

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA  
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI  
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN FISICA  
SPETTROSCOPIA

---

SPETTROSCOPIA EXAFS

---

dott. Emanuele Francesco Pecora  
matricola n.

Docente:

## Indice

1	Introduzione	2
2	Spettroscopia XAFS	3
3	Analisi di un campione di <i>Co</i> metallico	5
4	Analisi di un campione con dimeri di <i>Co</i> in una matrice di <i>Ag</i>	12
	Riferimenti bibliografici	20
	Elenco delle figure	21

In copertina: in rosso, spettro EXAFS nello spazio reale riferito ad una matrice di *Ag* con dimeri di *Co*, limitatamente alla prima shell di coordinazione; in blu, simulazione teorica per descrivere il campione in esame. Ulteriori informazioni a pag. 19, fig. 22.

# 1 Introduzione

In questa relazione viene presentata l'analisi dello spettro di assorbimento EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) ottenuto inviando luce di sincrotrone su un campione di *Co* metallico e un campione contenente atomi di *Co* in una matrice di *Ag*.

L'importanza di questo studio è legata alla conoscenza della formazione e dell'evoluzione di nanocristalli in opportune matrici, argomento che rappresenta uno dei più attuali ed interessanti campi di ricerca per la fisica della materia. In questo caso si studia la formazione di nanocristalli di *Co* in *Ag*, materiale scelto come matrice per la sua bassa temperatura di Debay e per il fatto che la sua struttura cristallina ha un parametro reticolare leggermente maggiore di quello del *Co*, così da poter accogliere quest'ultimo in posizione quasi sostituzionale. Il *Co* è stato introdotto nella matrice tramite impiantazione ionica.

L'analisi dei dati sperimentali è stata realizzata con il software WinXas 3.0.

Figura 1: Confronto tra gli spettri di assorbimento dei campioni che saranno studiati in questa relazione.

Figura 2: Rappresentazione pittorica dell'interazione tra fotoni X e un atomo.

## 2 Spettroscopia XAFS

E' noto [1] che se si inviano fotoni X su un atomo, la loro energia è tale da essere in grado di scalzare un elettrone di core dal proprio livello energetico e portarlo al livello di vuoto, eventualmente con una certa energia cinetica: l'effetto dell'interazione in questo caso consiste nel lasciare un atomo eccitato con uno stato di buca al suo interno (vd. fig. 2). Se grafichiamo il coefficiente di assorbimento in funzione dell'energia incidente, troveremo il tipico edge la cui posizione e la cui altezza sono intimamente legati alla specie atomica in questione.

La situazione cambia quando il fotone non interagisce con un singolo atomo: nello spettro di assorbimento subito dopo l'edge compariranno delle oscillazioni. Lo studio di queste oscillazioni prende il nome di spettroscopia XAFS (*X-ray Absorbption Fine Structure*).

Tipicamente lo spettro XAFS viene diviso in due regioni: la parte subito dopo l'edge prende il nome di spettro XANES (*X-ray Absorbption Near Edge Structure*) e non sarà analizzata in questa tesina. La seconda parte costituisce il vero e proprio spettro EXAFS. Le oscillazioni in questo caso sono dovute all'interferenza del fotoelettrone uscente da un atomo con la sua componente retrodiffusa da un atomo vicino (vd. fig. 3). L'analisi quantitativa di questo fenomeno consiste nel costruire la funzione d'onda

Figura 3: Rappresentazione pittorica dell'interferenza che sta alla base delle oscillazioni EXAFS.

del sistema prima e dopo l'interazione con la radiazione e.m., e calcolare quindi il coefficiente di assorbimento  $\mu$  (problema diretto). Risolvere questo problema ci aiuta solo in parte nell'interpretare i dati sperimentali, quando a partire dal coefficiente di assorbimento vogliamo ricavare lo stato finale del sistema (problema inverso).

Lo stato finale del sistema può essere rappresentato nella forma

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |f_0\rangle \sum N_j \frac{e^{i2kr_j + i\delta}}{2ikr_j^2} f(\pi, k)$$

ove  $|f_0\rangle$  è la funzione d'onda di particella libera (si assume che il fotoelettrone esca dall'atomo come onda sferica);  $N_j$  è il generico atomo del sistema, posto nella posizione  $r_j$ ;  $\delta$  è un fattore di fase dovuto al fatto che l'atomo che ha emesso il fotoelettrone si troverà in uno stato eccitato;  $f(\pi, k)$  è la funzione di scattering. Il coefficiente di assorbimento, definito come

$$\mu = |\langle f | H | i \rangle|^2$$

permette allora di calcolare facilmente lo spettro EXAFS, che scriviamo nella forma:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} = \sum N_j \frac{\sin(2kr_j + \delta + \phi)}{2kr_j^2} |f(\pi, k)| e^{-2k^2\sigma^2} \quad (1)$$

avendo introdotto esplicitamente la fase del fattore di scattering ( $\phi$ ) e il fattore tipo di Debay-Waller, dovuto all'agitazione termica degli atomi

Figura 4: Set-up sperimentale tipico di un'analisi EXAFS.

attorno alla posizione di equilibrio.

In fig. 4 è rappresentato il set-up sperimentale tipico per la realizzazione di uno spettro EXAFS.

### 3 Analisi di un campione di *Co* metallico

La prima analisi è stata effettuata su un campione di cobalto metallico, che da ora in poi indicheremo con il nome *comet*. Lo spettro in assorbimento ottenuto sperimentalmente è riportato in fig. 5. E' stato investigato il range di energie 7500-8700 eV, al cui interno ricade l'edge K del cobalto.

Il primo passo dell'analisi consiste nel trovare la posizione dell'edge, che per definizione si assume come il punto in cui lo spettro presenta il primo zero della derivata seconda. Le derivate sono riportate in fig. 6 e per la shell presa in considerazione risulta

$$E_0 = 7.7097256 \text{ keV}.$$

Il passo successivo consiste nella normalizzazione della curva, e ciò è stato fatto tramite un fit lineare della parte dello spettro a sinistra dell'edge, e con un fit con un polinomio del terzo ordine per la parte a destra (cfr. figg. 7 e 8); si definisce altezza dell'edge la distanza tra queste due curve

Figura 5: Spettro ottenuto sperimentalmente inviando luce di sincrotrone sul campione *comet*.

nel punto  $E_0$ , e questo valore sarà normalizzato.

Limitiamo lo studio alla parte EXAFS dello spettro, effettuando un fit tramite delle spline cubiche: si divide lo spettro di interesse in un numero arbitrario di regioni, e si effettua un fit di ognuna di queste con un polinomio di grado cubico. Ovviamente tutti i polinomi trovati sono raccordati per continuità agli estremi.

Traiamo informazioni utili riportando questo spettro nello spazio delle fasi, ovvero convertendo la scala delle ascisse da energia a vettori d'onda: il risultato è riportato in fig. 9. Passiamo nello spazio reale effettuando una trasformazione di Fourier, non prima di aver moltiplicato lo spettro per  $k^x$  (qui si è scelto  $x = 3$ )<sup>1</sup> e averne ammorbidito i bordi sovrapponen-

---

<sup>1</sup>Tramite questo artificio si riesce a pesare allo stesso modo l'intero spettro, anche la parte a più alta energia che inevitabilmente presenterà delle oscillazioni di ampiezza

Figura 6: Derivata prima (in blu) e seconda (in verde) calcolata per lo spettro sperimentale.

Figura 7: In blu, fit lineare della prima parte dello spettro.

---

minore. Infatti i punti con  $k < 1$  verranno in questo modo depressi, al crescere di  $k$  invece l'ordinata è moltiplicata per un fattore amplificante.

Figura 8: In blu, fit con un polinomio del terzo ordine della seconda parte dello spettro.

do allo spettro una curva gaussiana di opportuna larghezza<sup>2</sup>. Il risultato è riportato in fig. 10.

Già a questo punto è possibile fare delle prime considerazioni di carattere fisico. Lo spettro che abbiamo trovato è costituito da un primo picco molto evidente ed intenso, che non può che riferirsi allo scattering con gli atomi appartenenti alla prima shell di coordinazione. Questo picco non è esattamente simmetrico, ma presenta un “pedistallo” sulla parte sinistra. Dopo si osservano tre picchi molto vicini, quasi accavallati e meno intensi, e che saranno da riferire allo scattering con gli atomi a maggiore distanza. Va detto che questa struttura dello spettro è tipica di un reticolo cristallino fcc o hcp. L’ultima parte dello spettro è da considerarsi poco affidabile perché il rapporto segnale/rumore diventa sempre più basso.

---

<sup>2</sup>Ciò è necessario per evitare che ai bordi lo spettro risulti tagliato in modo netto, cosa che introduce attraverso la trasformata di Fourier delle frequenza non fisicamente significative.

Figura 9: Spettro EXAFS del campione *comet* opportunamente normalizzato e convertito nello spazio delle fasi.

Il seguito dell'analisi consiste nel confronto di questi dati sperimentali con quelli ricavabili a partire da apposite simulazioni *ab-initio*. Per semplicità limitiamo la simulazione solo agli atomi appartenenti alla prima shell e quindi studiamo solo la parte dello spettro in cui cade il primo picco. Di questa parte effettuiamo una trasformata di Fourier per tornare nello spazio delle fasi, trovando così la componente dello spettro EXAFS relativa alla interazione con gli atomi primi vicini (vd. fig. 11).

Lo spettro EXAFS nel caso in cui vi sia una sola shell di coordinazione può essere espresso analiticamente tramite una funzione del tipo

$$\chi(k) = \frac{NS_0^2 f(k)}{kR^2} e^{-2k^2\sigma^2} \sin(2kR + \delta(k)) \quad (2)$$

dove rispetto all'eq. (1) è stato introdotto il fattore di ampiezza  $S_0^2$ .

Da letteratura [2] si evince che il *Co* metallico cristallizza in un reticolo

Figura 10: Trasformata di Fourier dello spettro di assorbimento e che riporta in ascisse la coordinata spaziale.

hcp con 6 atomi primi vicini e 6 atomi secondi vicini. La differenza tra le due distanze vale però circa  $0,01 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  e dunque è possibile semplificare il modello senza introdurre particolari errori considerando un reticolo fcc (costituito da 12 atomi primi vicini). Tramite il programma di simulazione **FEFF6** si elabora un modello di struttura cristallina e a partire da questa si cerca di variare i parametri a disposizione fino a trovare i valori per cui si ha un buon accordo tra simulazione e dati sperimentali. Nella fig. 12 sono riportati i dati sperimentali e la curva simulata che meglio si adatta. I parametri utilizzati sono riportati nella tab. 1.

Figura 11: Spettro di assorbimento relativo all'interazione con gli atomi primi vicini.

Figura 12: Confronto tra la curva di assorbimento sperimentale (in rosso) e simulata (in blu).

$S_0^2$	$0.7843712 \pm 0.00369994$
raggio [ <i>A</i> ]	$2.490492 \pm 0.000395867$
$\sigma^2$ [ <i>A</i> <sup>2</sup> ]	$0.00251255 \pm 4,9703 \cdot 10^{-5}$
$E_0$ [keV]	$0.5621566 \pm 0.0498429$

Tabella 1: Parametri risultanti dal fit dei dati sperimentali.

Figura 13: Spettro ottenuto sperimentalmente inviando luce di sincrotrone sul campione *B*.

## 4 Analisi di un campione con dimeri di *Co* in una matrice di *Ag*

La seconda analisi ha riguardato un campione realizzato a partire da un sottile substrato di *SiO*<sub>2</sub> su cui è stato cresciuto per MBE un film cristallino (fcc) di *Ag* spesso 50 nm; su questo è stato effettuato un impianto di atomi di *Co* (50 keV,  $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ). Il campione è indicato con la sigla *B*. I primi passi dell'analisi sono analoghi a quelli precedenti: in fig. 13 è riportato lo spettro sperimentale; in fig. 14 sono riportate le derivate

Figura 14: Derivata prima (in blu) e seconda (in verde) calcolata per lo spettro sperimentale.

prima e seconda dello spettro, utili per normalizzare lo zero dell'asse delle ascisse al valore dell'edge di assorbimento, che risulta essere:

$$E_0 = 7.7097418 \text{ keV}.$$

E' interessante confrontare questo valore di  $E_0$  con quello trovato per il campione del *Co* metallico: si trova una differenza dell'ordine di 0,1 eV, cosa prevedibile in quanto è noto dalla teoria che l'ambiente in cui si trovano gli atomi influisce sul valore di energia a cui si ha ledge di assorbimento. Nelle figg. 15 e 16 sono riportati i risultati del fit lineare per la parte a sinistra dell'edge e cubico per la parte destra dell'edge, calcolati per poter normalizzare lo spettro. E' possibile a questo punto riportare lo spettro nello spazio delle fasi, e il risultato è riportato in fig. 17. Dopo aver moltiplicato lo spettro per  $k^1$  e per una opportuna curva gaussiana, ne viene calcolata la trasformata di Fourier per riportare i nostri dati nello spazio reale (vd. fig. 18). E' interessante confrontare quest'ultimo

Figura 15: In blu, fit lineare della prima parte dello spettro.

Figura 16: In blu, fit con un polinomio del terzo ordine della seconda parte dello spettro.

Figura 17: Spettro EXAFS del campione *B* opportunamente normalizzato e convertito nello spazio delle fasi.

spettro e quello analogo ottenuto per il *comet* (cfr. fig. 19): anche nel campione di *Ag* è presente il picco che era stato attribuito all'interazione con la struttura cristallina del *Co*, ma in modo molto più attenuato. Dunque gli atomi di *Co* non sono assolutamente indipendenti, ma hanno la proprietà di sistemarsi all'interno della matrice di *Ag* in una posizione ordinata. Subito dopo si osserva un picco, il più intenso dello spettro, che non ha analoghi nel caso del *comet*: questo dunque non potrà che essere dovuto all'interazione del singolo atomo di *Co* con la struttura ordinata della matrice. Nella seconda parte dello spettro, abbiamo una zona molto più confusa con un insieme di picchi che si sovrappongono l'uno sull'altro: l'analisi di questa parte richiede chiaramente una valutazione molto attenta e delicata, che non sarà affrontata in questa sede.

Calcoliamo invece l'antitrasformata della regione relativa all'interazione con la prima shell di coordinazione (cfr. fig. 20) e per studiarla costruiamo tramite il programma di simulazione **FEFF6** una generica struttura

Figura 18: Trasformata di Fourier dello spettro di assorbimento che riporta in ascisse la coordinata spaziale.

in cui si intersecano la struttura cristallografica del *Co* e quella dell'*Ag*. Dobbiamo lavorare con due shell di coordinazione, una relativa all'*Ag* e una al *Co*: è necessaria una attenta valutazione dei valori iniziali del fit. In particolare inizializziamo il valore di  $S_0^2$  a quello ricavato nel *Co* metallico (non c'è motivo di ritenere che nei due campioni questo parametro possa cambiare in modo significativo) mentre i valori delle distanze *Co-Co* e *Co-Ag* sono stati settati sui valori noti in letteratura.

Dopo un'attenta elaborazione dei dati, è stata ottenuta una curva che si adatta in modo soddisfacente ai dati sperimentali, come si vede nelle figg. 21 e 22. I parametri ottenuti sono riportati nella tab. 2.

Da questi risultati si evince che per una corretta descrizione del nostro spettro EXAFS è necessario considerare l'interazione degli atomi di *Co* sia con la matrice che con una struttura che gli atomi di *Co* stessi for-

Figura 19: Confronto tra le figg. 10 e 18. Il secondo grafico è stato moltiplicato per un fattore opportuno in modo da poter essere in scala con il primo.

	<i>Co-Ag</i>	<i>Co-Co</i>
# coordinazione	8.743	0.966
raggio [ <i>A</i> ]	$2.8216 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$2.4347 \pm 49 \cdot 10^{-4}$
$\sigma^2$ [ $m^2$ ]	$60,48 \cdot 10^{-4} \pm 6,4 \cdot 10^{-5}$	$73,48 \cdot 10^{-4} \pm 5,71 \cdot 10^{-4}$
$E_0$ [keV]	$-0.32 \pm 0.04$	$-5.41 \pm 0.78$
$S_0^2$ []	0.687	

Tabella 2: Parametri risultanti dal fit dei dati sperimentali.

mano: ogni atomo assorbitore di *Co* vede una struttura ordinata in cui lui interagisce con 0,96 atomi di *Co*, e ciò sembra rappresentare una evidenza sperimentale che a basse concentrazioni, quando ancora non è in grado di clusterizzare, il *Co* non sia distribuito casualmente nella matrice ma formi dei dimeri aventi una distanza pari a circa 2,43 Å, valore

Figura 20: Spettro di assorbimento relativo all'interazione con gli atomi primi vicini.

Figura 21: Confronto tra la curva di assorbimento sperimentale e simulata nello spazio delle fasi.

Figura 22: Confronto tra la curva di assorbimento sperimentale e simulata nello spazio reale. Si osservi la zona di interesse per l'analisi.

questo leggermente minore del raggio *Co-Co* nella struttura metallica, ma comunque maggiore della distanza dai due atomi nella molecola di *Co<sub>2</sub>*. Questa struttura sembra essere il primo step del processo che porta alla formazione di un cluster di *Co*.

Analizzando i picchi successivi, riferiti all'interazione con la seconda e la terza shell di coordinazione almeno, e studiando l'interazione *Co-Ag*, è possibile elaborare un modello [3] secondo cui il dimero sembra occupare una posizione quasi-sostituzionale nella matrice di *Ag*, disposto sulla faccia quadrata del reticolo fcc; sembra inoltre che i vari dimeri interagiscano tra loro e trovino che la configurazione minima in energia è quella in cui sono disposti l'uno ortogonale all'altro.

## Riferimenti bibliografici

- [1] A. R. Pennisi, appunti del corso *Spettroscopia*, A. A. 2005/2006.
- [2] <http://www.webelements.com>.
- [3] G. Faraci, A. R. Pennisi, A. Balerna, H. Pattyn, G. E. J. Koops, and G. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3566 (2001).

## Elenco delle figure

1	Confronto tra gli spettri di assorbimento dei campioni che saranno studiati in questa relazione. . . . .	2
2	Rappresentazione pittorica dell'interazione tra fotoni X e un atomo. . . . .	3
3	Rappresentazione pittorica dell'interferenza che sta alla base delle oscillazioni EXAFS. . . . .	4
4	Set-up sperimentale tipico di un'analisi EXAFS. . . . .	5
5	Spettro ottenuto sperimentalmente inviando luce di sincrotrone sul campione <i>comet</i> . . . . .	6
6	Derivata prima (in blu) e seconda (in verde) calcolata per lo spettro sperimentale. . . . .	7
7	In blu, fit lineare della prima parte dello spettro. . . . .	7
8	In blu, fit con un polinomio del terzo ordine della seconda parte dello spettro. . . . .	8
9	Spettro EXAFS del campione <i>comet</i> opportunamente normalizzato e convertito nello spazio delle fasi. . . . .	9
10	Trasformata di Fourier dello spettro di assorbimento e che riporta in ascisse la coordinata spaziale. . . . .	10
11	Spettro di assorbimento relativo all'interazione con gli atomi primi vicini. . . . .	11
12	Confronto tra la curva di assorbimento sperimentale (in rosso) e simulata (in blu). . . . .	11
13	Spettro ottenuto sperimentalmente inviando luce di sincrotrone sul campione <i>B</i> . . . . .	12
14	Derivata prima (in blu) e seconda (in verde) calcolata per lo spettro sperimentale. . . . .	13
15	In blu, fit lineare della prima parte dello spettro. . . . .	14

16	In blu, fit con un polinomio del terzo ordine della seconda parte dello spettro. . . . .	14
17	Spettro EXAFS del campione <i>B</i> opportunamente normalizzato e convertito nello spazio delle fasi. . . . .	15
18	Trasformata di Fourier dello spettro di assorbimento che riporta in ascisse la coordinata spaziale. . . . .	16
19	Confronto tra le figg. 10 e 18. Il secondo grafico è stato moltiplicato per un fattore opportuno in modo da poter essere in scala con il primo. . . . .	17
20	Spettro di assorbimento relativo all'interazione con gli atomi primi vicini. . . . .	18
21	Confronto tra la curva di assorbimento sperimentale e simulata nello spazio delle fasi. . . . .	18
22	Confronto tra la curva di assorbimento sperimentale e simulata nello spazio reale. Si osservi la zona di interesse per l'analisi. . . . .	19