



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA “TOR VERGATA”
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI
CORSO DI LAUREA IN FISICA (VECCHIO ORDINAMENTO)

TESI DI LAUREA

**Studio di specchi multistrato
Molibdeno/Silicio per mezzo di
spettroscopia d'assorbimento di
raggi-X ed onda stazionaria**

Candidato: MAURO ROVEZZI

Relatore: Prof. I. DAVOLI

Correlatore: Dott. F. D'ACAPITO

ANNO ACCADEMICO 2003/2004

Copyright ©2003-2005 Mauro Rovezzi.

Questo lavoro è distribuito sotto licenza Creative Commons Attribuzione-NonCommerciale-StessaLicenza 2.0 Italia. Per vedere una copia della licenza,

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/it/deed.it>

o inviare una lettera alla Creative Commons, 559 Nathan Abbott Way, Stanford, California 94305, USA.

Questo documento è disponibile su <http://rovezzi.it/mauro/thesis/> o richiedendolo a laluvedda@gmail.com

Pubblicazione: Roma, aprile 2005.

Realizzato con L^AT_EX 2_ε.

Stampato in proprio.

Distribuzione gratuita.

AD ANTONIO E NAZARIA

Grazie!

Questo lavoro è il frutto di un'esperienza di Ricerca come un'esperienza di Vita. Nel corso dei mesi ho avuto l'opportunità di conoscere molte persone che mi hanno aiutato ad affrontare le difficoltà della ricerca e quelle di tutti i giorni. Per questo vorrei dedicare loro questa pagina che esprime i miei più sinceri ringraziamenti.

Il Prof. Ivan Davoli, che mi ha sempre sostenuto ed incoraggiato per questo tipo di esperienza. A lui devo non solo il supporto scientifico, ma anche il supporto umano di una persona che ha sempre saputo darmi buoni “consigli di vita”.

Francesco D'Acapito, che mi ha seguito passo dopo passo nella ricerca, insegnandomi l'arte della spettroscopia EXAFS.

Il Prof. Settimio Mobilio, responsabile della *beamline* GILDA, per avermi dato la possibilità di svolgere la tesi in un ambiente internazionale di elevato livello scientifico.

Alessandro Patelli, per aver prodotto i campioni oggetto di questo studio e per essere stato un ottimo collega di ricerca.

Chiara Maurizio, Fabrizio Bardelli, Delia Puzzovio, per le piacevoli conversazioni ed i consigli datemi.

I tecnici: Vinicio Tullio, Vittorio Sciarra, Fabrizio Lamanna, Fabio D'Anca, per la disponibilità e l'assistenza durante la ricerca.

Per tutto il resto: Maylis De Lataulade, Aniello Rovezzi, Matteo Martini, Emanuela García Condoluci, Marco Continenza, Nicola De Simone, Maria Botticchio, Giovanni Porcu, Marco Pirra, Giorgio Ricci Maccarini, Giulia Magrì, la compagine della RULP.

Prefazione

Questa tesi è il frutto di un lavoro di ricerca durato **venti mesi**, da Ottobre 2003 a Maggio 2005, presso la *facility* di luce di sincrotrone italiana *General purpose Italian beamLine for Diffraction and Absorption* (GILDA) al sincrotrone *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) di Grenoble (Francia). Per finanziare i miei studi all'estero ho usufruito di due borse di studio. La prima nell'ambito del progetto ERASMUS tra l'Università di Roma "Tor Vergata" e l'Università Joseph Fourier di Grenoble della durata di 10 mesi; la seconda dell'Istituto Nazionale di Fisica della Materia (INFN) della durata di 6 mesi.

Il lavoro di tesi si inserisce in un filone di ricerca che nasce dalla collaborazione tra i Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) e la linea GILDA. Infatti, i campioni oggetto di studio sono stati prodotti nell'ambito del progetto ARCHIMEDE (LNL-INFN) e studiati con spettroscopia d'assorbimento di raggi-X nell'ambito dei progetti (*proposal*) presentati dal gruppo di Valentino Rigato (LNL) e Francesco D'Acapito (GILDA), identificati con il nome di RIGA-336 e RIGA-632, nonché di sessioni *In House Research* (IHR) condotte dal sottoscritto. Quindi, il mio lavoro costituisce una parte integrante di questa ricerca e non può essere isolato da quello svolto dai collaboratori a questo progetto, in particolare dal lavoro di Alessandro Patelli (LNL) con cui ho condiviso la raccolta dati sulla *beamline* e che ha scritto parte del *software* utilizzato.

Lessico e notazioni La lingua ufficiale della ricerca scientifica è l'inglese quindi molti termini non sono tradotti letteralmente ma indicati in corsivo (*example*) perché di uso comune tra scienziati di nazionalità italiana. Tradurli implicherebbe una confusione di terminologia. Inoltre, ho cercato di mantenere una notazione coerente per quanto riguarda richiami a nomi di *software* (ESEMPIO) e nomi di *files* (esempio).

Struttura La filosofia seguita nella stesura di questa tesi è duplice: in primo luogo, di pesare in egual misura (50%/50%) la parte teorico-compilativa e la parte sperimentale-produttiva; in secondo luogo, di sintetizzare i contenuti in circa 100 pp.

M.R.

Indice

Grazie!	v
Prefazione	vii
Introduzione	xvii
1 Gli specchi multistrato Mo/Si	1
1.1 Teoria	1
1.1.1 Principi di diffrazione di raggi X	1
1.1.2 Principi di funzionamento di ottiche multistrato	3
1.1.3 Deviazione da un multistrato ideale	4
1.2 Tecniche di deposizione	6
1.2.1 Sputtering	6
1.2.2 Apparato di deposizione per multistrati Mo/Si	9
1.3 Caratterizzazioni	10
1.3.1 Trattamento termico	10
1.3.2 Deposizione con assistenza ionica	10
1.3.3 Tecniche di diffrazione da raggi-X	10
Bibliografia	15
2 XAFS: X-ray Absorption Fine Structure	17
2.1 Teoria	17
2.1.1 Derivazione euristica dell'equazione EXAFS	17
2.1.2 Scattering multiplo	21
2.2 Tecniche sperimentali standard	22
2.2.1 Trasmissione	22
2.2.2 Fluorescenza	23
2.2.3 Elettroni	24
Bibliografia	26

3	XSW: X-ray Standing Wave	27
3.1	Teoria	27
3.1.1	Riflessione da un sistema multistrato	28
3.1.2	Intensità del campo	30
3.2	Metodo sperimentale	32
3.2.1	Metodo standard	32
3.2.2	Metodo GILDA	34
	Bibliografia	36
4	Analisi dati XAFS con iFEFFIT	37
4.1	Trasformata di Fourier XAFS	37
4.2	Isolamento del segnale XAFS	39
4.2.1	Normalizzazione	40
4.2.2	Determinazione di $\mu_0(E)$	40
4.3	Creazione dei cammini teorici: FEFF	42
4.3.1	Scelta dei cammini	42
4.4	Fit del modello teorico con i dati: FEFFIT	42
4.5	Analisi degli errori	43
4.5.1	Errori statistici	44
4.5.2	Il fattore \mathcal{R} -factor	45
4.5.3	Procedura per la diffusione dei risultati	46
	Bibliografia	48
5	Parte sperimentale	49
5.1	Luce di sincrotrone	49
5.1.1	Caratteristiche di ESRF	49
5.2	La linea GILDA	51
5.2.1	Sistema ottico	51
5.2.2	Sistema sperimentale	53
5.3	Raccolta dati	55
5.3.1	Campioni	55
5.3.2	Tecniche	55
	Bibliografia	59
6	Analisi XAFS di multistrati Mo/Si	61
6.1	Composti modello	61
6.1.1	Mo metallico	62
6.1.2	Siliciuro di Mo	64
6.1.3	Ossido di Mo	67
6.2	Modello a due fasi ($Mo/MoSi_2$)	69

6.2.1	Il problema della correlazione tra le variabili	70
6.2.2	U016 - assistenza ionica	72
6.3	Dipendenza dalla temperatura	72
6.4	Simulazioni degli spettri XSW	73
6.4.1	Confronto tra simulazioni e dati sperimentali	76
6.4.2	Differenze tra massimi e minimi	79
6.5	Riduzione del parametro d'ampiezza	81
6.5.1	Dipendenza dal pre/post-soglia	83
6.5.2	Simulazione di autoassorbimento da strato spesso di Mo	83
6.5.3	TEY: Correzione di ampiezza per <i>film</i> sottili	86
6.5.4	Analisi XANES qualitativa	87
6.5.5	Modello a tre fasi ($Mo/MoSi_2/MoO_3$)	91
6.5.6	<i>Nanocluster</i> di Mo	93
	Bibliografia	95
7	Conclusioni	97
	Indice analitico	99

Elenco delle figure

1.1	Riflessione e rifrazione di raggi-x all'interfaccia	2
1.2	Fattori di scattering per Si e Mo	2
1.3	Riflessione da un sistema multistrato.	4
1.4	Costruzioni geometrica ideale di un multistrato.	5
1.5	Interfacce di un multistrato reale	5
1.6	Rugosità in un multistrato	6
1.7	Apparato per <i>diode sputtering</i>	7
1.8	Specie prodotte dall'incidenza di un fascio ionico energetico	8
1.9	Schema dell'apparato di deposizione	9
1.10	Spettri XRR per campioni Mo/Si	12
1.11	Analisi dei <i>pattern</i> di diffrazione	13
2.1	XAFS prodotta come interferenza di onde	19
2.2	XAFS raccolta in trasmissione	22
2.3	XAFS raccolta in fluorescenza	24
2.4	XAFS raccolta in elettroni	24
3.1	Campo di interferenza in un cristallo	28
3.2	Riflessione di raggi-x da un multistrato	29
3.3	Riflettività e fluorescenza in funzione dell'angolo di incidenza.	33
3.4	Estrazione della fluorescenza da uno spettro XSW.	35
4.1	Schema procedura di analisi dati XAFS	38
4.2	Procedura di normalizzazione	40
4.3	Rimozione <i>background</i> con AUTOBK	41
4.4	Estrazione di $\chi(k)$ con AUTOBK	41
4.5	Esempi di cammini prodotti da FEFF6L	43
4.6	Ampiezza di scattering in funzione della geometria dei cammini	43
5.1	ESRF	50
5.2	Schema della <i>beamline</i> GILDA	52

5.3	Schema ottico di GILDA	52
5.4	Schema del monocromatore a due cristalli	54
5.5	Foto del monocromatore GILDA	54
5.6	<i>Hutch</i> per esperimenti d'assorbimento GILDA	54
5.7	Spettri raccolti in fluorescenza	57
5.8	Spettri raccolti in TEY	57
5.9	Spettri di fluorescenza raccolti con tecnica SW	58
6.1	Rimozione del <i>background</i> di Mo_{met}	63
6.2	<i>Fit</i> di Mo_{met} composto modello	64
6.3	Rimozione del <i>background</i> di $MoSi_2$ composto modello	65
6.4	<i>Fit</i> di $MoSi_2$ composto modello	66
6.5	Rimozione <i>background</i> di MoO_3	68
6.6	<i>Fit</i> di MoO_3 composto modello	69
6.7	<i>Fit</i> di U016 (sw minimo)	72
6.8	<i>Fit</i> di U016 (sw massimo)	73
6.9	Grafico della fase $Mo_{metallico}$	74
6.10	Grafico della variabile di ampiezza	74
6.11	Campo elettrico in un multistrato Mo/Si di 10 periodi	75
6.12	Multistrato modellizzato con quattro <i>layer</i>	76
6.13	Fluorescenza di uno strato spesso di Mo calcolata con SIMPY	77
6.14	Fluorescenza e riflettività simulate da SIMPY (N=10)	78
6.15	Fluorescenza e riflettività simulate da SIMPY (N=40)	78
6.16	Confronto tra esperimenti e simulazioni: x_{mo}	79
6.17	Confronto tra esperimenti e simulazioni: amp	80
6.18	Differenze max/min al variare dello spessore dell'intefaccia	82
6.19	Criterio di ottimizzazione pre/post-soglia	83
6.20	Parametro amp in funzione dello spessore di un <i>monolayer</i> di Mo	85
6.21	Schema per il calcolo della correzione TEY	87
6.22	Risultato correzione TEY	88
6.23	Analisi XANES qualitativa	90
6.24	<i>Fit</i> di U004 con modello a tre fasi	92
6.25	Dodicaedro rombico bcc	93
6.26	<i>Pattern</i> di diffrazione dei campioni trattati termicamente	94

Elenco delle tabelle

5.1	Parametri di ESRF	50
5.2	Caratteristiche GILDA	51
5.3	Struttura multistrato Mo/Si	55
5.4	Campioni Mo/Si con 40 periodi.	56
5.5	Campioni Mo/Si con 10 periodi.	56
5.6	Riassunto campioni e tecniche usati.	56
6.1	Cammini teorici per fit di Mo_{met}	63
6.2	Risultati fit Mo metallico	64
6.3	Cammini teorici per fit di $MoSi_2$	66
6.4	Risultati fit $MoSi_2$	66
6.5	Cammini teorici per fit di MoO_3 .	70
6.6	DWF usati nei fit	71
6.7	Correzione del parametro di cella (sw minimo)	71
6.8	Correzione del parametro di cella (sw massimo)	71
6.9	Fit di U016 (sw minimo).	72
6.10	Fit di U016 (sw massimo)	72
6.11	Dipendenza dalla temperatura: risultati analisi dati	73
6.12	Spessori interfacce dall'analisi XRR	78
6.13	Valori del parametro di ampiezza amp	86
6.14	Parametri per fit di U004 con modello a 3 fasi	91
6.15	Fit di U004 con modello a 3 fasi.	91

Introduzione

Lo studio di strutture multistrato ha guadagnato nell'ultimo decennio un crescente interesse scientifico per il vasto campo di applicazioni avanzate e parzialmente inesplorate. Nel campo dell'ottica dell'estremo ultravioletto (EUV) e dei raggi-X soffici (*soft x-ray*) queste strutture multistrato permettono di ottenere specchi ad incidenza normale nell'intervallo di lunghezze d'onda da 2.4 a 30 nm, rilevanti per applicazioni in biologia, microscopia, litografia ed astrofisica. L'alta riflettività raggiunta (60-80%) è il risultato della somma costruttiva della riflessione della radiazione ad ogni interfaccia. Per questo motivo, delle interfacce nette, ultra sottili e prive di interdiffusioni sono necessarie per l'ottimizzazione della riflettività.

Il sistema più studiato di specchi multistrato è sicuramente quello caratterizzato da strati di Molibdeno e Silicio, particolarmente indicato per riflettere la radiazione intorno ai 13 nm. Specchi di questo tipo sono montati su telescopi spaziali per lo studio della corona solare e per la litografia proiettiva di prossima generazione.

Questi specchi sono prodotti per deposizione tramite tecniche di *sputtering* e raggiungono una riflettività ad incidenza normale del 68-69%, con una rugosità alle interfacce di 0.3 nm e strati di interdiffusione dell'ordine di 1.0 nm. Di norma la caratterizzazione di queste interfacce è fatta tramite tecniche di riflessione di raggi-X (XRR) ed analisi TEM ad alta risoluzione, ma a causa dell'estrema sottigliezza delle interfacce è realmente difficile ottenere delle informazioni locali sulla nano-struttura. Questo limita la comprensione della natura delle interfacce ed impedisce ulteriori ottimizzazioni del multistrato, soprattutto se la lunghezza d'onda di lavoro è inferiore a 10 nm.

Lo scopo dello studio proposto è di avere un'informazione locale sulle interfacce del multistrato. Una tecnica di indagine altamente adatta a questo scopo è la spettroscopia d'assorbimento di raggi-X (XAFS). In particolare, la XAFS è la modulazione della probabilità di assorbimento di raggi-X da parte di un atomo ed è sensibile allo stato di ossidazione, alla coordinazione chimica, alle distanze di legame, al numero di coordinazione ed alle specie di atomi immediatamente distanti all'elemento scelto.

Sperimentalmente le misure XAFS sono abbastanza dirette, una volta che si ha a disposizione una sorgente molto intensa di raggi-X (luce di sincrotrone). Una tecnica standard, in trasmissione, è quella di misurare i raggi-X prima e dopo il campione in esame tramite camere di ionizzazione. Una seconda tecnica, in fluorescenza, consiste nella raccolta dei fotoni di fluo-

rescenza emessi dall'atomo assorbitore, tramite un rivelatore a stato solido. Un'ultima tecnica standard, invece, ottiene le informazioni strutturali XAFS tramite la raccolta degli elettroni totali emessi.

Il problema delle tecniche standard consiste in un'informazione di tipo *bulk* mediata su tutto il campione. Per rendere la XAFS una tecnica sensibile alla superficie (i primi 100 nm circa) e risolta in profondità, è stata sviluppata una tecnica che assiste la prima inducendo un campo di interferenza nel multistrato, ossia un'onda stazionaria (XSW).

Queste particolari condizioni si realizzano facendo incidere il fascio di raggi-X con angoli radenti (circa 0.30°) sul campione, ossia in condizioni di riflessione di Bragg. L'onda stazionaria generata può essere quindi spostata all'interno del multistrato in modo che il segnale di fluorescenza da essa generato - proporzionale all'integrale del campo elettrico - dipenda dal tipo di strato sondato. In questo modo si realizza una tecnica che discrimina tra le interfacce e gli strati di Mo/Si.

Una volta raccolti gli spettri sperimentali, si procede all'analisi dati XAFS. Questo tipo di analisi è alquanto complicata e deve essere eseguita con dei *software* scritti appositamente, i quali si basano sulla creazione di modelli teorici accurati e sul confronto con i dati sperimentali tramite filtraggio in trasformata di Fourier. In questo studio vengono utilizzati diversi programmi raggruppati sotto il nome di iFEFFIT.

Gli esperimenti sono stati eseguiti presso la *beamline* GILDA al sincrotrone ESRF su campioni forniti dai laboratori LNL-INFN. I multistrati sono composti da 10 bi-strati [Si(42\AA)/Mo(28\AA)] su substrato di α -Si e ricoperti di SiO_2 (15\AA). Inoltre i campioni sono sottoposti a trattamento termico in vuoto fino a 600°C e caratterizzati con tecniche di riflessione e diffrazione di raggi-X (XRR e XRD). L'energia di lavoro è la soglia K-Mo a 20 KeV.

Infine si esegue l'analisi dati che mostra la presenza di siliciuri alle interfacce e come la percentuale di questa specie chimica aumenti all'aumentare della temperatura di *annealing*. Inoltre, confrontando i risultati con una serie di simulazioni, si arriva alla messa a punto della tecnica EXAFS assistita da onda stazionaria.

Capitolo 1

Gli specchi multistrato Mo/Si

Lo studio di strutture multistrato ha guadagnato sempre più interesse in campo scientifico negli ultimi anni a causa di un'ampia possibilità di applicazioni. Nel campo delle ottiche per raggi-x soffici e dell'estremo ultravioletto queste strutture permettono di produrre specchi ad incidenza radente ad alta riflettività per lunghezze d'onda dai 2.4 ai 30 nm.

Le applicazioni già realizzate o semplicemente ipotizzate e in corso di sviluppo prototipale degli specchi a multistrato sono molteplici: esempi si hanno nel campo della spettroscopia [13], della microscopia [5], della nano-litografia [2], dell'astronomia [14]. A seconda dei differenti settori di applicazione, i parametri costruttivi delle ottiche multistrato sono ottimizzati in modo da riflettere perpendicolarmente una particolare lunghezza d'onda. Nel range spettrale che va approssimativamente da 130 a 350 Å, la coppia di materiali più usata e più idonea per produrre specchi a multistrato, è quella silicio-molibdeno.

1.1 Teoria

1.1.1 Principi di diffrazione di raggi X

La rifrazione e la riflessione all'interfaccia di due materiali sono governate dalle leggi di Fresnel [2] anche nella regione spettrale che comprende i raggi-x soffici e l'estremo ultravioletto (SXR-EUV) - in cui le lunghezze d'onda sono comprese tra circa 2 nm e 30 nm. In questa regione spettrale, inoltre, tutti i materiali assorbono la radiazione ed il parametro fondamentale per capire il comportamento dell'interazione radiazione-materia è l'indice di rifrazione n , espresso come

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1.1)$$

dove

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} N r_e (f_0 + f_1) \quad \beta = \frac{\lambda^2}{2\pi} N r_e f_2 = \frac{\lambda\mu}{4\pi} \quad (1.2)$$

Le quantità geometriche usate in questa discussione sono mostrate in Fig. 1.1, mentre le altre quantità sono: N la densità atomica (at/cm^3), r_e il raggio classico dell'elettrone ($r_e = \frac{q_e^2}{m_e c^2} = 2.82 \times 10^{-13}$ cm), λ la lunghezza d'onda nel vuoto, f_0 il fattore di scattering ed f_1 la sua correzione anomala. f_2 è la parte immaginaria di f e μ il coefficiente d'assorbimento. Inoltre f_1 ed f_2 sono legati dalle trasformazioni di Kramers-Kronig [1]

$$f_1 = KK f_2 = \int_0^\infty f_2(E') \frac{E'^2}{E^2 - E'^2} \delta E' \quad (1.3)$$

I valori di δ e β sono derivati dall'Eq. 1.2 e tabulati nelle tavole di Sasaki [12]. I fattori di scattering complessi, che si trovano nelle tavole di Henke [6], sono stati riportati in Fig. 1.2 per i due materiali ampiamente trattati in questo lavoro, il molibdeno ed il silicio.

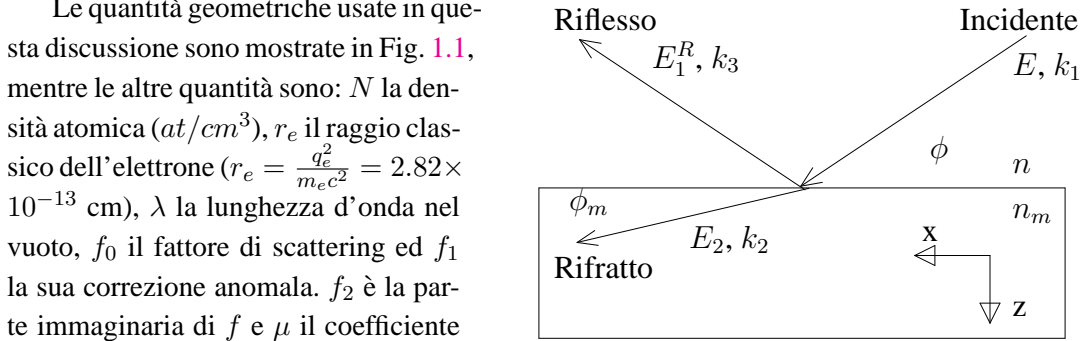


Figura 1.1: Quantità geometriche usate nel trattamento della riflessione di un fascio di raggi-x all'interfaccia di due materiali.

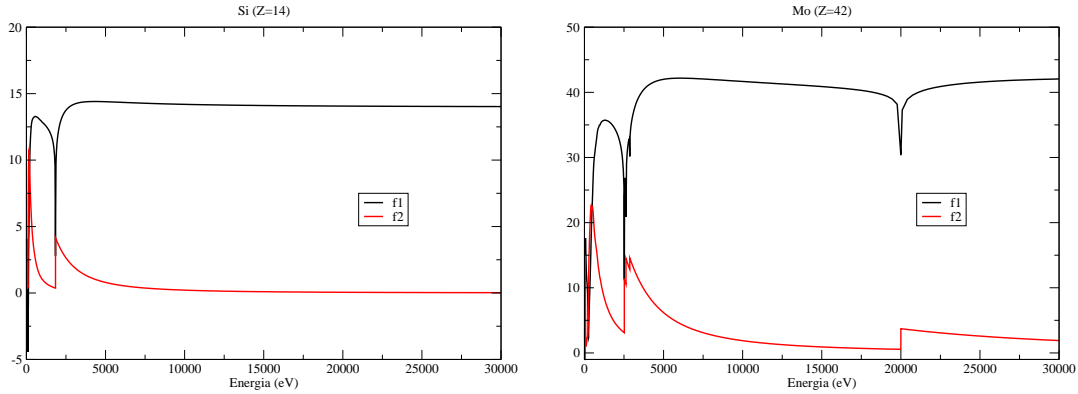


Figura 1.2: Fattori di scattering per Si (sinistra) e Mo (destra).

Poiché il valore di δ e β è molto piccolo ($10^{-5} - 10^{-6}$), si ha che la parte reale di n è inferiore di 1, determinando il comportamento particolare dei raggi-x all'interfaccia vuoto/materiale. Di fatto, nella regione visibile n è maggiore di 1 quindi il fascio viene riflesso all'interfaccia, mentre per i raggi-x la situazione è invertita, con il fascio che si propaga all'interno del materiale.

Il processo di riflessione può essere sinteticamente descritto come uno scambio di momento ($p = k/\lambda = 2\pi n/\lambda^2$) tra la radiazione ed il mezzo in cui essa incide. In particolare è la componente ortogonale alla superficie di separazione tra i due diversi materiali a subire varia-

zione (legge di Snell per la rifrazione), mentre la componente parallela alla superficie rimane invariata. Quindi, per angoli piccoli ($\sin\phi \approx \phi$)

$$k_{2x} = k_{1x} \approx k_1; \quad k_{2z} \approx k_1 \sqrt{\phi^2 - 2\delta - i2\beta}. \quad (1.4)$$

Considerando un caso semplificato, $\beta = 0$, allora $k_{2z} > 0$ quando $\phi^2 > 2\delta$. Questo corrisponde alla propagazione del fascio rifratto attraverso il materiale e la legge di Snell è ancora valida:

$$\frac{\cos\phi}{\cos\phi_m} = \frac{n_m}{n}. \quad (1.5)$$

Per angoli sufficientemente piccoli ($\phi^2 < 2\delta$) il vettore d'onda lungo z diviene immaginario e non si ha più propagazione nel materiale. L'onda si propaga lungo x (k_{2x} non dipende da ϕ per valori piccoli) e decresce esponenzialmente lungo z con una data lunghezza di attenuazione. Questa è un'onda stazionaria confinata alla superficie. L'angolo ϕ_c dove il regime cambia si chiama **angolo critico**

$$\phi_c = \sqrt{2\delta} \quad (1.6)$$

Quindi, affinché vi sia riflessione totale, il fascio deve arrivare al mezzo, formando con la superficie angoli ϕ piccoli, minori di ϕ_c caratteristico di ciascun materiale. Ad esempio per un film singolo di molibdeno, investito da una radiazione di 13 nm, risulta $\phi_c \approx 20^\circ$, che si riducono a qualche unità di grado (l'ordine dei mrad) via via che diminuisce la lunghezza d'onda incidente. Questa conseguenza comporta dei problemi da un punto di vista tecnologico [8]. L'incidenza ad angoli radenti necessita infatti di superfici riflettenti molto estese, che tuttavia possono raccogliere solo una piccola porzione del fascio incidente. Le ottiche, quindi, risultano molto complesse e richiedono strettissime tolleranze costruttive.

Sistemi riflettenti più compatti e in grado di restituire buone immagini raccogliendo ampie porzioni di fascio, sono possibili con strutture multistrato: queste, addizionando in fase le deboli ampiezze riflesse dalle numerose interfacce presenti, consentono di raggiungere buoni valori di riflettività anche per angoli di incidenza quasi normale $\phi \approx 90^\circ$.

1.1.2 Principi di funzionamento di ottiche multistrato

Data una struttura multistrato, il valore di riflettività in uscita sarà massimo, se i contributi delle diverse interfacce si sommano in fase, cioè se

$$\varphi_j = 2\pi m; \quad \varphi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n} \cos\phi_j \quad (1.7)$$

φ_j rappresenta lo sfasamento che l'onda subisce nell'attraversare la porzione di materiale tra i piani j ed $j - 1$, in cui j è il numero d'ordine del piano, d_j è lo spessore dello strato j -esimo, ϕ_j è l'angolo di propagazione.

Se si considera una struttura costituita da film alterni di due diversi materiali (indicati con 1 e 2), aventi indice di rifrazione complessi rispettivamente n_1 e n_2 e spessori d_1 e d_2 , per cui il periodo della struttura è $\Lambda = d_1 + d_2$, dall'Eq. 1.7, si ha

$$m\lambda = 2\Lambda \sin \vartheta_m \sqrt{1 - \frac{2\delta}{\sin^2 \vartheta_m}} \quad (1.8)$$

dove $\delta = \frac{d_1 \delta_1 + d_2 \delta_2}{d_1 + d_2}$ con $n_i = 1 - \delta_i$, $\delta_i \ll 1$ è la media pesata degli indici di rifrazione dei due materiali e ϑ_m è l'angolo che la radiazione incidente deve formare con la superficie dell'ottica per ottenere il massimo di interferenza di ordine m .

L'Eq. 1.8 è la **legge di Bragg**, spesso approssimata alla ben più nota relazione $m\lambda = 2\Lambda \sin \vartheta_m$ data la piccolezza del coefficiente δ .

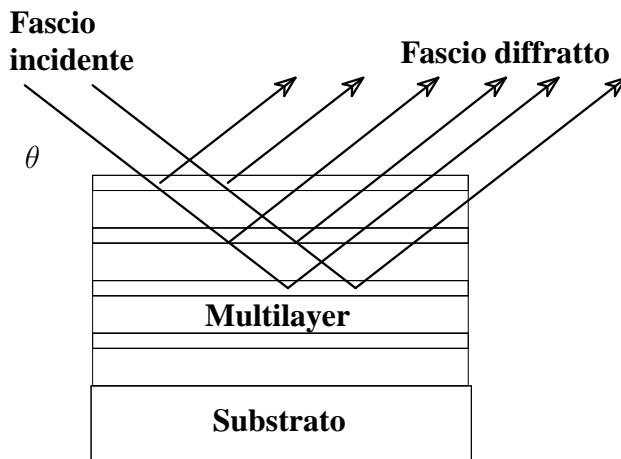


Figura 1.3: Struttura multistrato come dispositivo di riflessione alla Bragg.

angoli circa normali: l'*ideal bragg crystal*.

Questa geometria (Fig. 1.4) tiene conto dell'assorbimento da parte del mezzo, ponendo un materiale ad alto assorbimento (che è chiamato assorbitore) sotto forma di strato sottile in corrispondenza dei nodi, distanziati quindi di $\lambda/2$, mentre lo spazio rimanente viene riempito con un materiale a basso assorbimento (che viene chiamato spaziatore). Per i multistrati in oggetto, ponendo $m = 1$ e $\vartheta_m = 90^\circ$, si ha $\Lambda \cong \lambda/2$; che comporta la necessità di controllare la produzione di strati aventi spessori compresi tra circa 1 e 7 nm.

1.1.3 Deviazione da un multistrato ideale

Nella sezione precedente, sulla base delle leggi di riflessione e trasmissione per una serie di interfacce, si è arrivati a definire la geometria ideale che consente ai raggi X di essere riflessi efficientemente ad angoli prossimi alla normale. La riflessione di una struttura a multistrato è ottenuta da una serie di interfacce assolutamente nette, ma le superfici reali hanno una larghezza

Appare chiaro ora (Fig. 1.3) come la riflettività di un'ottica multistrato possa essere compresa in base alla teoria della diffrazione di Bragg. La sovrapposizione di un'onda propagantesi in un mezzo e dell'onda riflessa specularmente da esso produce una figura di interferenza i cui nodi sono posizionati in piani paralleli alla superficie di incidenza.

Alla luce di questo, si può analizzare la **costruzione geometrica ideale** che consentono di riflettere radiazione incidente ad an-

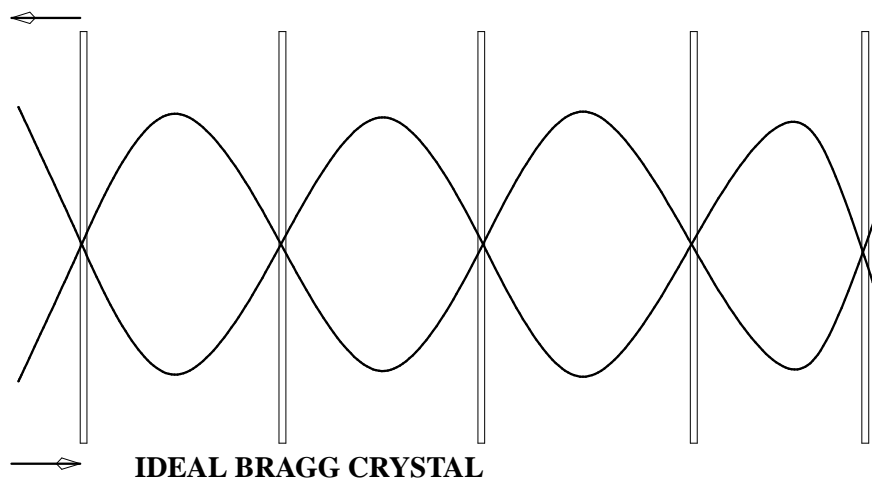


Figura 1.4: Schema della struttura ideale, *ideal Bragg crystal*, per riflettere radiazione perpendicolarmente.

finita attribuibile alle dimensioni finite degli atomi stessi, alle difettualità presenti nei cristalli, alla formazione di interfasi tra i materiali posti in prossimità dell'interfaccia, alla rugosità superficiale.

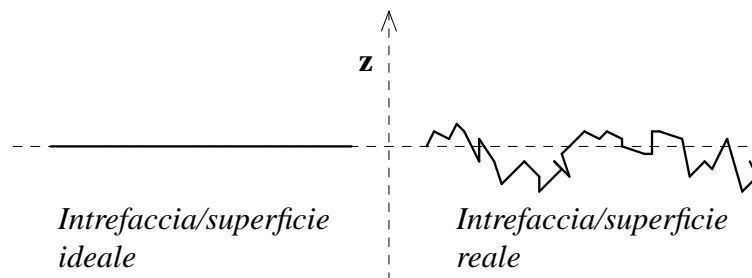


Figura 1.5: Scostamento di un'interfaccia reale da una superficie ideale.

Guardando in sezione la superficie di separazione tra due materiali, si ha che nel caso ideale i punti che la compongono sono disposti ad una medesima altezza - $z \cong 0$ - che si prende come riferimento (Fig. 1.5). Nel caso di una superficie reale, la posizione dei punti fluttua attorno ad un valore medio. Lo spostamento quadratico medio rispetto all'interfaccia ideale di riferimento caratterizza la larghezza di interfaccia reale e viene, generalmente, indicata con σ .

Per quanto concerne gli effetti della rugosità sulla riflettività della struttura multistrato appena vista, bisogna inoltre fare delle distinzioni sulla base della lunghezza caratteristica su cui si sviluppa la rugosità stessa e che consente di individuarne i due contributi fondamentali. Un primo contributo si sviluppa a corto *range* (λ in Fig. 1.6), è dell'ordine degli angstrom ed è quindi caratterizzato da un'alta frequenza di apparizione. È essenzialmente attribuibile alla cinetica della nucleazione e alla crescita stessa dei film sottili e si sviluppa con modalità

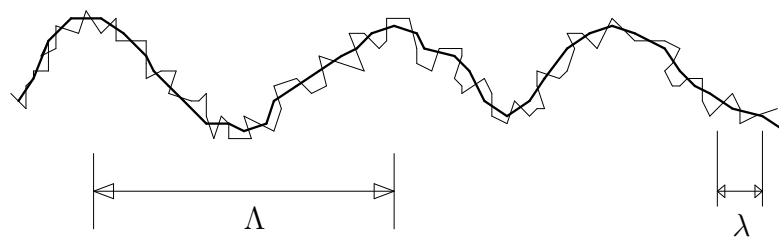


Figura 1.6: Rugosità a corto (λ) ed ampio (Λ) range.

essenzialmente casuale. Il secondo contributo è caratterizzato da lunghezze d'onda più ampie (Λ in Fig. 1.6), di $10 \div 100 \text{ nm}$ circa ed attribuibile sia a difetti presenti ad esempio sul substrato che si replicano poi sugli strati depositati sopra di esso (in questo caso si parla anche di rugosità correlata) sia a imperfezioni nanometriche che accompagnano la formazione del rivestimento.

1.2 Tecniche di deposizione

Le tecniche di deposizione da fase vapore di tipo fisico (*Physical Vapor Deposition*) rappresentano i processi di sintesi più largamente impiegati per la produzione di multistrati ad alta riflettanza nell'UV. In particolare sono impiegate le seguenti tecniche: *thermal* ed *electron beam evaporation* [9], *ion beam sputtering* e lo *sputter deposition* [4]. Specchi Mo/Si vengono comunemente realizzati con la tecnica del *magnetron sputtering*, sia in corrente continua (*DC magnetron sputtering*) [15], sia in corrente alternata (*RF magnetron sputtering*) [17], che consente un buon controllo degli spessori, una buona uniformità di deposizione e la riproducibilità del processo di sintesi. I campioni di ottiche multistrato realizzate in questo lavoro di tesi, sono state sintetizzate attraverso la tecnica *RF magnetron sputtering* presso i Laboratori INFN di Legnaro.

1.2.1 Sputtering

Diode-sputtering Lo sputtering rientra nelle tecniche di deposizione da fase vapore di tipo fisico dove un flusso di atomi con cui si vuole crescere il film è ricavato dall'erosione fisica del corrispondente materiale solido (*target*) per mezzo di un bombardamento da parte di particelle energetiche, solitamente ioni, di energia tipicamente inferiore a 1 keV. In questo processo è possibile un buon controllo dello spessore e della composizione del film.

Gli elementi essenziali di un apparato per plasma sputtering sono schematizzati nella Fig. 1.7, in cui è rappresentato uno schema a diodo. Il *target* del materiale che si vuole depositare ed il substrato sono posti parallelamente all'interno di una camera di deposizione in cui viene inizialmente creato un vuoto base dell'ordine di $10^{-7} \div 10^{-8} \text{ mbar}$. La camera è quindi riempita con un gas di lavoro, solitamente argon o xenon, alla pressione parziale del-

l'ordine dei mTorr (10^3 mbar). Generalmente il plasma impiegato nel processo di sputtering è debolmente ionizzato, cioè con una densità ionica che varia tra 10^8 e 10^{12} ioni/cm³: questa è la fonte di ioni che bombarda il target e ne provoca l'erosione in seguito all'applicazione di un campo elettrico accelerante.

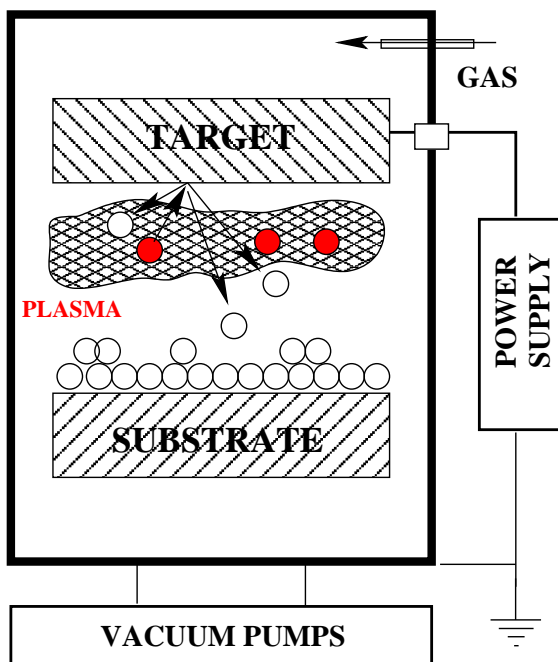


Figura 1.7: Apparato per *diode sputtering*.

Le particelle emesse dal target a seguito dell'impatto di ioni accelerati, si depositano sul substrato, dopo aver attraversato la regione di plasma tra il target ed il substrato. La microstruttura del rivestimento dipenderà quindi anche da parametri quali la pressione del gas e la distanza target-substrato, che influenzano l'energia e la direzione con cui le particelle si depositano. Tuttavia gli atomi da depositare non sono le sole specie ad essere prodotte (Fig. 1.8).

A seguito del bombardamento si può avere anche neutralizzazione e riflessione degli ioni incidenti. Queste particelle, note come *reflected neutrals*), possono in alcuni casi avere un ruolo importante nell'evoluzione della microstruttura del film. L'energia che possiedono dopo la riflessione raggiunge anche va-

lori di centinaia di eV. La direzione con cui si muovono è pressochè rettilinea e possono così essere considerati alla stregua di proiettili che una volta raggiunto il substrato vi trasferiscono una notevole quantità di energia cinetica.

Il bombardamento ionico provoca, inoltre, l'emissione di elettroni secondari necessari al sostentamento del plasma. Il loro impatto sul film in crescita, può ad esempio provocarne un aumento di temperatura. Il fascio di ioni incidenti ha energie dell'ordine di centinaia di eV e, una volta giunto al target, dà luogo ad una serie di collisioni binarie che si sviluppano in sequenza (si parla comunemente di *collision cascade*), coinvolgendo numerosi atomi dei primi *layers* del bersaglio. Le interazioni atomo-atomo sono accompagnate da uno scambio del momento lineare, ed è quindi necessario il coinvolgimento di almeno più di due particelle, in quanto la direzione del momento della particella incidente, deve subire deviazioni maggiori di 90° . La sequenza di collisioni contribuisce notevolmente alla dispersione dell'energia iniziale del fascio ionico.

Le grandezze che permettono di quantificare il processo di sputtering, sono:

Sputtering Yield $Y(\theta_{in}, E_0)$ Quantifica il rapporto tra il numero totale di particelle emesse in

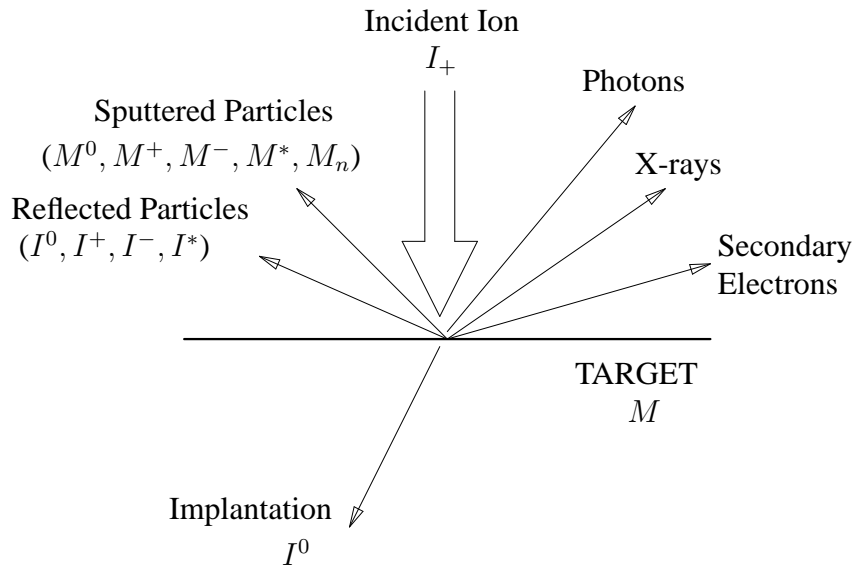


Figura 1.8: Specie prodotte dall'incidenza di un fascio ionico energetico su un target.

tutte le direzioni del semispazio di incidenza e il numero degli ioni incidenti con l'energia E_0 , per l'angolo di incidenza θ_{in} . Lo *Sputtering Yield* dipende fortemente dal materiale bersaglio e dalla massa dello ione incidente. Di solito si fa riferimento esclusivamente al caso $\theta_{in} = 0^\circ$, per cui si parla di $Y(E_0)$ o più semplicemente di Y riferendosi allo *Sputtering Yield*.

Sputtering Rate (R) Dà un'indicazione della velocità di erosione del target ed è collegato ai parametri tecnologici dell'apparato strumentale utilizzato. Permette di avere una prima stima del *rate* di crescita del materiale sul substrato ed è legato allo *sputtering yield* da una semplice relazione

$$R = \frac{JM_t N_a}{\rho} Y(E) \quad (nm/min) \quad (1.9)$$

dove J è la densità di corrente ionica sul target (mA/cm^2), ρ la densità del bersaglio (gr/cm^3), N_a il numero di Avogadro, M_t la massa del bersaglio. Un aumento dello *sputtering rate* può quindi essere raggiunto sia aumentando $Y(E)$ - agendo sul voltaggio di polarizzazione -, sia aumentando la corrente catodica.

Magnetron sputtering Se le cariche libere sono confinate per mezzo di un campo magnetico, la densità del plasma aumenta. Questo permette un aumento della velocità di deposizione rispetto al *diode-sputtering* (sputtering tradizionale) ed i sistemi che usano questo tipo di sorgenti sono chiamati *magnetron sputtering*.

1.2.2 Apparato di deposizione per multistrati Mo/Si

I campioni usati in questo lavoro di tesi sono stati prodotti per mezzo di un apparato di *sputtering* presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) nell'ambito del progetto ARCHIMEDE.

L'apparato sperimentale usato all'LNL consiste di una camera per *sputtering* delle dimensioni $(110 \times 72 \times 65) \text{cm}^3$, evacuata da una pompa turbo-molecolare da 1000 l/s. La geometria di deposizione qui impiegata è quella che comunemente viene definita *sputter-up* (Fig. 1.9): le superfici dei target bombardate dagli ioni, sono rivolte verso l'alto, mentre il lato del portacampioni su cui viene fissato il substrato è rivolto verso il basso.

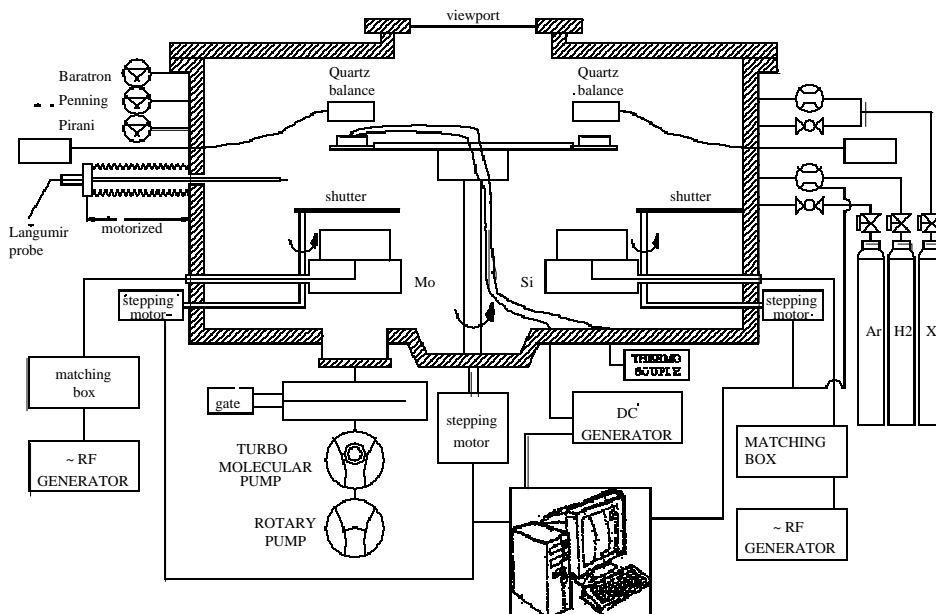


Figura 1.9: Schema dell'apparato di deposizione. Camera da *sputtering* utilizzata per la produzione dei campioni Mo/Si.

I target di silicio e molibdeno sono alimentati con generatori in radio frequenza a 13.56 MHz. Con i valori di potenze fornite ai target (che dipendono anche dal gas impiegato per sostenere il plasma) si raggiungono *deposition rate* dell'ordine dei $0.4-0.5 \text{ \AA/s}$. Una volta accesi entrambi i catodi, è possibile interrompere il flusso di Si o Mo chiudendo o aprendo il corrispondente *shutter*. Il substrato è ancorato al portacampioni, realizzato in rame, per mezzo di una *clip* metallica e risulta distante dal target di 16.5 cm. I portacampioni sono due, e sono disposti simmetricamente su un braccio fissato all'albero di rotazione. Questo è realizzato in acciaio ed è imperniato su un'apposita piastra tramite un cuscinetto a sfere. Infatti, durante il corso di una deposizione, il substrato deve passare alternativamente sopra i due target. Le componenti mobili (*shutter* ed albero) sono mossi automaticamente attraverso dei motori

controllati da schede elettroniche programmabili, sotto il controllo di un computer. L'albero è collegato ad un motore (1.8° per passo), ed effettua delle rotazioni di 180° , girando una volta in senso orario e la volta successiva in senso antiorario.

Da una flangia della camera viene immesso il gas di lavoro attraverso una valvola a spillo azionata manualmente. Vi sono altri due ingressi per gas puri: uno è collegato ad un flussimetro che consente di introdurre una quantità predeterminata di H_2 e l'altro consente l'immissione di Xe attraverso una valvola a spillo azionata manualmente. La camera è posta in vuoto attraverso una pompa rotativa, in serie con una pompa turbomolecolare. Con questo sistema è possibile ottenere pressioni dell'ordine di 10^{-6} mbar. Inoltre, attraverso un *presputtering* di titanio, è possibile raggiungere pressioni di base dell'ordine di 10^{-8} mbar.

1.3 Caratterizzazioni

1.3.1 Trattamento termico

Lo studio della stabilità termica dei *multilayer* Mo/Si è di vitale importanza perché di diretto impatto sulle *performance* ottiche. Per fare ciò bisogna trattare i campioni con un processo di *annealing* ossia riscaldarli in vuoto ad una certa temperatura per un certo tempo. I campioni in studio, in particolare, sono stati trattati da 240°C a 600°C . Come è noto in letteratura [16], i primi significativi cambiamenti strutturali si hanno a 400°C , caratterizzati da un aumento dello spessore dello strato amorfo nella regione di interfaccia e l'enucleazione di microcristalli di siliciuri in quella regione. Infine, alla temperatura di 600°C gli strati di Mo si trasformano completamente in siliciuri ($MoSi_2$ e Mo_5Si_3) e la struttura multistrato scompare completamente.

1.3.2 Deposizione con assistenza ionica

Si è visto come un nodo cruciale della tecnica di sintesi sia quello di ridurre l'imperfezione interfacciale ottenibile. Una metodologia di deposizione che va oltre quella "standard" è la cosiddetta deposizione assistita da bombardamento ionico. Avendo visto in teoria che l'apporto di energia e quantità di moto influisce notevolmente sui parametri strutturali e morfologici di una superficie di separazione, permette ad una crescita sotto bombardamento ionico controllato di ottenere una migliore planarizzazione degli strati e la diminuzione dell'interfaccia.

Per questo scopo, una parte dei campioni analizzati è stata prodotta con un nuovo protocollo di sintesi, il quale sottopone il film in crescita ad un bombardamento ionico controllato tramite la polarizzazione del substrato.

1.3.3 Tecniche di diffrazione da raggi-X

Nella produzione specchi multistrato bisogna avere un controllo fine sulle caratteristiche di deposizione, quindi bisogna avvalersi di diverse tecniche che permettano una caratterizzazione

più o meno dettagliata delle strutture nanometriche prodotte e siano funzionali sia alla produzione che allo studio. Per una panoramica di tutte le tecniche usate, si veda il lavoro di A. Patelli [10], mentre di seguito si focalizza l'attenzione sulle tecniche di diffrazione di raggi-x da cui sono stati ottenuti i parametri strutturali usati in questo lavoro di tesi.

X-Ray Reflectivity (XRR) Questa tecnica misura la riflettività ad incidenza radente del multistrato investito da un fascio di raggi-x duri provenienti dalla riga $K\alpha$ del rame (Cu- $K\alpha$) di lunghezza d'onda di 15.4 nm. Lo spettro è ricavato da uno *scan* angolare $\theta - 2\theta$ e le informazioni strutturali dal *fit* della curva di riflettività [18]. In questo modo si ottengono dei valori accurati della densità, dello spessore di entrambi i materiali, ed i parametri del multistrato. Inoltre, il metodo permette di distinguere la rugosità all'interfaccia.

In Fig. 1.10 sono mostrati gli spettri XRR relativi ai campioni Mo/Si usati in questo studio e dai quali sono state ricavate le informazioni strutturali. In particolare, si trova una densità areale pari a $(6.14 \times 10^{17} \pm 3\%) \text{ at/cm}^2$ per il Mo e $(8.53 \times 10^{17} \pm 3\%) \text{ at/cm}^2$ per il Si (dati relativi al campione Q199A *as deposited*). Il periodo Λ , inoltre, risulta essere di $64.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$.

X-Ray Diffraction (XRD) Tramite la diffrazione di raggi-x si conosce la struttura cristallina dei campioni e la loro crescita preferenziale. Nei multistrati Mo/Si, il silicio cresce amorfo, mentre il molibdeno presenta una struttura bcc policristallina, in cui i piani [110], sono disposti parallelamente alla superficie del film [11, 7]. Nel seguito si indica genericamente Si per intendere il silicio amorfo (a-Si), e Mo per intendere Mo policristallino.

Dall'analisi dei *pattern* di diffrazione (Fig. 1.11) si vede che il picco relativo al Mo [110] si sposta all'aumentare della temperatura di *annealing* e presenta una banda larga che ingloba le linee di diverse strutture cristalline di composti di Mo (riportate in basso in figura). Alle interfacce Mo/Si si formano solitamente fasi amorfe di siliciuri e la formazione di tali composti è asimmetrica: quando il molibdeno cresce su silicio la larghezza interfacciale che ne risulta è maggiore di quella associata alla deposizione di Si su Mo. Ciò è attribuibile alle diversità delle masse, a cui è legata la diversità di quantità di moto che accompagna le due deposizioni. Inoltre, bisogna tenere presente la diversa struttura dei due strati: un atomo di molibdeno energetico incontra uno strato di silicio, leggero e amorfo, viceversa l'atomo di silicio emesso dalla sorgente andrà a depositarsi su una struttura cristallina costituita da atomi pesanti.

Bibliografia

- [1] N. W. ASHCROFT AND N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, Holt Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [2] J. BENSCHOP, A. V. DIJSSELDONK, W. KAISER, AND D. OCKWELL, *Euclides: European euv lithography milestones*, Solid State Technol., 42 (1999).

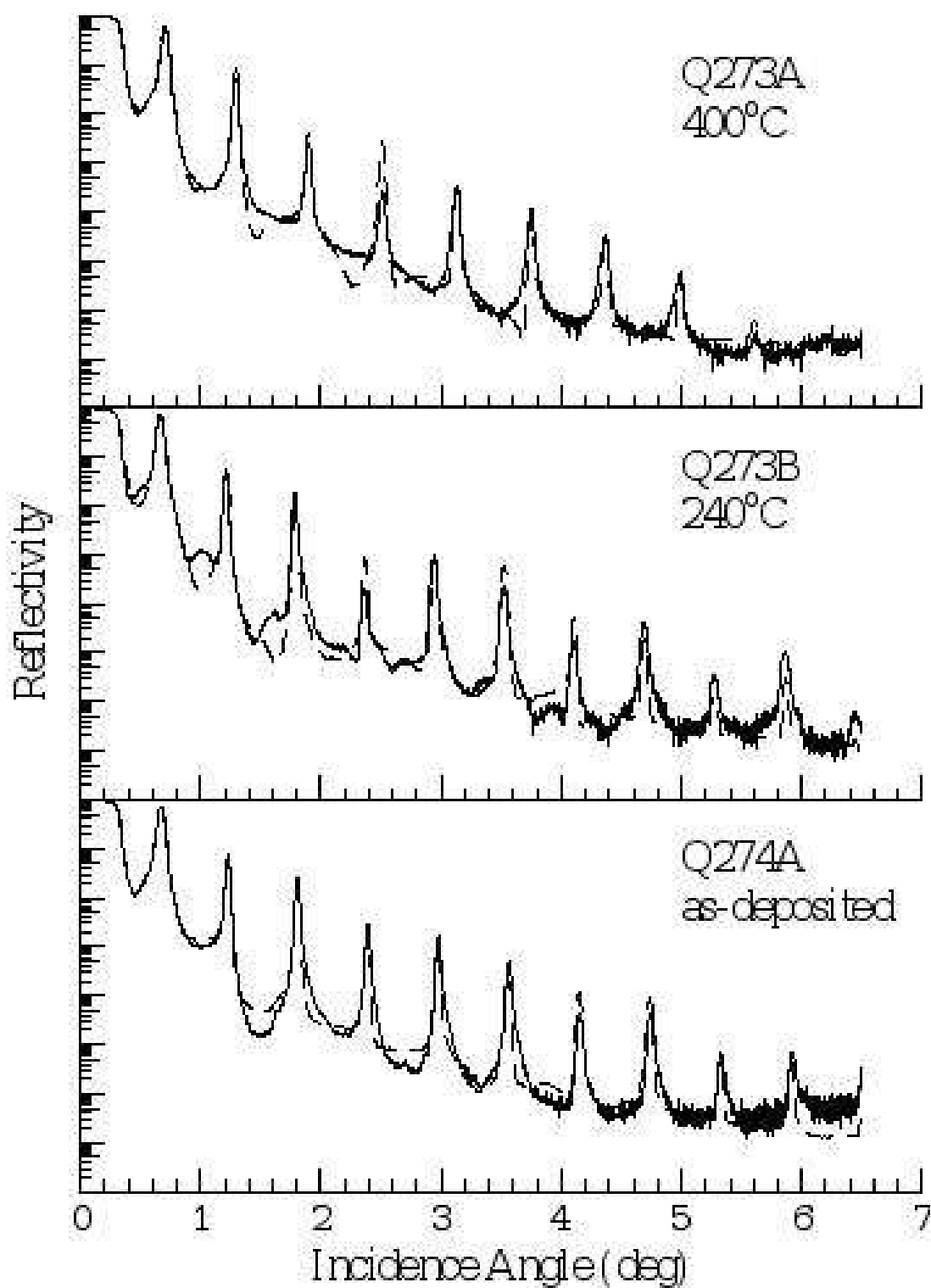


Figura 1.10: Spettri XRR con relativa simulazione (in tratteggio) di campioni Mo/Si di 40 periodi trattati termicamente.

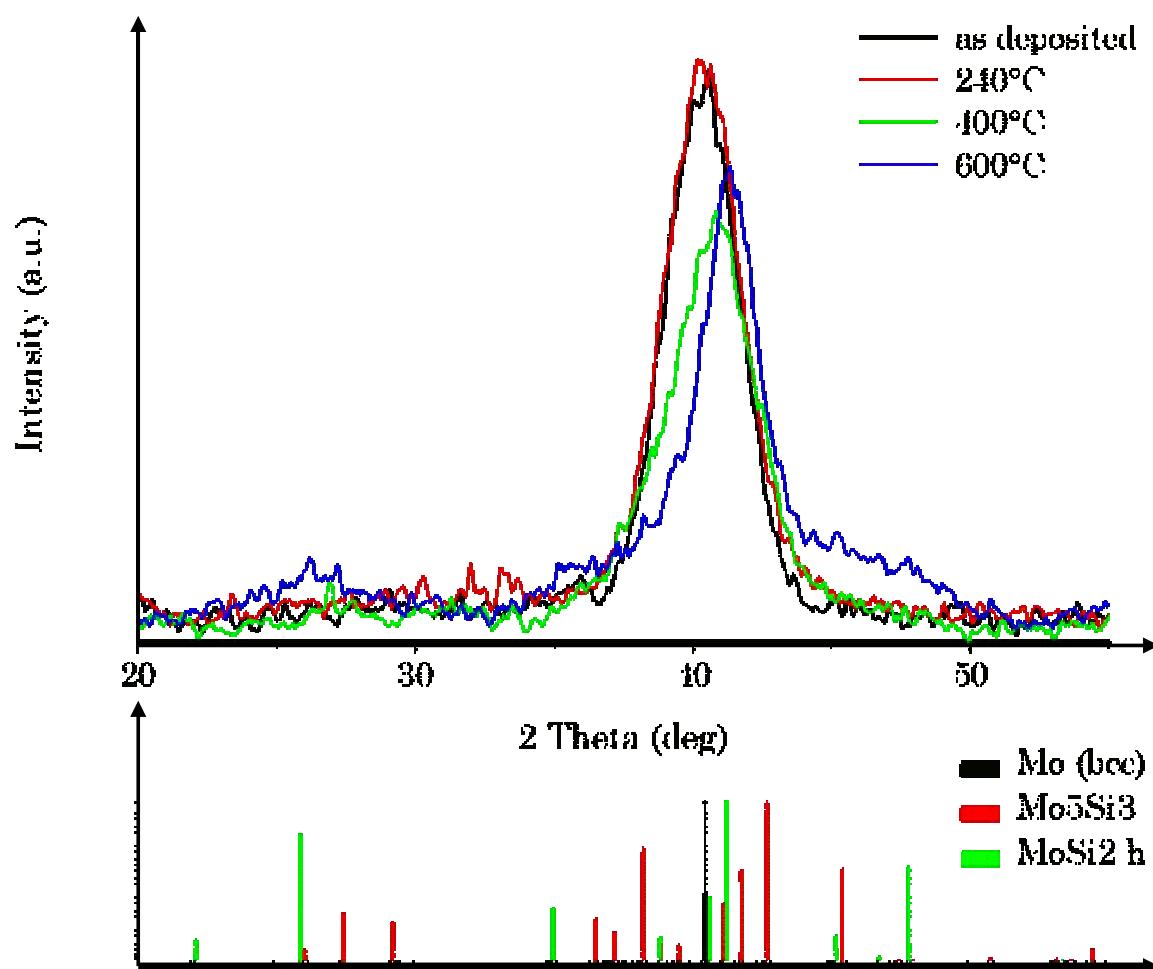


Figura 1.11: Grafico dell'intensità del picco relativo al Mo ricavato dai *pattern* di diffrazione per i campioni trattati termicamente. In basso sono riportate le linee di diffrazione di diverse strutture cristalline di composti di Mo.

- [3] M. BORN AND E. WOLF, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, 5 ed., 1975.
- [4] T. FEIGL, S. YULIN, T. KUHLMANN, AND N. KAISER, *Soft x-ray and euv imaging systems ii*, in SPIE Proceedings 4506, A. Tichenor and al., eds., 2001, pp. 121–127.
- [5] G. GUTMAN, *High-performance mo si and wb 4 c multilayer mirrors for soft x-ray imaging optics*, J. X Ray Sci. Technol., 4 (1994), p. 142.
- [6] B. L. HENKE, E. M. GULLIKSON, AND J. C. DAVIS, *X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflectivity at e=50-30000 ev, z=1-92*, At. Data Nucl. Data Tables, 54 (1993), p. 181.
- [7] K. HOLLOWAY, K. B. DO, AND R. SINCLAIR, *Interfacial reactions on annealing molybdenum-silicon multilayers*, Journal of Applied Physics, 65 (1989), pp. 474–480.
- [8] P. A. KEARNEY, J. M. SLAUGHTER, AND C. M. FALCO, *Material for multilayer x-ray optics at wavelengths below 100Å*, Opt. Eng., 30 (1990), p. 1076.
- [9] E. LOUIS, A. E. YAKSHIN, P. GÖRTS, AND AL., *Soft x-ray and euv imaging systems*, in SPIE Proceedings 4146, N. Kaiser and al., eds., 2000, pp. 60–63.
- [10] A. PATELLI, *Process related effects on a-Si/Mo and a-Si(H)/Mo EUV multilayers mirrors grown by RF-magnetron sputtering*, PhD thesis, Università degli studi di Catania, 2002.
- [11] A. K. PETFORD-LONG, M. B. STEARNS, C. CHANG, S. R. NUTT, D. G. STEARNS, N. M. CEGLIO, AND A. M. HAWRYLUK, *High-resolution electron microscopy study of x-ray multilayer structures*, Journal of Applied Physics, 61 (1987), pp. 1422–1428.
- [12] S. SASAKI, *Numerical tables of anomalous scattering factors calculated by the cromer and liberman method*, KEK Report, 88 (1989), pp. 1–136.
- [13] J. F. SEELY AND C. M. BROWN, *Multilayer-coated grating spectrometer operating in the extreme-ultraviolet region and based on the seya-namioka mount*, Applied Optics, 32 (1993), p. 6288.
- [14] E. SPILLER, D. STEARNS, AND M. KRUMREY, *Multilayer x-ray mirrors: Interfacial roughness, scattering, and image quality*, Journal of Applied Physics, 74 (1993), pp. 107–118.
- [15] D. G. STEARNS, R. S. ROSEN, AND S. P. VERON, *Fabrication of high-reflectance mo-si multilayer mirrors by planar-magnetron sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A, 9 (1991), pp. 2662–2669.
- [16] D. G. STEARNS, M. B. STEARNS, Y. CHENG, J. H. STITH, AND N. M. CEGLIO, *Thermally induced structural modification of mo-si multilayers*, Journal of Applied Physics, 67 (1990), pp. 2415–2427.

-
- [17] H. TAKENAKA, T. KAWAMURA, T. HAGA1, H. KINOSHITA1, AND Y. ISHII, *Evaluation of large-area mo/si multilayer soft x-ray mirrors fabricated by rf magnetron sputtering*, Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995), pp. 5027–5031.
- [18] H. J. VOORMA, E. LOUIS, N. B. KOSTER, F. BIJKERK, AND E. SPILLER, *Characterization of multilayers by fourier analysis of x-ray reflectivity*, Journal of Applied Physics, 81 (1997), pp. 6112–6119.

Capitolo 2

XAFS: X-ray Absorption Fine Structure

2.1 Teoria

2.1.1 Derivazione euristica dell'equazione EXAFS

La spettroscopia XAFS e le sue relazioni con la struttura locale di un materiale possono essere comprese intuitivamente in un approccio euristico ben descritto in letteratura [19, 13, 4] e ripreso di seguito. Per una derivazione dettagliata, invece, si veda [8, 1].

L'assorbimento di raggi-x da parte della materia è descritto quantisticamente come la transizione tra due stati quantistici. Da uno stato iniziale composto da un fotone-x, un elettrone di *core*, e l'assenza di un fotoelettrone, ad uno stato finale composto da assenza del fotone-x, una buca di *core* ed un fotoelettrone. Il coefficiente d'assorbimento $\mu(E)$, quindi, è descritto dalla regola d'oro di Fermi

$$\mu(E) \propto |\langle i | \mathcal{H} | f \rangle|^2 \quad (2.1)$$

dove $\langle i |$ rappresenta lo stato iniziale (fotone-x, elettrone di core, no fotoelettrone), $|f\rangle$ lo stato finale (no fotone-x, buca di core, fotoelettrone), \mathcal{H} è l'Hamiltoniana di interazione. Essendo l'elettrone iniziale in uno stato profondo strettamente legato all'atomo assorbitore, lo stato iniziale non sarà alterato dalla presenza degli atomi vicini, mentre lo stato finale sentirà la loro presenza tramite il fotoelettrone emesso. Se si divide lo stato finale in due parti, uno che rappresenta l'"atomo isolato" ($|f_0\rangle$) e l'altro che è l'effetto degli atomi vicini ($|\Delta f\rangle$)

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\Delta f\rangle \quad (2.2)$$

si può espandere l'Eq. 2.1

$$\mu(E) \propto |\langle i|\mathcal{H}|f_0\rangle|^2 \left[1 + \langle i|\mathcal{H}|\Delta f\rangle \frac{\langle f_0|\mathcal{H}|i\rangle^*}{|\langle i|\mathcal{H}|f_0\rangle|^2} + C.C. \right] \quad (2.3)$$

dove C.C. indica il termine complesso coniugato. L'Eq. 2.3 ha un'espressione simile a

$$\mu(E) = \mu_0(E)[1 + \chi(E)]. \quad (2.4)$$

Se si considera $\mu_0 = |\langle i|\mathcal{H}|f_0\rangle|^2$ come l'assorbimento dell' "atomo isolato", ossia che dipende dall'atomo assorbitore come se gli atomi vicini non fossero presenti, si può scrivere un termine di *struttura fine* (ossia dipendente dagli atomi vicini) come

$$\chi(E) \propto \langle i|\mathcal{H}|\Delta f\rangle. \quad (2.5)$$

A questo punto l'equazione precedente può essere facilmente trasformata in un'equazione integrale (almeno in modo rozzo). Il termine di interazione \mathcal{H} è rappresentato dall'Hamiltoniana di interazione radiazione-materia e rappresenta il processo di scambio di momento tra due stati energetici. Inoltre il termine di interazione richiede solo il prodotto $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ tra il momento *mathbf{p}* ed il potenziale vettore \mathbf{A} ($\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ non contribuisce all'assorbimento), riducendosi ad un termine proporzionale ad $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ [8]. Lo stato iniziale è uno stato legato di livello profondo, quindi può essere approssimato da una funzione delta (un livello 1s per un atomo di numero atomico Z ha un raggio a_0/Z , dove a_0 è il raggio di Bohr di $\tilde{0}.529 \text{ \AA}$). Lo scambio nello stato finale è semplicemente la funzione d'onda dell'fotoelettrone scatterato $\psi_{scatt}(r)$.

Mettendo insieme tutti questi termini si ottiene un'espressione semplice per l'EXAFS:

$$\chi(E) \propto \int dr \delta(r) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{scatt}(r) = \psi_{scatt}(0). \quad (2.6)$$

Questo significa che l'EXAFS è proporzionale all'ampiezza del fotoelettrone scatterato nella posizione dell'atomo assorbitore. Come mostrato in Fig. 2.1, il fotoelettrone si propaga dall'atomo assorbitore, scattera con gli atomi vicini e viene riassorbito. L'interferenza tra l'onda uscente e quella scatterata cambia la probabilità di assorbimento ed è responsabile del segnale XAFS. Il cammino del fotoelettrone e la sua lunghezza d'onda determina la fase dell'interferenza. L'ampiezza, in parte, è determinata dal tipo di atomo scatteratore e dalla forza con cui il fotoelettrone è scatterato.

Usando questa rappresentazione fisica, si sviluppa una semplice descrizione matematica per arrivare all'equazione EXAFS standard.

La funzione d'onda del fotoelettrone $\psi(k, r)$ si può esprimere come un'onda sferica

$$\psi(k, r) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{kR},$$

che viaggia a distanza R fino all'atomo vicino, scattera e ritorna indietro nell'atomo assorbitore. Semplicemente moltiplicando questi termini si ha

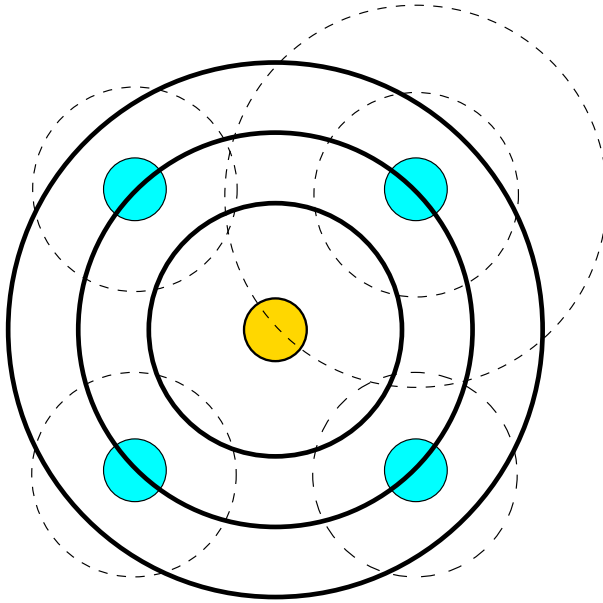


Figura 2.1: L'atomo centrale rappresenta l'atomo assorbitore. Il fotoelettrone si propaga da questo come un'onda di lunghezza d'onda di De Broglie $\lambda = h/p$ (linee continue) e può scatterare con gli atomi vicini (linee tratteggiate). Un massimo [minimo] nella probabilità di assorbimento corrisponde all'interferenza costruttiva [distruttiva] tra le onde del fotoelettrone nella posizione dell'atomo assorbitore.

$$\chi(k) \propto \psi_{scatt}(k, r=0) = \frac{e^{ikR}}{kR} [2kf(k)e^{i\delta(k)}] \frac{e^{ikR}}{kR} + C.C. \quad (2.7)$$

dove $f(k)$ e $\delta(k)$ sono i fattori di scattering dell'atomo vicino. Questi fattori dipendono dal numero atomico Z dell'atomo scatteratore, quindi permettono alla XAFS di essere sensibile alla specie chimica. Combinando questi termini ed includendo il complesso coniugato per ottenere una funzione reale, si ha

$$\chi(k) = \frac{f(k)}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)]. \quad (2.8)$$

Molti cammini di singolo scattering Fino a questo punto la trattazione è stata fatta per una coppia di atomi (assorbitore e scatteratore), mentre nella realtà bisogna mediare su milioni di coppie. Inoltre per una coppia di atomi vicini dello stesso tipo, il disordine termico e statistico nelle distanze di legame influenza la XAFS e l'equazione precedente può essere riscritta in prima approssimazione come

$$\chi(k) = \frac{Ne^{-2k^2\sigma^2} f(k)}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)]. \quad (2.9)$$

dove N è il numero di coordinazione e σ^2 è la deviazione quadratica media della distanza di legame R . Altri approcci più generali e sofisticati sono applicabili al disordine termico e statistico, includendo distribuzioni non gaussiane [12, 2], ma vanno oltre lo scopo di questa trattazione.

Inoltre, molti sistemi reali hanno più di un tipo di atomi vicini, quindi questo si integra nell'equazione XAFS semplicemente sommando i contributi della specie atomica j -esima

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2 \sigma_j^2} f_j(k)}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]. \quad (2.10)$$

Tempo di vita del fotoelettrone e della buca di core Bisogna correggere l'approssimazione di onda sferica fatta in precedenza per includere effetti dovuti a scattering inelastico con altre sorgenti (es. elettroni di conduzione, fononi). Questo viene fatto introducendo il tempo di vita della buca di *core* - tipicamente 10^{-15} s prima che venga riempita - , quindi considerando l'onda del fotoelettrone come un'onda sferica smorzata

$$\psi(k, r) = \frac{e^{ikr} e^{-2r/\lambda(k)}}{kr} \quad (2.11)$$

dove $\lambda(k)$ è il cammino libero medio del fotoelettrone, tipicamente dell'ordine di 5-30 Å, con una dipendenza da k piuttosto universale [5]. Includendo $\lambda(k)$, l'equazione EXAFS diviene infine

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} f_j(k)}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]. \quad (2.12)$$

Da questa equazione si possono trarre delle brevi conclusioni fisiche sulla XAFS. Innanzitutto i termini $\lambda(k)$ ed R^{-2} fanno sì che la XAFS sia una sonda locale incapace di andare oltre i 5 Å dall'atomo assorbitore. In secondo luogo le oscillazioni XAFS consistono di differenti frequenze che corrispondono alle diverse distanze di ogni *shell* di coordinazione, quindi questo porta alla trasformata di Fourier nell'analisi. Infine, per estrarre le distanze di legame ed i numeri di coordinazione bisogna avere accurati valori per le ampiezze di scattering $f(k)$ e gli *shift* di fase $\delta(k)$.

Fattore di riduzione degli elettroni passivi Nell'equazione XAFS, Eq. 2.12, bisogna introdurre un termine moltiplicativo S_0^2 chiamato in letteratura *passive electron reduction factor* [11], per tenere conto degli altri elettroni dell'atomo assorbitore. Se questi elettroni vengono considerati completamente passivi, allora il loro contributo allo stato iniziale e quello finale è identico, quindi il loro *overlap* dà un valore unitario, giustificando l'omissione fatta in precedenza. In realtà, il contributo allo stato finale è leggermente diverso perché quando il fotoelettrone viene espulso dall'atomo assorbitore gli altri elettroni risentono una carica positiva del nucleo maggiore. Nonostante ciò la vita della buca è di circa 10^{-15} s, quindi gli elettroni passivi non hanno il tempo di riarrangiarsi al nuovo potenziale. Se gli elettroni reagiscono al potenziale dell'atomo assorbitore, allora è considerato schermato (*screened*), altrimenti si di-

ce non-schermato (*unscreened*). L'effetto di questi elettroni passivi è di attenuare il segnale XAFS ed S_0^2 assume dei valori che vanno da 0.7 a 1.0 (potenziale completamente schermato).

In definitiva, la forma completa dell'equazione EXAFS è

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 f_j(k)}{k R_j^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]. \quad (2.13)$$

2.1.2 Scattering multiplo

Un'importante aggiunta all'Eq. 2.13 è rappresentata dai cammini di multiplo scattering, ossia dalla possibilità che il fotoelettrone scatteri da più atomi vicini prima di ritornare all'atomo assorbitore. Il contributo di questi eventi è incluso nell'equazione XAFS senza cambiare la forma dell'Eq. 2.13 [10, 20, 9].

L'idea fondamentale è che il contributo di ogni singolo evento di scattering multiplo può essere portato in una forma equivalente ad uno scattering singolo, quindi gli elementi base dell'equazione XAFS possono essere generalizzati ottenendo una nuova forma dell'Eq. 2.13

$$\chi(k) = \sum_{\Gamma} \frac{N_{\Gamma} S_0^2 |f_{eff}^{\Gamma}(k)|}{k R_{eff}^2} e^{\frac{-2R_{eff}}{\lambda(k)}} e^{-2k^2 \sigma_{\Gamma}^2} \sin[2k R_{eff} + 2\delta_c(k) + \phi^{\Gamma}(k)]. \quad (2.14)$$

Sebbene le idee fondamentali siano cambiate, la forma delle due equazioni resta la stessa. Di seguito si dà una breve descrizione dei cambiamenti maggiori:

1. La sommatoria sulle shell i per un cammino di singolo scattering diviene una sommatoria di cammini equivalenti Γ . In modo simile il numero di coordinazione $N_i \rightarrow N_{\Gamma}$.

2. La lunghezza del cammino $2R_i$ è la distanza percorsa dal fotoelettrone per scatterare con un atomo vicino e ritornare all'atomo assorbitore. Inoltre R_i rappresenta semplicemente la distanza dall'atomo vicino. In termini di multiplo scattering $2R_i \rightarrow 2R_{eff}$, dove R_{eff} è la lunghezza totale del cammino del fotoelettrone. Per esempio se il fotoelettrone scattera da due atomi, un atomo A alla distanza R_A ed uno B a quella R_B , con l'atomo assorbitore posizionato ad R_C , la lunghezza totale diviene $2R_{eff} = |(R_A - R_C)| + |(R_B - R_A)| + |(R_B - R_C)|$, dove ogni pezzo in parentesi è chiamato *leg* (letteralmente, gamba) del cammino.

3. L'ampiezza di scattering $f_i(k)$ è sostituita da un'ampiezza "efficace" $|f_{eff}^{\Gamma}(k)|$, prodotto delle N-1 matrici di scattering - N è il numero di *leg* del cammino - e considera l'angolo di scattering tra le direzioni di ingresso e di uscita del fotoelettrone. Quindi la fase $\delta_i(k) \rightarrow 2\delta_c(k) + \phi^{\Gamma}(k)$ tiene conto del prodotto di matrici di scattering complesse tramite la fase efficace $\phi^{\Gamma}(k)$.

4. Infine lo spostamento quadratico medio relativo $\sigma_i^2 \rightarrow \sigma_{\Gamma}^2 = \langle \delta R_{eff} \rangle$.

2.2 Tecniche sperimentali standard

Per misurare l'EXAFS sono state sviluppate diverse tecniche, ognuna con vantaggi e svantaggi, quindi la scelta dello schema di rivelazione in un esperimento rappresenta una parte molto importante. Il modo più ovvio e largamente usato è quello in trasmissione, dove si misura l'assorbimento del campione monitorando il flusso di fotoni prima e dopo il campione. Mentre a volte si rivela vantaggioso usare metodi indiretti, come la raccolta dei fotoni di fluorescenza o di tutti gli elettroni prodotti.

2.2.1 Trasmissione

Il metodo più diretto e largamente diffuso è quello di misurare l'intensità della radiazione prima (I_0) e dopo (I_1) il campione, calcolando il coefficiente d'assorbimento μ come

$$\mu = \frac{1}{x} \ln(I_0/I_1), \quad (2.15)$$

essendo l'assorbimento dato dall'equazione classica $I = I_0 \exp(-\mu x)$.

La geometria di rivelazione è mostrata in Fig. 2.2, dove l'intensità della radiazione viene misurata tramite due camere di ionizzazione, ossia un sistema in cui viene posto del gas (Ar, Kr, N₂) ad una pressione definita (50 ÷ 100 mbar) tra due elettrodi a cui viene applicato un forte campo elettrico per raccogliere le cariche prodotte dall'assorbimento del fascio da parte del gas nella camera. A seconda dell'energia di lavoro del fascio, il tipo di gas e la pressione nella camera di ionizzazione, nonché le dimensioni geometriche di questa, determinano la percentuale di assorbimento. È necessario che la prima camera assorba una piccola parte del fascio ($\approx 10\%$), mentre la seconda tutta quella restante ($\approx 80\%$). Per questo motivo, inoltre, la prima camera di ionizzazione è generalmente più corta della seconda. Le correnti misurate dalle camere sono dell'ordine di $10^{-6} \div 10^{-10}$ A, quindi vengono opportunamente amplificate prima di arrivare al sistema di acquisizione dati.

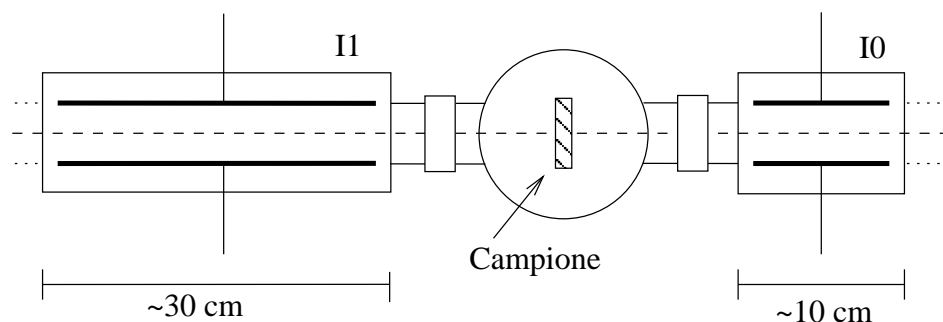


Figura 2.2: Schema della geometria sperimentale per raccogliere i dati in trasmissione.

Tale modalità di misura è adatta per campioni concentrati ed omogenei [7], quindi per gli standard di tipo *foil* metallico e le polveri preparate in pastiglie *pellet*. In questo caso bisogna

ottimizzare lo spessore del campione affinché si abbia un segnale con ottima statistica ed un salto di soglia abbastanza elevato. Una regola pratica per ottenere queste condizioni è

$$\mu_{tot} \cdot x \leq 2.5 \quad \Delta\mu \cdot x \approx 1, \quad (2.16)$$

dove μ_{tot} indica il coefficiente d'assorbimento di tutte le specie chimiche presenti nel campione, $\Delta\mu$ identifica il salto di soglia. Una lunghezza d'assorbimento pari a 2.5 implica un assorbimento di $\approx 10\%$, quindi con un flusso di 10^6 ph/s si ottiene un segnale con errore statistico all'1%. Inoltre, fissare un salto di soglia a ≈ 1 implica che il 70% dell'assorbimento proviene dalla specie chimica che si vuole analizzare.

2.2.2 Fluorescenza

L'EXAFS di solito è misurata in trasmissione, ma non sempre è possibile. Infatti, non tutti i campioni possono essere fatti di uno spessore x abbastanza sottile in modo da rispettare le condizioni ideali per un esperimento di trasmissione (Eq. 2.16). Inoltre si hanno dati migliori per sistemi diluiti (ossia che contengono una piccola quantità della specie chimica di interesse) perché l'assorbimento da parte della specie di interesse è di una percentuale piccola rispetto all'assorbimento totale.

Questa tecnica misura indirettamente il coefficiente di assorbimento, ossia si misura la fluorescenza emessa dal campione in geometria a 90° (detta anche ad incidenza normale), come mostrato in Fig. 6.2. Si raccoglie, quindi, la radiazione emessa dal riempimento della buca creata dall'assorbimento del fascio incidente. Come *detector* si usano scintillatori o rivelatori di fotoni a semiconduttore (rivelatore al Ge a 13 elementi) che permettono di scegliere una finestra energetica in modo da escludere conteggi dovuti a *scattering* elastico o Compton.

In questa geometria (angolo di ingresso e di uscita uguali) l'intensità di fluorescenza non è direttamente proporzionale al coefficiente d'assorbimento μ_s dell'elemento di interesse, ma presenta la forma

$$I_f = I_0 \alpha \frac{\mu_s}{\mu' + \mu_s + \mu_b}, \quad (2.17)$$

dove μ' è il coefficiente d'assorbimento totale all'energia di fluorescenza, μ_b il coefficiente d'assorbimento dovuto al *background* ed α è una costante di proporzionalità connessa all'efficienza del rivelatore ed alla probabilità che una linea di fluorescenza venga misurata. Per campioni diluiti $\mu' + \mu_b \gg \mu_s$ è pressoché costante, quindi I_f/I_0 è proporzionale a μ_s .

Per campioni concentrati, si hanno degli spettri distorti dovuti ad effetti di *autoassorbimento* nel campione. Se il campione è posizionato ad *incidenza normale*, allora verranno raccolti dal detector solo i fotoni prodotti in una regione sottile del campione. Infatti, quelli prodotti in profondità dovranno attraversare una regione macroscopica e quindi avranno elevata probabilità di essere ri-assorbiti prima di raggiungere il detector. Nel caso il campione è posto ad

Figura 2.3: Schema della geometria sperimentale per raccogliere i dati in fluorescenza.

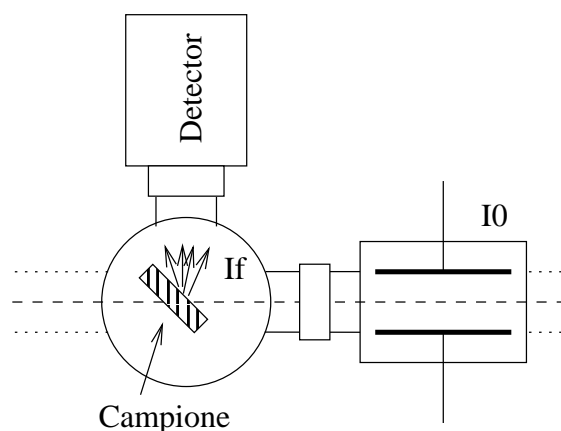
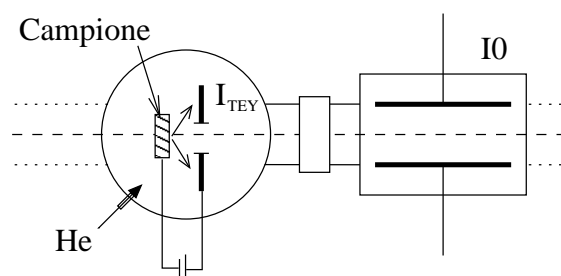


Figura 2.4: Schema della geometria sperimentale per raccogliere i dati in elettroni.



incidenza radente, tutta la radiazione viene assorbita da una regione sottile vicino la superficie del campione, quindi rivelata dal detector proporzionalmente al suo angolo solido.

Questo significa che il segnale è piuttosto indipendente dalle variazioni del coefficiente di assorbimento. Infatti, se questo aumenta, diminuisce la lunghezza di assorbimento, i fotoni sono assorbiti più superficialmente, ma la probabilità che vengano rivelati dal detector resta la stessa. Analogamente quando il coefficiente di assorbimento diminuisce. Questo si riflette in un *effetto di saturazione* nello spettro, ossia si ha un “appiattimento” delle oscillazioni EXAFS.

2.2.3 Elettroni

Per energie inferiori a 2000 eV la probabilità di emissione per fluorescenza diventa molto bassa rispetto a quella per effetto Auger, quindi la raccolta degli elettroni provenienti dal campione è desiderabile. Anche ad alte energie questa tecnica risulta utile, in quanto ha la proprietà di essere sensibile alla superficie [4].

La corrente raccolta degli elettroni totali I_{TEY} (*Total Electron Yield* - TEY) è analoga alla fluorescenza, con la stessa dipendenza da μ (Eq. 3.22), quindi è valida l'approssimazione $I_{TEY}/I_0 \propto \mu_s$.

La geometria di rivelazione è visibile in Fig. 2.4. Il rivelatore è costituito da una placca metallica a cui viene applicato un voltaggio di estrazione (~ 38 V). Inoltre, per aumentare il

numero di conteggi, la camera viene riempita con un'atmosfera di He ad 1 bar, ottenendo così delle correnti di $10^{-8} \div 10^{-10}$ A.

Bibliografia

- [1] C. A. ASHLEY AND S. DONIACH, *Theory of extended x-ray absorption edge fine structure (exafs) in crystalline solids*, Phys. Rev. B, 11 (1975), pp. 1279–1288.
- [2] G. BENI AND P. M. PLATZMAN, *Temperature and polarization dependence of extended x-ray absorption fine-structure spectra*, Phys. Rev. B, 14 (1976), p. 1514.
- [3] A. ERBIL, G. S. C. III, R. FRAHM, AND R. F. BOEHME, *Total-electron-yield current measurements for near-surface extended x-ray-absorption fine structure*, Phys. Rev. B, 37 (1988), p. 2450.
- [4] S. D. KELLY, *XAFS study of the pressure induced B1 \rightarrow B2 phase transition*, PhD thesis, University of Washington, 1999.
- [5] O. KESKI-RAHKONEM AND M. O. KRAUSE, *Total and partial atomic-level widths*, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14 (1974), pp. 139–146.
- [6] P. A. LEE, P. H. CITRIN, P. EISEMBERGER, AND B. M. KINCAID, *Extended x-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool*, Rev. Mod. Phys., 53 (1981), p. 769.
- [7] P. A. LEE AND J. B. PENDRY, *Theory of extended x-ray absorption fine structure*, Phys. Rev. B, 11 (1971), pp. 2795–2811.
- [8] A. MESSIAH, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, 1966.
- [9] J. J. REHR AND R. C. ALBERS, *Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption-fine-structure*, Phys. Rev. B, 41 (1990), pp. 8139–8149.
- [10] J. J. REHR, R. C. ALBERS, AND S. I. ZABINSKY, *High-order multiple-scattering calculations of x-ray-absorption fine structure*, Phys. Rev. Lett., 69 (1992), pp. 3397–3400.
- [11] J. J. REHR, E. A. STERN, R. L. MARTIN, AND E. R. DAVIDSON, *Extended x-ray-absorption fine-structure - wave-function relaxation and chemical effects*, Phys. Rev. B, 17 (1978), pp. 560–565.
- [12] E. SEVILLANO, H. MEUTH, AND J. J. REHR, *Extended x-ray absorption fine structure debye-waller factors. i. monatomic crystals*, Phys. Rev. B, 20 (1979), p. 4908.

- [13] E. A. STERN, *Structural determination by x-ray absorption*, Comp. Phys. Comm., 19 (1978), pp. 289–310.
- [14] E. A. STERN AND S. M. HEALD, *Basic principles and applications of exafs*, in Handbook of Synchrotron Radiation, E. E. Koch, ed., North-Holland, New York, 1983, ch. 10, pp. 995–1014.
- [15] S. I. ZABINSKY, J. J. REHR, A. ANKUDINOV, R. C. ALBERS, AND M. J. ELLER, *Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra*, Phys. Rev. B, 52 (1995), p. 2995.

Capitolo 3

XSW: X-ray Standing Wave

3.1 Teoria

Uno dei problemi delle tecniche XAFS è quello che l'informazione è mediata su tutti gli ioni di una particolare specie atomica del campione. Questo risulta particolarmente svantaggioso quando si vuole studiare un multistrato perché si vuole un'informazione relativa ad un particolare strato e non ad un altro.

Un nuovo campo di applicazione nella fisica della diffrazione dei raggi-x, basato sull'utilizzo delle onde stazionarie (XSWs - *X-ray Standing Waves*), si è sviluppato negli ultimi 30 anni. Le XSWs si hanno in un cristallo perfetto quando sono soddisfatte le condizioni di diffrazione dinamica [1]. A parte l'interesse fisico generale che nasce da un netto cambiamento del modo di interagire dei raggi-x con gli atomi del cristallo e la sua superficie, questo approccio offre grandi aspettative nell'analisi della struttura dei cristalli e dei loro assorbitori a livello atomico.

Un'onda stazionaria che ha lo stesso periodo del reticolo cristallino è particolarmente sensibile a leggere deviazioni dei piani atomici (o singoli atomi) dalla loro posizione in un cristallo perfetto (o sulla superficie), quindi questa tecnica è particolarmente utile nello studio della struttura risolta in profondità. Per questa tecnica un campo di interferenza (XIF - *X-ray Interference Field*) si produce grazie alla sovrapposizione di due onde piane di raggi-x. L'ampiezza del campo elettrico nel cristallo è $E(\mathbf{r}) = E_0 e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} + E_h e^{i\mathbf{k}_h \mathbf{r}}$, dove \mathbf{k}_0 è il vettore d'onda incidente, $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$, e \mathbf{h} è il vettore del reticolo reciproco moltiplicato per 2π . L'intensità del campo è data dal quadrato del modulo dell'ampiezza $E(\mathbf{r})$,

$$I(\mathbf{r}) = |E_0|^2 \left[1 + \left| \frac{E_h}{E_0} \right|^2 + 2 \left| \frac{E_h}{E_0} \right| \cos(\mathbf{h}\mathbf{r} + \nu(\theta)) \right]$$

dove $\nu(\theta)$ è la fase del rapporto E_h/E_0 . La posizione spaziale del campo dell'onda piana è determinata dalla fase $\nu(\theta)$ tra le ampiezze dei due campi (elettrici). Infatti, quando si genera dalla riflessione di Bragg, dato un certo vettore di diffrazione \mathbf{h} , la XSW esiste nella regione

di sovrapposizione coerente dell'onda incidente ($\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$) con quella diffratta ($\mathbf{E}_h(\mathbf{r})$), come si vede in Fig. 3.1. Inoltre, la fase $\nu(\theta)$ - quindi la posizione dell'onda stazionaria - dipende dall'angolo θ misurato a partire dall'angolo di Bragg e sul *range* totale di riflessione copre uno spazio di mezzo piano di diffrazione. Quindi le posizioni atomiche possono essere analizzate dal campo di interferenza e determinate se si raccoglie la fluorescenza come funzione dell'angolo di incidenza.

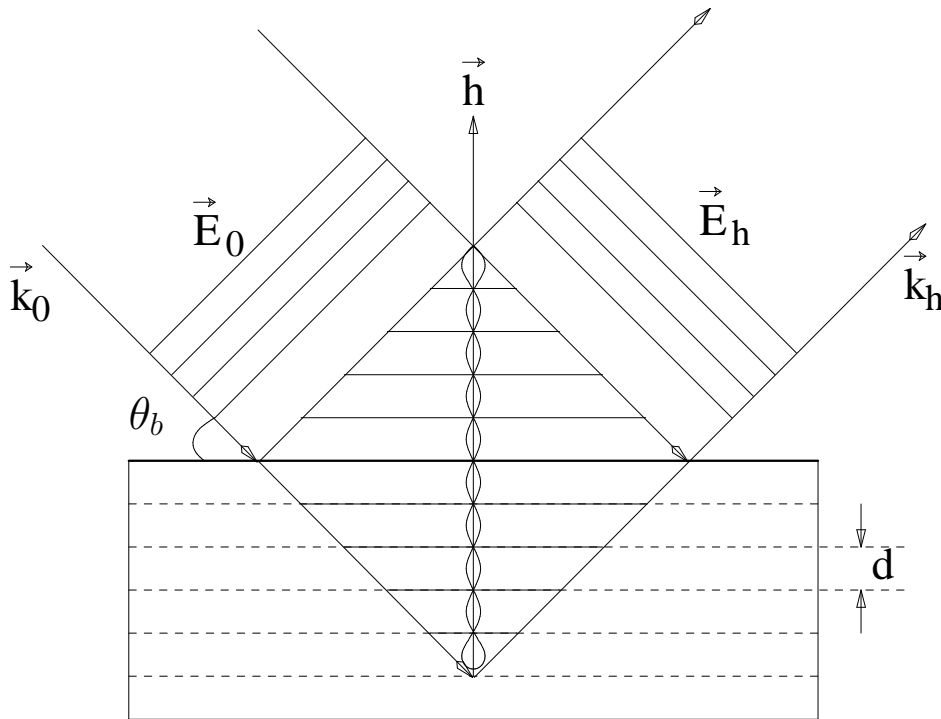


Figura 3.1: XIF da sovrapposizione coerente di due onde piane con $d = 2\pi/|h|$.

3.1.1 Riflessione da un sistema multistrato

Di seguito si dà una breve descrizione teorica di come si genera un'onda stazionaria all'interno di un sistema multistrato. Il metodo usato è quello ricorsivo di Parratt [11] ed il procedimento per ottenere la formazione di onde stazionarie, quindi il raggiungimento della condizione di risonanza, è quello di Dev *et al.* [4].

In riferimento allo schema della Fig. 3.2, l'onda elettromagnetica che attraversa il sistema multistrato con interfacce parallele è data dall'onda piana con frequenza ω nel mezzo j alla posizione \mathbf{r} ,

$$E_j(\mathbf{r}) = E_j(0) \exp[i(\omega t - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})]$$

Interfacce rugose Nel caso di interfacce rugose (*rough*) le precedenti espressioni vanno modificate. Seguendo un metodo noto [11], r_j è moltiplicato per un fattore S_j e t_j per un fattore T_j , dati da

$$S_j = \exp[-2\sigma_j^2 k_{j,z} k_{j+1,z}] \quad (3.6)$$

$$T_j = \exp[\sigma_j^2 (k_{j,z} - k_{j+1,z})^2 / 2] \quad (3.7)$$

dove σ_j è la deviazione quadratica media degli atomi di interfaccia dalla condizione perfettamente liscia.

Sistema multistrato Fin ora sono state discusse la riflessione e la rifrazione da una singola interfaccia, per un sistema multistrato i campi elettrici alle singole interfacce possono essere ottenuti con un metodo ricorsivo o tramite un formalismo matriciale. In questa trattazione viene usato il metodo ricorsivo di Parratt [11], dove il campo trasmesso E_j^t e quello riflesso E_j^r alla sommità dello strato j sono dati dalle seguenti relazioni:

$$E_j^r = a_j^2 X_j E_j^t \quad (3.8)$$

$$E_{j+1}^t = \frac{a_j E_j^t t_j T_j}{1 + a_{j+1}^2 X_{j+1} r_j S_j} \quad (3.9)$$

$$X_j = \frac{r_j S_j + a_{j+1}^2 X_{j+1}}{1 + a_{j+1}^2 X_{j+1} r_j S_j} \quad (3.10)$$

$$a_j = \exp(-ik_{j,z} d_j) \quad (3.11)$$

dove d_j è lo spessore dello strato j e per il substrato si pone $E_l^r = X_l = 0$. Conoscendo λ , θ , ϵ_j , lo spessore degli strati (d_j) e la rugosità (σ_j), dalle precedenti equazioni si trova la **riflettività** R come rapporto dei campi elettrici fuori la superficie:

$$R(\theta) = |E_0^r / E_0^t|^2 \quad (3.12)$$

3.1.2 Intensità del campo

L'interferenza tra il campo incidente (E_j^t) e quello riflesso (E_j^r) possono formare delle onde stazionarie in ogni strato. Per ottenere un'onda stazionaria nello strato j bisogna conoscere i campi E_j^t e E_j^r in funzione della profondità (z). Il campo totale nel punto \mathbf{r} dello strato j è dato da

$$E_j^T(\mathbf{r}) = E_j^t(\mathbf{r}) + E_j^r(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

$$E_j^t(\mathbf{r}) = E_j^t(0) \exp(-ik_{j,z}z) \exp[i(\omega t - k_{j,x}x)] \quad (3.14)$$

$$E_j^r(\mathbf{r}) = E_j^r(0) \exp(+ik_{j,z}z) \exp[i(\omega t - k_{j,x}x)] \quad (3.15)$$

Dove, per comodità, è stata scelta l'origine sull'interfaccia in alto dello strato j , quindi $E_j^t(0)$ e $E_j^r(0)$ si riferiscono a questa posizione. L'intensità del campo $I(\theta, z) = |E_j^T(\mathbf{r})|^2$ è data da [4]

$$I(\theta, z) = |E_j^t(0)|^2 \left[\exp -2k_{j,z}''z + \left| \frac{E_j^r(0)}{E_j^t(0)} \right|^2 \exp 2k_{j,z}''z + 2 \left| \frac{E_j^r(0)}{E_j^t(0)} \right| \cos \nu(\theta) + 2k_{j,z}'z \right] \quad (3.16)$$

dove $\nu(\theta)$ è la fase del rapporto del campo elettrico alla sommità dello strato j , quindi definita come

$$\frac{E_j^r(0)}{E_j^t(0)} = \left| \frac{E_j^r(0)}{E_j^t(0)} \right| e^{i\nu(\theta)}$$

Se si ignora l'assorbimento nel mezzo ($k_{j,z}'' = 0$), l'Eq. 3.16 diventa

$$I(\theta, z) = |E_j^t(0)|^2 \left[1 + \left| \frac{E_j^r(0)}{E_j^t(0)} \right|^2 + 2 \left| \frac{E_j^r(0)}{E_j^t(0)} \right| \cos \nu(\theta) + 2k_{j,z}'z \right] \quad (3.17)$$

Affinchè nel multistrato si creino delle onde stazionarie si deve avere la condizione di diffrazione di Bragg, quindi

$$2(k_{1,z}'d_1 + k_{2,z}'d_2) = 2k_z'd = 2n\pi$$

ovvero

$$k_z' = \frac{n\pi}{d} \quad (3.18)$$

dove k_z' è il valore medio pesato per una coppia di strati (*marker + spacer*) del *multilayer* con periodicità $d = d_1 + d_2$. Sebbene il valore del campo E cambia passando dallo strato 1 allo strato 2 del *bilayer* (doppio-strato), si può approssimarlo al valore sulla superficie, ossia

$$\left| \frac{E_j^r(0)}{E_j^t(0)} \right| \approx \left| \frac{E_0^r}{E_0^t} \right| = R(\theta)$$

Quindi inserendo il valore di k_z' nell'Eq. 3.17 si ottiene (per $n = 1$)

$$I(\theta, z) = 1 + R(\theta) + 2\sqrt{R(\theta)} \cos \left\{ \nu(\theta) + \frac{2\pi}{d} z \right\} \quad (3.19)$$

Questa equazione definisce un'onda stazionaria nel *multilayer* con periodicità d ed ha la stessa forma di quella derivata con la teoria dinamica di diffrazione di raggi-x da cristalli perfetti [1].

3.2 Metodo sperimentale

Sperimentalmente, lo spostamento dell'onda stazionaria nel multistrato avviene cambiando l'angolo di incidenza nei pressi del picco di Bragg al primo ordine. Infatti, ad una data energia, misurando simultaneamente la riflettività e la fluorescenza in funzione dell'angolo di incidenza si possono individuare due posizioni caratteristiche dell'onda stazionaria. In Fig. 3.3 le due posizioni (prima e dopo il primo picco di Bragg) sono indicate con *min* e *max*, rispettivamente, il minimo ed il massimo della fluorescenza.

3.2.1 Metodo standard

Il metodo sperimentale usato in letteratura [7, 9, 10] prevede due passi principali: 1. scelta della posizione dell'onda stazionaria. 2. Misura XAFS.

Si misura simultaneamente la riflettività e la fluorescenza in funzione dell'angolo di incidenza, quindi vengono scelte le posizioni caratteristiche a cui si vuole effettuare la misura. La scelta delle posizioni è un compromesso tra migliore posizione dell'onda stazionaria al fine di pesare maggiormente gli strati di interesse e difficoltà sperimentali. Di solito i punti "standard" sono: 1. Il minimo della fluorescenza. 2. Il massimo del primo picco di Bragg. 3. Il punto di flesso della curva fluorescenza vicino al picco di Bragg. 4. Il massimo della fluorescenza.

Una volta scelte le posizioni, bisogna mantenerle fisse durante l'acquisizione dello spettro in energia. Infatti, si osserva che il picco di Bragg si discosta dalla legge ideale (di Bragg) $2d\sin\theta = \lambda - \lambda$ è la lunghezza d'onda dei raggi x e d il distanziamento degli strati - per motivi di rifrazione e ha una dipendenza dall'energia data da [14]

$$\theta_B(E) = \arcsin \sqrt{(hc)^2/E^2 4d^2 + 2\delta(E)} \quad (3.20)$$

al primo ordine in $\delta(E)$, la parte reale dell'indice di rifrazione n ($n(E) = 1 - \delta(E) + i\beta(E)$). Come è stato mostrato da Sève *et al.* [13], dall'Eq. 3.20 si può ottenere l'ampiezza di scattering f_1 poiché

$$\delta(E) = \frac{r_0 h^2 c^2 N_a \bar{\rho}}{2\pi E^2 \bar{A}} f_1(E) \quad (3.21)$$

dove r_0 è il raggio classico dell'elettrone, N_a il numero di Avogadro, h costante di Planck,

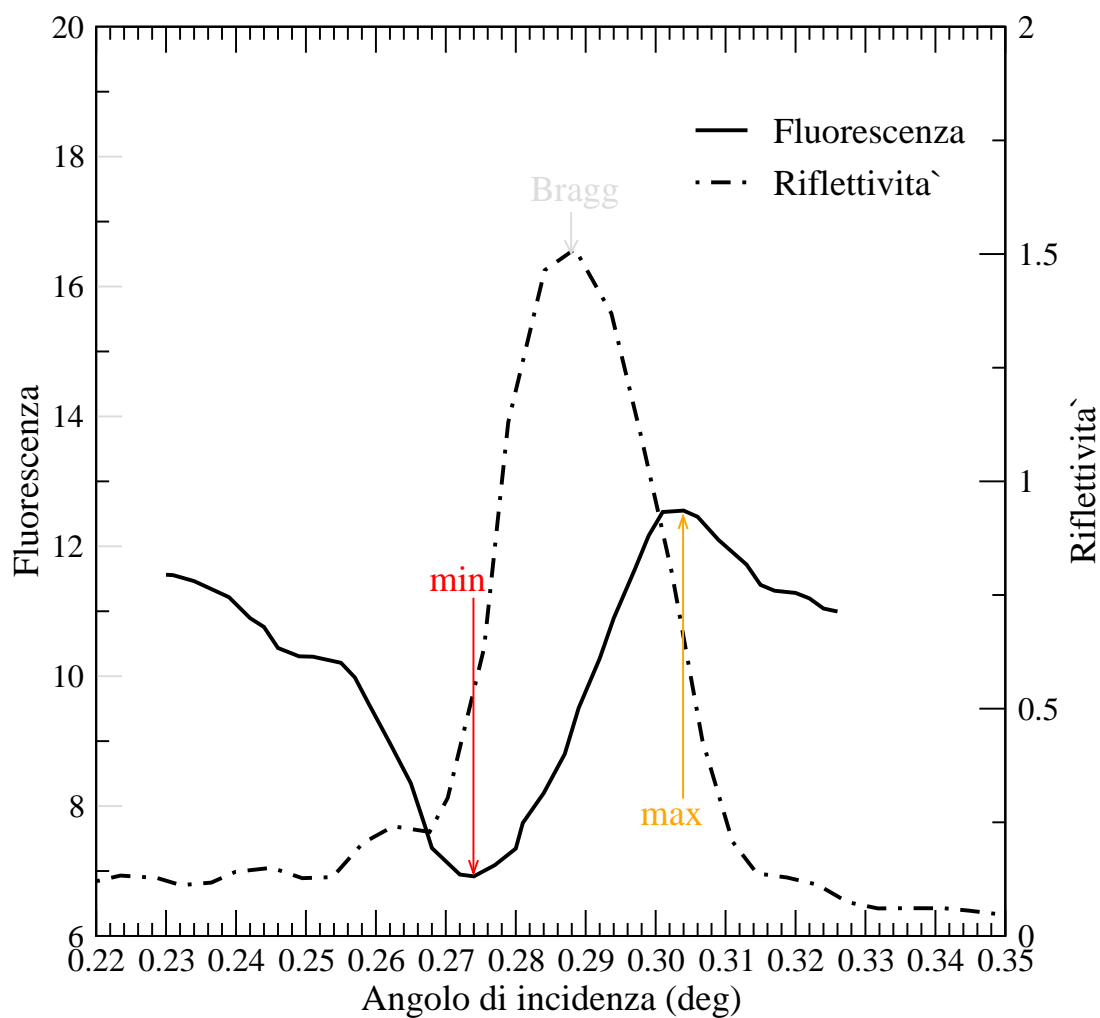


Figura 3.3: Riflettività e fluorescenza in funzione dell'angolo di incidenza. I dati si riferiscono al campione U016 della sessione RIGA632.

c velocità della luce, \bar{A} , $\bar{\rho}$ e \bar{f}_1 i valori medi, rispettivamente, del numero di massa atomico, la densità e l'ampiezza di scattering.

Usando l'Eq. 3.21 si può estrarre la parte reale dell'ampiezza di scattering e confrontarla con i dati di assorbimento che si raccolgono in fluorescenza.²

Poichè il picco di Bragg varia al variare dell'energia del fascio incidente, bisogna variare l'angolo di incidenza durante la misura XAFS. Questo corrisponde a fare uno *scan a q costante* (q è il vettore d'onda scambiato). Quindi l'energia incidente e l'angolo di riflessione sono legati dalla relazione $E \sin[\theta(E)] = \text{const.}$

La dipendenza dell'angolo dall'energia è misurata sperimentalmente: per diverse energie, raccogliendo gli angoli corrispondenti alle posizioni scelte, si ottengono delle curve sperimentali che possono essere approssimate con una funzione polinomiale al terzo ordine.

Infine si raccoglie lo spettro finale in energia, sfruttando le funzioni polinomiali trovate per aggiustare (*step-by-step*) l'angolo di scattering durante l'acquisizione del segnale di fluorescenza I_f . Inoltre, la relazione che lega la fluorescenza alla funzione XAFS $\chi(E)$ è la seguente [6, 8]

$$I_f(E) = V(E) \frac{\tau_k(E)}{\mu_t(E) + \mu_t(E_f) \frac{\sin(\phi)}{\sin(\theta)}} \left\{ 1 - \exp \left[-d \left(\frac{\mu_t(E)}{\sin(\phi)} + \frac{\mu_t(E_f)}{\sin \theta} \right) \right] \right\} \quad (3.22)$$

$$\mu_t(E) = \mu(E) + \mu_b(E) \quad (3.23)$$

$$\mu(E) = \mu_0(E)(1 + \chi(E)) \quad (3.24)$$

dove $V(E)$ è una funzione che include l'intensità primaria, la geometria, la fluorescenza e l'efficienza del rivelatore; $\tau_k(E)$ è il contributo di shell K al coefficiente di assorbimento dell'atomo di soglia $\mu(E)$; $\mu_0(E)$ è il contributo di atomo libero; $\mu_t(E)$ il coefficiente di assorbimento totale del campione che include anche gli altri componenti (non di soglia) $\mu_b(E)$; $\mu_t(E_f)$ il coefficiente di assorbimento dei fotoni di fluorescenza di energia E_f .

Per estrarre la funzione XAFS $\chi(E)$ dall'Eq. 3.22 si segue una procedura iterativa. Si inizia con $\chi(E) = 0$ e si trova $\chi(E)$ fittando la fluorescenza misurata.

3.2.2 Metodo GILDA

Un metodo leggermente diverso è stato messo a punto sulla *beamline* GILDA. Per essere certi di raccogliere i dati nella medesima posizione dell'onda stazionaria, poiché il picco di Bragg si sposta al variare dell'energia, si effettua una scansione in angolo per ogni punto energetico

²Questa operazione costituisce una tecnica particolare chiama *Real-part EXAFS* (RPXAFS). Da notare che a causa della media dell'ampiezza di scattering sul doppio strato, la tecnica non è sensibile al sito. Inoltre, con un angolo di incidenza θ_B la penetrazione nel multistrato di solito è maggiore dello spessore del multistrato stesso, quindi la tecnica sonda il bulk.

dello spettro. Questo significa che per ogni punto in energia si raccoglie la fluorescenza al variare dell'angolo di incidenza del fascio.

Successivamente si scelgono due posizioni dell'onda stazionaria, corrispondenti al minimo ed al massimo della fluorescenza (Fig. 3.3). Quindi si estraggono due spettri di assorbimento relativamente a queste due posizioni. Per estrarre lo spettro in energia si effettua una procedura di fit che determina il punto di minimo e quello di massimo della curva di fluorescenza raccolta in funzione dell'angolo di incidenza (Fig. 3.4). Il fit è di tipo polinomiale o tramite *spline* [3] ed è stato implementato in una *macro* scritta in ambiente GENPLOT³

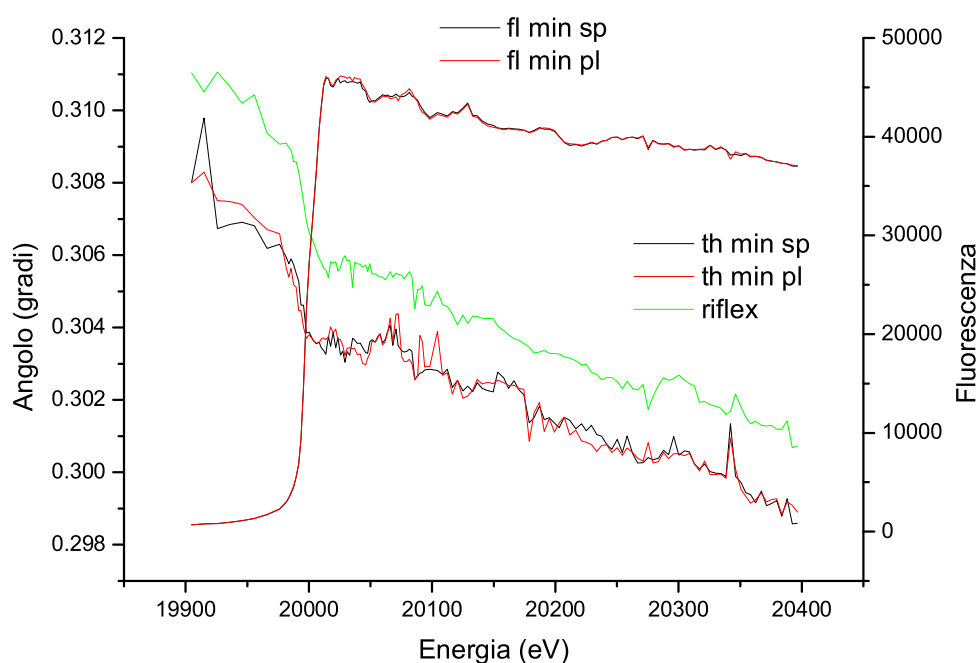


Figura 3.4: Spettro di fluorescenza estratto dai dati in standing wave, grafico della posizione del minimo e del picco di Bragg (*riflex*) in funzione dell'energia. Sono visibili i fit effettuati con le spline (*sp*) e polinomiali (*pl*). I dati si riferiscono al campione Q199A.

Bibliografia

- [1] B. W. BATTERMAN AND H. COLE, *Dynamical diffraction of x rays by perfect crystals*,

³Si tratta di un software grafico di analisi dati e visualizzazione, pensato per implementare tramite linea di comando delle operazioni che devono essere ripetute un elevato numero di volte. Per maggiori informazioni si veda: <http://www.genplot.com>.

- Rev. Mod. Phys., 36 (1964), pp. 681–717.
- [2] M. BORN AND E. WOLF, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, 5 ed., 1975.
- [3] C. DE BOOR, *A practical guide to splines*, Springer-Verlag, New York, 1978.
- [4] B. N. DEV, A. K. DAS, S. DEV, D. W. SCHUBERT, M. STAMM, AND G. MATERLIK, *Resonance enhancement of x rays in layered materials: Application to surface enrichment in polymer blends*, Phys. Rev. B, 61 (2000), pp. 8462–8468.
- [5] S. K. GHOSE AND B. N. DEV, *X-ray standing wave and reflectometric characterization of multilayer structure*, Phys. Rev. B, 63 (2001), p. 245409.
- [6] S. M. HEALD, *Exafs with synchrotron radiation*, in X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, D. C. Koningsberger and R. Prins, eds., no. 92 in Chemical Analysis, John Wiley & Sons, 1988, ch. 4, pp. 119–161.
- [7] S. M. HEALD AND J. M. TRANQUADA, *Standing-wave-assisted extended x-ray absorption fine-structure study of a ni-ti multilayer*, Journal of Applied Physics, 65 (1989), p. 290.
- [8] D. C. MEYER, P. GAWLITZA, K. RICHTER, AND P. PAUFLER, *Determination of short-range order and interlayer extension in fe/al multilayers using xafs*, J. Phys. D: Appl. Phys., 32 (1999), pp. 3135–3139.
- [9] D. C. MEYER, T. HOLZ, R. KRAWIETZ, K. RICHTER, B. WEHNER, AND P. PAUFLER, *Characterization of a ni/c multilayer fluorescence xafs experiments at fixed standing wave field positions*, Phys. Stat. Sol. (A), 150 (1995), p. 603.
- [10] D. C. MEYER, K. RICHTER, P. PAUFLER, P. GAWLITZA, AND T. HOLZ, *X-ray absorption fine structure study of short-range order of iron in fe/al multilayers*, Journal of Applied Physics, 87 (2000), p. 7218.
- [11] B. PARDO, T. MEGADEMINI, AND J. ANDRE, *X-uv synthetic interference mirror: a theoretical approach*, Revue. Phys. Appl., 23 (1988), p. 1579.
- [12] L. G. PARRATT, *Surface studies of solids by total reflection of x-rays*, Phys. Rev., 95 (1954), p. 359.
- [13] L. SÈVE, J. M. TONNERRE, AND D. RAOUX, *Determination of the anomalous scattering factors in the soft-x-ray range using diffraction from a multilayer*, J. Appl. Cryst., 31 (1998), p. 700.
- [14] U. STAUB, O. ZAHARKO, H. GRIMMER, M. HORISBERGER, AND F. D'ACAPITO, *Real-part exafs from multilayer bragg reflections: A promising new exafs technique*, Europhys. Lett., 56 (2001), pp. 241–246.

Capitolo 4

Analisi dati XAFS con iFEFFIT

In questo capitolo sono discusse le tecniche analitiche usate per estrarre informazione sulla struttura locale attorno all'atomo assorbitore, partendo da uno spettro XAFS sperimentale. In letteratura sono presenti diversi articoli tipo *review* che discutono dettagliatamente le tecniche standard di analisi XAFS [7, 17, 19], a cui si rimanda per maggiori approfondimenti.

Ogni analisi dati XAFS non può prescindere dall'uso di *software* appositamente scritti per tale scopo. In questo studio è stato usato il pacchetto IFEFFIT [10], un programma interattivo per l'analisi XAFS sviluppato da Matt Newville (*Consortium for Advanced Radiation Sources*, Università di Chicago) e Bruce Ravel (*Environmental Research Division*, Argonne National Laboratory). Questo software combina algoritmi di analisi di alta qualità, AUTOBK [11], FEFF6L [15, 4] FEFFIT [12], con un *display* grafico interattivo.

Per orientarsi nella complicata procedura di analisi dati descritta nelle seguenti sezioni, si prende in esame la Fig. 4.1. Innanzitutto si distinguono due parti, dati e teoria. La prima è rappresentata dalla rimozione del *background* che, tramite l'algoritmo AUTOBK, estrae $\chi(k)$ dal dato sperimentale $\mu(E)$. La seconda parte è rappresentata dalla creazione di un modello fisico a partire dai dati di struttura cristallina dei composti modello. Questo avviene tramite ATOMS e FEFF6L. Infine la procedura di *fit* tramite IFEFFIT.

4.1 Trasformata di Fourier XAFS

Prima di esaminare i metodi di analisi bisogna introdurre la trasformata di Fourier che ha una forma specifica per l'analisi XAFS. In questo lavoro viene usata la forma storica della trasformata di Fourier XAFS [17] che ha diversi vantaggi (come non dipendere dalla conoscenza del sistema in esame e l'abilità di enfatizzare alcune parti dello spettro).

I dati XAFS sono analizzati usando una trasformata di Fourier con variabili coniugate k e $2R$. Poiché l'intervallo in k dove possono essere raccolti i dati è finito, bisogna introdurre dei filtri nella trasformata che impediscano di estendersi a $k = \infty$. Questo è realizzato usando una **funzione finestra** $W(k)$ (*window function*). Inoltre, poiché l'ampiezza delle

oscillazioni XAFS $\chi(k)$ tendono a decadere con k (dovuto al decadimento dell'ampiezza di *back-scattering* e al disordine nella struttura del campione), si usa un **termine di peso** della forma k^w , con $w = 1, 2, \text{ o } 3$.

Inserendo tutti questi pezzi, la versione XAFS della trasformata di Fourier diventa¹

$$\tilde{\chi}(R) = FT[\chi(k)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty k^w \chi(k) W(k) e^{i2kR} dk \quad (4.1)$$

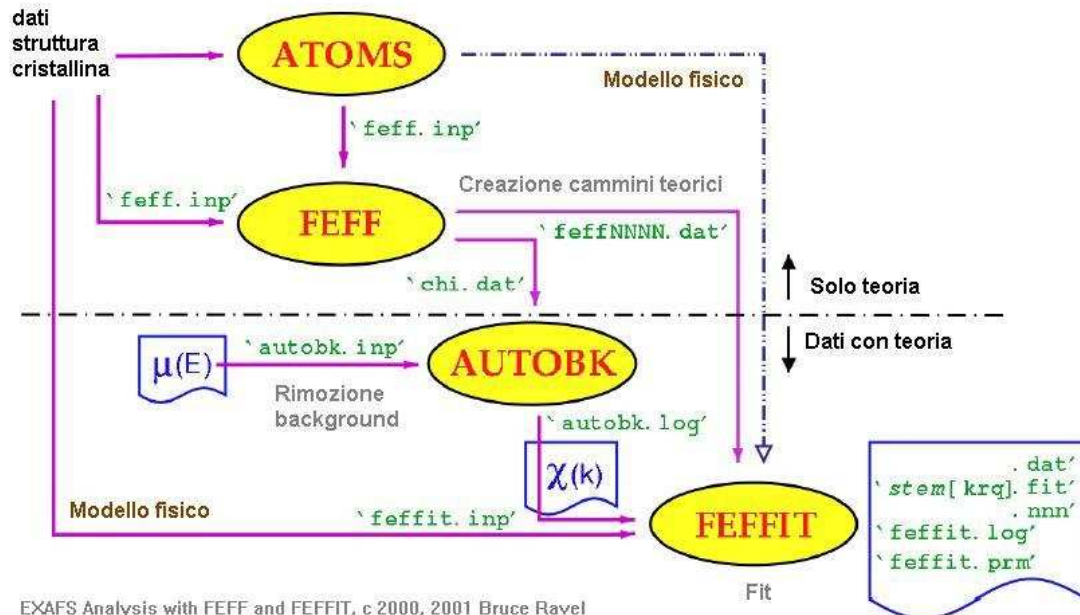
Al fine di utilizzare i dati reali, però, è richiesta una versione discreta. Questo avviene tramite l'algoritmo *Fast Fourier Transform* (FFT) [1]

$$\tilde{\chi}(R) = FT[\chi(k_n)] = \frac{\delta k}{\sqrt{\pi N}} \sum_{n=1}^N \chi(k_n) W(k_n) k_n^w e^{\frac{2\pi i n m}{N}} \quad (4.2)$$

dove le dimensioni tipiche della griglia discreta nello spazio k sono di $\delta k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$, gli *array* usati hanno dimensioni fino a $N = 2^{11} = 2048$ e la griglia nello spazio R è $\delta R = \pi/N\delta k$ [2]. Si scrive $k_n = n\delta k$, $R_m = m\delta R$.

La finestra di trasformazione $W(k)$ è importante per diversi motivi. Per pesare differenti

¹Dove la XAFS nello spazio R è scritta come $\tilde{\chi}(R) = FT[\chi(k)]$ sebbene il coniugato di k è $2R$ e non R - basta riscalare la trasformata di Fourier da $2R$ a R .



EXAFS Analysis with FEFF and FEFFIT, c 2000, 2001 Bruce Ravel

Figura 4.1: Schema che riassume la procedura per l'analisi dati EXAFS eseguita con IFEFFIT

porzioni di dati; per esempio, i dati a bassi k tendono ad essere meno affidabili per via di errori e vari effetti, quindi pesando maggiormente i dati ad alti k riduce questo problema. Per troncamento dolcemente i dati agli estremi dell'intervallo di trasformazione in modo da minimizzare le increspature dovute al troncamento. Per mantenere la stessa separazione tra i picchi nello spazio R .

Ci sono diverse forme di finestre [13]; il vantaggio di usare una o l'altra non può essere misurato quantitativamente, quindi diventa una questione di gusto. Il software usato in questa analisi permette di scegliere tra 5 forme diverse di finestre - Hanning, Kaiser-Bessel, Welch, Parzen, Sine. Per essere consistenti, tutti i dati mostrati sono stati fatti usando la funzione finestra *Hanning* - una forma molto usata storicamente nell'analisi XAFS - che ha come parametri k_{min} , k_{max} , dk ed una forma funzionale

$$W(k) = \begin{cases} \sin^2\left(\frac{\pi(k-k_{min}+dk/2)}{2dk}\right), & k_{min} - dk/2 \leq k \leq k_{min} + dk/2 \\ 1.0, & k_{min} + dk/2 \leq k \leq k_{max} - dk/2 \\ \cos^2\left(\frac{\pi(k-k_{max}+dk/2)}{2dk}\right), & k_{max} - dk/2 \leq k \leq k_{max} + dk/2 \end{cases} \quad (4.3)$$

Tutti i dati sono stati analizzati con questa finestra, con valori tipici $dk \sim 1.5\text{\AA}^{-1}$. Gli estremi di integrazione sono scelti in modo da escludere la zona a bassi k in cui non si ritiene valida la formula EXAFS (tipicamente $k_{min} \approx 2 - 4\text{\AA}^{-1}$), ed eventualmente la zona ad alti k in cui il rapporto segnale/rumore appare troppo basso.

La funzione $\chi(R)$ che si ottiene dalla trasformata è una funzione complessa, caratterizzata da una parte reale $\Re\chi(R)$ ed una parte immaginaria $\Im\chi(R)$. La trasformata di Fourier seleziona le frequenze predominanti nel segnale EXAFS, corrispondenti alle distanze delle diverse sfere di coordinazione. Il modulo della trasformata $|\chi(R)| = \sqrt{(\Re\chi(R))^2 + (\Im\chi(R))^2}$ graficato per $R > 0$ presenta dei picchi in corrispondenza delle diverse sfere di coordinazione dell'atomo assorbente.

La posizione dei picchi non corrisponde esattamente alle reali distanze interatomiche per effetto degli sfasamenti $\phi_s(k)$ presenti nella fase totale $\Psi = 2kR_s + \phi_s$ del segnale di ogni sfera di coordinazione. In genere i picchi sono spostati a valori di R inferiori di circa $0.2 - 0.3\text{\AA}$. L'altezza dei picchi, invece, dipende dal numero di coordinazione e dai fattori di Debye-Waller (cioè dal disordine termico).

4.2 Isolamento del segnale XAFS

Il primo passo da seguire è l'estrazione delle oscillazioni XAFS $\chi(k)$ dal coefficiente di assorbimento misurato sperimentalmente $\mu(E)$, definendo

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (4.4)$$

e trasformando l'ascissa dall'energia del fotone E nel momento del fotoelettrone $k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar}$, dove E_0 è l'energia del salto di soglia. Il termine $\mu(E)$ è l'assorbimento totale ed il termine $\mu_0(E)$ è l'assorbimento come se l'atomo fosse "isolato nel solido". Questa costituisce una funzione che non può essere calcolata da principi primi né sperimentalmente, poiché differisce da quella che si avrebbe se l'atomo fosse isolato nel vuoto. Inoltre, essendo una funzione priva di oscillazioni può essere separata dalla parte oscillante dell'assorbimento totale.

L'algoritmo che si occupa di questa conversione è AUTOBK [11, 9]. L'approccio scelto è uno dei tanti, mentre anche altri metodi sono stati sviluppati [5].

4.2.1 Normalizzazione

Prima che AUTOBK determini $\mu_0(E)$, bisogna rimuovere il *background* pre-soglia e normalizzare il salto di soglia ad 1. Questa procedura si chiama normalizzazione di $\mu(E)$.

L'Eq. 4.4 viene modificata ponendo al denominatore un termine costante $\Delta\mu_0(E_0)$. Per determinare questo fattore, si approssima con una funzione esponenziale *smooth* - una linea - la regione pre-soglia ($[-200, -50]$ eV prima di E_0) e la regione post-soglia ($[100, 300]$ eV dopo E_0). Estrapolando ad E_0 , la loro differenza forma il $\Delta\mu_0(E_0)$ come mostrato in Fig. 4.2.

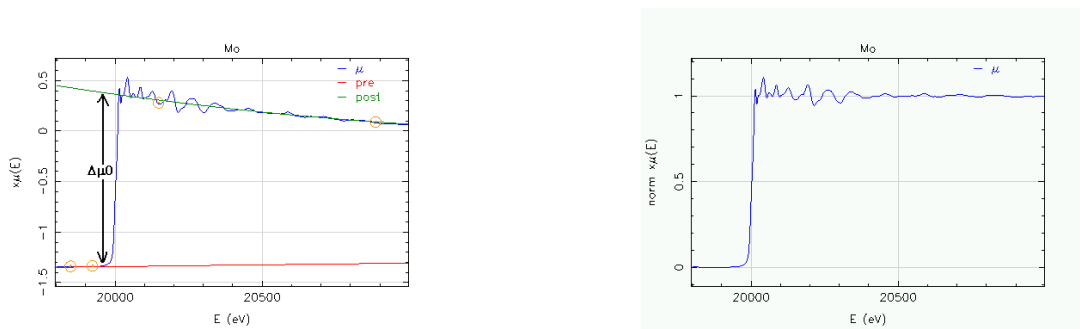


Figura 4.2: Procedura di normalizzazione: sottrazione del pre/post-soglia (sinistra) e $\mu(E)$ normalizzato (destra).

4.2.2 Determinazione di $\mu_0(E)$

L'idea che sta alla base è che il background varia più dolcemente (*smooth*) delle oscillazioni XAFS. Questo criterio può essere codificato e reso quantitativo. Il background $\mu_0(E)$ in AUTOBK è definito da una funzione *smooth* che, convertita nello spazio R, contiene solo le frequenze sotto un valore speciale di R, R_{bkg} . Per la funzione è usata una *spline*[3, 13] di quarto ordine, ossia una funzione polinomiale di terzo ordine divisa in tanti pezzi da punti chiamati nodi (*knots*). Il vantaggio di usare le *spline* è che possono essere calcolate facilmente e sono arbitrariamente flessibili. I gradi di libertà di una *spline* sono controllati dai punti dell'ascissa

a cui si uniscono i vari pezzi polinomiali e dove possono essere discontinui ad un certo ordine della derivata. Per una spline del quarto ordine i polinomi sono discontinui alla derivata terza. I nodi sono equi-spaziati nello spazio k e sono pari a N_{bkg} , dato da

$$N_{bkg} = \frac{2R_{bkg}\Delta k}{\pi} + 1 \quad (4.5)$$

dove Δk è l'intervallo dei dati nello spazio k e R_{bkg} è una distanza piccola (di solito $\sim 1\text{\AA}$ o metà della distanza dei primi vicini) al di sotto della quale tutte le informazioni dello spettro misurato sono considerate come background. Inoltre, l'elemento "+1" è inserito per tenere conto del termine costante della serie di Fourier perché la spline conterrà informazioni a partire da 0\AA .

Sebbene i valori energetici degli N_{bkg} nodi sono fissati, i valori in ordinata variano per rispettare le condizioni di continuità. Questo permette alla spline di adattarsi a qualsiasi funzione. In questo senso si può dire che $\mu_0(E)$ dipende anche dalle ordinate dei nodi, quindi $\mu_0(E) = \mu_0(E, \mathbf{y})$ - dove \mathbf{y} rappresenta il vettore di dimensione N_{bkg} contenente i valori delle ordinate dei nodi. Quindi lo scopo è quello di trovare il miglior valore di \mathbf{y} che minimizzi la funzione di rimozione del background $f(R, \mathbf{y})$

$$f(R, \mathbf{y}) = FT \left[\frac{\mu(k) - \mu_0(k, \mathbf{y})}{\Delta\mu_0(k=0)} \right] \quad (4.6)$$

La minimizzazione è fatta con il metodo dei minimi quadrati, usando l'algoritmo di Levenberg-Marquardt [13]. Inoltre, poiché $f(R, \mathbf{y})$ è una funzione complessa, bisogna minimizzare sia la parte reale che quella immaginaria.

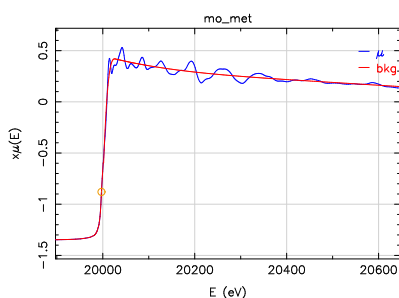


Figura 4.3: Esempio di calcolo di $\mu_0(E)$ (rosso) per uno spettro d'assorbimento $\mu(E)$ (blu) di Mo metallico.

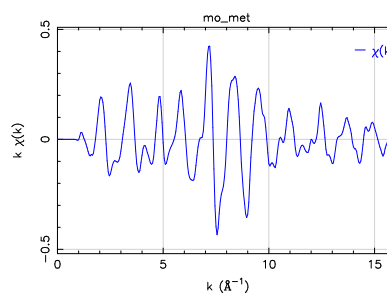


Figura 4.4: Estrazione delle oscillazioni EXAFS con AUTOBK per uno spettro d'assorbimento di Mo metallico (pesato in k^2).

La Figura 4.3 mostra un esempio del risultato di AUTOBK. La tecnica descritta precedentemente è stata applicata ad un campione di Mo metallico, usando come parametro libero

$R_{bkg} = 1.0\text{\AA}$ e con un k -range da 1.0\AA^{-1} a 16.10\AA^{-1} si hanno 10 nodi nella spline. In Figura 4.4 è mostrato il segnale EXAFS ottenuto dalla rimozione del background e pesato con k^2 per evidenziare anche le oscillazioni ad alti k .

4.3 Creazione dei cammini teorici: FEFF

Il programma FEFF6L [15] esegue una serie di operazioni che portano alla generazione dei cammini teorici successivamente usati nella procedura di *fit* ed automatizza il calcolo dello *scattering* multiplo come somma di più contributi di *scattering* singolo. Senza entrare nel dettaglio dell'assetto teorico [8], né quello tecnico [4], le operazioni svolte da FEFF6L si riassumono come:

- Genera un *cluster* di atomi sulla base delle informazioni cristallografiche.
- Calcola i potenziali atomici nell'approssimazione *Muffin-tin* [14].
- Calcola gli *shift* di fase.
- Analizza il *cluster* identificando i cammini di *scattering* multiplo.
- Calcola il segnale XAFS per ogni cammino.

4.3.1 Scelta dei cammini

Dopo aver generato i cammini teorici con FEFF6L bisogna procedere alla selezione di quelli più significativi al fine di semplificare il processo di *fit*. Il primo criterio è secondo la loro ampiezza [20], $amp = \int_{spazio-k} |\chi(k)| dk$, ossia scegliendo solo i cammini che superano un certo valore (di solito superiore al 20%, dove il 100% è rappresentato dal cammino di singolo *scattering* con i primi vicini).

Un secondo criterio è di tipo geometrico. FEFF6L attribuisce un “numero d'ordine” ai singoli cammini in funzione del numero di linee (*leg*) che si devono disegnare per descrivere il processo di *scattering*-riassorbimento (Fig. 4.5). I cammini di secondo ordine, quindi di singolo *scattering* (ss, A in Fig. 4.5), contribuiscono in modo fondamentale nella determinazione delle varie *shell*, mentre per ordini superiori è importante l'angolo $0\hat{i}j$ (Fig. 4.5). Infatti l'importanza di un cammino di ordine superiore al secondo cresce quando $0\hat{i}j \rightarrow \pi$ [6].

Ricapitolando, i cammini vengono scelti tra quelli che hanno geometria di singolo *scattering* (ss), triangolare (t), collineari (coll) e che presentano un'ampiezza superiore a 20.

4.4 Fit del modello teorico con i dati: FEFFIT

Il modello teorico di FEFF6L è adattato ai dati sperimentali tramite FEFFIT [12]. Il modello teorico usato è

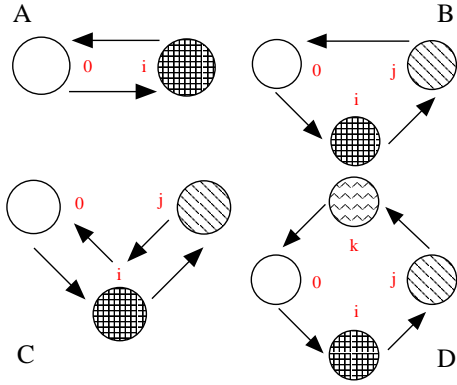


Figura 4.5: Esempi di cammini teorici prodotti con FEFF6L . 0 è l'atomo assorbitore. A) Secondo ordine, singolo scattering (ss). B) Terzo ordine. C, D) Quarto ordine.

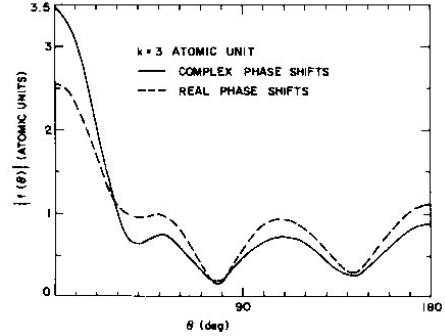


Figura 4.6: Grafico dell'ampiezza di scattering $|f(\theta)|$ in funzione dell'angolo $\hat{\theta}_{ij} = \pi - \theta$ per la parte reale e complessa dello *shift* di fase per un fotoelettrone di $k=3 \text{ \AA}^{-1}$.

$$\chi_{model}(k) = \sum_j^{N_{paths}} \Im m[\tilde{\chi}_j(k)] \quad (4.7)$$

dove N_{paths} è il numero di cammini scelti per effettuare il *fit* e $\tilde{\chi}_j(k)$ è il contributo complesso ad ogni cammino e presenta una forma simile alla XAFS (Eq. 2.14).

Lo scopo finale è quello di minimizzare, tramite un algoritmo di tipo Levenberg-Marquardt, il funzionale f_i definito come

$$\sum_{i=1}^N f_i = \frac{N_{idp}}{N} \sum_{i=1}^N \tilde{\chi}_{data}(R_i) - \tilde{\chi}_{model}(R_i) \quad (4.8)$$

dove $N_{idp} = \frac{2\Delta R \Delta k}{\pi} + 2$ rappresenta il numero di punti indipendenti dei dati nell'intervallo ΔR (spazio-R) e Δk (spazio- k) [18].

4.5 Analisi degli errori nella spettroscopia XAFS

In questa sezione sono riassunti i principi generali per standardizzare l'analisi degli errori e dare un assetto teorico alle incertezze associate ai risultati sperimentali derivati da misure XAFS. Il principio generale è che tutti i risultati quantitativi derivati da misure XAS devono essere accompagnati da una stima dell'incertezza e da una descrizione che spieghi le basi dell'analisi degli errori effettuata.

Il punto di partenza è un modello che valuta i limiti di affidabilità. La maggior parte dei codici analitici si basa su un funzionale della forma

$$(\Delta\chi)^2 = W \sum_{i=1}^N \frac{|Data_i - Model_i|^2}{\epsilon_i^2} \quad (4.9)$$

Dove N è il numero di punti dei dati usati nell'intervallo di fit, W un fattore adimensionale che dipende dallo spazio in cui si esegue il fit, ϵ_i l'incertezza per il dato i -esimo, che può essere sostituita con il rapporto quadratico medio (r.m.s.) $\epsilon^2 = \sum_i \epsilon_i^2 / N$. Questa equazione si applica sia per i dati non pesati in k che quelli pesati, quindi, forniti i dati, il modello e gli errori si pesano allo stesso modo. Il funzionale (4.9) è analogo, ma non identico, alla funzione statistica standard χ^2 . Il funzionale usato da FEFFIT in questo studio è dato dall'Eq. 4.8.

I limiti di accettabilità per i parametri del fit sono stimati dall'Eq. 4.9 sfruttando la matrice di covarianza $[C]$ e trovando l'incertezza δP_j come

$$\delta P_j = \sqrt{C_{jj}} \quad (4.10)$$

dove C_{jj} è l'elemento diagonale della matrice di covarianza.

Inoltre, l'affidabilità del fit può essere stimata grazie alla matrice di correlazione del fit. Il coefficiente di correlazione tra l' i -esimo e j -esimo parametro indipendente può essere calcolato come

$$r_{ij} = \frac{C_{ij}}{\sqrt{C_{ii}C_{jj}}} \quad (4.11)$$

Il coefficiente di correlazione assume valori nell'intervallo $[-1,1]$ e descrive l'effetto interdipendente dei parametri i -esimo e j -esimo su $(\Delta\chi)^2$. Un coefficiente di correlazione positivo [negativo] indica che l'incremento in $(\Delta\chi)^2$ causato dall'aumento di un parametro dal suo valore di *best-fit* può essere compensato in qualche misura dall'incremento [decremento] dell'altro parametro. Il grado di compensazione è rozzamente uguale al modulo di r_{ij} . Come regola pratica, $|r| = 0.3$ ed $|r| = 0.7$ indicano, rispettivamente, debole e forte correlazione tra i parametri.

4.5.1 Errori statistici

Gli errori statistici sono dovuti alla statistica nel conteggio dei fotoni, a fluttuazioni nell'intensità e nel flusso del fascio, instabilità meccaniche della *beamline*, rumore elettronico ed altri fattori. Il punto distintivo di questo tipo di errori è il carattere casuale (*random*), sia nel segno che in modulo. Come risultato, la loro media tende a zero e può essere ridotta arbitrariamente in ogni misura acquisendo più dati o aumentando il tempo di integrazione. La stima degli errori statistici è immediata e può essere fatta con diversi metodi; quelli usati sono:

1. Dal *r.m.s.* dell'ampiezza della trasformata in spazio-R in una regione priva di informazioni strutturali (un intervallo usato abitualmente è $15 \div 25$ Å. Se il rumore statistico in questo intervallo è privo di segnale, allora l'ampiezza dello spettro nello spazio-R può

essere approssimata ad un valore costante, ϵ_R , che è legato all'*r.m.s.* dell'ampiezza del rumore nello spazio- k , ϵ_k , dal teorema di Parseval

$$\epsilon_k = \epsilon_R \sqrt{\frac{\pi(2w+1)}{\delta k(k_{max}^{2w+1} - k_{min}^{2w+1})}} \quad (4.12)$$

Dove w è il peso della trasformata nell'intervallo $[k_{min}, k_{max}]$ e δk lo spaziamento dei punti nello spazio- k (Come convenzione comune in XAFS si assume una FFT equistanziata nello spazio- k e la trasformata e la retro-trasformata normalizzate, rispettivamente, da $\sqrt{\delta k/\pi}$ e $\sqrt{\delta r/\pi}$).

2. Sulla base della statistica di Poisson dai dati diretti (*raw*) di assorbimento. Per esempio l'errore statistico per dati di assorbimento può essere calcolato punto-per-punto come

$$\epsilon_{stat,i}^2 = 1/N_0 + 1/N \quad (4.13)$$

dove N_0 ed N sono i conteggi del numero di fotoni "attuali"² che sono misurati da per ogni punto dalle camere I_0 ed I , rispettivamente.

La formula corrispondente per i dati raccolti in fluorescenza è

$$\epsilon_{stat,i}^2 = (N_f/N_0)^2 \cdot (1/N_0 + 1/N_f). \quad (4.14)$$

Quindi l'errore statistico medio è dato dal valore *r.m.s.* dell'Eq. 4.13 o Eq. 4.14 sugli intervalli di dati con stesso peso statistico.

4.5.2 Il fattore \mathfrak{R} -factor

Una fonte ulteriore di errore sono gli errori sistematici, introdotti sia durante la fase di acquisizione che di analisi e sono dati da un numero elevato di fattori [16]. Determinare la qualità di un fit quando gli effetti degli errori sistematici sull'errore totale sono significanti non è semplice. Per esempio, non è semplice distinguere dei fit che sono realmente cattivi (nel senso di un modello inadeguato) da quelli che sono semplicemente affetti da elevati errori sistematici. Per ovviare a questa situazione si introduce un \mathfrak{R} -factor definito come

$$\mathfrak{R}^2 = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^N |Data_i - Model_i|^2}{\sum_{i=1}^N |Data_i|^2} \% \quad (4.15)$$

Nel caso in cui il rapporto segnale-rumore (S/N) dei dati è buono, il fattore \mathfrak{R} di un fit adeguato si suppone non superare qualche percento, il quale è un valore tipico dei moderni

²<http://ixs.csrri.iit.edu/>

algoritmi EXAFS *ab initio*. Inoltre è desiderabile che oltre al fattore \mathfrak{R} venga fornito anche il rapporto segnale-rumore (S/N).

Il rapporto segnale-rumore si stima dividendo la regione di fit in intervalli di stesso peso statistico, stimando per ogni intervallo l' ϵ_{stat} e calcolando un valore "locale" di (S/N)

$$(S/N)_m \approx \frac{1}{M} \sqrt{\sum_{i=1}^M |Data_i|^2 / \epsilon_{stat}^2} \quad (4.16)$$

dove M è il numero di punti nella m -esimo intervallo. Quindi il rapporto segnale-rumore globale sarà il $\min\{(S/N)_m\}$.

Nel caso di FEFFIT, infine, essendo il funzionale dato dall'Eq. 4.8, si usa un \mathfrak{R} -factor definito come

$$\mathfrak{R} = \frac{\sum_{i=1}^N \{[\Re(f_i)]^2 + [\Im(f_i)]^2\}}{\sum_{i=1}^N \{[\Re(\tilde{\chi}_{data_i})]^2 + [\Im(\tilde{\chi}_{data_i})]^2\}} \quad (4.17)$$

4.5.3 Procedura per la diffusione dei risultati

In definitiva, quando in una ricerca il metodo di indagine primario è la spettroscopia XAFS, bisogna indicare nel *report* dei risultati le seguenti informazioni:

1. Il tipo di funzionale usato (Eq. 4.9).
2. La funzione usata per modellizzare i dati.
3. I tipi di *standards* usati per le ampiezze di scattering e le fasi, nonché la procedura usata per calibrare o controllare gli standards e determinare S_0^2 .
4. Lo spazio in cui si esegue il fit. Questo può essere spazio-E (dati di assorbimento rozzi $\mu(E)$), spazio- k (dati EXAFS rozzi $\chi(k)$), spazio-R (dati EXAFS filtrati con trasformata di Fourier), spazio- q (spazio- k retro-trasformato con un filtro-Fourier).
5. Il peso K dei dati.
6. L'intervallo del fit e la regione di trasformazione per i fit eseguiti nello spazio-R o spazio- k .
7. Il numero di parametri nel fit ed i vincoli imposti. Inoltre, il numero di parametri dovrebbe includere tutti i parametri usati in ogni stadio di raffinamento del processo di fit, non solo quelli utilizzati nell'ultimo *step*.
8. I valori di $(\Delta\chi)^2$ ed \mathfrak{R} -factor per il miglior fit ottenuto.
9. La procedura usata per stimare i limiti di confidenza, quindi una stima dell'errore standard totale.

10. Le correlazioni tra i parametri per fit di multipla-*shell*. In particolare sono importanti le correlazioni tra i gruppi (N, σ^2) ed (R, E_0) .

Bibliografia

- [1] E. O. BRIGHAM, *The Fast Fourier Transform*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1974.
- [2] L. BRILLOUIN, *Science and Information Theory*, Academic Press, New York, 1962.
- [3] C. DE BOOR, *A practical guide to splines*, Springer-Verlag, New York, 1978.
- [4] J. M. DE LEON, J. J. REHR, S. I. ZABINSKY, AND R. C. ALBERS, *Ab initio curved-wave x-ray-absorption fine structure*, Phys. Rev. B, 44 (1991), pp. 4146–4156.
- [5] J. W. C. JR. AND D. E. SAYERS, *Criteria for automatic x-ray absorption fine structure background removal*, Journal of Applied Physics, 52 (1981), pp. 5924–5031.
- [6] P. A. LEE AND G. BENI, *New method for the calculation of atomic phase shifts: Application to extended x-ray absorption fine structure (exafs) in molecules and crystals*, Phys. Rev. B, 15 (1977), pp. 2862–2883.
- [7] P. A. LEE, P. H. CITRIN, P. EISEMBERGER, AND B. M. KINCAID, *Extended x-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool*, Rev. Mod. Phys., 53 (1981), p. 769.
- [8] P. A. LEE AND J. B. PENDRY, *Theory of extended x-ray absorption fine structure*, Phys. Rev. B, 11 (1971), pp. 2795–2811.
- [9] M. NEWVILLE, *Autobk - automated background removal for xafs data*, AUTOBK documentation 2.63, University of Washington, newville@phys.washington.edu, 1997.
- [10] ———, *Ifeffit: interactive xafs analysis and feff fitting*, J. Synchrotron Rad., 8 (2001), pp. 322–324.
- [11] M. NEWVILLE, P. L. NŠ, Y. YACOBY, J. J. REHR, AND E. A. STERN, *Near-edge x-ray-absorption fine structure of pb: A comparison of theory and experiment*, Phys. Rev. B, 47 (1993), pp. 14126–14131.
- [12] M. NEWVILLE, B. RAVEL, D. HASKEL, J. J. REHR, E. A. STERN, AND Y. YACOBY, *Analysis of multiple-scattering xafs data using theoretical standards*, Physica B: Condensed Matter, 208&209 (1995), pp. 154–156.

-
- [13] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, AND B. P. FLANNERY, *Numerical Recipes in FORTRAN*, Cambridge University Press, Cambridge, second ed., 1992.
- [14] J. J. REHR AND R. C. ALBERS, *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*, Rev. Mod. Phys., 72 (2000), pp. 621–654.
- [15] J. J. REHR, J. M. DE LEON, S. I. ZABINSKY, AND R. C. ALBERS, *Theoretical x-ray absorption fine structure standards*, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991), pp. 5135–5140.
- [16] D. E. SAYERS, *Report of the international xafs society*, tech. report, Standards and Criteria Committee, July 25 2000.
- [17] D. E. SAYERS AND B. A. BUNKER, *Data analysis*, in X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, D. C. Koningsberger and R. Prins, eds., no. 92 in Chemical Analysis, John Wiley & Sons, 1988, ch. 6, pp. 211–253.
- [18] E. A. STERN, *Number of relevant independent points in x-ray-absorption fine-structure spectra*, Phys. Rev. B, 48 (1993), pp. 9825–9827.
- [19] E. A. STERN AND S. M. HEALD, *Basic principles and applications of exafs*, in Handbook of Synchrotron Radiation, E. E. Koch, ed., North-Holland, New York, 1983, ch. 10, pp. 995–1014.
- [20] S. I. ZABINSKY, J. J. REHR, A. ANKUDINOV, R. C. ALBERS, AND M. J. ELLER, *Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra*, Phys. Rev. B, 52 (1995), p. 2995.

Capitolo 5

Parte sperimentale

In questo capitolo sono presentate le proprietà tipiche della radiazione di sincrotrone con i parametri che caratterizzano la macchina ESRF. In particolare è descritta la linea italiana BM08-GILDA (*General purpose Italian beamLine for Diffraction and Absorption*) in cui sono stati condotti gli esperimenti. Infine sono descritti i campioni utilizzati e le condizioni sperimentali durante la raccolta dati.

5.1 Luce di sincrotrone

A rendere la luce di sincrotrone¹ un notevole strumento di indagine della materia condensata, sono le seguenti proprietà:

Alta luminosità La luce di sincrotrone è estremamente intensa (centomila volte più intensa di quella ottenuta da i convenzionali tubi a raggi-x) ed altamente collimata.

Spettro energetico molto ampio La luce di sincrotrone è emessa con energie che vanno dall'infrarosso ai raggi-x duri (molto energetici, piccola lunghezza d'onda).

Selezionabile Attraverso sofisticati monocromatori ed *insertion devices* (ID) è possibile ottenere un fascio intenso di qualsiasi lunghezza d'onda selezionata.

Altamente polarizzata Il sincrotrone emette radiazione altamente polarizzata, che può essere lineare, circolare, o ellittica.

Emessa in impulsi molto brevi Gli impulsi hanno durata inferiore al nanosecondo con tempi di ripetizione inferiori ai microsecondi.

5.1.1 Caratteristiche di ESRF

Situato a Grenoble (Francia) dal 1994, ESRF (Fig. 5.1) è una *facility* di luce di sincrotrone finanziata da 18 paesi (Francia, Germania, Italia, Gran Bretagna, Spagna, Svizzera, Belgio,

¹Per una trattazione rigorosa, si veda [4].

Olanda, Norvegia, Svezia, Finlandia, Danimarca, Portogallo, Israele, Polonia, Austria, Repubblica Ceca e Ungheria). Ad oggi è la più potente sorgente di radiazione di sincrotrone d'Europa, così da rendere ESRF un importante progetto indirizzato allo sviluppo della ricerca scientifica in discipline fisiche, chimiche, biologiche, mediche, geologiche ed ambientali. In Tab. 5.1 sono mostrati i parametri principali della macchina.

Energia	[GeV]	6.03
Corrente massima	[mA]	200
Emittanza orizzontale	[nm]	4
Emittanza verticale (*minimo raggiunto)	[nm]	0.03 (0.01*)
Accoppiamento (*minimo raggiunto)	[%]	0.6 (0.25*)
Frequenza di rivoluzione	[hHz]	355
Numero di <i>bunch</i>		da 1 a 992
Tempo tra i <i>bunch</i>	[ns]	da 2816 a 2.82

Tabella 5.1: Parametri della macchina ESRF.

Gli elettroni, accelerati fino ad un'energia di 200 MeV da un acceleratore lineare (LINAC) di 16 m, vengono emessi in pacchetti, fino a 10 al secondo e di durata variabile dai 2 ai 1000 ns. I pacchetti elettronici vengono immessi in un sincrotrone (*booster*), con cavità a radiofrequenza, di 300 m di circonferenza che li accelera fino ad un'energia di 6 GeV e li immette a sua volta nell'anello di accumulazione (lungo 844 m). Qui i pacchetti circolano ad una frequenza di 352 MHz, con corrente che raggiunge 200 mA.



Figura 5.1: Vista panoramica di ESRF

Gli elettroni che circolano nell'anello di accumulazione sono raggruppati in pacchetti di 6mm di lunghezza, distribuiti spazialmente in diversi modi (*operating modes*). Nella modalità *uniform filling*, 992 pacchetti sono equidistribuiti lungo l'intera circonferenza dell'anello di accumulazione, la corrente raggiunta è di 200 mA ed il fascio ha una vita media di 60 ore. Altre modalità sono: *single bunch* (un singolo pacchetto molto intenso, 16 mA, 6 ore); *16 bunch* (16 pacchetti altamente popolati ed equispaziati, 90 mA, 10 ore); *hybrid mode* (1 pacchetto di 7 mA diametralmente opposto ad un multi-pacchetto di $\sim 193mA$ che occupa 1/3 dell'anello di accumulazione, 200 mA, ~ 35 ore); *2 x 1/3 filling mode* (l'anello di accumulazione è riempito due volte per 1/3 e separati da un vuoto di 1/6 della circonferenza, 200 mA, 55 ore).

Nell'anello di accumulazione 64 magneti curvanti (*bending magnet*, BM) curvano il fascio, costringendolo ad una traiettoria circolare. L'emissione della radiazione di sincrotrone avviene

Range energetico di lavoro	4 ÷ 80 KeV
Risoluzione $\Delta E/E$	10^{-4}
Flusso di fotoni sul campione	$10^8 \div 10^{11}$ ph/s
Dimensioni del fascio sul campione	2 ÷ 3 mm
Energia critica E_c	19.2 KeV
Divergenza del fascio a E_c	50 μ rad

Tabella 5.2: Caratteristiche della *beamline* BM08-GILDA.

in corrispondenza dei BM e di dispositivi magnetici inseriti nelle sezioni rettilinee dell'anello (*insertion device*, ID). La *facility* ha 41 linee attive, 14 sfruttano radiazione da BM e 27 da ID.

Gli ID presentano una radiazione più intensa e collimata, nonché una maggior brillantezza² rispetto ai BM. Infatti, mentre i BM deviano il fascio una sola volta (di poco più di 5° per un magnete da 0.8 T), gli ID sono costituiti da piccoli magneti a polarità alternata che fanno compiere al fascio una traiettoria sinusoidale con piccolo raggio di curvatura.

5.2 La linea GILDA

La linea di luce di sincrotrone BM08-GILDA, operativa presso ESRF dal 1994 e finanziata da tre istituti di ricerca italiani: CNR, INFN, INFN, consente studi di assorbimento e diffrazione di raggi-X, sfruttando una sorgente da magnete curvante (*bending magnet*) di 0.8 T. Le principali caratteristiche della linea sono riportate in Tab. 5.2.

La struttura generale della linea è mostrata in Fig. 5.2, costituita da quattro gabbie (*hutch*). Gli elementi ottici sono collocati nella prima, *optical hutch*, mentre le successive sono dedicate rispettivamente agli esperimenti di assorbimento e di diffrazione. L'ultima è dedicata ad utenti esterni che temporaneamente possono installare i loro apparati. All'estremità della linea sono presenti due stanze dedicate al sistema di controllo e all'analisi dati.

5.2.1 Sistema ottico

La struttura del sistema ottico della linea è illustrata in Fig. 5.3. Il fascio uscente dall'anello è definito in dimensioni e forma da una coppia di fenditure orizzontali e verticali poste all'inizio della gabbia ottica. Una finestra di berillio serve per disaccoppiare il vuoto dell'anello da quello della linea. Infatti, il berillio è il materiale tipico per la costruzione di queste finestre perché il suo basso numero atomico lo rende quasi trasparente ai fotoni con energie di qualche KeV ed è inoltre resistente e stabile. Alle fenditure seguono una serie di filtri (9 lamine, di spessore variabile tra 100 e 1000 μ m, di C, Al e Cu) che fungono da attenuatori. Il fascio, in uscita dal magnete, ha una densità di potenza pari a 1.4 W/mm², in mancanza dei filtri la radiazione

²Per una certa energia, è definita come il numero di fotoni per unità di superficie (mm^2) ed angolo solido ($mrad^2$) compreso entro un intervallo energetico uguale allo 0.1% della banda passante centrata attorno al valore considerato.

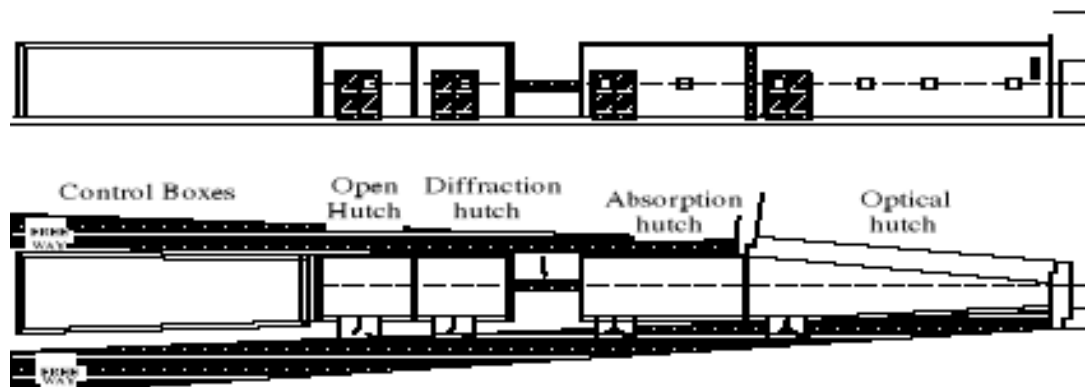


Figura 5.2: Veduta di fronte e dall'alto della *beamline* GILDA.

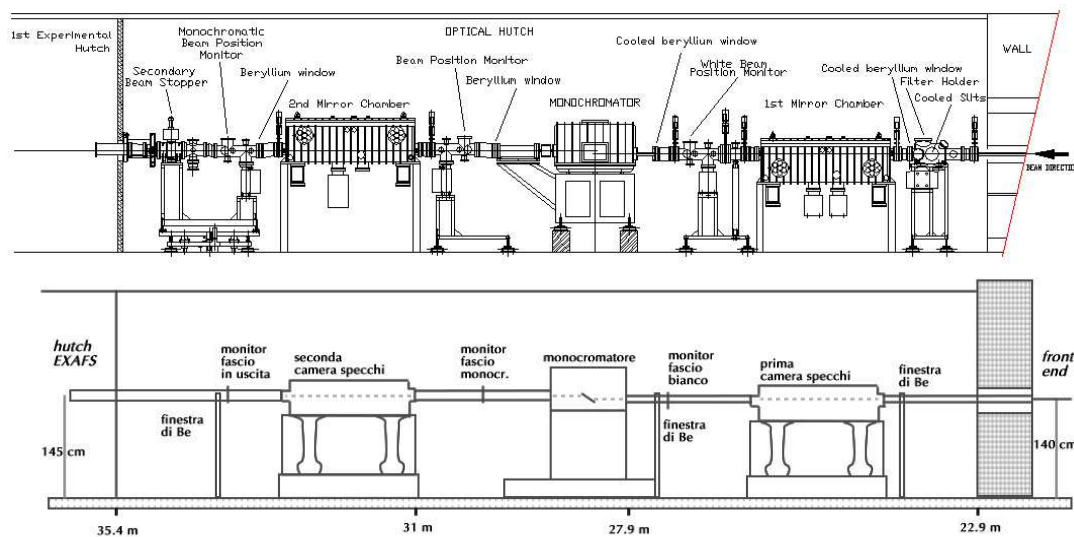


Figura 5.3: Veduta della *hutch* ottica, con gli elementi ottici e le loro distanze dalla sorgente.

causerebbe una deformazione locale degli elementi ottici e una conseguente degradazione della risposta degli strumenti.

Il primo specchio diminuisce la divergenza verticale del fascio che viene inviato sul monocromatore. Per misurare l'intensità del fascio all'uscita del monocromatore è posta una camera di ionizzazione. Dopo il monocromatore, un secondo specchio focalizza verticalmente il fascio nelle camere sperimentali successive. Per isolare il vuoto dei differenti elementi ottici vengono utilizzate finestre di berillio. Per controllare e registrare il profilo verticale del fascio tre *beam monitor* (telecamere orientate su carte fluorescenti) sono inseriti prima e dopo i principali elementi ottici.

Tutto il sistema ottico è progettato per lavorare in due differenti configurazioni: con e senza specchi. Gli specchi vengono utilizzati nel range energetico 5-27 KeV, mentre per energie da 27-50 KeV non è possibile usare gli specchi perché l'angolo critico al di sotto del quale si ha riflessione totale è troppo piccolo. In questa configurazione il fascio è focalizzato solo orizzontalmente. Ciò non costituisce tuttavia un problema perché ad alte energie le dimensioni naturali del fascio sono limitate.

Monocromatore Il monocromatore per raggi-X [3] è costituito da due cristalli perfetti di silicio e ha la funzione di selezionare l'energia della radiazione usata per gli esperimenti riflettendo una particolare lunghezza d'onda in condizioni di Bragg. Per energie di lavoro comprese tra 5 e 30 KeV si utilizzano cristalli tagliati secondo i piani cristallografici (111) e (311), mentre per fotoni tra 30 e 50 KeV cristalli (511).

La geometria a doppia riflessione, usata nel monocromatore GILDA [1], è mostrata in Fig. 5.4. I due cristalli ruotano attorno ad assi orizzontali paralleli tra di loro, ed il secondo cristallo ha anche un movimento di traslazione orizzontale lungo la direzione del fascio. Il primo è un cristallo piatto di forma rettangolare e di spessore pari a 2 mm, posto su un supporto raffreddato ad acqua (Fig. 5.5), mentre il secondo ha forma romboidale con delle costole sul dorso alte 10 mm e collocate ogni 4.8 mm. Inoltre quest'ultimo viene curvato, spingendone le estremità verso il basso (*bender*), per focalizzare il fascio sul campione (*sagittal focusing*) ed ottenere dimensioni sul campione di $\tilde{2}$ mm di diametro. La focalizzazione è di tipo dinamico, ossia è mantenuta costante al variare dell'energia di lavoro modificando il raggio di curvatura del cristallo.

5.2.2 Sistema sperimentale

Dopo essere stato focalizzato, il fascio monocromatico entra nella *hutch* dedicata ad esperimenti di assorbimento (Fig. 5.6). Due camere, C1 e C2, possono contenere i campioni per le misure di EXAFS. Le camere sono equipaggiate di criostati, all'azoto ed all'elio liquidi. Prima e dopo le camere sono installate due camere di ionizzazione, IC0 e IC1, che misurano il flusso di fotoni prima e dopo l'interazione col campione. Per misure di fotoni di fluorescenza, la camera C1 è equipaggiata di un rivelatore a tredici elementi al germanio, che può

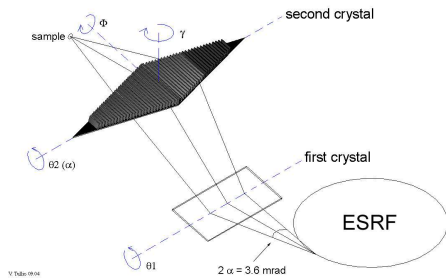


Figura 5.4: Schema del monocromatore a due cristalli montato sulla linea GILDA.

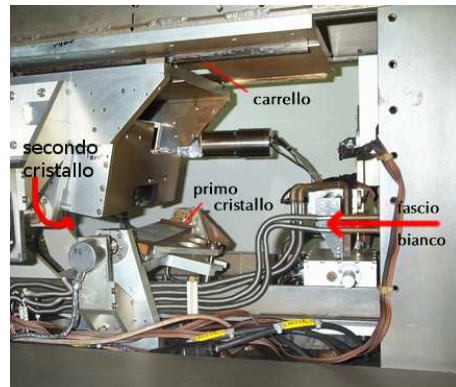


Figura 5.5: Foto del monocromatore GILDA.

essere sostituito da un fotodiode. Ciascun elemento del rivelatore di fluorescenza è costituito da un diodo al germanio polarizzato inversamente ($V_{pol} = -1000$ V) in cui si misura la carica raccolta agli elettrodi dal processo di ionizzazione della radiazione incidente; la risoluzione è intorno a 3-5%. Uno dei vantaggi di questo rivelatore è la capacità di selezionare una finestra di energia corrispondente al solo segnale che interessa registrare (in questo caso i fotoni di fluorescenza). La linearità di ogni singolo elemento è garantita per un flusso non superiore a 20000 conteggi/s.

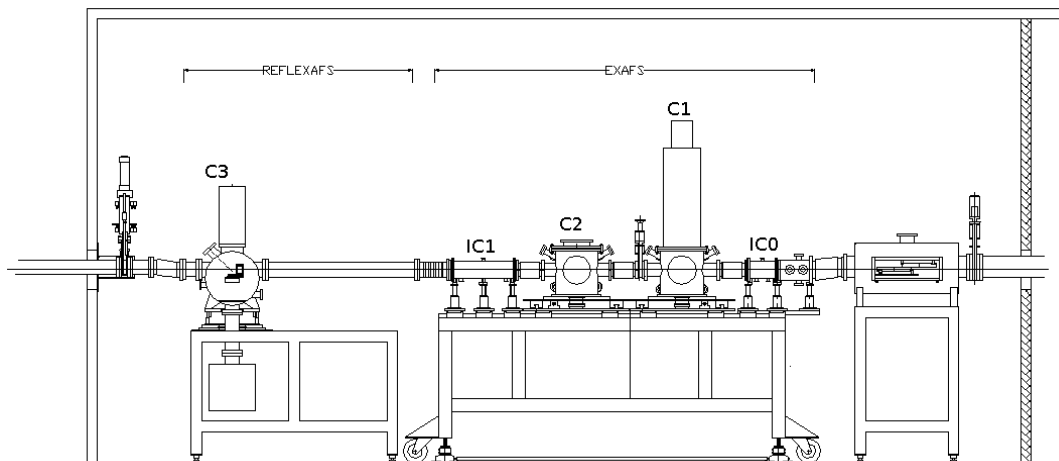


Figura 5.6: Veduta laterale della *hutch* dedicata agli esperimenti di assorbimento di raggi-X: il fascio proviene da destra. IC0 e IC1 sono le due camere a ionizzazione, in C1 e C2 possono essere alloggiati i campioni per misure EXAFS standard, mentre in C3 vanno posti i campioni per misure di EXAFS in riflessione totale (ReflEXAFS).

Una terza camera C3 [2] è indirizzata a misure di EXAFS fatte in riflessione totale (ReflE-XAFS), nonché all'EXAFS assistita da XSW. Il vuoto raggiunto nelle camere, tramite pompe rotative e turbomolecolari, è dell'ordine di $10^{-4} \div 10^{-6}$ mbar.

5.3 Raccolta dati

In questa sezione sono descritte le condizioni sperimentali in cui sono state eseguite le misure sui campioni oggetto di studio. In primo luogo si presentano i campioni usati, con le rispettive caratteristiche. In secondo luogo, le condizioni sperimentali nelle tecniche usate ed i dati più significativi raccolti.

5.3.1 Campioni

I campioni in studio sono stati prodotti presso i laboratori INFN di Legnaro nell'ambito del progetto ARCHIMEDE.

La struttura tipica dei *multilayer* Mo/Si è mostrata in Fig. 5.3. Ossia, su substrato di Si si deposita una struttura periodica di 10 o 40 periodi di strati di Si e Mo con spessori nominali, rispettivamente, 42 Å e 28 Å. Infine il tutto viene ricoperto da uno strato di ossido di silicio (SiO_2) per proteggere il *multilayer* dall'ossidazione.

In totale sono oggetto di studio 12 campioni, divisibili in due categorie distinte. La prima rappresentata dai *multilayer* con 40 ripetizioni (Tab. 5.4), la seconda da quelli con 10 ripetizioni (Tab. 5.5). Come da Tabb., alcuni sono stati sottoposti ad *annealing* in vuoto (10^{-5} mbar) a diverse temperature: tra $240^\circ C$ e $400^\circ C$, ottenendo uno spessore delle interfacce di 1-2 nm, e successivamente portati fino a $600^\circ C$ dove la struttura del *multilayer* dissolve completamente.

I campioni sono stati depositati con tecnica di *RF magnetron sputtering* standard, mentre U016 si avvale di assistenza ionica durante la deposizione. I parametri strutturali sono determinati tramite XRR e μ -XRD in collaborazione con l'Università di Brescia.

5.3.2 Tecniche

Gli esperimenti si eseguono alla soglia K-Mo (20 KeV) con monocromatore provvisto di due cristalli di Si tagliati secondo i piani cristallografici (311), specchi al Pt inseriti e filtri da 250 μm di Al.

Al fine di ottenere spettri equispaziati nello spazio- k , si scelgono gli intervalli in energia con diversa spaziatura ΔE : regione pre-soglia, [19800,19980] eV, $\Delta E = 10$ eV; regione del salto di soglia e XANES, [19980, 20100] eV, $\Delta E = 1$ eV; regione EXAFS, [20100, 20400] eV, $\Delta E = 2$ eV; regione post-soglia, [20400, 21600] eV, $\Delta E = 4$ eV.

In Tab. 5.6 sono riassunti i dati raccolti in base al tipo di campione e la tecnica sperimentale scelta. La serie di campioni "U" e la tecnica XSW rappresentano l'oggetto primario di

SiO_2 (15 Å)
$\left[\begin{array}{c} Si \quad (42\text{Å}) \\ Mo \quad (28\text{Å}) \end{array} \right]_{10[40]}$
$Si_{substrato}$

Tabella 5.3: Struttura *multilayer* Mo/Si.

Campione	Temp. (°C)
Q199A	as dep.
Q274A	as dep.
Q273B	240
Q199B	400
Q273A	400
Q274B	600

Tabella 5.4: Campioni *Mo/Si* con 40 periodi. Le caratterizzazioni si riferiscono alla temperatura di *annealing*. Deposizione: *RF magnetron sputtering*.

Campione	Temp. (°C)
Q276A	as dep.
U016	as dep.
U004	as dep.
U012	400
U005	500
U006	600

Tabella 5.5: Campioni *Mo/Si* con 10 periodi. Le caratterizzazioni si riferiscono alla temperatura di *annealing*. Deposizione: *RF magnetron sputtering*, tranne U016 : *modulated ion assistance*.

Tabella 5.6: Riassunto campioni e tecniche usati. SW = *Standing Wave*. TE = *Total Electron Yeld*. FL = Fluorescenza. RF = *RefLEXAFS*.

Campione	N(ly)	T(°C)	SW	TE	FL	RF
Q199A	40	as dep.	×	×	×	×
Q199B	40	400	×	×		×
Q273A	40	400	×			×
Q274B	40	600		×		
Q276A	10	as dep.	×	×	×	×
U016	10	as dep.	×		×	
U004	10	as dep.	×		×	×
U012	10	400	×			
U005	10	500	×			
U006	10	600	×			

questo studio, mentre i campioni della serie “Q” e le tecniche EXAFS standard hanno lo scopo di confrontare i risultati sperimentali ottenuti (per esempio, la scelta dei 40 periodi permette di comprendere come agisce il fenomeno dell’autoassorbimento, oppure la tecnica TEY che permette di avere un dato privo di questo effetto). La confrontabilità dei dati, inoltre, è assicurata dall’alta riproducibilità del processo di deposizione.

Trasmissione Con questa tecnica vengono analizzati i composti modello: Mo metallico, siliciuri di Mo ($MoSi_2$, Mo_5Si_3) ed ossidi di Mo (MoO_2 , MoO_3). I rivelatori usati sono due camere di ionizzazione, la prima con assorbimento al 10% e la seconda al 90%. Gli spettri sono raccolti su un intervallo energetico molto ampio [19800, 22000] eV ed il tempo di integrazione per punto è di 3 s, in modo da ottenere un rumore statistico di tipo *poissoniano* pari a 0.5%. Il Mo metallico si presenta sotto forma di foglio, mentre i siliciuri e gli ossidi sono delle polveri, quindi devono essere trasformati in pasticche del diametro di 1.3 cm. La quantità di

polvere utilizzata è calcolata secondo le regole della Sez. 2.2.1: $MoSi_2 = 32$ mg, $Mo_5Si_3 = 24$ mg, $MoO_2 = 72$ mg, $MoO_3 = 30$ mg.

Fluorescenza La raccolta degli spettri di fluorescenza è pressoché standard. Il rivelatore usato è un rivelatore al Ge con 13 elementi. L'intervallo energetico è [19800, 20900] con integrazione di 10 s per punto. Gli spettri sono raccolti a temperatura ambiente con un portacampione oscillante. Quest'ultimo accorgimento è molto utile per evitare picchi di Bragg nello spettro finale. La qualità ottenuta è molto buona, come si vede da Fig. 5.7.

Elettroni Il rivelatore usato per questa tecnica è illustrato in Sez.2.2.3. Per evitare fastidiosi picchi di Bragg negli spettri, si inclina il portacampione a 70° rispetto alla normale, quindi il fascio incide con una geometria più radente. Gli spettri raccolti sono mostrati in Fig. 5.8.

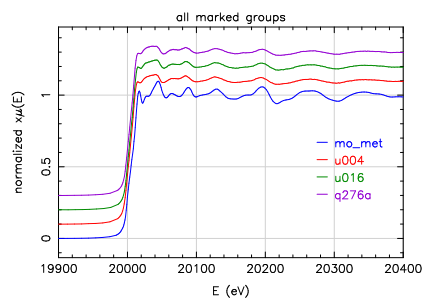


Figura 5.7: Spettri raccolti in fluorescenza

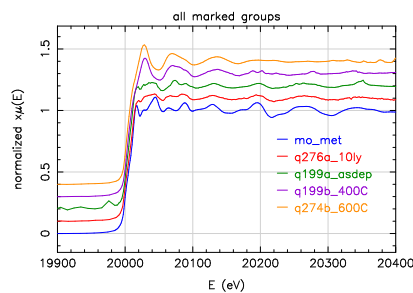


Figura 5.8: Spettri raccolti in elettroni (TEY).

RefLEXAFS La geometria usata in questa tecnica è quella ad incidenza radente. Si lavora in condizioni di riflessione totale fissando una posizione angolare pari al 90% del picco di Bragg ad un'energia $E=20100$ eV. L'angolo di lavoro dipende dal campione in esame, quindi viene trovato ad ogni allineamento. L'ordine di grandezza è del *mrad* (0.1°).

Standing Wave Gli spettri raccolti con questa tecnica sono particolarmente lunghi poiché per ogni punto energetico si acquisisce una scansione angolare. Per questo motivo l'intervallo energetico scelto è limitato ad $E=[19900, 20400]$ eV e quello angolare consiste di un $\Delta\theta = 0.075^\circ$ con passi di 0.005° . Quindi risultano 30 punti angolari per tutti i 137 punti energetici (gli intervalli sono di 10-2-4 eV), ossia 4110 punti totali. Il tempo di integrazione scelto per ogni punto è di 1 s ed il rivelatore usato è un rivelatore al Ge a singolo elemento.

Una volta raccolto lo spettro completo, si estrae il segnale di fluorescenza per due posizioni dell'onda stazionaria come descritto nella Sez. 3.2.2. Gli spettri d'assorbimento ottenuti sono mostrati in Fig. 5.9.

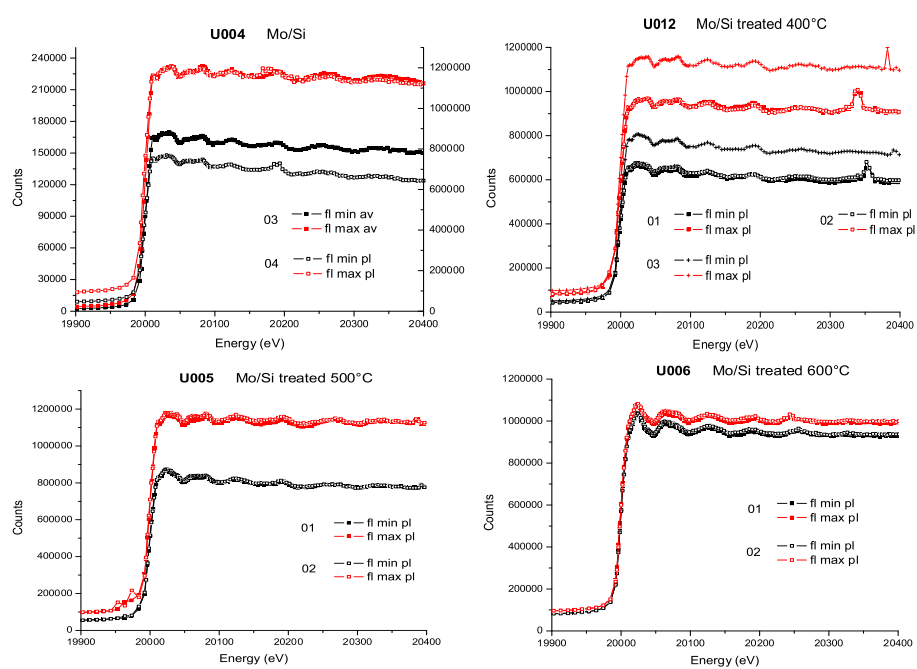


Figura 5.9: Spettri di fluorescenza estratti dai dati raccolti con la tecnica della SW, relativi al minimo (nero) ed al massimo (rosso).

Bibliografia

- [1] F. D'ACAPITO, *Etude structurale de verres silicates dopes au cuivre et a l'argent*, tesi di dottorato, Università di Grenoble Joseph Fourier, 1997.
- [2] F. D'ACAPITO, I. DAVOLI, P. GHIGNA, AND S. MOBILIO, *The reflexafs station at the gilda beamline (bm08) of esrf*, J. Synchrotron Rad., 10 (2003), pp. 260–264.
- [3] T. MATSUSHITA AND H. HASHIZUME, *X-ray monochromators*, in Handbook of Synchrotron Radiation, E. E. Koch, ed., North-Holland, New York, 1983, ch. 4, pp. 261–314.
- [4] D. RAOUX, *Introduction to synchrotron radiation and to the physics of storage rings*, in Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies, J. Baruchel, J. Hodeau, M. Lehmann, J. Regnard, and C. Schlencker, eds., vol. I of HERCULES - High European Research Course for Users of Large Experimental Systems, EDP Sciences - Springer-Verlag, 1993, ch. 2, pp. 37–78.

Capitolo 6

Analisi XAFS di multistrati Mo/Si

In questo capitolo è riportata l'intera analisi dati effettuata sui campioni in esame ed i relativi risultati ottenuti. Il primo passo è rappresentato dall'esame dei composti modello, ossia delle fasi chimiche che sono presenti nei multilayer studiati e di quelle che in teoria possono formarsi durante il processo di deposizione. Inoltre uno studio *a priori* dei composti modello facilita il confronto con i dati sperimentali e permette la costruzione di un modello teorico basato su un numero minimo di parametri liberi - cammini di diffusione del fotoelettrone.

Nella seconda sezione sono riportati i risultati del modello che ha portato al miglior *fit*, ossia un modello basato su due fasi, Mo metallico e siliciuro di Mo ($MoSi_2$). Inoltre, di questo modello è mostrata l'applicazione (con i relativi *fit*) ad un campione significativo (U016) dal quale parte la serie trattata termicamente.

Nelle sezioni seguenti i risultati dei *fit* sono trattati globalmente. Una sezione riguarda la dipendenza dalla temperatura di *annealing*, quindi come la fase siliciuro cresca al crescere della temperatura e come la struttura multistrato si dissolva a 600°C. Una sezione focalizza sulla tecnica della XSW, confrontandone i risultati con le simulazioni teoriche dei sistemi in esame.

Infine una sezione che prende in esame i risultati relativi ad un'eccessiva riduzione della variabile di ampiezza e ne analizza le possibili cause con diversi modelli (autoassorbimento, correzione TEY, modello a tre fasi, *nanocluster* di Mo).

6.1 Composti modello

In ogni esperimento EXAFS la raccolta degli spettri relativi ai composti modello è molto importante per diversi motivi:

- Permettono un confronto diretto (di tipo qualitativo) con gli spettri dei campioni.
- Discriminano i cammini teorici (di singolo e multiplo scattering) importanti nella costruzione del modello teorico e nella fase di *fit*.

- Restituiscono i valori quantitativi “standard” per variabili difficili da fittare (es. fattori di Debye-Waller).
- Costituiscono un “test” per i modelli teorici scelti.

Per composti modello si intendono sia l’elemento alla cui soglia energetica viene eseguita la misura, sia le specie chimiche che possono formare interfasi con l’elemento di studio presenti nei campioni, sia quelle che potrebbero formarsi durante la fase di preparazione (ossidi e carburi sono molto frequenti se le condizioni di vuoto non sono ottimali). Nel caso di multistrati Mo/Si, il Mo metallico è il composto modello primario, ossia l’elemento alla cui soglia energetica si eseguono le misure, mentre la fase siliciuro (che può essere $MoSi_2$ o Mo_5Si_3) è quella dovuta all’interdiffusione alle interfacce. Inoltre, una fase di ossido (MoO_2 o MoO_3) è ipotizzata per quanto riguarda la procedura di deposizione, quindi viene anch’essa esaminata come composto modello.

6.1.1 Mo metallico

Rimozione background Il dato (spettro) relativo al Mo metallico composto modello viene raccolto in trasmissione alla soglia K-Mo (20 KeV) sfruttando un foglio metallico. In questo caso è facile ottenere uno spettro di ottima qualità raccolto oltre $k = 15 \text{ \AA}^{-1}$ per poter fare un’analisi *multi-shell*. La procedura di rimozione del *background* è pressoché standard ed è mostrata in Fig. 6.1. I parametri usati sono $R_{bkg} = 1$, intervallo della *spline* $k = [1.0, 16.1] \text{ \AA}^{-1}$, intervallo di normalizzazione $E = [E_0 + 150, E_0 + 888] \text{ eV}$.

Creazione del modello teorico La struttura cristallina del Mo metallico è di tipo bcc (cubico a corpo centrato) - gruppo spaziale $Im\bar{3}m$ (n. 229) - quindi il modello teorico è di facile creazione. Di seguito è mostrato l’*input file* di ATOMS usato per generare i cammini teorici con FEFF6L, dove i parametri più importanti si riferiscono al gruppo spaziale (*space*), alle dimensioni della cella unitaria (*a, b, c*), agli angoli della cella (*alpha, beta, gamma*), alla posizione degli atomi nella cella (*x, y, z*). Tali dati sono stati presi da [9] tramite il database ICSD.¹

```

title = Mo metal bcc a=3.1473
space = bcc
a = 3.1474      b = 3.1474      c = 3.1474
alpha = 90.0   beta = 90.0   gamma = 90.0
core = Mo      edge = K      rmax = 6.0
shift 0.0000  0.0000  0.0000
! elem  x          y          z          tag      occ.
  Mo    0.0000    0.0000    0.0000          1.0000

```

¹Inorganic Crystal Structure Database: <http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>

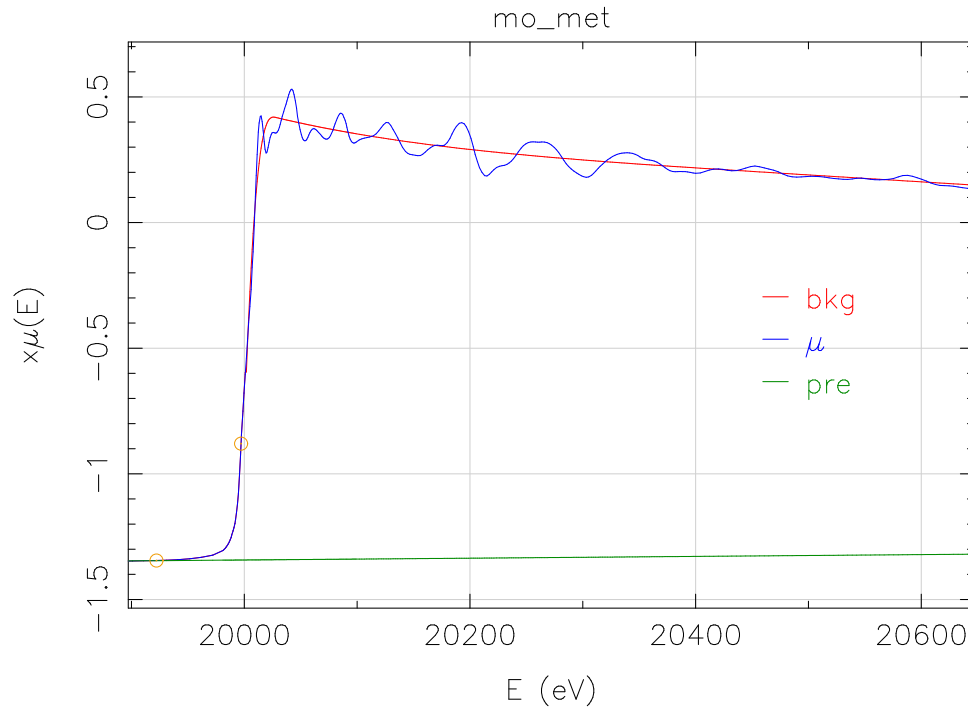


Figura 6.1: Rimozione del *background* di Mo_{met} composto modello.

N	deg.	R_{eff}	amp.	tipo	descrizione
0001	8	2.726	100.00	ss	[+] Mo_1 [+]
0002	6	3.147	52.40	ss	[+] Mo_2 [+]
0004	48	4.299	17.06	t(60°)	[+] Mo_2 Mo_1 [+]
0005	12	4.451	39.67	ss	[+] Mo_3 [+]
0007	48	4.951	22.58	t(45°)	[+] Mo_3 Mo_1 [+]
0008	24	5.219	48.42	ss	[+] Mo_4 [+]
0010	8	5.451	14.03	ss	[+] Mo_5 [+]
0012	16	5.451	60.80	coll	[+] Mo_5 Mo_1 [+]
0015	8	5.451	66.11	coll	[+] Mo_1 Mo_5 Mo_1 [+]

Tabella 6.1: Cammini teorici per *fit* di Mo_{met} . **Legenda:** N = numero del cammino generato da FEFF6L; deg. = degenerazione; R_{eff} = distanza efficace; amp. = ampiezza; tipo [ss = singolo scattering, t(α) = triangolare (primo angolo di scattering), coll = collineare]; descrizione = schema del cammino ([+] = Mo assorbitore, Mo_n = atomo nella shell n-esima).

Fit La parte decisiva è rappresentata dalla scelta dei cammini teorici da includere nel *fit*. Il criterio usato è spiegato nella Sez. 4.3.1. Essendo una struttura bcc standard, ci si avvale degli studi in letteratura [3, 5], avendo verificato che tali cammini hanno ampiezza superiore a 10. In Tab. 6.1 sono riassunti i cammini teorici scelti per effettuare il *fit* di multipla *shell*, con relative caratteristiche.

ΔE_0	4.1(6) eV	σ_I^2	0.0035(5) \AA^2
a_{Mo}	1.003(1)	σ_{II}^2	0.006(1) \AA^2
S_0^2	0.93(7)	σ_{III}^2	0.009(1) \AA^2

Tabella 6.2: Risultati *fit* del composto modello Mo metallico. a_{Mo} è la correzione al parametro di cella ed entra nella relazione $\Delta R = R_{eff}(1 - a_{Mo})$. I fattori di Debye-Waller sono indicati in funzione del numero di *shell*, $\sigma_{\#shell}^2$.

Il *fit* è stato eseguito nello spazio-R nell'intervallo [1.5, 5.5] \AA con una finestra di trasformazione di tipo *Hanning*, $k = [3.5, 15.0] \text{\AA}^{-1}$, $dk = 2$ e peso $kw = 1$. I risultati sono mostrati in Fig. 6.2 ed i rispettivi valori numerici riportati in Tab. 6.2.

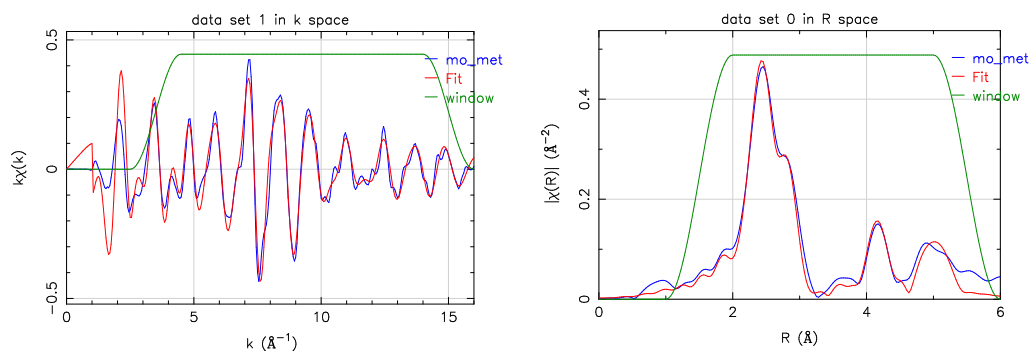


Figura 6.2: Confronto tra dato sperimentale (blu) e *fit* (rosso) del composto modello Mo metallico. Spazio- k (sx) e spazio-R trasformato (dx).

6.1.2 Siliciuro di Mo

Il Mo in combinazione con il Si forma delle fasi siliciuro di due tipi, $MoSi_2$ e Mo_5Si_3 . Delle due, la prima è il siliciuro di molibdeno propriamente detto con struttura cristallina cubica, mentre la seconda è meno diffusa in natura ed ha una struttura cristallina esagonale. Si propende ad assumere come composto modello il siliciuro di molibdeno $MoSi_2$. Per completezza, sono stati eseguiti i *fit* anche utilizzando la struttura esagonale, ma non hanno prodotto risultati soddisfacenti.

Rimozione del background Anche in questo caso la procedura di estrazione del segnale EXAFS risulta semplice, trattandosi di uno spettro in trasmissione di una pasticca di $MoSi_2$ (sotto forma di polvere). Il risultato della rimozione e' visibile in Fig. 6.3. I parametri usati sono $R_{bkg} = 1$, intervallo della *spline* $k = [0.5, 19.8] \text{ \AA}^{-1}$, intervallo di normalizzazione $E = [E_0 + 150, E_0 + 1396] eV$.

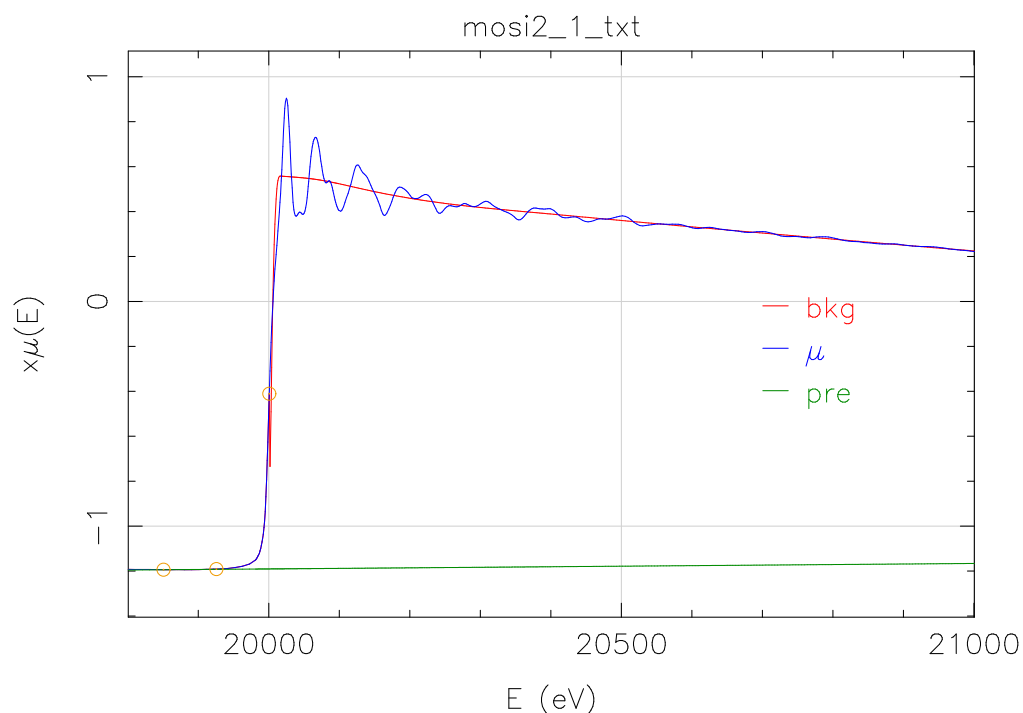


Figura 6.3: Rimozione del background di $MoSi_2$ composto modello.

Creazione del modello teorico Le informazioni sulla struttura cristallina sono di seguito riassunte nell'*input file* di ATOMS ricavato da [7].

```

title = MoSi2 - Molybdenum silicide
space = i 4/m m m
a      = 3.2064 b      = 3.2064 c      = 7.8478
alpha = 90.0  beta  = 90.0  gamma = 90.0
core  = Mo    edge  = K     rmax  = 7.0
shift 0.00   0.00   0.00
! elem  x      y      z      occ.
      Mo  0.0000  0.0000  0.0000  1.0000

```

N	deg.	R_{eff}	amp.	tipo	descrizione
0001	10	2.610	100.00	ss	[+] Si_1 [+]
0003	4	3.206	38.22	ss	[+] Mo_1 [+]
0006	8	4.148	22.30	ss	[+] Si_3 [+]
0009	12	4.532	28.84	ss	[+] Mo_2 [+]
0029	16	5.232	19.44	ss	[+] Si_5 [+]
0033	16	5.243	30.30	coll	[+] Si_6 Si_1 [+]
0034	8	5.243	23.87	coll	[+] Si_1 Si_6 Si_1 [+]

Tabella 6.3: Cammini teorici per *fit* di $MoSi_2$. **Legenda:** N = numero del cammino generato da FEFF6L; deg. = degenerazione; R_{eff} = distanza efficace; amp. = ampiezza; tipo [ss = singolo scattering, t(α) = triangolare (primo angolo di scattering), coll = collineare]; descrizione = schema del cammino ([+] = Mo assorbitore, Mo_n = atomo nella shell n-esima).

Si 0.0000 0.0000 0.3353 1.0000

Fit In questo caso la scelta dei cammini teorici da utilizzare nel *fit* è basata sulle regole standard dell'analisi EXAFS (Sez. 4.3.1). In Tab. 6.3 sono mostrati i cammini teorici che portano al miglior *fit* con relative informazioni (degenerazione, distanza efficace, ampiezza, tipo) e descrizioni.

ΔE_0	3.6(3)	eV	σ_I^2	0.0033(4)	\AA^2
S_0^2	0.87(3)		σ_{II}^2	0.013(4)	\AA^2
a_{MoSi_2}	0.998(1)		σ_{III}^2	0.0040(5)	\AA^2

Tabella 6.4: Risultati *fit* del composto modello $MoSi_2$. a_{MoSi_2} è la correzione al parametro di cella ed entra nella relazione $\Delta R = R_{eff}(1 - a_{MoSi_2})$.

Il *fit* è stato eseguito nello spazio-R nell'intervallo $[1.5, 5.0] \text{\AA}$ con una finestra di trasformazione di tipo *Hanning*, $k = [3.5, 15.0] \text{\AA}^{-1}$, $dk = 2$ e peso $kw = 1$. I risultati sono mostrati in Fig. 6.4 ed i rispettivi valori numerici riportati in Tab. 6.4.

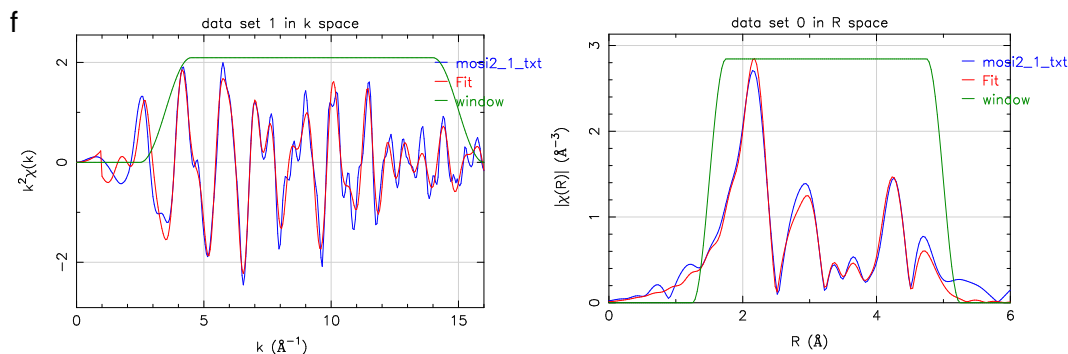


Figura 6.4: Confronto tra dato sperimentale (blu) e *fit* (rosso) del composto modello $MoSi_2$. Spazio- k (sx) e spazio-R trasformato (dx).

6.1.3 Ossido di Mo

Anche per l'ossido le possibili fasi sono due, MoO_3 e MoO_2 . Nonostante siano stati acquisiti entrambi gli spettri d'assorbimento, si sceglie la forma più diffusa, ossia la molibdite MoO_3 . Lo spettro sperimentale presenta un picco pre-soglia utile per le informazioni XANES (indicato da una freccia in Fig. 6.5).

Rimozione background Come tutti i sistemi di ossido, la rimozione del background presenta notevoli difficoltà. Questo è dovuto al fatto che la frequenza delle oscillazioni relative alla coordinazione Mo-O cade in una regione a bassi k , facilmente inquinabile da residui di sottrazione. Inoltre, l'ossido di Mo presenta una *white line*² strutturata, ossia un picco ampio con al suo interno le strutture XANES (Fig. 6.5).

Un atteggiamento tipico per la rimozione del background in questi casi è quello di ignorare la regione XANES facendo passare la spline di fondo solo attraverso la regione EXAFS. Al tempo stesso, però, un sistema di ossido presenta dei picchi importanti (corrispondenti alla coordinazione con l'ossigeno) che appaio nello spazio-R prima del picco principale, molto influenzati dalla rimozione del background. Quindi, per ottenere un risultato ottimale è bene confrontare il dato sperimentale con uno spettro $\chi(k)$ simulato teoricamente con FEFF6L per determinare la forma della funzione di background nella vicina regione post-soglia. Usando questo accorgimento teorico si ottiene un'estrazione molto accurata, visibile in Fig. 6.5, dove il picco di coordinazione con l'ossigeno (indicato da una freccia nel riquadro in figura) è ben delineato. I parametri usati sono $R_{bkg} = 0.9$, intervallo della *spline* $k = [0.5, 17.9] \text{ \AA}^{-1}$, intervallo di normalizzazione $E = [E_0 + 150, E_0 + 1131] \text{ eV}$.

Creazione del modello teorico Le informazioni sulla struttura cristallina sono di seguito riassunte dall'*input file* di ATOMS ricavato da [1].

```

title = MoO3 - Molybdite
space = p b n m
a      = 3.9620  b      = 13.8550  c      = 3.7010
alpha = 90.0    beta  = 90.0    gamma = 90.0
core  = Mo      edge  = K      rmax  = 7.0
shift 0.0000  0.0000          0.0000
atoms
! elem  x          y          z          occ.
  Mo    0.0847    0.0998    0.2500    1.0000
  O     0.5250    0.4350    0.2500    1.0000
  O     0.5600    0.1000    0.2500    1.0000
  O     0.0150    0.2300    0.2500    1.0000

```

²Picco post-soglia molto più intenso delle oscillazioni EXAFS.

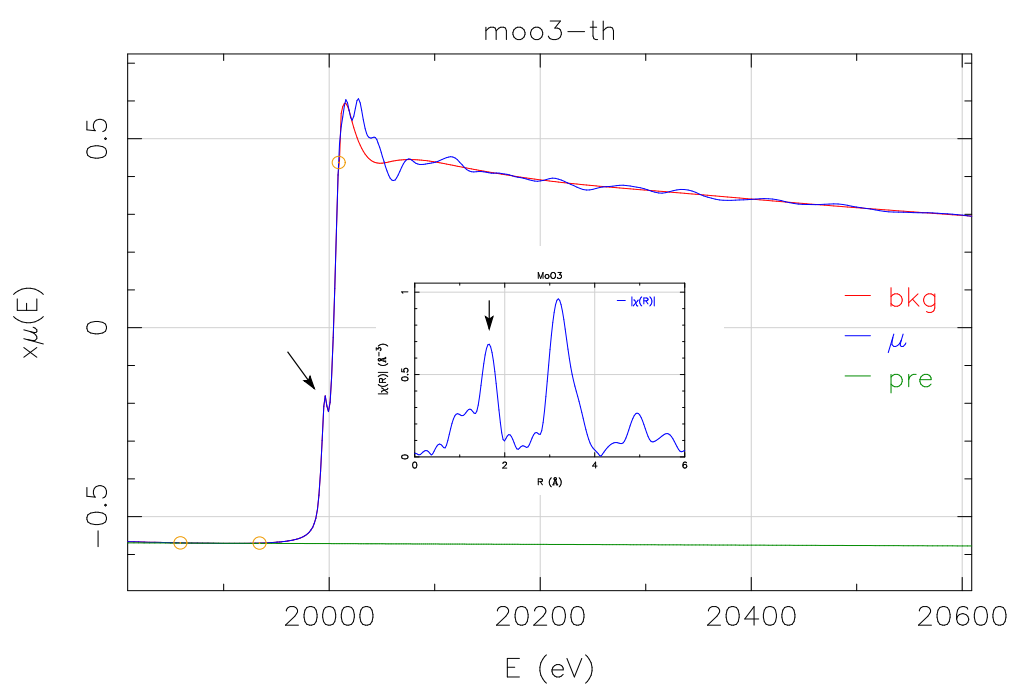


Figura 6.5: Rimozione del background di MoO_3 composto modello. Nel riquadro all'interno della figura è riportato lo spettro nello spazio-R in trasformata di Fourier per evidenziare la posizione del picco di coordinazione con l'ossigeno. Visibile anche il picco pre-soglia importante per la XANES.

Fit Poiché questo sistema è stato studiato solo al fine di testare un'eventuale presenza di ossidi di Mo nei campioni, si limita la regione di *fit* al picco di coordinazione con l'ossigeno. Il *fit* è stato eseguito nello spazio-R nell'intervallo [1.1, 2.5] Å con una finestra di trasformazione di tipo *Hanning*, $k = [4.0, 14.0]$ Å⁻¹, $dk = 1$ e peso $kw = 2$. I risultati sono visibili in Fig. 6.6, dove sono stati usati i cammini mostrati in Tab. 6.5, e si riferiscono alla sola *shell* di coordinazione Mo-O: $\Delta E_0 = -3.58(1)$ eV, $\Delta R = R_{eff} * (1 - a_{MoO_3})$ con $a_{MoO_3} = 0.998(1)$, $\sigma_{Mo-O}^2 = 0.005(8)$ Å².

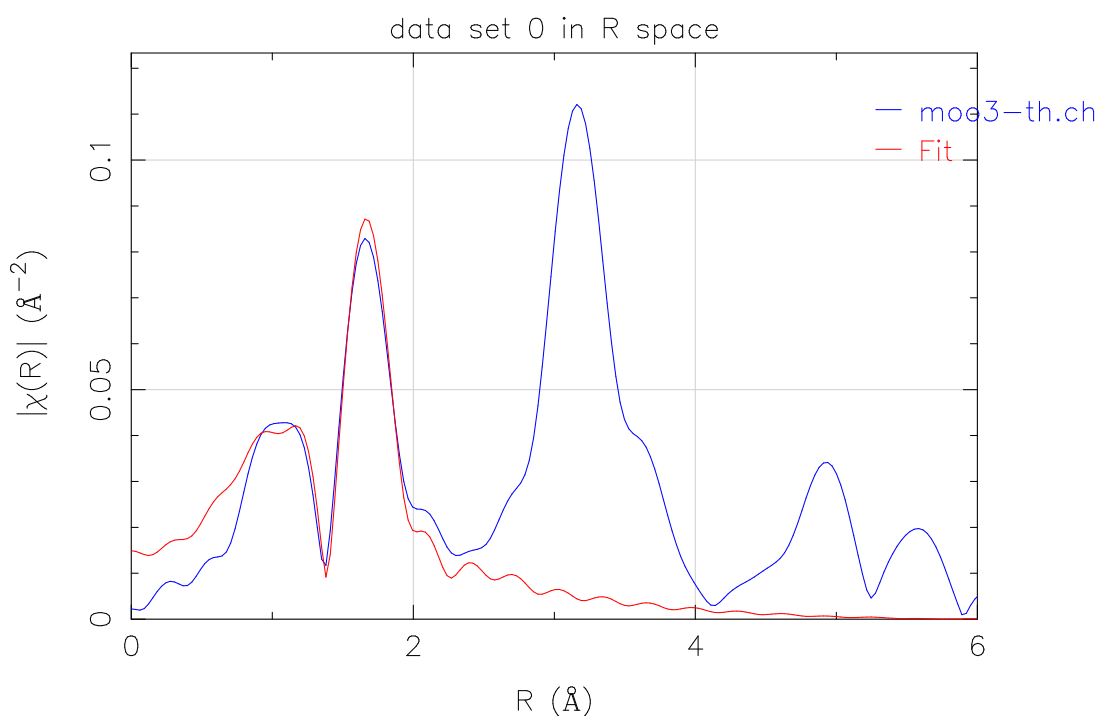


Figura 6.6: *Fit* di MoO_3 composto modello. La finestra di trasformazione indica la regione a cui è stato limitato il *fit*, inoltre il primo picco visibile in figura è semplicemente dovuto all'estrazione del background non perfetta.

6.2 Modello a due fasi ($Mo/MoSi_2$)

Il modello usato nell'analisi EXAFS dei multilayers Mo/Si trattati termicamente è un *modello a due fasi*, molibdeno metallico e siliciuro di molibdeno ($MoSi_2$). Per entrambi viene usato un parametro di ampiezza comune amp - in quanto S_0^2 dipende solo dall'atomo centrale - ed un parametro di ampiezza che rappresenta la "quantità" della relativa specie chimica (x_{mo} ed

N	deg.	R_{eff}	amp.	tipo	descrizione
0001	2	1.671	100.00	ss	[+] O3_1 [+]
0003	2	1.948	100.00	ss	[+] O1_1 [+]
0005	2	2.332	31.35	ss	[+] O1_2 [+]

Tabella 6.5: Cammini teorici per *fit* di MoO_3 . **Legenda:** N = numero del cammino generato da FEFF6L; deg. = degenerazione; R_{eff} = distanza efficace; amp. = ampiezza; tipo [ss = singolo scattering, t(α) = triangolare (primo angolo di scattering), coll = collineare]; descrizione = schema del cammino ([+] = Mo assorbitore, Mo_n = atomo nella shell n-esima).

x_mosi). Inoltre si impone il vincolo che vi siano solo due fasi, ossia $x_{mo} + x_{mosi} = 1$. Schematicamente si riassume:

- $S_0^2(Mo) = amp * x_{mo}$
- $S_0^2(MoSi_2) = amp * x_{mosi} = amp * (1 - x_{mo})$

Un modello di questo tipo è indicato quando si esamina una serie di campioni, ossia quando si vuole studiare la composizione strutturale al variare di una o più caratteristiche di deposizione - in questo studio è stata variata la temperatura di *annealing*. Infatti, ottenuto il miglior *fit* per un campione “base”, ossia quello che si suppone avere le migliori caratteristiche costruttive, si applica lo stesso modello agli altri campioni.

6.2.1 Il problema della correlazione tra le variabili

Come precedentemente detto, le due variabili di ampiezza x_{mo} e x_{mosi} sono molto importanti perché danno l’informazione della “quantità” della specie chimica in esame. Sebbene sia relativamente semplice ottenere un *fit* qualitativamente ottimale, nell’analisi EXAFS bisogna fare molta attenzione nei risultati numerici. Un fattore da tenere sempre presente è la *correlazione tra le variabili* (Sez. 4.5) che entrano in gioco nel *fit*.

In particolare, per la struttura stessa del modello, le due variabili di ampiezza risultano molto correlate, quindi un risultato numerico tra due variabili correlate significherebbe un’informazione sbagliata. Infatti, lo scopo del *fit* numerico è di minimizzare il $(\Delta\chi)^2$ e le variabili usate hanno lo stesso peso numerico. Quindi è molto probabile che a due variabili che rappresentano la stessa quantità nell’equazione EXAFS (l’ampiezza, per l’appunto) vengano attribuiti dei valori senza significato fisico ma che ottimizzano il *fit* (caso di una correlazione elevata, superiore a ± 0.7). Per questo motivo si è cercato di adattare il modello in modo da abbattere la correlazione tra le variabili, quindi di avere un risultato “scientifico”.

Fattori di Debye-Waller Di solito le variabili che presentano elevata correlazione sono i fattori di Debye-Waller σ^2 (di seguito indicati con DWF), quindi nel modello si è cercato di settare queste variabili ai valori ottenuti *a priori*. La procedura seguita è quella di ottenere il

var.	val. (\AA^2)	cammini #
σ_{Mo}^2	0.003(4)	1,2
σ_{Mo1}^2	0.004(5)	4,5
σ_{Mo2}^2	0.0107(4)	7,8,10,12,15
σ_{MoSi}^2	0.003(3)	1,3
σ_{MoSi1}^2	0.0130(9)	6
σ_{MoSi2}^2	0.0054(4)	9,29

Tabella 6.6: Fattori di Debye Waller (σ^2) usati nei *fit*. Il criterio per la scelta del numero di variabili è basato sul numero di *shell* fittate, attribuendo una variabile singola per la prima ($\sigma_{Mo,MoSi}^2$) e la seconda ($\sigma_{Mo1,MoSi1}^2$) *shell* ed una terza per tutte le altre *shell* ($\sigma_{Mo2,MoSi2}^2$).

miglior *fit* per un campione “base” ed utilizzare i valori dei DWF ottenuti come costanti per i successivi *fit*. Inoltre, nel caso tali valori risultassero ancora inadeguati (alta correlazione o elevato intervallo di incertezza), vengono utilizzati i DWF ottenuti per i composti modello Mo_{met} e $MoSi_2$. I DWF usati nei *fit* sono indicati in Tab. 6.6.

Correzione alle lunghezze di legame Un’altro tipo di variabile affetta generalmente da correlazione, che può essere fissata nel *fit*, è la correzione alle lunghezze di legame teoriche calcolate con FEFF6L, indicata con a . Infatti, essendo R_{eff} la lunghezza di legame calcolata con FEFF6L, si ha $\Delta R_{Mo} = R_{eff}(1 - a_{Mo})$ e $\Delta R_{MoSi_2} = R_{eff}(1 - a_{MoSi_2})$. In questo modo con un solo parametro correttivo si riproducono tutte le lunghezze di legame.

I valori scelti sono dati dalla media dei valori fittati con il precedente modello per tutti i campioni (inclusi i composti modello). In Tab. 6.7 e Tab. 6.8 sono visualizzati tali valori. Il valor medio (MEDIA) è stato scelto come parametro `set`³ nel *fit*.

Camp.	a_{Mo} (\AA)	a_{MoSi_2} (\AA)
mod.	1.003(1)	0.9983(8)
U016	1.005(2)	1.052(9)
U004	1.006(6)	1.04(2)
U012	1.005(4)	1.036(7)
U005	1.009(5)	1.032(8)
U006	1.00(2)	1.02(3)
media	1.00(4)	1.03(7)

Tabella 6.7: Correzione del parametro di cella (sw minimo). “mod.” sta per composto modello.

Camp.	a_{Mo} (\AA)	a_{MoSi_2} (\AA)
mod.	1.003(1)	0.9983(8)
U016	1.007(2)	1.041(7)
U004	1.010(6)	1.01(1)
U012	1.009(3)	1.031(9)
U005	1.013(5)	1.03(1)
U006	1.004(8)	1.02(1)
media	1.01(2)	1.02(5)

Tabella 6.8: Correzione del parametro di cella (sw massimo). “mod.” sta per composto modello

³Ci si riferisce alle espressioni matematiche (*math expressions*) usate da iFEFFIT. Una variabile `guess` viene fittata partendo da un valore iniziale. Una variabile `set` viene impostata a quel valore e lasciata costante durante il *fit*.

e0_mo	0.1(4)	eV
e0_mosi	0.1(4)	eV
x_mo	0.84(2)	
amp	0.46(2)	
a_mo	1.007(1)	
a_mosi	1.043(4)	

Tabella 6.9: Risultati del *fit* di U016 (sw minimo).

e0_mo	0.83(4)	eV
e0_mosi	3(2)	eV
x_mo	0.86(2)	
amp	0.34(2)	
a_mo	1.008(1)	
a_mosi	1.03(1)	

Tabella 6.10: Risultati del *fit* di U016 (sw massimo).

6.2.2 U016 - assistenza ionica

Il modello teorico precedentemente illustrato è stato applicato all'intera serie dei campioni per ottenere dei risultati "confrontabili". In particolare, si trova il "miglior *fit*" del campione costruttivamente migliore (U016) sia per la posizione di minimo che per quella di massimo e si propaga tale modello su tutti gli altri campioni.

Per non appesantire la trattazione, di seguito è riportato solo il risultato del "miglior *fit*" per U016, mentre i risultati per gli altri campioni sono discussi globalmente nelle sezioni seguenti. In Fig. 6.7 e Tab. 6.9 sono riassunti i risultati per il minimo, mentre in Fig. 6.8 e Tab. 6.10 per il massimo.

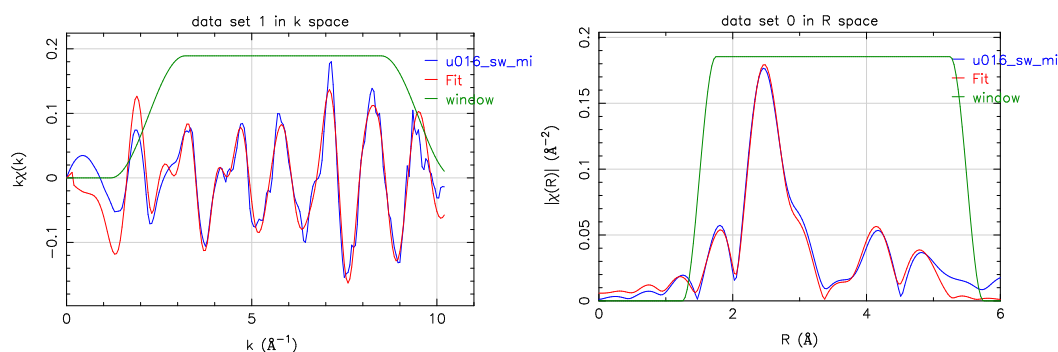


Figura 6.7: Confronto tra dato sperimentale (blu) e *fit* (rosso) di U016, al minimo dell'onda stazionaria. Spazio- k (sx) e spazio- R (dx), filtrati tramite trasformata di Fourier con una finestra di tipo Hanning (verde).

6.3 Dipendenza dalla temperatura

I risultati dell'analisi EXAFS sono mostrati in Tab. 6.11 e graficati in Fig. 6.9 per quanto riguarda la fase M_{omet} (x_{mo}) e Fig. 6.10 per la variabile di ampiezza globale (amp). Si vede

Camp.	T(°C)	SW	amp	x_{mo}
U016	as dep	m	0.47(2)	0.84(2)
U004	as dep	m	0.45(2)	0.83(2)
U012	400	m	0.46(2)	0.75(2)
U005	500	m	0.43(3)	0.68(3)
U006	600	m	0.44(8)	0.4(1)
U016	as dep	M	0.35(1)	0.87(2)
U004	as dep	M	0.37(2)	0.91(3)
U012	400	M	0.38(3)	0.80(3)
U005	500	M	0.37(3)	0.74(4)
U006	600	M	0.39(5)	0.43(6)

Tabella 6.11: Risultato dell'analisi dati che mostra la dipendenza dalla temperatura di *annealing*. I dati per il minimo (m) e per il massimo (M) sono costituiti dalla variabile di ampiezza globale amp e di fase metallica Mo_{met} . Campioni Mo/Si , U016 caratterizzato da assistenza ionica.

nettamente la diminuzione della fase Mo_{met} all'aumentare della temperatura di *annealing*, quindi una crescita della fase mista di siliciuro⁴ dal 13-15% *as deposited* al 63-66% del 600°C.

6.4 Simulazioni degli spettri XSW

Con questa tecnica si vuole ottenere una spettroscopia EXAFS *depth-resolved*, ossia discriminante i diversi strati del multilayer, per ottenere un'informazione strutturale "pesata". In particolare la combinazione di XSW ed EXAFS permette di avere a disposizione una tecnica sensibile alle interfacce. Infatti, scegliere il segnale di fluorescenza in configurazione di onda stazionaria permette di avere controllo sulla posizione degli antinodi, spostandoli nei vari strati. Come si vede in Fig. 6.11, cambiando la posizione dell'angolo di incidenza radente θ la

⁴Si tenga presente che secondo il modello fatto $x_{MoSi_2} = (1 - x_{Mo})$

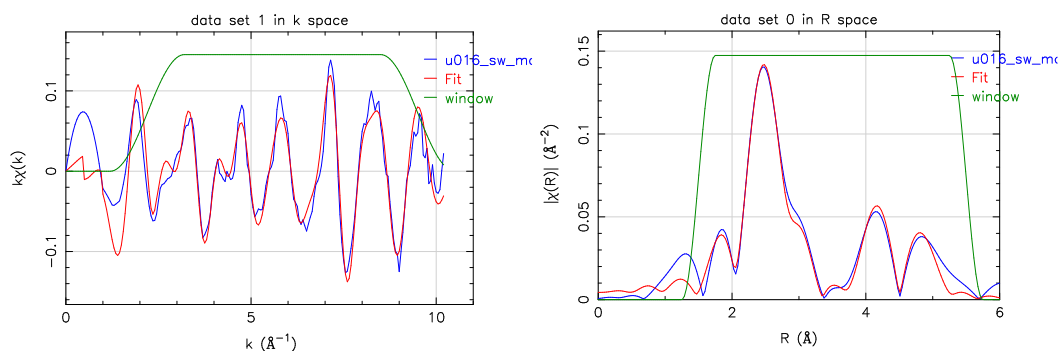


Figura 6.8: Confronto tra dato sperimentale (blu) e *fit* (rosso) di U016, al massimo dell'onda stazionaria. Spazio- k (sx) e spazio- R (dx), filtrati tramite trasformata di Fourier con una finestra di tipo Hanning (verde).

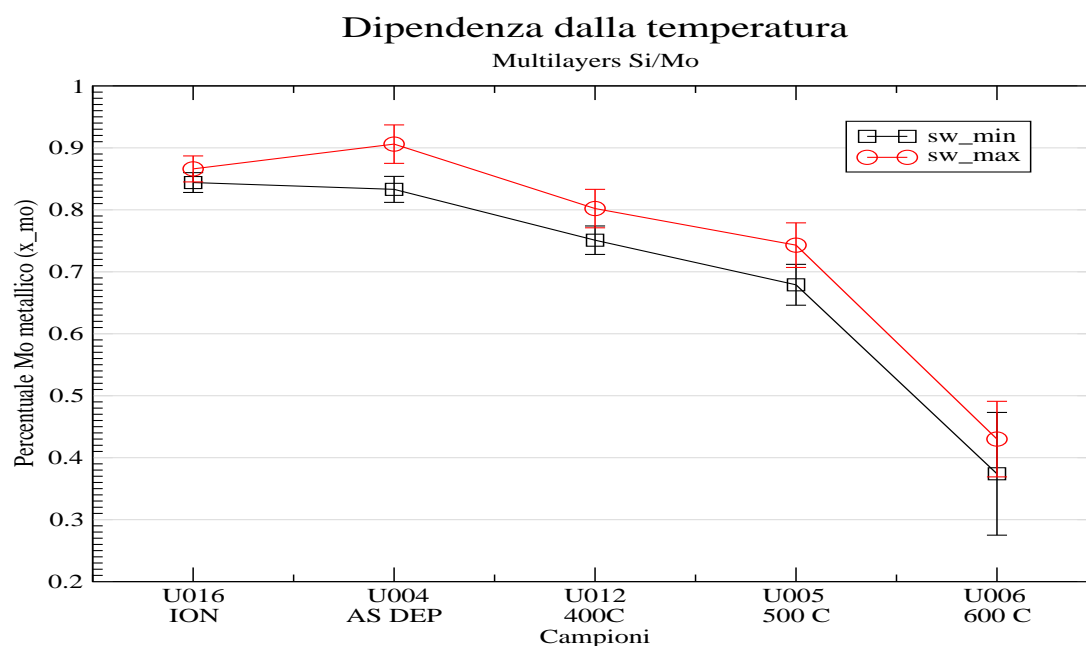


Figura 6.9: Dipendenza dalla temperatura: fase $Mo_{metallico}$ (x_{mo}) al minimo ed al massimo della *standing wave*. Si vede come tale fase diminuisca all'aumentare della temperatura di *annealing* e come i valori nella posizione di minimo siano sistematicamente inferiori a quelli nella posizione di massimo.

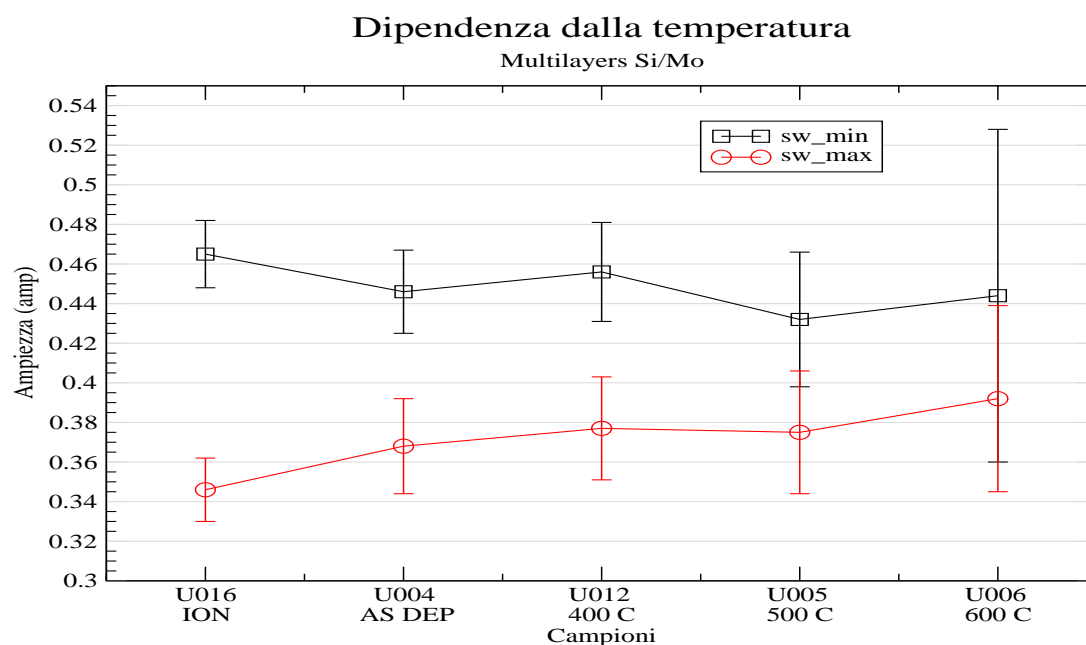


Figura 6.10: Dipendenza dalla temperatura: ampiezza globale (amp) al minimo ed al massimo della *standing wave*.

6.4.1 Confronto tra simulazioni e dati sperimentali

Per testare la correttezza dei risultati sperimentali ottenuti attraverso l'analisi EXAFS e capire in dettaglio il funzionamento della tecnica sperimentale utilizzata, si procede ad una serie di simulazioni teoriche. Queste permettono di riprodurre degli spettri di fluorescenza su multistrati ideali, quindi ripetere lo stesso modello di analisi dati ed arrivare a dei risultati compatibili.

SIMPY Le simulazioni con generazione di onda stazionaria presenti in questa sezione sono state effettuate sfruttando un *software* scritto appositamente per questo tipo di esperimento da *Alessandro Patelli*⁵, chiamato **SIMPY**. Questo *software* è interamente scritto in Python⁶ per poter assicurare la massima portabilità⁷, inoltre è tuttora in fase di sviluppo, quindi in versione *beta*.

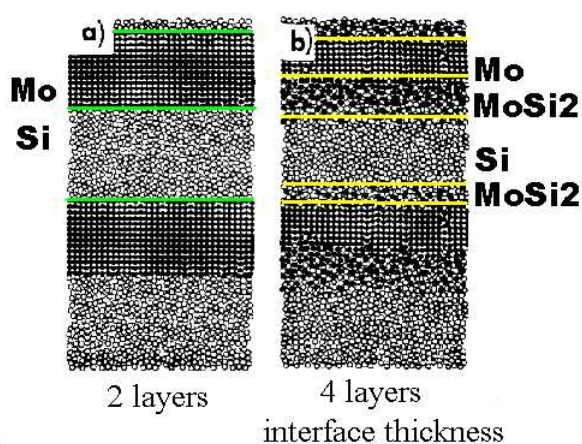


Figura 6.12: Modellizzazione di un multistrato Mo/Si con 2 strati (a) - multistrato ideale - e 4 strati (b) - multistrato reale con interfacce di diverso spessore (*interface thickness*).

lo spessore degli strati e la densità). Gli spessori degli strati che si impostano sono quelli relativi agli strati delle interfacce di $MoSi_2$, mentre gli spessori degli strati di Si e di Mo sono ricavati automaticamente dalle densità (di *default* sono le densità *bulk*) e dalle densità areali di Mo e Si che sono facilmente ricavabili dalle analisi di Rutherford backscattering⁸ una volta sottratte le densità areali relative alle interfacce.

Per verificare la parte più critica relativa alla fluorescenza, si confronta la simulazione con il calcolo analitico dell'autoassorbimento secondo la formula standard (Eq. 6.2) - riportata di seguito per comodità.

⁵INFN Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL), alessandro.patelli@lnl.infn.it

⁶Per maggiori informazioni: <http://www.python.org>

⁷Attualmente testato in ambiente Linux e Windows.

⁸Queste analisi sono svolte solitamente di routine ai Laboratori INFN di Legnaro durante la fase di preparazione campioni

Il programma simula correttamente campi, riflettività e fluorescenza con un algoritmo ricorsivo di tipo Parratt [11]. La struttura a multistrato presenta un modello dove ogni periodo è costituito da quattro strati: quello di Mo, di Si ed i due strati di $MoSi_2$ alle interfacce (Fig. 6.12). È stato aggiunto anche lo strato superficiale di SiO_2 (anche se poco influenza la fluorescenza), la rugosità alle interfacce di ogni strato con il modello di Nevot-Croce [10] e rugosità supposta con profilo gaussiano.

A parte gli estremi della scansione angolare ed in energia, si possono variare diversi parametri (es.

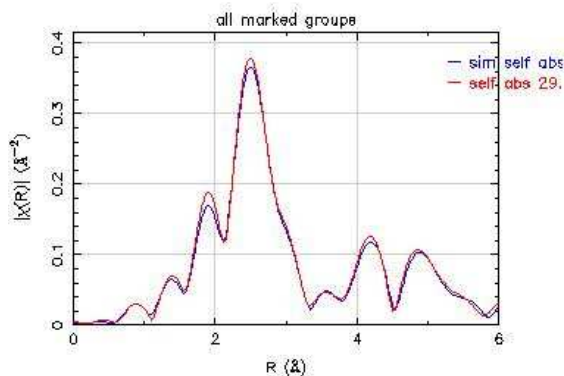


Figura 6.13: Per testare la funzionalità di SIMPY si effettua un confronto tra simulazione (blu) e calcolo analitico (rosso) della fluorescenza di uno strato spesso 29.7 nm di Mo.

$$I_f = \Phi_0 \epsilon_k \Omega \times \frac{\mu_S(E)}{\sin \theta} \times \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu_T(E)}{\sin \theta} + \frac{\mu_T(E_f)}{\sin \phi} \right) d \right]}{\frac{\mu_T(E)}{\sin \theta} + \frac{\mu_T(E_f)}{\sin \phi}} \quad (6.1)$$

In Fig. 6.13 si mostra l'esempio di uno strato singolo di spessore 29.7 nm di Mo, pari circa all'intera quantità di Mo contenuta nella serie di multistrati Mo/Si con trattamento termico analizzata. Come si può vedere gli spettri ottenuti dalla simulazione e dal calcolo analitico si sovrappongono. Analoghi controlli sono stati effettuati su strati singoli di diverso spessore.

Per quanto riguarda invece il comportamento nel multistrato in Fig. 6.15 e Fig. ?? sono mostrati rispettivamente la fluorescenza e la riflettività sperimentale e simulata sia nel caso del multistrato Mo/Si da 10 che da 40 periodi, rispettivamente. In tutti i casi si può vedere come la simulazione sia in buon accordo con i dati sperimentali, a parte le ampiezze dell'oscillazione di fluorescenza che sono comunque dovute anche a parametri strumentali e alla convoluzione della curva di riflettività con la risoluzione angolare. In particolare si può notare come nel caso dei 40 periodi scompare il picco relativo al massimo come nei dati sperimentali.

Simulazioni Le simulazioni dei multistrati a 10 periodi sono state effettuate variando lo spessore degli strati di interfaccia $MoSi_2$. In particolare sono stati considerati i valori delle interfacce stimate dalle misure XRR su campioni simili⁹ (Tab. 6.12).

Una volta ottenuti gli spettri di fluorescenza simulati, si esegue l'analisi EXAFS applicando lo stesso modello usato per i dati sperimentali. Questo permette un confronto diretto tra simulazioni ed esperimenti, arrivando alla stima esatta dello spessore delle interfacce. In Fig. 6.16 sono mostrati i risultati relativamente alla variabile x_{Mo} , che esprime la concentrazione di Mo metallico. Da questo grafico si deduce che le simulazioni sono in accordo con i risultati sperimentali, nei limiti degli errori sperimentali. Quindi ciò significa sia che l'analisi

⁹I dati risultano attendibili perché il processo di produzione di tali multistrati ha una riproducibilità e stabilità elevata.

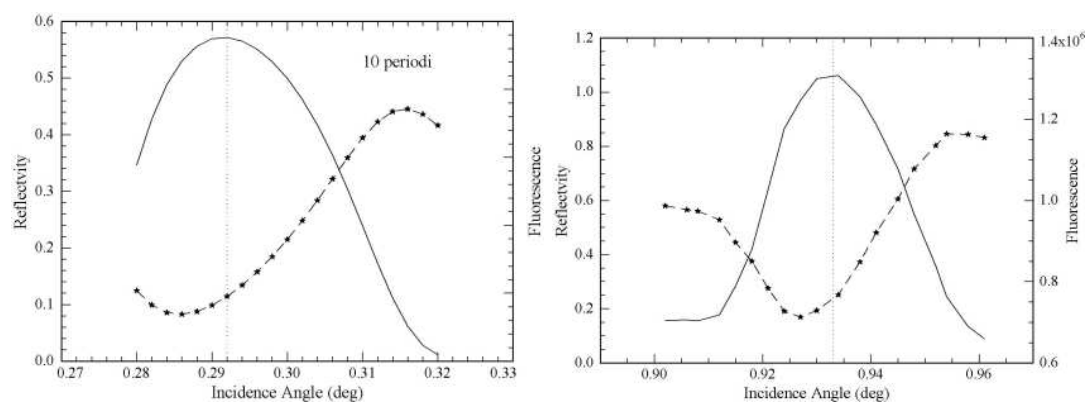


Figura 6.14: Confronto di fluorescenza e riflettività di un multistrato con 10 periodi ($N=10$) tra la simulazione con SIMPY (sinistra) ed il dato sperimentale (destra).

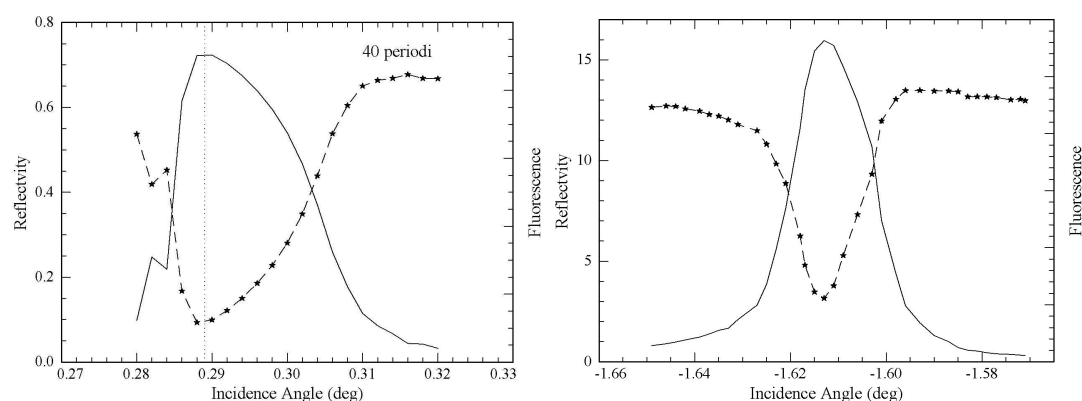


Figura 6.15: Confronto di fluorescenza e riflettività di un multistrato con 40 periodi ($N=40$) tra la simulazione con SIMPY (sinistra) ed il dato sperimentale (destra).

Camp.	Temp. ($^{\circ}C$)	$d_{Mo/Si}$ (\AA)	$d_{Si/Mo}$ (\AA)	σ (\AA)
Q277A	ion ass.	8	6	2.7
Q274A	as dep.	10	6	2.6
Q273B	240	13	8	3.0
Q273A	400	19	9	3.3

Tabella 6.12: Risultati dell'analisi XRR su multistrati Mo/Si di 40 periodi trattati termicamente. Gli spessori delle interfacce sono ricavati dal modello di *fit* a quattro strati. σ rappresenta la rugosità. Q277A è caratterizzato da assistenza ionica (ion) durante la deposizione.

è eseguita correttamente, sia che la tecnica permette di discriminare il diverso spessore delle interfacce.

In Fig. 6.17, invece, sono riportati i risultati relativi alla variabile di ampiezza amp. Come si può vedere, non sono particolarmente riscontrabili relazioni tra il coefficiente di autoassorbimento ricavato dalle simulazioni e dai dati sperimentali. A favore dei dati risultanti dalla simulazione c'è la convergenza per interfacce molto diffuse verso il valore di autoassorbimento dovuto ad un monostrato di pari spessore ($\tilde{0}.73$). Da notare come tale valore, entro l'errore, sia compatibile con i valori del coefficiente di autoassorbimento relativi ai minimi.

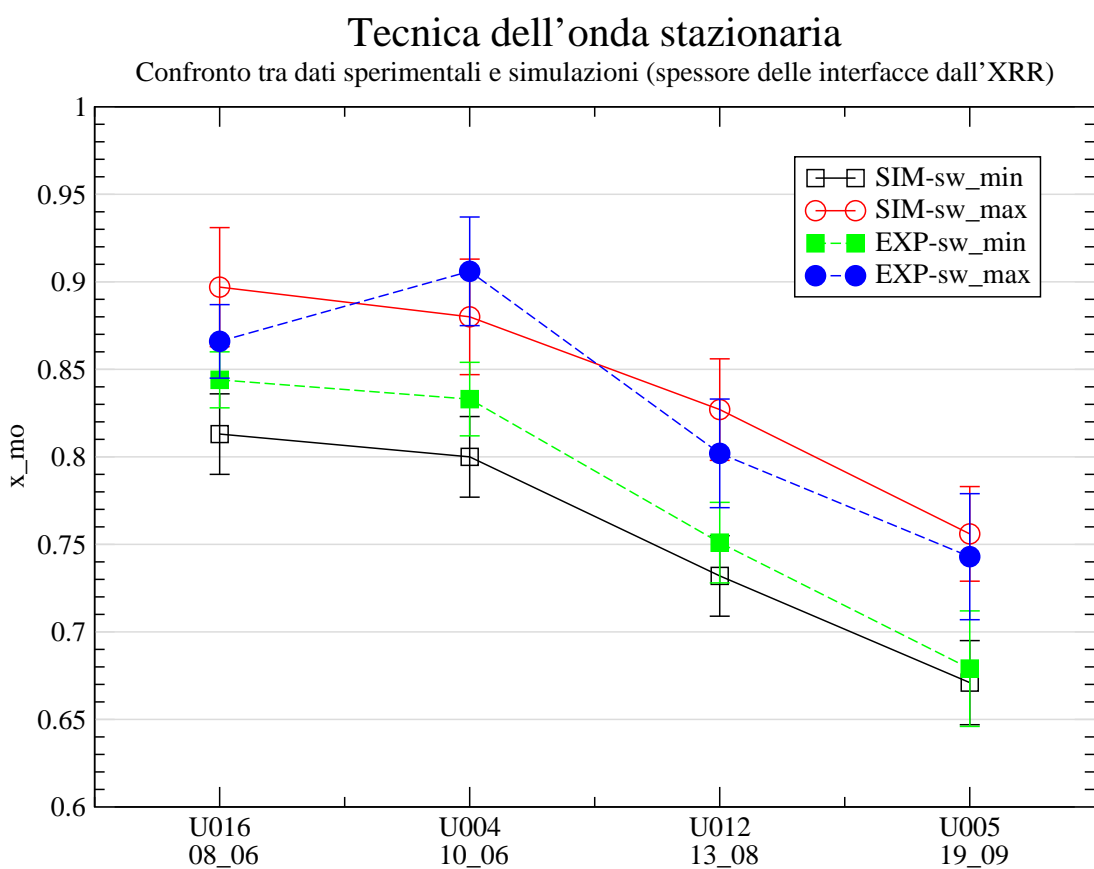


Figura 6.16: Grafico della variabile x_{mo} di Mo metallico all'aumentare dello spessore delle interfacce. I dati degli spessori per le simulazioni provengono dall'analisi XRR.

6.4.2 Differenze tra massimi e minimi

Come si vede dai risultati dell'analisi EXAFS graficati in Fig. 6.9, nei limiti degli errori sperimentali, non si hanno differenze tra le posizioni di massimo e di minimo. Sebbene in teoria le due posizioni permettano all'onda stazionaria di spostarsi all'interno degli strati del *multilayer*,

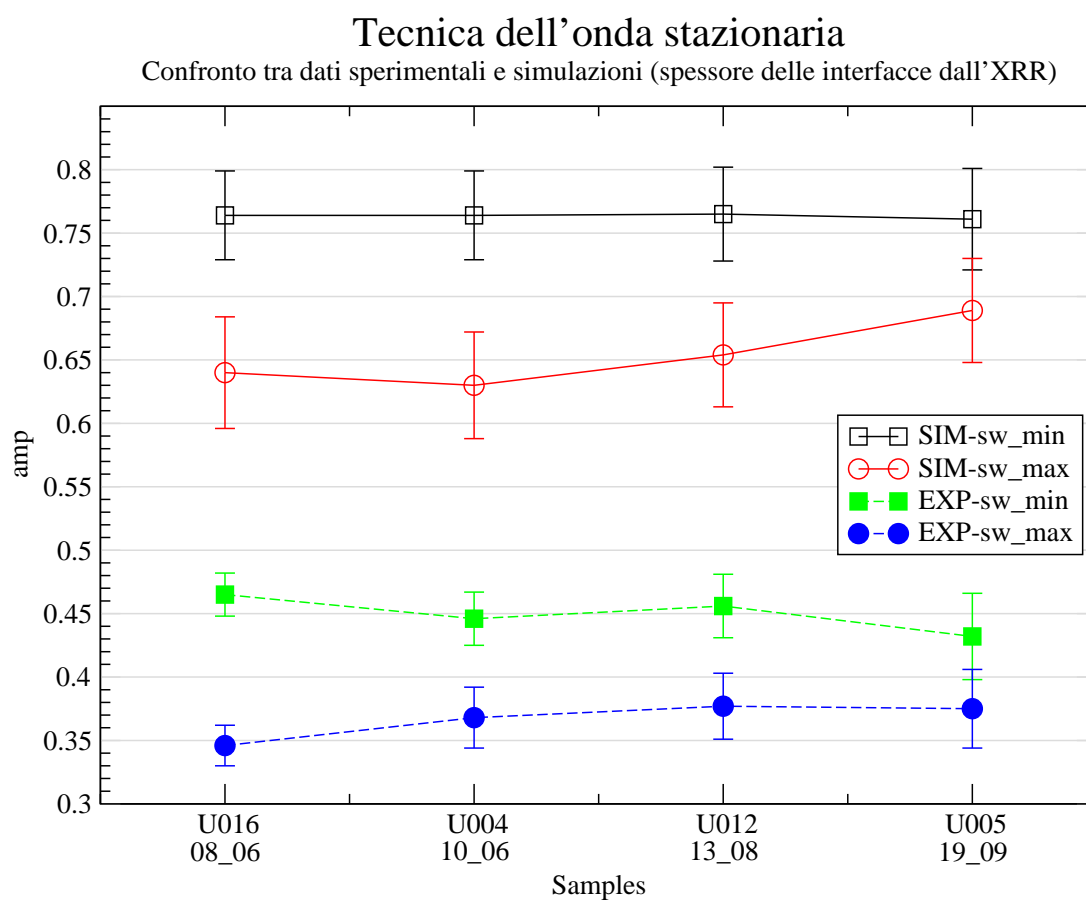


Figura 6.17: Grafico della variabile di ampiezza amp all'aumentare dello spessore delle interfacce. I dati degli spessori per le simulazioni provengono dall'analisi XRR.

quindi ottenere un segnale di fluorescenza che vada a pesare l'interfaccia nel caso del minimo e lo strato di Mo nel caso del massimo, sperimentalmente queste differenze sono appiattite dall'asimmetria delle interfacce [2]. Infatti, il processo di deposizione per RF *magnetron sputtering* porta alla formazione di un'interfaccia più spessa quando si deposita Mo su Si ed una più sottile nel caso di Si su Mo. Inoltre, simulando il campo prodotto nel *multilayer*, si vede che nella posizione di minimo l'onda stazionaria va a pesare l'interfaccia Si-su-Mo, quindi quest'ultima è l'interfaccia sensibile, ossia quella da cui dipendono le differenze tra massimo e minimo. Infatti, l'onda stazionaria in posizione di massimo va a pesare sempre lo strato di Mo, quindi non è sensibile alle interfacce.

Al fine di testare questo comportamento sono state fatte delle simulazioni con SIMPY per uno spessore totale dell'interfacce (Si-su-Mo + Mo-su-Si) pari a 10 Å, ossia il valore totale simile al migliore campione depositato con assistenza ionica. Le simulazioni prevedono di aumentare lo spessore dell'interfaccia Si-su-Mo lasciando costante la somma delle due. In Fig. 6.18 sono mostrati i risultati di tale simulazione ed è chiaramente visibile come il minimo sia sensibile allo spessore della Si-su-Mo ed il massimo resti praticamente costante. Inoltre tali risultati sono da considerarsi affidabili perché nel *fit* la seconda variabile di ampiezza resta costante al variare dello spessore delle interfacce (precisamente 0.77 per il minimo e 0.61 per il massimo), nonché non cambia la correlazione tra le due variabili di ampiezza (x_{mo} ed amp).

In definitiva questo dimostra che la tecnica distingue le due regioni fino ad un certo valore di spessore delle interfacce. Per valori maggiori non si apprezzano differenze nei limiti degli errori sperimentali. In particolare, in questo studio il valore limite stimato è di 7 Å.

6.5 Il problema della riduzione del parametro di ampiezza

Il problema della riduzione del parametro di ampiezza (amp) nasce dal disaccordo trovato nel confronto dei risultati dell'analisi EXAFS tra le simulazioni della fluorescenza in condizioni di onda stazionaria ed i dati sperimentali (Fig. 6.17). Infatti, mentre il dato simulato ha un valore medio $amp \approx 0.7$, quello sperimentale si attesta a quasi la metà ($amp \approx 0.4$).

In questa sezione si cerca di spiegare a cosa sia dovuta questa differenza. Innanzitutto si controlla la normalizzazione, poiché dà questa un effetto diretto sulle oscillazioni EXAFS. In secondo luogo, attraverso le simulazioni di autoassorbimento da uno strato singolo di Mo, si trova lo spessore minimo a cui si avrebbe la riduzione di ampiezza trovata sperimentalmente.

Si passa, in seguito, ad esaminare i dati presi con una tecnica non affetta dal fenomeno dell'autoassorbimento, ossia la raccolta degli elettroni totali (TEY). Poiché anche i dati relativi a questa tecnica presentano una diminuzione di ampiezza dello stesso ordine della fluorescenza, si esamina la parte XANES in modo da giustificare la presenza di una fase di ossido. A tal proposito si costruisce un modello a tre fasi.

In ultima analisi, si considera la riduzione della variabile amp come una riduzione del

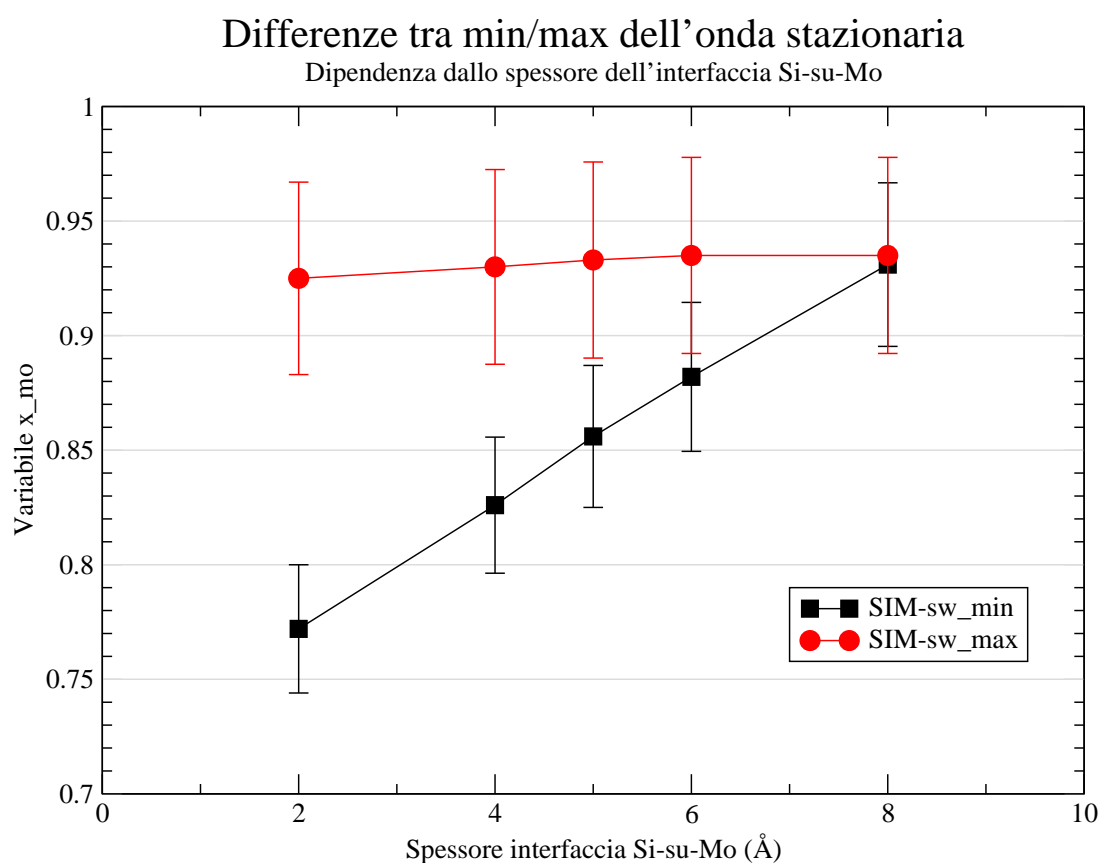


Figura 6.18: Risultati dell'analisi EXAFS sulle simulazioni con SIMPY per uno spessore totale delle interfacce di 10 Å, variando lo spessore dell'interfaccia Si-su-Mo.

numero medio di coordinazione dovuto alla presenza di aggregati atomici (*cluster*) di piccole dimensioni.

6.5.1 Dipendenza dal pre/post-soglia

Si nota che ATHENA non sempre determina il post-soglia in modo esatto ed il più delle volte viene sottostimato, nel senso che la curva di post-soglia - fittata con funzione polinomiale quadratica prendendo due punti dopo il salto di soglia - tende ad incurvarsi verso il basso sottostimando il salto di soglia. Inoltre, poiché l'extrapolazione del pre/post-soglia nel punto E_0 determina il ΔE_0 , che determina la normalizzazione, è necessaria una stima corretta del salto di soglia.

Per permettere una stima pressoché uguale per i vari spettri, si assume un criterio di fittare il post-soglia con una curva "simil-lineare" che passi a circa metà delle oscillazioni EXAFS. Un esempio di tale criterio è mostrato in Figura 6.19.

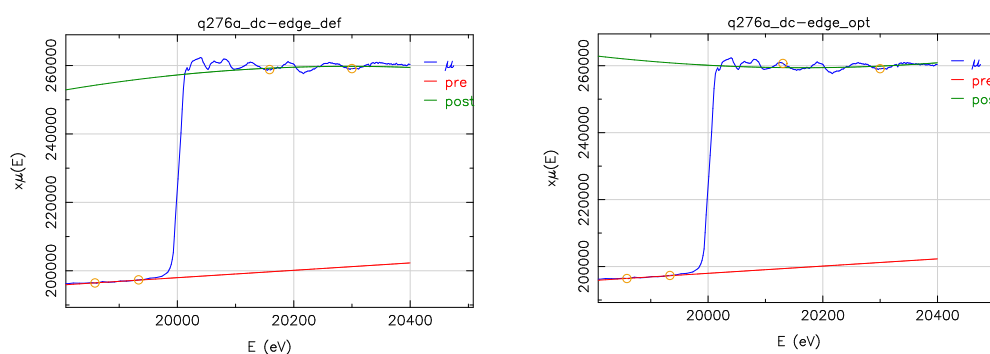


Figura 6.19: Esempio di criterio di ottimizzazione del pre/post-soglia. Come calcolato automaticamente da ATHENA (*def*, *sx*) ed ottimizzato al criterio scelto (*opt*, *dx*).

6.5.2 Simulazione di autoassorbimento da strato spesso di Mo

Si simula l'autoassorbimento di un *monolayer* di Mo metallico di vario spessore. Lo scopo principale è vedere come varia l'ampiezza del segnale in funzione dello spessore del *monolayer*. Inoltre, si tengono sotto controllo le altre variabili EXAFS in modo da mostrare che il fenomeno di autoassorbimento influenza solo il parametro di ampiezza, lasciando inalterate le altre grandezze in gioco.

Gli esperimenti "reali" consistono in spettri di fluorescenza acquisiti con il fascio ad incidenza radente e geometria del rivelatore a 90° , su multistrati Mo/Si. Il modello teorico, invece, si basa su un unico strato di Mo a spessore variabile. La simulazione consiste nel calcolare la fluorescenza attesa sperimentalmente partendo da uno spettro in trasmissione di molibdeno metallico.

La formula della fluorescenza è quella standard [12]:

$$I_f \propto \frac{\mu_S(E)}{\sin \theta} \times \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu_T(E)}{\sin \theta} + \frac{\mu_T(E_f)}{\sin \phi} \right) d \right]}{\frac{\mu_T(E)}{\sin \theta} + \frac{\mu_T(E_f)}{\sin \phi}} \quad (6.2)$$

dove:

- $\mu_S(E)$ = coefficiente di assorbimento del campione (Mo) misurato in cm^{-1} ;
- $\mu_T(E) = \mu_S(E) + \mu_{bkg}(E)$ coefficiente di assorbimento totale, campione + background ($MoSi_2$, Si , SiO_2), in cm^{-1} ;
- $\mu_S(E_f)$ = coefficiente di assorbimento all'energia di soglia;
- θ, ϕ angoli di incidenza e rivelazione;
- d spessore del campione, misurato in cm

La procedura che si segue per la simulazione a varie distanze è la seguente:

1. Dato EXAFS in trasmissione di Mo metallico $\mu_S(E)$
2. Conversione $\mu_S(E)$ in unità assolute (cm^{-1})
3. Simulazione autoassorbimento sfruttando la formula della fluorescenza (eq. 6.2) per un angolo di incidenza $\theta = 0.300^\circ$ e a vario spessore del *monolayer* "ideale" (d)
 - $d = 28nm$ strato Mo nominale, 10 periodi
 - $d = 32nm$ strato Mo assorbitore - che comprende anche l'interfaccia -, 10 periodi
 - $d = 104nm$ Mo nominale 40 periodi
 - $d = 128nm$ Mo assorbitore 40 periodi
4. *Fit* dello spettro così ottenuto secondo il modello a due fasi (Sez. 6.2).

Risultati I dati sono mostrati in Tab. 6.13 e graficati in Fig. 6.20. La simulazione dell'autoassorbimento nel Mo metallico dimostra sia qualitativamente che quantitativamente una riduzione del parametro di ampiezza *amp*. Questo giustifica in parte l'aver trovato delle ampiezze basse nell'analisi dati EXAFS dei campioni studiati. Infatti, sebbene i dati delle simulazioni siano in accordo con i risultati sperimentali relativi ai campioni formati da 40 periodi, ciò non è riscontrabile nel caso dei 10 periodi. Le simulazioni dimostrano una diminuzione di ampiezza, ma il valor medio della variabile *amp* si attesta sui 0.7, mentre è 0.4 per i dati sperimentali.

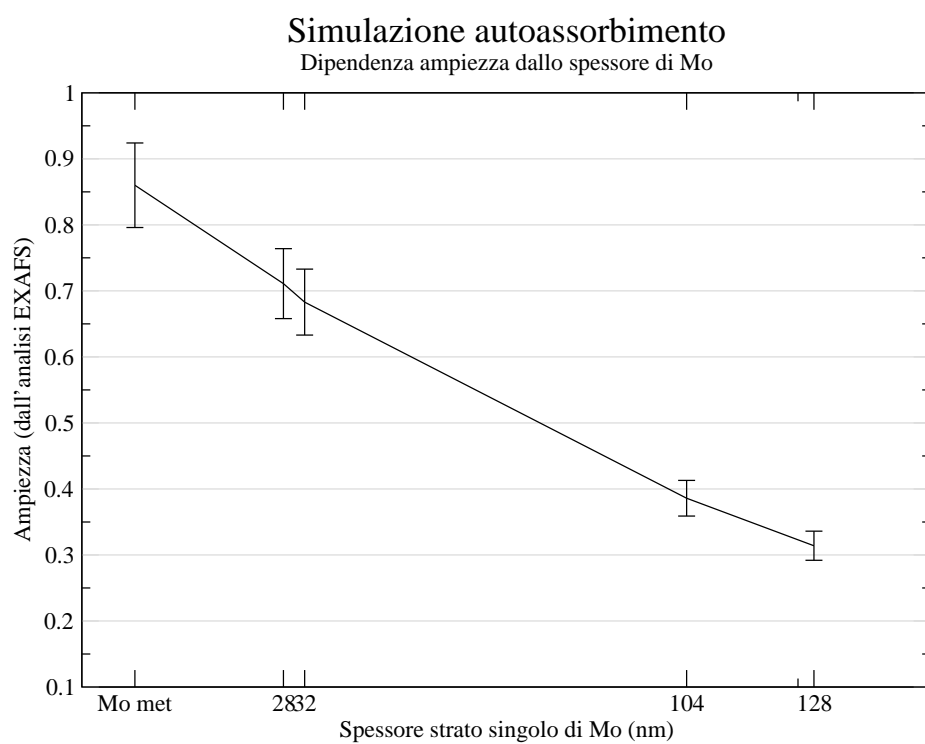


Figura 6.20: Diminuzione del parametro di ampiezza all'aumentare dello spessore del *monolayer* di Mo.

Tabella 6.13: Valori del parametro di ampiezza amp dati dall'analisi EXAFS al variare dello spessore del *monolayer* di Mo. STND si riferisce al Mo composto modello.

d (nm)	amp
STND	0.86(6)
28	0.71(5)
32	0.68(5)
104	0.39(3)
128	0.31(2)

6.5.3 TEY: Correzione di ampiezza per *film* sottili

Se il fenomeno dell'autoassorbimento è caratteristico nelle tecniche di raccolta dati in fluorescenza (perché i fotoni emessi hanno buona probabilità di essere riassorbiti dal campione), la tecnica di raccolta degli elettroni totali (*total electron yield*, TEY) ne è esente, quindi sono state effettuate misure anche con questa tecnica per capire se la riduzione di ampiezza osservata sia dovuta solo al suddetto fenomeno.

Contrariamente alle aspettative, si è osservata una riduzione di ampiezza anche negli spettri TEY e l'analisi EXAFS ha portato agli stessi risultati per la variabile amp. Questo ha fatto pensare che nel caso TEY un altro fenomeno sia entrato in gioco, ossia la raccolta degli elettroni di retrodiffusione.

In base agli studi di Erbil [4], comparando i risultati TEY con misure EXAFS in trasmissione e fluorescenza, si trova una riduzione di ampiezza dovuta principalmente al segnale di elettroni secondari che escono dalla superficie posteriore del campione. Infatti, il $\chi(k)$ EXAFS ha un'ampiezza significativamente ridotta se si includono i contributi di retro-superficie. Seguendo lo schema di Figura 6.21 si può calcolare la relazione tra la $\chi_{tot}(k)$ che include entrambi i contributi (fronte/retro) e la $\chi(k)$ esatta (contributo solo frontale). Inoltre, nel limite di uno strato sottile si ha [4]

$$\chi_{tot}(E) = \chi(E) \left(1 - \frac{t\mu_0(E)}{2} \right) \quad (6.3)$$

dove t è lo spessore del campione e $\mu_0(E)$ è il coefficiente di assorbimento senza le oscillazioni EXAFS.

In base all'equazione 6.3 è possibile correggere il $\mu(E)$ sperimentale in modo da ottenere un coefficiente di assorbimento che tenga conto solo degli elettroni frontali. Infatti, essendo

$$\chi_{tot}(E) = \frac{\mu_{tot}(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (6.4)$$

dall'equazione 6.3 si ha

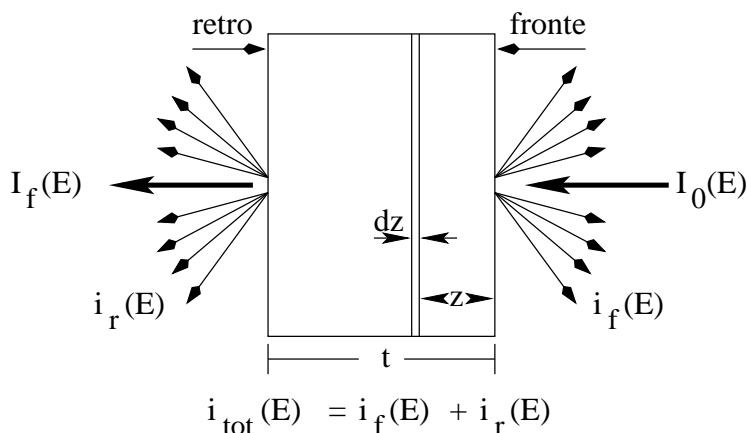


Figura 6.21: Schema per il calcolo di $\chi_{\text{tot}}(E)$ per apportare la correzione TEY per *film* sottili.

$$\mu(E) = \mu_0(E) + 2 \left(\frac{\mu_{\text{tot}}(E) - \mu_0(E)}{2 - t\mu_0(E)} \right) \quad (6.5)$$

dove $\mu_{\text{tot}}(E)$ è il dato sperimentale e $\mu(E)$ quello corretto.

Per poter applicare la correzione data dall'Eq. 6.5 è stata usata la seguente procedura:

1. Conversione $\mu(E)$ sperimentale da unità arbitrarie in unità assolute (cm^{-1}).
2. Rimozione delle oscillazioni EXAFS per ottenere $\mu_0(E)$.
3. Applicazione dell'Eq 6.5.

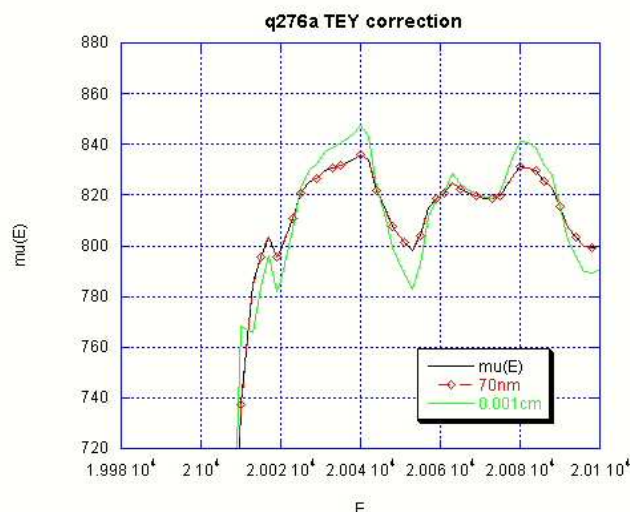
Purtroppo, come si vede in Figura 6.22, per uno spessore di 70nm - ossia $[Mo(28\text{\AA}) + Si(42\text{\AA})] \times 10$ - la correzione porta ad un risultato nullo - i due spettri coincidono. Mentre un significativo aumento dell'ampiezza si ottiene solo per spessori dell'ordine del μm . Questo risultato è dovuto principalmente alla presenza del substrato di Si su cui sono depositati i multistrati. Infatti, la quasi totalità degli elettroni retrodiffusi dallo strato di Mo vengono assorbiti dal substrato di Si.

6.5.4 Analisi XANES qualitativa

Poiché la riduzione di ampiezza trovata sperimentalmente anche nei dati EXAFS raccolti in fluorescenza non è in accordo con le simulazioni di autoassorbimento per uno spessore di 70 nm , si indaga la presenza eventuale di una terza fase nei campioni in esame. Infatti, una diminuzione dei primi vicini che si avrebbe introducendo una terza fase nel modello di *fit* spiegherebbe un basso valore della variabile *amp*.

La fase più probabile, viste le condizioni di deposizione, è una fase di ossido (MoO_3). Essendo il picco di coordinazione Mo-O dovuto al segnale a bassi k , la prima cosa da fare

Figura 6.22: Applicazione della correzione TEY per *film* sottile. Il dato (nero) si riferisce al campione q276a. La correzione è relativa ad uno spessore di 70nm (rosso) ed uno ipotetico “*film*” di 10 μ m (verde).



è l’analisi della regione XANES. Si procede, quindi, ad un’analisi qualitativa limitatamente al campione U004 (campione di riferimento perché non affetto da trattamenti particolari). Quest’analisi consiste nel confrontare il dato sperimentale con la combinazione lineare di spettri sperimentali raccolti dai composti modello di Mo metallico (Mo_{met}) e siliciuro di Mo ($MoSi_2$), prendendo come coefficienti i valori fittati con l’analisi EXAFS.

La procedura seguita è la seguente:

1. Si importano i dati sperimentali in Athena;
2. Si allineano in energia Mo_{met} e $MoSi_2$:
 - si calibra il primo picco in derivata di Mo_{met} a 20000eV;
 - si applica lo stesso *shift* energetico a $MoSi_2$ (si suppone che la scala energetica dei due spettri sia la stessa, ossia che il rivelatore sia stato tarato allo stesso modo per i due spettri standard);
3. Controllo salto di soglia (assicurandosi che sia pressoché uguale per tutti gli spettri);
4. Dal miglior *fit* del dato sperimentale si prendono i coefficienti della combinazione lineare, ossia le variabili x_{mo} ed x_{mosi} ;
5. Si effettua la combinazione lineare e si confronta con il dato sperimentale di U004 nella regione XANES ($\sim 50eV$ post-soglia).

Fit ottimale di U004 Per ottenere questo *fit* è stata eseguita una procedura di ottimizzazione delle variabili in due fasi: poiché il problema principale per ottenere un buon *fit* è la correlazione tra le variabili, bisogna cercare di tenere fisse alcune variabili che non cambiano sensibilmente nel *fit* all'introduzione di nuovi parametri. Queste variabili sono soprattutto la correzione alle distanze di legame e l'energia di soglia, mentre le variabili relative ai fattori di Debye-Waller sono molto influenzati dal valore delle altre variabili e contribuiscono particolarmente alla qualità del *fit*.

L'idea seguita è stata quella di iniziare con un *fit* con un elevato numero di fattori di Debye-Waller (DWF), ottenendo un *fit* qualitativamente buono (\mathcal{R} -factor = 0.00064, quindi molto basso) ma al tempo stesso affetto da elevata correlazione tra le variabili, quindi inutilizzabile al fine di stabilire un'analisi quantitativa del rapporto metallo/siliciuro. Da questo *fit*, però, si possono estrarre i valori delle correzioni alle lunghezze di legame

$$\begin{aligned} a_{\text{mo}} &= 1.008(2) \\ a_{\text{mosi}} &= 1.032(4) \end{aligned}$$

A questo punto si esegue un secondo *fit*, riducendo il numero di fattori di Debye-Waller a tre (due per la prima shell, il terzo per il resto), quindi da questo secondo passo si fissano le variabili relative ai DWF:

$$\begin{aligned} \sigma_{Mo1}^2 &= 0.0049(6)\text{\AA}^2 & \sigma_{MoSi21}^2 &= 0.004(4)\text{\AA}^2 \\ \sigma_{Mo2}^2 &= 0.011(2)\text{\AA}^2 & \sigma_{MoSi22}^2 &= 0.150(8)\text{\AA}^2 \\ \sigma_{Mo3}^2 &= 0.012(2)\text{\AA}^2 & \sigma_{MoSi23}^2 &= 0.005(1)\text{\AA}^2 \end{aligned}$$

A questo punto si ottiene il *fit* ottimale mostrato in precedenza. Da questo *fit* si procede alla combinazione lineare delle due fasi metallo/siliciuro, arrivando al risultato mostrato in Fig. 6.23. Usando circa l'85% di Mo metallico ed il 15% di siliciuro, la regione XANES presenta dei disaccordi con il dato sperimentale soprattutto nei punti indicati in figura (freccie). Per spiegare queste differenze, si suppone un modello a tre fasi, ossia la presenza di una fase ossido (MoO_3) nel multistrato.

In Fig. 6.23 è mostrato il risultato dell'analisi XANES qualitativa e da questa si individuano due punti (indicati con le frecce in figura) che suggeriscono la presenza di una fase di ossido, quindi spingono a testare un modello che includa anche quest'ultima. Inoltre, soprattutto l'andamento pre-soglia del dato sperimentale suggerisce la fase di ossido poiché il MoO_3 presenta un picco caratteristico prima del salto di soglia, come mostrato nella sezione relativa allo studio dei composti modello.

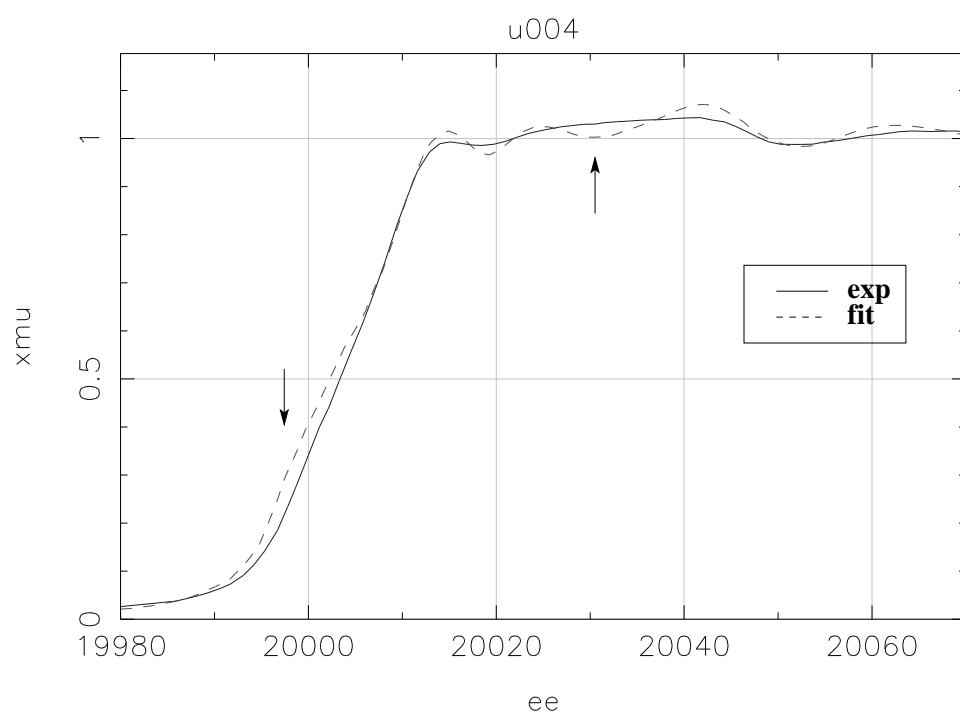


Figura 6.23: Confronto qualitativo (exp/fit) della regione XANES di U004. I due punti indicati in figura fanno pensare ad una fase di ossido.

6.5.5 Modello a tre fasi ($Mo/MoSi_2/MoO_3$)

Questo modello è stato messo a punto per testare una presenza reale di una fase ossido nei campioni studiati. In particolare si è usato come composto modello il triossido di molibdeno (MoO_3) ed il *fit* è stato applicato al campione U004 (campione di base, non sottoposto ad *annealing* termico). Per l'estrazione del background si veda Sez. 6.1.3.

Il modello teorico impostato in ARTEMIS è simile a quello a due fasi (Sez. 6.2): si usa una variabile di ampiezza globale (*amp*) e delle variabili per le singole fasi (*x_mo*, *x_mosi*, *x_moo3*) che esprimono la frazione di specie chimica presente nel campione. Su queste variabili, inoltre, si impone il vincolo:

$$x_mo + x_mosi + x_moo3 = 1$$

Essendo il modello molto complicato per il numero di variabili e di cammini teorici in gioco, bisogna fissare (*set*) alcuni parametri in base ai precedenti *fit* con modello a due fasi ed ai *fit* dei composti modello. I parametri impostati *a priori* sono indicati in Tab. 6.14.

Risultato Il *fit* è stato eseguito nello spazio-R nell'intervallo $[1.3, 5.5]$ Å con una finestra di trasformazione di tipo *Hanning*, $k = [3.0, 15.0]$ Å⁻¹, $dk = 1.5$ e peso $kw = 1$. Il risultato è visibile in Fig. 6.24 e Tab. ??.

<i>x_mo</i>	0.85(2)	
a_{Mo}	1.008(1)	
a_{MoSi_2}	1.032(4)	
a_{MoO_3}	1.00(1)	
σ_{Mo1}^2	0.0049(6)	Å ²
$\sigma_{MoSi_21}^2$	0.004(4)	Å ²
$\sigma_{MoSi_22}^2$	0.004(1)	Å ²
$\sigma_{MoO_3}^2$	0.003(2)	Å ²

Tabella 6.14: Parametri scelti come costanti (*set*) nel *fit* di U004 con modello a 3 fasi.

$E_{0,Mo}$	0.0(3)	eV
$E_{0,MoSi_2}$	0.0(3)	eV
E_{0,MoO_3}	0.0(3)	eV
<i>x_mosi</i>	0.15(3)	
<i>x_moo3</i>	0.0(1)	
<i>amp</i>	0.54(2)	
σ_{Mo2}^2	0.011(2)	Å ²
σ_{Mo3}^2	0.012(2)	Å ²
$\sigma_{MoSi_22}^2$	0.0(1)	Å ²

Tabella 6.15: Risultati del *fit* di U004 con modello a 3 fasi. Il dato si riferisce ad uno spettro EXAFS in fluorescenza.

Nella migliore delle ipotesi, si stima un valore molto basso per la fase ossido, ossia *x_moo3* = 0.008 quindi questo fa escludere la presenza di tale fase. Inoltre, bisogna fare attenzione all'incertezza sul *fit* che si presenta relativamente grande. Questo potrebbe compromettere il risultato ottenuto, ma di sicuro non spiega la forte diminuzione di ampiezza che anche in questo caso si osserva essere *amp* = 0.54.

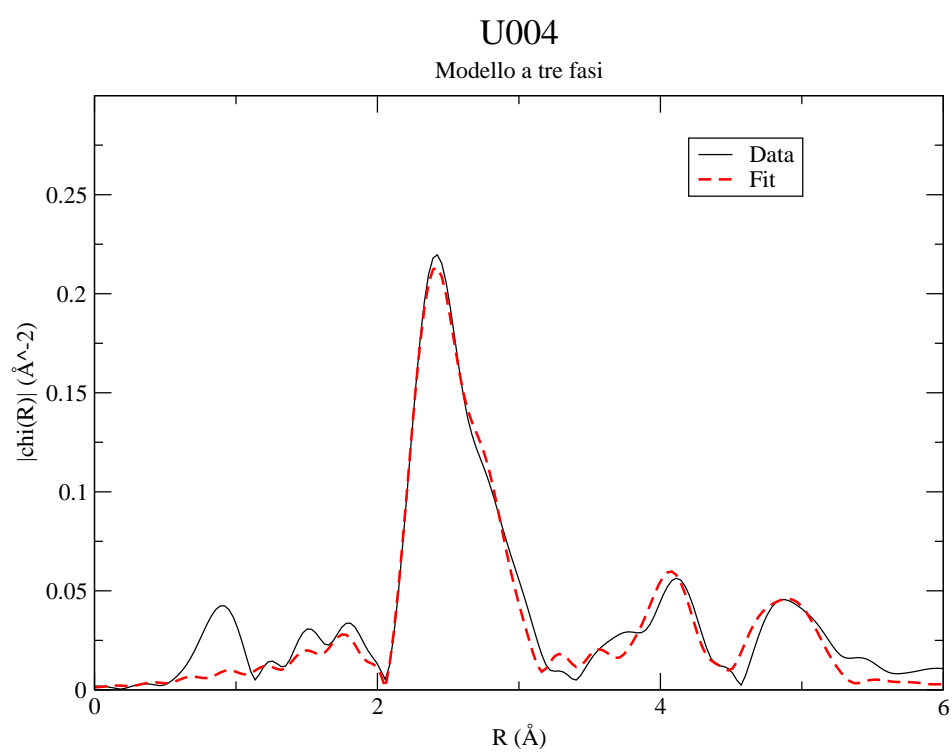


Figura 6.24: *Fit* di U004 con modello a tre fasi.

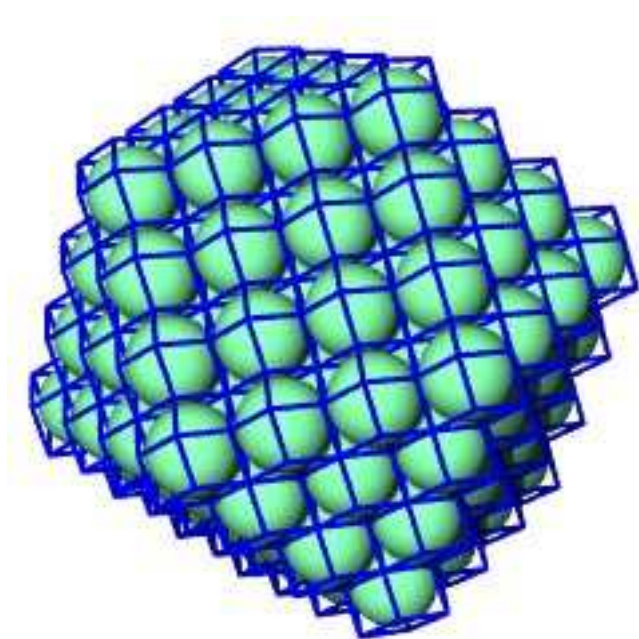


Figura 6.25: Dodecaedro rombico: geometria di un *cluster* bcc usata per calcolare analiticamente il numero medio di coordinazione N .

6.5.6 Riduzione del numero di coordinazione in *nanocluster* di Mo

Una riduzione di ampiezza trovata sperimentalmente tramite l'EXAFS può essere anche attribuita alla riduzione del numero di coordinazione medio dei primi vicini N , il quale entra nell'equazione EXAFS (Eq. 2.13) come un parametro di ampiezza. Infatti, questo è un importante parametro geometrico che, nel caso in cui gli atomi si aggregino in piccoli *cluster*, dipende molto dalla forma e dalle dimensioni del *cluster* stesso.

I valori di N per una data geometria, quindi, possono essere calcolati analiticamente in funzione del parametro n , ossia del numero di atomi presenti nel lato del *cluster*. Per una struttura bcc, la geometria del *cluster* è il dodecaedro rombico (Fig. 6.25) ed il numero di coordinazione è dato da [6]

$$N(\text{dodec}) = 8 \left(1 - \frac{3n^2 - 3n + 1}{(2n - 1)(2n^2 - 2n + 1)} \right) \quad (6.6)$$

Per quanto riguarda il Mo metallico, inoltre, il comportamento strutturale evolve in funzione di n . Infatti, all'aumentare di n , si passa dalla struttura amorfa ad una struttura fcc, fino ad arrivare alla struttura caratteristica bcc superata una certa dimensione critica n_{crit} del *cluster*. Questo particolare comportamento dei *nanocluster* di Mo è stato dimostrato sia teoricamente [13] che sperimentalmente [8].

Tali considerazioni, però, non sono valide per i campioni oggetto di studio perché è stato trovato sperimentalmente che la struttura cristallina dei *cluster* di Mo è di tipo bcc con una crescita orientata nella direzione [110]. Questo si vede tramite i *pattern* di diffrazione (Fig. 6.26).

Inoltre, volendo fare una stima delle dimensioni dei *cluster*, la crescita nello strato è inferiore ai 3 nm (circa 10 piani atomici) e lateralmente il grano può estendersi per 10-20 nm.

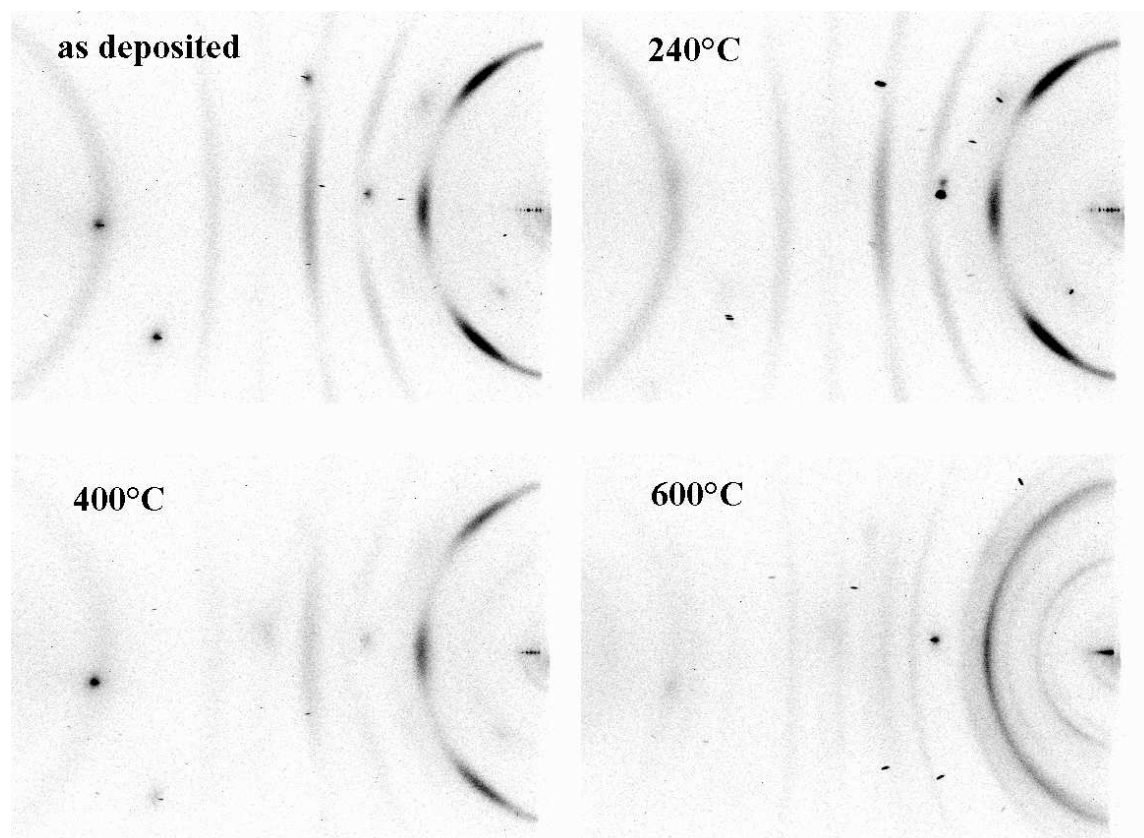


Figura 6.26: *Pattern* di diffrazione μ XRD dei campioni trattati termicamente. Fino a 400°C permangono i cristalli di Mo con la loro orientazione preferenziale. I riflessi fatti a *spot* sono relativi al substrato di Si

Bibliografia

- [1] G. ANDERSSON AND A. MAGNELI, *On the crystal structure of molybdenum trioxide*, Journal of Applied Crystallography, 21 (1988), pp. 960–969.
- [2] T. BÖTTGER, D. C. MEYER, P. PAUFLER, S. BRAUN, M. MOSS, H. MAI, AND E. BEYER, *Thermal stability of mo/si multilayers with boron carbide interlayers*, Thin Solid Films, 444 (2003), pp. 165–173.
- [3] A. D. CICCIO, M. BERRETTONI, S. STIZZA, E. BONETTI, AND G. COCCO, *Microstructural defects in nanocrystalline iron probed by x-ray-absorption spectroscopy*, Phys. Rev. B, 50 (1994), p. 12 386.

- [4] A. ERBIL, G. S. C. III, R. FRAHM, AND R. F. BOEHME, *Total-electron-yield current measurements for near-surface extended x-ray-absorption fine structure*, Phys. Rev. B, 37 (1988), p. 2450.
- [5] A. FILIPPONI AND A. D. CICCIO, *X-ray-absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter. ii. data analysis and applications*, Phys. Rev. B, 52 (1995), p. 15 135.
- [6] H.-G. FRITSCH AND R. E. BENFIELD, *Exact analytical formulae for mean coordination numbers in clusters*, Supplement to Z. Phys. D, 26 (1993), pp. 15–17.
- [7] Y. HARADA, M. MORINAGA, D. SASO, M. TAKATA, AND M. SAKATA, *Refinement in crystal structure of mo si₂*, Intermetallics, 6 (1998), pp. 523–527.
- [8] S. H. HUH, H. K. KIM, J. W. PARK, AND G. H. LEE, *Critical cluster size of metallic cr and mo nanoclusters*, Phys. Rev. B, 62 (2000), p. 2937.
- [9] E. R. JETTE AND F. FOOTE, *Precision determination of lattice constants*, Journal of Chemical Physics, 3 (1935), pp. 605–616.
- [10] L. NÉVOT AND P. CROCE, *Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons x. application à l'étude du polissage de quelques verres silicates.*, Revue. Phys. Appl., 15 (1980), pp. 761–779.
- [11] L. G. PARRATT, *Surface studies of solids by total reflection of x-rays*, Phys. Rev., 95 (1954), p. 359.
- [12] P. PFALZER, J. P. URBACH, M. KLEMM, S. HORN, M. L. DENBOER, A. I. FRENKEL, AND J. P. KIRKLAND, *Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra*, Phys. Rev. B, 60 (1999), p. 9335.
- [13] D. TOMÁNEK, S. MUKHERJEE, AND K. H. BENNEMANN, *Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters*, Phys. Rev. B, 28 (1983), p. 665.
- [14] D. L. WINDT, *Imd - software for modeling the optical properties of multilayer films*, Computers In Physics, (1988).

Capitolo 7

Conclusioni

L'oggetto di questo lavoro di tesi è stato lo studio strutturale di specchi multistrato Mo/Si per riflessione di raggi-X. Per poter raggiungere alte riflettività ad incidenza normale c'è bisogno di ottimizzare i parametri costruttivi durante il processo di deposizione. Per fare ciò, i campioni vengono normalmente caratterizzati tramite XRR e TEM, tecniche che non danno informazioni strutturali locali ed hanno problemi per dimensioni nanometriche degli strati depositati.

Per ovviare a questo problema si è usata la spettroscopia d'assorbimento di raggi-X (EXAFS) che è una tecnica altamente sensibile alla struttura locale ed alla composizione chimica. Per ottenere un'informazione superficiale e pesata in base agli strati che si vogliono studiare, si è reso necessario assistere l'EXAFS con la generazione di onda stazionaria (XSW); ossia inducendo un campo di interferenza nel *multilayer*, in condizioni di riflessione di Bragg (incidenza radente).

Essendo questa tecnica di recente applicazione, si è dovuto confrontare i risultati ottenuti con delle tecniche EXAFS standard, quali la fluorescenza, la raccolta degli elettroni totali (TEY) e l'EXAFS in condizioni di riflessione totale (RefEXAFS). Inoltre è stato messo appunto un programma di calcolo (SIMPY) che simula esattamente le condizioni sperimentali utilizzate e permette di stimare i limiti e le potenzialità della tecnica.

I principali risultati ottenuti sono relativi alla dipendenza della struttura del multistrato dalla temperatura di *annealing* a cui sono stati sottoposti i campioni durante il processo di caratterizzazione termica. Il modello teorico adottato spiega la struttura locale in funzione di una fase di Mo metallico ed una di siliciuro di Mo ($MoSi_2$) e ne stima le relative percentuali. È stato trovato che la fase di siliciuro che si forma alle interfacce tra gli strati di Mo e Si cresce notevolmente con la temperatura. Si passa dal 17% nel caso *as deposited* al 32% per campioni trattati a 500 °C e si arriva al 60% a 600 °C, dove la struttura multistrato dissolve completamente.

Una secondo importante risultato è dovuto alla messa a punto della tecnica dell'onda stazionaria. Tramite le simulazioni con SIMPY è stato dimostrato che il diverso spessore delle

interfacce, Si-su-Mo (sottile) e Mo-su-Si (spessa), dovuto alla natura del processo di deposizione per *sputtering*, influisce sulla differenza tra il segnale di minimo e quello di massimo. Inoltre, è stato stimato il limite di sensibilità della tecnica ad uno spessore dell'interfaccia sensibile Si-su-Mo a 0.7 nm, mentre sperimentalmente si trova uno spessore che va da un minimo di 1 nm per i campioni *as deposited* a 2 nm per quelli a 500 °C. Questo significa che, nel limite degli errori sperimentali, non si apprezzano differenze strutturali tra il segnale che sonda le interfacce (minimo) e quello che sonda gli strati di Mo (massimo). Tali risultati, inoltre, sono in accordo con quelli provenienti da tecniche di analisi come XRR, XRD, TEM e RBS.

Si è osservato, inoltre, una elevata diminuzione del parametro di ampiezza globale del segnale EXAFS. Infatti, mentre le simulazioni prevedono un valore di ampiezza di 0.65 e 0.75, rispettivamente, per il massimo ed il minimo, sperimentalmente si trovano i valori di 0.35 e 0.45. Per spiegare questa elevata diminuzione, si sono studiati, da un lato, i contributi dovuti alla tecnica usata (confronto con altre tecniche standard), dall'altro, i contributi dovuti a difetti strutturali.

Da esperimenti in fluorescenza è stato visto come il fenomeno dell'autoassorbimento è completamente responsabile di tale diminuzione per multistrati formati da 40 periodi, mentre è parzialmente responsabile nel caso dei 10 periodi dei campioni studiati. Quanto detto è confermato da tecniche TEY, le quali sono affette dalla stessa riduzione di ampiezza. In seguito, l'esame degli spettri nella regione XANES ha fatto ipotizzare la presenza di una fase di ossido (MoO_3) e la seguente analisi effettuata con un modello teorico a tre fasi ha portato ad una stima molto bassa di ossido di Mo (0.8%). Infine, un ultimo contributo alla riduzione di ampiezza è la riduzione del numero medio di coordinazione che si ha nel caso di aggregati atomici di piccole dimensioni (*nanocluster*).

In definitiva, quindi, la combinazione delle suddette cause di riduzione del parametro di ampiezza giustifica i valori sperimentali ottenuti. L'importanza di questo studio è costituita dalla messa a punto di una nuova tecnica di indagine strutturale e nell'aver individuato con esattezza la composizione strutturale degli specchi Mo/Si trattati termicamente.

Indice analitico

S_0^2 , 20

μ XRD, 11

analisi dati

lunghezze di legame, 71

analisi dati

DWF, 70

isolamento XAFS, 39

anello di accumulazione, 50

angolo critico, 3

autoassorbimento, 23

background

funzione rimozione, 41

camere di ionizzazione, 22

cammino libero medio, 20

campo di interferenza, 27

chi quadro, 43

correlazione

coefficienti di, 44

covarianza

matrice di, 44

densità areale, 11

deposizione

assistenza ionica, 10

tecniche di, 6

drain current, 24

elettroni passivi

fattore di riduzione, 20

elettroni, tecnica, 24

errori

analisi, 43

chi quadro, 43

R-factor, 45

sistematici, 45

statistici, 44

ESRF

modi operazionali, 50

fattore di scattering, 2

fattori di dispersione anomala, 29

finestra di Be, 51

finestra di trasformazione

Hanning, 39

fit

matrice di correlazione, 44

parametri, 44

fluorescenza, 34

Fresnel

leggi di, 1

Fresnel formula, 29

GILDA

sistema ottico, 51

struttura generale, 51

GIXRD, 11

Henke

tavole di, 2

ICSD, 62

ideal bragg crystal, 4

indice di rifrazione, 1

interfacce asimmetriche, 81

interfacce reali, 5

- interface thickness, 76
- Kramers-Kronig
 - trasformazioni di, 2
- legge di Bragg
 - per un multistrato, 4
- Luce di sincrotrone, 49
- magnetron sputtering, 6
- Mo
 - metallico, 62
 - ossido, 67
 - piani 110, 11
 - siliciuro, 64
 - struttura cristallina, 62
- Mo/Si multilayers
 - crescita, 11
 - interfacce asimmetriche, 11
- modello a 4 strati, 76
- modello teorico
 - a due fasi, 69
 - a tre fasi, 91
- Molibdite, 67
- monocromatore, 53
- multilayers
 - costruzioni geometriche ideali, 4
- multistrato
 - calcolo riflettività, 3
- nanocluster, 93
- numero di coordinazione
 - riduzione del, 93
- onda stazionaria
 - introduzione, 27
- onda stazionaria, 27
- ossido di Mo, 67
- pacchetti elettronici, 50
- pasticche standard, 22
- R-factor, 45
- raccolta dati
 - fluorescenza, 57
 - trasmissione, 56
- raccolta dati
 - standing wave*, 57
 - RefLEXAFS, 57
 - TEY, 57
- reflected neutrals, 7
- regola d'oro di Fermi, 17
- RF magnetron sputtering, 6
- riflettività, 30
- rifrazione
 - legge di snell, 3
- rimozione background
 - Mo, 62
 - ossido di Mo, 67
 - siliciuro di Mo, 64
- Sasaki
 - tavole di, 2
- scan a q costante, 34
- scattering multiplo, 21
- scorrelazione variabili, 70
- Si
 - amorfo, 11
 - siliciuro di Mo, 64
- simpy, 76
- Snell
 - legge di, 3
- software
 - simpy, 76
- spline, 40
- sputtering, 6
 - camera di deposizione, 9
 - geometria sputter-up, 9
- standing wave*, 27
 - intensità del campo, 31
 - introduzione, 27
- tavole di

- Henke, 2
- Sasaki, 2
- total-electron-yield, 24
- trasformata di Fourier XAFS
 - funzione finestra, 37
- trasformata di Fourier XAFS, 37
 - termine di peso, 38
 - versione discreta, 38
- x-ray diffraction
 - dynamical theory, 32
- XAFS
 - analisi degli errori, 43
 - equazione, 21
 - equazione con multiplo scattering, 21
 - numero di coordinazione, 19
 - tecniche sperimentali, 22
 - tempo di vita del fotoelettrone, 20
 - teoria, 17
- XIF, 27
- XRD, 11
- XRR, 11
- XSW, 27
 - metodo sperimentale, 32
 - teoria, 27