantezza rispetto ai BM, tuttavia l'utilizzo di questi ultimi è reso obbligatorio dalla necessità di far percorrere agli elettroni un percorso chiuso. Una differenza tra le brillanze prodotte è mostrata sempre in figura 1.8.

Lo spettro di emissione del magnete dipolare è una funzione universale che si può ricavare analiticamente dall'equazione dei potenziali ritardati². Il parametro fondamentale di tale curva è l'energia critica

$$E_c = \frac{3 \hbar e B}{m_0} \gamma^2 \quad (1.46)$$

in cui m_0 è la massa a riposo dell'elettrone e $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-(\frac{v}{c})^2}}$.

Questa grandezza risulta estremamente caratterizzante perché determina, dividendo di fatto a metà lo spettro di potenza emessa, sia il valore di flusso massimo che l'estensione energetica. Il fascio generato inoltre risulta altamente collimato nel piano verticale e ciò è da ricondurre al fenomeno di collimazione spontanea propria della radiazione di sincrotrone in cui l'estensione verticale è proporzionale a $1/\gamma \approx 10^{-4}$ rad. Inoltre esso è dotato di un elevato grado di polarizzazione: lineare nel piano dell'orbita.

Wiggler e ondulatori sono sistemi realizzati con un seguirsi periodico di elementi magnetici. Nel caso del wiggler si genera una somma incoerente di emissioni di singolo magnete che confluiscono in un flusso uscente pari a due volte quello dei BM di pari campo magnetico moltiplicati per il numero dei magneti presenti sul dispositivo. D'altra parte gli ondulatori producono una somma coerente delle ampiezze di emissione che provoca, per interferenza, una radiazione in uscita dotata di una intensità associata proporzionale al quadrato del numero di poli magnetici del dispositivo di inserzione ma di range di frequenza limitato. La radiazione in uscita è dotata di un cono di emissione con angolo minore di apertura rispetto a quella associata al wiggler.

Ad oggi, su ESRF, si sta portando avanti la seconda fase del un programma di *upgrade* hardware dell'anello di accumulazione iniziato nel 2006. Un confronto tra i parametri caratteristici in dotazione all'anello ora e nel 2022 (a lavori conclusi) è riportata in tabella 1.1.

1.5.3 Beamline LISA BM08

In figura 1.9 viene riportato lo schermo classico per un apparato di misura dedicato ad analisi XAS che sfrutta una sorgente di radiazione di sincrotrone.

La beamline LISA o BM08 è dotata, ricordando quanto riportato poco sopra, di un

²potenziali generali del campo magnetico in un sistema la cui distribuzione di carica, sorgente del campo elettrico, è variabile nel tempo.

magnete curvante (Bending Magnet) con un campo magnetico di 0.85 T e una energia critica E_c di 20.4 keV. Questi valori garantiscono, mediante il sistema ottico montato, di poter raggiungere un range energetico compreso tra i 5 keV e i 90 keV. La sorgente in uscita dal front end ha invece una dimensione di circa 77x42 (hor x vert) μm^2 . In tabella 1.2 si riportano le statistiche raggiunte dal fascio sulla beamline oggi.

La beamline è suddivisa in quattro hutch sperimentali piombate e una control room.

Parametro	Unità	Valore
Intensità campo magnetico BM	T	8
Dimensioni sorgente [Hor x Ver]	μm^2	77.9 x 42
Divergenza sorgente [Hor x Ver]	μrad^2	110.9 x 0.5
Potenza emessa al front end	W	225
Densità potenza a 25m	W/mm ²	0.83
Dimensione fascio a 25m [Hor x Ver]	mm ²	90 x 3
Accettanza Orizzontale	mrad	3.6
Range Spettrale	keV	5.85
Risoluzione Energetica		10^{-4} - 10^{-5}
Brillanza Massima	ph/s/mm2/mrad ² /0.1%BW	$7 \cdot 10^{13}$
Brillanza su campione	ph/s/mm2/mrad ² /0.1%BW	10^8 - 10^{11}

Tabella 1.2: Parametri caratteristici fascio fotonico di BM08.

Ad oggi solo due sono le hutch utilizzate sulla linea: quella ottica e quella dedicata alla spettroscopia di assorbimento. Nell'hutch ottica, quella più vicina al magnete, si trovano i dispositivi che permettono di selezionare il fascio e collimarlo in modo tale da renderlo utilizzabile sulle postazioni sperimentali, mentre nell'hutch sperimentale sono presenti gli strumenti di misura per effettuare i vari tipi di esperimenti di assorbimento di raggi X.

1.5.4 L'apparato Ottico

L'apparato ottico di una beamline ha il compito di collimare e foccheggiare il fascio oltre che selezionare l'energia voluta escludendo potenziali armoniche. Se gli specchi da una parte hanno il compito di mantenere il fascio collimato e a fuoco attraverso il meccanismo di totale riflessione fino al campione, il monocromatore invece realizza la

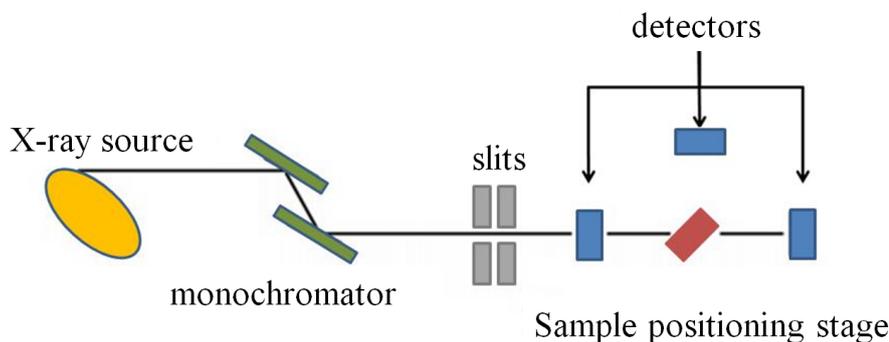


Figura 1.9: Schema degli elementi costituenti una beamline dedicata a XAFS.

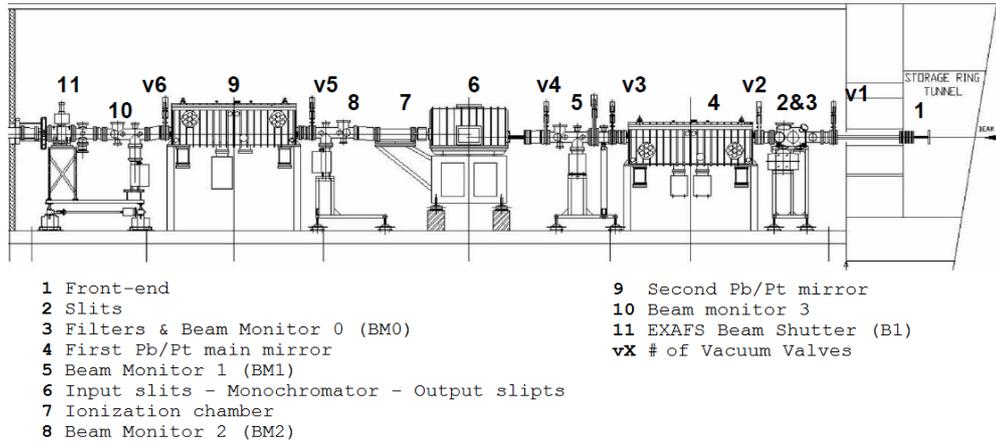


Figura 1.10: Schema dell'hutch ottica installata su LISA con legenda.

discriminazione in energia. Dato che si tratta, per realizzare queste operazioni, con angoli di incidenza estremamente piccoli (qualche μrad) generalmente gli accorgimenti associate all'utilizzo di questi dispositivi riguardano la rugosità della loro superficie e la dispersione del calore prodotto dall'incidenza del fascio.

In figura 1.10 si presenta lo schema dell'hutch ottica montata su BM08. Ora andremo a descrivere brevemente come questi elementi schematizzati agiscono per rendere utilizzabile la radiazione bianca uscente dal magnete curvante.

Tutto l'apparato ottico è posto in vuoto anziché in aria per evitare che l'ozono presente in aria danneggi le superfici oltre che il fascio stesso, inoltre il carico termico sugli elementi ottici di LISA sono ridotti mediante l'utilizzo di dissipatori a C, Al o Cu di diverso spessore e attraverso un sistema di raffreddamento ad acqua.

Gli specchi

In un sincrotrone la sorgente è generalmente posta a decine di metri di distanza dal campione, perciò risulta fondamentale l'utilizzo di uno o più specchi lungo la beamline per poter far sì che il fascio conservi, nel suo proseguo fino al campione, un numero sufficiente di fotoni dotati della energia desiderata. La presenza di specchi permette inoltre di eliminare eventuali armoniche legate alla lunghezza d'onda selezionata.

A partire dall'equazione per l'indice di rifrazione:

$$n(\omega) = 1 - \delta(\omega) - i\beta(\omega) \quad (1.47)$$

si nota che la parte reale, ovvero quella descrive rifrazione della radiazione, nel caso della radiazione X risulta avere un valore molto prossimo a uno. Infatti:

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} \sum_j N_A \frac{Z_j}{A_j} = \frac{\omega_p}{\omega} \sim 10^{-6} - 10^{-5}, \quad (1.48)$$

in cui n è la densità elettronica nel materiale, m e e sono la massa e la carica dell'elettrone, λ è la lunghezza d'onda della radiazione, Z_j e A_j sono il numero atomico e il peso atomico corrispondenti all'atomo j assorbente e infine ω_p è l'impulso di plasma.

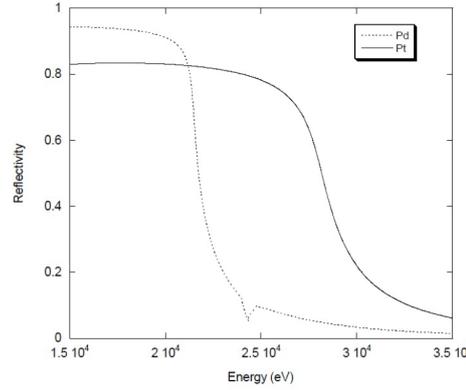


Figura 1.11: Riflettività in funzione dell'energia per i differenti rivestimenti degli specchi.

Nonostante oggi esistano lenti particolari per la focalizzazione della radiazione X, la riflessione totale esterna degli specchi risulta ancora il sistema più utilizzato nelle beamline: tali dispositivi fruttano gli angoli critici di incidenza, ovvero angoli sotto i quali la radiazione non è più trasmessa all'interno del materiale.

Si può dedurre, a partire dalla legge di Snell, una espressione per tali angoli θ_c :

$$\cos \theta_c = 1 - \delta \rightarrow \theta_c = \sqrt{2\delta}, \quad (1.49)$$

che per $\delta \sim 10^{-6}$ implica $\theta \sim 10^{-3}$ rad.

A partire dalla trattazione appena fatta è possibile intuire che gli specchi possono essere utilizzati anche come filtri passa basso: dato che l'angolo critico è funzione della frequenza della radiazione incidente, all'aumentare di questa l'angolo di massima riflessione diminuisce. Di conseguenza, fissata l'energia corrispondente a θ_c , tutti i raggi con energia inferiore (e quindi dotati di angoli critici superiori) non saranno riflessi e andranno persi. Sfruttando le equazioni (1.48) e (1.49), per angoli più piccoli di θ_c è possibile ricavare la frequenza di cut-off

$$\hbar\omega_{cutoff} = \frac{\hbar\omega_p}{\theta}. \quad (1.50)$$

Presso la beamline LISA sono utilizzati due specchi cilindrici con raggi di curvatura di 16.5 km [7], disposti uno a 24 m e l'altro a 32 m dalla sorgente. Entrambi presentano due rivestimenti paralleli di platino e palladio che permettono, attraverso un sistema di spostamento da remoto degli specchi, di modificare l'energia di cutoff. In figura 1.11 è mostrata la riflettività dei due strati in funzione dell'energia del fascio incidente.

Monocromatore

Lo scopo del monocromatore, come già menzionato, è quello di selezionare la lunghezza d'onda desiderata dallo spettro continuo di radiazione di sincrotrone. Per separare le lunghezze d'onda si possono adoperare due tipi di dispositivi: i cristalli perfetti che corrispondono a reticoli di diffrazione per i raggi X essendo dotati di passo reticolare confrontabile con la lunghezza d'onda X λ_X o i cristalli a mosaico.

Il processo di riflessione segue la legge di Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad (1.51)$$

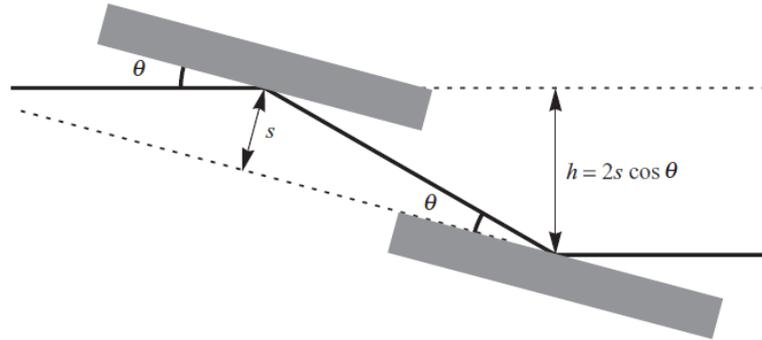


Figura 1.12: Schema del funzionamento di un monocromatore a doppio cristallo.

in cui d_{hkl} è la distanza tra i piani cristallografici hkl indicati dagli indici di Miller, n è l'ordine dell'armonica e θ_B è l'angolo di Bragg.

Ad oggi la maggior parte dei sistemi usati in spettroscopia X sfruttano un monocromatore a doppio cristallo perfetto come quello presentato nello schema in figura 1.12. Il secondo cristallo ha lo scopo sia di riportare il raggio riflesso in posizione parallela a quello incidente sia di tagliare eventuali armoniche superiori.

Il fascio diffratto dal monocromatore è dotato di una dispersione angolare intorno al valore θ_B . Il profilo che permette di mostrare tale dispersione è detto *rocking curve* e rappresenta l'intensità diffratta in funzione dell'angolo di incidenza. La larghezza di tale curva è detta dispersione angolare di Darwin $\delta\theta_\omega$

$$\delta\theta_\omega = \frac{2n\lambda^2 Fe^2}{\pi mc^2 \sin 2\theta_B} \quad (1.52)$$

in cui il fattore F è il potere di scattering dell'angolo di Bragg. In figura 1.13 è mostrata la rocking curve e come essa viene modificata al variare dell'energia e della polarizzazione.

L'intensità della radiazione riflessa dal monocromatore è esprimibile come

$$\frac{I_r}{I_0} = \epsilon \frac{\delta\theta_\omega}{\delta\theta_r} \quad (1.53)$$

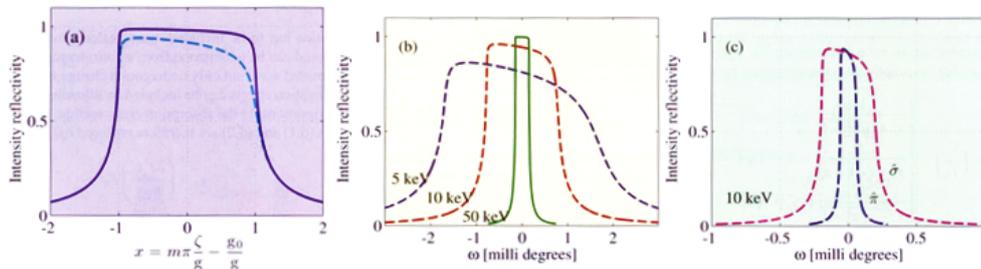


Figura 1.13: A sinistra è mostrato l'esempio di una rocking curve di un cristallo Si(111), al centro è mostrato come varia rispetto a energie e angolo, a destra come varia con la polarizzazione della radiazione.

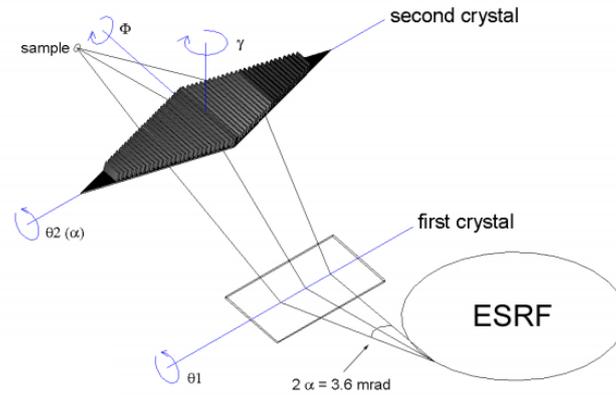


Figura 1.14: Schema del sistema del monocromatore montato su LISA.

in cui ϵ è l'efficienza della riflessione. Si può notare che I_r è massima quando la collimazione del fascio è simile alla dispersione angolare di Darwin; la realtà d'altronde mostra che fra le due quantità vi è circa un'ordine di grandezza di differenza, il che provoca uno smorzamento del raggio riflesso e i cristalli a mosaico sono creati appositamente per limitare questo effetto.

Un altro parametro estremamente importante per un monocromatore è, ovviamente, la risoluzione energetica ΔE che si associa al fascio in uscita: essa dipende, generalmente, dal valore della δ_ω , ma anche dalla divergenza verticale del fascio indicata con Ω . La risoluzione relativa si può calcolare a partire dalla legge di Bragg differenziale:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \Delta \Phi \cot \theta_b \quad (1.54)$$

nella quale Φ è appunto la convoluzione tra la lunghezza di Darwin e la divergenza del fascio.

La beamline BM08 monta (ad oggi) un monocromatore a doppio cristallo con doppio asse di rotazione controllato da un attuatore piezoelettrico con precisione del μrad . Il primo cristallo è piatto mentre il secondo può essere piegato in maniera sagittale per focalizzare il fascio in uscita nel piano orizzontale. Al sistema è applicato un apparato di feedback analogico che permette di stabilizzare l'intensità del fascio in uscita mentre viene effettuata la scansione energetica. Uno schema del montato è visibile in figura 1.14.

Il primo asse di rotazione può ospitare a seconda dell'intervallo di energia richiesto o un cristallo Si(311) o un Si(755), mentre il secondo ne ospita uno a Si(311). Usando la configurazione che prevede i cristalli Si(311)/Si(311) si possono selezionare energie tra i 5-30 keV con un flusso di circa 10^{10} ph/s, mentre se si utilizza la coppia Si(311)/Si(755) si possono ottenere range che vanno dai 20 keV fino ai 90keV con un flusso di $\sim 10^9$ ph/s. L'utilizzo di cristalli con differenti piani di riflessione, come nel caso della coppia 311/755, è permesso dalla riflessione da piani di riflessione secondari come i 933 del cristallo Si(755).

1.5.5 L'apparato Sperimentale

L'apparato sperimentale della linea LISA (visibile nello schema di figura 1.15) è contenuto all'interno di un hutch separata dal sistema ottico e consta di due camere sperimentali in vuoto e di una camera *ad hoc* dedicata alle misure ReflEXAFS (EXAFS a riflessione totale). Tutte queste camere sono intermezze da camere di ionizzazione riempite, a seconda del range energetico necessario all'esperimento, con differenti gas a diverse pressioni.

La prima camera è inoltre dotata di un sistema per il porta campione che include un dito freddo a idrogeno liquido che permette di compiere misure a temperature fino a 80 K.

Come si illustrerà nel prossimo capitolo più in dettaglio, gli esperimenti XAFS prevedono la raccolta del segnale del coefficiente di attenuazione per trasmissione o per fluorescenza. Nel primo caso il fascio di raggi X dotato di una energia ben definita, superato lo shutter dell'hutch sperimentale, entra prima nella prima camera a ionizzazione che ne fornisce la misura dell'intensità (assorbendone però il 20%), successivamente incide sul campione e la radiazione trasmessa viene raccolta e misurata nella seconda camera a ionizzazione riempita a sua volta di un gas che assorbe circa l'ottanta per cento dell'intensità del fascio. Il riempimento delle camere a ionizzazione con differenti tipi di gas e a differenti pressioni garantisce diverse percentuali di assorbimento che sono scelte per minimizzare l'SNR (i gas utilizzati sulla linea LISA sono Azoto, Argon e Krypton).

Il rapporto tra l'intensità incidente I_0 e quella trasmessa I_T fornisce il coefficiente di assorbimento secondo l'espressione:

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I_T}. \quad (1.55)$$

in cui x rappresenta lo spessore del campione. L'omogeneità dell'esemplare, per tale tipo di misura, è fondamentale; ciò garantisce infatti che il termine $1/x$ non influisca

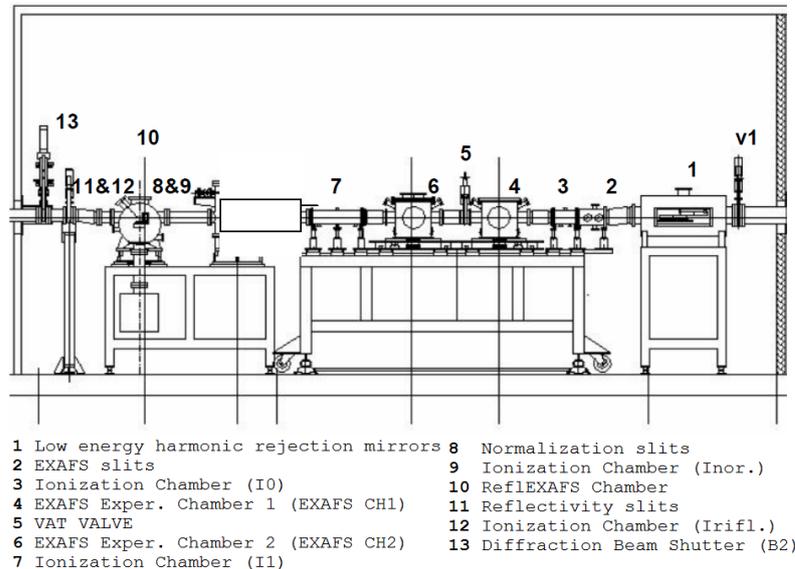


Figura 1.15: Schema dell'hutch sperimentale di LISA.

sulla valutazione dello spettro $\mu(\hbar\omega)$.

Non è sempre possibile ottenere misure in trasmissione: lo spessore del materiale o la bassa concentrazione della specie ricercata possono rendere impossibile l'analisi dei dati raccolti.

Una tecnica alternativa di misura del coefficiente di assorbimento è quella che sfrutta il fenomeno di fluorescenza. La misura consiste nella valutazione dell'intensità I_f associata radiazione fluorescente emessa a una certa frequenza al variare della energia del fascio incidente. Per realizzare questo tipo di analisi la camera sperimentale utilizza un detector composto da 12 elementi di germanio a stato solido con una risoluzione di 200 eV e una frequenza di conteggio massima di 100 kcps/elemento. Il segnale raccolto da ciascun elemento viene sommato per ottenere la misura. Per limitare l'assorbimento della radiazione elettromagnetica da parte della zona attiva del rivelatore, vengono usate su LISA opportune finestre di berillio. In figura 1.16 è riportato lo schema in dettaglio della disposizione dei detector e delle camere sperimentali montate sulla linea LISA.

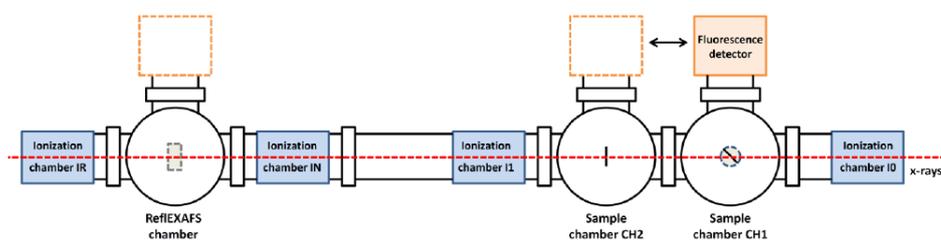


Figura 1.16: Schema delle camere sperimentali su LISA.

Capitolo 2

Studi della struttura locale di droganti in semiconduttori mediante XAFS

Come è stato accennato nel capitolo precedente, lo studio delle regioni EXAFS e XANES risulta estremamente efficace per la caratterizzazione di sistemi diluiti e, per questo motivo, la spettroscopia XAFS ha riscontrato un enorme successo nello studio dei droganti in cristalli semiconduttori. Analisi XAFS permettono infatti di valutare le distanze interatomiche e il tipo e il numero di primi vicini che circondano l'atomo drogante. Questo consente di ipotizzarne il sito di incorporazione all'interno della matrice del semiconduttore, permettendo la comprensione della struttura locale e delle proprietà fisiche del sistema.

Il limite principale della tecnica riguarda lo studio di strutture complesse con scarsa simmetria: infatti essa restituisce, per sua natura, una misura media delle distanze strutturali di tutti gli atomi foto-eccitati e per questo motivo solo con l'utilizzo, recente, di metodi avanzati *ab-initio* per la simulazione di strutture atomiche o spettri XAFS si è riusciti a ottenere dei risultati più completi ed esaustivi dei dati sperimentali.

In questo capitolo sarà affrontata una breve rassegna sulle analisi EXAFS e XANES di sistemi drogati introducendo prima alcuni accorgimenti sperimentali utilizzati per ottenere spettri XAFS e successivamente esponendo alcuni studi nei quali queste tecniche hanno permesso di ottenere notevoli risultati. La scelta degli esempi riportati è ricaduta su due studi che hanno portato alla ribalta le tecniche XAFS e su due studi più recenti che rivelano l'approccio che si terrà nelle analisi future.

2.1 Metodi sperimentali

La XAFS risulta un potente strumento per l'indagine di droganti all'interno di sistemi semiconduttori perché sfrutta la corrispondenza biunivoca tra soglia di assorbimento di livelli di core ed elemento considerato. La selettività chimica permette di studiare, attraverso l'analisi delle oscillazioni presenti nella regione dello spettro successiva alla soglia, la struttura locale di quel particolare elemento. Per effettuare tali misure la concentrazione di droganti che può essere rilevata dipende dal numero atomico dell'elemento drogante e della matrice, dalla brillantezza della sorgente di raggi X,

dal set-up sperimentale e dal tipo di detector montato sull'apparato strumentale. È possibile ottenere misure XAS a bassa SNR a partire da 10^{13} atomi/cm² [4]; una così bassa densità di drogante rende questa tecnica fondamentale fra quelle con sensibilità strutturale locale.

Generalmente è possibile misurare uno spettro XAFS di sistemi drogati attraverso la misura diretta del coefficiente di attenuazione o attraverso quella indiretta che sfrutta i canali di decadimento degli atomi fotoeccitati che risultano proporzionali al coefficiente di assorbimento del drogante. Nel caso di misure su campioni diluiti o drogati, ad esempio, non è possibile ottenere misure in trasmissione e per questo motivo si sfruttano una serie di metodi sperimentali alternativi:

- fluorescenza;
- raccolta elettroni secondari;
- incidenza radente;
- raccolta di fotocorrenti.

Bisogna sottolineare che una corretta scelta del canale garantisce l'isolamento del contributo alla sezione d'urto dell'elemento assorbente rispetto a quello della matrice, consentendo una notevole riduzione del rumore di fondo. I primi due metodi presentati sono quelli convenzionali che adoperano i canali preferenziali di rilassamento del sistema (presentati nel paragrafo 1.1) e sono ancora oggi i più consolidati in campo di ricerca. A questi si aggiunge l'incidenza radente che permette di sondare la regione superficiale dei materiali, la micro-xafs che consente di combinare la microscopia con le informazioni strutturali tipiche della XAFS attraverso la realizzazione di una sorgente con alta risoluzione laterale e infine la misura di fotocorrenti che permette di determinare la struttura locale negli introni degli atomi che contribuiscono alla propagazione di un segnale elettrico interno al materiale.

2.1.1 Fluorescenza

La tecnica FLY (FLuorescence Yield) sfrutta il canale di decadimento della fluorescenza e generalmente risulta quella più popolare (anche se si ricorda che la scelta del canale di decadimento è da ricondurre al numero atomico Z come mostrato in 1.1). Questa, attraverso la misura dell'intensità della radiazione di fluorescenza in funzione dell'energia del fascio incidente, valuta per elementi diluiti la sezione d'urto della specie atomica eccitata. Un esperimento che sfrutta il fenomeno di fluorescenza prevede l'utilizzo di un detector che misura l'intensità della radiazione in uscita dal campione all'interno di una regione di interesse energetica (ROI) selezionata precedentemente (figura 2.1).

Se la misura viene effettuata su un apparato sperimentale in cui una radiazione X polarizzata orizzontalmente viene raccolta da un rivelatore posto sul piano orizzontale posto con un angolo che minimizza la raccolta del fascio che subisce scattering elastico (che contribuisce alla misura con un segnale di fondo supplementare), l'intensità della fluorescenza raccolta risulta:

$$I_f(\hbar\omega) = I_0(\hbar\omega) \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_f \frac{\mu_A(\hbar\omega)}{\mu_{tot}(\hbar\omega) + \mu_{tot}(\hbar\omega_f) \tan \theta} \left[1 - e^{[\mu_{tot}(\hbar\omega) + \mu_{tot}(\hbar\omega_f)]d \tan \theta} \right] \quad (2.1)$$

in cui ϵ_f è il coefficiente di produzione di fluorescenza, Ω è l'angolo solido sotteso dal detector, $\hbar\omega_f$ è l'energia dei fotoni di fluorescenza, θ è l'angolo tra fascio incidente e

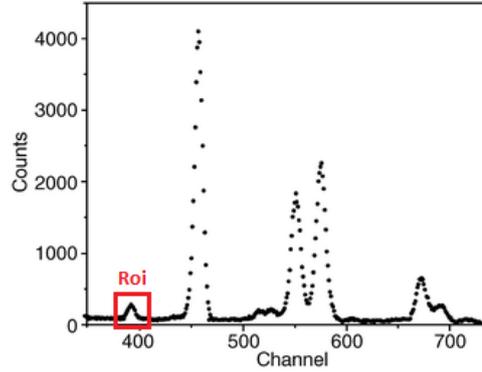


Figura 2.1: Uscita detector di fluorescenza e ROI associata.

superficie del campione e μ_{tot} è il coefficiente di assorbimento dato dalla somma dei contributi della specie atomica drogante A e di quelle della matrice. Se il campione è sottile (dotato di un salto di soglia inferiore 0.01) o se il drogante A è diluito (come il caso dei droganti nei semiconduttori) è possibile eliminare la dipendenza del termine $\mu_{tot}(\hbar\omega)$ dal coefficiente di attenuazione associato alla sola specie A permettendo una stima del termine $\mu_A(\hbar\omega)$. La minor concentrazione di drogante che può essere misurata in un esperimento FLY dipende dalla quantità di radiazione di fondo, generata dallo scattering inelastico, che si riesce ad escludere dal conteggio. Ad esempio Takeda et al. [26] sono riusciti a studiare sistemi di erbio in GaAs o InP mediante FLY con concentrazioni limite di $5 \cdot 10^{14}$ atomi/cm².

2.1.2 Elettroni Auger

L'altra opzione, come si è visto nel paragrafo 1.1, è quella della rivelazione di elettroni Auger usata soprattutto per casi in cui i droganti si trovano in una regione vicina alla superficie o ad una interfaccia. Il motivo è che generalmente gli elettroni prodotti sono dotati di un libero cammino medio dell'ordine di 5-10 Å e solamente gli elettroni nelle vicinanze della superficie riescono a essere rivelati. Le collisioni anelastiche e la ionizzazione, generate da fotoelettroni ed elettroni Auger, possono a loro volta produrre una cascata di elettroni secondari dotati di un range energetico molto ampio. Dalla rilevazione di questi elettroni nascono le tecniche TEY (*Total Electron Yield*) che misura la corrente di deriva usando un elettrometro che collega il campione a terra, la PEY (*Partial Electron Yield*) che rivela (allo stesso modo della TEY) solo quegli elettroni in un dato range energetico e la CEY (*Conversion Electron Yield*).

2.2 Alcuni esempi

Si è portati classicamente a pensare che il drogaggio di un semiconduttore avvenga attraverso una semplice sostituzione di un elemento della struttura cristallina con uno dotato di un numero maggiore (o inferiore) di elettroni di valenza, causando così il rilascio nel sistema di una carica libera positiva (lacuna) o negativa (elettrone). La realtà è ovviamente molto diversa: è facile infatti che si possano generare situazioni in

cui la struttura del reticolo matriciale finale sia modificata in modo tale da ottenere un bilanciamento di cariche complessivo nel sistema. Come è stato detto, l'analisi EXAFS permette di ricavare numeri di coordinazione, distanze e disordine in una regione locale del sistema considerato. Attraverso il confronto di tali grandezze con quelle ottenute dalla simulazione realizzata partendo da strutture *ab-initio* create con l'aiuto della DFT (*Density Functional Theory*) è possibile identificare, con una certa confidenza, la struttura del complesso generato dal drogaggio della matrice.

In questo paragrafo si esporranno alcuni esempi in cui l'utilizzo di approcci avanzati all'analisi EXAFS, applicati a semiconduttori, ha rivelato risultati estremamente interessanti. I primi due casi sono quelli simbolo delle analisi XAFS: l'inclusione di droganti in silicio e l'incorporazione di silicio nel sistema di arsenuro di gallio (GaAs). Seguiranno due altri esempi: uno che mostra i risultati di approcci estremamente simili a quello che si analizzerà nel prossimo capitolo.

2.2.1 Droganti in silicio

L'inclusione di dopanti in silicati risulta un punto di riferimento per studi sullo sviluppo di tecnologie a base silicio.

Uno dei sistemi più studiati, tra gli anni 80 e 90, è stato il Si cristallino drogato As. L'interesse per tale sistema nasceva dalla possibilità di utilizzare l'arsenico, un efficiente drogante n, per la realizzazione di giunzioni n⁺/p fondamentali per ottenere delle shallow junctions su wafer di silicio cristallino dotate di alta conducibilità elettrica.

Nonostante fosse riconosciuto che l'arsenico occupasse siti sostituzionali all'interno della struttura, cosa confermata dalle distanze di primi vicini trovate in esperimenti EXAFS [3] e da spettroscopia RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), si notò che ricottura a temperature inferiori a 300 °C comportava una notevole diminuzione della concentrazione delle cariche libere e, quindi, della conducibilità elettrica del sistema [17]. Questo comportamento suggeriva che il sistema antecedente alla ricottura risultasse essere un fase metastabile del sistema.

Nel frattempo si notò, attraverso misure EXAFS, che la struttura locale attorno al drogante in posizione sostituzionale era differente da quella del cristallo di Si imperturbato: gli autori [9] di questo studio trovarono attraverso l'analisi di spettri EXAFS una distanza As-Si di 0.006 Å superiore a quella del Si-Si.

L'ipotesi che venne quindi formulata da Pandey et al. [21] prevedeva che la disattivazione elettrica del sistema rivelava la formazione di un complesso composto da una

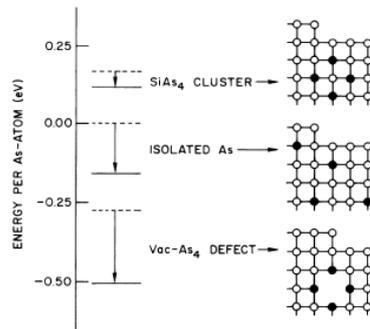


Figura 2.2: Risultati di calcoli di energia totale del sistema As:Si per tre tipi di complessi studiati da Pandey et al [21].

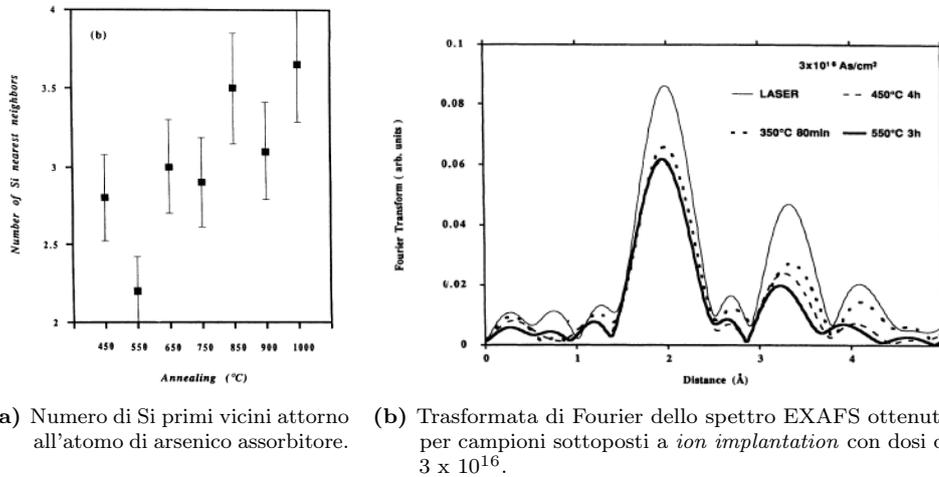


Figura 2.3: Figure che mostrano la riduzione del numero di primi vicini al variare della temperatura di ricottura[3].

vacanza circondata da quattro atomi di As (ν -As₄). Tale struttura si rivelava non solo la più stabile all'interno del cristallo (vedi figura 2.2) ma implicava anche la ridotta contrazione del legame Si-As (2.38 Å contro i 2.41 Å). Per giungere a tali conclusioni Pardey et al. confrontarono dati sperimentali EXAFS con simulazioni *ab-initio* dello spettro ottenute a partire da calcoli strutturali *ab-initio*.

Successivi studi sistematici ad opera di Allain et al. [3] su una grande varietà di campioni a base di arsenico, sottoposti a differenti temperature di ricottura, rivelarono la diminuzione del numero di atomi di silicio vicini all'arsenico da quattro (campioni elettricamente attivi) a tre (campioni parzialmente disattivati). Tale riduzione si accompagnava, come predetto dalla teoria, alla contrazione del legame As-Si. Alcuni dei risultati trovati da Allain et al. sono riportati in figura 2.3. Studi recenti [5] su Ultra Shallow Junctions (USJs) drogate As su wafer di Si hanno mostrato chiaramente che l'arsenico è presente in strutture locali come: sostituzionale puro (As_{Si}¹), sostituzionale attorno a difetti (ν -As_{Si_n con n=1-4) e precipitato SiAs. In tali studi si trovò che la frazione di cluster in cui As è sostituzionale puro descriveva bene il numero di arsenici attivi elettricamente.}

2.2.2 Silicio in Arsenuro di Gallio

Un altro caso in cui l'applicazione della XAFS è risultata estremamente efficace è nello studio dell'arsenuro di gallio drogato silicio. Al tempo si pensava infatti che la disattivazione elettrica del GaAs fosse dovuta a un meccanismo di autocompensazione originato dalla natura anfotera del silicio drogante: un Si infatti poteva sostituirsi sia a un atomo di gallio come donatore sia a un atomo di arsenico come accettore. Gli studi di Schuppler et al. [24] mostrarono invece che la disattivazione aveva un notevole contributo dovuto alla presenza di piccoli cluster di silicio che non venivano assorbiti dalla matrice GaAs.

I primi studi furono fatti su campioni in cui il silicio era depositato su substrati o di

¹Secondo la notazione Kröger-Vink[16].

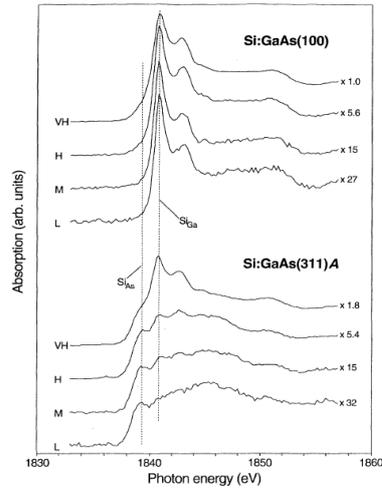
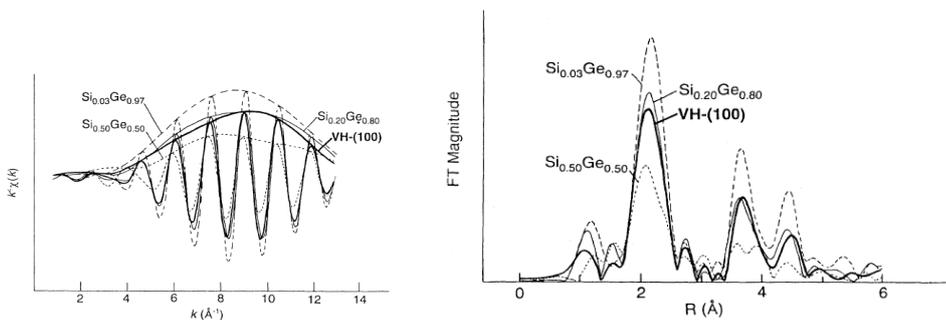


Figura 2.4: Spettri XANES della soglia K del Si nei sistemi Si:GaAs(100) e Si:GaAs(311)A analizzati Schuppler et al. [24]. Con L,M,H,VH si intendono concentrazioni basse, medie, alte e molto alte rispetto alla concentrazione critica.

GaAs(001) o GaAs(311)A; infatti era noto che, a basse concentrazioni, i siti di incorporazione erano sostituzionali al gallio nel primo caso e sostituzionali all'arsenico nel secondo. Per ciascun substrato furono analizzati campioni a diverse concentrazioni di drogante: sotto, sopra e al valore di concentrazione critica di 10^{18} atomi/cm³. I risultati dello spettro XANES della soglia K, per le diverse concentrazioni, sono mostrati in figura 2.4. Osservando lo spettro si nota chiaramente che passando da basse concentrazioni, in cui si rivela un solo sito in entrambi i campioni, ad alte questo evolve rivelando una struttura più complessa. Gli autori trovarono che era impossibile fittare correttamente gli spettri trovati per campioni ad alte concentrazioni di Si con solo i contributi dati dai siti sostituzionali Si_{As} e Si_{Ga} . Solo attraverso l'analisi di campioni di riferimento di una lega SiGe si riuscì a risolvere



(a) Antitrasformata di Fourier nello spazio k dello spettro EXAFS filtrato in prima shell tra 1.6-2.6 Å. (b) Trasformata di Fourier dello spettro EXAFS di diverse leghe SiGe e del campione Si:GaAs ad alta concentrazione di drogante.

Figura 2.5: Figure che mostrano il confronto tra Si:GaAs e i riferimenti ottenuti da leghe Si_xGe_{1-x} .

il problema: la lega serviva infatti come riferimento per la coordinazione locale del Si in GaAs data dalla somiglianza della funzione di ampiezza di backscattering (1.35) del Ge con quelle del Ga e del As. In figura 2.5 viene mostrata la trasformata di Fourier (FT) degli spettri EXAFS della soglia K del Si per il sistema GaAs(100) e per i riferimenti dati dalle leghe SiGe. Si nota che vi è una somiglianza tra la FT del campione drogato e la lega $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ che è dovuta dalla concentrazione significativa di legami Si-Si originata dalla segregazione del Si.

2.2.3 Manganese in semiconduttori del IV tipo

I casi presentati fino ad ora si riferiscono ai casi in cui impurità sono localizzate in ben precise strutture: un sito sostituzionale, uno interstiziale e un fase segregata. Esistono tuttavia casi in cui l'inclusione del drogante in matrice rompe le simmetrie del sistema complicando notevolmente l'estrazione delle informazioni strutturali dalle misure EXAFS o XANES. Questo è il caso del drogaggio di manganese in semiconduttori del IV come germanio o silicio. L'interesse nato intorno questi sistemi è dovuto al fatto che se da una parte i semiconduttori magnetici ottenuti dal drogaggio di elementi appartenenti ai gruppi II-V e II-VI mediante manganese (Mn) sono utili nella realizzazione di *device* spintronici, dall'altra l'utilizzo di silicio (o germanio) in tali complessi garantirebbe una facile integrazione di questi dispositivi con le esistenti tecnologie fondate sui classici semiconduttori a germanio o silicio. Risulta quindi chiaro il perché, attorno a questo tipo di elementi, si concentra un'intensa attenzione di origine tecnologica e per lo stesso motivo si sono portati avanti numerosi studi nella speranza di poter caratterizzare l'incorporazione di impurità magnetiche all'interno di silicio o germanio.

Si prenda ad esempio il lavoro di Soo et al.[25] svolto su Mn inserito in cristalli di silicio: si è riusciti a dimostrare che è possibile ottenere campioni liberi da fasi metalliche o ossidi ma il loro spettro EXAFS mostra, in Fourier, solamente un singolo picco

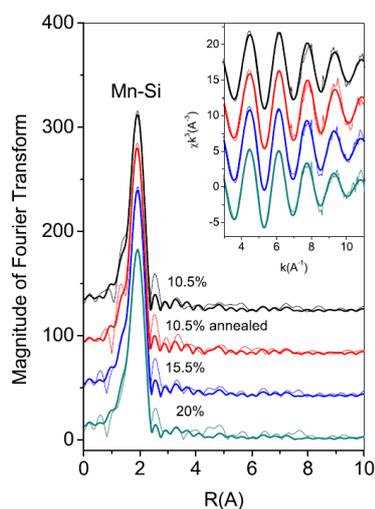


Figura 2.6: Trasformata della regione EXAFS associata alla soglia K del Mn in sistemi Mn:Si ottenuti da Soo et al.[25]. Le linee spesse indicano i fit, quelle sottili i dati sperimentali.

significativo come avviene nel caso di substrati di silicio amorfo (vedi figura 2.6). Ciò dimostra una mancanza di ordine strutturale al di fuori del primo vicino.

Gli esperimenti di Soo et al. mostrano infatti che la struttura locale attorno al manganese è composta prevalentemente da atomi di Si il che esclude pertanto la presenza rilevante di cluster Mn-Mn o ossidi. Da questo fatto si evince che il manganese si comporta come un precursore nella formazione del silicato ma senza formare una struttura cristallina con estensione spaziale (come evidenziato anche da simulazioni XANES). La complessità della struttura locale del Mn rende quindi difficile un diretto confronto tra parametri strutturali ottenuti da calcoli *ab-initio* e risultati sperimentali. Un metodo può essere quello di simulare, a partire dal modello teorico strutturale, uno spettro XAFS e compararlo al dato sperimentale. Tuttavia, per far ciò, bisogna considerare una corretta modellizzazione del disordine atomico (strutturale e vibrazionale); infatti se da una parte il fattore di Debye-Waller σ^2 , che include questo effetto all'interno della formula per l'EXAFS (1.42), segue una approssimazione gaussiana della vibrazione termica attorno al punto di equilibrio, non è detto che questa sia sufficiente a descrivere l'evoluzione del sistema.

Ai metodi che realizzano confronti tra spettri sperimentali e simulati con modelli *ab-initio* (ormai comuni in analisi EXAFS e XANES), si stanno affiancando metodi che sfruttano calcoli di dinamica molecolare per ottenere spettri XAFS per varie traiettorie atomiche. Attraverso la media degli spettri associati a un sufficiente numero di frame (che descrivono l'evoluzione del sistema) è possibile generare, per un sistema in regime armonico, uno spettro EXAFS con buone similitudini rispetto a quello sperimentale. Tali studi hanno trovato conferma in casi come Ge e GaAs (vedi [27]) e verranno utilizzati ed approfonditi nel prossimo capitolo 3 di analisi, mentre in appendice A verranno introdotte brevemente alcuni metodi alla base di queste simulazioni.

2.2.4 Meccanismi di incorporazione di atomi di piombo in cristalli di LiF.

L'ultimo caso che si vuole portare in rassegna riguarda lo studio compiuto da D'Acapito et. al. [6] riguardanti il drogaggio di piombo in strutture di fluoruro di litio (LiF). I difetti puntuali all'interno di fluoruro di litio sono sistemi estremamente interessanti nello sviluppo di materiali sensibili alla radiazione e per ciò si avvicinano ai dispositivi che si tratteranno nel prossimo capitolo.

Il sistema è interessante perché la procedura di drogaggio necessita precise condizioni di crescita del cristallo a causa dei potenziali *mismatch* tra la struttura cubica del LiF e quella ortorombica del PbF₂ con cui si applica il drogante.

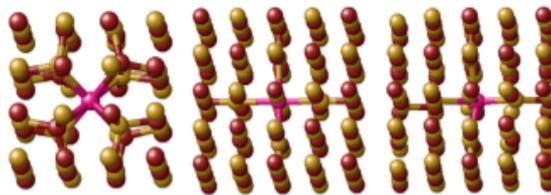


Figura 2.7: Immagine dei complessi utilizzati, da sinistra verso destra: Pb_I^\bullet , Pb_{Li}^\bullet , $\text{Pb}_{Li}^\bullet + \text{V}_{Li-n}^\bullet$. In rosa il piombo al centro della struttura considerata. Gli atomi di fluoro sono quelli in rosso mentre quelli di litio sono in oro.

Nello studio di tali sistemi si sono confrontati numerosi modelli strutturali ottenuti da calcoli ab-initio con i dati sperimentali XAFS. Si sono ipotizzati più complessi che rappresentino l'incorporazione del Pb in matrice (figura 2.7 e tabella a pagina 33) e attraverso simulazioni di energie di formazione, calcolate mediante la teoria di densità funzionale (DFT), si è riusciti a concludere che teoricamente il drogante entra nel sistema LiF generando vacanze non legate che si pongono in siti interstiziali o sostituzionali, ma l'evoluzione del sistema porta sempre alla formazione di un sistema unico $Pb_{Li}^{\bullet} + V'_{Li-n}$ più stabile perché dotato di energia di formazione più bassa (tabella a pagina 33). L'esistenza di tale complesso ha trovato sostegno dalla presenza di una prima shell di legame Pb-F indicativamente più corta rispetto a quella ipotizzata, cosa che risulta ottenibile solo in presenza di vacanze. Un altro segno è il segnale relativo alla configurazione collineare Pb-F-Li ricavato dallo spettro sperimentale.

Struttura	E_f (eV)	Struttura	E_f (eV)
Pb_{Li}^{\bullet}	9.57	$Pb_{Li}^{\bullet} + V'_{Li-n}$	2.66
$Pb_{Li}^{\bullet} + V'_{Li-f}$	3.14	$Pb_{Li}^{\bullet\bullet}$	17.05
$Pb_{Li}^{\bullet} + 2 V'_{Li-n}$	3.07	$Pb_{Li}^{\bullet} + 2V'_{Li-f}$	3.12

Tabella 2.1: Energie di formazione per alcuni complessi considerati ottenute con analisi quantitative di DFT (teoria densità funzionale).

Capitolo 3

Analisi EXAFS dell'incorporazione di antimonio in CQDs di solfuro di piombo

In questo capitolo si esporrà l'analisi effettuata sulle misure EXAFS di *Colloidal Quantum Dots* (CQD) di solfuro di piombo (PbS) drogati con antimonio. Verranno trattati due tipi di studi: uno realizzato con strutture ottenute da metodi *ab-initio* basati sulla DFT (Teoria del Funzionale della Densità) e una in cui si andranno a confrontare gli spettri ottenuti dai dati sperimentali con quelli derivanti da simulazioni *ab-initio* di dinamica molecolare associate alle strutture di incorporazione ipotizzate. I metodi utilizzati fanno parte del pacchetto software VASP [2] e in appendice A ne vengono accennati i fondamenti.

Prima però di passare all'analisi di tali campioni si aprirà una piccola parentesi sui sistemi CQDs e sul perché si affronta lo studio di un loro eventuale drogaggio.

Lo scopo dell'intera analisi sarà fornire la caratterizzazione strutturale del sistema in maniera da riuscire a comprendere la relazione tra siti di incorporazione dell'antimonio e proprietà optoelettriche dei quantum dots così drogati.

3.1 Colloidal Quantum Dots

I quantum dot sono nanostrutture di materiale semiconduttore abbastanza piccole da esibire proprietà quantistiche: i portatori di carica sono infatti confinati in piccole regioni di spazio nelle quali sono vincolati a livelli di energia discreti. Tali sistemi risultano di grande interesse nella ricerca di transistor e materiali optoelettrici come LED o fotorivelatori di luce infrarossa, visibile (celle solari) e ultravioletta.

La sintesi colloidale di QDs permette di ottenere, mediante l'utilizzo di precursori, di tensioattivi e solventi, nanocristalli semiconduttori con ottima dispersione. Temperatura e concentrazione dei tensioattivi sono i fattori critici della produzione ma, raffinato il processo di crescita, è possibile ottenere attraverso questa tecnica un controllo fine della dimensione dei QDs che permette di gestire sistematicamente la loro banda proibita. Infatti è sufficiente accertarsi che, durante il processo di sintesi, la dimensione dei cluster sia inferiore al raggio di Bohr (che determina il volume occupato dall'eccitone) caratteristico dei materiali semiconduttori che compongono i dots per ottenere un *blue shift* delle frequenze di assorbimento maggiori. Ciò permetterebbe di realizzare celle

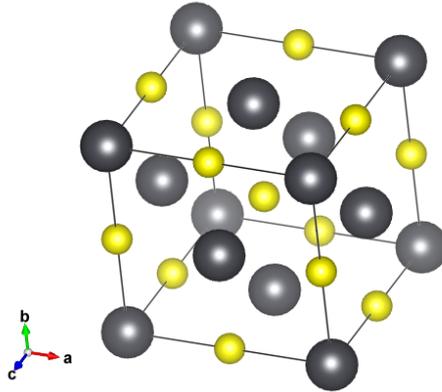


Figura 3.1: Cella unitaria del PbS.

solari con una buona efficienza[22] e dotate di spettri di assorbimento che ricoprono quasi totalmente quello solare.

Il grande successo di questi metodi di sintesi però è da ricondurre da una parte alla scalabilità del processo e al basso costo di produzione che li ha resi accessibili alle applicazioni commerciali su larga scala, dall'altra alla possibilità di depositare tali sistemi su substrati flessibili a basse temperature. Risulta quindi ovvio che, all'interno della ricerca di dispositivi solari a basso costo, questa soluzione fornisca alternative estremamente interessanti.

I semiconduttori ideali per la realizzazione di tali strutture devono essere dotati, per avere la capacità di assorbire un ampio range di spettro solare, di bande proibite più piccole di 0.7 eV e di raggi di Bohr più grandi di 5 nm. Per questo motivo giunzioni a base CQDs che sfruttano Pb(S,Se,Te) (calcogeni del piombo), In(Sb,As), SnS e FeS₂ sono, ad oggi, le più studiate [29]. Gli studi su CQDs a base PbS risultano, oggi, di particolare interesse a causa del recente sviluppo nella loro sintesi, in termini di controllo sulla composizione delle superfici e sulla dimensione dei cluster, e della maggiore consapevolezza di come si modifichino le proprietà optoelettriche con la loro dimensione dei cluster.

3.1.1 Proprietà del solfuro di piombo bulk

Il solfato di piombo è un composto che in natura si presenta generalmente nella struttura NaCl rocksalt¹: tale reticolo cristallino fa parte del sistema cubico con una costante reticolare pari a 5.936 e una simmetria spaziale F m3m (figura 3.1). All'interno della cella elementare ogni atomo di piombo è circondato da sei vicini di zolfo (e viceversa) che sono posti ai vertici dell'ottaedro che descrive la prima zona di Brillouin definita dalla cella di Wigner-Seitz. In figura 3.2 è rappresentata la struttura a bande nello spazio k assieme a una rappresentazione della prima zona di Brillouin con punti critici associati.

Il solfuro di piombo come tutti i calcogeni del piombo è dotato di una piccola banda proibita: a temperatura ambiente (circa 300 K) $E_g=0.42$ eV mentre a 4.2K $E_g=0.286$ eV[18]. Inoltre il PbS è un materiale dotato di masse effettive associate a elettrone e

¹Sotto forma, in natura, del minerale galena.

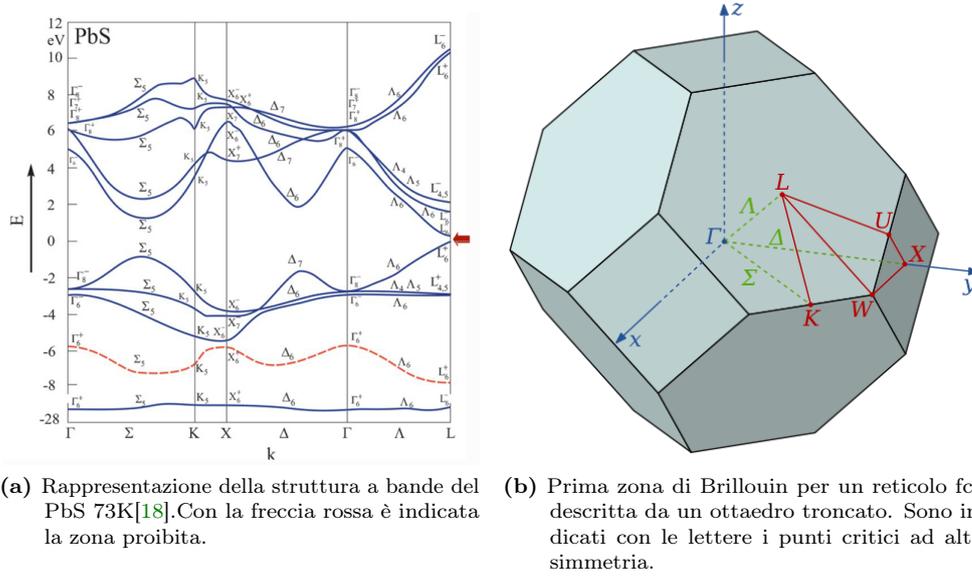


Figura 3.2

lacuna relativamente piccole e simili tra loro ($m_e^*(h) \sim 0.08 m_0$) il che rende, come si può osservare dalla equazione per il raggio dell'eccitone di Bohr (R_{ex})

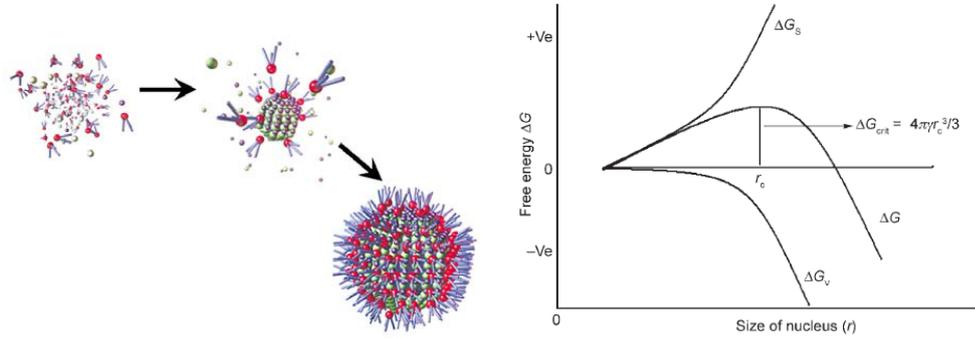
$$R_{ex} = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2} \quad (3.1)$$

in cui $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$, R_{ex} sufficientemente grande (circa 20nm) da permettere un forte confinamento quantico.

3.1.2 Sintesi di CQDs

I Colloidal Quantum Dots (CQDs) sono nanoparticelle semiconduttori sintetizzate a partire da una fase liquida in films sottili. La sintesi di queste strutture è stata sviluppata per la prima volta da Murray nel 1993 [19]. Da allora numerosi metodi sono stati testati nel tentativo di migliorare il controllo delle proprietà del sistema: ad oggi la strategia migliore per realizzare CQDs di alta qualità è quella che prevede l'iniezione di precursori metallo-organici in solventi debolmente coordinanti (ovvero dotati di anioni che interagiscono debolmente con i cationi) ad alte temperature[28]. La procedura standard, da realizzare sotto vuoto, prevede che prima un precursore in soluzione sia riscaldato fino a raggiungere una determinata temperatura, successivamente ad esso viene unita un'ulteriore soluzione contenente, anche essa, un precursore. Il solvente generalmente è composto da molecole organiche ligandi come l'acido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) o la oleilammina² ($C_{18}H_{37}N$) che garantiscono la passivazione delle nanoparticelle. Una differente passivazione dei dots oltre che alterarne il processo di crescita e la forma, risulta fondamentale per modificarne l'efficienza nel trasporto dei portatori da uno all'altro. Questo è determinato dalla possibilità di disattivare attraverso i ligandi difetti superficiali che potrebbero diventare centri di ricombinazione per gli

²Ammina primaria appartenente agli alcheni e dotata della stessa struttura dell'acido oleico



(a) Rappresentazione schematica della fase di nucleazione e crescita [14]. (b) Diagramma energia libera per il processo di nucleazione.

Figura 3.3

eccitoni.

Il meccanismo di formazione dei quantum dots può essere descritto mediante l'uso della teoria classica di nucleazione: l'energia di formazione ΔG dei nuclei è determinata dalla somma di energia libera di superficie ΔG_S e di quella di volume ΔG_V

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G^* \quad (3.2)$$

in cui r è il raggio del nucleo, γ è l'energia per unità d'area e ΔG^* è l'energia libera per unità di volume. Il raggio critico r_c , ovvero la dimensione massima raggiungibile dai nuclei sarà ottenuto dal massimo della derivata prima dell'energia libera e quindi, come mostrato in figura 3.3

$$r_c = -2\gamma / \Delta G^* . \quad (3.3)$$

I di nuclei raggio maggiore di r_c continueranno a crescere a causa del contributo negativo della ΔG_V alla energia libera totale mentre quelli con raggio inferiore verranno assorbiti da altri. Come si può vedere in figura 3.3, al raggio critico corrisponde una barriera di energia: sotto tale valore è favorita la nucleazione mentre al di sopra è favorita la crescita dei quantum dots.

Avvenuta la nucleazione tutti i nuclei continuano a crescere consumando i precursori rimasti in soluzione fino ad esaurirli. I piccoli QDs sono quelli che crescono con maggior velocità in questa fase perché il loro rapporto superficie/volume risulta maggiore di quello dei nuclei più grandi. Tale regime prende il nome di "*size-focusing growth*" e permette di ottenere CQDs ottimamente dispersi. In questa fase di crescita sono evitate ulteriori nucleazioni mediante l'iniezione di reagenti freddi che abbassano la temperatura del sistema. Successivamente alla crescita, i CQDs devono essere isolati per evitare che si formino cluster più grandi. In figura 3.4 è rappresentato il prodotto finale della sintesi.

3.1.3 Incorporazione di droganti

Fondamentale nella ricerca di dispositivi optoelettronici è la ricerca di giunzioni p-n; tuttavia risulta un passo chiave in questo campo la comprensione di come il drogante venga incorporato all'interno della matrice e, quindi, quali siano le conseguenze della

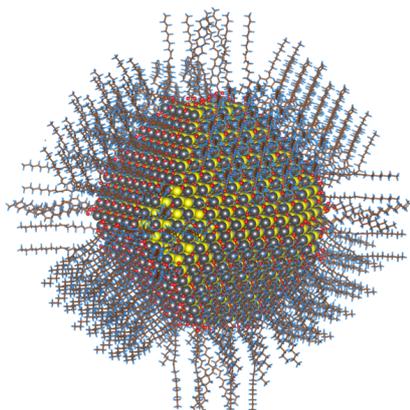


Figura 3.4: Nanoparticella colloidale di PbS in completa passivazione da parte di acido oleico.

sua presenza sul livello di Fermi del semiconduttore. Gli studi, ad oggi, legati ai drogaggi attivi di sistemi di quantum dots sono, a differenza di quelli su drogaggi di sistemi bulk, tutt'altro che esaustivi. I primi tentativi di drogaggio dei CQDs infatti si basavano su uno schema in cui le molecole dei ligandi svolgevano il ruolo di droganti passivando o meno i cationi e gli anioni sulla superficie dei dots; questa soluzione tuttavia non permetteva di ottenere giunzioni con buona efficienza dato che la non completa passivazione della superficie dei dots comporta la presenza di difetti superficiali che fungono da centri di ricombinazione per gli eccitoni. Più recentemente si è tentato invece di drogare attivamente i CQDs utilizzando dei cationi eterovalenti. Fanno parte di questi studi le analisi effettuate in questa tesi su campioni di CQDs di solfuro di piombo drogati con Bi in collaborazione con il gruppo spagnolo dell'ICFO (*Istitut de Ciències Fotoniques*) di Barcellona. L'obiettivo è quello di osservare come viene modificato il livello di Fermi del sistema (generalmente semiconduttore di tipo p a causa dell'ossidazione presente sulla superficie dei dots) una volta drogato per trasformarlo in un semiconduttore di tipo n. Misure estensive fisico-chimiche realizzate dallo stesso gruppo spagnolo confermano il cambiamento di conducibilità che ragionevolmente si pensa sia dovuto all'incorporazione dei droganti all'interno di qualche sito sostituzionale della struttura cristallina del solfuro di piombo.

I campioni che sono stati analizzati con EXAFS in questo lavoro si affiancano a questi ultimi studi ma, invece che Bi, utilizzano per drogare il sistema atomi di antimonio. Si è evitato l'utilizzo del bismuto perché esso è dotato di una energia di soglia L molto vicina a quella del piombo (15.8 keV del piombo contro i 16.4 keV del bismuto) e ciò avrebbe causato l'eccitazione, durante l'acquisizione dello spettro del Bi, anche degli atomi di Pb rendendo impossibile l'analisi. La scelta del drogante è quindi ricaduta sull'antimonio: elemento caratterizzato da una energia di soglia per la shell K di circa 30.5 keV (lontana quindi da quella della soglia L del piombo) ma dotato della stessa valenza del Bi.

3.2 Campioni

I campioni oggetti di studio sono film di CQDs a base PbS passivati da acido oleico. Le nanoparticelle sono state prima sintetizzate seguendo la procedura standard di

Hines & Scholes in [12] e, successivamente, isolate e purificate mediante precipitazione (attraverso l'aggiunta di acetone alla soluzione) centrifugazione e ridistribuzione in toluene (C_7H_8).

Incorporazione dell'antimonio all'interno della struttura è stata analizzata su tre serie di campioni realizzate mediante differenti metodi di sintesi:

- Serie 1. serie realizzata con l'aggiunta alla soluzione piombo-precursore di una certa quantità di acetato di antimonio;
- Serie 2. serie realizzata aggiungendo alla stessa procedura della Serie 1 100 μ l di oleilamina al fine di modificare il processo di passivazione;
- Serie 3. serie ottenuta mediante *cation exchange* in cui l'acetato di antimonio è stato dissolto in 2 ml di acido oleico e 4 ml di octadecene ($C_{18}H_{36}$) al 95% in vuoto, successivamente la camera è stata riempita di Ar a una temperatura di 90 °C e sono stati iniettati 0,8 ml di una soluzione composta dai CQDs di solfato di piombo e toluene.

Per ogni serie sono stati analizzati campioni con concentrazioni di antimonio drogante di 0.5%, 1%, 2%, 4% e 10%³.

Tutti i campioni sono stati depositati al ICFO e sono film spessi alcuni micrometri su substrati di vetro. A causa dello spessore elevato e della bassa concentrazione degli elementi in traccia si è optato per realizzare misure in fluorescenza. Tutti gli spettri sono stati raccolti con il campione a una temperatura di 80 K per minimizzare i fattori di disordine dovuti all'agitazione termica.

In figura 3.5 è riportata una foto dei campioni montati su un porta campioni di LISA.



Figura 3.5: Portacampioni con montati due campioni di Sb:PbS.

3.3 Analisi EXAFS della struttura locale

Come è già stato detto nel capitolo 1 l'informazione in un esperimento EXAFS è contenuta nelle oscillazioni del coefficiente di assorbimento vicino alle soglie ed è legata all'intorno chimico che circonda l'atomo assorbente, al suo numero di coordinazione e alle distanze interatomiche. Per procedere all'estrazione della funzione EXAFS normalizzata $\chi(k)$ dallo spettro $\mu(\omega)$ si richiede la stima del salto di soglia, una corretta valutazione della E_0 e la valutazione del coefficiente di assorbimento atomico μ_0 (presente nella definizione della funzione 1.32):

- la prima si ottiene sottraendo il segnale prima della soglia e quello successivo;

³La percentuale di drogante riferita ad ogni campione richiama il rapporto tra Sb/Pb presenti nei precursori.

- l'energia E_0 di soglia (che si associa a un punto particolare del salto di soglia) si valuta a partire dal massimo della derivata prima del segnale;
- il termine μ_0 si stima invece interpolando con curve polinomiali la zona di *normalization range* o di *post-edge* (figura 3.6)

La formula teorica dell'EXAFS, si ricorda, è data dalla somma dei contributi di scattering è rappresentata dalla

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k), \quad (3.4)$$

$$\chi_i(k) = S_0^2 \frac{N_i A_i(k)}{k R_i^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} \sin(2kR_i + \phi_i(k) + \phi_c) e^{-2k^2 \sigma_i^2}; \quad (3.5)$$

in cui $A_i(k)$ e $\phi_i(k)$ sono l'ampiezza e la fase di scattering, S_0^2 è il fattore che tiene conto degli effetti molti corpi, σ_i^2 è il fattore di Debye-Waller e R_i è la distanza tra l'atomo assorbente e i suoi vicini. Si ricorda che

$$R_i = R_0 + \Delta R_i, \quad (3.6)$$

$$k^2 = 2m(E - E_0)/\hbar. \quad (3.7)$$

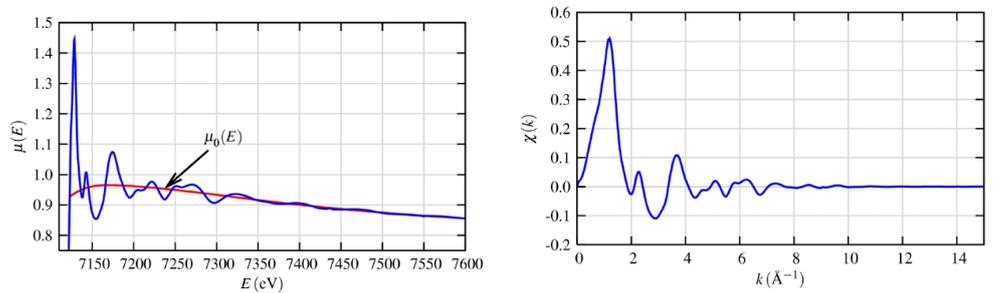
Osservando la formula 3.5 si nota che il segnale EXAFS è espresso da una combinazione lineare di onde sinusoidali di fase proporzionale alle distanze interatomiche. Ciò permette di analizzare lo spettro anche nello spazio R (vedi figura 3.7b) realizzando la trasformata di Fourier della $\chi(k)$:

$$F(R) = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) W(k) k^n e^{2ikr} dk, \quad (3.8)$$

in cui la $W(k)$ è una funzione "finestra" che riduce le oscillazioni spurie limitando il range dei k (nell'esempio riportato in figura 3.7a è rappresentata dalla funzione di Hanning evidenziata dalla linea rossa). Il fattore di peso n a esponente della k è invece un termine detto k -width (kW) e viene utilizzato per valorizzare regioni a bassi o ad alti k ⁴.

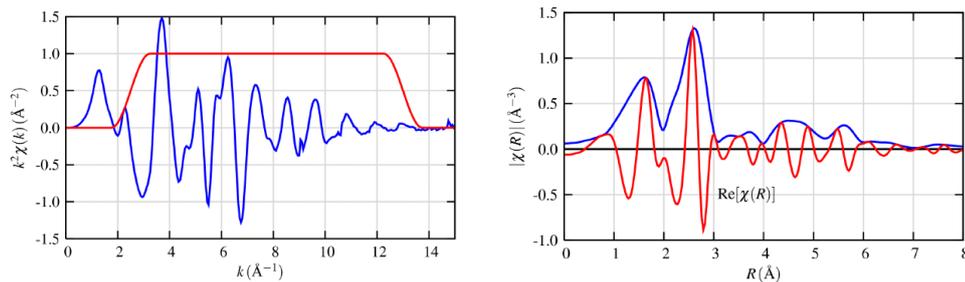
La trasformata di Fourier è una funzione a variabile complessa il cui modulo è

⁴Permettendo di evidenziare generalmente elementi a piccole o a grandi distanze.



(a) Parte dello spettro di assorbimento normalizzato con la $\mu_0(E)$ approssimata. (b) Spettro EXAFS $\chi(k)$ ottenuto dalla funzione EXAFS.

Figura 3.6: Spettro di assorbimento e funzione EXAFS per un campione di Fe[20].



(a) Spettro EXAFS in $kW=2$ mostrato nello spazio k [20]. (b) Trasformata nella sua parte reale e immaginaria calcolata nel range in k selezionato nello spettro a destra[20].

Figura 3.7: Spettro EXAFS e relativa trasformata di Fourier per un campione di Fe.

caratterizzato da picchi che corrispondono ai cammini di scattering nello spazio reale. L'intensità dei picchi ovviamente dipende dal numero di coordinazione e dal grado di disordine termico e strutturale del sistema.

L'approccio convenzionale per un'analisi di dati EXFAS prevede che lo studio di una struttura sconosciuta (descritta dai termini in blu della espressione precedente) sia affrontato estraendo dallo spettro sperimentale i parametri di backscattering di un modello strutturale costruito *ab-initio*. Esistono differenti codici per implementare metodi *ab-initio* atti ad estrarre tali informazioni: quelle utilizzate in questo scritto fanno riferimento al pacchetto UWXAFS (University of Washington XAFS) [13]. Tale pacchetto di software di analisi trae la sua origine dal codice FEFF6 sviluppato da Rehr, Albers e Zabinsky quasi 20 anni fa; l'efficienza dell'algoritmo alla base di questo codice rese per la prima volta accessibile la valutazione della espansione in serie di multiplo scattering (equazione 1.43) permettendo di realizzare simulazioni teoriche dei cammini compiuti dal fotoelettrone in cluster contenenti da 10 a 60 atomi e di poter stimare i parametri dell'equazione 3.5 evidenziati in rosso. Il primo passo nel calcolo di questi cammini passa attraverso una prima simulazione delle densità di carica e dei potenziali di diffusione secondo il modello *muffin-tin*. Successivamente vengono trovate tutte le possibili geometrie di scattering all'interno del cluster di dimensione fissata e infine viene calcolato il contributo del singolo cammino al segnale totale tenendo conto del potenziale atomico, della ampiezza di backscattering e dello sfasamento.

Il segnale così simulato è confrontato con il segnale sperimentale e i suoi parametri sono modificati per ottenere un fit che minimizzi i valori del residuo tra i due spettri. La procedura seguita dal pacchetto UWXAFS per estrarre le informazioni da un segnale EXAFS è riportata nello schema a figura 3.8. Come si nota, la suite si compone di 4 tipi di programmi che svolgono differenti compiti:

- **atoms** programma che, a partire da un file cristallografico del composto, genera un file contenente i cammini fotoelettronici, le coordinate atomiche del cristallo entro un ben definito cluster e le impostazioni sui potenziali;
- **feff** che, a partire dal file generato da atoms, crea prima un file di potenziali calcolati per default a partire dalla sovrapposizione delle densità elettroniche nell'approssimazione di *muffin-tin* e successivamente calcola ampiezze e fasi dei cammini di scattering ordinandoli secondo "intensità";

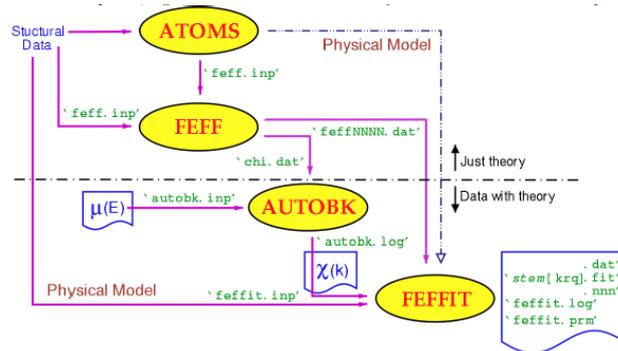


Figura 3.8: Schema di funzionamento del pacchetto UWXAFS a partire dai dati strutturali *ab-initio* fino al confronto con i dati sperimentali[1].

- **autobk** (athena) che permette di estrarre la funzione EXAFS $\chi(k)$ dallo spettro di assorbimento;
- **feffit** (artemis) che permette di realizzare il fit dello spettro con uno simulato a partire da cammini ottenuti, con feff, da un modello teorico statico frutto di simulazioni *ab-initio*.

Si sono così analizzati i dati sperimentali alla luce di ipotetiche strutture originate dalla incorporazione dell'antimonio all'interno del complesso PbS e simulate attraverso metodi *ab-initio* fondati sulla teoria del funzionale della densità (Density Functional Theory o DFT),

3.3.1 Complessi di incorporazione

L'inclusione di un elemento aliovalente (sinonimo di eterovalente ovvero dotato di un numero di valenza differente) come l'antimonio all'interno della struttura dei CQDs PbS si rivela una operazione che può portare alla rottura della simmetria rocksalt delle nanoparticelle generando sistemi di geometria anche molto complessa.

Per costruire dei modelli che rappresentassero i complessi di incorporazione, si è pensato inizialmente a crearne uno in cui un atomo di antimonio si sostituisce nel reticolo a uno di piombo (figura 3.9) generando uno scompenso di carica e portando il campione ad una transizione da semiconduttore p a n. Successivamente però, in accordo a numerosi studi su sistemi simili[6], sono stati realizzati modelli che, invece, prevedono un bilanciamento di carica della cella e che, per tanto, sono dotati di un'energia di

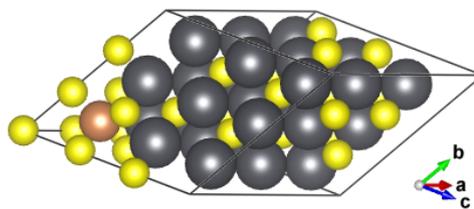


Figura 3.9: Complesso Sb_{Pb} senza bilanciamento di carica. In grigio gli atomi di piombo, in giallo quelli di zolfo e in marrone l'atomo antimonio.

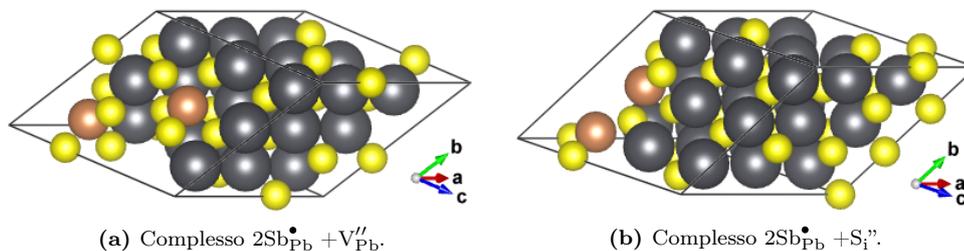


Figura 3.10: Strutture atomiche con bilanciamento di carica. In grigio gli atomi di piombo, in marrone quelli di antimonio e in giallo quelli di zolfo.

formazione inferiore.

Per ottenere tali complessi si consideri che la sostituzione di due atomi di antimonio (dotati di struttura elettronica $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^3$) in siti di piombo ($[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$) implica l'eccesso di 2 cariche positive che possono essere bilanciate, se si considera che quella dello zolfo è $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$, da:

1. una vacanza di piombo che comporta una mancanza di una doppia carica positiva (o un eccesso di carica negativa dovuta agli elettroni dello zolfo non bilanciati) dando origine a $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}$;
2. un atomo di zolfo interstiziale che implica un eccesso di carica negativa per due unità generando il complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{S}_i^{\prime\prime}$.

I due complessi descritti qui sopra sono stati espressi secondo l'utile notazione di Kröger-Vink nella quale gli elementi a pedice rappresentano il sito di incorporazione (i va a indicare un sito interstiziale) e gli indici \bullet e $'$ indicano rispettivamente l'eccesso di una carica positiva e negativa della specie atomica nel sito che occupa. Una rappresentazione dei sistemi generati dalla incorporazione è raffigurata in figura 3.10, mentre nelle tabelle 3.3 3.1 e 3.2 sono mostrate le distanze tra l'atomo di antimonio e i suoi primi vicini nell'arco di 5 Å per tutti i complessi considerati. Le strutture mostrate sono dotate di una cella non più cubica (propria della sistema PbS) ma romboedrica con angolo caratteristico di 60° e costante reticolare più ampia (circa 12.8 Å per tutti i complessi considerati). Questo cambiamento è realizzato in automatico da VASP per massimizzare la densità atomica all'interno della cella ma non modifica la simmetria locale del sistema poiché equivale a un solo cambio di coordinate per i vettori della base. Ciò si rivela particolarmente utile se si considera che VASP così riduce il numero di atomi all'interno della supercella permettendo di non allungare eccessivamente il tempo di simulazione associato ai conti di DFT e di dinamica molecolare che si introdurranno in appendice A e si applicheranno tra poco.

Come si può vedere il complesso in cui l'antimonio sostituzionale puro presenta una simmetria estremamente marcata caratterizzata dalla presenza di due shell di coordinazione: una con atomi di zolfo e una con atomi di piombo. Tale simmetria non viene rispettata nel caso in cui la carica in eccesso della cella venga riequilibrata con una vacanza o con un atomo interstiziale. I complessi che implicano interstiziale e vacanza, inoltre, mostrano distanze Sb-S più corte rispetto a quelle ottenute dal sostituzionale. Tuttavia, il moltiplicarsi delle distanze interatomiche tra l'atomo centrale di antimonio e gli atomi di zolfo e piombo assieme alla relativamente bassa intensità della seconda shell rendono difficile identificare univocamente il tipo di incorporazione. Per tale

motivo si è cercato, durante l'analisi di individuare i complessi che fossero dotati di distanze interatomiche simili a quelle ottenute dal semplice fit dei dati sperimentali.

Legame	Distanza (Å)	Deg.
Sb-S	2.55	2x
Sb-S	2.86	2x
Sb-S	3.21	2x
Sb-Pb	4.12	4x
Sb-Pb	4.22	2x
Sb-Pb	4.34	4x
Sb-Pb	4.52	1x

Tabella 3.1: Legami e distanze con l'antimonio nel complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Pb}}''$.

Legame	Distanza (Å)	Deg.
Sb-S	2.58	2x
Sb-S	2.78	2x
Sb-S	3.49	3x
Sb-Pb	4.09	3x
Sb-Pb	4.34	6x
Sb-Pb	4.63	3x

Tabella 3.2: Legami e distanze con l'antimonio nel complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{S}_i''$.

Legame	Distanza (Å)	Deg.
Sb-S	2.837	6x
Sb-Pb	4.243	12x

Tabella 3.3: Legami e distanze per l'antimonio nel complesso $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}$.

3.3.2 Dati sperimentali

Dato che è stato realizzato un notevole numero di misure sperimentali su un notevole numero di campioni, si è proceduto inizialmente ad individuare quelli che permettessero lo studio dell'incorporazione di antimonio all'interno dei CQDs. A tal fine si sono prima confrontate le misure ottenute sui campioni della stessa serie dotati di concentrazioni di antimonio differenti (vedi figura 3.11) e poi quelle caratterizzate dalle stesse concentrazioni ma realizzate con le tre differenti tecniche di sintesi (vedi figura 3.12). Tutte le trasformate sono state ottenute limitando, con la funzione di Hanning, il range dello spazio dei k in maniera opportuna per evitare la parte del segnale EXAFS $\chi(k)$ troppo rumorosa.

Prima di effettuare un'analisi quantitativa si è proceduto a ottenere un fit preliminare che permettesse di identificare le shell più vicine (quelle a circa 1.9 Å e 2.5 Å), le cui origini sono state rintracciate in una fase di ossido di antimonio e in una in cui l'antimonio si lega effettivamente ad un atomo di zolfo. I risultati, infatti, mostrano

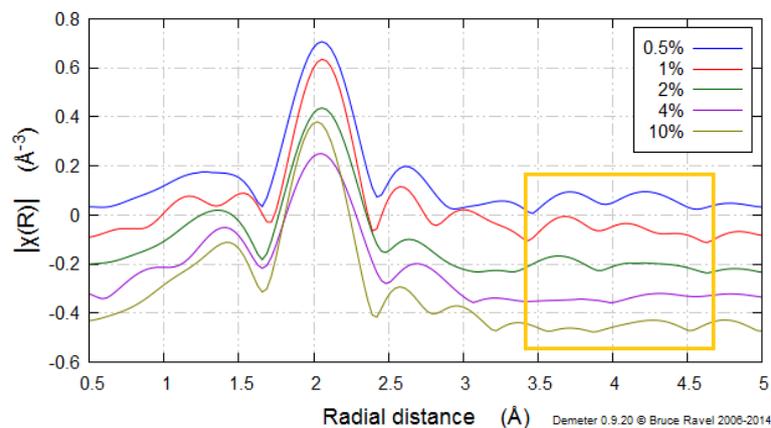


Figura 3.11: Confronti delle trasformate di Fourier per campioni ottenuti dalla serie standard (serie 1) a concentrazioni 0.5%, 1%, 2%, 4% e 10%. Nel riquadro giallo la seconda shell che si ipotizza sia associata al piombo.

(figura 3.13) che il fit, ottenuto considerando la combinazione lineare dei contributi di due cammini di singolo scattering Sb-O e Sb-S, risulta estremamente buono. I due cammini Sb-O e Sb-S sono stati ottenuti da due strutture cristalline associate, rispettivamente, all'ossido di antimonio (III) Sb_2O_3 e al solfuro di antimonio Sb_2S_3 . Successivamente si sono analizzati i picchi di lieve intensità a circa 4 Å (evidenziati nel riquadro giallo in figura 3.11) che risultano essenziali nel proseguo dell'analisi sui siti di incorporazione: quelle potenziali shell indicherebbero la presenza di atomi di piombo che, secondo i dati delle distanze interatomiche dei complessi presentati in precedenza, confermerebbero l'effettiva inclusione di atomi di antimonio all'interno della matrice

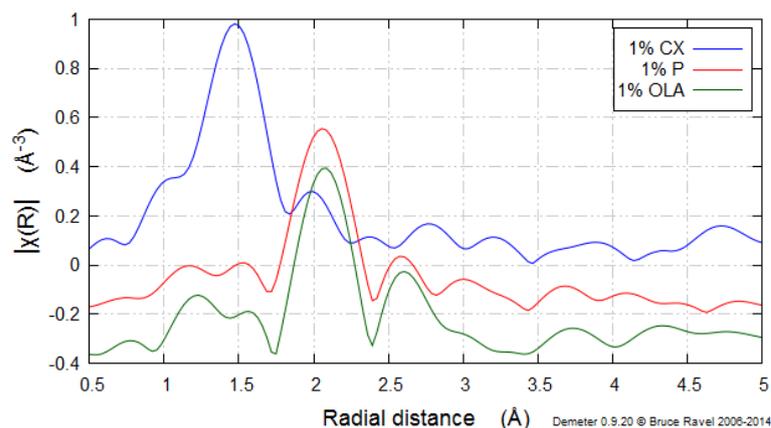


Figura 3.12: Confronti delle trasformate di Fourier per campioni dotati di una concentrazione al 1% di antimonio e sintetizzati con tecniche di *cation exchange* (in blu), standard (in rosso) e con l'aggiunta di oleilamina (in verde).

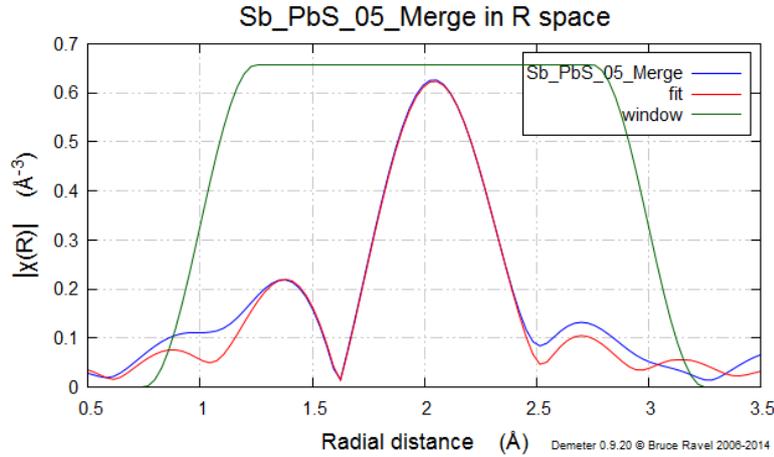


Figura 3.13: Fit preliminare su campione 0.5% serie 1, ottenuto dalla combinazione di cammini di singolo scattering Sb-O e Sb-S.

PbS. Infine si nota che le misure ottenute da campioni appartenenti alla stessa serie mostrano che l'aumento della concentrazione di antimonio nel campione comporta da una parte una generale diminuzione del segnale della seconda shell di piombo e dall'altra un aumento di intensità della shell di ossido. Questo comportamento probabilmente è dovuto al mancato assorbimento dell'antimonio all'interno dei CQDs che si traduce in una forte presenza di cluster polidispersi di ossido di antimonio (la polidispersione genera infatti l'annullarsi del segnale oltre la prima shell).

Andando a confrontare i campioni derivati da diverse serie (figura 3.12) si nota invece che la serie realizzata mediante *cation exchange* sembra quasi del tutto ossidata, mentre le altre due serie presentano tratti distintivi, come la posizione e l'intensità della prima e della seconda shell, molto simili.

3.3.3 Calibrazione del fattore S_0^2

Prima di procedere all'analisi dei campioni, si è cercato di valutare il fattore ampiezza S_0^2 (si ricordi l'equazione 3.5) associato all'antimonio. Questo infatti dipende essenzialmente dall'atomo assorbente e la sua valutazione corretta permetterebbe di ottenere il numero di primi vicini apparenti nei campioni trattati e, quindi indirettamente, di stimare la concentrazione della fase di ossido che, come si è mostrato nel paragrafo precedente, si presenta in maniera sempre più accentuata con l'aumentare della frazione di drogante nel sistema.

Per valutare il termine di ampiezza S_0^2 si è utilizzato uno spettro di antimonio metallico. Il fit, mostrato in figura 3.14, è stato eseguito in $kW=2$, considerando due cammini antimonio-antimonio di medesima ampiezza. I risultati dell'operazione sono mostrati in tabella 3.4.

Alla luce dei risultati ottenuti da questa analisi si è proceduto a realizzare i fit delle misure sperimentali, ottenute dai films di Sb:PbS, imponendo il fattore S_0^2 associato ai cammini ricavati dai modelli dei complessi considerati uguale al prodotto del fattore di ampiezza trovato in precedenza per l'antimonio metallico e di una variabile di fit N che restituirà appunto il numero di primi vicini reali. Calibrato questo parametro, si

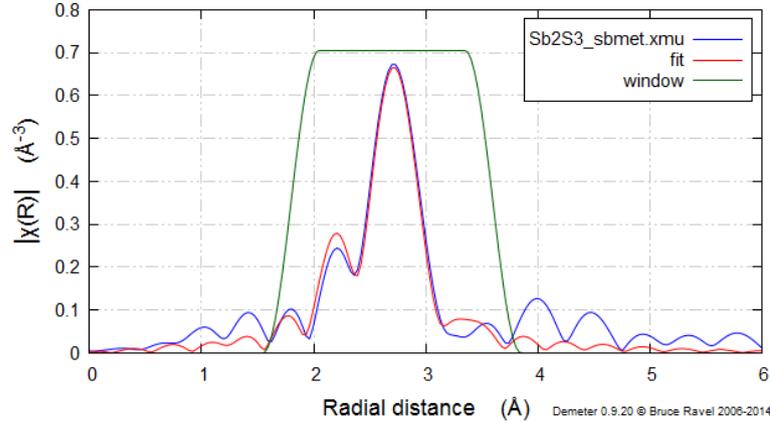


Figura 3.14: Fit di misure effettuate su antimonio metallico.

indicherà d'ora in poi con N il numero effettivo di primi vicini percepiti dall'atomo centrale di antimonio.

Cammino	N	S_0^2	σ^2	E_0	ΔR (Å)	Distanza (Å)
Sb-Sb 1 ^a shell	3	0.88 ± 0.09	0.0054 ± 0.0007	6.4 ± 0.9	-0.001 ± 0.002	2.90
Sb-Sb 2 ^a shell	3	0.88 ± 0.09	0.016 ± 0.003	6.4 ± 0.9	-0.001 ± 0.005	3.35

Tabella 3.4: Parametri del fit ottenuto da un campione di antimonio metallico.

3.3.4 Analisi

Per prima cosa si è tentato di realizzare un fit del segnale EXAFS dei campioni più promettenti utilizzando un simulato *ab-initio* ottenuto dai complessi ipotizzati e simulati in precedenza. Ciò ha permesso di estrarre la natura e le distanze delle shell osservate nella trasformata di Fourier secondo l'analisi presentata nel paragrafo 3.3.

In questo paragrafo è riportata la sola analisi delle misure effettuate sui campioni della serie 1 con concentrazione fino al 2% dato che solo questi risultano i campioni che permettono di osservare e analizzare le shell del piombo (come si è detto anche nel paragrafo 3.3.2); le analisi effettuate sulle altre serie sono riportate, per completezza in quanto meno significative per lo studio del meccanismo di incorporazione, in appendice B.

Per la composizione del segnale simulato a partire dal modello teorico si sono utilizzati solamente cammini di singolo scattering di prima e di seconda shell associate a zolfo e piombo, combinandoli linearmente con quelli associati alla prima shell dell'ossido. In figura 3.15 e 3.16 sono mostrati nello spazio R e k i risultati del fit ottenuti usando il modello $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + V_{\text{Pb}}''$ per le misure EXAFS del campione con concentrazione 0.5% di drogante mentre in 3.17 e 3.18 sono mostrati i risultati per l'1% e 2% di antimonio. Per tutte è stato utilizzato il complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + V_{\text{Pb}}''$ per generare i cammini teorici. Per evidenziare maggiormente le parti dello spettro ad alti k , si sono realizzati fit con un peso in k pari a 2. Ciò ha garantito una risoluzione accettabile a circa 4 Å senza

che il rumore risultasse predominante (almeno per i campioni meno ossidati). In tabella 3.5 sono riportati i parametri fondamentali ottenuti dall'operazione di fit: N è il numero di coordinazione associata alla shell valutata con il S_0^2 ottenuto dalla calibrazione. Come si può notare si sono scelti solamente i cammini di singolo scattering con ampiezza maggiore associati alle shell di coordinazione dello zolfo e del piombo (per il complesso) e dell'ossigeno (per l'ossido). A seguito di ciò invece che i singoli valori di distanza teorica, in tabella, vengono riportati i range che comprendono le diverse distanze che si ottengono dall'introduzione dell'antimonio in matrice (tabelle 3.3, 3.1 e 3.2).

Campione	Cammini	N	σ^2 (10^{-3})	Dist _{teo.} (\AA) $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Pb}}''$	Dist _{teo.} (\AA) $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{S}_i''$	Distanza _{sper.} (\AA)
Sb:PbS 0.5%	Sb-O	0.7 ± 0.2	3 ± 5	1.97	1.97	1.98 ± 0.02
	Sb-S	2.0 ± 0.3	34 ± 9	2.55	2.58	2.52 ± 0.01
	Sb-Pb	3 ± 2	7 ± 6	4.12-4.34	4.09-4.34	4.19 ± 0.03
Sb:PbS 1%	Sb-O	1.1 ± 0.4	8 ± 7	1.97	1.97	2.01 ± 0.03
	Sb-S	1.8 ± 0.3	1 ± 1	2.55	2.58	2.508 ± 0.008
	Sb-Pb	5 ± 3	11 ± 7	4.12-4.34	4.09-4.34	4.17 ± 0.04
Sb:PbS 2%	Sb-O	0.9 ± 0.2	3 ± 3	1.97	1.97	1.97 ± 0.02
	Sb-S	2.4 ± 0.3	4 ± 1	2.55	2.58	2.512 ± 0.009
	Sb-Pb	4 ± 3	10 ± 10	4.12-4.34	4.09-4.34	4.20 ± 0.06

Tabella 3.5: Risultati dei fit per i campioni a 0.5%, 1% and 2%. La Dist_{teo.} è la distanza teorica dei complessi ottenute da DFT mentre la Dist_{sper.} è quella ottenuta dal fit dei dati sperimentali.

Analizzando i risultati, si può affermare che i dati sperimentali siano compatibili con le distanze interatomiche ottenute dalla simulazione DFT della doppia sostituzione di antimonio con creazione di una vacanza ($2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Pb}}''$) o con l'inserimento di un atomo di zolfo interstiziale ($2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{S}_i''$). Per ora ciò vale unicamente alla luce del fatto che il fit ottenuto dai dati sperimentali rispetta le distanze di prima e seconda shell ottenute per il modello strutturale teorico. Sempre alla luce delle distanze sembra che invece l'ipotesi di una semplice sostituzione dell'antimonio in un sito di piombo non sia consistente a causa della lunga distanza cui si presenta la shell Sb-S. Per avere una conferma di tale fatto si è effettuata una analisi del dato sperimentale utilizzando il complesso sostituzionale per ricavare i cammini fotoelettronici. I risultati del fit rivelano energie E_0 eccessive (il massimo per un fit sensato corrisponde a una E_0 pari a 10 eV) e ampiezze prive di senso mostrando che, effettivamente, il modello sostituzionale non risulta compatibile con i dati sperimentali ottenuti. Per completezza sono mostrati in tabella 3.6 i risultati.

Cammino	N	σ^2	E_0	ΔR (\AA)	Dist (\AA)	Dist _{teo.} Sb $^{\bullet}$ (\AA)
Sb-O 1 ^a shell	203	0.07	-38	-0.21	1.8	1.97
Sb-S 1 ^a shell	3.1	0.004	-38	-0.13	2.7	2.8
Sb-Pb 1 ^a shell	1014	0.09	-38	-0.8	3.4	4.2

Tabella 3.6: Parametri del fit ottenuto mediante il modello sostituzionale puro.

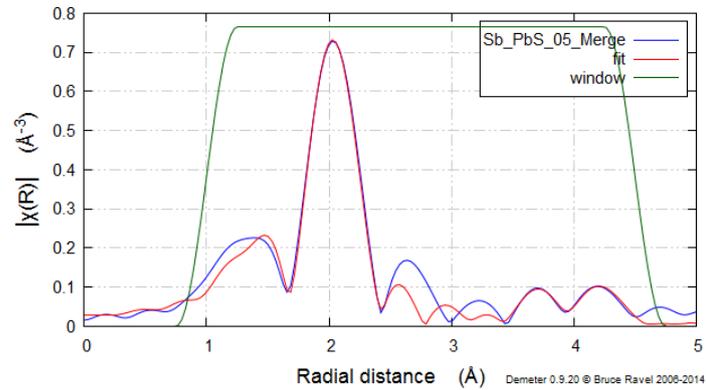


Figura 3.15: Fit nello spazio R campione 0.5% serie 1 ottenuto con il modello $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Pb}}''$.

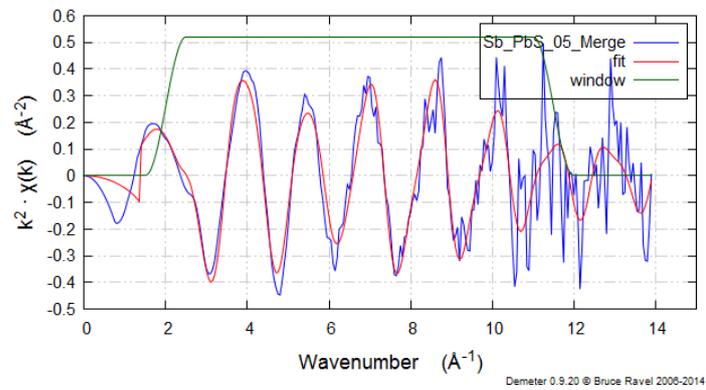


Figura 3.16: Fit nello spazio k del campione 0.5% serie 1 ottenuto con il modello $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Pb}}''$.

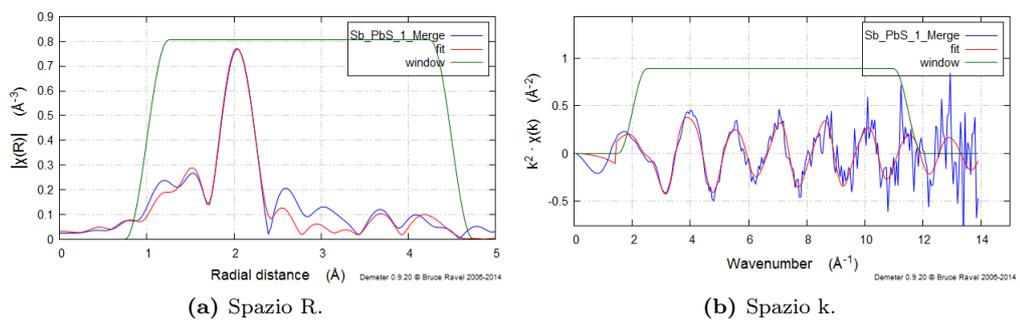


Figura 3.17: Fit campione 1% serie 1 ottenuto con il modello $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Pb}}''$.

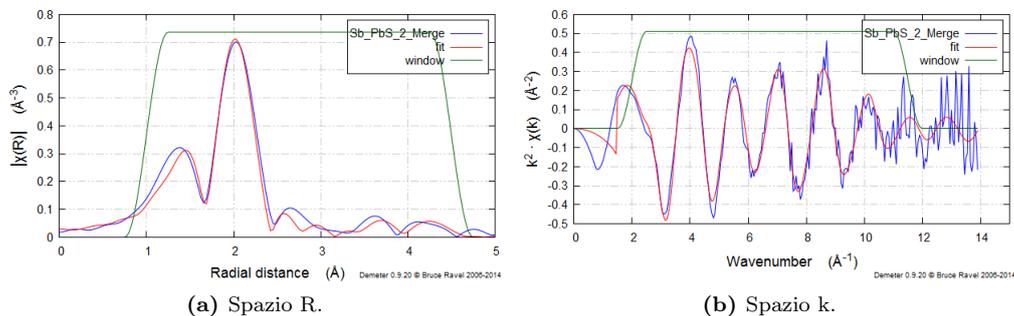


Figura 3.18: Fit campione 2% serie 1 ottenuto con il modello $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Pb}}''$.

Valutazione della frazione ossidata

Per stimare lo stato di ossidazione si è preso il numero di coordinazione effettivo N associato alla shell Sb-O e lo si è diviso per il suo corrispettivo teorico ricavato dal modello cristallino dell'ossido di antimonio. La problematica associata a questa valutazione riguarda la fase in cui si può presentare l'ossido di antimonio: uno con coordinazione 3 (fase cristallina Senarmonite) e uno con coordinazione 6 (Valentinite). I risultati sono riportati in tabella 3.7.

	0.5%	1%	2%	4%	10%
Series 1					
χ_{O}	25%	35%	30%	29%	82 %
Series 2					
χ_{O}	%	40%	29%	32%	73%
Series 3					
χ_{O}	n.c.	93%	n.c.	89%	90%

Tabella 3.7: Concentrazioni di ossido (χ) stimate in tutti i campioni analizzati.

3.4 Analisi con metodi di Dinamica Molecolare

Successivamente alla analisi EXAFS dei dati sperimentali attraverso i complessi ottenuti da simulazioni DFT, si è cercato di studiare un metodo alternativo che permettesse di discriminare ulteriormente la struttura tra quelle simulate nel paragrafo 3.3.1. L'analisi precedente valuta, attraverso il programma feffit che realizza il fit degli spettri EXAFS sperimentali, il valore di parametri della equazione 3.5 come quello associato al fattore di Debye-Waller σ^2 che descrive l'agitazione termica del sistema e il disordine configurazionale. L'agitazione termica modificando la distanza tra l'atomo assorbente e quello retrodiffondente altera la funzione di distribuzione radiale $g(r)$ degli atomi nell'intorno del centro assorbente. Richiamando l'equazione EXAFS per una

sola shell di coordinazione

$$\chi_s(k) \propto (S_0^2/k) N_s \text{Im} \left\{ f_s(k, \pi) e^{2i\phi(k)} \int_0^\infty P(r, \lambda) e^{2ikr} dr \right\}, \quad (3.9)$$

in cui $P(r, \lambda) = g(r)(e^{2r/\lambda}/r^2)$ è la distribuzione EXAFS effettiva. In molte applicazioni l'estensione del disordine è sufficientemente piccola da permettere di esprimere la funzione $\chi_s(k)$ come funzione di parametri C_i cumulanti della distribuzione $P(r, \lambda)$. I cumulanti di basso ordine si possono associare al valore medio (C_1), alla varianza (C_2) e alla misura di asimmetria della distribuzione radiale (C_3). Troncando al secondo ordine l'espansione dei cumulanti la 3.9 diventa:

$$\chi_s(k) = \frac{S_0^2}{k} N_s |f_s(k, \pi)| \frac{e^{-2C_1/\lambda}}{C_1^2} e^{-2k^2 C_2} \sin[2kC_1 + \phi(k)], \quad (3.10)$$

che equivale a considerare $P(r, \lambda)$ e quindi, con buona approssimazione, pure la $g(r)$ come distribuzioni gaussiane:

$$g(r) = (1/\sigma\sqrt{2\pi}) \exp \left[-(r - \langle r \rangle)^2 / 2\sigma^2 \right] \quad (3.11)$$

Quello che si può ricavare dalla analisi EXAFS è una stima della varianza $\sigma^2 = \langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle$ della distribuzione radiale $g(r)$ a partire dal dato empirico. Tuttavia tali considerazioni sulla parametrizzazione della funzione EXAFS $\chi_s(k)$ valgono quindi solamente in regime armonico e se si considera una distribuzione $g(r)$ gaussiana; se invece la $g(r)$ è rappresentata da una distribuzione più complessa le cose cambiano.

Per riuscire a distinguere tra le due strutture considerate si è tentato quindi di realizzare una simulazione dello spettro EXAFS a partire da calcoli *ab-initio* di dinamica molecolare (riferimento nell'appendice A). Tale approccio permette di eliminare il processo che vede la stima del termine di Debye-Waller a partire dal modello di distribuzione gaussiano: infatti esso prevede la creazione di uno spettro EXAFS ottenuto dalla media di spettri associati alle configurazioni istantanee di un sistema che si evolve nel tempo secondo un modello teorico di dinamica molecolare calcolato *ab-initio*.

Questo tipo di simulazioni tuttavia, a differenza di quelle strutturali effettuate tramite la DFT, sono dotate di profonde approssimazioni: ad esempio, dato che la trattazione è ricondotta a equazioni del moto classiche risolte a partire da potenziali quantistici, viene sottostimata la componente di vibrazione termica attorno ai punti di equilibrio presente a basse temperature nella trattazione quantistica e quindi, per tale motivo, essa può essere realizzata solo per analisi a "alte" temperature.

Nonostante ciò questo approccio di dinamica molecolare ha trovato numerose conferme, sia in regime XANES che in quello EXAFS, per esperimenti su soluzioni liquide [8] o in cluster metallici ad alte temperature [27].

3.4.1 Simulazione EXAFS

Le configurazioni atomiche generate dalla simulazione di dinamica molecolare possono essere usate per calcolare, ognuna, singoli spettri EXAFS. Mediando tali segnali si riesce a includere i potenziali contributi di disordine configurazionale e dinamico arrivando a ridefinire l'equazione per la funzione EXAFS come

$$\chi(k) = \frac{1}{N_t} \sum_{t=1}^{N_t} \left(\sum_n \sum_j \frac{N_j f_j^n(k, t)}{k R_j^2(t)} \sin [2k R_j(t) + \delta_j^n(k, t)] \right), \quad (3.12)$$

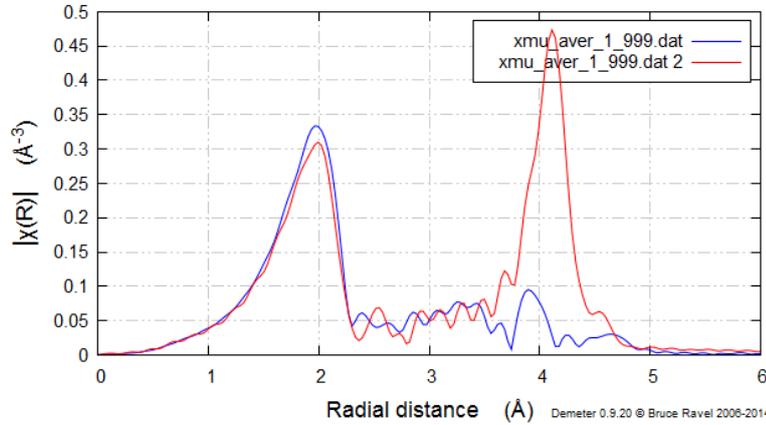


Figura 3.19: Confronto tra un spettro EXAFS in cui la r_{cutoff} è superiore a metà della supercella (in rosso) e una in cui è inferiore (in blu).

in cui N_t indica il numero di configurazioni atomiche considerate, n rappresenta l'ordine di multiplo scattering considerato, N_j il numero di coordinazione associato alla singola shell, R_j la lunghezza del cammino fotoelettronico e f_j^n e $\delta_j^n(k, t)$ le funzioni di ampiezza di scattering e la funzione di sfasamento. La variabile t temporale indica il numero di configurazioni atomiche ottenute dalla simulazione di dinamica molecolare⁵.

Per ottenere delle simulazioni dello spettro EXAFS coerenti e accurate è necessario soddisfare alcune condizioni:

1. la prima riguarda il numero di configurazioni necessarie per ottenere una buona simulazione del fenomeno. Infatti il tempo caratteristico del processo di fotoassorbimento è generalmente compreso tra i 10^{-15} e i 10^{-16} s mentre quello associato alle vibrazioni atomiche risulta di circa 10^{-13} s. Il singolo fotoassorbimento risente quindi di una struttura atomica congelata. In realtà gli esperimenti EXAFS necessitano, come si menzionava nel capitolo 1, di tempi di integrazione di qualche secondo per ottenere un numero di conteggi adeguato. La possibilità di accedere a sorgenti non convenzionali come impulsi XFEL (*X-ray Free Electron Laser*), con durata di circa 10^{-15} s, renderebbe possibile accedere alla configurazione istantanea del complesso. Tuttavia per sorgenti classiche lo spettro risulterà una sovrapposizione dei segnali EXAFS per molte configurazioni statiche. Risulta necessario quindi che per i solidi, in cui gli atomi si muovono attorno alle loro posizioni di equilibrio, la simulazione di dinamica molecolare dovrebbe avere una durata superiore a qualche oscillazione atomica. Una importante questione in merito è rappresentata dal numero di configurazioni necessarie per avere una media significativa dello spettro EXAFS. A tal fine all'analisi che verrà presentata tra poco è stato applicato un trattamento statistico agli spettri generati: si sono

⁵La dipendenza da t sussiste unicamente se i potenziali vengono ricalcolati per ogni intervallo temporale. Tale approccio non è stato utilizzato perché ritenuto eccessivo per calcoli EXAFS mentre risulta fondamentale in simulazioni XANES.

valutati i residui ottenuti tra la media di N e $N+1$ spettri attraverso la formula

$$\xi = \sqrt{\sum_{k_i} \Theta^N(k_i) - \Theta^{N+1}(k_i)} \quad (3.13)$$

dove $\Theta^{N+1}(k_i)$ e $\Theta^N(k_i)$ rappresentano le medie della funzione EXAFS. Definito quindi, secondo un criterio opportuno, il valore minimo apprezzabile per ξ (per un dato valore di kW) si è fermata l'operazione di media degli spettri.

2. La seconda condizione riguarda gli steps temporali da utilizzare nella simulazione: essi non devono essere troppo grandi per riuscire a garantire una accurata integrazione delle equazioni del moto, ma non devono essere neanche troppo piccoli per evitare di realizzare simulazioni inutilmente troppo lunghe.
3. L'ultima condizione riguarda invece il limite della grandezza della supercella simulata attraverso MD. Trattare con materiali cristallini implica la presenza di simmetrie di traslazione e ciò è causa del fatto che le correlazioni tra particelle oltre la metà della lunghezza della cella risultano, nella simulazione, artificiali. Per questo motivo la distanza di cutoff per i potenziali di interazione nella la simulazione ab-initio dello spettro EXAFS non deve mai essere più grande di metà della cella unitaria. Le conseguenze di una simulazione che non rispetti questa condizione sono quelle di generare un segnale artificioso a grandi distanze (figura 3.19).

Come programma di simulazione di dinamica molecolare si è utilizzato ancora il programma VASP. A partire da un file di struttura statica (uguale a quello usato per ottenere le distanze interatomiche delle tabelle 3.1 e 3.2) il programma VASP genera, se opportunamente configurato, un file XDATCAR che contiene tante strutture quanti sono i frame che associamo all'evoluzione. Il rate di campionamento scelto per la simulazione corrisponde a una configurazione ogni 2 femtosecondi, per un totale, generalmente, di 1000 frame per simulazione.

3.4.2 Simulazioni su PbS

Prima di effettuare le simulazioni su complessi strutturati come quelli presentati nel paragrafo 3.3.1, si è realizzata la simulazione sul sistema PbS che, come accennato in precedenza, si presenta nella struttura NaCl "rocksalt" di figura 3.1. Il fine è quello di realizzare un primo confronto tra risultati sperimentali e simulati MD su una struttura nota e valutare la bontà della simulazione nella prospettiva di estenderla ai complessi studiati.

Per simulare lo spettro EXAFS si è utilizzata la media di 1000 spettri realizzata su un ciclo di dinamica molecolare con intervalli di campionamento più lunghi del normale in cui il singolo frame corrisponde a dieci passi fondamentali da due femtosecondi l'uno. Dall'altra parte lo spettro sperimentale è stato ottenuto attraverso una misura in trasmissione della soglia L_{III} del piombo a partire da una pastiglia di PbS ottenuta da un frammento di galena.

I dati così ottenuti sono stati confrontati prima qualitativamente (figure 3.20 e 3.21)

mostrando un forte accordo fino a circa $k=10$. Successivamente si è operata un'analisi EXAFS standard sia dello spettro simulato che di quello reale utilizzando per calcolare i cammini teorici dei fotoelettroni la struttura *ab-initio* cristallina statica del sistema rocksalt del PbS. I risultati del fit sono mostrati in 3.22 e 3.23 e in tabella 3.8.

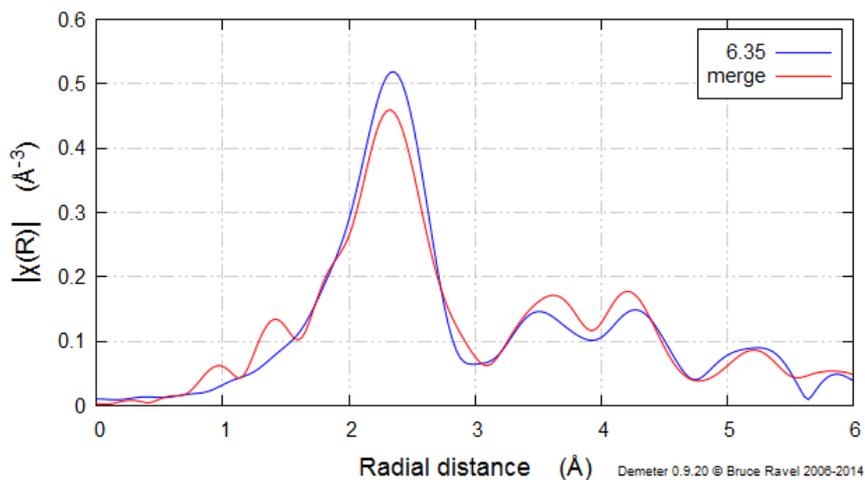


Figura 3.20: Confronto tra la trasformata dello spettro teorico MD e quella dello spettro sperimentale.

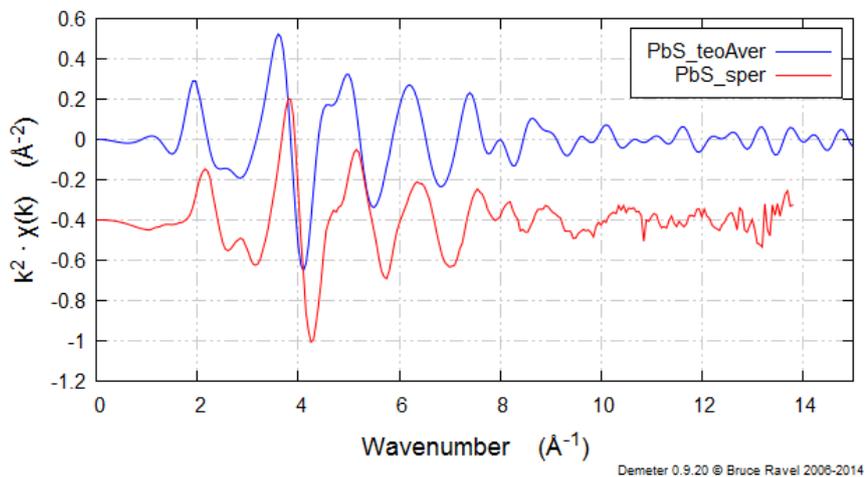


Figura 3.21: Confronto tra lo spettro teorico MD e quello sperimentale del sistema PbS.

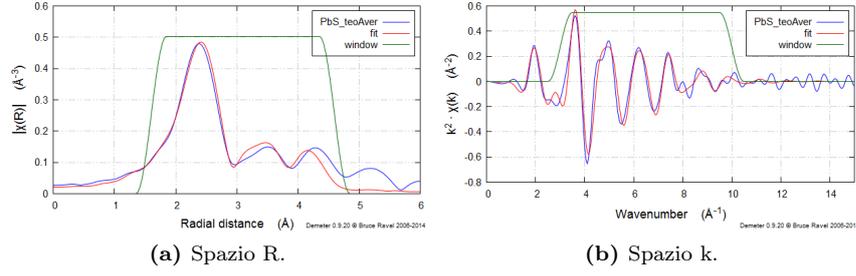


Figura 3.22: Fit del dato teorico del sistema PbS.

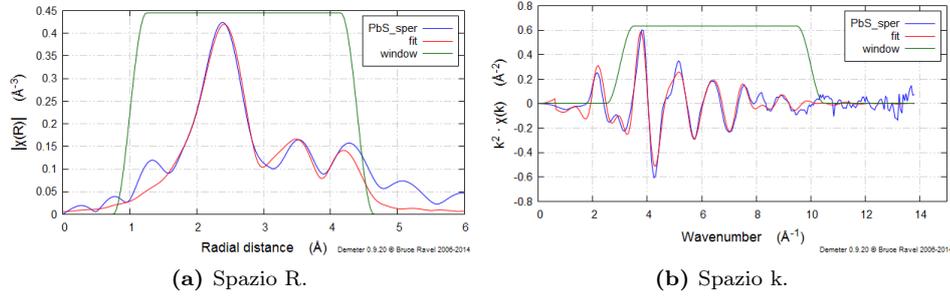


Figura 3.23: Fit del dato sperimentale del sistema PbS.

Spettro	Cammini	N	σ^2	Distanza _{stat} (Å)	Distanza (Å)
Teorico	Pb-S	5.4 ± 0.6	0.01 ± 0.01	2.97	2.98 ± 0.01
	Pb-Pb	18 ± 5	0.025 ± 0.005	4.19	4.21 ± 0.02
Sperimentale	Pb-S	4.8 ± 0.4	0.017 ± 0.001	2.97	2.94 ± 0.03
	Pb-Pb	15 ± 4	0.024 ± 0.004	4.19	4.18 ± 0.03

Tabella 3.8: Risultati dei fit rispetto alla distanza ottenuta con il modello statico realizzato con la DFT.

Alla luce di questi risultati si evince la consistenza e la potenzialità dell'approccio dinamico presentato. Esso risulta estremamente utile nel caso in cui si debbano confrontare complessi dotati di differente grado di simmetria. Infatti generalmente, come si può notare in figura 3.20 rispetto alla 3.24, gli spettri EXAFS caratterizzati da maggior ordine presentano seconde shell notevolmente più intense di quelle associate a complessi con scarsa simmetria. Questo comportamento viene fedelmente riprodotto dalle simulazioni EXAFS di strutture trattate con dinamica molecolare.

3.4.3 Simulazioni sui complessi di incorporazione

Alla luce delle analisi DFT, che suggeriscono la formazione dei sistemi $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}''_{\text{Pb}}$ e $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{S}''_{\text{i}}$, si è optato per simulare gli spettri XAS associati solo a questi due complessi.

Attraverso il codice VASP si sono quindi effettuate le simulazioni di dinamica molecolare e successivamente si sono estratte le singole configurazioni attraverso l'utilizzo di una suite di programmi originale sviluppata durante il lavoro di tesi presso ESRF. Attraverso tale pacchetto di programmi (il cui funzionamento si descriverà in appendice C) si è calcolato con FEFF (nella sua versione feff8) lo spettro EXAFS di ciascuna configurazione congelata. Ciascuno di questi spettri è stato creato tenendo conto di un libero cammino medio massimo per il fotoelettrone pari a 5 Å (inferiore a metà di tutte le supercelle considerate), di un cluster massimo di 6.5 Å e di un numero massimo di quattro centri di scattering.

Successivamente, sempre per mezzo della suite originale di interfaccia VASP-FEFF, si è realizzata una media degli spettri che rispettasse le regole espresse nel paragrafo 3.4.2. Per ciascuna configurazione si sono realizzati diversi cicli di MD (lungi mediamente 2 ps) in modo tale che si potessero avere delle situazioni lontane dalla perturbazione iniziale. Le configurazioni atomiche utilizzate per generare i segnali EXAFS presentati in figura 3.24 fanno parte del V ciclo di simulazione di entrambi i complessi.

Come si può vedere dai risultati del confronto tra simulazioni per i due complessi, mostrati in figura 3.24, il segnale riferito alla struttura con la vacanza ha una prima shell di ampiezza più ridotta rispetto a quella con l'interstiziale. Ciò risulta spiegabile dalla presenza della vacanza che comporta un allargamento e una asimmetrizzazione della shell Sb-S come si può notare dalla funzione di distribuzione radiale $G(r)$ associata ai due complessi (figura 3.25). Alla luce di ciò (figura 3.24) e al fatto che l'ampiezza per l'interstiziale risulta qualitativamente più simile a quella ottenuta dalla trasformata della funzione EXAFS sperimentale (figura 3.26), si è tentato un confronto diretto tra questa e lo spettro EXAFS ottenuto dal complesso teorico $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{S}''_{\text{i}}$. Tuttavia tale confronto (mostrato in figura 3.27) risulta impossibile sia perché parte del segnale sperimentale è da ricondurre alla fase ossidata, sia perché FEFF introduce nel calcolo

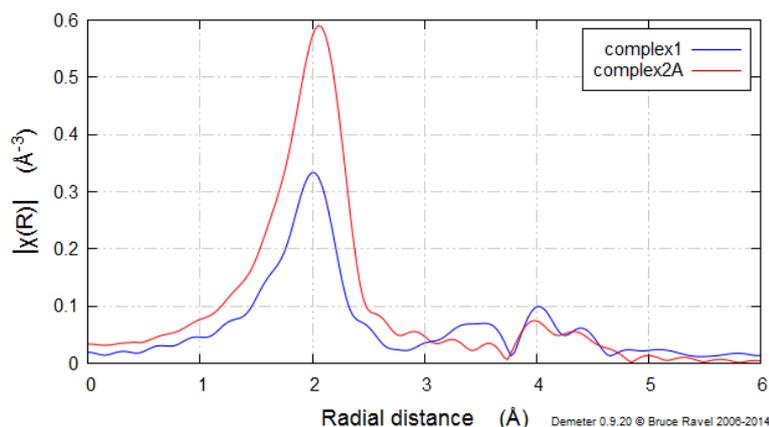


Figura 3.24: Spettri EXAFS simulati per il complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}''_{\text{Pb}}$ (blu) e $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{S}''_{\text{i}}$ (rosso).

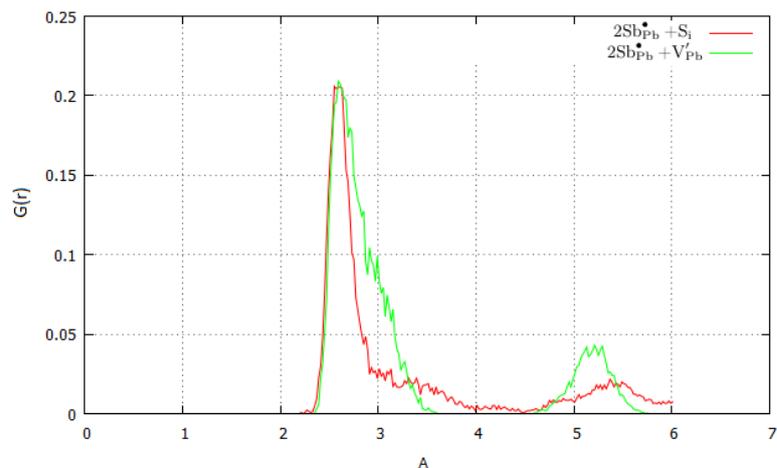


Figura 3.25: Distribuzione radiale degli atomi di zolfo per due complessi analizzati con centrale l'atomo di antimonio. Si nota che l'estensione della prima shell di zolfo per il complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Pb}}''$ risulta molto più accentuata rispetto all'altro sistema contribuendo, in trasformata, a una diminuzione dell'intensità del picco di prima shell.

della funzione EXAFS teorica un termine di sfasamento globale dovuto al calcolo del potenziale nella zona interatomica. Il confronto delle trasformate del dato sperimentale e del complesso interstiziale, ottenute con un range in k $[2;10] \text{ \AA}^{-1}$, però segnala una qualitativa corrispondenza tra i segnali di prima shell Sb-S risultando simili in ampiezza e posizione (figura 3.26). Per la seconda shell del piombo invece risulta impossibile un confronto diretto. Da notare però che l'aumento di disordine configurazionale dovuto all'inclusione di un atomo di zolfo interstiziale si accorda come il dato sperimentale nel riprodurre una shell Sb-Pb di intensità estremamente bassa.

In conclusione il candidato che meglio simula i dati sperimentali, e quindi il più adatto

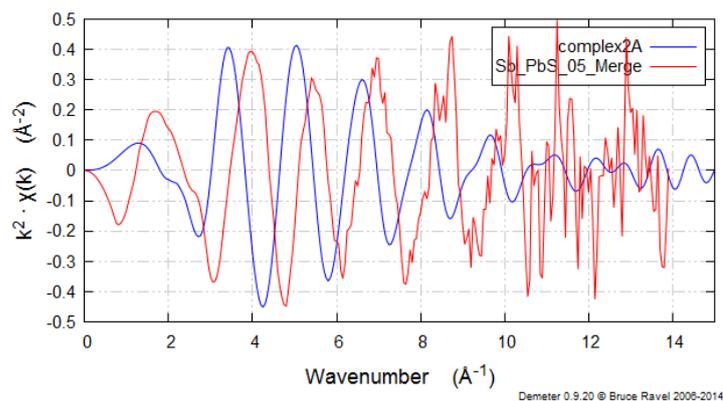


Figura 3.26: Confronto tra lo spettro EXAFS teorico (blu) e quello sperimentale (rosso) ricavato dal campione al 0.5% per il complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{S}_i''$.

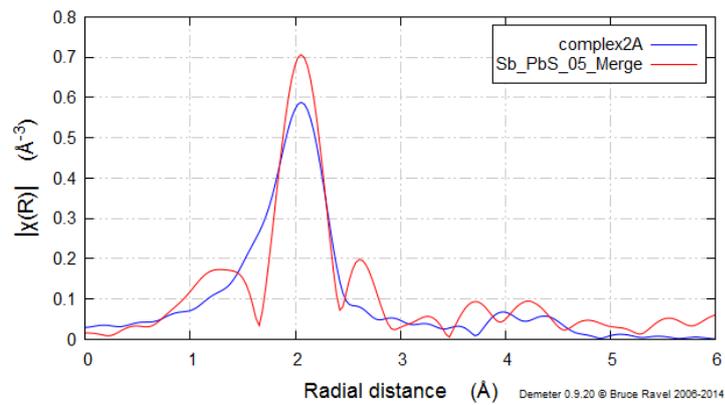


Figura 3.27: Confronto tra la trasformata del dato teorico (blu) e di quello sperimentale (rosso) ricavato dal campione al 0.5% per il complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{S}_i''$.

a spiegare l'inclusione del dorgante antimonio all'interno della matrice PbS, risulta il complesso che prevede la formazione di un sito interstiziale occupato da un atomo di zolfo.

Conclusioni

In questo lavoro si sono presentate analisi classiche e avanzate di spettroscopia EXAFS su complessi generati dall'incorporazione di droganti in sistemi semiconduttori. I campioni realizzati per l'esperimento dal gruppo dell'ICFO (*Institut de Ciències Fotòniques*) erano quantum dots di solfuro di piombo drogati con diverse concentrazioni di antimONIO realizzati mediante tecniche colloidali. L'esperimento si è svolto sulla linea LISA di ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). L'esperimento è stato effettuato attraverso tecniche di fluorescenza con il campione mantenuto da un dito freddo alla temperatura di 80 K.

Si sono realizzate, con tecniche *ab-initio* strutturali basate su DFT, le configurazioni atomiche di 3 complessi distinti: due ottenuti dalla doppia sostituzione di un atomo di piombo con un atomo di antimONIO con conseguente formazione, per mantenere un bilanciamento locale in carica, di un interstiziale o di una vacanza e uno sbilanciato in carica caratterizzato dalla semplice sostituzione di un atomo di piombo con un antimONIO. Cammini fotoelettronici associati a tali complessi sono stati utilizzati solo per realizzare un fit degli spettri sperimentali mediante l'utilizzo del pacchetto di analisi UWXAFS dato che una analisi tradizionale dei segnali sperimentali è risultata infatti impossibile sia a causa della presenza di una fase di ossido sia a causa della complessità dei sistemi, dotati di scarsa simmetria e uno *spread* importante delle distanze di prima e seconda shell. Prima di procedere alla realizzazione del fit si è valutata separatamente la funzione ampiezza S_0^2 che ha permesso di poter valutare, per i vari campioni, il numero di primi vicini visti dai fotoelettroni dell'atomo centrale di antimONIO. Le distanze delle shell di zolfo e piombo ottenute dai fit, confrontate con quelle dei modelli calcolati con DFT, hanno rafforzato l'ipotesi della formazione di complessi bilanciati in carica mentre hanno escluso la possibilità del sostituzionale puro che prevedeva una distanza Sb-S molto più lunga rispetto a quella sperimentale.

Successivamente, nel tentativo di poter discriminare la formazione di uno dei due complessi si è proceduto a realizzare una analisi dinamica dei sistemi. Tale approccio, particolarmente utile per strutture complesse come quelle analizzate, prevede la simulazione dell'intero spettro EXAFS a partire dalla media di segnali ottenuti dall'insieme di configurazioni che costituiscono l'evoluzione temporale del sistema. Prima di applicarlo al caso dei complessi trattati si è realizzato uno studio sulla validità del metodo per un sistema noto come il solfuro di antimONIO PbS nella sua configurazione cristallina NaCl rocksalt nota in mineralogia come Galena. I risultati mostrano un notevolissimo accordo con i dati sperimentali ed esprimono tutta la validità e le potenzialità del metodo *ab-initio* utilizzato.

L'analisi dinamica è stata quindi applicata alle strutture teoriche più promettenti (quelle bilanciate in carica) ottenendo risultati indicativi di una inclusione dell'antimonio nella struttura galena con creazione di un interstiziale. Tale conclusione è stata ottenuta alla luce del confronto qualitativo tra le prime shell di zolfo (teori-

ca e sperimentale) ottenute dalle trasformate di Fourier del segnale EXAFS. Infatti un'analisi più completa, che sfruttasse il confronto diretto tra i segnali $\chi(k)$, non è stato possibile effettuarla a causa della presenza della fase ossidata e di un fattore globale di sfasamento determinato dalla valutazione del potenziale interstiziale da parte di FEFF. Il confronto tra trasformate però ha evidenziato una netta diminuzione dell'ampiezza associata al complesso con vacanza dovuta all'allargamento della shell visibile dalla funzione di distribuzione radiale di atomi di zolfo rispetto a quelli di antimonio. Questo indica chiaramente che la simulazione indica il complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{I}_{\text{S}}$ come il più probabile nel meccanismo di incorporazione dell'elemento in traccia.

Appendici

Appendice A

Metodi ab initio di simulazione strutturale

In questo breve capitolo si introdurranno in maniera non esaustiva le origini di alcuni metodi *ab-initio* utilizzati nell'analisi: alcuni di essi per simulare le configurazioni statiche di incorporazione e altri per simularne l'evoluzione temporale al fine di ottenere uno spettro XAFS completo di contributi di disordine dinamico e configurazionale. Tutti i metodi utilizzati sono contenuti all'interno del pacchetto VASP[2] (*Vienna Ab-initio Simulation Package*).

A.1 Metodi di simulazione strutturale Statica

Un approccio che sfrutta metodi *ab-initio* prevede la risoluzione di problemi a molti corpi che sfruttano metodologie computazionali e approssimazioni matematiche senza che alcun parametro interno sia da ricondurre a misure sperimentali.

Metodi di simulazione strutturale statica sono stati utilizzati per realizzare le stime di energia di formazione e le strutture cristalline dei complessi che si sono esposti nel capitolo di analisi. Tali valutazioni sfruttano uno schema di risoluzione del problema a molti elettroni in un cristallo a partire da una approssimazione di densità locale di spin all'interno della teoria DFT. La DFT (*Density Functional Theory*) è una teoria estremamente efficace per descrivere questi sistemi perché a differenza dei metodi classici della materia condensata, come quello di Hatree-Fock, in cui il sistema di N elettroni è descritto da $3N$ variabili essa permette una descrizione dello stesso in termini di densità elettronica $n(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \cdots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (\text{A.1})$$

che dipende da 3 variabili a prescindere dal numero di elettroni.

Hohenberg e Kohn dimostrarono, infatti, che tutte le proprietà (o osservabili) dello stato fondamentale di un sistema multielettronico non degenere sono descrivibili da funzionali della sola densità elettronica. Questo perché la relazione A.1 poteva essere utilizzata per ricavare la funzione d'onda relativa a un particolare stato energetico: ad esempio la densità dello stato fondamentale $\rho_0(\mathbf{r})$ si può calcolare la funzione d'onda dello stato fondamentale $\Psi_0 = \Psi_0[n_0]$. Di conseguenza ogni grandezza fisica

osservabile di stato fondamentale, come l'energia totale dello stato fondamentale E , si può esprimere come funzionale della $\rho(\mathbf{r})$

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0[\rho] | H | \Psi_0[\rho] \rangle \quad (\text{A.2})$$

dove H è l'hamiltoniana per un sistema a molti elettroni:

$$H = [T + V + U] = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\mathbf{r}_i) \sum_{i \leq j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \quad (\text{A.3})$$

La minimizzazione del funzionale dell'energia permette di ricavare la densità dello stato fondamentale e quindi anche tutti gli osservabili associati. Il maggior problema legato alla DFT consiste nel fatto che i funzionali esatti per le energie di scambio e correlazione sono ricavabili unicamente in relazione a un gas di elettroni liberi. Per riuscire a risolvere tali ostacoli si utilizzano delle approssimazioni: la più usata è la LDA (*Local Density Approximation* ovvero la approssimazione di densità locale) per la quale il funzionale è funzione della densità **locale** di energia di scambio/correlazione. Il pacchetto VASP permette, attraverso l'approssimazione di densità di spin locale (LSDA) che prevede una generalizzazione della LDA che include lo spin elettronico, di modificare delle posizioni atomiche per riuscire a minimizzare l'energia totale $E_{tot}(\rho)$. Nel caso di VASP l'energia totale del sistema viene espressa come:

$$E_{tot}(\rho) = T_S(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{Ne}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{NN} \quad (\text{A.4})$$

in cui E_{NN} è l'energia di repulsione coulombiana tra i nuclei, T_S l'energia cinetica degli elettroni (calcolata per un gas di particelle non interagenti), E_{ee} l'energia associata alla repulsione tra elettroni, E_{Ne} l'energia associata al potenziale attrattivo elettrone-nucleo e E_{xc} le energie di scambio e correlazione.

Nel prossimo paragrafo si affronterà come viene invece simulata la dinamica atomica dei sistemi creati in VASP per poter così utilizzare la successione di configurazioni statiche per riprodurre lo spettro EXAFS. L'approccio di MD (*Molecular Dynamics*) risulta, a differenza di quello che sfrutta la DFT, pesantemente approssimato: basti pensare che sfrutta equazioni del moto classiche.

A.2 Metodi di simulazione Dinamica

Lo stato di ogni atomo, in meccanica statistica, è definito dalla sua posizione e dalla sua velocità. Noto quindi il modello per il campo di forze, l'evoluzione del sistema si può descrivere usando l'equazione del moto derivante dalla seconda legge di Newton:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (\text{A.5})$$

dove il pedice indica la singola particella del sistema. Questo approccio dovrebbe garantire il calcolo delle proprietà statiche e dinamiche, ma applicato a un sistema a molti corpi non può essere risolto in maniera analitica. La forza dell'equazione A.5 si può esprimere a partire dal gradiente del potenziale agente sul singolo atomo $\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(r_{ij})$ quindi combinando le due equazioni otteniamo N equazioni differenziali di secondo grado che descrivono ognuna l'evoluzione della particella:

$$-\frac{dU}{d\mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}. \quad (\text{A.6})$$

Normalmente si assegnano le posizioni iniziali di un sistema cristallino a partire dai siti di equilibrio definiti dal modello di potenziale scelto. Le distribuzioni di velocità invece sono scelte generalmente in maniera aleatoria dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann a una data temperatura mantenendo però invariato la quantità di moto totale del sistema. Durante la simulazione la temperatura T è, a sua volta, ricalcolata dalla

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \left\langle \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle. \quad (\text{A.7})$$

Esistono numerosi algoritmi per risolvere numericamente le equazioni del moto appena presentate, i più usati sono l'algoritmo di Verlet e l'algoritmo di Leap frog. L'algoritmo di Verlet permette di valutare la nuova posizione per l'atomo senza utilizzare nel calcolo la velocità con una precisione che scala con $O(\Delta t^4)$.

Le proprietà termodinamiche del sistema possono essere valutate attraverso i risultati della simulazione MD usando l'ipotesi ergodica secondo cui la media su tutti i possibili stati del sistema nello spazio delle fasi è uguale alla media su un sufficiente arco di tempo. Gli ensembles sono definiti fissando determinate proprietà macroscopiche

1. l'ensemble microcanonico con energia, volume e numero di atomi fissati;
2. l'ensemble canonico con temperatura, volume e numero di atomi fissati;
3. l'ensemble gran canonico con temperatura, volume e potenziale chimico fissati.

A questi si aggiunge un quarto ensemble, quello isobaro-isotermo, molto popolare per le simulazioni di dinamica molecolare dotato di temperatura, pressione e numero di particelle fissati. La scelta di ensemble a temperatura costante necessitano ovviamente di algoritmi termostato come il termostato di Nose-Hoover o quello di Andersen.

Per simulazioni come questa, in cui si deve cercare di riprodurre il comportamento di un sistema cristallino dotato di una cella unitaria conosciuta con buona precisione a priori con il fine di estrarre segnali EXAFS a una determinata temperatura, si opta generalmente per un ensemble canonico. L'utilizzo infatti di un ensemble

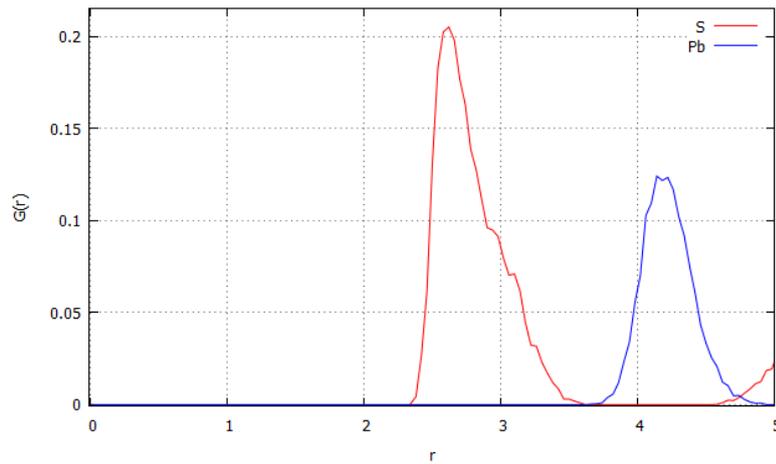


Figura A.1: $G(r)$ associata al complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^\bullet + \text{V}'_{\text{Pb}}$ relativa ad un atomo centrale di antimONIO.

isobaro-isotermico potrebbe sembrare utile ma la variazione dei parametri reticolari per mantenere costante la pressione potrebbero causare la generazione di artefatti nella simulazione EXAFS.

Il risultato della simulazione di dinamica molecolare sono le traiettorie atomiche. Dato che gli intervalli di tempo sono discreti l'evoluzione del sistema ci è presentata attraverso un insieme di istantanee ognuna delle quali rappresenta la configurazione atomica del sistema in un determinato istante. A partire da questa quindi è possibile calcolare una importante grandezza strutturale che servirà successivamente: la funzione di distribuzione radiale $g(r)$, definita come

$$g(r) = \lim_{dr \rightarrow 0} \frac{n(r)}{4\pi(N_{pair}/V)r^2 dr}, \quad (\text{A.8})$$

in cui $n(r)$ è il numero medio di atomi compresi tra un raggio di r e $r + dr$, N_{pair} e V sono il numero totale di atomi e il volume della supercella simulata.

Si noti che questa può essere direttamente confrontata (la prima shell almeno) con la trasformata di Fourier ottenuta dalla analisi EXAFS facendo attenzione che le differenze sono causate dallo sfasamento dello spazio k (dovuto alla definizione di E_0 e alla larghezza della finestra bassa banda associata alla funzione $\chi(k)$). In figura A.1 è riportata un esempio di $G(r)$ valutata per il complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^\bullet + \text{V}_{\text{Pb}}'$.

La funzione di distribuzione radiale può essere integrata su r per ottenere il numero di coordinazione in funzione della distanza attraverso la formula:

$$N(R) = 4\pi\rho \int_0^R g(r)r^2 dr. \quad (\text{A.9})$$

Appendice B

Ulteriori Analisi Statiche dei campioni Sb:PbS

In questa appendice si andranno a riportare i risultati dei fit per i campioni non trattati nelle analisi del capitolo 3. Questi verranno separati in base alla serie (tecnica) associata. Come si vedrà i risultati delle analisi denotano, per i campioni con concentrazione di antimonio drogante crescente, un peggioramento del segnale oltre la prima shell di antimonio-zolfo. Ciò è probabilmente dovuto, come anticipato, alla formazione di cluster polidispersi ossidati.

Si ricorda che le serie sono così composte:

- Serie 1 realizzata con il metodo classico di sintesi colloidale per PbS con l'aggiunta di un precursore Sb.
- Serie 2 realizzata allo stesso modo della prima ma con aggiunta di 100 μ di oleilammina.
- Serie 3 realizzata con la tecnica di *cation exchange*.

Tutte le analisi presentate sono state realizzate a partire dal modello statico per il complesso $2\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}$ e ottenute per un peso in k pari a 2. Le ampiezze S_0^2 associate alla shell Sb-S sono fissate dalla calibrazione realizzata nel capitolo 3.

Serie 1

In tabella B.1 sono rappresentate le distanze ottenute per il fit degli spettri sperimentali (figure B.1 e B.2) associati ai campioni al 4% e al 10% realizzati mediante l'utilizzo di due soli cammini di scattering.

Serie 2

La serie due risulta promettente quanto la prima ma in alcuni campioni, anche a bassa concentrazione di antimonio, presenta fasi ossidate non trascurabili. Nelle figure B.3, B.4, B.5, B.6 e B.7 sono mostrati i fit per i vari campioni analizzati mentre in tabella B.2 sono mostrati i risultati associati. In questo caso sono stati utilizzati i cammini di singolo scattering Sb-O, Sb-S e Sb-Pb per i campioni con concentrazioni fino al 2% mentre si sono utilizzati solo i primi due per gli altri.

Campione	Cammini	N	σ^2 (10^{-3})	Distanza _{teo.}	Distanza _{sper} (\AA)
Sb:PbS 4%	Sb-O	0.9 ± 0.2	1	1.97	1.991 ± 0.014
	Sb-S	2.6 ± 0.4	6	2.55	2.50 ± 0.01
Sb:PbS 10%	Sb-O	2.5 ± 0.6	4	1.97	1.98 ± 0.01
	Sb-S	1.0 ± 0.5	3	2.55	2.47 ± 0.01

Tabella B.1: Risultati dei fit per i campioni della serie 1 a 4% e 10%.

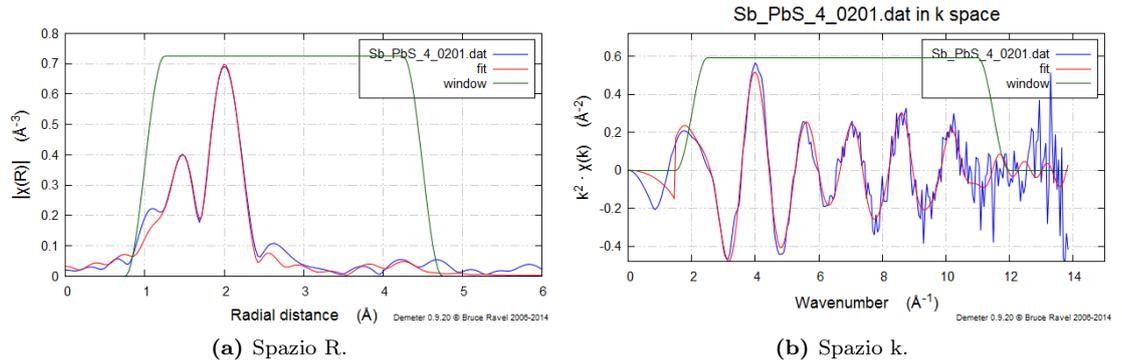
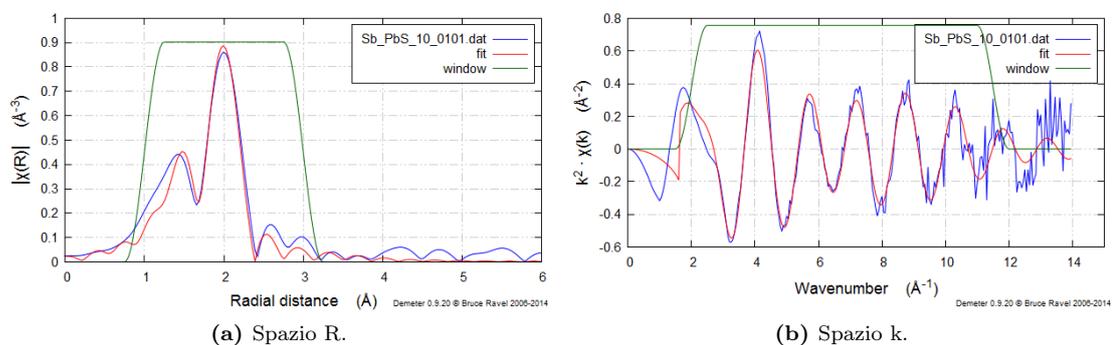


Figura B.1: Fit campione 4% serie 1.

Serie 3

La serie di campioni realizzata con il cation exchange risulta quella più ossidata tra tutte. Nelle figure B.3, B.4, B.5, B.6 e B.7 sono mostrati i fit per i vari campioni analizzati mentre in tabella B.2 sono mostrati i risultati associati. In questo caso sono stati utilizzati solamente cammini di singolo scattering associati alle shell Sb-O e Sb-S.

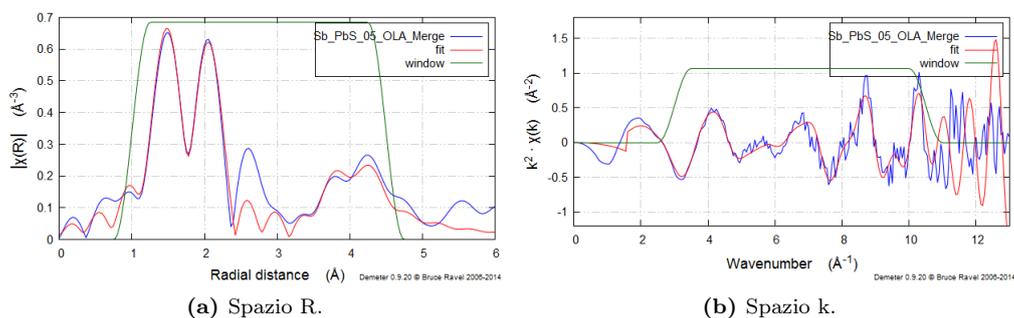


(a) Spazio R.

(b) Spazio k.

Figura B.2: Fit campione 10% serie 1.

Campione	Cammini	N	σ^2 (10^{-3})	Distanza _{teo.}	Distanza _{sper} (Å)
Sb:PbS 0.5%	Sb-O	0.53 ± 0.18	4	1.97	1.96 ± 0.02
	Sb-S	0.6 ± 0.3	1	2.55	2.51 ± 0.02
	Sb-Pb	2 ± 2	4	4.12-4.34	4.19 ± 0.03
Sb:PbS 1%	Sb-O	1.2 ± 0.8	2	1.97	1.98 ± 0.03
	Sb-S	1.6 ± 0.5	0.3	2.55	2.51 ± 0.02
	Sb-Pb	3 ± 4	2	4.12-4.34	4.21 ± 0.04
Sb:PbS 2%	Sb-O	0.9 ± 0.2	3	1.97	1.96 ± 0.01
	Sb-S	2.3 ± 0.4	4	2.55	2.51 ± 0.01
	Sb-Pb	1 ± 2	10	4.12-4.34	4.16 ± 0.04
Sb:PbS 4%	Sb-O	1.0 ± 0.4	1	1.97	1.98 ± 0.02
	Sb-S	2.3 ± 0.7	6	2.55	2.51 ± 0.02
Sb:PbS 10%	Sb-O	2.2 ± 0.3	2	1.97	1.96 ± 0.01
	Sb-S	1.91 ± 0.5	9	2.55	2.49 ± 0.01

Tabella B.2: Risultati dei fit per i campioni della serie 2 a 0.5%, 1%, 2%, 4% e 10%.

(a) Spazio R.

(b) Spazio k.

Figura B.3: Fit campione 0.5% serie 2.

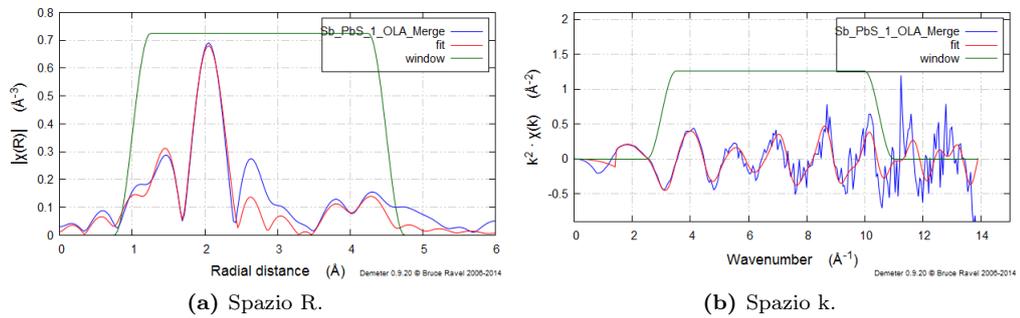


Figura B.4: Fit campione 1% serie 2.

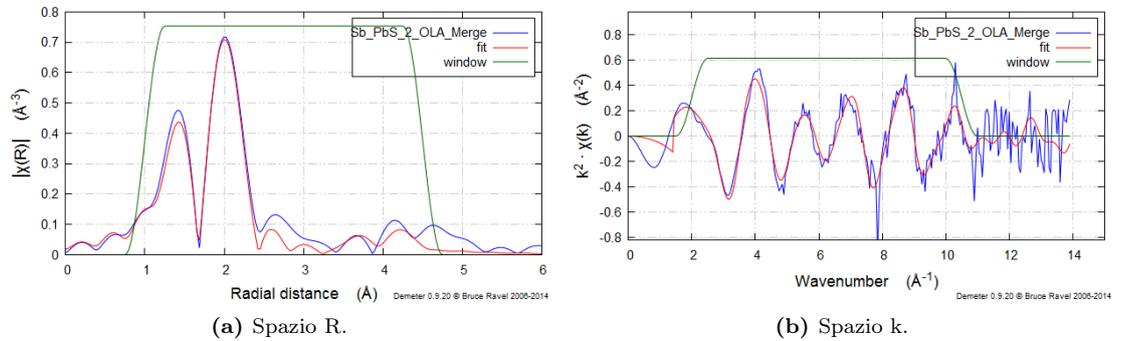


Figura B.5: Fit campione 2% serie 2.

Si nota che tutte le analisi evidenziano la presenza di una fase ossidata, rivelata dalla shell piú corta, e da una fase Sb-S che mostra invece l'effettiva incorporazione nella struttura matriciale dell'atomo di antimonio. La presenza di cluster polidispersi di antimonio ossidato tuttavia non rende analizzabile una eventuale shell Sb-Pb che avrebbe permesso di comprendere il tipo di incorporazione nel semiconduttore.

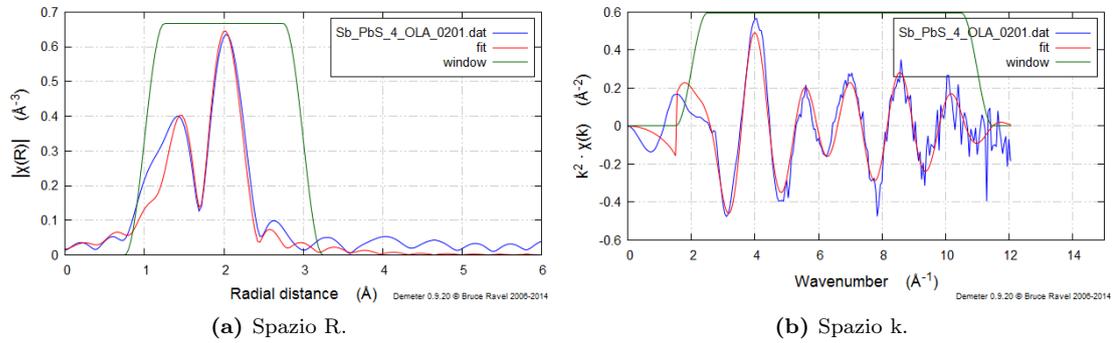


Figura B.6: Fit campione 4% serie 2.

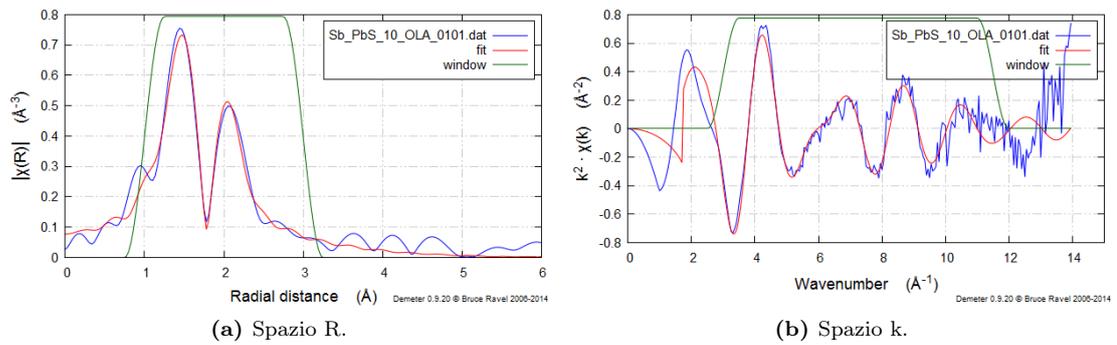


Figura B.7: Fit campione 10% serie 2.

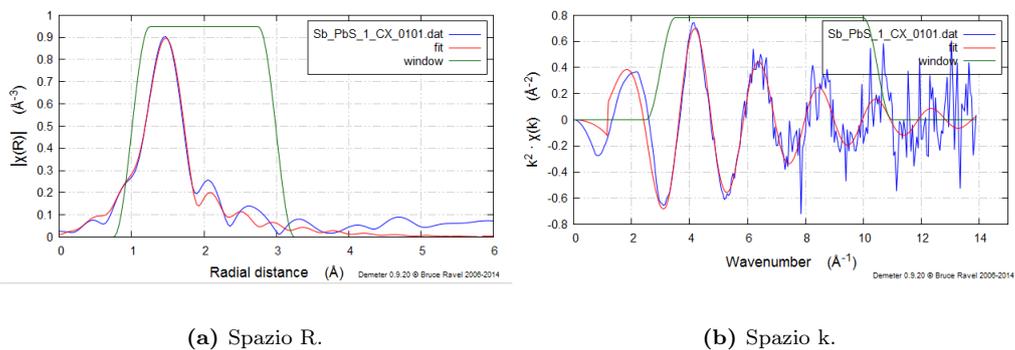


Figura B.8: Fit campione 1% serie 3.

Campione	Cammini	N	σ^2 (10^{-3})	Distanza $_{teo.}$	Distanza $_{sper}$ (\AA)
Sb:PbS 1%	Sb-O	3.6 ± 0.5	4	1.977	1.972 ± 0.005
Sb:PbS 4%	Sb-O	3 ± 0.9	4	1.97	1.97 ± 0.03
	Sb-S	0.2 ± 0.3	3	2.55	2.47 ± 0.04
Sb:PbS 10%	Sb-O	2.7 ± 0.2	4	1.97	1.985 ± 0.007
	Sb-S	0.9 ± 0.3	4	2.55	2.49 ± 0.01

Tabella B.3: Risultati dei fit per i campioni a 0.5%, 1% and 2%.

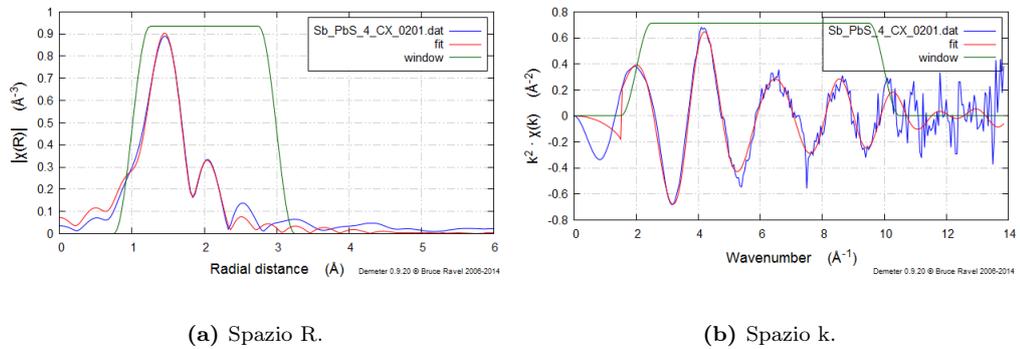


Figura B.9: Fit campione 4% serie 3.

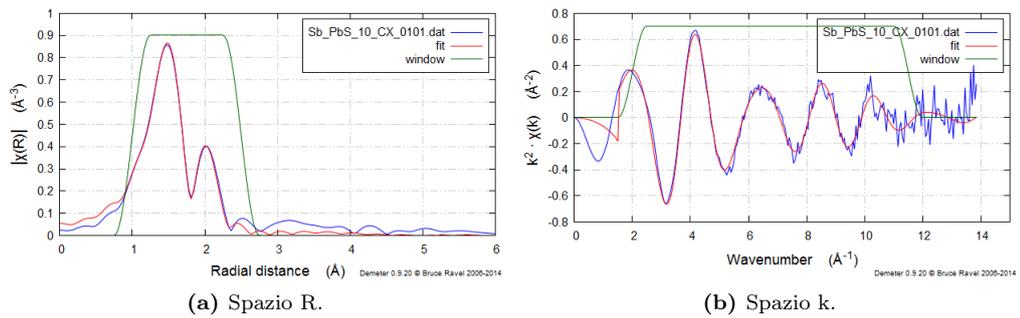


Figura B.10: Fit campione 10% serie 3.

Appendice C

Software analisi simulazioni dinamiche

In questo capitolo si illustrerà la suite di programmi che realizza, a partire dai file ottenuti dalla simulazione di dinamica molecolare, uno spettro EXAFS. Le simulazioni sono ottenute tramite il pacchetto VASP quindi inizialmente si introdurrà brevemente lo schema di funzionamento di questa parte di codice. Dato, inoltre, che il sistema sfrutta il pacchetto UWXAFS [13], si descriverà anche come la suite si interfaccia con tale sistema.

Lo schema di funzionamento complessivo che viene adottato nel processo di simulazione dello spettro EXAFS qui adottato è riportato in figura C.1.

La simulazione MD viene realizzata a partire da una struttura statica di minima energia, ottenuta a partire da stime basate su DFT, a una determinata temperatura. L'informazione, che contiene la forma e le dimensioni del reticolo di Bravais oltre che le posizioni iniziali degli atomi, è contenuta in un file di input chiamato *POSCAR*. Secondo l'approccio standard (evidenziato dalle indicazioni in fucsia nello schema) a partire da questa struttura iniziale si può creare un segnale EXAFS simulato che può essere adattato, mediante un'operazione di fit di alcuni parametri, ai dati sperimentali. Tale operazione tuttavia può rivelarsi non sempre fruttuosa a causa della complessità dei sistemi analizzati. Quello che si propone quindi è una simulazione complessiva dello spettro EXAFS con inclusi i termini di disordine termico e configurazionale; ciò però si può ottenere solamente andando a simulare l'agitazione termica del sistema.

Il Molecular Dynamics implementato nel codice VASP utilizza equazioni del moto classiche newtoniane per descrivere il moto degli atomi ma sfrutta la meccanica quantistica per ottenere l'entità dei potenziali. Infatti a partire dalla struttura stabile del sistema VASP valuta prima i potenziali interatomici legati sia agli atomi che ai nuclei e, in base a questi, produce accelerazioni che per intervalli di tempo brevi si possono considerare costanti. L'hamiltoniana del sistema, contenente i gradi di libertà degli elettroni e dei nuclei, ha una forma

$$H = \sum_{I=1}^N \frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} = \quad (C.1)$$
$$T_N + T_e + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{eN}(r, R),$$

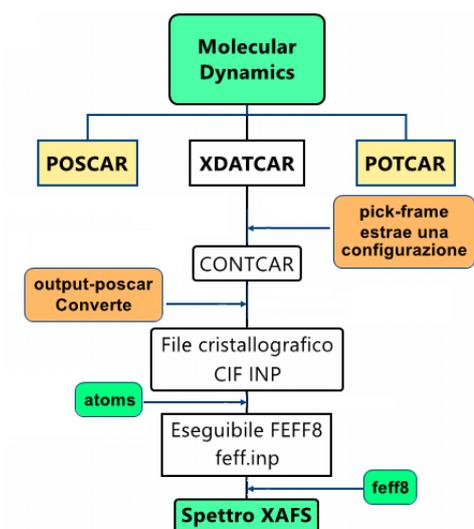


Figura C.2: Schema che mostra come, a partire dai file di output del molecular dynamics, i programmi della suite e quelli di FEFF generano lo spettro XAFS simulato.

2. realizzare un file cristallografico nei formati *.cif* e *.inp* (input per atoms);
3. creare, con l'aiuto del codice *atoms* e di modelli precompilati modificati, un file *feff.inp* (file di input per FEFF);
4. generare con FEFF un calcolo *ab-initio* del segnale EXAFS.

La suite comprende i codici (realizzati in C++): *pick-frame*, *output-poscar* e *xmuaver*. Lo schema di funzionamento di questi programmi viene mostrato in figura C.2.

Un ultimo passaggio prevede un programma che realizza la media di tutti i segnali EXAFS calcolati, ma non solo: per valutare il numero sufficiente di spettri mediati si è elaborato un criterio che a seconda del peso in k (kW) valuta un valore massimo di residuo tra una media di N e $N+1$ $\chi(k)$ simulati.

Simulazione spettri XAS

Il file *XDATCAR*, come si diceva in precedenza, è formato dallo storico, frame per frame, della simulazione. Esso va sempre accoppiato, per poter utilizzare la suite, dal file *POTCAR* contenente i potenziali per ciascuno atomo e dal file *POSCAR* contenente la geometria del reticolo.

```

unknown system
  Pb  S
  27  27
Direct
Konfig=          10
  0.16754837  0.17100049  0.14606363
  0.18395013  0.16684494  0.47877531
  0.16661613  0.19287600  0.81265159
  0.15342279  0.50839733  0.18380799
  0.16103653  0.48795218  0.49614080
  
```

```
0.15388820 0.52782961 0.83327590
...
```

I numeri che appaiono in terza riga, sotto la definizione delle specie atomiche, definiscono il numero totale di atomi appartenenti alla supercella; tale numero, durante la simulazione, rimane costante.

La riga cinque, a seconda del tipo di simulazione, rappresenta il numero di frame con cui si è campionata la simulazione: se vuota viene interpretata come uno step temporale di 2 fs, altrimenti il numero a destra di Konfig= indica il numero di step unitari di 2 fs. Il resto del file mostra invece i coefficienti n_i del reticolo di Bravais

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad (\text{C.5})$$

i cui vettori primitivi \mathbf{a}_i sono contenuti nel file *POSCAR*:

```
PbS ICSD:38293 Galena {VASPAtoms:27P
12.7224033600000
0.81649658 0.28867513 0.50000000
0.00000000 0.86602539 0.50000000
0.00000000 0.00000000 1.00000000
Pb S
27 27
Direct
0.1690943960934790 0.1684670584641565 0.1504202858732441
0.1847265374004357 0.1658119902373261 0.4793284813241931
0.1637666204694709 0.1940138366840664 0.8143883586869169
0.1566160775656045 0.5086052230619839 0.1841436540464722
0.1609055751364664 0.4860813633012823 0.4955095389958340
0.1530986391986385 0.5313618940867790 0.8281486387214154
...
-0.78489344E-03 0.12279759E-02 -0.24599017E-02
-0.36928282E-03 0.56787012E-03 -0.25014890E-03
0.15082633E-02 0.22412195E-03 -0.65178303E-03
-0.17228738E-02 -0.72084591E-03 -0.97193016E-03
...
```

La prima linea è un commento utilizzato per indicare il nome del sistema mentre la seconda racchiude il fattore di scala usato per i vettori del reticolo e le coordinate atomiche. Le tre linee seguenti definiscono invece la cella unitaria del sistema: ciascuna corrisponde ad un vettore del reticolo di Bravais. Le linee che seguono invece rappresentano rispettivamente le posizioni e le velocità (queste ultime svincolate dal fattore di scala ed espresse in Å/fs) dell'ultimo frame temporale simulato.

Il programma *pick-frame* permette di creare un file contenente i parametri reticolari assieme alla singola configurazione atomica. Tuttavia esso non è trattabile con il programma *atoms* che necessita, per funzionare, file cristallografici secondo lo standard CIF (*Crystallographic Information File*). Il formato CIF si compone in questa maniera nella sua forma più semplice:

```

data_
loop_
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 1'
_cell_length_a      12.7224
_cell_length_b      12.7224
_cell_length_c      12.7224
_cell_angle_alpha   60.0000
_cell_angle_beta    60.0000
_cell_angle_gamma   60.0000
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
Pb0001  Pb      0.166666670    0.166666670    0.166666670
Pb0002  Pb      0.166666670    0.166666670    0.500000000
Pb0003  Pb      0.166666670    0.166666670    0.833333330
Pb0004  Pb      0.166666670    0.500000000    0.166666670
Pb0005  Pb      0.166666670    0.500000000    0.500000000
...

```

Entro l'ambito `loop_` sono definiti i parametri reticolari della cella considerata e il gruppo spaziale considerato (secondo la notazione di Hermann-Maguin), mentre successivamente sono definiti i siti atomici ognuno associato ad un elemento e ad una etichetta. Il primo sito è impostato, dal programma `atoms`, come l'atomo centrale e in base a questo compila il file eseguibile da FEFF. Il codice che permette di creare questo file CIF è `output-poscar`.

FEFF

Una volta prodotto il file cristallografico associato alla singola configurazione si deve generare un file di input per FEFF in maniera che questo riesca a calcolare lo spettro teorico XAS. Tale operazione è compiuta da un file ausiliario chiamato `atoms` (già incluso nella suite UWXAFS). Particolarmente utile nell'utilizzo di questo tool è la possibilità di utilizzare, per generare il file input di FEFF, delle schede precompilate che permettono di impostare automaticamente i parametri desiderati durante la simulazione. L'utilizzo di tali schede si è rivelata particolarmente utile nella realizzazione di molti spettri EXAFS, ha permesso infatti di ridurre i tempi di calcolo dei potenziali limitando la loro valutazione alla sola prima configurazione.

Letto il file di input, FEFF realizza il calcolo dello spettro eseguendo sei moduli (figura C.3):

1. vengono valutati i potenziali di scattering o a partire (per default) dalla sovrapposizione delle densità atomiche nella approssimazione *muffin tin* (inclusendo le auto-energie di Hedin-Lundqvist/Quinn per gli stati eccitati) o attraverso un calcolo auto-consistente che sfrutta la stima della DOS e del livello di Fermi per un determinato cluster;
2. vengono calcolati gli sfasamenti dovuti allo scattering dei fotoelettroni e la sezione d'urto dei raggi X;

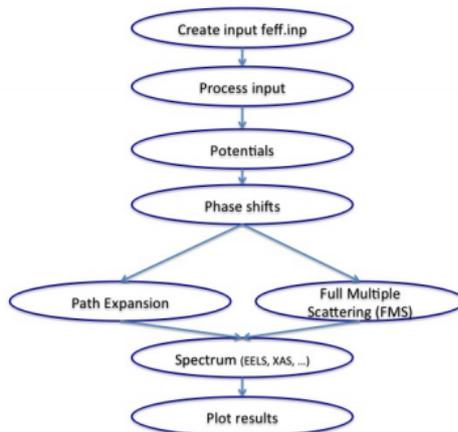


Figura C.3: Schema del flusso del programma FEFF.

3. vengono calcolati tutti i cammini possibili in regime *full multiple scattering* (solo per analisi XANES);
4. vengono ordinati e catalogati i cammini di MS (scartati quelli con ampiezza trascurabile);
5. vengono stimate le ampiezze di scattering;
6. vengono combinati i parametri dei cammini considerati per calcolare lo spettro XAFS totale.

Ognuno di questi sei passaggi può sfruttare differenti metodi ab-initio con differenti approcci e parametri. Attraverso parole chiave dette *Control Cards*, inserite nel file di input, è possibile influenzare i calcoli a proprio piacimento e a seconda delle proprie esigenze. Per capire però come esse agiscono si mostra qui di seguito come si compone solitamente un file input FEFF:

```

TITLE ...

* Pb L3 edge energy = 13035.0 eV
EDGE      L3
S02       1.0

*          pot      xsph  fms   paths  genfmt  ff2chi
CONTROL   1         1     0     1      1        1
PRINT     1         0     0     0      0        0

*** ixc=0 means to use Hedin-Lundqvist
*          ixc   [ Vr   Vi ]
EXCHANGE  0

RPATH     5.0
EXAFS     20
NLEG      4

*          r_scf  [ l_scf  n_scf  ca ]

```

```

*SCF          4.0

POTENTIALS
*   ipot   Z   element          l_scmt  l_fms   stoichiometry
      0    82   Pb              3       3       0.001
      1    82   Pb              3       3       27
      2    16   S               2       2       27

ATOMS
*   x           y           z   ipot   tag           distance
  0.00000    0.00000    0.00000  0   Pb0001    0.00000
  1.60460   -1.93139   -1.29835  2   S0010    2.82679
  1.62600    2.08062   -1.23371  2   S0013    2.91460
  1.67462   -0.17843    2.40011  2   S0008    2.93202
 -1.77070    1.95321    1.28788  2   S0002    2.93412
 -1.84840   -2.11058    1.15222  1   Pb0026    3.03294
 -1.83854   -0.17334   -2.40848  2   S0004    3.03497
  ...
END

```

I parametri della simulazione sono letti dal programma FEFF grazie alle *control cards* (in maiuscolo) che iniziano ogni riga, mentre le righe iniziate con un asterisco (*) rappresentano i commenti. Esistono numerosissime *control cards* [manuale], ma quelle che sono state utilizzate per l'analisi dati in questo elaborato sono tutte racchiuse nel file mostrato qui sopra. I modi con cui viene compilato il file input per FEFF da atoms possono essere modificati utilizzando opportune espressioni su linea di comando. Ad esempio, attraverso il comando

```
$atoms -r 8 -t feff8_exafs contcar.cif
```

si compila un file feff.inp che utilizza il modello precompilato *feff8_exafs* (come quello mostrato in precedenza) con un cluster di 8 Å massimi a partire dal file cristallografico contcar.cif. I modelli precompilati utilizzati durante l'analisi ricadevano o in questo, nelle varianti calcolo/non calcolo del potenziale, o in un modello che introduceva un atomo, a una distanza abbastanza grande da non alterare il conto dei potenziali, associato ad un potenziale inizializzato che però non si presentava nella lista dei siti atomici. L'assenza infatti di un potenziale definito nell'ambito POTENTIALS nella lista di ATOMS genera un errore e un successivo arresto del programma FEFF. Eseguito il programma FEFF si ottiene in uscita il file xmu.dat che contiene sia tutti i cammini simulati, utilizzati e elaborati per realizzare lo spettro EXAFS sia lo spettro di assorbimento $\mu(E)$ che lo stesso spettro XAFS. In figura C.4 e C.5 si mostrano i risultati in termini di spettro di assorbimento ed EXAFS.

Media

Il passo successivo alla generazione degli spettri XAS, ognuno associato alla singola configurazione, è quello di mediarli per ottenere uno spettro XAS completo anche del disordine termico. Per far ciò si è realizzato un programma che permette di valutare la media e inoltre di stimare il residuo tra la media di N e N+1 spettri. Da fonti in letteratura[8] si è considerata la migliore scelta per la funzione residuo quella

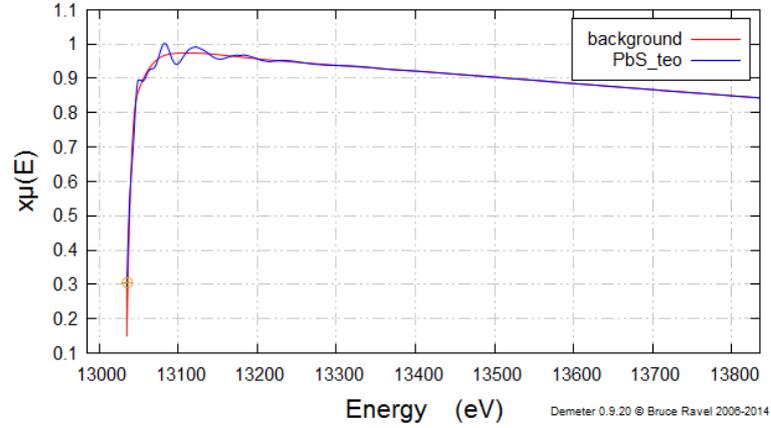


Figura C.4: Spettro di assorbimento simulato per galena ottenuto con FEFF. In rosso la μ_0 valutata mentre in blu la μ .

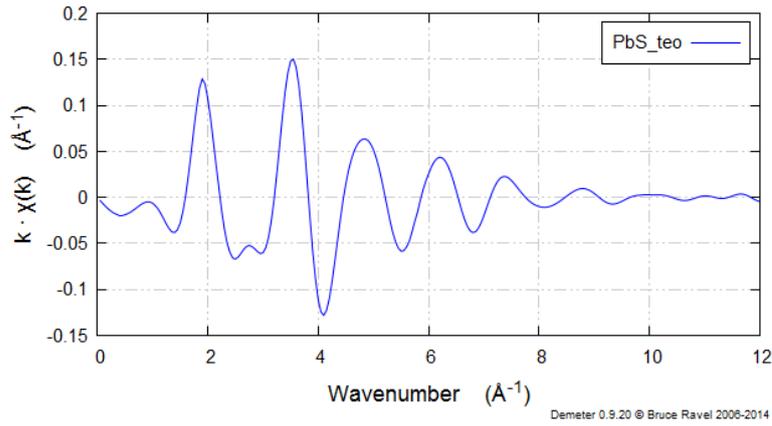


Figura C.5: Spettro EXAFS simulato per galena ottenuto con FEFF.

rappresentata da questa formula:

$$\xi = \sqrt{\sum_{k_i} \Theta^N(k_i) - \Theta^{N+1}(k_i)} \quad (\text{C.6})$$

in cui $\Theta^N(k_i)$ rappresenta, appunto, la media su N spettri del singolo valore di k. È necessario però introdurre un criterio di convergenza associato al residuo perchè, come si riferisce nel paragrafo 3.4.1, fermare la simulazione quando il residuo diviene trascurabile risulta particolarmente utile per ridurre i tempi e per capire quante configurazioni sono necessarie per simulare completamente lo spettro EXAFS. In questo caso si è adottato un criterio valutato stimando la ξ per due spettri EXAFS sperimentali. Dato che risulta pleonastico ottenere una convergenza degli spettri inferiore a tale valore visto che non sarebbe apprezzabile sperimentalmente, si esige

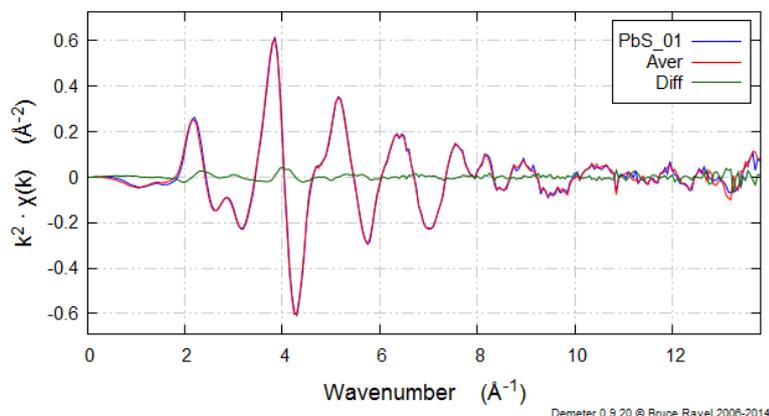


Figura C.6: In verde la differenza tra due spettri EXAFS (in blu e rosso) ottenuti per la galena.

che il residuo ottenuto tra la media di N e $N+1$ spettri (dotati dello stesso range in k di quello sperimentale) sia inferiore.

Per ottenere il fattore di convergenza sperimentale (che si indicherà da ora in poi con η) si è valutata la funzione ξ per due spettri sperimentali. In figura C.6 viene mostrata la differenza tra uno spettro e la sua media con un'altro. Per utilizzare un segnale EXAFS che permettesse una buona risoluzione intorno a $k=10 \text{ \AA}^{-1}$ si è utilizzato un peso $kW=2$, non si è usato un $kW=3$ sia perchè avrebbe implicato un segnale più rumoroso come si può vedere anche in tabella C.1 dove sono riportati i risultati del criterio di convergenza per la galena per vari pesi, sia perchè il confronto tra segnali sperimentale/teorico è sempre stato valutato in questo peso.

I residui così ottenuti sono mostrati in figura C.7 per il complesso galena PbS in funzione del numero di spettri mediati. Dato che la funzione non risulta monotona decrescente ma oscilla attorno a un termine esponenziale, si è imposto il blocco della media nel caso in cui il valore di ξ risulti essere un terzo di η . Si nota che la media, per questo caso, risulta convergente per il criterio già con poco più di 75 spettri per un tempo complessivo di circa 1.5 ps.

	kW	η
Galena PbS	0	0.01
	1	0.04
	2	0.2
	3	2

Tabella C.1: Tabella che mostra come varia il rumore (valutato con η al variare del peso in k).

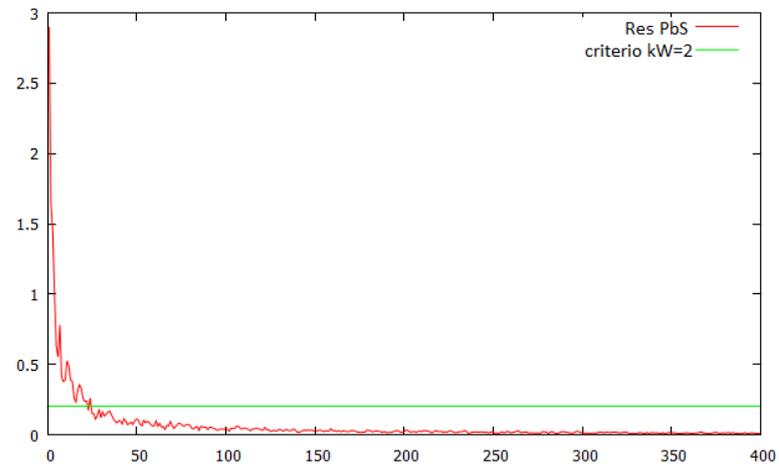


Figura C.7: In rosso il residuo $\xi(N)$ tra media di N e $N+1$ spettri per il complesso galena PbS e in verde il criterio di convergenza sperimentale.

Bibliografia

- [1] URL: http://www.ixasportal.net/ixas/images/ixas_mat/lecture_1.pdf (cit. a p. 43).
- [2] URL: <https://www.vasp.at/> (cit. alle pp. 35, 65).
- [3] JL Allain et al. “Extended x-ray-absorption fine-structure study of the local atomic structure in As+ heavily implanted silicon”. In: *Physical Review B* 46.15 (1992), p. 9434 (cit. alle pp. 28, 29).
- [4] Federico Boscherini. “Dopants”. In: *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors* (nov. 2014), pp. 77–97. ISSN: 1556-1534. DOI: [10.1007/978-3-662-44362-0_4](https://doi.org/10.1007/978-3-662-44362-0_4). URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-44362-0_4 (cit. a p. 26).
- [5] Francesco d’Acapito et al. “Depth resolved study of impurity sites in low energy ion implanted As in Si”. In: *Journal of Applied Physics* 102.4 (2007), p. 043524 (cit. a p. 29).
- [6] F d’Acapito et al. “Lead incorporation mechanism in LiF crystals”. In: *Applied Physics Letters* 102.8 (2013), p. 081107 (cit. alle pp. 32, 43).
- [7] F. d’Acapito et al. *X-ray absorption spectroscopy: the italian beamline GILDA*. Rapp. tecn. Research Infrastructures, 2014 (cit. a p. 19).
- [8] Paola D’Angelo et al. “Integrated experimental and theoretical approach for the structural characterization of Hg²⁺ aqueous solutions”. In: *The Journal of chemical physics* 128.8 (2008), p. 084502 (cit. alle pp. 52, 81).
- [9] A Erbil et al. “Lattice distortions for arsenic in single-crystal silicon”. In: *Physical Review B* 34.2 (1986), p. 1392 (cit. a p. 28).
- [10] Paolo Fornasini. “Introduction to X-Ray Absorption Spectroscopy”. In: *Synchrotron Radiation*. Springer, 2015, pp. 181–211 (cit. a p. 2).
- [11] Hugo Fricke. “The K-characteristic absorption frequencies for the chemical elements magnesium to chromium”. In: *Physical Review* 16.3 (1920), p. 202 (cit. a p. 4).
- [12] Margaret A Hines e Gregory D Scholes. “Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution”. In: *Advanced Materials* 15.21 (2003), pp. 1844–1849 (cit. a p. 40).
- [13] <http://depts.washington.edu/uwxafs/> (cit. alle pp. 42, 75).
- [14] Tang Jiang. “Materials Engineering for Stable and Efficient PbS Colloidal Quantum Dot Photovoltaics”. Tesi di dott. University of Toronto, 2011 (cit. a p. 38).

- [15] Aleksandrs Kalinko. “Interpretation of x-ray absorption spectra using molecular dynamics simulations”. Tesi di dott. University of Latvia, 2011 (cit. a p. 76).
- [16] FA Kröger e HJ Vink. “Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids”. In: *Solid state physics* 3 (1956), pp. 307–435 (cit. a p. 29).
- [17] A Lietoila, JF Gibbons e TW Sigmon. “The solid solubility and thermal behavior of metastable concentrations of As in Si”. In: *Applied Physics Letters* 36.9 (1980), pp. 765–768 (cit. a p. 28).
- [18] O Madelung. *Semiconductors: Data Handbook. 2004* (cit. alle pp. 36, 37).
- [19] CBea Murray, David J Norris e Mounji G Bawendi. “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites”. In: *Journal of the American Chemical Society* 115.19 (1993), pp. 8706–8715 (cit. a p. 37).
- [20] Matthew Newville. *Fundamentals of XAFS*. Consortium for Advanced Radiation Sources. University of Chicago, Chicago, IL, lug. 2004 (cit. alle pp. 41, 42).
- [21] KC Pandey et al. “Annealing of heavily arsenic-doped silicon: electrical deactivation and a new defect complex”. In: *Physical review letters* 61.11 (1988), p. 1282 (cit. a p. 28).
- [22] Edward H Sargent. “Colloidal quantum dot solar cells”. In: *Nature photonics* 6.3 (2012), pp. 133–135 (cit. a p. 36).
- [23] Dale E Sayers, Edward A Stern e Farrel W Lytle. “New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-rayabsorption fine structure”. In: *Physical Review Letters* 27.18 (1971), p. 1204 (cit. a p. 5).
- [24] S Schuppler et al. “Identifying and quantifying point defects in semiconductors using x-ray-absorption spectroscopy: Si-doped GaAs”. In: *Physical Review B* 51.16 (1995), p. 10527 (cit. alle pp. 29, 30).
- [25] YL Soo et al. “Local structures and concentration dependence of magnetic properties in Cr-and Mn-doped amorphous silicon ferromagnetic thin films”. In: *Physical Review B* 81.10 (2010), p. 104104 (cit. a p. 31).
- [26] Y Takeda et al. “Lowest limit for detection of impurity concentration in semiconductors by fluorescence XAFS: resonant Raman scattering and angle dependence”. In: *Journal of synchrotron radiation* 12.4 (2005), pp. 494–498 (cit. a p. 27).
- [27] F Vila et al. “Dynamic structure in supported Pt nanoclusters: Real-time density functional theory and x-ray spectroscopy simulations”. In: *Physical Review B* 78.12 (2008), p. 121404 (cit. alle pp. 32, 52).
- [28] Younan Xia et al. “One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications”. In: *Advanced materials* 15.5 (2003), pp. 353–389 (cit. a p. 37).
- [29] AD Yoffe. “Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems”. In: *Advances in Physics* 51.2 (2002), pp. 799–890 (cit. a p. 36).